

Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation

**Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz**

Björn Thorleif Berger

geb. in Mainz

Mainz, 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis April 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ausgeführt.

Jahr der mündlichen Prüfung: 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Polymerisationen in überkritischem Kohlendioxid	2
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit.....	5
2	Überkritische Fluide - Zustandsgleichungen.....	7
2.1	Zustandsgleichungen von Gasen.....	8
2.2	Zustandsgleichungen für Gasgemische	12
2.3	Viskosität von Gasen	13
2.3.1	Methode nach Reichenberg.....	15
2.3.2	Methode nach Lucas.....	16
2.3.3	Mischungsregel nach Lucas.....	19
3	Der Brechungsindex von Kohlendioxid.....	21
3.1	Bestimmung des Brechungsindex von CO ₂ aus Reflexionsmessungen.....	23
3.2	Der Reflektivitäts- und Wellenleiteraufbau	24
3.3	Messungen und Ergebnisse	26
3.4	Diskussion der Ergebnisse.....	32
4	Lichtstreuung in überkritischem Kohlendioxid	37
4.1	Grundlagen der Photonenkorrelationsspektroskopie	39
4.2	Auswertung von dynamischen Lichtstreudaten.....	45
4.3	Die Hochdrucklichtstreuapparatur	48
4.3.1	Der Meßaufbau	49
4.3.2	Die Hochdrucklichtstreuzeile.....	50
4.4	Lichtstreuexperimente in überkritischem Kohlendioxid.....	52
4.5	Diskussion der Lichtstremessungen an PDMS in sc-CO ₂	57
5	Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon	63
5.1	Darstellung und Charakterisierung der PS-b-PDMS Diblockcopolymeren.....	64
5.1.1	Synthese von Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren.....	66
5.1.2	Charakterisierung der Diblockcopolymeren	67
5.1.3	Zusammenfassung der Synthese und Charakterisierung	76
5.2	Phasenverhalten der PS-b-PDMS Diblockcopolymeren.....	77
5.2.1	Trübungspunktmessungen an PS-b-PDMS Diblockcopolymeren.....	78
5.2.1.1	Die Trübungspunktapparatur	78

5.2.1.2	Durchführung der Experimente	79
5.2.1.3	Ergebnisse und Diskussion der Trübungsmessung.....	81
5.2.2	Turbidität von PS-b-PDMS in einer VP/CO ₂ -Mischung.....	82
5.2.2.1	Definition der Turbidität.....	83
5.2.2.2	Der Turbiditätsaufbau.....	83
5.2.2.3	Durchführung der Turbiditätsmessung von PS-b-PDMS in VP/CO ₂ - Mischungen.....	84
5.2.2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	85
5.3	Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid	86
5.3.1	Fällungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid.....	86
5.3.2	Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid	89
5.3.3	In-situ Untersuchung der Dispersionspolymerisation.....	97
5.3.3.1	Partikelgröße mittels Turbidimetrie	97
5.3.3.2	Durchführung der Turbiditätsmessungen.....	98
5.3.3.3	Turbiditätsmessungen und Ergebnisse	99
5.3.3.4	Diskussion.....	104
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	106
6	Experimenteller Teil.....	109
6.1	Hochdrucklabor und Ausstattung	109
6.2	Sichtzellen.....	109
6.3	Durchführung der Lichtstreuexperimente	110
6.4	Synthese von PS-b-PDMS Diblockcopolymeren.....	111
6.5	Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid.....	111
6.6	Turbiditätsmessungen	112
6.6.1	Durchführung der Turbiditätsmessung von PS-b-PDMS in VP/CO ₂ - Mischungen.....	112
6.6.2	Durchführung der Turbiditätsmessungen während der Polymerisation von VP.....	112
7	Zusammenfassung	113
	Anhang.....	117
	Literaturverzeichnis.....	123
	Publikationen	
	Danksagung	
	Lebenslauf	

1 Einleitung

Überkritische Fluide als Lösungs- und Reaktionsmedium sind momentan Gegenstand größerer Forschungsvorhaben sowohl an den Universitäten als auch in der Industrie /MCH93/. Sie besitzen zahlreiche Vorteile gegenüber konventionellen Lösungsmitteln im Hinblick auf Umweltaspekte, Kosten sowie physikalische und chemische Eigenschaften. Außerdem haben sie bereits die traditionelle analytische Chemie deutlich beeinflusst und auch zum Einsatz in der präparativen Chemie gibt es vielversprechende Ansätze /POL95/. Zum einen liegt dies daran, daß sowohl die Transporteigenschaften, als auch die thermodynamische Eigenschaften wie die Dichte, zwischen denen eines Gases und denen einer Flüssigkeit kontinuierlich variiert werden können, da der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig nicht mehr existiert /MCH93, NOY99/.

Im überkritischen Zustand wurden besonders intensiv Substanzen wie Ammoniak, Wasser und Kohlendioxid sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionspartner untersucht, während niedermolekulare Aliphaten, organische Lösungsmittel und Edelgase praktisch ausschließlich bezüglich ihrer variablen Solvationseigenschaften erforscht wurden /NOY99, POL95/.

Nah- und überkritisches Wasser ist extrem reaktiv und greift neben den meisten organischen Substanzen auch Saphir und Edelmehle an. Diese extreme Reaktivität soll in der Aufarbeitung von Haus- und Industrieabfällen vorteilhaft angewandt werden (ScWO, Supercritical Water Oxidation) /BRO99/. Selektive Verfahren zur Rohstoffwiedergewinnung aus Kunststoffabfällen (Polycarbonate, Polyamide) werden sich neben der Hydrolyse auch von der Ammonolyse in überkritischem Ammoniak erhofft.

Überkritisches Kohlendioxid ist unter den erwähnten Substanzen von besonderem Interesse, da es einerseits überraschende Lösungseigenschaften zeigt /RÖM95/, andererseits eine geringe Toxizität besitzt und umweltverträglich ist /DES94, ZHO98a/. Es wird deshalb bei der Entkoffeinierung von Kaffeebohnen, der Extraktion von Hopfen und verschiedenen anderen Naturstoffen kommerziell genutzt /RÖM95, MCH93/.

Die technische Anwendung ist sowohl unter ökologischen als auch unter ökonomischen Gesichtspunkten vorteilhaft. Kohlendioxid fällt als Abfallprodukt in großem Umfang bei Verbrennungsprozessen an und ist deshalb leicht verfügbar. Zudem ist überkritisches Kohlendioxid wegen der moderaten kritischen Parameter ($T_k = 304,1 \text{ K}$, $p_k = 7,38 \text{ MPa}$) relativ leicht handhabbar, da die technologische Entwicklung die sichere und wirtschaftlich rentable

Handhabung höherer Drücke längst erschlossen hat: Ethylen wird beispielsweise großtechnisch bei Drücken bis zu 200 MPa polymerisiert /VOL82/.

1.1 Polymerisationen in überkritischem Kohlendioxid

Umfangreiche Arbeiten zur Untersuchung der Löslichkeit von Monomeren und Polymeren in Kohlendioxid haben ergeben, daß einige niedermolekulare Substanzen eine recht große Löslichkeit zeigen, während die meisten Polymere mit steigendem Molekulargewicht unlöslich werden /RIN96, KIR99/. Die meisten Polymerisationen verlaufen daher in diesem Medium bei hohen Umsätzen heterogen als Fällungspolymerisation /BEU99/.

Die radikalische Fällungspolymerisation ist durch einen selbstbeschleunigenden Reaktionsverlauf gekennzeichnet, der dem Geleffekt bei der homogenen Polymerisation entspricht und mit der Diffusionslimitierung der Abbruchreaktion erklärt werden kann. Demnach ist ein wesentliches Merkmal heterogener Polymerisationen die Feststellung, daß häufig höhere Umsätze und Polymerisationsgeschwindigkeiten als bei Substanz- oder Lösungspolymerisationen erzielt werden /POD87, BAR75/.

Die heterogene Polymerisation wird der Polymerisation in Substanz jedoch nicht nur wegen der Kinetik und der höheren Umsätze vorgezogen, sondern auch weil bei letztgenannter Produktionsführung die Viskosität stark zunimmt und damit die Abführung der Reaktionswärme zunehmend schwerer wird. Die schwer kontrollierbaren Reaktionsbedingungen haben schon mehrfach zu Unfällen geführt und wirken sich auch negativ auf Produkteigenschaften aus /VOL82/.

In Abbildung 1.1 sind schematisch die Umsatzkurven der Polymerisationen in homogener Lösung und unter heterogenen Bedingungen im Sinne einer Fällungspolymerisation dargestellt /BAR75/. Nach einer kurzen Induktionsperiode werden bei heterogenen Polymerisationen höhere Umsätze gefunden, und sie verlaufen im Gegensatz zu den homogenen nahezu quantitativ. In einigen Fällen kann man bei Fällungspolymerisationen in leicht entfernbaren Verdünnungsmitteln gut rührbare Suspensionen erhalten, so daß die Anwendung von Dispergierhilfsmitteln nicht erforderlich ist. Infolgedessen liefert diese Methode im Vergleich zur Emulsions- und Dispersionspolymerisation Produkte mit höherer Reinheit. Für technische Verfahren eignen sich vor allem niedrig siedende organische Lösungsmittel, da zu deren Entfernung aus den Produkten entsprechend wenig Energie aufgewendet werden muß.

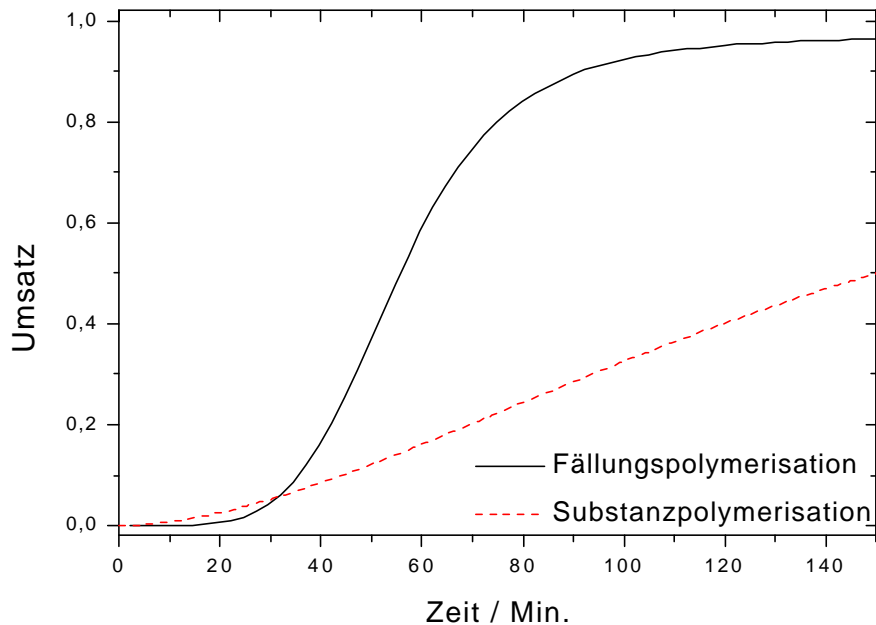


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung typischer Umsatzkurven der Fällungs- und Substanzpolymerisation /BAR75/.

Von wenigen Spezialfällen abgesehen, ist aber zur kontrollierten Durchführung einer Dispersionspolymerisation die Anwendung von Dispergatoren (häufig auch als Suspensionsstabilisatoren bezeichnet) notwendig, um die Koagulation des Ansatzes während der Polymerisation zu verhindern /POD87/.

Diese stabilisierten Dispersionspolymerisationen weisen wegen der herabgesetzten intermolekularen Terminierung von Makroradikalen eine nochmals beschleunigte Kinetik auf, was in Abbildung 1.2 schematisch durch die Umsatzkurven dargestellt ist /BAR75/. Als besonders effektiv haben sich polymere Stabilisatoren erwiesen, die aus einem im Dispergiermedium löslichen Block und einem im Monomeren bzw. Polymeren löslichen Block bestehen. Sie ergeben bei ausreichender Einsatzmenge stabile Polymerdispersionen mit Teilchengrößen von 0,1-2 μm /POD87/.

Zur Durchführung einer Dispersionspolymerisation können prinzipiell alle Flüssigkeiten als Dispergiermedium eingesetzt werden, in denen sich das Polymere nicht löst. Von besonderer Bedeutung ist die heterogene Polymerisation hydrophiler Monomere in unpolaren Dispergiermedien, die als inverse Dispersionspolymerisation bezeichnet wird /POD87/.

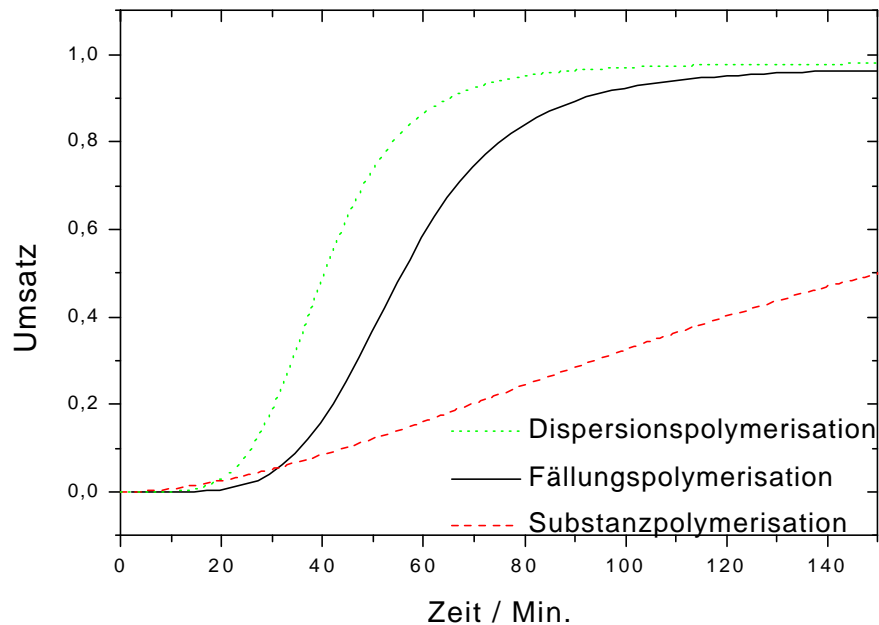


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der typischen Umsatzkurven für die Dispersionspolymerisation im Vergleich zur Fällungs- und Substanzpolymerisation /BAR75/.

Kohlendioxid ist auf Grund seiner chemischen, physiologischen und ökologischen Eigenschaften ein vielversprechendes Dispergiermedium /HER97/. Die Entwicklung effektiver Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid ist daher von besonderem Interesse./KIR99, SHA95/ In konventionellen Lösungsmitteln haben sich polymere Stabilisatoren als sehr wirksam erwiesen, da ihre Eigenschaften durch Copolymerisation, Variation des Molekulargewichts und der Struktur sehr gezielt auf die jeweilige Anwendung zugeschnitten werden können./CAN96, CAN97/ Die begrenzte Löslichkeit der meisten Substanzen in Kohlendioxid bewirkt jedoch, daß die Synthese polymerer Stabilisatoren für dieses Medium stark eingeschränkt ist. Bisher ist es nur von einigen fluorierten Polymeren und Polydimethylsiloxan bekannt, daß sie eine ausreichende Löslichkeit in Kohlendioxid zeigen /KIR99, KEN99/.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Biokompatible Polymere gewinnen in letzter Zeit aufgrund ihres Eigenschaftsprofils immer mehr an Bedeutung. Dies wird am Beispiel des seit langem bekannten Poly(N-vinylpyrrolidon) (PVP) deutlich /REP54, DAV80, WAL87/. Bis heute ist es eines der am meisten verwendeten Spezialpolymere und wird für eine sehr große Zahl von technischen Prozessen genutzt. Dazu zählen Anwendungen in der Papier-, Textil-, und Keramikindustrie, sowie für Klebstoffe, Membranen, Kosmetik, Waschmittel und vieles andere /REP54, BOE87/. Aufgrund seiner guten Biokompatibilität eignet es sich in besonderem Maße für pharmazeutische und medizinische Applikationen. Es findet sich deshalb als Inhaltsstoff in Tabletten oder Salben und wird auch als Blutplasmaersatzstoff verwendet. Eine detaillierte Übersicht über die vielseitigen Anwendungen von PVP wurde in der Monographie von *Mark et al.* festgehalten /MAR85/.

Aufgrund des Anwendungsfeldes von biokompatiblen Polymeren ist es notwendig, diese Substanzen in hoher Reinheit, d.h. insbesondere monomer- und lösungsmittelfrei herzustellen. Die Dispersionspolymerisation ist von diesem Standpunkt aus eine attraktive Methode, diese Substanzklasse darzustellen. In organischer Dispersion ist die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon bereits beschrieben /BAR75/. Kohlendioxid sollte gegenüber organischen Medien auf Grund seiner physikalischen und biochemischen Eigenschaften jedoch Vorteile besitzen, weshalb die radikalische Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in diesem neuen Reaktionsmedium untersucht werden soll.

Hierbei soll zunächst geklärt werden, ob diese Polymerisation als stabilisierte Dispersionspolymerisation durchführbar ist, inwiefern sie sich von der entsprechenden Fällungspolymerisation unterscheidet und inwieweit Polydimethylsiloxan-Diblockcopolymere geeignet sind, die Polymerisation zu stabilisieren. Auch der Einfluß der Stabilisatoren auf die Morphologie der Polymerisate soll analysiert werden, da zu erwarten ist, daß dies die polymer-spezifischen Eigenschaften des Molekulargewichts und der -verteilung der entstehenden Poly(N-vinylpyrrolidone) beeinflusst.

Polydimethylsiloxan-Blockcopolymere sind im Hinblick auf die Stabilisierung von Dispersionspolymerisationen wesentlich attraktiver als die hochfluorierten Polymere, sowohl unter Kostenaspekten als auch aus ökologischen Gründen, die allgemein gegen die Verwendung von fluorieren Kohlenwasserstoffen sprechen.

Für diesen Zweck sollen Polydimethylsiloxan-Polystyrol Diblockcopolymeren synthetisiert und die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid unter Zusatz dieser Blockcopolymeren durchgeführt werden. Die Stabilisatorkonzentration als auch die Blocklängenverteilung des Stabilisators sollen variiert werden, um den Einfluß auf die Morphologie der entstehenden Partikel zu studieren.

Die stabilisierende Wirkung von Diblockcopolymeren ist darauf zurückzuführen, daß der im Dispergiermedium lösliche Teil der Diblockcopolymeren den Abstand zweier Partikel so groß hält, daß die attraktive *van der Waals*-Wechselwirkung zwischen den Partikeln auf ein Maß reduziert wird, daß sie nicht aggregieren /WAL87, NAP83/. Dies wird maßgeblich von den thermodynamischen Eigenschaften des im Dispergiermedium löslichen Teils des Stabilisators (Polydimethylsiloxan) beeinflusst. Die Untersuchung von Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid sollte deshalb eine allgemeinere Aussage zulassen, ob und unter welchen Bedingungen dieses Polymere geeignet ist, Dispersionen vor einer Aggregation zu schützen.

Die Methode der Lichtstreuung bietet sich an, um neben der Größenbestimmung von Partikeln in Lösung auch thermodynamische Aspekte von Homopolymeren experimentell zu bestimmen. Es soll deshalb eine Lichtstreuapparatur mit neuartiger Hochdruckzelle aufgebaut werden, mit der Lichtstremessungen in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt werden können. Die *in-situ* Charakterisierung von Dispersionen und Lösungen mit optischen Methoden setzt häufig die exakte Kenntnis des Brechungsindex des Lösungs- oder Dispergiermittels voraus. Die experimentelle Bestimmung des Brechungsindex von Kohlendioxid ist nicht nur für diese Art von Untersuchungen essentiell und soll deshalb bis zu hohen Dichten durchgeführt werden.

Auch das Phasenverhalten der diblockcopolymeren Stabilisatoren im Dispergiermedium ist für die Stabilität der Dispersionenpolymerisation wesentlich und kann durch Messung der Trübung untersucht werden, die durch das Auftreten von Phasengrenzen verursacht wird /DES94,KIR99/. Dies kann visuell oder mit Hilfe von Spektrometern geschehen, indem die Trübungspunkte der verwendeten Polystyrol-Polydimethylsiloxancopolymeren untersucht werden.

2 Überkritische Fluide - Zustandsgleichungen

Die Thermodynamik reiner Gase ist weitgehend untersucht, und international anerkannte Werte für die thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, welche für Wissenschaft und Technik von Bedeutung sind, werden seit 1963 von der Kommission für Thermodynamik und Thermochemie für Physikalische Chemie der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* zusammengestellt und in Tafeln veröffentlicht.

Viele der in dieser Arbeit verwendeten Daten wurden mit Hilfe von Programmen (PHSECT1, CO2PAC /ELY86/) bestimmt, die auf die Werte für Kohlendioxid zurückgreifen /ANG78/. Trotz dieser Tafeln ist es insbesondere bei Untersuchungen von Mischungen wichtig, Zustandsgleichungen zu verwenden, um Mischsysteme zu charakterisieren. In Abbildung 2.1 ist das Druck-Volumen-Diagramm (p-V-Diagramm) von Kohlendioxid qualitativ dargestellt.

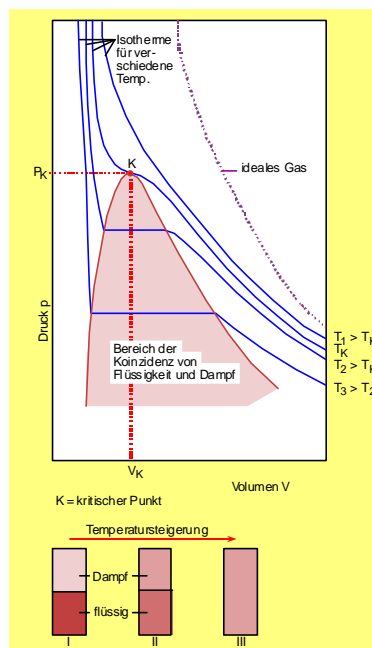


Abbildung 2.1: Das Druck-Volumen-Diagramm von Kohlendioxid nach /RÖM95/. Unterhalb des Diagramms ist schematisch die Temperaturabhängigkeit des Gas-Flüssigkeitsgleichgewichts um den kritischen Punkt dargestellt.

Anhand des Druck-Volumen-Diagramms wird der Unterschied zwischen einem realen Gas wie Kohlendioxid und dem idealen Gas deutlich. Zur quantitativen Beschreibung müssen Parameter gefunden werden, die das nicht-ideale Verhalten realer Gase erfassen./HIR67/

Die kritische Temperatur, die spezifisch für eine Substanz ist, kann aus der Temperaturabhängigkeit des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts durch das Verschwinden der Gas-Flüssigkeitsgrenzfläche bestimmt werden. Nach dem *Theorem der übereinstimmenden Zustände* kann, wenn die Zustandsgrößen relativ zu den kritischen Größen angegeben werden, ein universelles Zustandsdiagramm erhalten werden. Die so angegebenen Zustandsgrößen werden reduzierte Zustandsgrößen genannt.

2.1 Zustandsgleichungen von Gasen

Die Dichte wird in dieser Arbeit als Hilfsgröße benötigt und soll aus der thermischen Zustandsgleichung über weite Druck- und Temperaturbereiche berechnet werden. Die grundlegende thermische Zustandsgleichung ist die ideale Gasgleichung:

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

mit dem Druck p , dem Volumen V , der Stoffmenge n , der idealen Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T . Sie ist ein Grenzgesetz, das für kleine Dichten, d.h. bei großen intermolekularen Abständen gültig ist, jedoch mit abnehmenden Teilchenabständen seine Gültigkeit verliert.

Reale Gase haben ein endliches Eigenvolumen und zeigen spezielle Wechselwirkungen. Eine erste Näherung stellt die *van der Waals-Gleichung* (*vdW-Gleichung*) dar:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad (2.2)$$

wobei b das Eigenvolumen ist und a mit dem Binnendruck $\pi = n^2 a / V^2$ in Verbindung steht. Mit dem Molvolumen $V_m = V/n$ kann die *vdW-Gleichung* in folgende Form gebracht werden:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (2.3)$$

Die algebraische Umformung von Gl.(2.3) ergibt mit der Näherung, daß die Variablen-substitution $p \rightarrow V_m$ in den Korrekturtermen angewendet werden kann:

$$\begin{aligned}
 pV_m &= RT + \left(\frac{a}{RT} - b \right) p + \frac{ab}{(RT)^2} p^2 \\
 &= RT + A_{2,vdW} p + A_{3,vdW} p^2.
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

Dies ist eine spezielle Form der allgemeinen *Virialgleichung* :

$$pV_m = RT + A'_2(T)p^2 + A'_3(T)p^3 + \dots = RT + \sum_{i=2}^{\infty} A'_i(T)p^i \tag{2.5}$$

bzw.

$$pV_m = RT + \frac{A'_2(T)}{V_m} + \frac{A'_3(T)}{V_m^2} + \dots = RT + \sum_{i=2}^{\infty} A'_i(T)V_m^{1-i} \tag{2.6}$$

wobei A'_i den i -ten Virialkoeffizienten bezeichnet. Die Potenzreihenentwicklung von pV_m ermöglicht eine sehr genaue Anpassung an experimentelle Daten und sind für sehr viele Substanzen in der Literatur angegeben /LID94, LID95/. Die physikalische Bedeutung geht jedoch bei der Anwendung der Virialkoeffizienten als anzupassende Parameter verloren, so daß häufig für die Betrachtung reiner Phasen von der *vdW*-Gleichung ausgegangen wird. Durch einen Koeffizientenvergleich kann der Zusammenhang des zweiten und dritten Virialkoeffizienten mit den *vdW*-Koeffizienten leicht hergestellt werden.

Eine generalisierende Darstellung ergibt sich aus Gl.(2.2) durch die Einführung reduzierter Zustandsvariablen der absoluten Temperatur T_r , des Druckes p_r und des molaren Volumens V_r (*Theorem der übereinstimmenden Zustände*).

$$T_r = \frac{T}{T_k}. \tag{2.7}$$

$$p_r = \frac{p}{p_k}. \tag{2.8}$$

$$V_r = \frac{V}{V_k}. \tag{2.9}$$

Der kritische Punkt im Phasendiagramm ist spezifisch für jede Substanz. Die dazugehörigen kritischen Zustandsvariablen sind die kritische Temperatur T_k , der kritische Druck p_k und das kritische molare Volumen V_k . Oberhalb der kritischen Temperatur läßt sich auch unter Anwendung größter Drücke keine flüssige Phase mehr koexistent zur gasförmigen verifizieren. Eine Substanz in diesem Zustand wird als überkritisches Fluid bezeichnet. Im mathematischen Sinne handelt es sich bei dem kritischen Punkt um einen Sattelpunkt bezüglich V_m der kubischen *vdW*-Gleichung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_k} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_k} = 0. \quad (2.10)$$

Aus Gl.(2.2) ergibt sich mit Gl.(2.10):

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (2.11)$$

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.12)$$

$$V_k = 3b. \quad (2.13)$$

Die individuellen Größen a und b können aus den Gl. (2.11)-(2.13) durch die kritischen Größen T_k und p_k ausgedrückt werden:

$$a = \frac{27 (RT_k)^2}{64 p_k} \quad (2.14)$$

und

$$b = \frac{1 RT_k}{8 p_k}. \quad (2.15)$$

Die Unzulänglichkeit der vdW -Gleichung zeigt sich bei der Betrachtung des Spannungskoeffizienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, der sich nach der vdW -Gleichung zu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b} \quad (2.16)$$

berechnen läßt. Mit Gl.(2.2) folgt:

$$a = V_m^2 \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right) \quad (2.17)$$

und

$$b = V_m - R \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}. \quad (2.18)$$

Nach Gl.(2.14) und Gl.(2.15) sind die Koeffizienten a und b keine Funktion des Drucks p . Experimentell bestimmte Spannungskoeffizienten nach Gl.(2.17) und (2.18) ergeben jedoch eine Abnahme von a und b bei Erhöhung des Drucks.

Diesem Umstand wird daher durch Einführung von Korrekturtermen von einigen Autoren Rechnung getragen. Die beiden Parameter a und b werden nicht in Abhängigkeit vom Druck, sondern von der reduzierten Temperatur T_r dargestellt. Nach *Prausnitz et al. /PRA87/*

können die kubischen Zustandsgleichungen durch folgende übereinstimmende Form ausgedrückt werden:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + ubV_m + wb^2}. \quad (2.19)$$

in der u die Werte 0,1,2 und w die Werte 0,-1 annehmen können. Für $u = w = 0$ ergibt sich die *vdW*-Gleichung. Die kubischen Zustandsgleichungen mit den Korrekturen der verschiedenen Autoren ergeben sich aus Gl.(2.19) durch Einsetzen der vier Parameter a,b,u,w nach Tabelle 2.1. Nach *Soave /SOA72/* sowie *Peng-Robinson /PEN76/* ist noch ein Asymmetriefaktor ω erforderlich, der aus dem reduzierten Dampfdruck $P_{r,v}$ bei der reduzierten Temperatur $T_r=0,7$ berechnet wird:

$$\omega = -\log P_{r,v}(T_r = 0.7) - 1.000 \quad (2.20)$$

Dieser Faktor beträgt beispielsweise für Kohlendioxid 0,239 und für Toluol 0,263. Die Parameter für Gl.(2.19) der vier wichtigsten kubischen Zustandsgleichungen und der idealen Gasgleichung sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1: Die wichtigsten kubischen Zustandsgleichungen im Überblick.

Gleichung	a	b	u	w
ideale Gasgl.	0	0	0	0
Van der Waals	$\frac{27 (RT_k)^2}{64 p_k}$	$\frac{RT_k}{8p_k}$	0	0
Redlich-Kwong /RED49/	$0,42748 \frac{(RT_k)^2}{p_k} \sqrt{\frac{1}{T_r}}$	$0,08664 \frac{RT_k}{p_k}$	1	0
Soave	$0,42748 \frac{(RT_k)^2}{p_k} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2$ mit: $f_\omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$	$0,08664 \frac{RT_k}{p_k}$	1	0
Peng-Robinson	$0,45724 \frac{(RT_k)^2}{p_k} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2$ mit: $f_\omega = 0,3746 + 1,5423\omega - 0,2699\omega^2$	$0,07780 \frac{RT_k}{p_k}$	2	-1

Diese Gleichungen beschreiben das Zustandsdiagramm von realen Gasen über weite Bereiche mit nur kleinen Abweichungen /PRA87/. Die praktische Anwendung setzt jedoch zum einen die exakte Kenntnis der kritischen Größen voraus, zum anderen sind numerische Lösungen zum Teil mit enormem Rechenaufwand verbunden.

2.2 Zustandsgleichungen für Gasgemische

Generell wird das Zustandsdiagramm eines Mischsystems ebenfalls durch die in Tabelle 2.1 angegebenen Zustandsgleichungen beschrieben, wobei die kritischen Größen der Mischung $T_{k,m}$, $p_{k,m}$ und M_m nach Mischungsregeln bestimmt werden. Im allgemeinen wird das arithmetische Mittel bezüglich der Zusammensetzung nach den Stoffmengen verwendet. Die kritische Temperatur $T_{k,m}$ der Mischung ergibt sich aus:

$$T_{k,m} = \sum_{i=1}^K x_i T_{k,i} \quad (2.21)$$

mit x_i dem Molenbruch der i -ten Komponente. Der kritische Druck der Mischung $p_{k,m}$ ist gegeben durch:

$$p_{k,m} = RT_{k,m} \frac{\sum_{i=1}^K x_i Z_{k,i}}{\sum_{i=1}^K x_i V_{k,i}}, \quad (2.22)$$

wobei $Z_{k,i}$ der Kompressibilitätsfaktor am kritischen Punkt der i -ten Komponente ist. Er ist für die einzelne Komponenten folgendermaßen definiert:

$$Z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k}. \quad (2.23)$$

Der Kompressibilitätsfaktor der Mischung ergibt sich aus:

$$Z_{k,m} = \sum_{i=1}^K x_i Z_{k,i}. \quad (2.24)$$

Und für die mittlere molare Masse M_m gilt:

$$M_m = \sum_{i=1}^K x_i M_i. \quad (2.25)$$

Prausnitz et al. /PRA87/ empfehlen für die Verwendung kubischer Zustandsgleichungen nach Tabelle 2.1 die folgende Mischungsregel der Parameter a und b :

$$a_m = \sum_i^K \sum_{j=i+1}^K x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.26)$$

und

$$b_m = \sum_{i=1}^k x_i b_i, \quad (2.27)$$

wobei k_{ij} ein Wechselwirkungsparameter ist (z. B. $k_{CO_2/Tol} = 0,106$), der tabelliert ist */PRA87/*. Mit Hilfe dieser Gleichungen können nun die Zustandsgrößen für Mischungen abgeschätzt werden. Es muß jedoch betont werden, daß selbst bei diesem Vorgehen Mischungseffekte, wie Exzessvolumina, die insbesondere bei Polymerlösungen signifikant sind, nicht erfaßt werden können.

2.3 Viskosität von Gasen

Die Viskosität ist für die Untersuchung von Transportphänomenen von Bedeutung. In dieser Arbeit wird die Scherviskosität der Streumediten zur Auswertung dynamischer Lichtstreuungsmessungen benötigt.

Die Viskosität der meisten reinen Gase ist über sehr weite Bereiche von Druck und Temperatur bereits experimentell untersucht, so daß numerische Werte in der Monographie von *Stephan* und *Lucas* gefunden werden können */STE79/*. In Abbildung 2.2 ist die

Viskosität von Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken dargestellt.

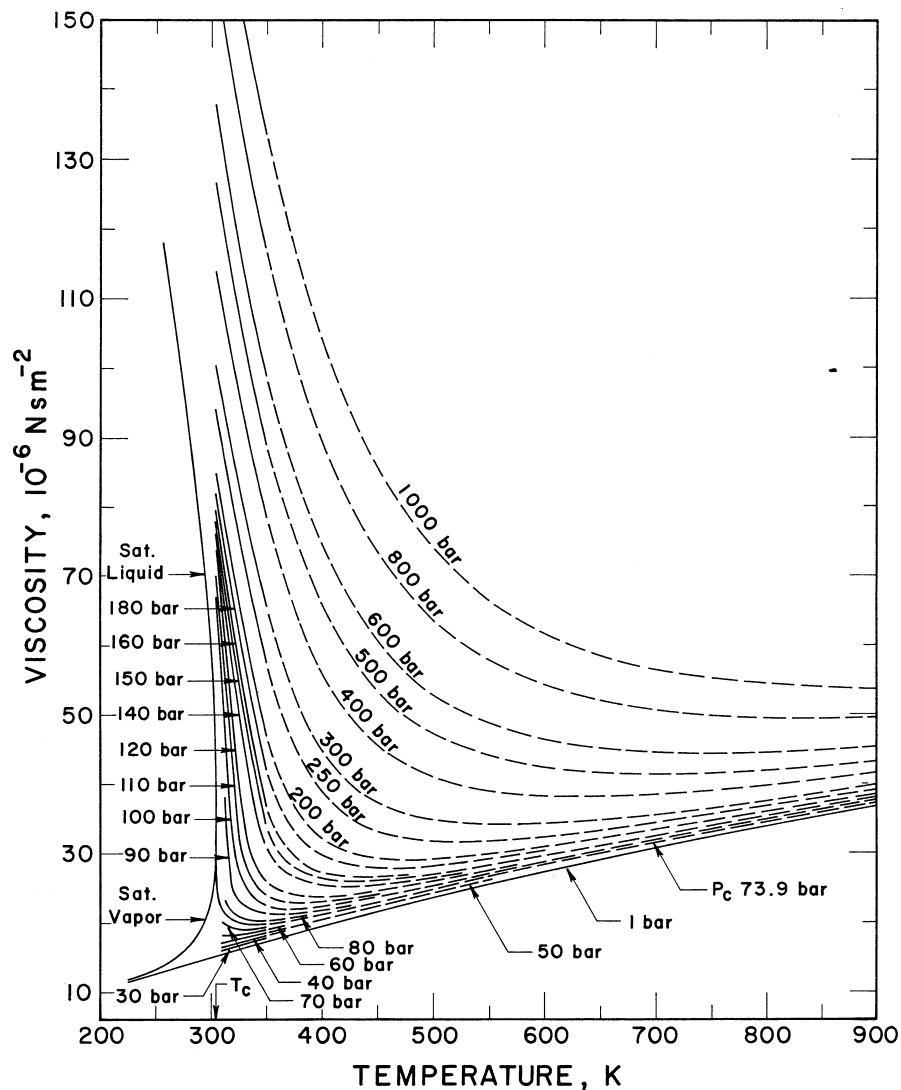


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung der Viskosität von CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken nach /MIC57/.

Zur Abschätzung der Viskosität von weniger gut untersuchten Substanzen oder Substanzgemischen werden häufig empirische Gleichungen angewendet. In den folgenden beiden Abschnitten werden deshalb die Methoden nach *Reichenberg* /REI73, REI75/ und *Lucas* /LUC81/ kurz dargestellt.

2.3.1 Methode nach Reichenberg

Die Methode nach *Reichenberg* liefert insbesondere für unpolare Gase recht exakte Werte /REI75/. Bei der Berechnung numerischer Werte ist die absolute Temperatur, der Druck in bar, die Viskosität in 10^{-6} Poise (μP) und das Dipolmoment μ in Debye (D) einzusetzen:

$$\frac{\eta}{\eta^0} = 1 + Q \frac{A p_r^{3/2}}{B p_r + (1 + C p_r^D)^{-1}}, \quad (2.28)$$

wobei η^0 die Referenzviskosität bei Niederdruck bezeichnet, die im allgemeinen bei Standardbedingungen (298 K, 1000 hPa) erhalten wird. Die Größen A, B, C, D sind empirische Funktionen der reduzierten Temperatur T_r :

$$\begin{aligned} A &= \frac{\alpha_1}{T_r} \exp\{\alpha_2 T_r^a\} \\ B &= A(\beta_1 T_r - \beta_2) \\ C &= \frac{\gamma_1}{T_r} \exp\{\gamma_2 T_r^c\} \\ D &= \frac{\delta_1}{T_r} \exp\{\delta_2 T_r^d\} \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit den folgenden Konstanten:

$\alpha_1=1,9824 \times 10^{-3}$	$\alpha_2=5,2683$	$a=-0,5767$
$\beta_1=1,6552$	$\beta_2=1,2760$	
$\gamma_1=0,1319$	$\gamma_2=3,7035$	$c=-79,8678$
$\delta_1=2,9496$	$\delta_2=2,9190$	$d=-16,6169$

Die Größe Q berücksichtigt dipolare Wechselwirkungen

$$Q = (1 - 5.655 \mu_r), \quad (2.30)$$

wobei μ_r das reduzierte Dipolmoment ist und folgendermaßen berechnet wird:

$$\mu_r = 52,46 \frac{\mu^2 p_k}{T_k^2}. \quad (2.31)$$

2.3.2 Methode nach Lucas

Die Methode nach *Lucas* beruht auf dem *Theorem der übereinstimmenden Zustände* und ist der Methode nach *Reichenberg* recht ähnlich, führt jedoch insbesondere bei polaren

Substanzen zu genaueren Resultaten /LUC81, PRA87/. Wird das *Theorem der übereinstimmenden Zustände* auf die Viskosität übertragen, erhält man das sogenannte generalisierte η -Phasendiagramm. Die dimensionslose Viskosität η_r kann über:

$$\eta_r = \xi \eta = f(T_r) \quad (2.32)$$

definiert werden, wobei ξ (in SI-Einheiten) mit den kritischen Größen in folgendem Zusammenhang steht:

$$\xi = \left[\frac{RT_k N_A^2}{M^3 p_k^4} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (2.33)$$

bzw.

$$\xi = 0.176 \left(\frac{T_k}{M^3 p_k^4} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (2.34)$$

für die absolute Temperatur T , M in g/mol, p in bar, so daß sich ξ in $(\mu P)^{-1}$ ergibt.

Der im folgenden benötigte sogenannte Kompressibilitätsfaktor Z_1 wird folgendermaßen berechnet:

$$Z_1 = \left[0,807 T_r^{0,618} - 0,357 \exp\{-0,449 T_r\} + 0,34 \exp\{-4,058 T_r\} + 0,018 \right] F_p^0 F_Q^0. \quad (2.35)$$

wobei $Z_1 = \xi \eta^0$ mit η^0 der Viskosität bei 1bar und der Temperatur des Experiments verknüpft ist. Die Polaritätskorrektur F_p^0 ist für verschiedene Polaritätsbereiche definiert:

$$\begin{aligned} 0 \leq \mu_r \leq 0,022 & & F_p^0 &= 1 \\ 0,022 \leq \mu_r \leq 0,075 & & F_p^0 &= 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} \\ 0,075 \leq \mu_r & & F_p^0 &= 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} |0,96 + 0,1(T_r - 0,7)|, \end{aligned} \quad (2.36)$$

wobei der kritische Kompressibilitätsfaktor Z_c nach Gl.(2.23) definiert ist. Wenn $1 < T_r < 40$ und $0 < p_r < 100$ gilt

$$Z_2 = \eta^0 \xi \left[1 + \frac{ap_r^e}{bp_r^f + (1 + cp_r^d)^{-1}} \right]. \quad (2.37)$$

Die Funktionen a,b,c,d,e und f sind der Methode von Reichenberg analog in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur folgendermaßen darstellbar:

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{a_1}{T_r} \exp\{a_2 T_r^\gamma\} \\
 b &= a(b_1 T_r - b_2) \\
 c &= \frac{c_1}{T_r} \exp\{c_2 T_r^\delta\} \\
 d &= \frac{d_1}{T_r} \exp\{d_2 T_r^\varepsilon\} \\
 f &= f_1 \exp\{f_2 T_r^{0,4489}\},
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

wobei die Konstanten folgende Zahlenwerte einnehmen:

$a_1=1,245 \times 10^{-3}$	$a_2=5,1726$	$\gamma=-0,3286$
$b_1=1,6553$	$b_2=1,2723$	
$c_1=0,4489$	$c_2=3,0578$	$\delta=-37,7332$
$d_1=1,7368$	$d_2=2,2310$	$\varepsilon=-7,6351$
$f_1=0,9425$	$f_2=-0,1853$	

Mit der Definition:

$$Y = \frac{Z_2}{Z_1}. \tag{2.39}$$

können die Korrekturfaktoren F_p und F_Q folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 F_p &= \frac{1 + (F_p^0 - 1)Y^{-3}}{F_p^0} \\
 F_Q &= \frac{1 + (F_Q^0 - 1)[Y^{-1} - 0,028 \ln Y]}{F_Q^0}.
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

wobei F_p^0 und F_Q^0 Korrekturterme für Polaritätseinflüsse und Quanteneffekte bei Niederdruck sind. Mit diesen Größen kann schließlich die Viskosität nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\eta = \frac{Z_2 F_p F_Q}{\xi}. \tag{2.41}$$

Bei niedrigen Drücken ist Y wie die Korrekturen F_p und F_Q im wesentlichen gleich eins. Bis auf wenige Fälle können so numerische Werte für die Viskosität reiner Komponenten mit Fehlern kleiner 5% bestimmt werden /PRA87/. Als einzige Parameter werden der kritische Druck p_k , die kritische Temperatur T_k und der kritische Kompressibilitätsfaktor Z zu den Meßbedingungen T und p benötigt. In Abbildung 2.3 ist eine Gegenüberstellung der Viskositäten von Kohlendioxid nach der Monographie von *Stephan* und *Lucas* /STE79/, *Ely*

/ELY81/ und *Lucas* /LUC81/ für den in dieser Arbeit relevanten Temperatur- und Druckbereich dargestellt.

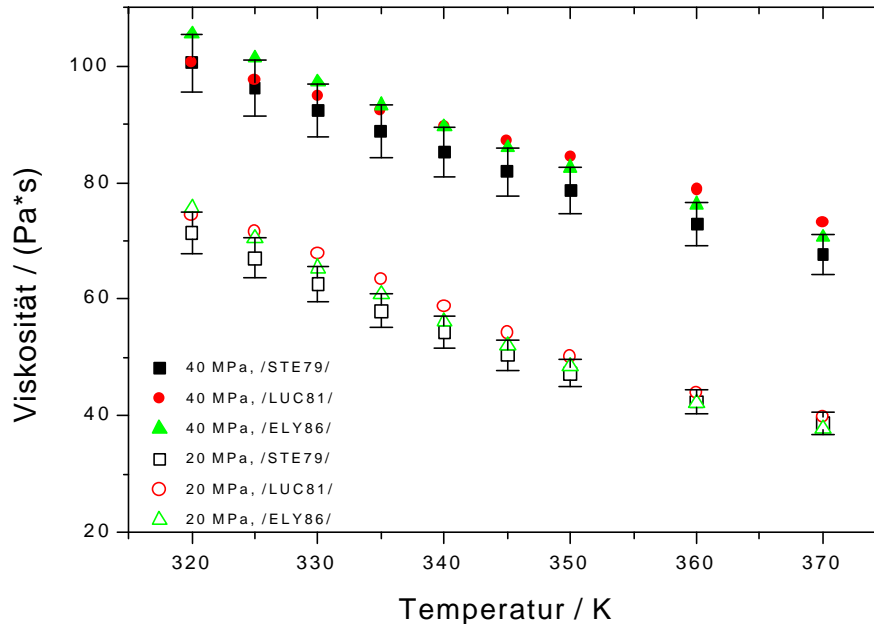


Abbildung 2.3: Gegenüberstellung der Viskositäten von CO₂ nach der Monographie von *Stephan* und *Lucas* /STE79/, *Ely*/ELY86/ und *Lucas* /LUC81/ bei 20 und 40 MPa. Die eingetragenen Fehlerbalken korrespondieren zu 5% der von *Stephan* und *Lucas* empfohlenen Werte /STE79/.

Die Viskositäten nach *Ely* weichen nicht mehr als 5% von den von *Stephan* und *Lucas* empfohlenen Werten ab. Die nach der Methode von *Lucas* bestimmten Werte zeigen geringfügig größere Abweichungen bei 40 MPa und höheren Temperaturen. Berücksichtigt man jedoch, daß die Methode nach *Lucas* als einziger Parameter die kritischen Daten des Gases benötigt, stimmen die so vorhergesagten Werten recht gut mit den experimentellen Werten und denen nach *Ely* /ELY89/ überein. Die in dieser Arbeit verwendeten Viskositäten wurden deshalb mit dem Programm von *Ely* /ELY86/ (CO2PAC, *National Institute of Standards and Technology, NIST*) bestimmt.

2.3.3 Die Mischungsregel für Viskositäten nach Lucas

Zur Bestimmung der Viskosität eines Mischsystems nach *Lucas* /LUC81/ werden die Parameter der Mischungen $T_{k,m}$, $p_{k,m}$, M_m und μ als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Die kritische Temperatur $T_{k,m}$ wird nach Gl.(2.21), der kritische Druck nach Gl.(2.22) und die mittlere Molmasse nach Gl.(2.25) durch das arithmetische Mittel berechnet. Mit dem Molenbruch der i -ten Komponente x_i kann die Polaritätskorrektur aus Gl.(2.40) durch:

$$F_{p,m}^0 = \sum_{i=1}^k x_i F_{p,i}^0 \quad (2.42)$$

ausgedrückt werden. Die Quantenkorrektur F_Q wird nur bei Verwendung von H_2 , D_2 und He benötigt und wird durch ein arithmetisches Mittel erhalten:

$$F_{Q,m}^0 = A \sum_{i=1}^k x_i F_{Q,i}^0 \quad (2.43)$$

Der Korrekturfaktor A läßt sich mit dem höchsten Molekulargewicht M_H und dem niedrigsten M_L verknüpfen für $\frac{M_H}{M_L} > 9$ und $0,05 < x_H < 0,7$

$$A = 1 - 0,01 \left(\frac{M_H}{M_L} \right)^{0,87}, \quad (2.44)$$

sonst ist $A = 1$. Die hier beschriebene Mischungsregel zur Vorhersage der Viskosität von Mehrkomponentensystemen gilt jedoch nur, sofern alle Komponenten im überkritischen Zustand sind.

3 Der Brechungsindex von Kohlendioxid

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Brechungsindex von Kohlendioxid bei verschiedenen Dichten und einer Wellenlänge von 532 nm für die im nächsten Kapitel beschriebenen Lichtstremessungen benötigt. Obwohl in den letzten Jahren einige Messungen des Brechungsindex von Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken und Temperaturen publiziert wurden, gibt es nur wenige unter hohen Drücken /BES73, KHO72, OBR93, BUR86/.

Der Brechungsindex steht in direkter Beziehung mit der Polarisierbarkeit. Polare Moleküle zeigen bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit, wie dies anhand eines typischen Beispiels in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

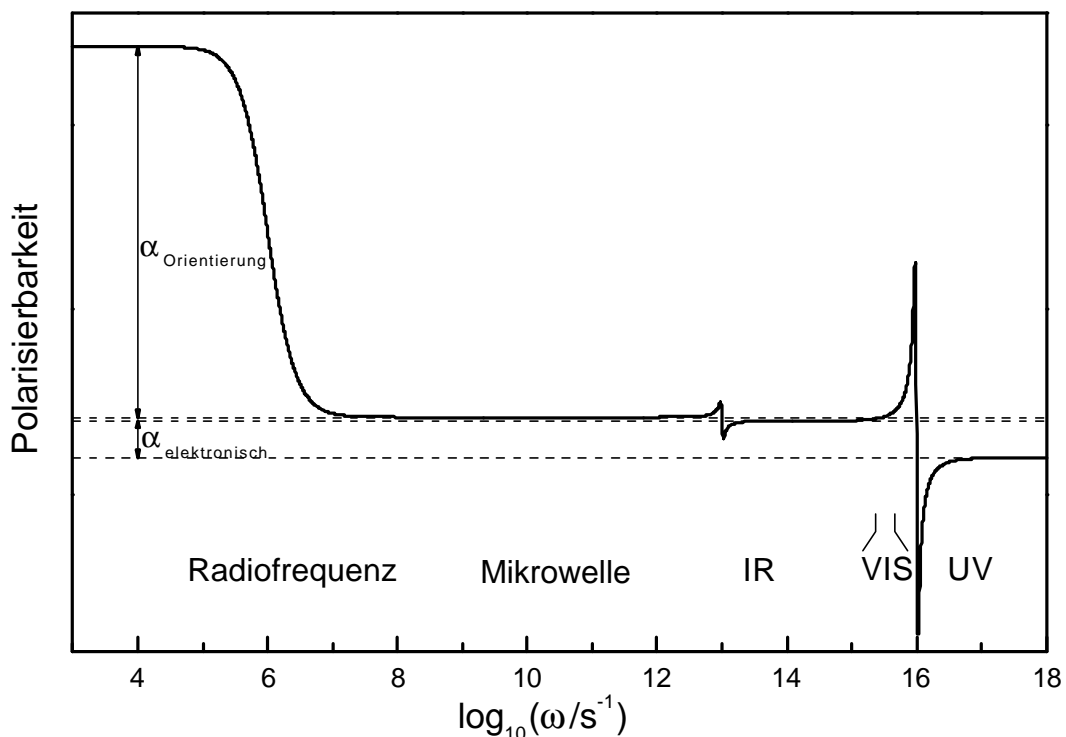


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Polarisierbarkeit in Abhängigkeit von der Frequenz elektromagnetischer Strahlung anhand eines typischen Beispiels /WAG00/.

Substanzen ohne permanenten Dipol (unpolare Moleküle) wie Kohlendioxid zeigen keine Orientierungspolarisation. Im infraroten (IR) und visuellen (Vis) Frequenzbereich trägt zur Polarisation im wesentlichen nur noch die elektronische Polarisierbarkeit α_{el} bei, die wegen

Absorptionen und Molekülbewegungen eine Frequenz- bzw. Wellenlängenabhängigkeit zeigt.

Die *Lorentz-Lorenz*-Gleichung /LOR80, BOE73, BOE78/ ist aus elementaren Größen abgeleitet und verbindet in dichten Medien die elektronische Polarisierbarkeit α_{el} eines Moleküls mit den makroskopischen Größen Brechungsindex n und molarer Dichte ρ_m :

$$R^{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho_m} = \frac{N_A \alpha_{el}}{3\epsilon_0}, \quad (3.1)$$

wobei R^{LL} Molrefraktion genannt wird, N_A die Avogadro-Konstante und ϵ_0 die Influenzkonstante ist. Die Molrefraktion ist eine sehr wichtige physikalische Größe, mittels derer die Dichte /OBR93/ oder sogar Endgruppen von Polymeren /BOD69b/ bestimmt werden können.

Experimentell bestimmte Molrefraktionen /HEL59/ weichen dagegen häufig von der *Lorentz-Lorenz*-Beziehung (Gl.(3.1)) ab und legen die Annahme nahe, daß die Abweichungen auf die Dichteabhängigkeit zurückzuführen sind /OBR93, BUR86/. Die Molrefraktion wird deshalb analog dem molaren Volumen eines einkomponentigen Gases in einer Virialentwicklung dargestellt /BUR86, BUC55/:

$$R^{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho_m} = A_1^R + A_2^R \rho_m + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} A_i^R \rho_m^{i-1}, \quad (3.2)$$

wobei die refraktiven Virialkoeffizienten A_i^R mit den Virialkoeffizienten der Zustandsgleichung A_i zusammenhängen /OBR93/.

Die Molrefraktion zeigt eine Wellenlängen- bzw. Frequenzabhängigkeit (Dispersion), die auf elektronische Übergänge (Absorptionen) und intramolekulare Schwingungen zurückzuführen ist. In der *Lorentz-Lorenz*-Gleichung wird dies nicht berücksichtigt, es kann jedoch durch Entwicklung der refraktiven Virialkoeffizienten in eine *Cauchy*-Reihe erfaßt werden /EUC58/:

$$A_i^R(\lambda) = A_{i,\infty}^R + a\lambda^{-2} + b\lambda^{-4} + \dots \quad (3.3)$$

Hierbei sind a und b Parameter, die durch Anpassung an gemessene Daten festgelegt sind.

3.1 Bestimmung des Brechungsindex von CO_2 aus Reflexionsmessungen

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Gleichungen dargestellt, die zur Auswertung der Meßdaten verwendet wurden. Eine ausführliche Herleitung kann in dem Buch von

Karthe /KAR91/ bzw. den Artikeln von Knoll /KNO98/ und Kleideiter /KLE99/ gefunden werden.

Durchdringt eine elektromagnetische Welle die Grenzschicht von zwei optisch unterschiedlichen Medien, so kann aus dem Brechungsindex des einen Mediums durch die Analyse der reflektierten und/oder transmittierten Welle der Brechungsindex des anderen Mediums bestimmt werden. Die Reflektivität wird als Quotient der reflektierten Intensität I_r zu Primärintensität I_0 definiert:

$$R = \frac{I_r}{I_0}. \quad (3.4)$$

Die reflektierte Intensität ist von der Polarisation des Lichts abhängig. Für elektromagnetische Strahlung, deren elektrischer Feldvektor parallel zur Normalen der Einfallsebene schwingt, ergibt sich nach *Fresnel* /KAR91/

$$R_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (3.5)$$

wobei n_1 der Brechungsindex des Mediums 1, n_2 der Brechungsindex des Mediums 2, θ_1 der Einfallswinkel zur Grenzflächennormalen im Medium 1 und θ_2 der in das Medium 2 gebrochene Winkel ist. Durch das *Snellius'sche* Gesetz sind die Winkel und Brechungsindizes miteinander verbunden:

$$\sin \theta_2 = \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1. \quad (3.6)$$

Ist das Medium 1 optisch dichter als Medium 2, d.h. $n_2 < n_1$, wird für alle Winkel oberhalb eines sogenannten Totalreflexionswinkels θ_t die gesamte Intensität des Primärstrahls reflektiert und es ergibt sich:

$$\sin \theta_t = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.7)$$

Die Reflektivität wird in Abhängigkeit vom Winkel gemessen. Aus Kenntnis des Brechungsindex des Mediums 1 n_1 wird auf Grundlage der *Fresnel*-Gleichung (Gl. (3.5)) nach der Matrix-Transfer-Methode der gesuchte Brechungsindex n_2 bestimmt.

3.2 Der Reflektivitäts- und Wellenleiteraufbau

Unter Normalbedingungen kann der Brechungsindex experimentell durch eine ganze Reihe von Meßtechniken mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden /BEC95/. Problematisch

wird die Bestimmung jedoch unter hohen Drücken, da mechanische Eigenschaften der Meßzellen häufig die Ergebnisse beeinflussen.

Die Apparatur wurde von G. Kleideiter entwickelt und für Hochdruckzwecke mit Wasser und Ethanol optimiert /KLE99/. Es können damit optische Schichtdicken und Brechungsindizes unter hohen Drücken bis ca. 200 MPa bestimmt werden /KLE99/. Die Reflektivität in Abhängigkeit des äußeren Winkels θ an einer Oberfläche wird in der *Kretschmann-Konfiguration* /KAR91/ gemessen und ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Brechungsindex des Mediums kann auf diese Weise auf etwa 1×10^{-3} genau bestimmt werden.

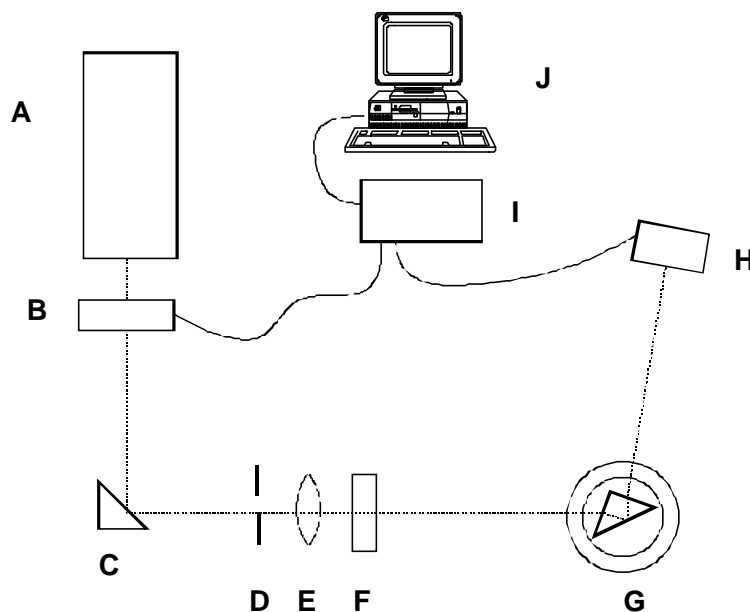


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Reflektivitätsmessungen. A: Helium-Neon Laser ($\lambda=632,8 \text{ nm}$), B: Chopper mit Photodiode, C: Umlenkspiegel, D: Irisblende, E: Linse, F: Polarisator, G: (θ)-Goniometer mit Hochdruckzelle, H: Photodiode, I: Lock-In Verstärker, J: Rechner

Der große Vorteil dieser Methode ist, daß mechanischen Eigenschaften der Druckzelle im Gegensatz zu anderen Meßprinzipien /OBR93/ kaum berücksichtigt werden müssen, da nur an der Grenzfläche von Saphir/Medium gemessen wird. Die Zelle ist besonders für komprimierte Gase geeignet, da deren Brechungsindex klein und damit die Totalreflexionskante bei kleinen Winkeln liegt. Der Aufbau mußte für die Verwendung von Kohlendioxid auf Seiten der Druckversorgung geringfügig geändert werden.

Die Intensität des reflektierten Strahls (und damit die Reflektivität) steigt mit zunehmendem Winkel in der Nähe des Totalreflexionswinkels sehr stark an. Der Totalreflexionswinkel ist dadurch charakterisiert, daß oberhalb dieses Winkels das gesamte Licht unabhängig vom äußeren Winkel reflektiert wird. Der Totalreflexionswinkel θ_T ist eine Funktion des Brechungsindex, so daß er sich mit zunehmender Dichte zu größeren Winkeln hin verschiebt.

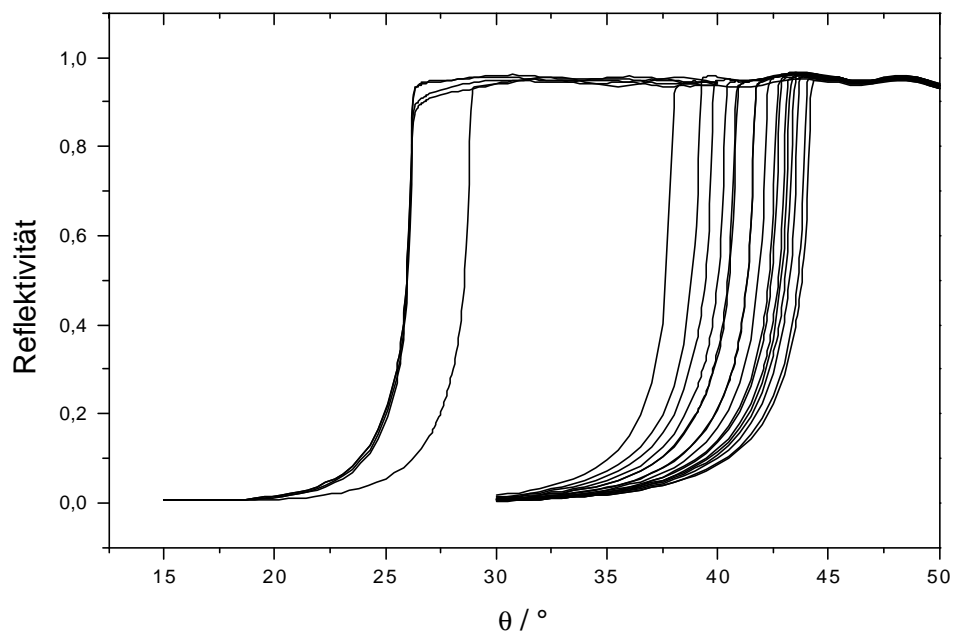


Abbildung 3.4: Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels \mathbf{q} für das System Saphir/Kohlendioxid mit p -polarisiertem Licht einer Wellenlänge von 632,8 nm bei verschiedenen Dichten von 10^{-3} kg/l bis 1,02 kg/l. Mit steigender Dichte des Mediums verschiebt sich die Reflektivitätskurve zu höheren Winkeln.

Mit Hilfe eines hauseigenen Programms /SCH98/ wurden die Reflexionskurven durch die Transfer-Matrix-Methode /KLE99/ simuliert und durch Variation des Brechungsindex des Mediums mit den experimentellen Daten zur Deckung gebracht. Hierfür wurde der Brechungsindex des des Saphirfensters druckunabhängig mit 1,769 verwendet. In Abbildung 3.5 sind drei gemessene Kurven mit den angepaßten Funktionen gegenübergestellt.

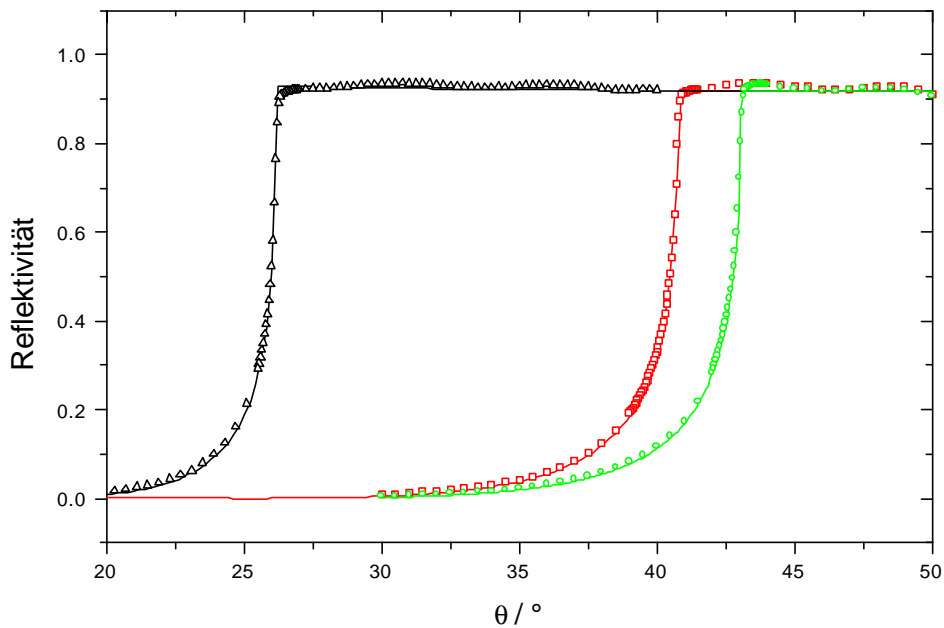


Abbildung 3.5: Reflektivität für das System Saphir/Kohlendioxid bei 298 K und drei Drücken von 0,1 MPa (Dreiecke), 20 MPa (Quadrate) und 45 MPa (Kreise). Die durchgezogenen Linien wurden mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet.

Die in Abbildung 3.5 dargestellten Kurven zeigen deutlich, daß die experimentell bestimmte Reflektivität für das System Saphir/Kohlendioxid sehr gut mit der Transfer-Matrix-Methode beschrieben werden kann. Die sinusförmige Modulation im Plateau der Reflektivität bei großen Winkeln ($\theta > \theta_T$) resultiert aus zusätzlichem Licht, welches wegen der Anisotropie des Saphirs einen zusätzlichen Beitrag zur Reflektivität liefert, der jedoch das Meßergebnis auf Grund des geringen Einflusses auf die Lage der Totalreflektionskante nur gering beeinträchtigt. Aus dem Totalreflexionswinkel kann der Brechungsindex des Kohlendioxids mit einer experimentellen Genauigkeit von $\pm 10^{-3}$ bestimmt werden.

Die Reflektivitätskurven von Kohlendioxid wurden einmal unterhalb der kritischen Temperatur bei 298 K und einmal oberhalb bei 313 K bei verschiedenen Drücken von 0,1 MPa bis 45 MPa gemessen. Aus diesen Messungen wurde der Brechungsindex im relevanten Dichtebereich bis 1 kg/l bestimmt.

Nach *Lorentz-Lorenz* [LOR80] ergibt die Darstellung der Molrefraktion gegen die Dichte eine Konstante. In Abbildung 3.6 sind die aus dem Brechungsindex berechneten

Molrefraktionen von Kohlendioxid bei einer Wellenlänge von $\lambda=632,8$ (He-Ne-Laser) in Abhängigkeit von der molaren Dichte dargestellt.

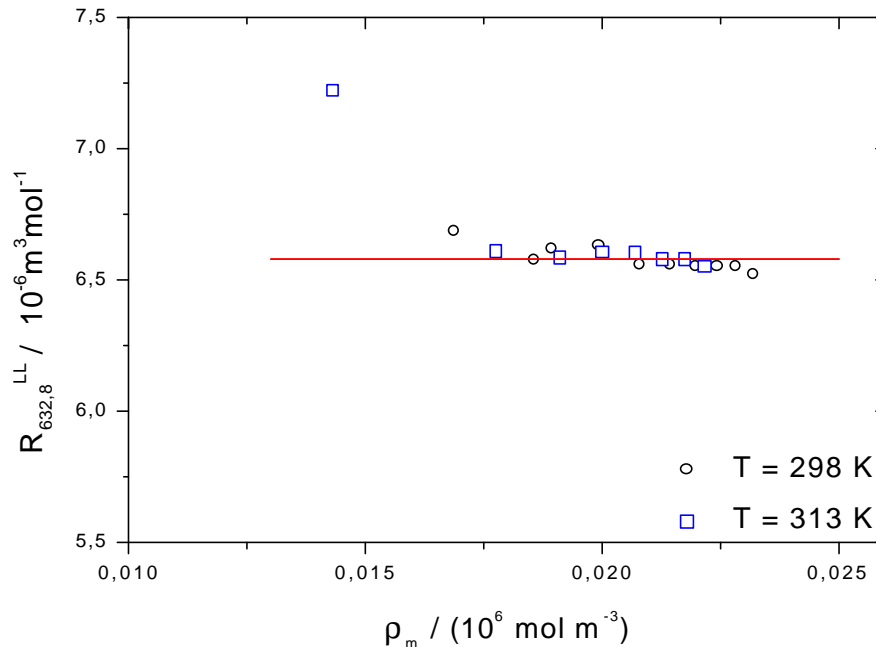


Abbildung 3.6: Molrefraktion nach Lorentz und Lorenz bei einer Wellenlänge von 632,8 nm von Kohlendioxid bei 313 K (offene Quadrate) und 298 K (offene Kreise) in Abhängigkeit von der molaren Dichte. Die durchgezogene Linie entspricht einer Molrefraktion von Kohlendioxid bei 632,8 nm von $R^{LL} = 6,58$ (unter Vernachlässigung höherer refraktiver Virialkoeffizienten).

Anhand der Abbildung 3.6 wird deutlich, daß eine kleine systematische Abweichung der Molrefraktion nach *Lorentz-Lorenz* von einer Konstanten bei hohen Dichten festgestellt werden kann. Werden höhere refraktive Virialkoeffizienten vernachlässigt, ergibt sich für die Molrefraktion ein Wert von $R^{LL} = 6,58$.

Die Lorentz-Lorenz-Beziehung ist häufig sehr kompliziert anzuwenden, so daß der Brechungsindex von einigen Autoren durch einfachere empirische bzw. semi-empirischen Gleichungen /ARA06,WIE10/ mit der Dichte in Beziehung gesetzt wird /BOD69a/. Von *Eykman* /EYK95/ wurde für die molare Refraktion R^E folgende Abhängigkeit von der Dichte vorgeschlagen:

$$R^E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 0,4} \frac{1}{\rho_m} = k^E. \quad (3.8)$$

In Abbildung 3.7 sind die eigenen Meßwerte nach Gl. (3.8) gegen die molare Dichte aufgetragen.

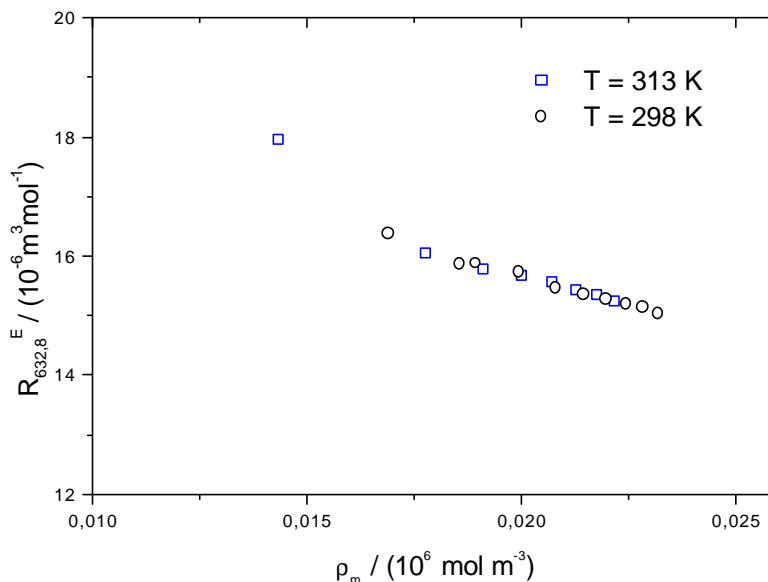


Abbildung 3.7: Refraktion nach Eykman von Kohlendioxid bei 313 K (offene Quadrate) und 298 K (offene Kreise) in Abhängigkeit von der molaren Dichte bei einer Wellenlänge von 632,8 nm.

In Abbildung 3.7 sieht man eine systematische Abweichung der Meßwerte von dem vorhergesagten konstanten Zusammenhang der Refraktion R^E und der molaren Dichte, weshalb keine Konstante als Ausgleichsgerade eingezeichnet wurde.

Die empirische Relation von Brechungsindex und molarer Dichte ρ_m nach *Gladstone* und *Dale* /DAL58/ lautet:

$$R^{\text{GD}} = (n - 1) \frac{1}{\rho_m} = k^{\text{GD}}. \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.8 ist die aus dem Brechungsindex von Kohlendioxid berechnete Refraktion R^{GD} nach *Gladstone* und *Dale* in Abhängigkeit von der molaren Dichte dargestellt.

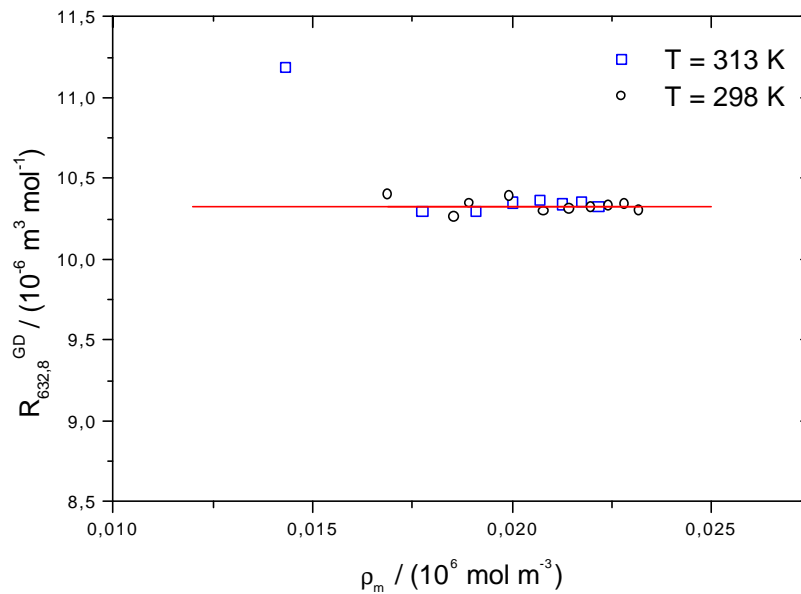


Abbildung 3.8: Refraktion nach Gladstone und Dale von Kohlendioxid bei 313 K (offene Quadrate) und 298 K (offene Kreise) bei verschiedenen Drücken in Abhängigkeit von der Dichte. Die eingezeichnete Linie ist eine Ausgleichsgerade mit einem Wert für die auf ein Mol bezogene Refraktion $R^{GD} / (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) = 10,329$ bei einer Wellenlänge von 632,8 nm.

Abbildung 3.8 verdeutlicht die gute Übereinstimmung der Vorhersage von *Gladstone* und *Dale* für die Dichteabhängigkeit der auf ein Mol bezogenen Refraktion R^{GD} mit den Meßwerten für Kohlendioxid. Durch lineare Regression kann diese Größe für die verwendete Wellenlänge von 632,8nm zu $R_{632,8}^{GD} / (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) = 10,329 \pm 0,013$ bestimmt werden.

Durch einfache Umformung von Gl.(3.9) kann ein linearer Zusammenhang von Brechungsindex und Dichte ρ erhalten werden. In Abbildung 3.9 ist deshalb der Brechungsindex von Kohlendioxid bei 632,8 nm gegen die Dichte dargestellt.

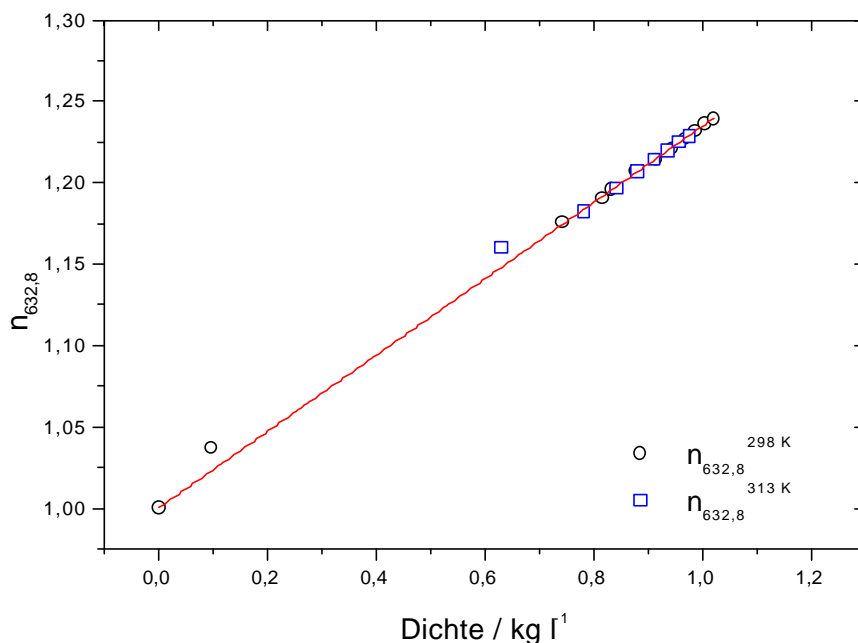


Abbildung 3.9: Der Brechungsindex von Kohlendioxid bei verschiedenen Dichten. Die experimentell bestimmten Werte bei 298 K sind mit offenen Kreisen, die bei 313 K mit offenen Quadraten dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade.

Die Meßwerte für den Brechungsindex von Kohlendioxid zeigen bis auf zwei Ausnahmen, auf welche im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird, eine lineare Dichteabhängigkeit.

Die lineare Regression mit einem festen Achsenabschnitt von eins liefert:

$$n_{632,8} = 1 + (0,2349 \pm 0,0147) \cdot \rho / \text{kg l}^{-1}. \quad (3.10)$$

Es ist damit eine sehr einfache Beziehung für die Dichteabhängigkeit des Brechungsindex von Kohlendioxid gefunden worden, wobei hervorzuheben ist, daß im Gegensatz zur Darstellung von *Lorentz-Lorenz* auch keine systematischen Abweichungen bei hohen Dichten gefunden wurden.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Der Brechungsindex von Kohlendioxid wurde bei verschiedenen Drücken unter der kritischen Temperatur bei 298K und einer überkritischen Temperatur von 313K bis zu einer Dichte von 1,02 g/ml bestimmt und mit den Beziehungen nach *Lorentz-Lorenz*, *Eykman* sowie *Gladstone-Dale* ausgewertet.

Die Dichteabhängigkeit der molaren Refraktion von Kohlendioxid kann nicht mit der Gleichung nach *Eykman* beschrieben werden, da die Daten systematisch von der Vorhersage abweichen. (Abbildung 3.7) Die Molrefraktion nach *Lorentz-Lorenz* bzw. die Beziehung von *Gladstone-Dale* dagegen beschreiben die Daten in guter Näherung, wobei im Falle der *Lorentz-Lorenz*-Gleichung eine Virialentwicklung verwendet werden muß, um die Dichteabhängigkeit exakt zu erfassen (Gl.(3.2)).

In Tabelle 3.1 sind die eigenen und Literaturdaten für die refraktiven Virialkoeffizienten der *Lorentz-Lorenz*-Gleichung zusammengefaßt

Tabelle 3.1: Übersicht von Literaturdaten im Vergleich zu den eigenen Meßwerten für die refraktiven Virialkoeffizienten von CO_2 bei einer Wellenlänge von 632,8 nm.

T/K	$A_1^R /$ $10^{-6} m^3 mol^{-1}$	$A_2^R /$ $10^{-12} m^6 mol^{-2}$	$A_3^R /$ $10^{-18} m^9 mol^{-3}$	Referenz
298	6,583*	-	-	
313	6,583*	-	-	
298	6,600	1,25	-264	/MIC37/
323	6,644	$1,9 \pm 0,2$	-287	/ACH91/
323	$6,649 \pm 0,015$	-	-	/OBR93/
323	6,687	1,21	-	/KHO72/
323	6,658	$3,3 \pm 3,6$	-287 ± 8	/STA79/

*: Aus linearer Regression im Dichtebereich von 0.7 bis 1.02 kg/l ohne Berücksichtigung von refraktiven Virialkoeffizienten

In Abbildung 3.10 sind die gemessenen Molrefraktionen nach *Lorentz* und *Lorenz* bei 298 K und 313 K von Kohlendioxid Literaturwerten von *Obriot et. al* /OBR93/ in Abhängigkeit von der Dichte gegenübergestellt. Zusätzlich sind die refraktiven Virialreihen nach *Michels* /MIC37/ und *Achtermann* /ACH91/ eingetragen.

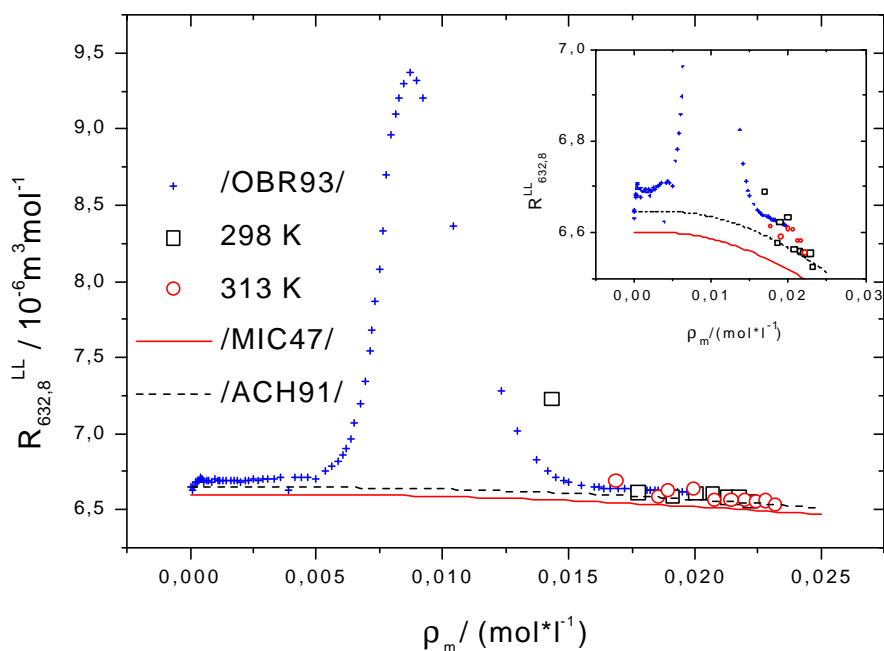


Abbildung 3.10: Die Molrefraktion von Kohlendioxid nach Lorentz-Lorenz in Abhängigkeit von der molaren Dichte. Die eigenen Meßwerte bei 298K sind mit offenen Quadraten und bei 313K mit offenen Kreisen dargestellt. Die Kreuze sind Literaturdaten /OBR93/. Die Linien korrespondieren zu den refraktiven Virialentwicklung mit Parametern nach /MIC37/ (durchgezogene Linie) und /ACH91/ (gestrichelte Linie). Das eingebettete Diagramm zeigt das Diagramm in y-Richtung gestreckt.

Abbildung 3.10 zeigt, daß die gemessenen Molrefraktionen von Kohlendioxid im Bereich der kritische Dichte von der refraktiven Virialentwicklung systematisch abweichen. Diese Abweichungen sind eine direkte Folge der kritischen Fluktuationen. Die Molrefraktion nimmt im überkritischen systematisch mit zunehmender Dichte ab. Anhand des eingebetteten Diagramms in Abbildung 3.10 kann gezeigt werden, daß die refraktiven Virialreihen nach Michels /MIC37/ und Achtermann /ACH91/ die Dichteabhängigkeit der gemessenen Werte qualitativ gut beschreiben, jedoch deutlich unterhalb der eigenen und von Obriot et al. gemessenen Werte liegen. Die eigenen Meßwerte deuten auf einen kleineren dritten refraktiven Virialkoeffizienten hin als in der Literatur angegeben ist. Aufgrund der relativ

großen statistischen Schwankung der Werte und des geringen Einflusses mußte auf eine entsprechende Auswertung verzichtet werden.

Burns et al. /BUR86/ und *Hohm* /HOH91/ haben die Wellenlängenabhängigkeit der refraktiven Virialkoeffizienten von CO₂ bei einer Temperatur von 300 K untersucht. Die Wellenlängenabhängigkeit des 1. refraktiven Virialkoeffizienten von Kohlendioxid nach *Burns et al.* ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

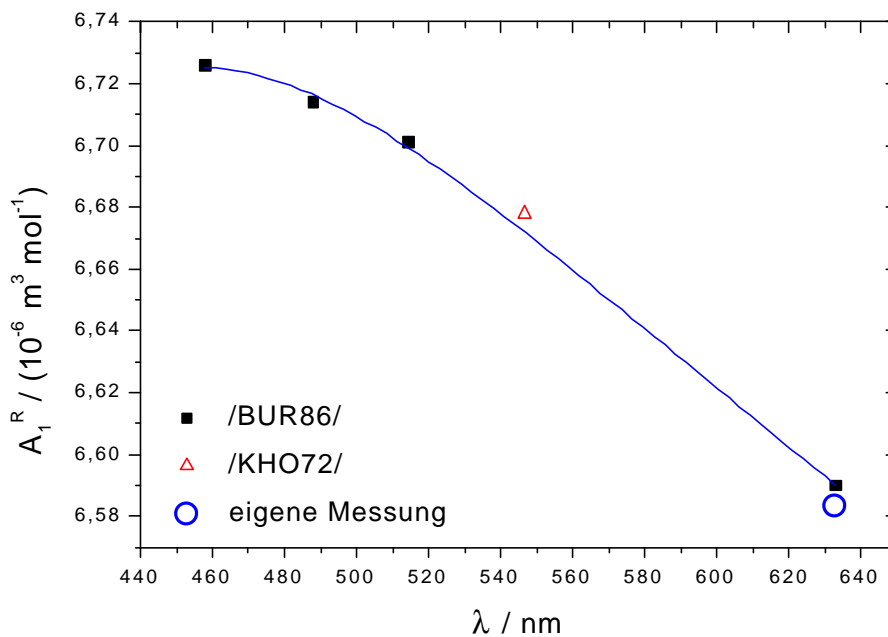


Abbildung 3.11: Der erste refraktive Virialkoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die geschlossenen Quadrate sind Messungen von Burns et al. /BUR86/, das offene Dreieck von Kholodov/KHO72/ und der offene Kreis die eigene Messung. Die durchgezogene Linie ist ein angepasstes Polynom entsprechend der Cauchy-Relation, wobei die eigene Messung nicht berücksichtigt wurde.

Auffallend ist, daß der refraktive Virialkoeffizient im betrachteten Wellenlängenbereich systematisch mit steigender Wellenlänge abnimmt. Die entsprechende Dispersion kann nach *Cauchy* folgendermaßen beschrieben werden

$$A_1^R / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 6,134 + 2,5 \times 10^5 \frac{1}{\lambda^2 / \text{nm}^2} - 2,6 \times 10^{10} \frac{1}{\lambda^4 / \text{nm}^4}. \quad (3.11)$$

Der von *Kholodov et al.* /KHO72/ angegebene Wert für den ersten refraktiven Virialkoeffizienten von 6,678 bei einer Wellenlänge von $\lambda=546,1$ nm stimmt unter

Berücksichtigung der Wellenlängenkorrektur recht gut mit den Molrefraktionen der anderen Autoren überein. Daraus ergibt sich die molekulare Polarisierbarkeit von Kohlendioxid:

$$\alpha_{\text{el}}^{546,1\text{nm}} / \text{m}^3 = 2,649 \cdot 10^{-28}. \quad (3.12)$$

Aus Abbildung 3.11 wird jedoch auch ersichtlich, daß der Brechungsindex eine nur sehr schwache Dispersion im visuellen Bereich zeigt, d.h. die Abnahme beträgt nur ca. 2 %. Der Vergleich von Literaturdaten und entsprechender Meßwerte, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, zeigen, daß die Dispersion im Brechungsindex für diese Arbeit vernachlässigt werden kann.

Durch einfache Umstellung der empirischen Gleichung von *Gladstone* und *Dale* /DAL58/ (Gl.(3.9)) kann der Brechungsindex in linearen Zusammenhang mit der Dichte gesetzt werden:

$$n_{\lambda} = k\rho_m + 1. \quad (3.13)$$

Die Konstante k ist hierbei als Anpassungsgröße aufzufassen. Abbildung 3.12 zeigt gegenüberstellend die eigenen Meßwerte und die nach *Obriot* et. al. /OBR93/ bei einer Wellenlänge von 632,8 nm in Abhängigkeit von der Dichte.

Im Überlappungsbereich der Daten, d.h. bei Dichten bis 0,8, kann eine sehr gute Übereinstimmung der eigenen Meßwerte mit denen von *Obriot* et al. festgestellt werden. Außerhalb des Bereichs um den kritischen Punkt kann der Brechungsindex von Kohlendioxid in sehr guter Näherung durch den linearen Zusammenhang nach *Gladstone* und *Dale* beschrieben werden. Auch bei den größten Dichten wird keine signifikante Abweichung von diesem Verhalten festgestellt.

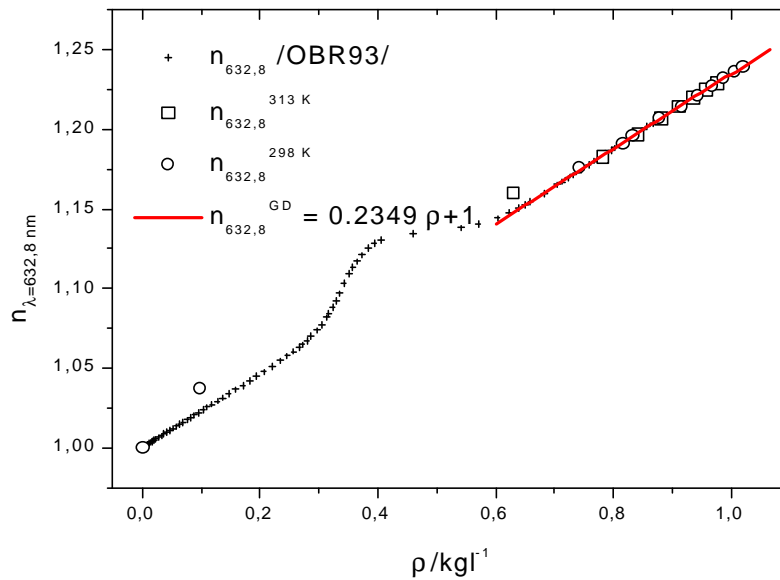


Abbildung 3.12: Dichteabhängigkeit des Brechungsindex von CO_2 bei einer Wellenlänge von $\lambda=632,8 \text{ nm}$. Die Kreuze sind Literaturdaten /OBR93/ gemessen bei $308,15 \text{ K}$. Die offenen Symbole sind mittels Reflektivität gemessene Werte, wobei die Kreise zu $T=298 \text{ K}$ und die Quadrate zu $T=313 \text{ K}$ referieren. Die durchgezogene Linie symbolisiert die Vorhersage nach Gladstone-Dale.

Nach *Howell* /HOW15/ kann die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex von Kohlendioxid in folgender *Cauchy*-Relation ausgedrückt werden:

$$n(\lambda) - 1 = 4,375 \times 10^{-4} + 2,58 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \lambda^2 + 2,3 \times 10^{-28} \text{ m}^4 / \lambda^4. \quad (3.14)$$

Mit dieser Korrektur auf die gewünschte Wellenlänge von $\lambda=532 \text{ nm}$ wurde die folgende *Gladstone-Dale*-Beziehung für Kohlendioxid aufgestellt:

$$n_{532}^{\text{GD}} = 0,2387 \rho / \text{kg l}^{-1} + 1 \quad (3.15)$$

Nach Gl.(3.15) konnte nun der Brechungsindex von Kohlendioxid für die in dieser Arbeit relevanten Dichten bei einer Wellenlänge von 532 nm in sehr guter Näherung berechnet werden, wobei die Dichte mit Hilfe von Zustandsgleichungen aus dem Druck p und der Temperatur T bestimmt wurde.

4 Lichtstreuung in überkritischem Kohlendioxid

Thermodynamische als auch polymerspezifische Eigenschaften können mit Streuexperimenten untersucht werden /HUG72, LEC71, FLO53/. Da es sich um eine elastische bzw. quasi-elastische Methode handelt, wird während der Messung keine Energie auf das System übertragen und es bleibt damit unbeeinflusst. Durch die Verwendung unterschiedlicher Strahlungsquellen können Informationen auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen erhalten werden. In Abbildung 4.1 sind Streumethoden und die charakteristischen Längen- und Frequenzskalen schematisch dargestellt.

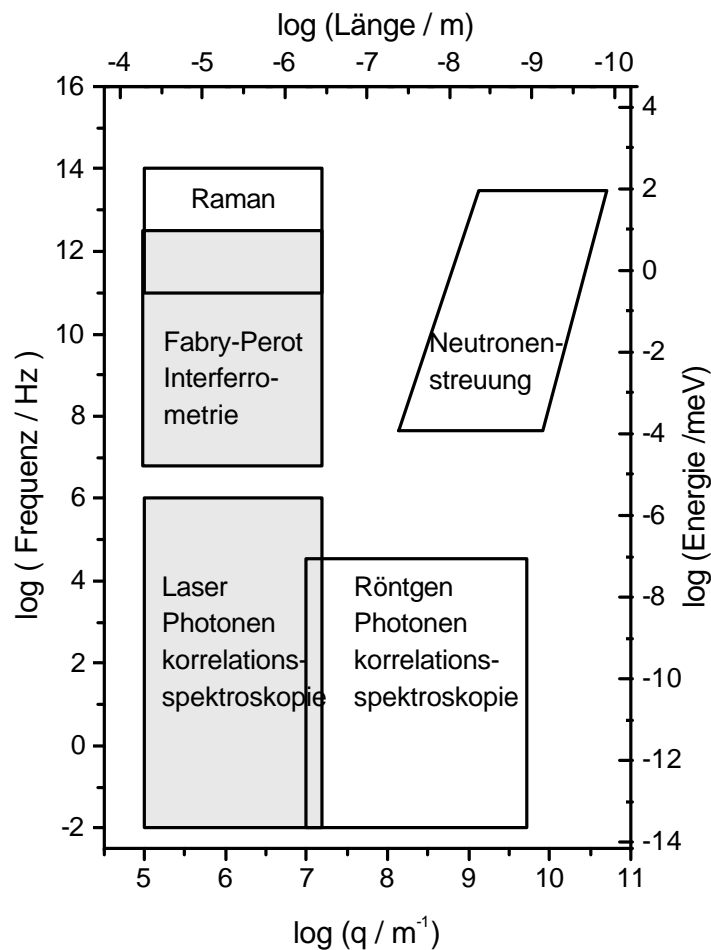


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der charakteristischen Längen- und Frequenzbereiche von verschiedenen dynamischen Streumethoden.

Auf Grund der quasi kontaktlosen Messung bieten sich Streuexperimente an, Systeme in Abhängigkeit vom Druck zu untersuchen. In der Literatur sind solche mit Licht /LEC71/, Neutronen /VEN87/ und unter Verwendung von Röntgenstrahlen /LAD99/ beschrieben.

Die Streuung von Licht ist ein Spezialfall der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, deren theoretische Grundlagen von *Lord Rayleigh* bereits Ende letzten Jahrhunderts gelegt wurden. Diese für Gase geltenden Grundlagen wurden von *Einstein* /EIN10/ auf die kondensierte Materie erweitert. Die Lichtstreuung ist eine Methode, mit der u.a. das Molekulargewicht, der zweite osmotische Virialkoeffizient A_2 als Maß für die Lösungsmittelgüte, und der Trägheitsradius R_g großer Moleküle oder der Radius von Partikeln bestimmt werden kann /FLO70/. Die Methode der Lichtstreuung sollte angewandt werden, um Lösungseigenschaften von Polymeren und Partikelgrößen der Dispersionen in überkritischem Kohlendioxid untersuchen zu können.

Die Photonenkorrelations-Spektroskopie (*Photon Correlation Spectroscopy, PCS*) hat sich als sehr aussagekräftige Methode zur Untersuchung der molekularen Dynamik unterschiedlichster Systeme erwiesen /BRO80/. Einen Überblick über die vielfältigen Anwendungen dieser Methode vermitteln die Monographien von *Chu* /CHU90, CHU91/.

Die ersten Arbeiten zu den theoretischen Grundlagen der PCS gehen auf *Pecora* zurück /PEC64, PEC65, PEC68/. Er zeigte, daß aus der spektralen Dichte Informationen über molekulare Bewegungsprozesse gewonnen werden können. Auf eine ausführliche Herleitung der Theorie zur dynamischen Lichtstreuung wird hier verzichtet und auf die Monographien von *Kerker* /KER69/, *Berne* und *Pecora* /BER76/ oder *Kratochvil* /KRA87/ verwiesen. Mittels dynamischer Lichtstreuung sind Transportgrößen, wie der Diffusionskoeffizient D , und daraus resultierend der hydrodynamische Radius R_H /DAO76, PER82/, sowohl von niedermolekularen als auch von hochmolekularen Substanzen zugänglich.

Die im Folgenden dargestellten Messungen wurden an Polydimethylsiloxan durchgeführt, da noch unbekannt war, unter welchen Bedingungen Kohlendioxid eine bestimmte Lösungsmittelqualität für Polydimethylsiloxan besitzt. Dies ist nicht nur aus polymeranalytischer Sicht sehr wichtig, sondern wird auch zur Diskussion von stabilen Dispersionen herangezogen /NAP83/.

Für Lichtstreuexperimente in überkritischem Kohlendioxid eignet sich Polydimethylsiloxan besonders, da sich einerseits durch anionische Polymerisation sehr eng verteilte Homopolymere darstellen lassen /MAS92a/, so daß Unsicherheiten auf Grund der Polydispersität des Polymeren minimiert werden können, andererseits sind auch hohe Molekulargewichte in überkritischem Kohlendioxid löslich /MCH93, KIR99, XIO95/.

Bisher wurden jedoch noch keine Lichtstremessungen von Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid publiziert, was sicherlich dadurch bedingt ist, daß es nur wenige Hochdrucklichtstreuapparaturen gibt, an denen derartige Messungen durchgeführt werden

können /ZHO99a/. Es war daher nötig, eine entsprechende Apparatur zu konstruieren und aufzubauen.

4.1 Grundlagen der Photonenkorrelationsspektroskopie

Einstein /EIN10/ und Smoluchowski /SMO08/ postulierten die Existenz einer fluktuierenden Dielektrizitätskonstanten. Die Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten stellen räumliche und zeitliche Inhomogenitäten dar, an denen die einfallende elektromagnetische Welle gestreut wird. Von der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_\infty(\mathbf{r},t)$ wird angenommen, daß sie eine Funktion der lokalen Dichte $\rho(\mathbf{r},t)$ sei, die ihrerseits eine räumliche und zeitliche Abhängigkeit aufweist. Der Index an der Dielektrizitätskonstanten symbolisiert die ‘unendliche’ Frequenz, d.h. beispielsweise die von Licht:

$$\epsilon_\infty = \epsilon_\infty(\rho(\mathbf{r}, t)). \quad (4.1)$$

Die Dielektrizitätskonstante läßt sich darstellen als Taylor-Entwicklung bezüglich der lokalen Dichte $\rho(\mathbf{r},t)$ mit der mittleren Dichte ρ_0 als Entwicklungspunkt:

$$\epsilon_\infty(\rho(\mathbf{r}, t)) = \epsilon_{\infty,0} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} (\rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0) + \dots \quad (4.2)$$

Beschränkt man sich bei der Ableitung des gestreuten Feldes auf die lineare Reaktion des Systems, vereinfacht sich (4.2) auf die Form:

$$\epsilon_\infty(\rho(\mathbf{r}, t)) = \epsilon_{\infty,0} + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t). \quad (4.3)$$

Die Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten ϵ_∞ sind zurückzuführen auf Fluktuationen der lokalen Dichte ρ .

In einem mehrkomponentigen System kommen die Fluktuationen der Konzentration δc noch hinzu. Sind die Schwankungen $\delta\rho$ und δc um die Mittelwerte ρ_0 und c_0 klein, so können die Schwankungen additiv dargestellt werden:

$$\delta\epsilon_\infty(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\delta\epsilon_\infty}{\delta\rho} \right) \delta\rho(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\delta\epsilon_\infty}{\delta c} \right) \delta c(\mathbf{r}, t). \quad (4.4)$$

Der Onsagerschen Regressionshypothese zufolge /BER76/, genügen die Konzentrationsfluktuationen der folgenden Diffusionsgleichung (1.Fick’sches Gesetz):

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c(\mathbf{r}, t) = D \Delta \delta c(\mathbf{r}, t), \quad (4.5)$$

wobei D den translatorischen Diffusionskoeffizienten bezeichnet. Die räumliche Fourier-Transformation führt auf die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c(\mathbf{q}, t) = D \Delta \delta c(\mathbf{q}, t), \quad (4.6)$$

wobei \mathbf{q} der Streuvektor ist, der wiederum vom Streuwinkel ϑ , dem Brechungsindex n und der Wellenlänge der verwendeten Strahlung folgendermaßen abhängt:

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\vartheta / 2). \quad (4.7)$$

Eine Lösung von Gl.(4.6) ist gegeben durch

$$\delta c(\mathbf{q}, t) = \delta c(\mathbf{q}, 0) \exp\{-q^2 Dt\}. \quad (4.8)$$

Man erhält die Korrelationsfunktion der Konzentrationsfluktuationen $S(\mathbf{q}, t)$, die häufig intermediärer Strukturfaktor genannt wird:

$$S(\mathbf{q}, t) = \langle \delta c^*(\mathbf{q}, 0) \delta c(\mathbf{q}, t) \rangle = \langle |\delta c(\mathbf{q})|^2 \rangle \exp\{-q^2 Dt\}. \quad (4.9)$$

Hierbei beschreibt $\langle |\delta c(\mathbf{q})|^2 \rangle$ die mittleren quadratischen Konzentrationsfluktuationen. Nach Landau /LAN79/ ergibt sich für die Konzentrationsfluktuationen:

$$\langle |\delta c^2| \rangle = \frac{kT}{m} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T}^{-1}. \quad (4.10)$$

Hierbei ist μ das chemische Potential, k die Boltzmann-Konstante, m die Masse des Gelösten und T die absolute Temperatur.

Die Bewegungsgleichung für ein Molekül in Lösung ist durch die Langevin-Gleichung gegeben:/CAN80/

$$m \left(\frac{\partial v_2}{\partial t} \right) = -\zeta v_2 + F(t), \quad (4.11)$$

wobei m die Masse der gelösten Komponente, v_2 deren Geschwindigkeit, ζ der Reibungskoeffizient (Friktionskoeffizient) und $F(t)$ eine statistisch fluktuierende Kraft ist, die durch Kollisionen von Molekülen verursacht wird. Eine Lösung von Gl.(4.11) ergibt nach *Yamakawa*:/YAM71/

$$D = \frac{kT}{\zeta} \left(1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln c_2} \right). \quad (4.12)$$

Für eine unendlich kleine Konzentration c_2 wird der Aktivitätskoeffizient f_2 gleich eins und der Differentialquotient verschwindet:

$$D_0 = \frac{kT}{\zeta}. \quad (4.13)$$

Die Gleichungen (4.12) und (4.13) wurden zuerst von A. Einstein abgeleitet und werden *Einstein-Sutherland* Gleichungen genannt.

Das dynamische Verhalten von Polymeren in Lösung wird durch die Lösungsmittelqualität, die Temperatur und die Polymerkonzentration bestimmt. Die Lösungsmittelqualität wird häufig mit dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 ausgedrückt und in gute ($A_2 > 0$), schlechte ($A_2 < 0$) und Θ -Lösungsmittel ($A_2 = 0$) eingeteilt. In einem guten Lösungsmittel tendieren Polymerknäuele infolge der bevorzugten Polymer-Lösungsmittel Kontakte zu einer Aufweitung der Knäuele und einer gegenseitigen Abstoßung.

In schlechten Lösungsmitteln überwiegt der attraktive Teil des die Wechselwirkung zwischen den Segmenten beschreibenden Potentials. Dieser Fall kann durch Temperaturniedrigung erreicht werden, wenn eine untere Mischungslücke vorliegt (*UCST = Upper Critical Solution Temperature*). Bei weiterer Temperaturniedrigung wird das attraktive Potential genügend stark, so daß die Polymere aggregieren, und es kommt zur Phasentrennung.

Zwischen diesen beiden Fällen liegt das Θ -Lösungsmittel, in welchem weder eine Expansion noch eine Kontraktion des Polymerknäueles erfolgt. Die Polymerknäuele zeigen einen Trägheitsradius, der dem in der Schmelze entspricht /KIR75/ und unabhängig vom Lösungsmittel ist. In dem Fall spricht man von idealen oder ungestörten Knäuele dimensionen. Dieser Θ -Zustand wird in einem Lösungsmittel nur bei einer bestimmten Temperatur beobachtet, die als Θ -Temperatur bezeichnet wird.

Bezüglich der Konzentration lassen sich drei charakteristische Bereiche unterscheiden: der verdünnte, der halbverdünnte und der konzentrierte Konzentrationsbereich. Die Abgrenzung zwischen dem verdünnten und dem halbverdünnten Konzentrationsbereich wird durch eine charakteristische Konzentration des Gelösten c_2^* vorgenommen, die dadurch bestimmt ist, daß sich die Trägheitsradien der gelösten Moleküle tangieren. Die folgende Beschreibung beschränkt sich auf den verdünnten Konzentrationsbereich ($c_2 < c_2^*$), bei dem die Polymerknäuele als isolierte Partikel betrachtet werden können.

Für verdünnte Polymerlösungen ergibt sich die folgende Form der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$D(c) = D_0 [1 + k_D c + \dots], \quad (4.14)$$

wobei D_0 der Diffusionskoeffizient im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist:

$$D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D(c) = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{kT}{\zeta} = \frac{kT}{\zeta_0}. \quad (4.15)$$

Hierbei bezeichnet k die *Boltzmann*-Konstante und ζ den Reibungskoeffizienten. Zur theoretischen Beschreibung des Konzentrationskoeffizienten k_D existieren verschiedene Modelle. *Pyun* und *Fixman*/PYU64/ nehmen als Grundlage des von ihnen vorgeschlagenen Modells interpenetrable Kugeln. *Yamakawa* /YAM71/ verwendet ein Feder-Perlen-Modell mit einer Korrektur der Driftgeschwindigkeit und erhält für k_D die Beziehung:

$$k_D = 2A_2M_w - k_f - v_2, \quad (4.16)$$

mit A_2 dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten, M_w dem Gewichtsmittel der Molekularmasse, v_2 dem partiellen spezifischen Molvolumen des Polymeren und k_f ergibt sich als Entwicklungskoeffizient aus der Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Friktionskoeffizienten ζ

$$\zeta = \zeta_0 (1 + k_f c + \dots). \quad (4.17)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D resultiert somit einerseits aus der hydrodynamischen und andererseits aus der thermodynamischen Wechselwirkung. Das partielle spezifische Molvolumen v_2 kann meistens gegen das Produkt $2A_2M_w$ vernachlässigt werden und es ergibt sich folgende Form:

$$k_D = 2A_2M_w - k_f. \quad (4.18)$$

Zur Bestimmung von k_f existieren unterschiedliche Ansätze /PYU64, YAM62, IMA69/. Allen Ansätzen gemeinsam ist die Form

$$k_D = k_{f0} \left[\frac{N_A V_h}{M_w} \right], \quad (4.19)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist, V_h das hydrodynamische Volumen und k_{f0} eine Konstante zur Beschreibung des Ausmaßes der Knäuelinterpenetration ist. Das hydrodynamische Volumen hängt direkt mit dem hydrodynamischen Radius zusammen:

$$V_h = \frac{4\pi}{3} R_h^3 = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{kT}{6\pi\eta D_0} \right]^3, \quad (4.20)$$

mit η der Viskosität des Lösungsmittels. Der Faktor der Interpenetration k_{f0} wurde von *Pyun* und *Fixman*/PYU64/ für ihr Modell berechnet. Sie erhalten für ihr Modell die Werte

$$k_{f0} = 7,16 \text{ für ein gutes Lösungsmittel und} \quad (4.21)$$

$$k_{f0} = 2,23 \text{ für ein } \Theta\text{-Lösungsmittel.}$$

In einem guten Lösungsmittel ergibt sich auf Grund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten und den Lösungsmittelmolekülen ein Widerstand gegen die Durchdringung der einzelnen Segmente. Dieser Widerstand nimmt mit verbesserter Lösungsmittelqualität zu. Dies kann zu einem Verhalten von harten Kugeln führen/YAM71/ und drückt sich in einem großen k_{f0} Wert aus. Bei Verschlechterung der Lösungsmittelqualität wird die Repulsion immer geringer und die vormals harten Kugeln interpenetrieren immer weiter. Diese weichen Kugeln sind gekennzeichnet durch einen kleinen k_{f0} -Wert.

Von *Yamakawa* /YAM71/ wurde unter der Annahme der Irrflugstatistik für monodisperse Polymerketten die folgende Beziehung zwischen k_f und der Grenzviskosität $[\eta]$ hergeleitet:

$$k_f = 1,2 A_2 M + 0,2 [\eta]. \quad (4.22)$$

Die in der dynamischen Lichtstreuung gemessene intermediäre Streufunktion $S(q,t)$ (Gl.(4.9)) spiegelt das auf der Längenskala des inversen Streuvektors stattfindende dynamische Verhalten des untersuchten Systems wider, so daß sie nicht nur eine Funktion der Konzentration, sondern auch der Segmentverteilung des Polymeren ist. Bei einem vorgegebenen Streuvektor q und einer die Größe des Streuers charakterisierende Länge L , sind die Bereiche $qL < 1$ und $qL > 1$ zu unterscheiden. Im verdünnten Konzentrationsbereich ist L bei (statischen) Lichtstreuexperimenten mit dem Trägheitsradius R_g gleichzusetzen, wobei mit anderen Streumethoden lokalere Strukturen untersucht werden können.(vgl. Abb. 4.1)

Die geknäuelte Polymerkette bildet in diesem Fall die Streueinheit. Ist die Bedingung $qL < 1$ erfüllt, läßt sich das dynamische Verhalten des gesamten Polymerknäuels (Schwerpunktdiffusion) untersuchen.

Betrachtet man eine undurchdringliche Kugel des Radius R , die sich durch ein homogenes Medium bewegt, unter der Randbedingung, daß die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Kugel Null sei (*stick*-Bedingung), erhält man für den Friktionskoeffizienten ζ das Reibungsgesetz nach *Stokes*:

$$\zeta = 6\pi\eta R. \quad (4.23)$$

Der in verdünnten Polymerlösungen dominante Prozeß ist die translatorische Diffusion des Knäuels, so daß mittels der *Einstein-Stokes* Beziehung ein hydrodynamischer Radius für die Streueinheit bestimmt werden kann:

$$\lim_{c \rightarrow 0} D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}. \quad (4.24)$$

Kirkwood und *Riseman* /KIR48/ berechneten die hydrodynamischen Eigenschaften für ein Ensemble identischer Untereinheiten, welches sich durch ein Perlschnur-Modell verdeutli-

chen läßt. Es impliziert die Möglichkeit, ein durchspültes Makromolekül in Lösung zu diskutieren. Mit dem Friktionskoeffizienten der Untereinheit (Segment) ζ_S kann ein sehr übersichtlicher Ausdruck angegeben werden:

$$\zeta = \frac{N\zeta_S}{1 + \zeta_S / 6\pi\eta N \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-1}}, \quad (4.25)$$

wobei N die Anzahl der Untereinheiten, r_{ij} deren Abstände und η die Viskosität ist. In der theoretischen Beschreibung von Polymeren in Lösung wird der hydrodynamische Radius R_H als Funktion der Differenzvektoren r_{ij} der Segmente in folgender Weise eingeführt /CLO90/:

$$\frac{1}{R_H} = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.26)$$

Für ein gaussisches Knäuel kann nun der Friktionskoeffizient explizit berechnet werden /KIR54, CLO90/:

$$\frac{\zeta}{\eta R_H} = \sqrt{\frac{3}{2}} \pi \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(5/4)} = 5,202, \quad (4.27)$$

wohingegen *Zimm* /ZIM56/ aus einer Vermittlung hydrodynamischer Wechselwirkungen für ζ unter Θ -Bedingungen den folgenden Wert angibt, der sich von dem für ein gutes Lösungsmittel nicht groß unterscheidet /DOI89/:

$$\frac{\zeta}{\eta R_H} = \frac{3\sqrt{6}\pi^3}{8} = 5,115. \quad (4.28)$$

Mit Gl.(4.26) und der Definition des Trägheitsradius R_g nach:

$$R_g = \langle S^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \langle r_{ij}^2 \rangle \quad (4.29)$$

kann das dimensionslose Radienverhältnis r definiert werden:

$$r = \frac{R_g}{R_H}. \quad (4.30)$$

Das Verhältnis r wird hauptsächlich durch die Qualität des Lösungsmittels bestimmt und ist unabhängig von der Kettenlänge des Polymeren /SCH81/.

Unter Zuhilfenahme von Skalierungsverhalten /FLO69/ können die abgeleiteten Beziehungen durch folgende Relationen dargestellt werden:

$$D \propto \frac{kT}{\eta R} \propto M^{-\nu}, \quad (4.31)$$

wobei für gute Lösungsmittel $\nu=3/5$ und für Θ -Lösungsmittel $\nu=0,5$ gefunden wird /STR97/. (Aus der Renormalisierungs-Gruppentheorie ergibt sich ein Wert von $0,588/GUI77/$ für ein gutes Lösungsmittel)

4.2 Auswertung von dynamischen Lichtstreuendaten

Eine Größe A , die einen zeitlichen Verlauf zeigt, wird dynamische Größe genannt. Ist die betrachtete Größe nur von der Zeit abhängig, so kann der zeitliche Mittelwert $\langle A \rangle_t$ durch Integration von t_0 bis t_0+T erhalten werden. Ist A eine Zustandsgröße, unterliegt sie im thermodynamischen Gleichgewicht nur noch Fluktuationen um ihren Mittelwert $\langle A \rangle_t$, weshalb der zeitliche Mittelwert $\langle A \rangle_t$ von der Anfangszeit t_0 unabhängig wird, wenn T groß gegen die Fluktuationsperiode /VER81, SCH89/ ist.

$$\langle A \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt. \quad (4.32)$$

Der zeitlichen Verlauf dieser Fluktuationen kann mit der Zeitautokorrelationsfunktion $G(\tau)$ erfaßt werden, die folgendermaßen definiert ist:

$$G(\tau) = \langle A(0)A(\tau) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t+\tau)A(t) dt. \quad (4.33)$$

Die Autokorrelationsfunktion ist die Faltungsfunktion einer Größe mit sich selbst. Speziell ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\tau = 0 : \langle A(0)A(\tau) \rangle_t = \langle A(0)^2 \rangle_t = \langle A^2 \rangle_t \quad (4.34)$$

und

$$\tau \rightarrow \infty : \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle_t = \langle A \rangle_t^2. \quad (4.35)$$

Die Autokorrelationsfunktion ist eine von $\langle A^2 \rangle_t$ auf $\langle A \rangle_t^2$ monoton fallende Funktion, die durch die Korrelationszeit τ_c charakterisiert wird. In Abbildung 4.2 ist eine typische Autokorrelationsfunktion dargestellt. Im oberen Diagramm ist sie linear gegen die Zeit aufgetragen, im unteren gegen die logarithmisch skalierte Zeit.

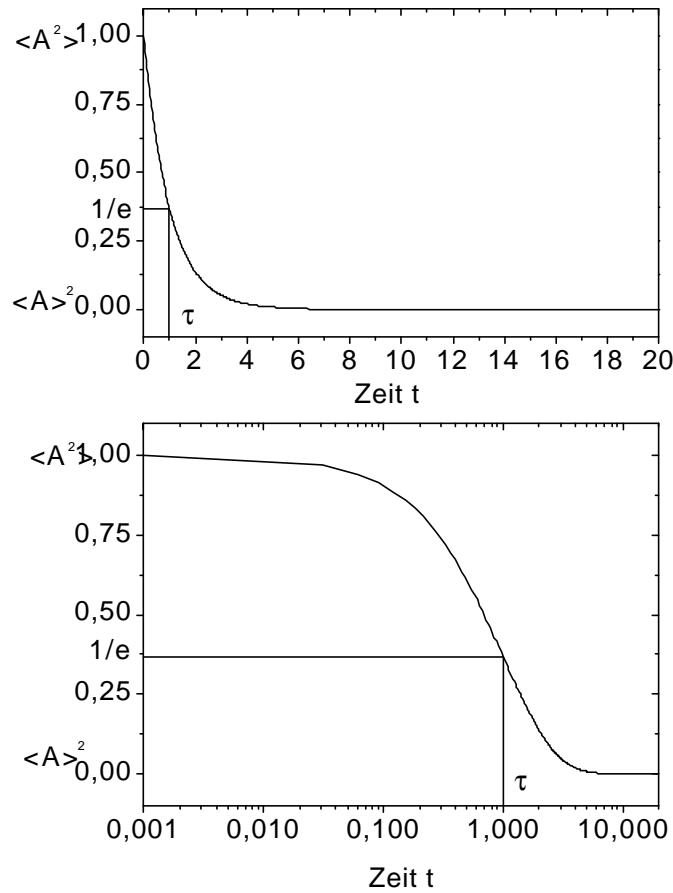


Abbildung 4.2: Typische Zeitaufkorrelationsfunktion einer Größe $A(t)$. Die obige Darstellung zeigt den Verlauf linear gegen die Zeit, die untere logarithmisch gegen die Zeit.

Die Zeitaufkorrelationsfunktion folgt sehr häufig einer exponentiellen Funktion der Form:

$$G(\tau) = \langle A(0)A(\tau) \rangle_t = \langle A \rangle_t^2 + (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) \cdot \exp\left\{-\frac{\tau}{\tau_r}\right\}. \quad (4.36)$$

Interessant ist oft nur die Abweichung $\delta A(t)$ vom Mittelwert $\langle A \rangle_t$:

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle_t. \quad (4.37)$$

Die Autokorrelationsfunktion der Schwankung steht mit der Größe selbst in Beziehung:

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle_t = \langle A(0)A(\tau) \rangle_t - \langle A \rangle_t^2. \quad (4.38)$$

Daraus folgt mit Gl.(4.34) und Gl.(4.35):

$$\langle \delta A^2 \rangle_t = \langle A^2 \rangle_t - \langle A \rangle_t^2. \quad (4.39)$$

Für nicht exponentiell fallende Funktionen ist die Korrelationszeit τ_c durch den Schwerpunkt der Korrelationsfunktion gegeben:

$$\tau_c = \int_0^\infty \frac{G(\tau) - \langle A \rangle_t^2}{\langle A^2 \rangle_t - \langle A \rangle_t^2} d\tau. \quad (4.40)$$

Die Fluktuation einheitlicher Partikel führt nach Gl.(4.8) zu einer einfach exponentiellen Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$.

$$g^{(1)}(t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}. \quad (4.41)$$

Gemessen wird jedoch die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$. Mit Hilfe der *Siegert-Relation* /HAA95/ kann jedoch aus der Intensitätsautokorrelationsfunktion die Feldautokorrelationsfunktion berechnet werden:

$$g^{(2)}(t) = 1 + a |g^{(1)}(t)|^2 \quad (4.42)$$

Hierbei ist a eine Konstante, die durch die experimentelle Kohärenz bedingt wird. Die Zeitkonstante τ dieser Funktion (Gl. (4.41)) hängt für verdünnte Lösungen direkt mit dem Diffusionskoeffizienten zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2. \quad (4.43)$$

Synthetische Polymere zeigen in den meisten Fällen eine Molekulargewichtsverteilung, so daß die korrespondierende Autokorrelationsfunktion nicht mehr einfach exponentiellen Verlauf zeigt, sondern als Summe oder Verteilung von Exponentialfunktionen zu verstehen ist. Die Autokorrelationsfunktion kann dann als Laplace-Transformierte einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $g_D(\ln\tau)$ aufgefaßt werden:

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty g_D(\ln\tau) \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} d \ln \tau. \quad (4.44)$$

Die inverse Laplace-Transformation zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $g_D(\ln\tau)$, häufig auch Verteilungsfunktion genannt, wird numerisch durch den *Contin*-Algorithmus /PRO82/ oder ähnliche Verfahren durchgeführt /ALB94, SCH94/. Der Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\langle \ln\tau \rangle$ ist gegeben durch:

$$\langle \ln\tau \rangle = \int_0^\infty \ln\tau g_D(\ln\tau) d \ln \tau. \quad (4.45)$$

Nach /BUR94/ kann der lineare Mittelwert $\langle \tau \rangle$ aus dem Logarithmischen nach $\langle \ln \tau \rangle \cong \ln \langle \tau \rangle$ berechnet werden. Dieses Auswerteverfahren erfordert einen recht hohen Rechenaufwand, der bei den hier relevanten Fragestellungen zu keinen neuen Erkenntnissen führt und daher nicht angewandt wurde.

Alternativ können die Meßdaten durch die Anpassung einer Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion, *stretched-exponential function*) ausgewertet werden /KOH47,WIL70/:

$$g^{(1)}(t) = A \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\}, \quad (4.46)$$

wobei die Größe A mit der experimentellen Kohärenz in Verbindung steht und der Breitenparameter β sowie die Korrelationszeit τ als Anpassungsgrößen zu verstehen sind. Der Schwerpunkt dieser Funktion $\langle \tau \rangle$ kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \tau, \quad (4.47)$$

wobei Γ die Gammafunktion ist. Eine weitere Möglichkeit der Auswertung besteht in der Kumulantenanalyse /BRO93/:

$$\ln(g^{(1)}(t)) = -\Gamma t + \frac{\mu}{2} \Gamma^2 t^2 - \dots, \quad (4.48)$$

wobei die Relaxationsrate Γ der reziproken Korrelationszeit τ entspricht, μ der Kumulant ist und mit der Dispersität in Verbindung steht.

4.3 Die Hochdrucklichtstreuapparatur

Die ersten Lichtstreuexperimente unter Druck wurden in den späten 60er Jahren statisch durchgeführt /CLA69, LEC71/. Die Messung wurden bei festen Streuwinkeln aber verschiedenen Wellenlängen durchgeführt, so daß Zellen mit nur drei Fenstern verwendet werden konnten, um komplette Zimm-Diagramme zu erhalten. Erste dynamische Lichtstremessungen wurden in der Frequenzdomäne unter Druck erst wesentlich später durchgeführt /CLA76/.

4.3.1 Der Meßaufbau

Dynamische Lichtstreuexperimente erfordern die Verwendung von kohärenten Lichtquellen, wozu beispielsweise Laser gehören. Der zur Verfügung stehende Laser emittiert im Sichtba-

ren nur bei einer Wellenlänge von 532nm. Die Variation des Streuvektors kann dann nur durch die Detektion unter verschiedenen Winkeln erfolgen. Dies wird durch übliche Lichtstreuenaufbauten ausgenutzt. Für Hochdruckzwecke wurde daher eine konventionelle Lichtstreuapparatur aufgebaut, die in Abbildung 4.3 dargestellt ist, und eine neuartige Meßzelle entwickelt.

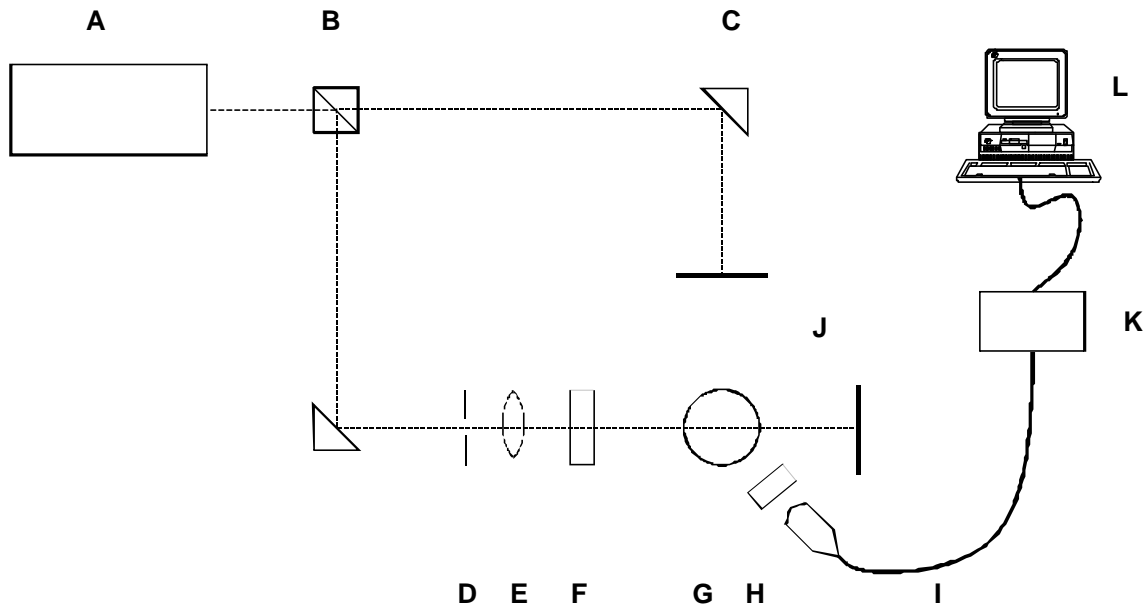


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Lichtstreuenaufbaus. A: Laser, B: Strahlteiler, C: Prisma, D: Lochblende, E: Linse, F: Polarisator, G: Meßzelle, H: Analysator, I: Monomodentlichtleiter, J: Strahlstop, K: Detektor, L: Korrelator und Computer.

Ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit maximaler Leistung von 400 mW wurde bei einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Mittels Strahlteiler wurde ein Teil des Laserlichts für die Justage der Lichtstreuozelle genutzt. Der andere Teil wurde mit einem Prisma umgelenkt und mit entsprechenden optischen Komponenten in die Zelle fokussiert. Das gestreute Licht wurde nach einem weiteren Polarisator (Analysator) in einen Monomodentlichtleiter gekoppelt und mit einem *Singlephoton*-Detektor (SO-SIPD, ALV, Langen) detektiert. Das Signal des Detektors wurde mit dem Korrelator (ALV-5000/e, ALV, Langen) autokorreliert und am Rechner ausgewertet.

Die Hochdrucklichtstreuozelle, die im nächsten Abschnitt beschrieben ist, stand auf einem dafür gebauten Halter im Zentrum eines manuellen Goniometers, auf dessen Arm die optischen Komponenten montiert waren, so daß das gestreute Licht unter verschiedenen Winkeln untersucht werden konnte. Durch vier Gewindestangen war die Justage der Zelle in z-Richtung (senkrecht zur Tischebene) gegeben. Das komplette Goniometer selbst konnte zwar

in der x- und y- Richtung eingerichtet werden, eine Positionierung der Zelle in das Drehzentrum des Goniometers war jedoch nicht möglich. Justiert wurde jeweils auf den Rückreflex des Fensters bezüglich des Primärstrahls und des Referenzstrahls. Beim Aufbau der Apparatur zeigte sich, daß Prismen zur Umlenkung des Justagestrahls (Abbildung 4.3) sich besser eignen als Spiegel, da Prismen einen Rückreflex erzeugen.

4.3.2 Die Hochdrucklichtstreuzele

Die Entwicklung von geeigneten Hochdrucklichtstreuzele wird von einigen Forschungsgruppen durchgeführt. Sehr komplexe Apparaturen wurden beispielsweise von *Chu et al.* publiziert /ZHO98/. *Hashimoto et al.* /KOJ95/ haben eine Zelle speziell für den Kleinwinkelbereich veröffentlicht. *Blitz et al.* /BLI88/ entwickelten eine runde Hochdrucklichtstreuzele, in der Saphir als Fenstermaterial eingesetzt wird, der anisotrop und spannungsdoppelbrechend ist, so daß diese nicht das Potential für statische Lichtstreuemessungen besitzt.

Die Detektion unter verschiedenen Streuvektoren spielt nicht nur für die statische Lichtstreuung eine entscheidende Rolle, sondern auch bei der dynamischen Lichtstreuung, da die reziproke Zeitkonstante τ proportional dem Streuvektor q ist:

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2, \quad (4.49)$$

wobei D der translatorische Diffusionskoeffizient (engl. *Mutual diffusion coefficient*) ist. Zeitkonstanten τ kleiner als $1 \mu\text{s}$ können mit der Photonenkorrelationsspektroskopie ohne zusätzliche elektronische Zusatzgeräte, wie der sogenannten *fast option* (ALV, Langen), nicht bestimmt werden. An Hand von Gl.(4.49) wird deutlich, daß es jedoch möglich ist, durch die Variation des Streuvektors die Zeitkonstante für sehr schnelle Diffusionsprozesse der Photonenkorrelationsspektroskopie zugänglich zu machen.

Die Hochdrucklichtstreuzele wurde selbst konstruiert und zunächst ein Prototyp in der feinmechanischen Werkstatt im Hause gebaut. Die Zelle hatte jedoch den Nachteil, daß die Ventile außerhalb des geheizten Mantels lagen und somit Temperaturgradienten verursachten, die sich während der Messung durch Schlierenbildung negativ bemerkbar machten. Eine optimierte Konstruktion wurde bei der Firma High-Pressure Technology, Frankfurt in Auftrag gegeben.

Die im folgendenen dargestellte neue Zelle ermöglicht die Messung unter verschiedenen Winkeln, und ist auf Grund ihrer kleinen Abmessungen flexibel auch an konventionellen Lichtstreaufbauten verwendbar. Das Kernstück der Zelle ist ein zylindrisches Fenster aus isotropem Quarz, so daß polarisierte, statische und dynamische Lichtstreuemessungen durch-

föhrbar sind. Die Konstruktion ist der von *Blitz et al.* /BLI88/ publizierte ähnlich, die Verwendung von Quarz als Fenstermaterial statt des Saphirs bedingt eine andere Dichttechnik und damit eine neuartige Konstruktion, da Quarz eine wesentlich geringere Druckfestigkeit als Saphir besitzt. In Abbildung 4.4 ist der Querschnitt der eigenen Zelle gezeigt.

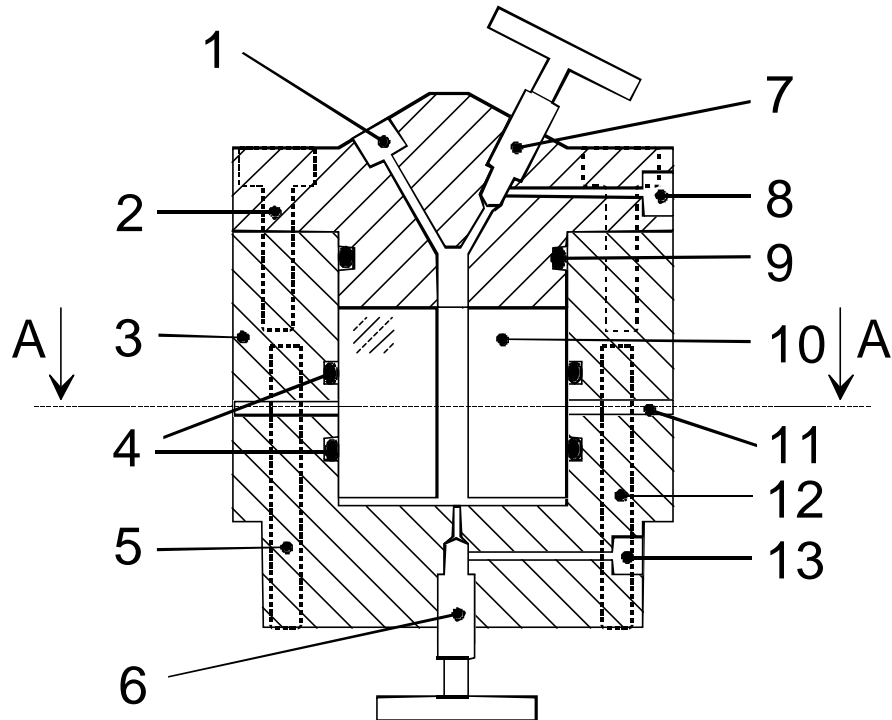


Abbildung 4.4: Querschnitt durch die Lichtstreuizelle. 1: G^{1/4}-Anschluß für das Manometer, 2: Schrauben, 3: Edelmantel, 4: O-Ringdichtung, 5: Heizpatrone, 6: Auslaßventil, 7: Einlaßventil, 8: Einlaßanschluß, 9: O-Ringdichtung, 10: Quarzfenster, 11: Bohrung für einfallendes und gestreutes Licht, 12: Heizpatrone, 13: Auslaßanschluß

Die Zelle wurde für Drücke bis 100 MPa bei 100°C ausgelegt, wobei sie nur bis 60 MPa verwendet wird. Die Bohrungen durch den Edelmantel (Material: 1.4701) legen die Winkel, unter denen das gestreute Licht detektiert werden kann, fest und sind in der Schnittdarstellung durch die A-A-Ebene in Abbildung 4.5 dargestellt.

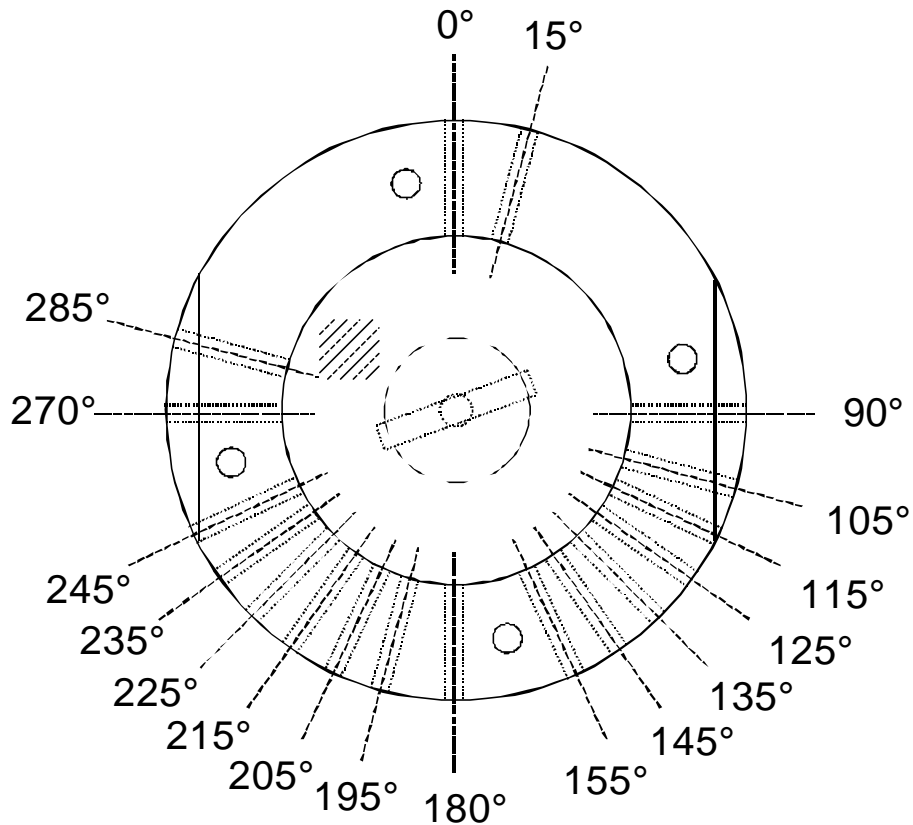


Abbildung 4.5: Schnitt durch die A-A-Ebene der Zelle mit entsprechenden Bohrungen durch den Edelstahlmantel.

Die Zelle kann durch die beide Ventile im *stop-flow* verwendet werden, so daß sie nicht für jede Probe demontiert und damit neu justiert werden muß. Die Dichtflächen liegen alle innerhalb der Zelle, wodurch vermieden wird, daß durch Temperaturunterschiede Fluktuationen entstehen, welche die Ergebnisse beeinträchtigen würden. Als Material für die O-Ringe eignet sich neben Acrylnitril-Butylelastomer der Shorehärte 90° (NBR90) auch Ethylen-Propylen-Kautschuk der Shorehärte 80° (EPDM80) mit Leckraten 0,2 MPa/h.

4.4 Lichtstreuexperimente in überkritischem Kohlendioxid

Abbildung 4.6 zeigt für den verdünnten Konzentrationbereich den typischen Verlauf einer Intensitätsautokorrelationsfunktion am Beispiel PDMS113 in überkritischem Kohlendioxid bei 40 MPa und 316 K sowie einer Konzentration von 1g/l. An die experimentellen Daten wird eine *Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion* (KWW-Funktion) nach

$$g^{(2)}(t) - 1 = A \left(\exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \right)^2 \quad (4.50)$$

angepaßt, wobei A ein Parameter ist, der durch die experimentelle Kohärenz bedingt ist, τ die Korrelationszeit, und β der sogenannte Breitenparameter ist, der mit der Polydispersität der Probe in Verbindung steht.

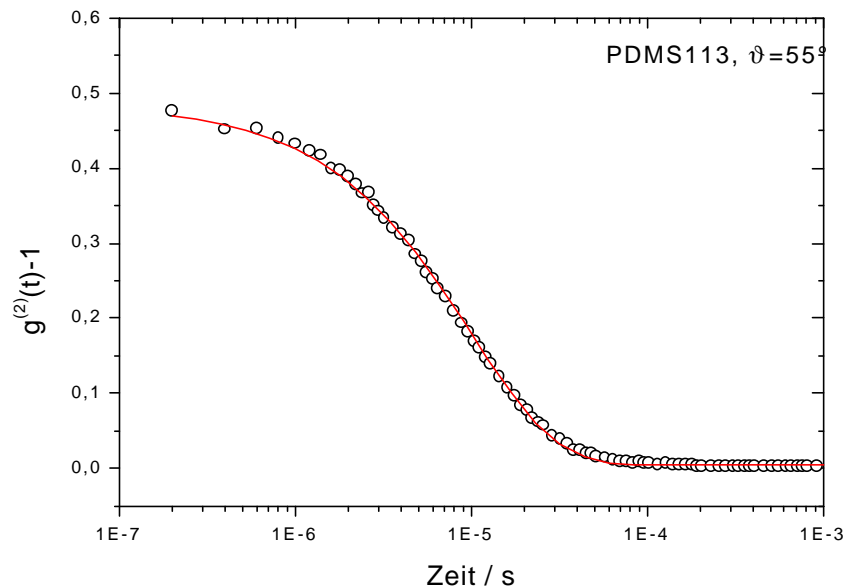


Abbildung 4.6: *Typische Intensitätsautokorrelationsfunktion von PDMS113 in überkritischem Kohlendioxid bei 40 MPa und 316 K und einer Konzentration von 1g/l. Die Messung wurde unter einem Streuwinkel von 55° durchgeführt. Eingezeichnet ist die angepaßte KWW-Funktion mit $\tau = 1,55 \times 10^{-5}$ s, $\beta = 0,812$.*

Alle im verdünnten Konzentrationsbereich gemessenen Korrelationsfunktionen, die an Polymeren bestimmt wurden, die eine sehr einheitliche Masse besitzen, können mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden (Gl. (4.50) mit $\beta = 1$). Zeigen die Polymere eine Verteilung in ihrem Molekulargewicht, so ändert sich die Form der Korrelationsfunktion. Dies wird mit der KWW-Funktion erfaßt und drückt sich durch einen kleineren Breitenparameter β aus (Gl.(4.50)).

Aus der Korrelationszeit τ und dem Streuvektor q kann der Diffusionskoeffizient D des Polymeren in Lösung durch lineare Regression bestimmt werden:

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2. \quad (4.51)$$

Nach Gl. (4.14) zeigt der Diffusionskoeffizient eine Konzentrationsabhängigkeit. In Abbildung 4.7 ist dies anhand einer Messung von PMMA in THF im verdünnten Konzentrationsbereich gezeigt /GIE94/. Es wird deutlich, daß bei sehr kleinen Konzentrationen (ca. $c \leq 1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) der Einfluß des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten (Gl.(4.16) und Gl. (4.18)) auf den Diffusionskoeffizienten in guter Näherung vernachlässigt werden kann, da er innerhalb des Fehler der Methode liegt.

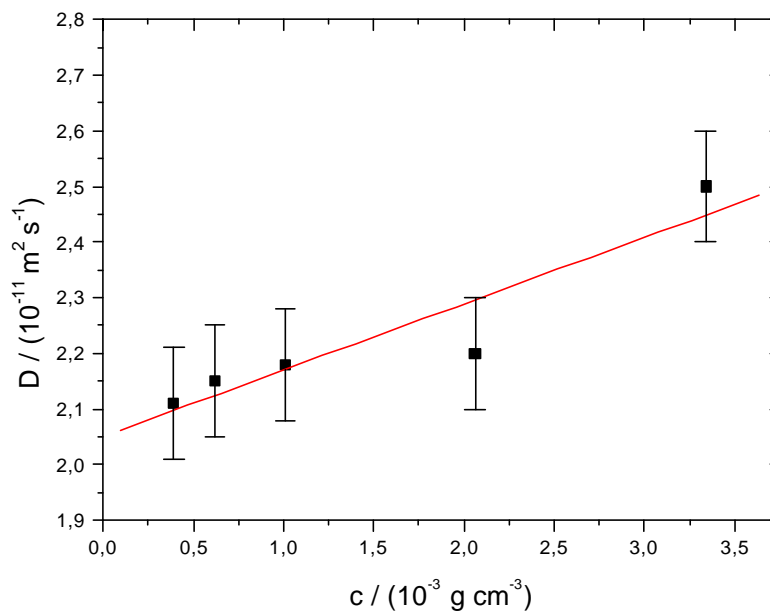


Abbildung 4.7: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für verdünnte PMMA/THF-Lösungen. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade nach Gl.(4.14) mit einer Steigung von $k_D / (10^{-5} \text{ g}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 0,119$ /GIE94/.

Die Messung der Korrelationsfunktionen an Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid unter verschiedenen Streuwinkeln führt zu identischen Funktionen, die jedoch mit kleiner werdendem Winkel zu längeren Zeiten hin verschoben sind. Die Auftragung von τ^{-1} gegen q^2 ergibt den Diffusionskoeffizienten als Steigung der Geraden. Die Kurven bei Winkeln größer als 90° liegen bei so kleinen Zeiten, daß die Kurve nicht mehr annähernd vollständig gemessen und somit nur mit weiteren Annahmen ausgewertet werden kann. Die Anpassung von Kohlrausch-Williams-Watts-Funktionen an die gemessenen Daten ergibt einen Breitenparameter von ca. 0,8, d.h. die Abweichung von einem einfach exponentiellen Abfall,

wie man es für monodisperse Polymere erwarten würde, wird durch die Polydispersität des Polydimethylsiloxans verursacht. In Abbildung 4.8 sind die normalisierten Feldautokorrelationsfunktion bei Streuwinkeln zwischen 35° und 90° dargestellt. Im eingebetteten Diagramm ist die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau \rangle$ reziprok gegen das Quadrat des Streuvektors aufgetragen.

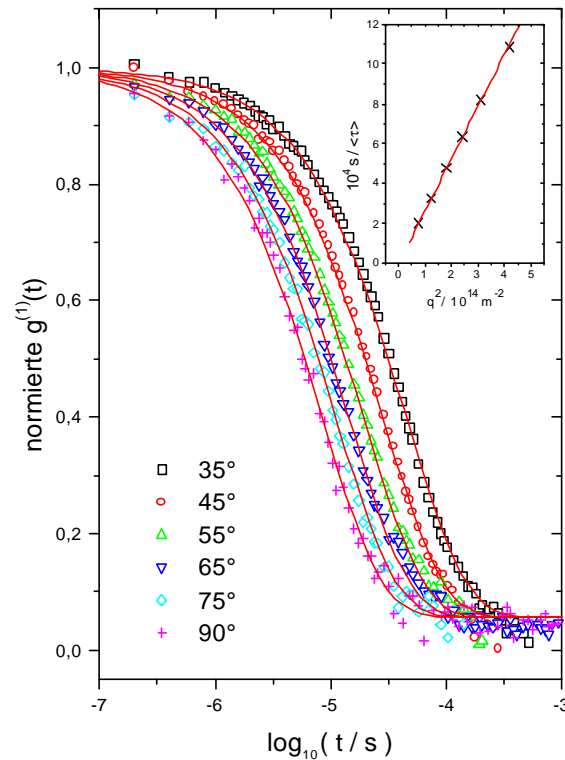


Abbildung 4.8: Normierte Feldautokorrelationsfunktionen von Polydimethylsiloxan in $sc\text{-CO}_2$ bei 40,3 MPa und 316 K. Die durchgezogenen Linien sind an die Daten angepaßte KWW-Funktionen. Das eingebettete Diagramm zeigt die reziproke Korrelationszeit $\frac{1}{\langle \tau \rangle}$ gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 . Zusätzlich ist eine lineare Regressionsgerade nach Gl. (4.51) mit $D / \text{m}^2\text{s}^{-1} = 2,6 \times 10^{-10}$ eingetragen.

Der lineare Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate $\Gamma=1/\tau$ und dem Streuvektor q Gl.(4.51) wird für Diffusionsprozesse erwartet. In Abbildung 4.8 ist zu sehen, daß der Diffusionskoeffizient bereits aus den Messungen bei kleineren Winkeln vollständig bestimmt ist, so daß auf die Auswertung der großen Winkel, die nur durch Annahmen erfolgen kann, verzichtet wurde. Die Steigung der Geraden erlaubt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zu $2,6 \times 10^{-10} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$.

Aus dem Diffusionskoeffizient unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit des Gelösten kann mittels der *Stokes-Einstein*-Beziehung der hydrodynamische Radius R_H bestimmt werden. Es ergibt sich für das verwendete Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid bei 40,3 MPa und 316 K ein hydrodynamischer Radius von $R_H = 8,1$ nm.

Die hydrodynamischen Eigenschaften der vorliegenden Polydimethylsiloxanprobe wurden bis zum maximalen Betriebsdruck der Zelle von 40 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in tabellarischer Form im Anhang zu finden und graphisch in Abbildung 4.9 dargestellt. Die hydrodynamischen Radien liegen, von einem Ausreißer abgesehen, zwischen 7 und 10 nm, die mit steigender Temperatur zunehmen. Der Diffusionskoeffizient zeigt nach *Einstein* und *Stokes* inverses Verhalten.

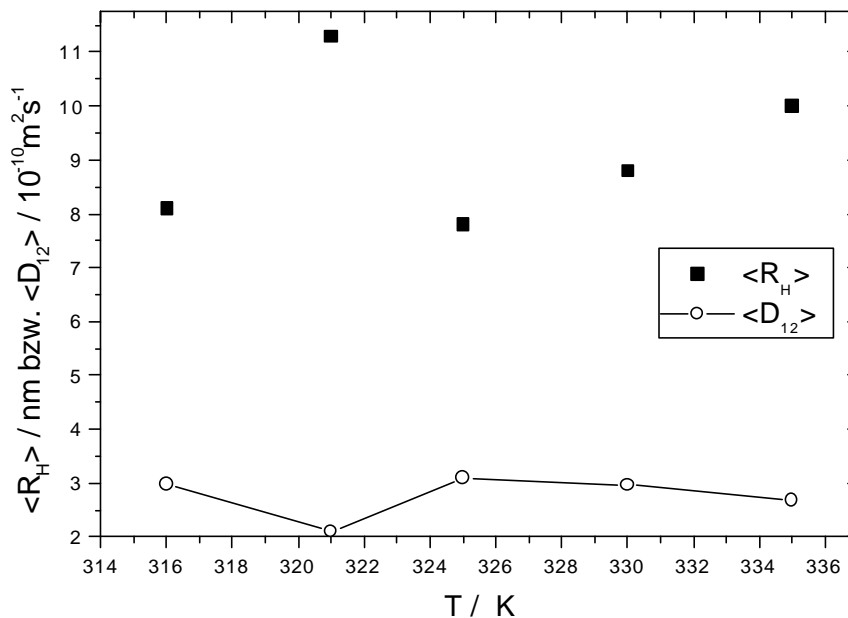


Abbildung 4.9: Darstellung des hydrodynamischen Radius und des Diffusionskoeffizienten von Polydimethylsiloxan bei unterschiedlichen Drücken in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im folgenden Teil werden die Ergebnisse diskutiert und damit wird auch auf die Frage eingegangen, inwieweit der hydrodynamische Radius, der bei 321K bestimmt wurde, durch andere Faktoren beeinflusst ist.

4.5 Diskussion der Lichtstremessungen an PDMS in $sc\text{-CO}_2$

Mit der neuen Hochdrucklichtstreuzele wurden dynamische Lichtstremessungen von Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Streuwinkel bei verschiedenen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Die Korrelationsfunktionen können jeweils mit einer einzigen Abklingfunktion beschrieben werden, die auf die translatorische Diffusion des gelösten Polydimethylsiloxans zurückgeführt werden kann. Der Einfluß von Temperaturschwankungen bzw. von Druckverlusten führt insbesondere bei überkritischen Fluiden zu Dichteschwankungen, die sich in einem zweiten Abfall in der Korrelationsfunktion bemerkbar machen können. Dies konnte nicht beobachtet werden, so daß die Temperatur- und Druckstabilität der Zelle für Lichtstremessungen ausreichend ist.

Für solche Untersuchungen eignet sich Polydimethylsiloxan besonders, da es in überkritischem Kohlendioxid auch bei höheren Molekulargewichten löslich ist, es durch anionische Polymerisation sehr engverteilt darstellbar ist und in konventionellen Lösungsmitteln bereits charakterisiert ist, so daß die Meßwerte an Hand von Skalierungsgesetzen diskutiert werden können. /CHA73, HAU62/

Die Diffusionskoeffizienten und hydrodynamischen Radien von Polydimethylsiloxan eines Molekulargewichts von 113000 g/mol wurden in überkritischem Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bis ca. 40 MPa bestimmt. Wegen der geringen Viskosität überkritischer Fluide sind die Zeitkonstanten der entsprechenden Korrelationsfunktionen sehr klein, so daß zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten die Abhängigkeit vom Streuwinkel ausgenutzt werden mußte, um eine Auswertung ohne Annahmen über die Korrelation durchzuführen. Die Messungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen ergeben hydrodynamische Radien für das verwendete Polydimethylsiloxan in der Größenordnung von 8 nm, die bis auf eine Ausnahme bei 321K zwar eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck zeigen, die jedoch im Rahmen experimenteller Fehler liegen und deshalb kaum als systematisch interpretiert werden können.(Abbildung 4.9)

Der Diffusionskoeffizient von Polydimethylsiloxan bei 321K und 31,6 MPa ist deutlich kleiner, folglich ist der hydrodynamische Radius deutlich größer als erwartet und wird deshalb näher diskutiert (Abbildung 4.9). In Abbildung 4.10 sind die Trübungsdrücke von vier Molekulargewichten von Polydimethylsiloxan in Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Trübungskurven zeigen einen charakteristischen Verlauf der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Trübungsdrücke bei kleinen Temperaturen sehr groß sind, dann mit

zunehmender Temperatur zunächst abnehmen, ein Minimum durchlaufen, und dann wieder schwach ansteigen. Diese Trübungskurven zeigen eine Molekulargewichtsabhängigkeit derart, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Kurven unter Beibehaltung ihrer Form zu höheren Drücken und Temperaturen verschoben sind.

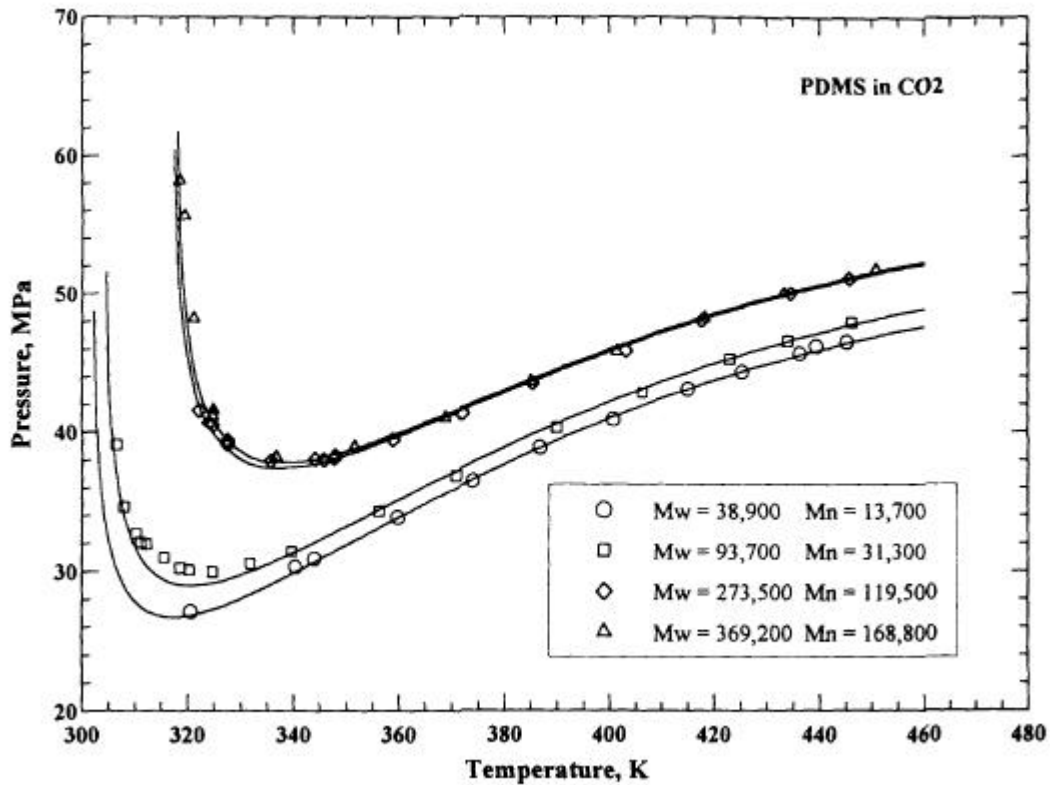


Abbildung 4.10: Trübungsdrücke von vier Polydimethylsiloxanen mit verschiedenen Molekulargewichten in Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur nach Xiong und Kiran. Die durchgezogenen Linien wurden mit einer Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe an die Daten angepaßt /XIO95/.

Interpoliert man zwischen den Kurven für die angegebenen Molekulargewichte auf das hier verwendete von 113000 g/mol, wird deutlich, daß die Bedingungen der Lichtstreuung bei 321K sehr nahe an dieser Trübungskurve liegen, so daß es nicht auszuschließen ist, daß diese Messung bereits im Bereich der Phasentrennung oder von kritischen Fluktuationen (*critical slowing down*) beeinflusst wurde.

Es wird deutlich, daß niedermolekulare Polydimethylsiloxane in überkritischem Kohlendioxid bereits bei niedrigeren Temperaturen und kleineren Drücken als hochmolekulare, homogene Lösungen in Kohlendioxid ausbilden. Der Θ -Punkt kann dem Phasendiagramm durch

Extrapolation der kritischen Trübungspunkte zu unendlichem Molekulargewicht entnommen werden /DOI89, CLO90/. Im vorliegenden Fall ist dies leider explizit nicht möglich, da die Trübungskurven nur bei einer Konzentration von 5 Gew.-% durchgeführt wurden /KON00a/. Jedoch kann vermutet werden, daß Θ -Bedingungen für Polydimethylsiloxan in Kohlendioxid erst bei recht extremen Bedingungen erreicht werden.

Der Zusammenhang von Reibungsgröße und entsprechendem hydrodynamischen Radius R_H mit den Knäueldimensionen, ausgedrückt durch den Trägheitsradius R_g , wurde im theoretischen Teil erarbeitet. Es wurde gezeigt, daß es sinnvoll ist, das Verhältnis der beiden Radien r zu untersuchen:

$$r = \frac{R_g}{R_H}. \quad (4.52)$$

Theoretisch wurde für ein Gauss-Knäuel von *Kirkwood* und *Riseman* /KIR48/ ein Wert von $r = 1,479$ und von *Zimm* zu $1,504$ vorhergesagt. Dies führt zu der häufig zitierten Beziehung, daß der Trägheitsradius 1,5 mal so groß ist wie der hydrodynamische Radius /STR97/. Experimentell wurde im Θ -Zustand für Polymethylmethacrylat (PMMA) ein Wert von $r = 1,16$ /TER80/ und für Polystyrol $r = 1,27$ /SCH81/ gefunden. Nach Simulationsrechnungen wurde r zu $1,28$ für den ungestörten Zustand bestimmt /ZIM80/.

Dies bedeutet explizit, daß der hydrodynamische Radius wie der Trägheitsradius einem Skalierungsgesetz bezüglich der Molekulargewichtsabhängigkeit folgt,

$$R_g \propto R_H \propto M_w^v \quad (4.53)$$

jedoch auch, daß materialspezifische Proportionalitätskonstanten gefunden werden /SCH81, GIE94/.

Die Knäueldimensionen im Θ -Zustand sollten vom Lösungsmittel unabhängig sein, so daß dies einen Referenzzustand darstellt, der sich anbietet, die eigenen Messungen zu diskutieren. Nach *Haug et al.* /HAU62/ wird folgende Molekulargewichtsbeziehung für den Trägheitsradius von Polydimethylsiloxan im Θ -Zustand gefunden:

$$R_{G,\Theta} = 0,027\sqrt{M_w}. \quad (4.54)$$

Hiernach ergibt sich für das hier verwendete Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 113000 g/mol ein Trägheitsradius im Θ -Zustand von $R_{G,\Theta} = 9,1$ nm. Nach *Horita et al.* /HOR95/ gilt für den hydrodynamischen Radius R_H des Polymeren im Θ -Zustand folgende Molekulargewichtsbeziehung:

$$R_{H,\Theta} = 0,0218\sqrt{M_w}, \quad (4.55)$$

so daß sich für das verwendete Molekulargewicht von 113800 g/mol im Θ -Zustand ein hydrodynamischer Radius von 7,3 nm ergibt. Die in dieser Arbeit in überkritischem Kohlendioxid gemessenen hydrodynamischen Radien von Polydimethylsiloxan sind daher nur etwa 10% größer als man es für den Θ -Zustand erwarten würde.

Die bisherigen Betrachtungen haben den Einfluß der Polydispersität auf die Meßgrößen nicht eingeschlossen. Mittels dynamischer Lichtstreuung werden die sogenannten 'z-Mittelwerte' (Zentrifugenmittelwerte) des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$ und des hydrodynamischen Radius $\langle R_H \rangle_z$ bestimmt /SCH81/. Setzt man daher in das Skalierungsgesetz Gl.(4.53) experimentell bestimmte Radien ein, so verbindet man zwei unterschiedliche Mittelwerte miteinander, die streng genommen spezifische Größen der Probe sind. Dies führt dazu, daß der mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmte hydrodynamische Radius von polydispersen Polymeren ($M_w/M_n > 1$) immer größer ist, als dies durch das Skalierungsgesetz vorhergesagt wird /KON00/. Mittels gelpermeationschromatographischen Messungen wurde die Polydispersität des verwendeten Polydimethylsiloxan zu $M_w/M_n = 1,21$ bestimmt, so daß die Polydispersität der Probe die Differenz von 10% zwischen den eigenen Meßwerten und denen, die mit den Skalierungsgesetzen errechnet wurden, bedingen kann.

Erst kürzlich veröffentlichte Neutronenstreuxperimente /WIG99, MEL99/ an Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid zeigen, daß der Trägheitsradius von PDMS sich unabhängig von Druck und Temperatur unterhalb eines bestimmten Wertepaares von Druck und Temperatur nicht ändert. Das entsprechende Paar, ab dem der Trägheitsradius zunimmt, wird mit Θ -Bedingungen, bei $p_\Theta = 56,5$ MPa und $T_\Theta = 338$ K identifiziert und der korrespondierende Radius mit $R_{G,\Theta}$ deklariert. Polydimethylsiloxan zeigt also in Kohlendioxid keine kleineren Knäueldimensionen als es den Θ -Bedingungen entspricht. Dies ist zum einen ein verwunderlicher Befund, da dies bedeutet, daß PDMS in sc-CO₂ keinen Übergang zu einem Globul zeigt (*coil-to-globul-transition*), zum anderen aber auch, daß erst oberhalb der angegebenen Bedingungen der zweite osmotische Virialkoeffizient positiv werden kann. Dieser Punkt wird bei der Diskussion stabiler Dispersionen in überkritischem Kohlendioxid eine entscheidende Rolle spielen.

Die Messungen von *Melnichenko et al.* /MEL99/ stehen bei vergleichbaren Bedingungen in guter Übereinstimmung zu den eigenen Messungen. Es mußte auf Lichtstremessungen in der eigenen Lichtstreuzeile unter Θ -Bedingungen verzichtet werden, da diese Bedingungen bereits im Grenzbereich unserer experimentellen Möglichkeiten liegen. Auch international gibt

es kaum Möglichkeiten unter diesen Bedingungen Lichtstreuexperimente durchzuführen /ZHO98, KOJ95/.

Abschließend kann resumiert werden, daß sich unter Verwendung von Molekulargewichtsbeziehungen für das Verhältnis von Trägheitsradius zu hydrodynamischem Radius nach /HAU62/ und /HOR95/ ein Wert von $r = 1,24$ ergibt und dies dem Wert entspricht, der nach Simulationsergebnissen von Zimm /ZIM80/ zu erwarten sind. Bei Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Daten für den hydrodynamischen Radius ergibt sich ein Radienverhältnis von $r = 1,02$. Dies ist ein relativ geringer Wert, der wahrscheinlich durch die Polydispersität der Probe bedingt ist und deshalb im Rahmen der Fehler, die durch die Beziehungen für die Elementargrößen (z.B. der Viskosität) genutzt werden mußten, ein sehr gutes Ergebnis liefert.

Die experimentelle Untersuchung von Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid hat dazu geführt, das thermodynamische Verhalten von diesem Polymeren mit theoretischen Relationen zu diskutieren. Anhand von Skalierungsgesetzen konnte für Kohlendioxid gefunden werden, daß Polydimethylsiloxan unter den gegebenen Bedingungen ungestörte Knäueldimensionen einnimmt. Die Lösungsmittelqualität muß dagegen als schlecht eingeordnet werden /MEL99/. Im Unterschied zu konventionellen Lösungsmitteln können die Streumessungen an Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid über große Dichtebereiche durchgeführt werden, so daß die Lösungsmittelqualität nicht nur über die Temperatur, sondern auch durch den Druck bestimmt ist. Die Lösungsmittelqualität wird in Abhängigkeit vom Druck auch unter isothermen Bedingungen stark verändert.

Nach Napper /NAP83/ wird der kritische Flokkulationspunkt (*Critical Flocculation Pressure and Temperature, CFPT*) für sterisch stabilisierte Dispersionen bei ähnlichen Bedingungen erreicht, wie sie für den Θ -Punkt des stabilisierenden Polymeren in Lösung gefunden werden. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen und deren Ausführungen zeigen, daß reines, überkritisches Kohlendioxid unter den Bedingungen, wie sie in unserem Labor eingestellt werden können, ein schlechtes Lösungsmittel für Polydimethylsiloxan ist. Dispersionen unter Stabilisierung mit Polydimethylsiloxan in reinem Kohlendioxid werden deshalb erst oberhalb von 56,5 MPa und 338 K thermodynamisch stabil sein und unterhalb dieser Bedingungen ausflocken.

5 Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon

Im vorangegangenen Kapitel wurden Lichtstremessungen von Polydimethylsiloxan in überkritischem Kohlendioxid dargestellt. Es wurden neben dem thermodynamischen Verhalten von Polydimethylsiloxan in Kohlendioxid auch die Methode der dynamischen Lichtstreuung beschrieben, mit der auch die herzustellenden Dispersionen untersucht werden sollten. In diesem Abschnitt wird die heterogene radikalische Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon (VP) in überkritischem Kohlendioxid beschrieben.

Die meisten Monomere zeigen in überkritischem Kohlendioxid eine nennenswerte Löslichkeit, während deren Polymere mit steigenden Molekulargewichten zunehmend unlöslich werden /KIR99, RIN96, GUA94/. Die Polymerisation dieser Monomere verläuft daher in Kohlendioxid im Sinne einer Fällungspolymerisation, wobei die entstehenden Polymertröpfchen miteinander verschmelzen können und der Polymerisationsansatz der Koagulation entgegen steuert /VOL82, POD87/. Wegen dieser unkontrollierten Reaktionsbedingungen entstehen Polymerisate in unregelmäßiger Form und Größe, die durch breite Molekulargewichtsverteilungen charakterisiert sind und häufig als klebrige bis glasig harte Materialien anfallen.

Die Koagulation der Polymertröpfchen kann mit Hilfe von Schutzkolloiden oder amphiphilen Diblockcopolymeren verhindert werden /RUS89/. Polymere Stabilisatoren mit blockartigem Aufbau werden mit dem Polymer-affinen Teil an der Oberfläche der Feststoffpartikel adsorbiert und ragen mit dem Lösungsmittel-affinen Teil in die kontinuierliche Phase /RÖM95, RAG97/. Die Stabilisierung der Dispersion in unpolaren Medien erfolgt im allgemeinen über sterische Effekte und es entstehen bei der Dispersionspolymerisation wohldefinierte sphärische Polymerpartikel zwischen 0,1 μm und 10 μm .

Für die Polymerisation in Kohlendioxid sollen deshalb Diblockcopolymere synthetisiert werden, die aus einem CO_2 -philen Teil bestehen, der sich in Kohlendioxid löst und einem Kohlendioxid-phoben Teil, der den Stabilisator auf der Oberfläche der entstehenden Partikel verankert. Bisher ist es nur von fluorierten Polymeren und Polydimethylsiloxan bekannt, entsprechende Löslichkeiten in Kohlendioxid zu zeigen, um als CO_2 -philer Block für diblockcopolymeren Stabilisatoren verwendet werden zu können /KEN99/.

Für systematische Untersuchungen der Stabilisierung von Dispersionen müssen noch weitere Forderungen an diese amphiphilen Polymeren gestellt werden. Sie sollten mit enger Molekulargewichtsverteilung und gezielten Blocklängen zu synthetisieren sein /CHU98/.

Hierzu werden Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren synthetisiert, da diese durch anionische Polymerisation mit sehr einheitlichen Molekularmassen und variablen Blocklängenverhältnissen dargestellt werden können/ZIL75/, so daß der Einfluß von verschiedenen Konzentrationen und unterschiedlichen Blocklängen auf die Morphologie der Polymerpartikel untersucht und optimiert werden kann.

5.1 Darstellung und Charakterisierung der PS-*b*-PDMS Diblockcopolymeren

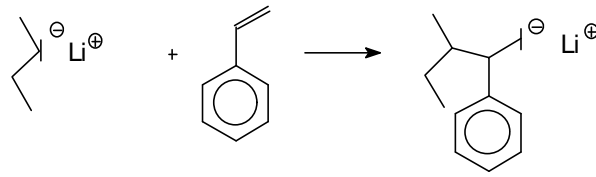
Die anionische Polymerisation ermöglicht es, wohldefinierte Polymere herzustellen /LEC93, ELI90, ELI97/. Geeignete Monomere sind unpolare Vinylverbindungen mit möglicher Ladungsdelokalisation, wie Styrole oder Isopren, und Vinylverbindungen mit elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung, wie Vinylpyridin oder Acrylnitril.

Neben den vinylischen Monomeren können auch zyklische Verbindungen wie Ethylenoxid oder Hexamethylcyclotrisiloxan unter Ringöffnung polymerisiert werden. Um Abbruch- und Nebenreaktionen zu unterbinden, muß die anionische Polymerisation unter absolutem Sauerstoff- und Wasserausschluß durchgeführt werden. Trotz dieser Nachteile konnte sich diese Polymerisationstechnik durchsetzen, weil hierdurch Makromoleküle mit definierter Struktur, Architektur und enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden können.

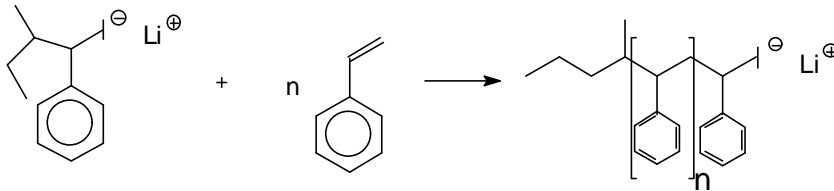
Der Mechanismus der anionischen Polymerisation läßt sich analog zu anderen Kettenwachstumspolymerisationen in Start, Wachstums- und Abbruchreaktion unterteilen (Abbildung 5.1). In der vorliegenden Arbeit wurde unter anderen auch Polystyrol synthetisiert, weshalb an diesem Beispiel der Mechanismus beschrieben werden soll.

Meist werden Lithiumorganyle, wie sec. Butyllithium zur Initiierung der Polymerisation verwendet. Die Aktivität des Initiators hängt von der Polarität des Lösungsmittels, der Nucleophilie des Anions und dem Ionenradius des Gegenions ab. In unpolaren Lösungsmitteln liegt Butyllithium als Assoziat vor. Die Startreaktion setzt daher eine Dissoziation des Initiators voraus. Während in unpolaren Lösungsmitteln das Gleichgewicht auf der Seite des Kontaktionenpaares liegt, ist es in polaren Lösungsmitteln in Richtung freier solvatisierter Ionen verschoben. Dies hat zur Folge, daß durch die höhere Reaktivität die Initiierung in polaren Lösungsmitteln schneller abläuft.

1. Startreaktion



2. Wachstumsreaktion



3. Abbruchreaktion

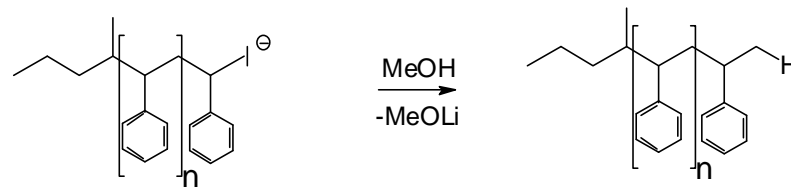


Abbildung 5.1: Start-, Wachstums- und Abbruchreaktion der anionischen Polymerisation von Styrol mit *sec.* Butyllithium als Initiator und Methanol als Abbruchreagenz.

Ist der Startschritt deutlich schneller als der Wachstumsschritt, kann in erster Näherung angenommen werden, daß die Ketten gleichzeitig gestartet werden. Dies führt zu einer engen Molekulargewichtsverteilung der Polymeren. In der folgenden Wachstumsreaktion entsteht die Polymerkette durch sukzessive Anlagerung weiterer Monomere unter Übernahme des negativen Zentrums. Ist das Monomere komplett umgesetzt, liegen immer noch reaktive Polymeranionen vor, die häufig auch als 'lebende' Polymerketten bezeichnet werden. Die Terminierung der Polymerisation kann durch Zugabe eines Protonendonators wie Methanol erreicht werden. Werden statt eines Abbruchreagenz Monomere eines anderen Typs zugegeben, können wohldefinierte Diblockcopolymer hergestellt werden.

Lineare Polydimethylsiloxane (PDMS) können auch durch anionische, ringöffnende Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) hergestellt werden, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß die Bildung von Nebenprodukten wie beispielsweise Makrocyclen nicht vernachlässigt werden kann /BOI85/. Unter bestimmten Bedingungen kann der Anteil der Nebenreaktionen unter die Nachweisgrenze zurückgedrängt werden /MAS92, MAS92a/. Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymer (PS-*b*-PDMS) können nach Zilliox *et al.* /ZIL75, SAM70/ mittels lebender anionischer Polymerisation ausgehend vom Polystyrol

durch Zugabe von Hexamethylcyclotrisiloxan auf das lebende Polystyrylanion hergestellt werden. Hierbei können durch die Einwaagen gezielte Blocklängen mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen synthetisiert werden.

Dieses Diblockcopolymer sollte sich daher besonders eignen, systematische Untersuchungen der geplanten Dispersionspolymerisationen von VP durchzuführen. Der Einfluß der Konzentration und der Architektur des PS-*b*-PDMS auf die Effektivität als Stabilisatoren wird an Hand der Morphologie der entstehenden Polymerpartikel deutlich.

5.1.1 Synthese von Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren

Die Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren (PS-*b*-PDMS) wurden mittels lebender Polymerisation nach einer Vorschrift von *Zilliox et al.* /ZIL75/ dargestellt. Das entsprechende Syntheschema zur Darstellung von PS-*b*-PDMS ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Zunächst wurde Styrol mit Butyllithium als Initiator in Cyclohexan polymerisiert (ca. 8h). Der Lösung wurde eine Probe (ca. 1ml) entnommen und Methanol zugegeben, so daß homopolymeres Polystyrol entstand, welches in seinen spezifischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Polydispersität) mit dem Polystyrolblock des zu synthetisierenden Diblockcopolymeren identisch war. Zu der verbleibenden Lösung lebender Polystyrylanionen wurde das zweite Monomere, Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), als Lösung in THF in zwei Schritten zugegeben. Mit reinem THF wurde soweit verdünnt, daß sich eine 40 vol-%-ige Lösung an Cyclohexan einstellte. Nachdem die Reaktion (ca. 30h) beendet war, wurden die Silanolatationen mit Trimethylchlorsilan terminiert.

Die bei dieser Polymerisation entstehenden Anionen sind sehr reaktiv, weshalb Verunreinigungen wie Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zum Abbruch der Polymerisation führen. Dies ist insbesondere bei der Synthese von Diblockcopolymeren zu beachten, da sichergestellt werden muß, daß das lebende Anion (hier: Polystyrylanion **I**, Abbildung 5.2) quantitativ mit dem zweiten Monomeren reagiert, und es bei der Zugabe zu keinem Abbruch kommt. Andernfalls erhält man Gemische von Diblockcopolymeren und Homopolymeren, die häufig nur sehr schwierig voneinander zu trennen sind. Zudem wird dadurch die Konzentration der lebenden Anionen reduziert, so daß größere Molekulargewichte als geplant für den zweiten Block erhalten werden.

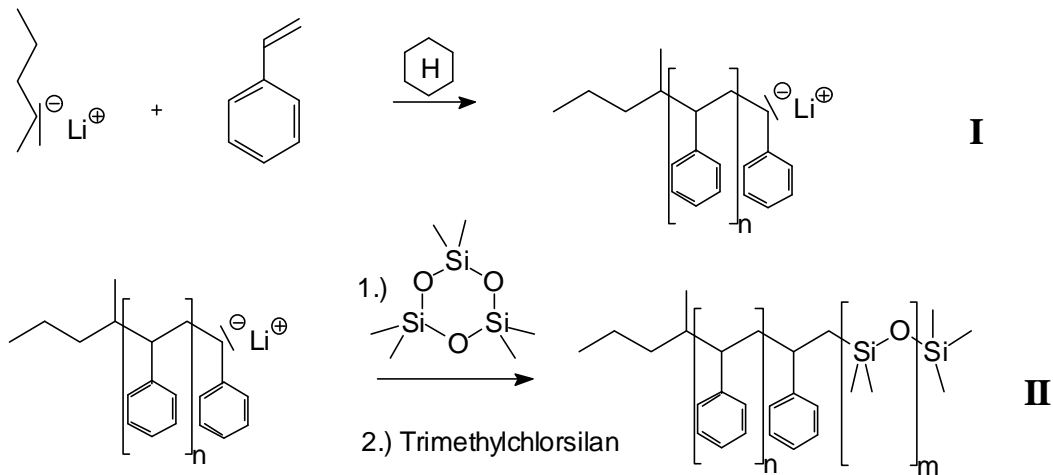


Abbildung 5.2: Syntheschema für Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymer.

Im allgemeinen verläuft die anionische Polymerisation von Styrol und D₃ in den geeigneten Lösungsmitteln quantitativ, so daß das entstehende Molekulargewicht aus der Initiatormenge und der Monomerzugabe berechnet werden kann.

Es wurden Diblockcopolymeren mit verschiedenen Molekulargewichten und Blocklängenverhältnissen hergestellt. Im folgenden Kapitel wird auf die Bestimmung der Blocklängenverhältnisse und der Reinheit dieser Polymeren eingegangen, da dies für die späteren Untersuchungen wesentlich ist /CHU98/.

5.1.2 Charakterisierung der Diblockcopolymeren

Bei den Untersuchung des Molekulargewichts und der Blocklängen können gleichzeitig eventuell aufgetretene Nebenreaktionen und die eventuelle Verunreinigung mit Homopolymeren erfaßt werden.

Die Bestimmung des Molekulargewichts und des Polydispersitätsindexes der Polystyrol-Präpolymeren wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) durchgeführt. In Abbildung 5.3 ist exemplarisch das Elugramm des Polystyrol Präpolymeren 4 dargestellt. Es ist ein sehr schmales Signal zu erkennen. Mit Hilfe einer Kalibrierkurve für Polystyrol wurde für diese Probe ein Molekulargewicht von $M_w = 5700 \text{ g/mol}$ und ein Molekulargewichtsverteilungsindex von $M_w/M_n = 1,09$ bestimmt.

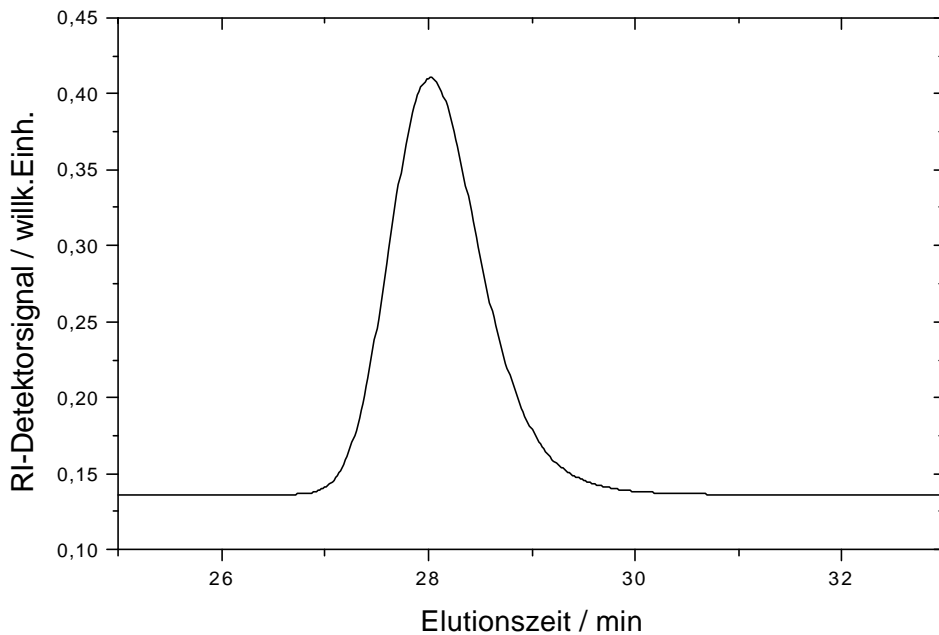


Abbildung 5.3: GPC-Elugramm des Polystyrolpräpolymeren 4 (5700). (Chromatographische Bedingungen: Brechungsindexdetektor, Eluent: THF, Stationäre Phase: SDV)

Die Elugramme der anderen PS-Präpolymeren unterschieden sich im wesentlichen nur durch ihre Molekulargewichte, d.h. der Lage der annähernd glockenförmigen Kurve. Die bestimmten Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen (M_w/M_n) der Polystyrolpräpolymeren sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Die berechneten Molekulargewichte der Polystyrol-Präpolymeren differierten in einigen Fällen etwas von den experimentell bestimmten. Dies kann u.a. durch geringe Fehler bei der Einwaage des Monomeren oder des Initiators bedingt sein.

Die Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen von Diblockcopolymeren ist erheblich komplizierter als die von Homopolymeren wie bereits von *Rahlwes* /RAH77/ ausgeführt wurde. Unter der Voraussetzung, daß reine Diblockcopolymeren vorliegen, kann das Blocklängenverhältnis mittels Kernresonanzmessungen ($^1\text{H-NMR}$) bestimmt werden. Sind die Diblockcopolymeren jedoch mit den entsprechenden Homopolymeren oder Monomeren verunreinigt, ergeben sich verfälschte Blocklängenverhältnisse.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der GPC Ergebnisse der Polystyrol-Präpolymeren mit den berechneten Molekulargewichten.

Probenbezeichnung	$M_n(\text{PS})^{\text{berechnet}}$	$M_w(\text{PS})^{\text{GPC}}$	$M_w/M_n(\text{PS})$
1	4000	3800	1,11
2	4000	4400	1,11
3	4000	5300	1,10
4	6000	5700	1,09
5	6000	6100	1,09
6	6000	7200	1,09
7	9000	9400	1,06
8	9000	12900	1,06
9	9000	14300	1,05
10	9000	10500	1,06
11	12000	15400	1,06
12	12000	16800	1,05
13	25000	23100	1,06

Bei der Synthese von Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren mittels lebender anionischer Polymerisation werden Homopolymere im wesentlichen durch zwei Nebenreaktionen verursacht. Erstens kann es bei der Zugabe des zweiten Monomeren (Kreuzschritt) zur Terminierung des lebenden Anions kommen, zweitens kann das endständige Anion statt mit weiterem Monomeren auch mit der gebildeten Polymerkette reagieren (*back-biting*) /BOI85, ZIL75, MAS92a/.

Bei der qualitativen Überprüfung von Polymersynthesen spielen GPC-Messungen in der Praxis eine überragende Rolle /KRÖ77/ und diese Untersuchungen wurden an allen Diblockcopolymeren durchgeführt. In Abbildung 5.4 ist das Elugramm des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS (6/20) als charakteristisches Beispiel mit Toluol als Eluent abgebildet.

Es sind fünf relativ schmale Signale zu erkennen, die durch die Elutionszeit und das Brechungsindexinkrement identifiziert werden können. PDMS hat ein negatives und PS ein positives Brechungsindexinkrement in Toluol. Das Signal bei ca. 22,4 min wird aufgrund des negativen Brechungsindexinkrement und der kleinen Elutionszeit einem siloxanhaltigen Polymeren mit relativ hoher Molekularmasse zugeschrieben. Das Signal wird von dem Diblockcopolymeren verursacht, wie es später gezeigt wird.

Auf das Molekulargewicht kann nicht einwandfrei geschlossen werden, da keine Kalibrierkurve für PS-*b*-PDMS existiert, d.h. die Zuordnung von hydrodynamischen Volumen und damit der Elutionszeit des Diblockcopolymeren zum Molekulargewicht ist unbekannt. Das Signal bei 25,2 min kann wegen des positiven Detektorsignals und der Bestimmung des entsprechenden Molekulargewichts mit abgebrochenem Polystyrol identifiziert werden. Die verbleibenden drei Signale resultieren von bei der Polymerisation eingesetzten niedermolekularen Substanzen wie THF, Cyclohexan und monomerem Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3).

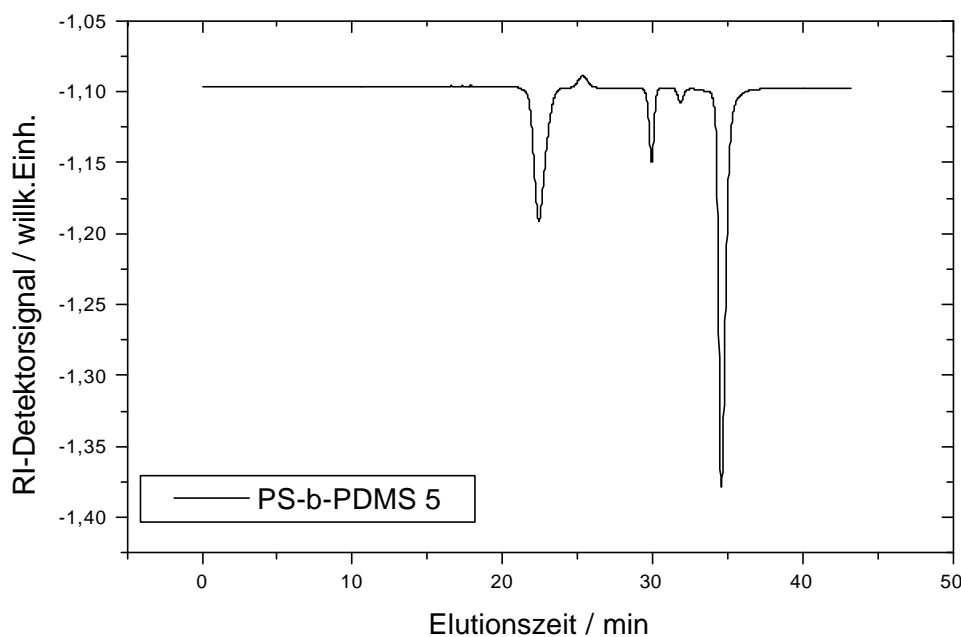


Abbildung 5.4: *Elogramm des PS-*b*-PDMS5 (6/20) Diblockcopolymeren. (Chromatographische Bedingungen: Brechungsindexdetektor, Eluent: Toluol, Stationäre Phase: SDV)*

Ein Problem bei der Untersuchung von Diblockcopolymeren unter Brechungsindexdetektion ergibt sich, wenn in Abhängigkeit vom Blocklängenverhältnis mit dem Eluenten isorefraktive Mischungen entstehen und damit nicht zu detektieren sind. Bei den vorliegenden Polymeren wurde dies bei nahezu symmetrischen Diblocklängenverhältnissen in Toluol festgestellt.

Es wurden daher die Diblockcopolymeren mit THF als Eluent unter UV-Absorptionsdetektion untersucht. Polystyrol ist im Gegensatz zu Polydimethylsiloxan UV-aktiv und kann daher mit diesem Detektor nachgewiesen werden. Aus dem Vergleich der Elutionszeit der entsprechenden Signale ergibt sich, daß das Signal bei 22,4 min Elutionszeit (Abbildung 5.4) von dem Diblockcopolymeren verursacht wird. Nach Auswertung der Elutionszeit des Diblock-

copolymeren nach der Kalibrierkurve für Polystyrol ergab sich ein Molekulargewicht von $M_w = 37500$ mit einem Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1,05$. Da es für PS-*b*-PDMS Diblockcopolymeren keine Kalibrierkurven gibt, wurde die für Polystyrol verwandt. Der erhaltene Wert für das Molekulargewicht M_w ist deshalb nur ein grober Anhaltspunkt für das wahre M_w .

Mit Hilfe von Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatografischen Untersuchungen (*High Pressure Liquid Chromatography*, HPLC) können im Gegensatz zur GPC, aufgrund von unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, Substanzgemische getrennt werden. Diese Analysemethode kann auch für die Untersuchung von Diblockcopolymeren herangezogen werden, wenn geklärt werden soll, ob sich das hydrodynamische Volumen des Diblockcopolymeren signifikant von anderen Komponenten unterscheidet und damit mittels GPC nicht getrennt werden kann.

Zunächst müssen chromatographische Bedingungen gefunden werden, so daß die beiden Homopolymere, aus denen das Diblockcopolymer besteht, in ihrer Elutionszeit signifikant voneinander getrennt werden können. In Abbildung 5.5 sind die HPLC-Elugramme des Diblockcopolymeren PS-*b*-PDMS5 (6/20), zweier homopolymere Polystyrole (880 g/mol und 33000 g/mol) sowie zweier Polydimethylsiloxane (15 kg/mol und 64 kg/mol) unter Lichtstreuungsdetektion dargestellt. Die Signale der homopolymeren Polystyrole wurden bei 2,3 und 5 Minuten beobachtet, die der homopolymeren Polydimethylsiloxane bei 8 und 8,2 Minuten. Das Signal zwischen denen der Polystyrole und Polydimethylsiloxane wurde mit dem Diblockcopolymeren identifiziert, so daß unter diesen Bedingungen die Homopolymere genügend von dem Diblockcopolymeren getrennt werden konnten.

Das Signal des Diblockcopolymeren wies eine kleine Schulter zu längeren Elutionszeiten hin auf, auf die im Weiteren noch eingegangen wird. Neben dem Signal des Diblockcopolymeren wurden, wie auch bei den GPC-Untersuchungen, geringe Mengen präpolymeres PS nachgewiesen. Folglich hat der Kreuzschritt bei der Synthese nahezu quantitativ zu dem Diblockcopolymeren geführt, was in guter Übereinstimmung zu den GPC-Ergebnissen steht.

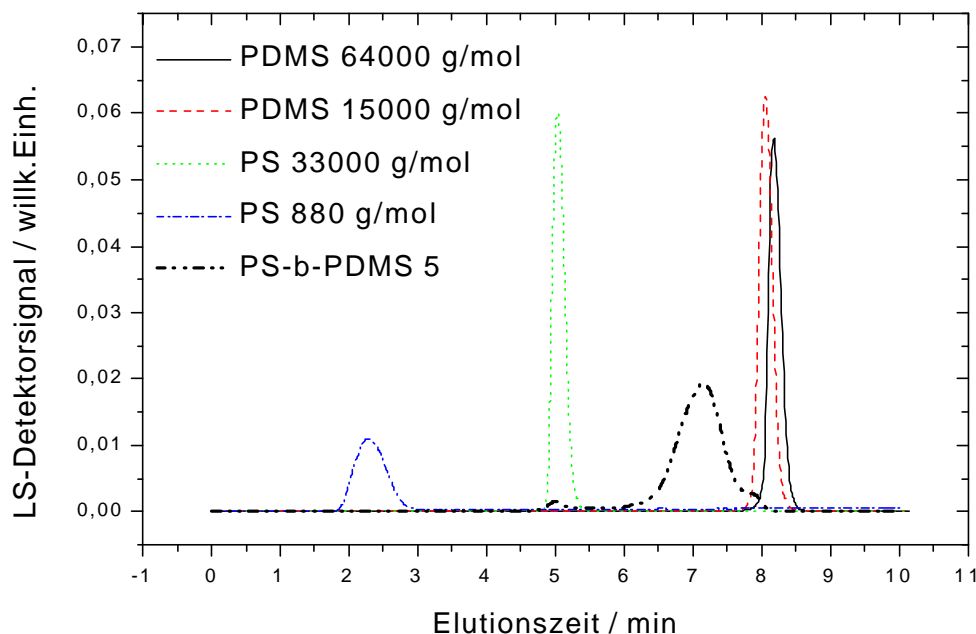


Abbildung 5.5: Eluogramm von Polystyrol und PDMS Homopolymeren sowie eines PS-b-PDMS Diblockcopolymeren. (Eluent: THF/Acetonitril-Gradient (30/70), Stationäre Phase: RP18e, Detektor: Lichtstreuendetektor)

In Abbildung 5.5 sind die HPLC-Eluogramme der Diblockcopolymeren PS-b-PDMS4 (6/7), PS-b-PDMS5 (6/20) und PS-b-PDMS6 (7/37) gezeigt. Die kleinen Signale bei ca. 7,3 Minuten korrespondieren zu homopolymerem Polystyrol, die zwischen 9 und 10 Minuten zu den Diblockcopolymeren.

Das Signal des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS5 (6/20) wies keine Schulter mehr auf, während die anderen Proben eine bimodale Struktur zeigten. Bei der Präparation der Proben hat sich herausgestellt, daß durch längeres Stehenlassen der Lösung oder Behandlung der Lösung mit Ultraschall die bimodale Struktur des Signals verschwindet. Daher kann die bimodale Struktur des Signals auf Einflüsse des Lösungsmittels zurückgeführt werden, die durch geeignete Behandlung beseitigt werden können.

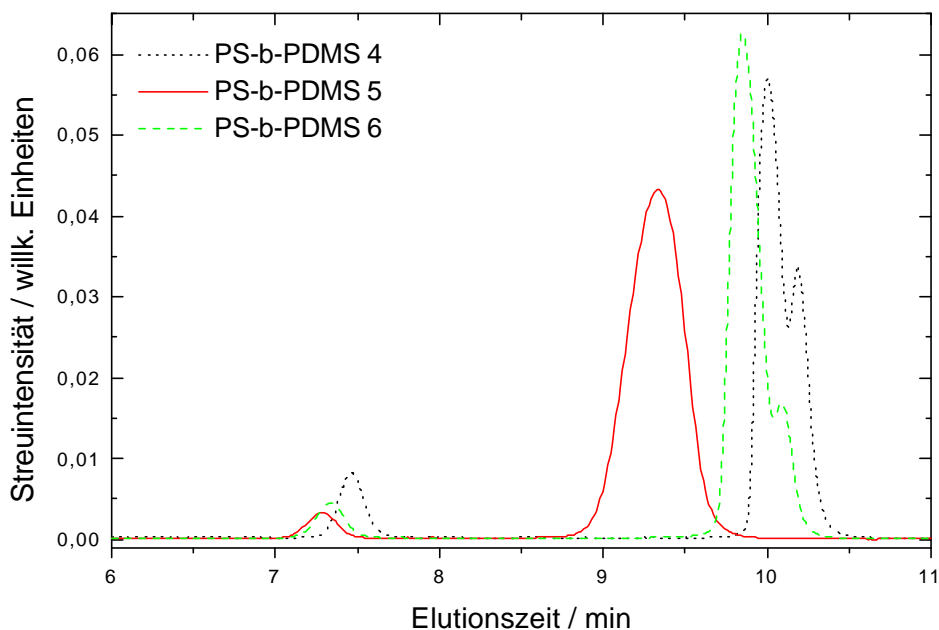


Abbildung 5.6: Überlagerte Darstellung von HPLC-Elugrammen der Diblockcopolymeren PS-b-PDMS 4-6. (Eluent: THF/Acetonitril-Gradient (30/70), Stationäre Phase: RP18e, Detektor: Lichtstreuendetektor)

Im folgenden soll die Menge an Polystyrol bestimmt werden, die durch Terminierung der lebenden Anionen verursacht wurde. Dabei spielt die Detektionsmethode eine wesentliche Rolle. Mit Lichtstreuendetektoren können sehr kleine Konzentrationen von Polymeren nachgewiesen werden und die gestreute Intensität ist proportional zu dem Produkt aus Molekularmasse, Konzentration und Brechungsindexinkrementen, so daß durch Integration über die Signale keine quantitative Aussage bezüglich der Polystyrolmenge getroffen werden kann.

Polystyrol kann mit Hilfe eines UV-Detektors nachgewiesen werden, so daß sich diese Methode anbietet den Anteil des Homopolymeren in dem Diblockcopolymeren zu bestimmen. Mittels HPLC konnten die signifikanten Signale besser voneinander getrennt werden als mittels GPC, so daß die Bestimmung genauer durchzuführen war. Polydimethylsiloxan zeigt bei der Wellenlänge des Detektors von 260nm keine Absorption, so daß die Integration der Signale des Elugramms in Abbildung 5.7 zur Styrolkonzentration korrespondiert.

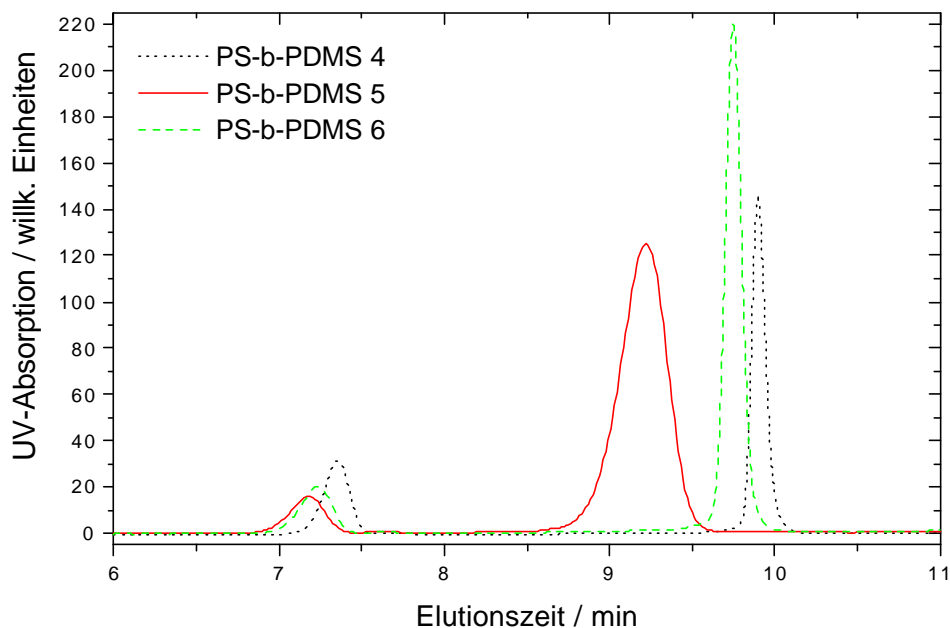


Abbildung 5.7: Darstellung der HPLC-Elugramme von drei Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren PS-b-PDMS4 (6/7), PS-b-PDMS5 (6/20), PS-b-PDMS6 (7/37). (Bedingungen: UV-Detektor bei 260nm, Stationäre Phase: RP-18e, Eluent: THF-Acetonitril (30/70))

Qualitativ stimmen die Elugramme unter Lichtstredetektion und UV-Absorption gut überein. Der geringe zeitliche Versatz der Signale beruhte darauf, daß die Detektoren hintereinander aufgebaut waren. Im Gegensatz zu dem Elugramm, das mittels Lichtstredetektion (Abbildung 5.6) erhalten wurde, konnte unter UV-Detektion keine bimodale Struktur des Signals des Diblockcopolymeren beobachtet werden.

In der folgenden Tabelle (Tabelle 5.2) sind die Flächen unter dem Polystyrolsignal prozentual zu der Gesamtfläche dargestellt, die aus der Integration über die Signale durch verschiedene Detektionen erhalten wurden.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der Flächenanteile (FA), die sich aus der Auswertung der Elugramme mit dem Lichtstredetektor und dem UV-Detektor ergeben.

Bezeichnung	FA / LS-Det	FA / UV-Det	Gewichtsanteil des Präpolymeren*
PS-b-PDMS 4	10,4%	26,7%	12,1 Gew.-%
PS-b-PDMS 5	4,1%	8,3%	2,0 Gew.-%
PS-b-PDMS 6	6,2%	13,9%	2,2 Gew.-%

*: aus Gesamtmolekulargewicht zurückgerechnet.

Die Auswertung der Elugramme zeigt, daß es sich bei den vorliegenden Proben um Diblockcopolymeren handelt, die mit zumeist geringen Mengen homopolymerem Polystyrol verunreinigt sind. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei der Synthese der Diblockcopolymeren der Kreuzschritt nicht quantitativ erfolgte, sondern ein geringer Anteil der lebenden Polystyrylanionen beispielsweise durch Verunreinigungen abgebrochen wurden, da die Molekularmasse des homopolymeren Polystyrols nach den GPC-Ergebnissen mit der des Präpolymeren übereinstimmt.

Die Blocklängen des Diblockcopolymeren wurden mittels ^1H - Kernresonanzspektroskopie durch das Verhältnis der integralen ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen zu den Methylprotonen des Siloxans berechnet, wobei der Anteil des homopolymeren Polystyrols berücksichtigt wurde. Exemplarisch ist ein ^1H -Kernresonanzspektrum des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS5 (6/20) in Abbildung 5.8 gezeigt.

Die Methylprotonen der Siloxankette zeigen keine chemische Verschiebung gegenüber der Referenzsubstanz Tetramethylsilan (TMS) (-0,5 - 0,5 ppm). Die aromatischen Protonen des Polystyrols sind zwischen 6,5 und 7,0 ppm, und die Signale im Bereich von 1 - 2 ppm sind den Protonen der Hauptkette des Polystyrols zu zuordnen. Die Integrale über die jeweiligen Resonanzbereiche (in Abbildung 5.8 eingetragen) liefern die relative Zusammensetzung des Diblockcopolymeren.

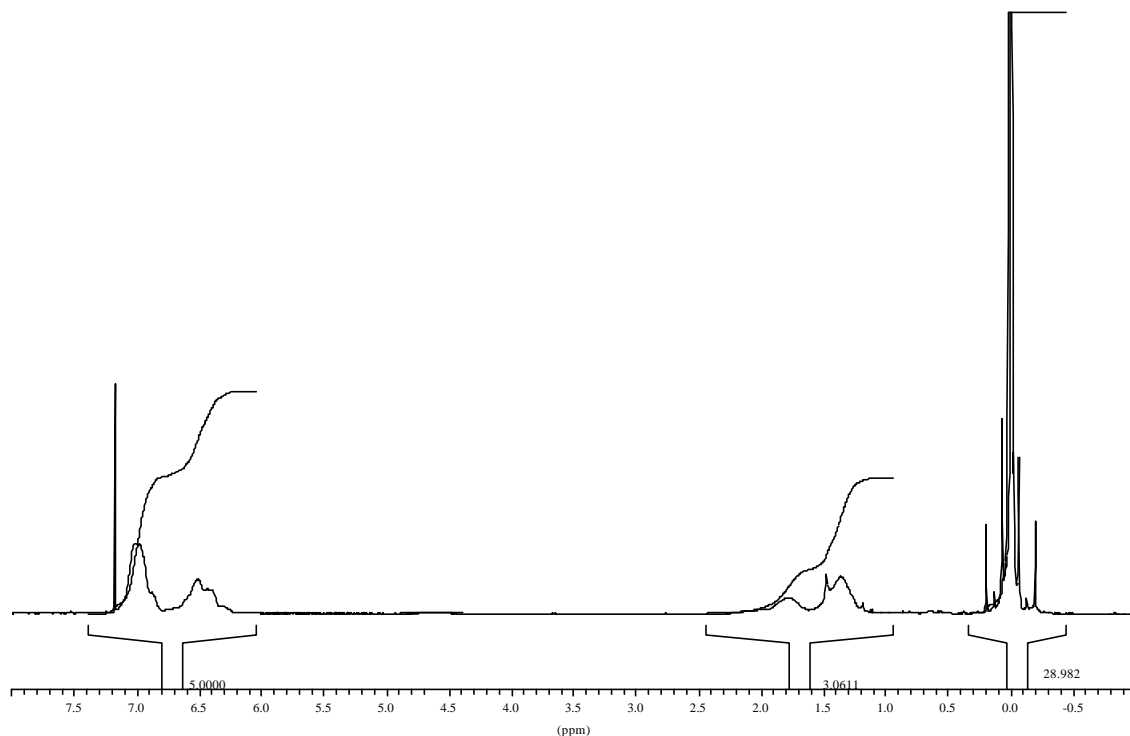


Abbildung 5.8: ^1H -Kernresonanzspektrum des PS-*b*-PDMS5 (6/20) Diblockcopolymeren in CDCl_3 bei 25°C .

5.1.3 Zusammenfassung der Synthese und Charakterisierung

Es wurden PS-*b*-PDMS Diblockcopolymeren durch anionische Polymerisation mit verschiedenen Molekulargewichten und Blocklängen synthetisiert. Die Untersuchung dieser Polymeren mittels GPC und HPLC ergaben, daß die Polymeren relativ enge Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1,2$) haben. Der Kreuzschritt erfolgte daher nahezu quantitativ, und die Diblockcopolymeren sind nur geringfügig mit homopolymerem Polystyrol verunreinigt. Auf eine Abtrennung des verbliebenen Polystyrols wurde verzichtet, aber bei der Bestimmung der Blocklängen mittels Kernresonanz (^1H -NMR) berücksichtigt. Die experimentell bestimmten Blocklängen unterscheiden sich nur wenig von den berechneten.

In Tabelle 5.3 sind die Molekulargewichte der synthetisierten Diblockcopolymeren zusammengefaßt. Der angegebene Polydispersitätsindex (M_w/M_n) bezieht sich auf das Diblockcopolymeren, ausgewertet mit einer Kalibrierkurve von Polystyrol.

Tabelle 5.3: Molekulargewichte und Blocklängenverhältnisse der synthetisierten Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymeren.

Bezeichnung	$M_w(\text{PS})$	$M_w/M_n(\text{PS-b-PDMS})^{\text{GPC}}$	$M_w(\text{PDMS})^{\text{NMR}}$
PSPDMS1 (4/14)	3800	1,05	14400
PSPDMS2 (4/36)	4400	1,06	36200
PSPDMS3 (5/25)	5300	1,09	24500
PSPDMS5 (6/7)	5700	1,09	6900
PSPDMS6 (6/20)	6100	1,06	19500
PSPDMS7 (7/37)	7200	1,07	37400
PSPDMS8 (9/10)	9400	1,06	10000
PSPDMS9 (14/58)	14300	1,05	57500
PSPDMS10 (11/127)	10500	1,06	127000
PSPDMS11 (15/18)	15400	1,06	18100
PSPDMS12 (17/50)	16800	1,10	49900
PSPDMS13 (23/105)	23100	1,10	104900

5.2 Phasenverhalten der Diblockcopolymeren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Synthese und Charakterisierung von PS-b-PDMS Diblockcopolymeren als Stabilisator für die Dispersionspolymerisation mit überkritischem Kohlendioxid als Dispergiemedium beschrieben. Diese Substanzen wurden daraufhin auf ihr Phasenverhalten in Kohlendioxid untersucht.

Eine homogene Lösung kann durch Veränderung der Zustandsparameter heterogen werden. Die auftretenden Phasengrenzen bewirkten, daß Licht, welches durch die Lösung fällt, gestreut wird. Betrachtet man daher eine Lösung im Durchlicht, so wird diese am Phasenübergang trüb (Trübungspunkt, *cloud point*). Das Phasenverhalten von Polymeren kann daher durch die Bestimmung des Trübungspunktes erfolgen /WOL77/. In überkritischem Kohlendioxid wurden bereits viele Polymere auf ihr Phasenverhalten durch Trübungspunktmessungen untersucht /MCH93, KIR99, LON99/.

5.2.1 Trübungspunktmessungen an PS-b-PDMS Diblockcopolymeren

Zur Bestimmung der Trübungspunkte der Diblockcopolymeren in Kohlendioxid sollten die Temperatur und der Druck, ohne Veränderung der Zusammensetzung, variiert werden. Die Experimente wurden deshalb im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Buback, Göttingen, an einer entsprechenden Apparatur durchgeführt, die im folgenden beschrieben ist.

Die Untersuchungen wurden mit den Diblockcopolymeren PS-b-PDMS 4(6/7), 5(6/20), 6(7/37) durchgeführt, da sie wegen ihres niedrigen Molekulargewichts bei milderem Bedingungen löslich sein sollten als die Polymere mit höherem Molekulargewicht. Die Trübung der Lösungen wurden visuell bestimmt, und damit die Lösungseigenschaften verschiedener Blocklängenverhältnisse von etwa 1/1 bis 1/5 untersucht.

5.2.1.1 Die Trübungspunktapparatur

Die Apparatur ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Sie besteht aus einer Hochdruckzelle (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 2.4668, Arbed Saarstahl) mit variablem Volumen und einem Endoskop mit Videoanschluß. Die Hochdruckmeßzelle ist bis zu Drücken von 3000 bar und Temperaturen von 300°C einsetzbar. Das maximale Probenvolumen beträgt ca. 28cm³. In der Zelle befindet sich ein beweglicher Stempel, der mit einem O-Ring (18.77 x 1.78 mm, Viton[®], DuPont) gedichtet wird. An einer Seite der Zelle erlaubt ein konischer Stempel mit einem Saphirfenster (Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm, UV-grade, Roditi, Union Carbide) die visuelle Beobachtung der Mischung. An der anderen Seite der Zelle werden ein Manometer und eine Spindelpresse angeschlossen. Über die Spindelpresse kann mit Heptan als Druckmedium die Position des beweglichen Stempels variiert und so ein bestimmter Druck im untersuchten System eingestellt werden. Die Zelle ist seitlich mit vier Kapillarbohrungen versehen. An einer der Bohrungen ist ein Ventil angeschlossen, über das die Zelle mit CO₂ befüllt werden kann. Die übrigen Bohrungen dienen zur Einführung eines Mantelthermoelements und einer Berstscheibe. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen.

Die Zelle wird elektrisch über Widerstandsmantelheizleiter geheizt, die in einer über den Zellkörper geschobenen Messingmatrix eingelassen sind. Die Mischung in der Zelle wird mit einem Magnetrührstab über einen unter der Zelle drehbar angebrachten Magneten gerührt. Ein Endoskop mit Kamera und Lichtquelle, welches an einen Monitor angeschlossen ist, dient zur Beobachtung des Trübungspunkts in der Zelle.

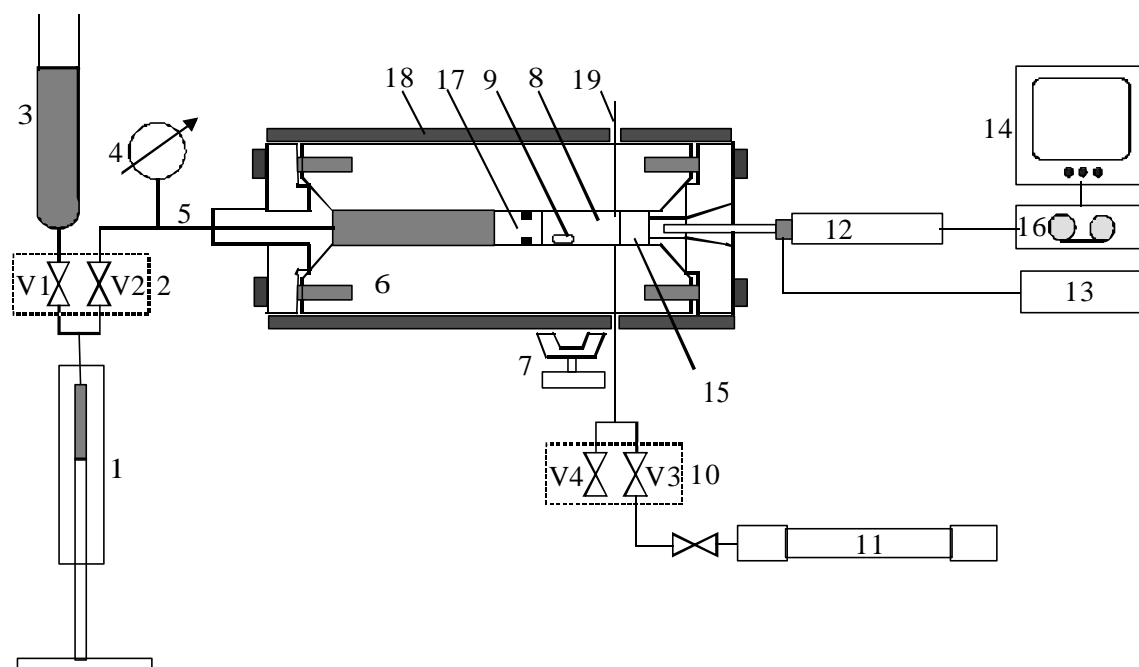


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Trübungsdruckapparatur nach /DIE99/. 1: Spindelpresse, 2: Dosierventile für das Druckmedium, 3: Vorratsgefäß des Druckmediums, 4: Manometer, 5: Kapillaranschluß, 6: Hochdruckzellkörper, 7: Magnetprührmotor, 8: Probenraum, 9: Magnetprührer, 10: Einlaß- und Spülventile, 11: Autoklav für die Befüllung, 12: Endoskop, 13: Kaltlichtquelle, 14: Monitor, 15: Saphirfenster, 16: Videorecorder, 17: Druckstempel, 18: Heizmantel./

5.2.1.2 Durchführung der Experimente

Etwa 200mg des Diblockcopolymeren wurden in die Trübungszelle eingewogen. Die Zelle wurde mit technischem Kohlendioxid (Linde) gespült (ca. 5 Minuten). Der Wägeautoklav (Abbildung 5.9, Nr.11) wurde bei ca. 10°C mit Kohlendioxid (Linde, 4.5) gefüllt und gewogen. Nach dem Anschließen an die Trübungszelle wurde das Kohlendioxid durch Erwärmung des Wägeautoklaven in die bei Raumtemperatur befindliche Trübungszelle überführt. Durch Differenzwägung des kleinen Autoklaven wurde die Menge des Kohlendioxids bestimmt, das in die Trübungszelle überführt worden war. Die Einwaagen des Diblockcopolymeren und des Kohlendioxids können Tabelle 5.4 entnommen werden. Die Trübungszelle wurde daraufhin mit einem Temperaturregler auf die gewünschte Temperatur gebracht und mittels der Handspindelpresse (Abbildung 5.9, Nr.1) der entsprechende Druck eingestellt. Die Trübung wurde visuell an einem Bildschirm bestimmt, auf dem das Innere der Trübungszelle über ein Endoskop und eine Kamera abgebildet war.

Tabelle 5.4: *Einwaagen der Diblockcopolymeren und des Kohlendioxids für die Trübungsmessungen.*

Diblock	Einwaage PS-b-PDMS / mg	Einwaage CO ₂ / g
PS-b-PDMS4 (6/7)	199,6	9,32
PS-b-PDMS5 (6/20)	200,6	9,34
PS-b-PDMS6 (7/37)	200,7	7,76

Während der Aufheizphase bei ca. 50°C und ca. 300 bar wurden die Diblockcopolymeren transparent und durch Rühren im Kohlendioxid dispergiert. Die entstandene Mischung wurde undurchsichtig trüb. Sobald der Rührer abgestellt wurde, sedimentierten ca. 1mm große Tropfen. Bei einer weiteren Erhöhung des Drucks wurde die Mischung zunehmend klarer, wobei die Trübung nicht sprunghaft verschwand, sondern kontinuierlich über einen Druckbereich abnahm, so daß hier von Trübungsbereichen gesprochen werden sollte. Die Trübungsdrücke wurden durch das Verschwinden bei Druckerhöhung, beziehungsweise durch das visuelle Erkennen der Zellrückwand bei Druckerniedrigung bestimmt. Wegen der kontinuierlich variierenden Trübung ergab sich ein Unsicherheitsbereich von +/- 4 MPa.

In Abbildung 5.10 sind die Trübungspunkte der Diblockcopolymeren PS-b-PDMS4 (6/7), PS-b-PDMS5 (6/20) und PS-b-PDMS6 (7/37) in überkritischem Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken und Temperaturen dargestellt.

Auch oberhalb der angegebenen Trübungspunkte konnte bis 200 MPa keine klare Lösung erhalten werden. Die Mischungen wurden ca. 5 MPa oberhalb der angegebenen Trübungsdrücke ca. eine halbe Stunde stehengelassen. Eine sichtbare Veränderungen der Mischung wurde nicht beobachtet.

Das Diblockcopolymeren PS-b-PDMS 6 wurde zusätzlich bei einer Temperatur von 50°C in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Es konnte bei dieser Temperatur über den gesamten Druckbereich keine stabile Mischung festgestellt werden. Das Polymere war bis 560 bar unlöslich und konnte erst bei höheren Drücken durch Rühren dispergiert werden, welches jedoch sichtbar nach dem Rühren sedimentierte und eine Polymerphase ausbildete. Bei ca. 200 MPa flockte es aus. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß neben einem unteren (bei niedrigen Drücken) auch ein oberer (bei hohen Drücken) Flokkulationspunkt existiert.

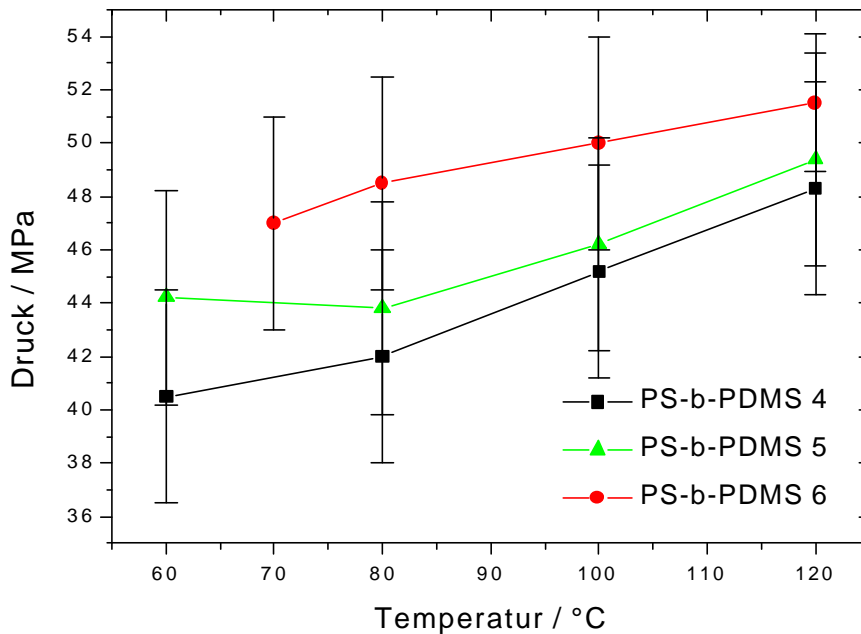


Abbildung 5.10: Trübungspunkte von PS-b-PDMS4 (6/7), PS-b-PDMS5 (6/20), PS-b-PDMS6 (7/37) in überkritischem Kohlendioxid. Die vertikalen Balken an den Meßpunkten indizieren den geschätzten Fehler bei der Bestimmung.

5.2.1.3 Ergebnisse und Diskussion der Trübungsmessung

Die Phasenseparation von Homopolymeren aus homogenen Lösungen durch visuelle Bestimmung des Trübungspunktes wird mit einer Unsicherheit von typischer Weise $\pm 0,5$ MPa angegeben [WAH99]. Das Phasenverhalten der hier untersuchten Diblockcopolymeren unterscheidet sich wesentlich von dem der Homopolymeren, da kein ausgezeichneter Punkt (Umschlagspunkt) von einer klaren zu einer trüben Lösung festgestellt werden konnte. Vielmehr wurde beobachtet, daß die Diblockcopolymeren durch das Kohlendioxid bei niedrigen Drücken und Temperatur weich und glasig werden. Bei höheren Temperaturen oder Drücken können die Diblockcopolymeren in Kohlendioxid durch Rühren dispergiert werden. Es entsteht eine trübe Mischung, die durch Druckerhöhung zunehmend transparenter wurde. Eine klare Lösung konnte für keine Temperatur selbst bei maximalem Druck der Apparatur von 200 MPa festgestellt werden.

Die reinen PS-b-PDMS Diblockcopolymeren sind farblos und undurchsichtig trüb. Diese Trübung wird auf eine Phasenseparation auf mikroskopischer Längenskala zurückgeführt [BAT91]. Aufgrund der chemischen Eigenschaften ist der PDMS-Block CO_2 -phil während

der PS-Block CO_2 -phob ist. Dies kann dazu führen, daß Mizellare Aggregate aus Diblockcopolymeren in Kohlendioxid stabilisiert vorliegen, da die Konzentration des amphiphilen Polymers (ca. 2 Gew.-%) größer als typische kritische Mizellkonzentrationen (*Critical Micell Concentration, CMC*) war. Eine solche mikroskopisch segregierte Mischung ist ebenfalls trüb, wobei die getrennte Phase aus mehreren in Kohlendioxid unlöslichen PS-Blöcken gebildet wird. Es ist aufgrund von Untersuchungen an anderen Diblockcopolymeren/CHU99/ zu vermuten, daß die hier untersuchten Diblockcopolymeren in überkritischem Kohlendioxid phasensepariert vorliegen und eventuell Mizellen bilden.

Allein durch die Beobachtung der trüben Lösung kann jedoch nicht auf das Vorliegen von Mizellen geschlossen werden, da eine Dispersion durch Rühren in Lösung gehaltener Polymere ebenfalls trüb wäre. Ein Absetzen der Trübung auf Zeitskalen von Stunden und damit eine Sedimentation der Polymere konnte nicht beobachtet werden. Dies deutet daraufhin, daß es sich um eine stabile mikrophasenseparierte Lösung in Form von Mizellen handelt.

Dynamische Lichtstreuexperimente an Mizellen in Lösung führen zu einem einfachexponentiellen Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion /CHU90, BER76/. Eigene Experimente an den PS-b-PDMS Diblockcopolymeren in Kohlendioxid zeigten dieses Verhalten nicht, vielmehr resultierten entsprechende Untersuchungen in der Beobachtung eines erheblich steileren Abfalls der Korrelationsfunktion. Die Korrelationsfunktionen wurden deshalb nicht explizit ausgewertet, legen aber die Annahme nahe, daß es sich um ein kinetisches Phänomen der langsamen Sedimentation handelt und die Mischphase in dem mit DLS untersuchten Bereich (bis 50 °C, bis 50 MPa) thermodynamisch nicht stabil ist.

5.2.2 Turbidität von PS-b-PDMS in einer VP/ CO_2 - Mischung

Im vorherigen Abschnitt wurde die visuelle Untersuchung der Trübungspunkte von drei PS-b-PDMS Diblockcopolymeren in reinem Kohlendioxid beschrieben, wobei eine kontinuierliche Abnahme der Trübung mit zunehmendem Druck festgestellt werden konnte. Die Verwendung von geeigneten Lichtquellen und Detektoren (wie herkömmliche UV/Vis-Spektrometer) erlaubt die quantitative Bestimmung der Trübung (Turbidität). Diese Methode soll verwendet werden, um das Phasenverhalten der amphiphilen PS-b-PDMS₅ Polymeren in der N-Vinylpyrrolidon/Kohlendioxid-Mischung zu untersuchen, die in der Dispersionspolymerisation verwendet werden soll. Die Experimente wurden an dem Turbiditätsaufbau von U. Fehrenbacher in Karlsruhe durchgeführt. Im Gegensatz zu dem Trübungsaufbau in Göttingen kann der Druck bei dem Turbiditätsaufbau nicht unabhängig von der Zusammensetzung

zung der zu untersuchenden Mischung variiert werden, sondern wird durch Zuführung von Kohlendioxid erhöht.

5.2.2.1 Definition der Turbidität

Die Lichtintensität I kann beim Durchgang durch nicht absorbierende Proben abnehmen. Diese Abnahme wird durch Streuung hervorgerufen und ist proportional zur der Schichtdicke l :

$$\frac{dI}{dl} = -\tau I, \quad (5.1)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor τ Turbidität genannt wird. Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert den Zusammenhang zur Transmission T :

$$T = \frac{I(l)}{I_0} = \exp\{-\tau l\}, \quad (5.2)$$

wobei I_0 die einfallende Lichtintensität und $I(l)$ die nach der Schichtdicke l ist. Die Turbidität ist eine absolute Größe, so daß die Turbidimetrie eine exakte Bestimmung von kontinuierlich eintretenden Trübungen zuläßt.

5.2.2.2 Der Turbiditätsaufbau

Der Turbiditätsaufbau ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Das Kernteil der Apparatur ist eine Durchlichtzelle mit zwei Fenstern aus Saphir. Die Zelle wird mittels Magnetrührer unterhalb der Fenstern gerührt. Die Turbidität wird direkt durch die Fenster gemessen (die Fenster sind 4,86 cm von einander entfernt). Das Gesamtvolumen der Zelle beträgt etwa 112 ml. Die maximale Betriebstemperatur ist ca. 200°C bei einem Druck von 100 MPa. Die Turbidität kann bei verschiedenen Wellenlängen simultan durch ein UV/Vis-NIR-Dioden-Array-Spektrometer (Zeiss, MCS 550) im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 950 nm gemessen werden. Die Hochdruckzelle ist mit Lichtleitern mit der Lichtquelle und dem Detektor verbunden. Die Genauigkeit des Meßaufbau wurde unter Atmosphärendruck nach Methoden in der Literatur mit einem Polystyrol-Latex überprüft /APF94, FEH00/. Die Abweichung zwischen zwei Messungen betragen weniger als 2%.

Der Autoklav kann mit Hilfe eines Temperaturregler auf eine Genauigkeit von besser als $\pm 1\text{K}$ thermostatisiert werden. Das Kohlendioxid wird mit einer Membranpumpe (Lewa, Leonberg, Deutschland) in die Zelle gepumpt. Der Druck wird mit Manometern (HBM, Darmstadt, Deutschland) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\text{MPa}$ bestimmt. Die Apparatur kann evakuiert werden und eine Umleitung (*bypass*) erlaubt die Zugabe kleiner Mengen Initiators in den Autoklaven im gefüllten Zustand.

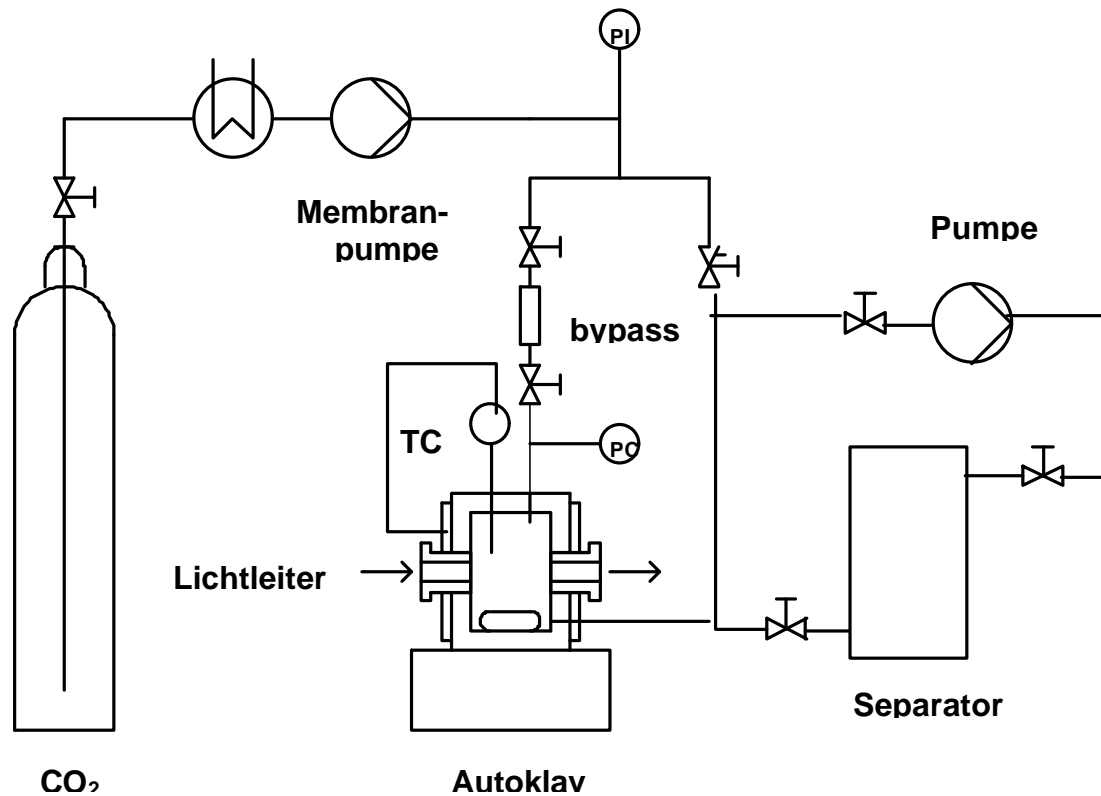


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Turbiditätsaufbaus /FEH99/. Nicht abgebildet ist ein UV/Vis-Spektrometer, das mit Lichtleitern an die Hochdruckzelle angeschlossen wird. (TC= Temperaturkontrolle, PC= Druckkontrolle)

5.2.2.3 Durchführung der Turbiditätsmessung von PS-b-PDMS in VP/CO₂-Mischungen

Die Lichtleiter des Spektrometers (Zeiss, MCS 522) wurden an die Zelle gebracht und die Turbidität der leeren Zelle gemessen. Dann wurde 6,7 g N-Vinylpyrrolidon, 68 mg PS-b-PDMS Diblockcopolymer und ca. 2 mg Hydrochinonmonomethylether (zur Verhinderung der eventuell auftretenden thermischen Polymerisation) in die Hochdruckzelle eingewogen. Nach Erwärmung auf 80°C wurde der Druck bei dauernder Rührung durch weitere Zugabe von Kohlendioxid erhöht. Die Turbidität τ wurde zwischen 19 MPa und 38 MPa bei verschiedenen Drücken bestimmt. Diese sind in Abbildung 5.12 bei verschiedenen Drücken dargestellt.

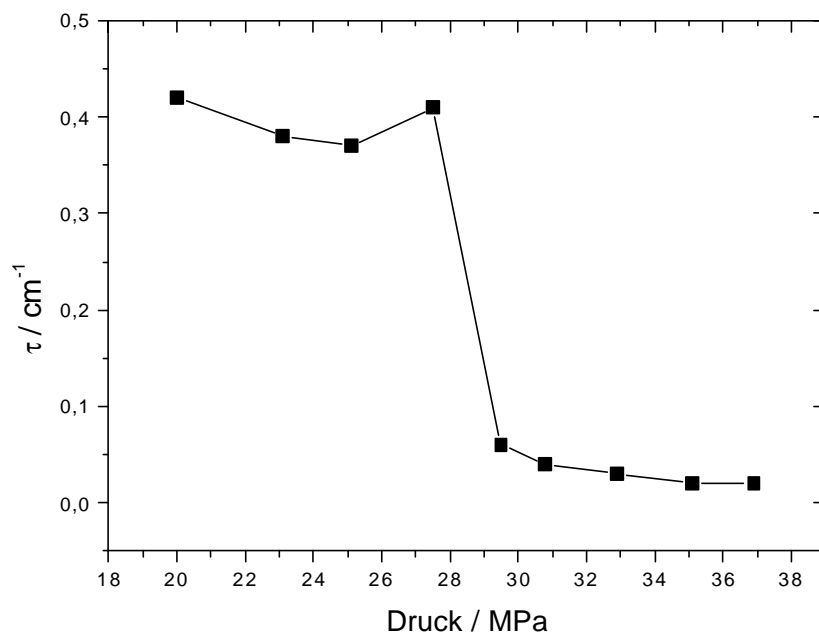


Abbildung 5.12: Turbiditäten von PS-b-PDMS 5 (6/20) in N-Vinylpyrrolidon / Kohlendioxid - Mischungen bei 80°C und verschiedenen Drücken /FEH99/.

Die Turbiditäten zeigen eine annähernd sigmoide Abhängigkeit vom Druck, wobei dieselbe bei einem Druck von ca. 28,5 MPa stark abnimmt. Die starke Trübung bei niedrigen Drücken wird auf große Streuzentren kleiner Konzentration zurückgeführt und mit einer dispergierten Polymerphase erklärt. Die Abnahme der Trübung auf einen nahezu konstanten Wert legt nahe, daß die Größe der streuenden Aggregate soweit abnimmt, bis sich eine stabile Größe eingestellt hat.

5.2.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Der Druck, bei welchem die Trübung abnimmt, ist bei der PS-b-PDMS//N-Vinylpyrrolidon/Kohlendioxid - Mischung wesentlich niedriger als er visuell für PS-b-PDMS//CO₂ gefunden wurde. Die Zugabe des N-Vinylpyrrolidons zu dem PS-b-PDMS/CO₂ - Gemisch hat den Effekt, daß die Lösungsmittelqualität der N-Vinylpyrrolidon/Kohlendioxid-Mischung für das Diblockcopolymer besser ist als reines Kohlendioxid. Die Abnahme der Trübung findet scheinbar in der CO₂/VP-Mischung in einem wesentlich kleineren Druckintervall als in reinem Kohlendioxid statt. Dies ist entweder auf die veränderte Lösungsmittelqualität durch das N-Vinylpyrrolidon zurückzuführen oder darauf, daß im Gegensatz zu den visuell bestimmten Trübungspunkten bei den Turbiditätsmessungen die Volumenkonzentration verändert wird.

Die aufgeworfene Frage zum Vorliegen von Mizellen kann durch diese Messung nicht beantwortet werden, sondern erfordert Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Aufgrund von Untersuchungen anderer Gruppen /HAR98, ZHO98a, ZHO98b// kann angenommen werden, daß die verbleibende Trübung bei großen Drücken durch eine Mikrophasenseparation der Diblockcopolymeren im Sinne einer Mizellbildung verursacht wird.

Aufgrund der Löslichkeitsuntersuchungen ist zu erwarten, daß die Effektivität der Stabilisierung der Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit PS-b-PDMS Diblockcopolymeren abhängig von der Konzentration des Monomeren ist. Dies bedeutet einerseits, daß es sinnvoll ist die Polymerisation bei recht hohen Drücken durchzuführen und andererseits, daß bei sehr hohen Umsätzen die Effektivität der Stabilisierung abnehmen wird.

5.3 Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid

Wegen der Lösungseigenschaften der PS-b-PDMS Diblockcopolymeren war zu erwarten, daß effektiv stabilisierte Dispersionspolymerisationen von N-Vinylpyrrolidon (VP) in Kohlendioxid mit diesen Stabilisatoren erst bei recht extremen Bedingungen durchgeführt werden können. Zur Untersuchung, ob diese Polymerisation überhaupt in Form einer stabilisierten Dispersion durchgeführt werden kann, werden die folgenden Reaktionen wegen der Löslichkeit der Stabilisatoren und des reinen Polydimethylsiloxans in Kohlendioxid bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 38 MPa durchgeführt. Zum Vergleich wurde die Polymerisation von VP in Abwesenheit eines Stabilisators, d.h. im Sinne einer Fällungspolymerisation, durchgeführt.

5.3.1 Fällungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid

Als Initiator eignet sich 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), welches bereits für die Polymerisation von anderen Monomeren in Kohlendioxid mehrfach verwandt wurde, so daß die kinetischen Koeffizienten für den Zerfall des Initiators in überkritischem Kohlendioxid bereits untersucht sind /DES92, CAN96, HER97/. Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon wurde mit diesem Initiator ohne Zugabe eines Diblockcopolymeren, d.h. als Fällungspoly-

merisation, bei 80°C und 38 MPa unter ständigem Rühren (ca. 1000 U/min) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde ein leicht gelbliches, sehr hartes Polymerisat erhalten, das im Autoklaven in größeren Klumpen ohne einheitliche Struktur oder Form anfiel. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM, *scanning electron microscopy, SEM*) wurde ein Partikel dieses Polymerisats untersucht, welches in Abbildung 5.13 abgebildet ist.

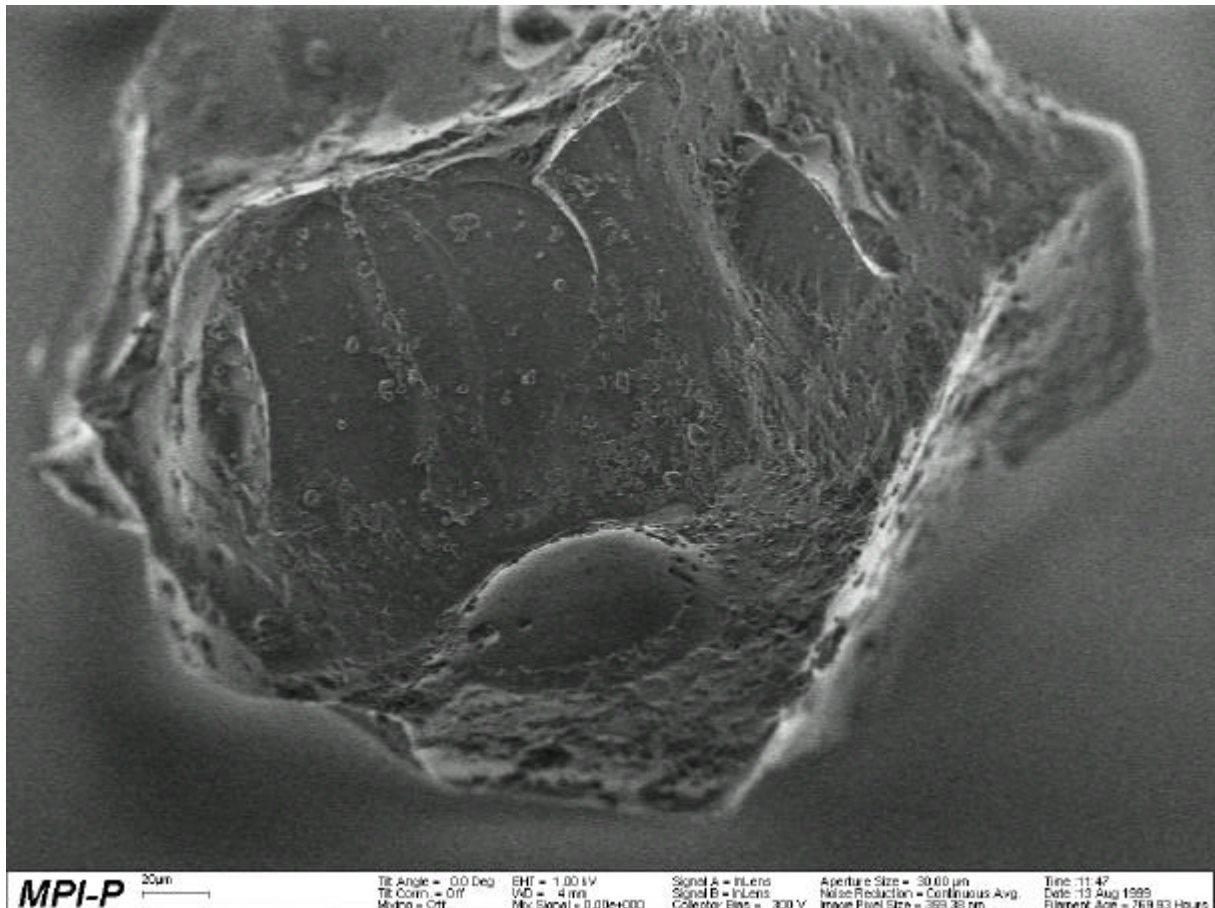


Abbildung 5.13: Rasterelektronische Aufnahme eines PVP-Partikels, welches bei 80°C und 38 MPa in überkritischem Kohlendioxid ohne Stabilisator synthetisiert wurde.

Das Polymere löst sich gut in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie dies bereits in der Literatur beschrieben ist /REP54/. Die leicht gelbliche und nicht ganz klare Lösung zeichnet sich durch eine recht hohe Viskosität aus, die sie auch bei hohen Verdünnungen beibehält.

Die Glasübergangstemperatur des Poly(N-Vinylpyrrolidons) wird in der Literatur mit 140 - 175°C angegeben /BOE87/. Eigene Experimente, das Polymere auf dem Heiztisch zu schmelzen, führten zu der Beobachtung, daß es sich ab ca. 160°C orange verfärbte, ohne einen Erweichungspunkt zu zeigen. Diese Beobachtung wird auch in der Literatur beschrieben und damit erklärt, daß es in diesem Temperaturbereich dazu neigt, sich durch Umlage-

rungen und thermischen Abbau chemisch zu verändern /KER61/. Die Glasübergangstemperatur T_g des in $sc\text{-CO}_2$ polymerisierten PVP wurde mittels Differentialkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) zu 152 °C bestimmt.

Das Molekulargewicht des Polymerisats wurde mittels GPC in Dimethylformamid (DMF) zu 190 kg/mol mit einer Dispersität (M_w/M_n) von ca. 10 bestimmt (ausgewertet mit einer Polyethylenoxid-Kalibrierkurve).

Das relativ hohe Molekulargewicht wird auf die heterogenen Polymerisationsbedingungen zurückgeführt, da in den Polymerpartikel durch den Geleffekt eine beschleunigte Polymerisationsgeschwindigkeit anzunehmen ist. Andererseits zeichnet sich Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in konventionellen Lösungsmitteln durch einen sehr hohen Übertragungskoeffizienten /BRA99/ auf das Monomere aus, welches sich reduzierend auf das Molekulargewicht auswirkt.

In einigen Fällen werden bei der Fällungspolymerisation in konventionellen Lösungsmitteln sphärische Partikel von einheitlicher Größe gefunden, wobei die Partikelgröße in konventionellen Lösungsmitteln häufig von der Rührgeschwindigkeit abhängt, mit der die Suspension gerührt wird. Bei der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid wurde dies nicht beobachtet. Überkritische Fluide zeichnen sich durch eine geringe Viskosität aus, so daß durch Rühren nur sehr kleine Schergefälle auftreten und kleine, sphärische Partikel mittels Fällungspolymerisation in überkritischem Medium kaum herzustellen sind.

Die hohe Polydispersität im Molekulargewicht des PVP von etwa $M_w/M_n = 10$ wird auf die inhomogenen und nicht stationären Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Kommerziell erhältliche Poly(N-vinylpyrrolidone) besitzen ebenfalls eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 3\text{-}7$). Die breite Molekulargewichtsverteilung des hier synthetisierten PVP erklärt auch die relativ niedrige Glasübergangstemperatur, da die niedermolekularen Anteile als Weichmacher fungieren können. Der Umsatz der Reaktion konnte nicht quantitativ bestimmt werden. Nach beendeter Reaktion konnte kein N-Vinylpyrrolidon mehr festgestellt werden, so daß von einem nahezu quantitativen Umsatz ausgegangen wurde.

5.3.2 Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid

Die Fällungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid führte zu einem koagulierten und schwer zu verarbeitenden Polymerisat. Die Verwendung von ge-

eigneten Diblockcopolymeren bei dieser Polymerisation sollte diese Koagulation verhindern können, so daß wohldefinierte Polymerpartikel entstehen.

Vor der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid wurden PS-b-PDMS Diblockcopolymeren zugegeben und die Reaktion ebenfalls bei 38 MPa und 80°C durchgeführt. Bei dieser Reaktionsführung soll der Einfluß der Stabilisatorkonzentration als auch das Blocklängenverhältnis variiert werden, um den Einfluß auf das entstehende Polymerisat zu untersuchen.

In Abbildung 5.14 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Polymerpartikel abgebildet, die bei der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon erhalten wurde, welche bei 38 MPa und 80°C, der Zugabe von 1,1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) (bezogen auf das Monomer) und einer Initiatormenge von 1 Gew.-% AIBN (bezogen auf das Monomere) in einem 60 ml Autoklaven unter ständigem Rühren (ca. 1000 U/min) durchgeführt wurde. Die Reaktionsdauer betrug 8 Stunden, um sicherzugehen, daß die Reaktion beendet war.

Es sind sphärische Partikel mit einer relativ einheitlichen Größe von etwa 1 µm zu erkennen. Neben einigen einzelnen Partikel liegen auch zusammenhängende Partikelaggregate vor. Diese Morphologie zeigt, daß das Diblockcopolymeren PS-b-PDMS5 (6/20) ein geeigneter Stabilisator für diese Polymerisation ist und zur Bildung wohldefinierter Partikel führt. Die Bedingungen sind jedoch nicht so weit optimiert, daß von einer effektiven Stabilisierung der Dispersionspolymerisation, d.h. daß eine Aggregation durch thermodynamische Stabilisierung durch den PDMS-Block des Diblockcopolymeren verhindert wird, gesprochen werden kann. Die Partikelmorphologie ist dadurch bedingt, daß bei geringeren Umsätzen das verbliebene Monomere als Co-Solvens für den PDMS-Block wirkt und damit zur Stabilisierung beiträgt. Bei nahezu quantitativem Umsatz entfällt diese Stabilisierung und die Partikel aggregieren, wobei die Koagulation nur bedingt eintritt, da die Partikel sich bereits in einem glasig erstarrten Zustand befinden. Der nahezu quantitative Umsatz wird durch die Beobachtung gestützt, daß das weiße pulvrige Polymerisat nicht mehr den intensiven Geruch des Monomeren aufwies.

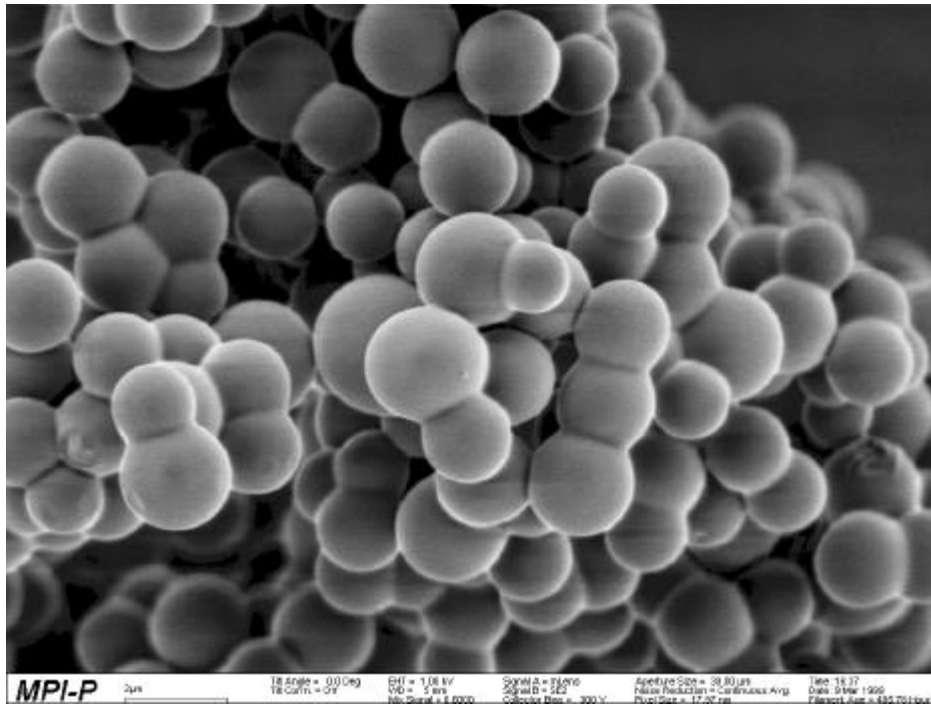


Abbildung 5.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Poly(N-vinylpyrrolidon)-Partikeln, hergestellt in $sc\text{-CO}_2$ bei 80°C und 380bar unter Zugabe von 1,1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) Diblockcopolymeren.

Die Größe dieser Partikel wurde mit weiteren Methoden untersucht. Substanzen in der Größenordnung von einigen Mikrometern können mit Hilfe der Lichtmikroskopie sehr einfach untersucht werden. Die Partikel wurden deshalb in n-Heptan dispergiert, das ein gutes Lösungsmittel für PDMS, jedoch kein Lösungsmittel für PVP ist /BRA99/. Diese Dispersion sedimentierte auf Zeilskalen von einigen Stunden und es verblieb ein sehr trüber Überstand über dem Präzipitat. Dieser wurde auf ein ebenes Substrat (Glasobjektträger) aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Die lichtmikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

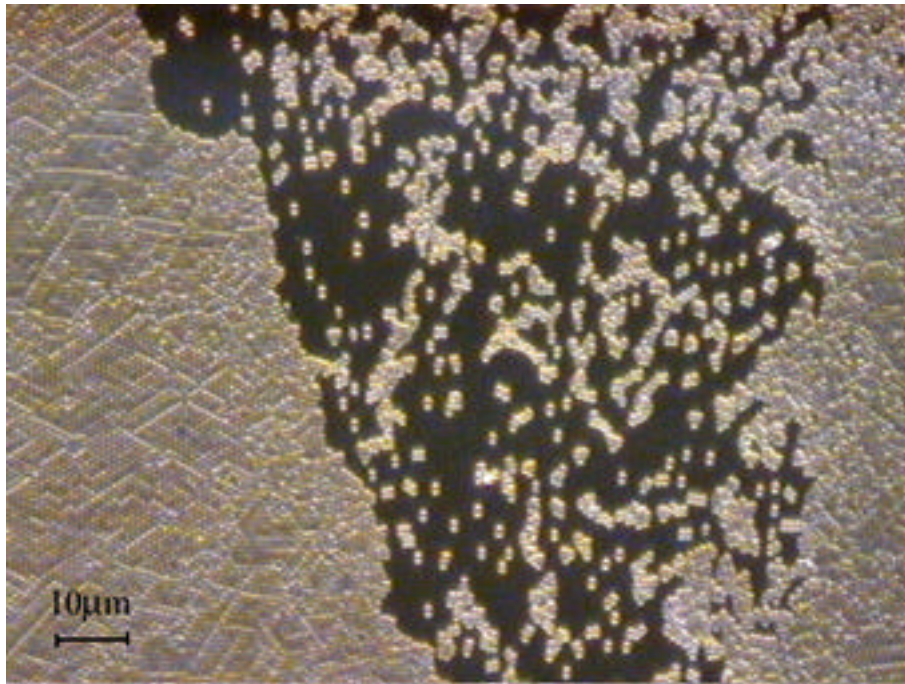


Abbildung 5.15: Lichtmikroskopische Aufnahme der aus n-Heptan redispersierten PVP-Partikel auf ebenen Glasobjektträger, wobei das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt wurde. Der Durchmesser wurde zu ca. 900 nm bestimmt. (Vergrößerung des Objektivs: 1:50)

Das Auflösungsvermögen des verwendeten Lichtmikroskops (Axiotech 25 H, Zeiss) bei 50-facher Vergrößerung des Objektivs liegt etwa bei 400 nm [LOR97]. Es sind deutlich einzelne Partikel neben hexagonal zusammengelagerten, sphärischen Partikeln zu sehen. Das Auftreten dieser ausgedehnten zweidimensionalen Packungen wird nur bei sehr einheitlichen Partikelgrößen gefunden. Die Größe der Partikel wurde mit Hilfe eines graphischen Auswerteprogramms zu ca. 900 nm bestimmt.

Vergleichend zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde die Größe der Partikel mittels Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy, AFM*) auf dem Glasträger bestimmt. In Abbildung 5.16 ist die rasterkraftmikroskopische Aufnahme der in n-Heptan redispersierten PVP-Partikel auf einem Glasobjektträger gezeigt, wobei das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt wurde.

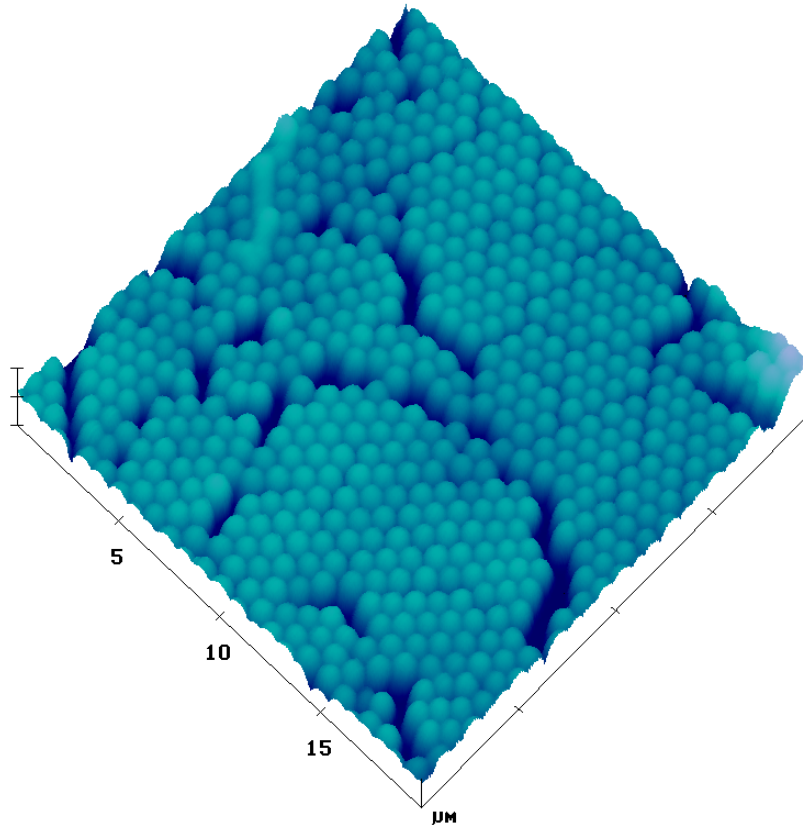


Abbildung 5.16: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der in *n*-Heptan redispergierten PVP-Partikeln auf einem planaren Glasträger, wobei das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt wurde.

Auch mit dieser Methode wurden ausgedehnte Partikelpackungen beobachtet. Die Größe der Partikel wurde auf 860nm bestimmt.

Als dritte Methode der Größenbestimmung der Partikel auf planarem Substrat wurden lichtdiffraktometrische Messungen durchgeführt. Das Glassubstrat wurde dazu aufrecht in einen Laserstrahl der Wellenlänge 532nm (frequenzverdoppelter Nd:YAG-cw-Laser, Adlas, DY 425) gebracht und das Streubild auf dem 10 cm hinter der Probe befindlichen Schirm ausgemessen. Es wurde neben dem transmittierten Strahl ein regelmäßiges hexagonales Streumuster beobachtet, wobei diese Reflexe je nach Position der Probe etwas sichelförmig waren. An einigen Stellen konnte sogar die zweite Ordnung des Streumusters erkannt werden. Zur Auswertung der Teilchengröße wurde der Abstand des direkten Strahls zu den hexagonal auftretenden, ersten Streumaxima und der Abstand von Probe zum Schirm bestimmt. Der auf diese Weise erhaltene Partikeldurchmesser betrug ebenfalls 900 nm.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse zeigt, daß die Größenbestimmung der Partikel mit den drei Methoden übereinstimmende Partikeldurchmesser liefern. Der Befund, daß unter dem Rasterelektronenmikroskop die Partikel wie ‘verklebt’ aussehen, hingegen dispergiert

bei der vorangegangenen Polymerisation gewählt. An der REM-Aufnahme des Polymerisats der Polymerisation mit PS-b-PDMS5 (6/20) (Abbildung 5.17, unten rechts) stellte sich heraus, daß scheinbar höhere Konzentrationen des Diblockcopolymeren dazu führen, daß die Partikel stärker koagulieren und somit die Dispersion destabilisieren.

Tabelle 5.5: *Tabellarische Darstellung des Einflusses des Blocklängenverhältnisses des Stabilisators auf die ‘Partikelmorphologie’ der PVP-Partikel.*

Probenbezeichnung	Diblockbezeichnung ($M_{w,PS}/M_{w,PDMS}$)	Tensidkonzentration [Gew.-% (bez. VP)]	Interpretation, ‘Morphologie’
VP5	PS-b-PDMS2 (4/36)	5	große unregelmäßige Partikel, koaguliert
VP6	PS-b-PDMS3 (5/25)	5	sphärische Partikel, eng verteilter Größe (ca. 1 μm)
VP7	PS-b-PDMS4 (6/7)	5	sphärische Partikel uneinheitlicher Größe um Polymertropfen
VP8	PS-b-PDMS5 (6/20)	5	sphärische Partikel uneinheitlicher Größe um große Polymertropfen

Tabelle 5.5 zeigt, daß das Diblockcopolymer PS-b-PDMS3 (5/25) ein weiterer geeigneter Stabilisator ist.

Die Abhängigkeit der Partikelmorphologie von der Konzentration des PS-b-PDMS Diblockcopolymeren, die bei der Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in Kohlendioxid entstehen, wurde an PS-b-PDMS5 (6/20) untersucht, ohne die anderen Parameter (Druck 38 MPa, Temperatur 80°C) der Reaktion zu verändern. Die REM-Aufnahmen dieser Polymerisate sind mit abnehmender Stabilisatorkonzentration von oben links nach unten rechts in Abbildung 5.18 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Partikel mit abnehmender Stabilisatorkonzentration (bis 1,1 Gew.-%) zunehmend einheitlicher werden und weniger ‘verklebt’ aussehen.

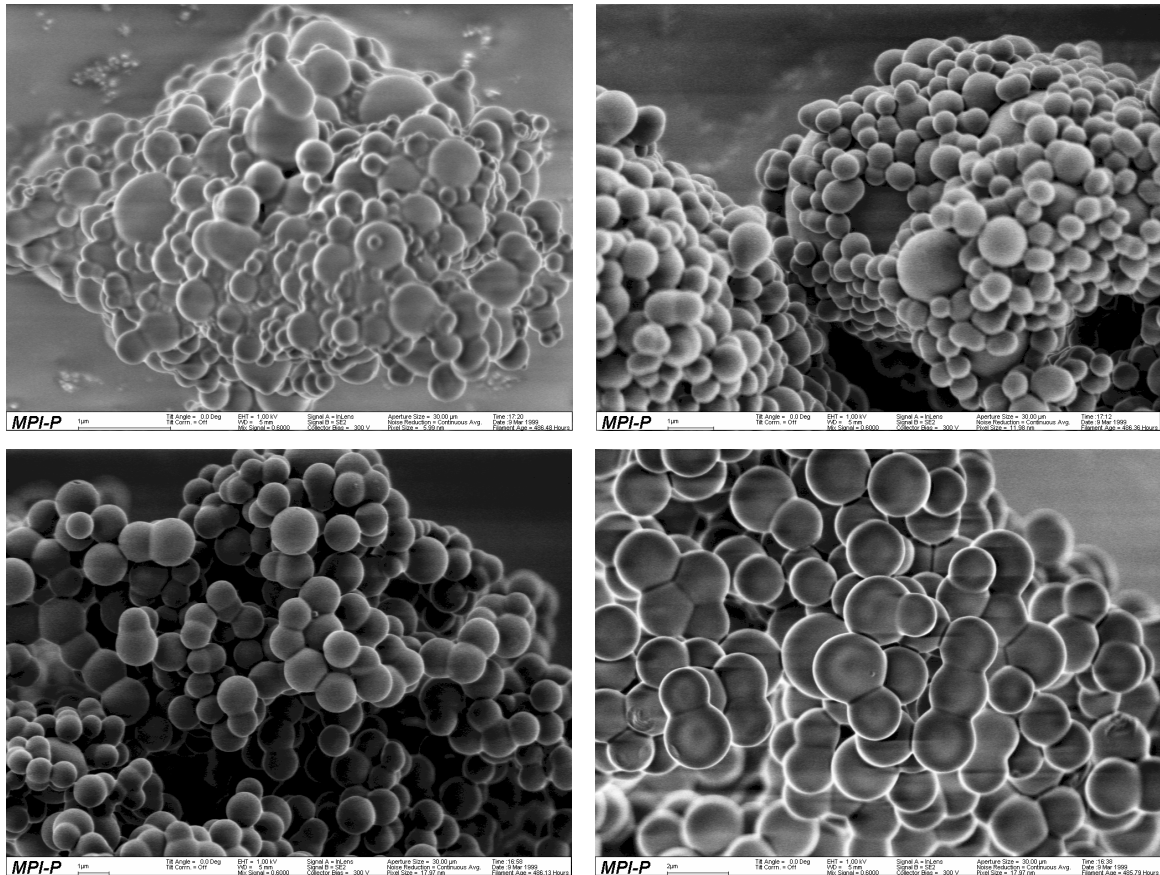


Abbildung 5.18: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Poly(N-Vinylpyrrolidon) Partikeln, die mit verschiedenen Konzentrationen des PS-b-PDMS5 (6/20) Stabilisators bei 80°C und 38 MPa in überkritischem Kohlendioxid synthetisiert wurden. Oben links: 10 Gew.-%, Oben rechts: 5 Gew.-%, Unten links: 2 Gew.-%, Unten rechts: 1 Gew.-% (bezogen auf das Monomere).

Die Interpretation, der in Abbildung 5.18 dargestellten Aufnahmen, ist in Tabelle 5.6 zusammengefaßt.

Tabelle 5.6: *Tabellarische Darstellung des Konzentrationseinflusses des PS-b-PDMS5 (6/20) Stabilisators auf die 'Partikelmorphologie' der PVP-Partikel*

Probenbezeichnung	Diblockbezeichnung ($M_{w,PDMS} : M_{w,PS}$)	Konzentration PS-b-PDMS [Gew.-% bez. VP]	'Morphologie'
VP22	PS-b-PDMS5 (6/20)	10	keine einheitlichen Partikel, koaguliert
VP21	PS-b-PDMS5 (6/20)	5	sphärische Partikel uneinheitlicher Größe um große Polymertropfen
VP19	PS-b-PDMS5 (6/20)	2	sphärische Partikel unterschiedlicher Größe (ca. 1 μ m)
VP18	PS-b-PDMS5 (6/20)	1	sphärische Partikel eng verteilter Größe (ca. 1 μ m)

Diese Experimente zeigen, daß engverteilte Partikel nur durch relativ geringere Konzentrationen des Diblockcopolymeren erhalten werden. Dieser Befund könnte dadurch erklärt werden, daß größere Mengen an Diblockcopolymeren neben einer erhöhten Teilchenzahl auch zur Verschlechterung der Lösungsmittelqualität des Dispergiermediums führen und somit die Aggregation der PVP-Partikel begünstigt /ONE98/. Die Partikel werden dagegen nur verschmelzen können, wenn sich das Poly(N-Vinylpyrrolidon) noch oberhalb seiner Glasstemperatur befindet.

Die Bildung der Polymertropfen führt zu der Frage der Glasübergangstemperaturen der Partikel unter den Reaktionsbedingungen. Der dynamische Glasübergang von Polymeren kann im Prinzip mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht werden /HAA95/. Die Probenpräparation besteht darin, das Polymere in der Schmelze zwischen zwei Kondensatorplatten zu bringen. Jedoch konnte das Polyvinylpyrrolidon nicht aufgeschmolzen werden, da es sich unter sukzessiver Erhöhung der Temperatur ohne Erweichung bei Temperaturen von etwa 170°C orange verfärbte. Die Verfärbung wird in der Literatur mit einer chemischen Veränderung des Polyvinylpyrrolidons erklärt /REP54, KER61/.

In der Literatur wird die Glasübergangstemperatur für wasserfreies Poly(N-vinylpyrrolidon) mit 140 - 175°C ($M = 10^3 - 10^6$ g/mol) angegeben /BOE87/. DSC-Messungen an den eigenen Proben unter Normalbedingungen zeigen eine Glasstufe bei $T_g(\text{PVP}) = 152^\circ\text{C}$.

Kalorimetrische Messungen an anderen Polymeren unter dem Einfluß von überkritischem Kohlendioxid haben gezeigt, daß die Glasübergangstemperatur durch das Fluid erheblich abgesenkt werden kann. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die PVP - Partikeln durch das Kohlendioxid derart plastifiziert werden, daß sie miteinander verschmelzen.

5.3.3 In-situ Untersuchung der Dispersionspolymerisation

Bisher wurde die Polymerisation von N- Vinylpyrrolidon mit PS-b-PDMS Diblockcopolymeren in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt und anschließend die entstandenen Partikel morphologisch untersucht. In diesem Abschnitt soll die Polymerisation *in-situ* verfolgt werden, um die Partikelbildung, Partikelgröße und deren Dichte zu untersuchen, um die Kinetik dieser Polymerisation beschreiben zu können.

Die Methode der Turbidimetrie hat sich als sehr effektiv bei der Untersuchung von kolloidalen Systemen erwiesen /APF95/. Im Gegensatz zur klassischen Lichtstreuung, bei der das Streulicht bei verschiedenen Winkeln untersucht wird, ist die Turbidimetrie eine Methode, mit der die Abnahme des Durchlichts bei unterschiedlichen Wellenlängen untersucht wird und ist damit unempfindlich gegen Mehrfachstreuung /JAN86,ROU88,PEN90/. Auf diese Weise können die Größe, Anzahl und Wechselwirkungen von Partikeln auch in dichten Medien bestimmt werden /KER69, KRA87/.

5.3.3.1 Partikelgröße mittels Turbidimetrie

Die Turbidität τ ist nach Gl. (5.1) die durch Streuung hervorgerufene spezifische Abnahme von transmittiertem Licht durch eine Probe. Sie ist abhängig von der Wellenlänge des Lichts λ , den Brechungsindizes n_i und dem Durchmesser der Partikel σ . Sie kann für verdünnte und nicht wechselwirkende Partikel proportional zu dem Streuquerschnitt C_{sca} und der Partikeldichte N/V dargestellt werden /APF95/:

$$\tau(\lambda, n_i, \sigma) = \frac{N}{V} C_{sca} . \quad (5.3)$$

Den Zusammenhang der Turbidität mit der absoluten Streuintensität $R(q)$ liefert die Intergration über die Streuwinkel ϑ :

$$\tau = 2\pi \int_0^{\pi} R(q) \sin(\vartheta) d\vartheta . \quad (5.4)$$

Für hinreichend kleine Partikel kann der Streuquerschnitt C_{sca} nach *Rayleigh* folgendermaßen beschrieben werden:/KER69/

$$C_{\text{sca}} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} v_2^2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2, \quad (5.5)$$

wobei m der relative Brechungsindex des Partikels in Lösung ($m = n_2/n_1$), λ die Wellenlänge im Medium und v_2 das spezifische molare Volumen (Volumen der Partikel) der Partikel ist. Das Produkt aus Turbidität und vierter Potenz der Wellenlänge ergibt daher für kleine Partikel, d.h. im Gültigkeitsbereich des *Rayleigh*-Regimes eine Konstante bezüglich der Wellenlänge.

Im Rahmen der *Mie*-Theorie werden intramolekulare Interferenzen berücksichtigt, die insbesondere bei größeren Partikeln die Streuintensität verringern. Unter Vernachlässigung von intermolekularen Interferenzen (Strukturfaktor $Z = 1$, d.h. $c \rightarrow 0$) ergibt sich:/APF94/

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \sigma^6 Q(\sigma, \lambda^2, m), \quad (5.6)$$

wobei λ die Wellenlänge im Medium, m der relative Brechungsindex des Partikels, σ der Durchmesser des Partikels und Q der Formfaktor ist.

5.3.3.2 Durchführung der Turbiditätsmessungen

Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon wird unter den Bedingungen der vorherigen Polymerisationen mit 1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) in einem Autoklaven mit zwei gegenüberliegenden Fenstern durchgeführt. Die Turbidität wurde während der Polymerisation gemessen. Der Initiator (AIBN) wurde jedoch nicht, wie bei den früheren Experimenten vorgelegt, sondern zu der Monomer/CO₂ - Lösung bei Erreichen von 80°C zugegeben, um für die Messung einen definierten Startpunkt zu haben.

Die Turbiditäten wurden einem UV/Vis-NIR Spektrometer (Zeiss, MCS 522) bestimmt, welches es gestattet, simultan bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu messen. Vor Zugabe des Initiators wurde visuell kontrolliert, daß keine thermische Polymerisation eingesetzt hatte und es wurde daraufhin die Referenzintensität I_0 bestimmt. Nach Zugabe des Initiators wurde dann die einsetzende Trübung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen. Die Mischung wurde während der gesamten Zeit intensiv gerührt. Zur Auswertung wurden Turbiditäten zwischen 0,02 und 1,2 cm⁻¹ verwandt, da bei kleinen Extinktionen sich das Signal-Rausch-Verhältnis signifikant verschlechtert, andererseits kann oberhalb von 1,2 cm⁻¹ der Einfluß der Vorwärtsstreuung nicht mehr ausgeschlossen werden /APF94/.

5.3.3.3 Turbiditätsmessungen und Ergebnisse

In Abbildung 5.19 sind die Turbiditäten der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid mit 1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) Diblockcopolymeren bei 38MPa und 333K bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

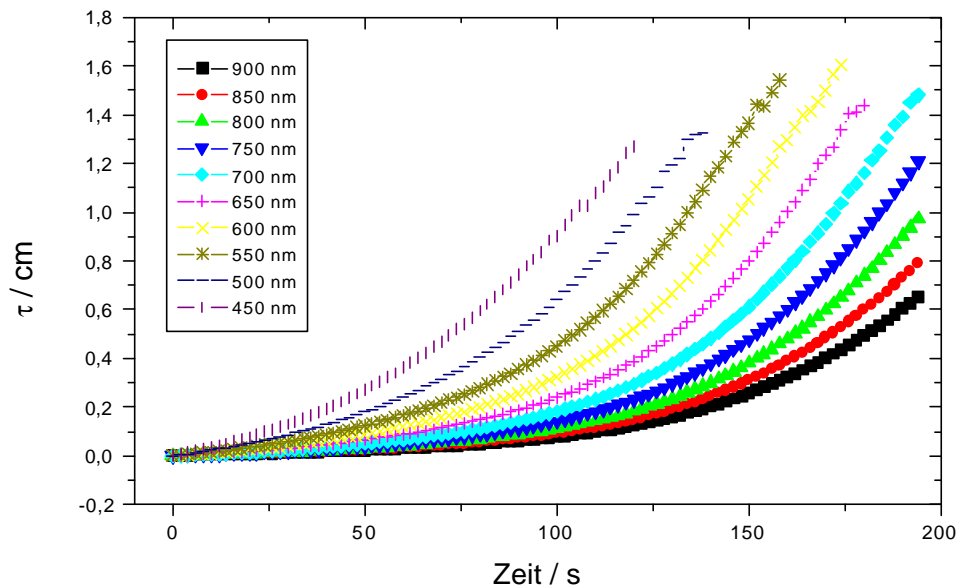


Abbildung 5.19: Turbiditäten der Polymerisation von N - Vinylpyrrolidon mit 1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) bei verschiedenen Wellenlängen in überkritischem Kohlendioxid bei 80°C und 38 MPa in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Turbidität und damit das Produkt aus Partikeldichte und Partikeldurchmesser nahm bei dieser Polymerisation sehr rasch zu, so daß die Partikelgröße und Partikeldichte nur bis 180 Sekunden nach Zugabe des Initiators bestimmt werden konnte.

Nach Gl. (5.5) wird eine Superposition der Trübungskurven im *Rayleigh*-Bereich durch Multiplikation der Turbidität mit der vierten Potenz der Wellenlänge erhalten. In Abbildung 5.20 ist dieses Produkt für die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit 1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) in überkritischem Kohlendioxid bei 38MPa und 80°C gegen die Zeit dargestellt. Die Kurven weichen insbesondere bei kleinen Polymerisationszeiten von der von *Rayleigh* vorhergesagten Wellenlängenabhängigkeit nur wenig ab. Dies deutet daraufhin, daß die untersuchten Partikel recht klein sind. Zu längeren Polymerisationszeiten hin kann eine systematische Abweichung von diesem Verhalten festgestellt werden. Die visuelle Betrachtung dieser Polymerisation zeigte ebenfalls die typische Farbabfolge von Gelb über Orange nach Rot, woraus geschlossen werden kann, daß es sich um kleine Primärpartikel mit ein-

heitlicher Größe handelt. Die starken Turbiditätswerte lassen auf eine hohe Partikeldichte schließen.

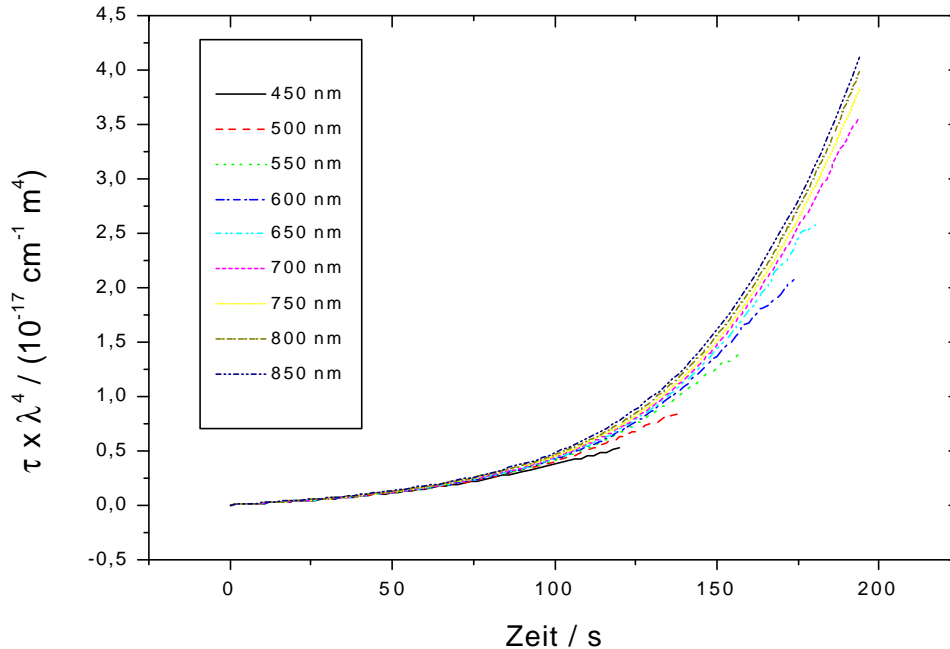


Abbildung 5.20: Produkt der Turbiditäten mit der vierten Potenz der entsprechenden Wellenlängen für die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid bei 80°C und 38 MPa in Abhängigkeit von Zeit.

Der Gültigkeitsbereich der *Rayleigh*-Gleichung wird häufig durch die Regel angegeben, daß der Radius der Partikel 1/20 der verwendeten Lichtwellenlänge nicht überschreiten soll. Eine detaillierte Betrachtung liefert einen komplexen Zusammenhang von relativen Brechungsindizes und Geometrie der Partikel, der dazu führt, daß Abweichungen von der *Rayleigh*-Gleichung von einigen Prozent schon bei kleineren Partikeln gefunden werden /HEL65/. Bei größeren Partikel nimmt die Turbidität und damit der Streuquerschnitt auf Grund von intramolekularen Interferenzen ab. Nach *Mie* wird dies durch eine Beschreibung des Partikels mit Kugelflächenfunktionen erfaßt. Numerische Lösungen für den Streuquerschnitt können mit Hilfe von Legendrepoly-nomen erhalten werden /MIE08, KER69/.

Für diese Auswertung wird der relative Brechungsindex m eines Poly(N-vinylpyrrolidon) Partikels in der N-Vinylpyrrolidon/CO₂ - Mischung benötigt. Da experimentelle Werte für dieses System nicht bekannt sind, wird der Brechungsindex der idealen VP/ CO₂ - Mischung mit Hilfe der Mischungsregel für die *Lorentz-Lorenz*-Refraktion R^{LL} berechnet:

$$\frac{n_{\text{mix}}^2 - 1}{n_{\text{mix}}^2 + 2} = \sum_{i=1}^K R_i^{\text{LL}} v_i, \quad (5.7)$$

wobei v_i die spezifischen molaren Volumina sind. Die Brechungsindizes von N-Vinylpyrrolidon und Poly(N-vinylpyrrolidon) sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt, und der des Kohlendioxids wurde mit der *Gladstone-Dale*-Beziehung (Gl. (3.10)) erhalten. Eine Dispersion im Brechungsindex der Komponenten kann dabei auf Grund fehlender Literaturwerte nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 5.7: *Physikalische Konstanten von N-Vinylpyrrolidon und Poly(N-vinylpyrrolidon).*

Größe	$\rho_{1\text{bar}}^{20^\circ\text{C}} / \text{g ml}^{-1}$	$n_D^{20^\circ\text{C}}$	Referenz
VP	1,04	1,513	/KER61/
PVP	1,19	1,52	/BOE87/

Zur Berechnung der VP/CO₂ - Mischung wurde angenommen, daß der Brechungsindex von N-Vinylpyrrolidon und Poly(N-vinylpyrrolidon) unabhängig von der Temperatur, dem Druck und der Wellenlänge ist. Unter der Annahme einer idealen Mischung ergibt sich ein Brechungsindex von $n_1 = 1,229$ für die N-Vinylpyrrolidon/Kohlendioxid-Mischung und $n_2 = 1,434$ für ein Poly(N-vinylpyrrolidon)-Partikel, welches zu 30 Vol-% mit der VP/CO₂ - Mischung gequollen ist.

Die Abhängigkeit des Streuquerschnitts vom geometrischen Partikeldurchmesser wurde mit diesen Werten nach *Rayleigh* und mittels Kugelflächenfunktionen berechnet. In Abbildung 5.21 ist die Abhängigkeit der Streuquerschnitte nach *Rayleigh* und *Mie* vom Partikeldurchmesser mit den optischen Konstanten für ein Poly(N-Vinylpyrrolidon)-Partikel gezeigt.

Nach *Rayleigh* ergibt sich für jede Wellenlänge eine monoton steigende Funktion ($C_{\text{sca}} \propto d^6$), während nach *Mie* diese Funktion ein Maximum besitzt. Bei kleinen Partikeldurchmessern stimmen die Kurven nach *Rayleigh* mit denen nach *Mie* sehr gut überein, während bei großen Partikeldurchmessern erhebliche Abweichungen auftreten. Das Maximum des Streuquerschnitts ist abhängig von den Brechungsindizes und dem Partikeldurchmesser. Bei anderen Bedingungen bzw. Partikeln mit sehr großem relativen Brechungsindex werden auch mehrere Maxima beobachtet, die sehr dicht aneinander liegen können /HEL65/. In Abbildung 5.21 ist der Streuquerschnitt nach *Rayleigh* und *Mie* dargestellt, wobei zur Berechnung zwei typische Wellenlängen von 450 nm und 650 nm ausgewählt und der Brechungsindex des Partikels mit 1,434 und der der Lösung mit 1,229 angenommen wurde.

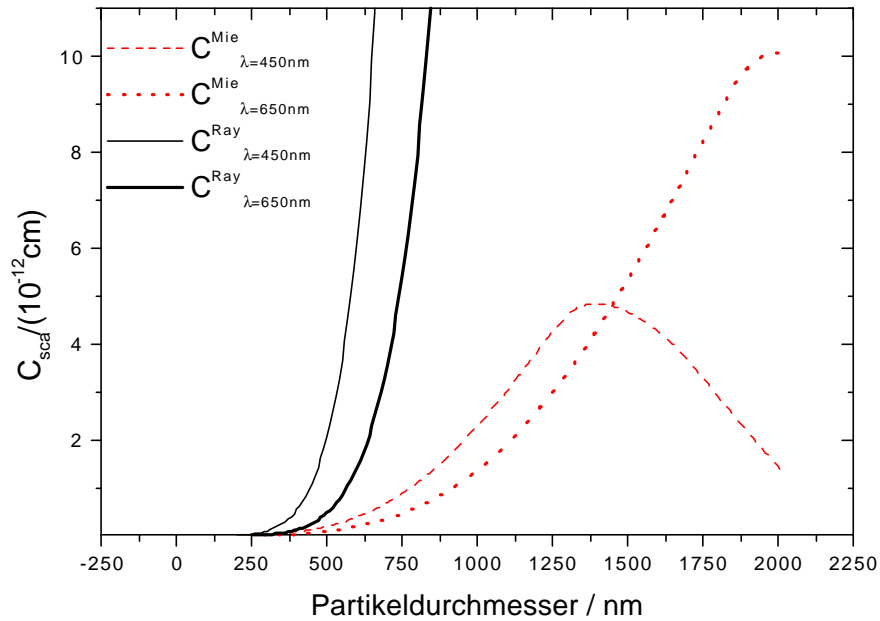


Abbildung 5.21: *Abhängigkeit des Streuquerschnitts von der Partikelgröße nach Mie für zwei Wellenlängen. Die Kurven wurden mit den oben angegebenen Brechungsindizes ($n_1=1,229$, $n_2=1.434$) für zwei Wellenlängen von 450nm und 650nm berechnet. Zum Vergleich sind die Streuquerschnitte nach Rayleigh eingetragen, die sich nach Gl.(5.5) für die gleichen Partikel ergeben würden.*

Im Unterschied zur Beschreibung des Streuquerschnitts nach *Rayleigh* führt der Quotient der Turbiditäten (bzw. der Streuquerschnitte) nach *Mie* zu keiner Konstante bezüglich des Teilchendurchmessers, sondern zu einer komplexeren Funktion, woraus sich der Partikeldurchmesser berechnen lässt (s. Abbildung 5.22):

$$\frac{\tau(\lambda_1, m_1, d_1)}{\tau(\lambda_2, m_2, d_2)} = \frac{C_{sca,1}^{Mie}}{C_{sca,2}^{Mie}}. \quad (5.8)$$

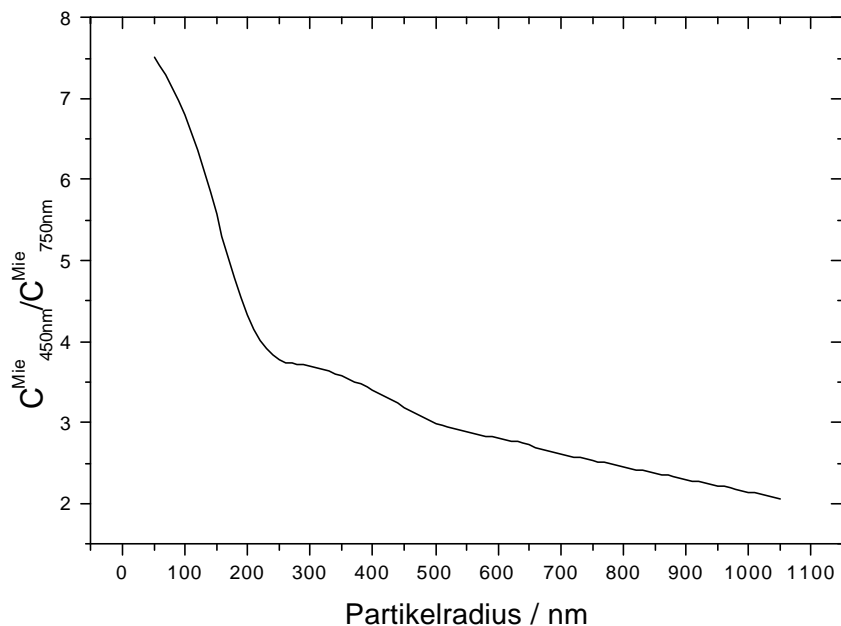


Abbildung 5.22: Quotient der Streuquerschnitte nach Mie in Abhängigkeit vom Partikelradius für die Wellenlängen $\lambda_1=450\text{nm}$, $\lambda_2=750\text{ nm}$ und Brechungsindizes von $n_1=1,229$ und $n_2=1,434$.

Zur Bestimmung der Dichte und der Größe der Partikel wurden die Turbiditäten bei 500nm und 600nm herangezogen, da diese beiden Wellenlängen klein genug sind, um einen signifikanten Einfluß auf den Streuquerschnitt durch intermolekulare Interferenzen zu zeigen und analysiert werden zu können. Die Streuquerschnitte wurden im Rahmen der *Mie*-Theorie in Abhängigkeit von der Partikelgröße für diese beiden Wellenlängen mit Hilfe eines Programms berechnet [FEH00]. Der Quotient der Streuquerschnitte bei verschiedenen Partikelgrößen wurde mit dem Quotient aus den experimentell bestimmten Turbiditäten verglichen und so der Teilchendurchmesser bestimmt. In Abbildung 5.23 sind die Partikeldurchmesser und Partikeldichten von der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid mit 1 Gew.-% PS-b-PDMS5 (6/20) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Die Partikeldichte ist mit 10^{17} Teilchen pro ml extrem groß und nimmt mit der Polymerisationsdauer innerhalb der ersten 200 Sekunden um etwa zwei Größenordnungen ab. Der Partikeldurchmesser nimmt dagegen in dieser Zeit leicht von 90 auf 120 nm zu. Die Größe der Partikel läßt sich nur recht ungenau ($\pm 10\text{ nm}$) bestimmen, da diese Dimension an der unteren Bestimmungsgrenze der Methode ist. Weiterhin wurden die relativen Brechungsindizes aus den Komponenten mit der idealen Mischregel berechnet, so daß Mischungseffekte, die

für Polymerlösungen typisch sind, vernachlässigt wurden. Die Größenverteilung der Partikel wurde ebenfalls nicht berücksichtigt. Rückschlüsse auf den Mechanismus oder die Bestimmung des Umsatzes sind daher anhand dieser Messungen nur sehr bedingt möglich, und es zeigte sich, daß die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid mit PS-b-PDMS Diblockcopolymeren sehr viel komplexer ist, als angenommen wurde.

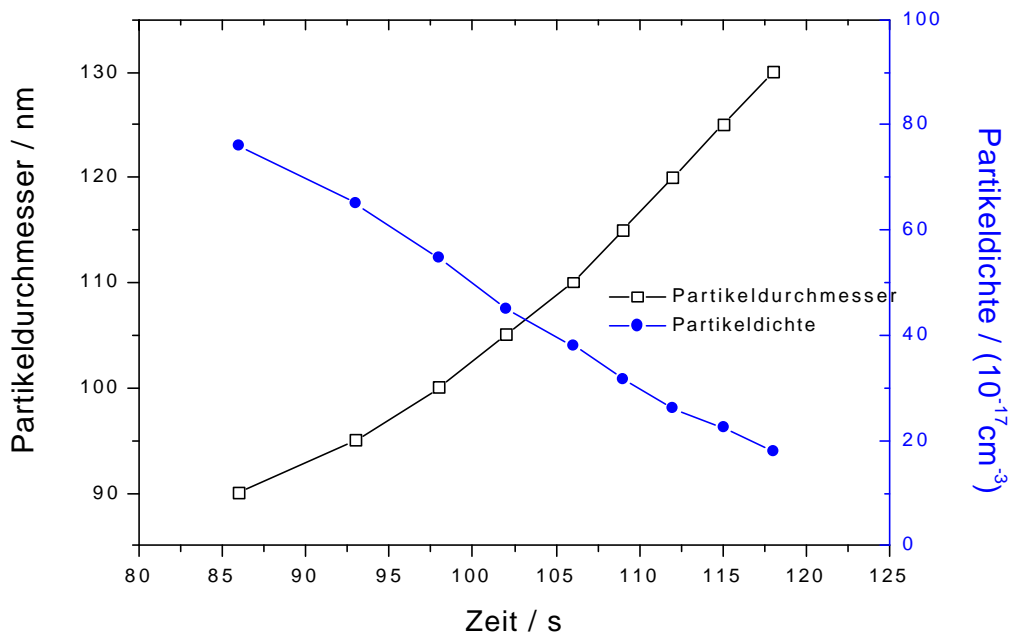


Abbildung 5.23: Partikeldichte und Partikeldurchmesser von Poly(N-Vinylpyrrolidon) stabilisiert mit PS-b-PDMS5 (6/20) in überkritischem Kohlendioxid bei 380 bar und 80°C. Ausgewertet bei den Wellenlängen von 500nm und 600nm.

5.3.3.4 Diskussion

Die frühe Phase einer Dispersionspolymerisation, in der Polymerpartikel entstehen, wird noch immer kontrovers diskutiert /FEH99/. Nach experimentellen Ergebnissen /PAI90, BAR75/ und Modellrechnungen/PAI90/ kann angenommen werden, daß die erste Phase der Partikelbildung bereits sehr kurz nach Einsetzen der Polymerisation bei Umsätzen von ca. 0,1% beendet ist /ONE98/. Nach Beendigung der Partikelbildung bleibt die Partikeldichte konstant für den weiteren Verlauf der Polymerisation, und die Aggregation der instabilen Primärpartikel zu stabilen Aggregaten wird zum dominierenden Prozeß /GIL95,SHE90,TSE86/. Dieser Prozeß wird Wachstumsphase bezeichnet und die Aggregation zu stabilen Partikeln wird zur Beschreibung des Einflusses des Stabilisators und der

Lösungsmittelqualität der homogenen Phase auf die Partikelgröße herangezogen. Während der Einfluß dieser Größen in der Partikelwachstumsphase bereits untersucht ist /BAR75/, sind die Parameter für die Partikelbildung nicht bekannt /ONE98/.

Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon wurde in überkritischem Kohlendioxid bei 80°C und 38 MPa durchgeführt und mittels Turbidimetrie verfolgt. Eine Auswertung war auf Grund der rasch zunehmenden Trübung nur bis zu 120 Sekunden nach Zugabe des Initiators möglich. Es wurden während dieser Phase kleine Partikeldurchmesser (90 - 130nm) und eine hohe Partikeldichte ($2 - 8 \times 10^{16} / \text{ml}$) bestimmt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß auf Grund der hohen Temperatur der Initiator schnell zerfällt und daher die Primärradikalkonzentration schon nach sehr kurzer Zeit sehr hoch ist, obwohl die Zerfallskonstante von AIBN in überkritischem Kohlendioxid wesentlich kleiner ist als in konventionellen Lösungsmitteln /HER97/. Der Polymerisationskoeffizient k_p von N-Vinylpyrrolidon ist sehr groß /BRA99/, so daß sehr schnell Primärpartikel gebildet werden. Die Übertragung von Poly(N-Vinylpyrrolidon) auf das Monomere ist ebenfalls sehr groß, so daß viele kleine Partikel entstehen, die sobald ein gewisser Umsatz erreicht ist, anfangen zu agglomerieren. Kleine Partikel werden durch die Turbidimetrie nicht erfaßt, wenn neben den kleinen auch große Partikel vorliegen, so daß das Partikelwachstum und nicht die Partikelbildung beobachtet wird. Experimentell könnte man die Partikelbildung in einem Autoklaven geringerer optischer Weglänge untersuchen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Die Zugabe des Diblockcopolymeren verursachte noch ein weiteres Problem. In die Auswertung der Turbidität geht die Transmission des Lichts durch die Probe vor Zugabe des Initiators ein. Ist diese Mischung beispielsweise wegen einer mikroskopischen Phasenseparation der Diblockcopolymeren bereits trüb, werden zu kleine Turbiditäten bestimmt. Weiterhin gehen die Brechungsindizes der Komponenten und die Wellenlängenabhängigkeiten signifikant in die Auswertung ein, so daß diese zunächst bestimmt werden müssen, um die Turbiditäten quantitativ auswerten zu können.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden PS-b-PDMS Diblockcopolymeren durch anionische Polymerisation hergestellt. Mittels chromatographischer Untersuchungen wurde neben den Diblockcopolymeren auch geringe Mengen an homopolymerem Polystyrol nachgewiesen. Auf Grund der kleinen Konzentration der Verunreinigungen wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet, die nach *Zilliox et al.* neben der komplizierten Durchführung auch mit hohen Verlusten verbunden sein kann /ZIL75/.

Die visuelle Untersuchung des Phasenverhaltens der Diblockcopolymeren 4-6 in überkritischem Kohlendioxid zeigt, daß unterhalb von 50°C die Diblockcopolymeren eine Polymerphase ausbilden, wohingegen durch Druckerhöhung bei höheren Temperaturen eine Mischung von mikrophasenseparierten Diblockcopolymeren in überkritischem Kohlendioxid gefunden werden, wobei eine kontinuierliche Trübungsabnahme über einen sehr großen Druckbereich festgestellt wurde. Die visuelle Beobachtung dieser Phase legt nahe, daß die Mischung auf Zeitskalen von Stunden stabil ist. Mit dynamischen Lichtstreuuntersuchungen konnte dies jedoch nicht bestätigt werden, da ein Diffusionsverhalten beobachtet wird, das auf Sedimentation der Diblockcopolymeren hindeutet.

Eine physikalisch fundiertere Untersuchung des Phasenverhaltens als die visuelle Bestimmung der Trübung ist durch die Messung der Turbidität möglich. Es wurde daher das Phasenverhalten des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS5 (6/20) in der für die Polymerisationen relevanten Mischung aus Kohlendioxid und N-Vinylpyrrolidon untersucht und festgestellt, daß sich der Entmischungsdruk bei 80°C im Vergleich zum reinen Kohlendioxid zu kleineren Drücken hin verschiebt. Für die Polymerisation von Vinylpyrrolidon wurde daher eine Temperatur von 80°C verwendet, obwohl dadurch die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons sehr rasch abgelaufen ist.

Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid hat ohne Stabilisatoren erwartungsgemäß zu einem glasig harten Polymerisat geführt, welches ohne Verwendung von Lösungsmitteln kaum aus den Reaktionsgefäßen entfernt werden kann. Das Molekulargewicht des Polymers ist für eine Polymerisation in nicht wäßrigem Medium relativ hoch, da in organischer Lösung hergestellte Poly(N-vinylpyrrolidone) wegen der Übertragungswirkung der Lösungsmittel niedrige Molmassen besitzen. Bei der Polymerisation in Isopropanol wird der Kettenabbruch durch eine Übertragungsreaktion beobachtet, so daß diese Poly(N-Vinylpyrrolidone) eine 2-Hydroxyisopropyl Endgruppe tragen /BOE87/.

Kohlendioxid zeigt eine sehr geringe Neigung zur Übertragung von Radikalen und die heterogenen Reaktionsbedingungen führen zu den hohen Molekulargewichten der in diesem Medium hergestellten Poly(N-Vinylpyrrolidone). Die Molekulargewichtsverteilung mit $M_w/M_n > 10$ ist sehr breit und kann nur durch einen nicht einheitlichen Mechanismus verstanden werden, der durch die teilweise homogen als auch heterogen verlaufende Polymerisation bedingt ist.

Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid mit PS-b-PDMS Diblockcopolymeren führt bei kleinen Konzentrationen des Stabilisators zu sphärischen Partikeln mit enger Größenverteilung. Bei größeren Konzentrationen (>2 Gew.-% PS-b-PDMS/VP) nimmt die stabilisierende Wirkung ab und es werden uneinheitliche Partikel mit breiter Größenverteilung beobachtet. Die Molekulargewichte sind mit ca. 240000 g/mol größer als bei anderen Polymerisationen von N-Vinylpyrrolidon in nicht wäßriger Phase. Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied im Molekulargewicht zwischen den Poly(N-vinylpyrrolidonen) festgestellt werden, die im Sinne einer Fällungspolymerisation dargestellt wurden, und denen, die durch stabilisierte Dispersionspolymerisation erhalten wurden. Die Partikel konnten in überkritischem Kohlendioxid nicht wieder redispersiert werden, so daß davon ausgegangen werden muß, daß der stabilisierende Effekt nicht auf der thermodynamischen Eigenschaft, der Solvatisierung des CO₂-philen PDMS beruht. Die Partikeln sedimentierten auch bei 80°C und 200 MPa sehr schnell, so daß dies ein Hinweis darauf darstellt, daß die hergestellten PVP-Partikel in reinem Kohlendioxid keine stabile Dispersion ausbildeten, sondern das Monomere als Co-Solvens für den Polydimethylsiloxan-Teil des Stabilisators wirkte.

Ähnliche Beobachtungen konnten bei Versuchen gewonnen werden, in Kohlendioxid redispersierte Partikel in der eigenen Lichtstreuizelle zu untersuchen. Die Korrelationsfunktion fiel nicht einfach exponentiell ab, wie dies typisch für gelöste Kolloide ist, sondern erheblich steiler. Das Auftreten solcher Korrelationsfunktionen wird an Systemen gefunden, in denen ein Transport stattfindet und deshalb nicht mehr die alleinige Fluktuation um einen Mittelwert, sondern zusätzlich ein Gradient gemessen wird /BER76/. Die dynamische Lichtstreuung an diesen Partikeln in sc-CO₂ deutet daher auf eine Sedimentation der Partikeln hin.

Turbidimetrische *in-situ* Untersuchungen der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit 1 Gew.-%-PS-b-PDMS5 (6/20) zeigen, daß die Partikeldichte von etwa 10^{16} pro ml sehr groß ist und durch Agglomeration abnimmt. Die hohe Partikeldichte führt dazu, daß nur die erste Phase der Polymerisation verfolgt werden kann und es wird mit dem großen Übertragungs-

koeffizienten des Poly(N-Vinylpyrrolidons) auf sein Monomeres erklärt. Die Polymerisation erfolgt sehr schnell. Diese Partikel sind sehr klein (etwa 100 nm) und haben eine einheitlich Größe. Die Abnahme der Partikeldichte und der zunehmende Partikeldurchmesser lassen darauf schließen, daß das Partikelwachstum und nicht die Partikelbildung beobachtet wurde. Auf Grund der unzureichenden Kenntnis der Brechungsindizes von N-Vinylpyrrolidon/Poly(N-Vinylpyrrolidon)/Kohlendioxid-Mischungen bedürfen die Ergebnisse weitere Untersuchungen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Hochdrucklabor und Ausstattung

Es wurde ein Labor neu eingerichtet, das die Durchführung von Experimenten in separaten Autoklavenkammern gestattet und deren Beobachtung bzw. Steuerung von außen zuläßt. Das Labor besitzt eine zentrale Versorgung mit flüssigem Kohlendioxid (4.5, Linde) und mehreren Abzapfstellen. Die Reaktionen wurden in fahrbaren Gestellen durchgeführt, in denen HPLC-Pumpen (Fa. Jasco, Modell: PU-880) mit gekühlten Pumpenköpfen zur Abführung der Kompressionswärme installiert sind und die elektronisch gesteuert werden können. Der maximale Arbeitsdruck dieser Pumpen beträgt 50 MPa mit einer maximalen Förderleistung von 10 ml/min.

Zur Durchführung der Polymerisationen wurden Autoklaven (Fa. Medimex, Schweiz) verschiedener Volumina von 20 - 60 ml für den Druckbereich bis 40 MPa und Temperaturen bis 400 °C verwendet und entsprechend umgerüstet, so daß in ihnen Reaktionen unter kontrollierten Bedingungen durchführbar sind. Die Reaktionsmischungen wurden mit magnetisch gekoppelten Rührwerken durchmischt.

Die Temperatur der Reaktion wird über einen elektronisch gesteuerten Regler eingestellt, der in Zusammenarbeit mit dem Elektronik-Labor im Hause entwickelt wurde und neben einigen Sicherheitsoptionen auch elektronisch ausgelesen werden kann, so daß eine *online* Kontrolle der Reaktionen gewährleistet ist. Mit einem mit der EDV-Abteilung entwickelten Rechnerprogramm (Aswintr von A. Scheller) können definierte Temperaturprofile gefahren werden.

6.2 Sichtzellen

Zur visuellen Beobachtung von Lösungen und Reaktionen wurden Sichtzellen konstruiert, die bis ca. 120°C und 400 bar verwendet werden können. Ein Querschnitt dieser Sichtzellen ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

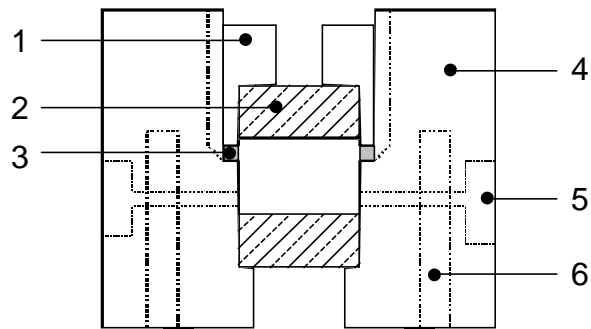


Abbildung 6.1: Querschnitt der Sichtzelle bis 120°C und 400bar. 1: Einschraubbarer Fensterhalter (M26x1), 2: Quarzfenster(in den Halter eingeklebt), 3: PTFE-Dichtung, 4: Edelstahlzellkörper, 5: Druckanschluß (NPT 1/8''), 6: Heizpatrone. Die Zelle ist aus Edelstahl (Material: 1.4301) gefertigt.

Quarz als Fenstermaterial erlaubt den Einsatz dieser Zellen für spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten und visuellen (UV/Vis) Wellenlängenbereich. Die Zelle wurde in der hauseigenen feinmechanischen Werkstatt gefertigt.

6.3 Durchführung der Lichtstreuexperimente

Polydimethylsiloxan wurde gemäß /MAS92, MAS92a, GOE98/ synthetisiert mit mittel GPC ein Molekulargewicht von 113 000 g/mol und Molekulargewichtsverteilung von $M_w/M_n=1,21$ mit Toluol als Eluent bestimmt.

Zur Beseitigung von Staubpartikeln wurde das PDMS in Toluol (Riedel-deHäen, p.a) gelöst und filtriert (0,22 µm Fluoropore, Millipore). Das Lösungsmittel wurde im Vakuumtrockenschrank entfernt.

14,5 mg PDMS wird in die Zelle gefüllt, dreimal evakuiert und mit CO₂ (4.5, Linde) gespült. Die Zelle wird bei Raumtemperatur mit Kohlendioxid bis zu einem Druck von 8 MPa gefüllt und dann auf die gewünschte Temperatur gebracht. Anschließend wird der Druck durch Aufpressen von Kohlendioxid eingestellt. Die Mischung wird vor jeder Messung eine Stunde gerührt. Die Lichtstreu zelle wurde dann auf das Goniometer des Lichtstreu aufbaus gesetzt und die Korrelationsfunktionen nach Einstellen des Detektionswinkels aufgenommen. Die Akkumulationszeit betrug pro Winkel etwa 5 Minuten.

6.4 Synthese von PS-b-PDMS Diblockcopolymeren

Die Polymerisationen wurden an einer Hochvakuumapparatur (HV-Linie) unter absolutem Ausschluß von Sauerstoff oder Feuchtigkeit durchgeführt. Die HV-Linie ist mit einer Doppelhahntechnik versehen, so daß jeder Anschluß evakuiert und mit Schutzgas belüftet werden kann. Zur Evakuierung standen eine Vorpumpe ($p_{\min} = \text{ca. } 10^{-2} \text{ mbar}$) und eine Diffusionspumpe ($p_{\min} = \text{ca. } 10^{-5} \text{ mbar}$) zur Verfügung. Als Schutzgas wurde über Blaugel-Trockenfilter gereinigtes Argon verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur findet sich in der Arbeit von Schlottke./SCH95/

Tetrahydrofuran (THF p.a., Fluka) und Cyclohexan (Fluka, p.a.) wurde über Natrium destilliert, im Argongegenstrom in die Vorratsgefäße an der Vakuumlinie gefüllt und mit einigen Tropfen n-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen (DPE, Aldrich) versetzt. Styrol (Aldrich) wurde über Fluoren/Buthyllithium (BuLi) destilliert. Hexamethyltrisiloxan (ABCR, Karlsruhe) wurde durch Sublimation gereinigt. Buthyllithium (0.1 molare Lösung in Cyclohexan, Aldrich) und Trimethylchlorsilan (ABCR, Karlsruhe) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

In eine 100 ml Ampulle wurden ca. 55ml Cyclohexan an der HV-Linie destilliert. In einer Glove-Box wurden 5g Styrol mittels Spritze zugegeben und die entsprechende Menge sec.BuLi als ($\cong 1$ molare Lösung in Cyclohexan, Aldrich) zugefügt. Die Ampulle wurde schnell verschlossen und ca. 1 Minute geschüttelt. Nach ca. 8 Stunden wurde ein Präpolymer entnommen und Hexamethylcyclotrisiloxan als Lösung in Cyclohexan (0.5 g/ml) zugegeben. Die Lösung wurde mit THF so weit verdünnt, bis sich eine Konzentration von Cyclohexan / THF = 40/60 einstellte. Die Mischung wurde über Nacht reagieren lassen und mit einigen Millilitern Trimethylchlorsilan(ABCR, Karlsruhe) terminiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

6.5 Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid

4 g N-Vinylpyrrolidon wurden über eine mit basischem Aluminiumoxid (Aldrich) gefüllte Säule gereinigt und in einen Rührautoklaven (60ml, Medimex) überführt. 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN, Fluka) wurde aus Methanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. 50 mg AIBN wurden mit der gewünschten Menge PS-b-PDMS Diblockcopolymeren zu dem N-Vinylpyrrolidon in den Autoklaven gegeben. Um Reste von Sauerstoff zu entfernen, wurde der verschlossene Autoklav in flüssigem Stickstoff abgekühlt, evakuiert, mit Kohlendioxid gespült und aufgetaut. Der Vorgang wurde jeweils dreimal wiederholt. Das Kohlendioxid

(4.5, Linde) wurde mittels HPLC-Pumpe (Jasco, PU-880) über eine mit Molekularsieb (0.4 nm, Aldrich) gefüllte Säule in den Rührautoklaven bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von etwa 7 MPa gepumpt. Daraufhin wurde der Autoklav auf eine Temperatur von 80°C gebracht und der gewünschte Druck von etwa 38 MPa durch Zudosieren des Kohlendioxid des mittels HPLC-Pumpe (Jasco, PU-880) eingestellt.

6.6 Turbiditätsmessungen

6.6.1 Durchführung der Turbiditätsmessung von PS-b-PDMS in VP/CO₂-Mischungen

Die Lichtleiter des Spektrometers (Zeiss, MCS 522) wurden an die Zelle gebracht und die Turbidität der leeren Zelle gemessen. Dann wurden 68 mg des PS-b-PDMS5 (6/20) mit 7g frisch destillierten N-Vinylpyrrolidon und 2 mg Hydrochinonmonomethylether (Aldrich) in die Turbiditätszelle gebracht. Die Zelle wurde auf 80°C erwärmt und unter dauernder Rührung mit Kohlendioxid bis zu dem gewünschten Druck gefüllt. Bei den eingestellten Drücken wurde die Transmission bestimmt und die Turbidität ausgerechnet.

6.6.2 Durchführung der Turbiditätsmessungen während der Polymerisation von VP

67 mg des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS5(6/20) (1-wt% pro Monomer) wurden in den Sichtautoklaven ($V \approx 112$ ml) gebracht und zur Beseitigung von Sauerstoff etwa eine ½-Stunde bei 90°C evakuiert. In die auf Raumtemperatur abgekühlte Zelle wurde im CO₂-Gegenstrom (4.5, Linde) 6,67 g frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon gefüllt. Während der Aufheizphase bis zu der Reaktionstemperatur von 80°C wurde Kohlendioxid bis zu einem Druck von 350 bar in den Autoklaven gepumpt. 60mg AIBN (Fluka, Germany) wurden ohne weitere Reinigung gemörsert und in eine kurze Kapillare gefüllt. Die Kapillare wurde daraufhin in den *bypass* eingebaut und durch Evakuierung und Spülen mit Kohlendioxid von Sauerstoff gereinigt. Der *bypass* wurde mit Kohlendioxid bis zu einem Druck von 38 MPa gefüllt. Sobald durch Öffnen des Ventils das AIBN in den Autoklaven geschossen und der Druck auf 38 MPa erhöht worden war, wurde die Messung der Turbidität an dem Spektrometer (Zeiss, MCS 522) gestartet. Die Messungen wurden unter dauernder Rührung durchgeführt.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Dieses Reaktionsmedium ist für die Synthese von Polymeren vielversprechend, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften über sehr weite Bereiche durch Variation von Druck und Temperatur eingestellt werden können.

Der sichere Umgang mit komprimiertem bzw. überkritischem Kohlendioxid erforderte umfangreiche Aufbauarbeiten. Für diese Zwecke wurde ein neues Hochdrucklabor eingerichtet. Für die Beobachtung von Lösungsvorgängen wurde eine Sichtzelle konstruiert, so daß nun auch optische Untersuchungen durchgeführt werden können. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Konstruktion einer neuartigen Lichtstreuzele /BER00/. Mit der dafür geschaffenen Lichtstreuapparat, ist es nun möglich, sowohl thermodynamische als auch polymerspezifische Aspekte über weite Bereiche des Drucks und der Temperatur in überkritischen Medien zu untersuchen.

Die Durchführung von Lichtstreuexperimenten in überkritischem Kohlendioxid setzte die exakte Kenntnis des Brechungsindex bei verschiedenen Drücken und Temperaturen voraus. Dieser konnte bis zu hohen Dichten an einer Reflexionsapparat von *G. Kleideiter* bestimmt werden /KLE99/. Bei niedrigen Dichten sind die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung zu Literaturdaten von *Obriot et al.* /OBR93/ und können mit den Gleichungen nach *Lorentz-Lorenz* oder *Gladstone-Dale* in Abhängigkeit von der Dichte beschrieben werden. Die Molrefraktionen bei hohen Dichten deuten auf einen größeren dritten refraktiven Virialkoeffizienten hin, als er in der Literatur beschrieben ist. Der von *Eykman* /EYK95/ vorgeschlagene Zusammenhang von Dichte und Brechungsindex konnte anhand der Daten nicht bestätigt werden.

Es wurden dynamische Lichtstremessungen an Polydimethylsiloxan (PDMS) in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Dieses Polymere wurde deshalb ausgewählt, weil es zum einen mit einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung synthetisiert werden kann, und dies vorteilhaft für den Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer neuen Lichtstreuzele ist. Zum anderen wurden Polystyrol-Polydimethylsiloxan Diblockcopolymer (PS-b-PDMS) als Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation verwendet, da die Lösungsmiteigenschaften des Kohlendioxids für den PDMS-Block diese Reaktion beeinflussen.

Für das verwendete PDMS mit einem Molekulargewicht von 113 kg/mol konnte ein hydrodynamischer Radius von ca. 8 nm bestimmt werden. Die Variation des Drucks oder der Temperatur zeigten im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten keinen systematischen Einfluß auf

dieses Ergebnis. Mit Hilfe von literaturbekannten Methoden läßt sich ein hydrodynamischer Radius für dieses Molekulargewicht von $R_H^\ominus = 7,5$ nm abschätzen. Der gemessene Radius ist damit etwa so groß wie er für ungestörte Knäueldimensionen erwartet wurde. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Neutronenstreuungsmessungen, nach denen Polydimethylsiloxan in Kohlendioxid keine kleineren Knäueldimensionen zeigt, als es dem ungestörten Zustand entspricht /MEL99/.

Mittels anionischer Polymerisation wurden PS-b-PDMS Diblockcopolymeren als Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation mit verschiedenen Blocklängen und sehr engen Molekulargewichtsverteilungen synthetisiert.

Das Lösungsverhalten der Diblockcopolymeren in reinem Kohlendioxid wurden an einer Apparatur untersucht, mit der es möglich war Druck und Temperatur unabhängig voneinander zu variieren. Qualitativ nahm die Trübung kontinuierlich ab. Diese Meßanordnung war nur bedingt geeignet, eine quantitative Aussage zum Lösungsverhalten der Diblockcopolymeren in Kohlendioxid zu treffen. Dynamische Lichtstreuexperimente an den visuell stabilen Systemen PS-b-PDMS/CO₂ legten nahe, daß die Aggregate der Diblockcopolymeren sedimentierten.

Zur Untersuchung des Lösungsverhalten der Diblockcopolymeren, in der für die Polymerisation relevanten N-Vinylpyrrolidon/Kohlendioxid-Mischung, wurden Messungen mit einer Turbiditätsapparatur durchgeführt. Die Trübung der Diblockcopolymeren in dem Mischlösungsmittel nahm bei 80°C und einem Druck von etwa 28 MPa ab. Das Monomer scheint als Co-Solvens für den PDMS-Block des Stabilisators zu wirken.

Als Vergleichssystem für die Dispersionspolymerisation wurde durch die radikalische Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon ohne Zugabe eines Stabilisators ein koaguliertes Polymerisat mit uneinheitlicher Form und Größe erhalten.

Die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon wurde als Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid unter Zugabe von PS-b-PDMS Diblockcopolymeren durchgeführt. Bei einer Konzentration von ca. 1 Gew.-% Diblockcopolymeren (bezogen auf das Monomere) konnten sphärische Poly(N-Vinylpyrrolidon)-partikel mit einer sehr einheitlichen Größe von ca. 1µm synthetisiert werden /BER00a/. Es konnte so gezeigt werden, daß PS-b-PDMS Diblockcopolymeren unter den Reaktionsbedingungen von 38MPa und 80°C geeignete Stabilisatoren für die Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid sind. Bei Konzentrationen des Diblockcopolymeren von mehr als ca. 5 Gew.-% wurden agglomerierte Partikel mit unterschiedlichen Morphologien beobachtet. Mit zunehmender Konzentration des Diblockcopolymeren nimmt also der stabilisierende Einfluß ab. Ein systematischer Einfluß des Blocklängenverhältnisses auf die Morphologie konnte nicht festgestellt werden.

In den polymerspezifischen Eigenschaften (Molekulargewicht ca. 200 kg/mol und Molekulargewichtsverteilung $M_w/M_n=10$) unterschieden sich die Poly(N-vinylpyrrolidone), die durch Fällungspolymerisation dargestellt wurden, nicht von denen, die im Sinne einer Dispersionspolymerisation synthetisiert wurden. Das Molekulargewicht ist für eine Synthese in nicht wäßrigem Medium sehr hoch und wurde, wie die breite Molekulargewichtsverteilung, auf die inhomogenen und nicht stationären Bedingungen zurückgeführt.

Die Kinetik der Partikelentstehung wurde turbidimetrisch untersucht. In der frühen Phase der Polymerisation lag eine hohe Dichte von Partikeln mit einer Größe von ca. 80 nm vor. Es wurde wider Erwarten keine konstante, sondern eine anwachsende Partikelgröße gefunden. Dies deutet auf ein aggregatives Partikelwachstum hin.

Aufgrund der dynamischen Lichtstremessungen an PDMS, der Löslichkeitsuntersuchungen an PS-b-PDMS und der Partikelmorphologien konnte festgestellt werden, daß N-Vinylpyrrolidon als Co-Solvens für den stabilisierenden Polydimethylsiloxan-Teil des Diblockcopolymeren wirkt. Der Flokkulationspunkt einer Dispersion mit diblockcopolymeren Stabilisatoren entspricht dem Θ -Punkt des die Polymerisation stabilisierenden Polymers (Polydimethylsiloxan) /NAP83/. Die Dispersionspolymerisation wurde unterhalb der Θ -Bedingungen von Polydimethylsiloxan in reinem Kohlendioxid durchgeführt. Die Partikel werden bei niedrigen Umsätzen dennoch auf Grund des noch vorliegenden Monomeren stabilisiert. Mit steigendem Umsatz von N-Vinylpyrrolidon nimmt die stabilisierende Wirkung des PS-b-PDMS ab, und es kommt ab einer bestimmten Restmonomerkonzentration unter den eingestellten Versuchsbedingungen zur Aggregation und Flokkulation der Partikel. Die Partikel verschmelzen jedoch nicht miteinander, da sich das Poly(N-vinylpyrrolidon) bereits in einem glasigen Zustand befindet.

Aufgrund der Untersuchungen und Literaturdaten kann festgestellt werden, daß Dispersionspolymerisationen in reinem Kohlendioxid bei Bedingungen unterhalb von 56,5 MPa und 65°C /MEL99/ mit Polydimethylsiloxan aufgrund von Co-Solventien stabilisiert werden. Oberhalb dieser Bedingungen ist von PDMS-Diblockcopolymeren in reinem Kohlendioxid zu erwarten, daß sie eine Aggregation der Partikel effektiv verhindern. Es ist daher eine Frage der Ökonomie, ob ein solches Verfahren Anwendung findet.

Anhang

A1 Charakteristische Größen von Kohlendioxid

Physikalische Größe	Symbol	Zahlenwert
kritische Temperatur	T_k	31,013 °C (304,163 K)
kritischer Druck	P_k	78,3 bar (7,83 MPa)
kritische Dichte	ρ_k	0,464 kg/l
kritisches Molvolumen	$V_{k,m}$	94,428 cm ³ /mol
Boyle-Temperatur	T_B	500 °C (773,15 K)
Inversionstemperatur	T_i	1700 °C (1973,15 K)
SRK-Asymmetriefaktor	ω_{SRK}	0,2373
P-R-Asymmetriefaktor	ω_{PR}	0,225
Quadrupolmoment	Q	$4,5 \cdot 10^{-26}$ esu
Polarisierbarkeit	α_{el}	$\alpha = 1,97 \cdot 10^{-24}$ cm ³
Radius	r_0	0,3706 nm
Dipolmoment	μ	0

A2 Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten von CO₂ /ANG78/

Temperatur / K	$A_2 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
230,0	-223,3
330,0	-98,5
380,0	-69,5
780,0	5,0

A3 Refraktive Virialkoeffizienten von CO₂ bei verschiedenen Temperaturen nach /OBR93/

Temperatur / K	$10^6 A_1^R(632,9\text{nm}) / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$10^{12} A_2^R(632,9\text{nm}) / \text{m}^6 \text{mol}^{-2}$	$10^{18} A_3^R(632,9\text{nm}) / \text{m}^9 \text{mol}^{-3}$
308,15	$6,664 \pm 0,015$	$1,9 \pm 0,2$	-287 ± 8
313,15	$6,633 \pm 0,015$	$1,9 \pm 0,2$	-287 ± 8
323,15	$6,649 \pm 0,015$	$1,9 \pm 0,2$	-287 ± 8

A4 Reflektivitätsdaten und Brechungsindizes von reinem Kohlendioxid bei 278 K.

Druck / MPa	$\theta / ^\circ$	$n_{632,8}^2$	$n_{632,8}$	$\rho / \text{kg l}^{-1}$
0.1	26.16	1	1	0.00173
3.4	28.86	1.075	1.0368	0.09753
7.	39.2	1.382	1.1756	0.74303
9.9	40.33	1.417	1.1904	0.81639
11	40.77	1.43	1.1958	0.83303
15	41.66	1.457	1.2071	0.87704
20	42.18	1.474	1.2141	0.91482
25	42.74	1.491	1.2211	0.94353
30	43.19	1.505	1.2268	0.96702
35	43.59	1.517	1.2317	0.98707
40	43.95	1.528	1.2361	1.0046
45	44.18	1.535	1.2390	1.0204

A5 Reflektivitätsdaten und Brechungsindizes von reinem Kohlendioxid bei 313 K.

Druck / MPa	$\theta / ^\circ$	$n_{632,8}^2$	$n_{632,8}$	$\rho / \text{kg l}^{-1}$
10	38.02	1.346	1.1602	0.6298
15	39.77	1.399	1.1828	0.7812
20	40.82	1.432	1.1967	0.8406
25	41.64	1.457	1.2071	0.8802
30	42.23	1.475	1.215	0.9106
35	42.66	1.488	1.2198	0.9355
40	43.08	1.501	1.2252	0.9567
45	43.38	1.51	1.2288	0.9753

A6 Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit des 1. und 2. Refraktiven Virialkoeffizienten nach /BUR86/ und /HOH91/.

Wellenlänge / nm	$10^6 A_1^R / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$10^{12} A_2^R / \text{m}^6 \text{mol}^{-2}$
632,8	6,658	4,79
611,97	6,666	
594,11	6,673	5,74
543,51	6,698	6,83
514,5	6,715	8,13
488	6,734	8,42
457,9	6,760	8,72

A7 Daten der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an Polydimethylsiloxan in sc-CO₂ bei 40,3 MPa und 316 K.

Winkel $\vartheta / ^\circ$	Korrelationszeit $\langle \tau \rangle / \text{s}$	Diffusions- koeffizient $\langle D \rangle / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Radius $\langle r_H \rangle / \text{nm}$
25	$8,46 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-10}$	7,0
35	$5,42 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-10}$	8,7
45	$3,41 \times 10^{-5}$	$2,39 \times 10^{-10}$	8,9
55	$2,24 \times 10^{-5}$	$2,51 \times 10^{-10}$	8,5
65	$1,61 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-10}$	8,2
75	$1,30 \times 10^{-6}$	$2,50 \times 10^{-10}$	8,5
90	$1,00 \times 10^{-6}$	$2,39 \times 10^{-10}$	8,9
115	$7,94 \times 10^{-6}$	$2,12 \times 10^{-10}$	10,0
125	$7,76 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-10}$	10,1
135	$7,01 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-10}$	10,6

A8 Daten der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an Polydimethylsiloxan in sc-CO₂ bei 35,9 MPa und 321 K.

Winkel $\vartheta / ^\circ$	Korrelationszeit $\langle \tau \rangle / s$	Diffusions- koeffizient $\langle D \rangle / m^2s^{-1}$	Radius $\langle r_H \rangle / nm$
25	$9,91 \times 10^{-5}$	$2,62 \times 10^{-10}$	9,01
35	$7,76 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-10}$	13,6
45	$4,20 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-10}$	11,9
55	$3,11 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-10}$	12,8
65	$1,88 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-10}$	10,5
75	$1,57 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-10}$	11,3
90	$1,06 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-10}$	10,3
115	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-10}$	14,2
125	$8,44 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-10}$	12,9
135	$8,46 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-10}$	14,0

A9 Daten der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an Polydimethylsiloxan in sc-CO₂ bei 38 MPa und 325 K.

Winkel $\vartheta / ^\circ$	Korrelationszeit $\langle \tau \rangle / s$	Diffusions- koeffizient $\langle D \rangle / m^2s^{-1}$	Radius $\langle r_H \rangle / nm$
25	$6,22 \times 10^{-5}$	$4,18 \times 10^{-10}$	5,7
35	$3,74 \times 10^{-5}$	$3,60 \times 10^{-10}$	6,7
45	$2,39 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-10}$	6,9
55	$1,60 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-10}$	6,7
65	$1,18 \times 10^{-5}$	$3,57 \times 10^{-10}$	6,7
75	$9,21 \times 10^{-6}$	$3,57 \times 10^{-10}$	6,7
90	$8,21 \times 10^{-6}$	$2,97 \times 10^{-10}$	8,1
115	$6,94 \times 10^{-6}$	$2,47 \times 10^{-10}$	9,7
125	$6,39 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-10}$	9,9
135	$5,79 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-10}$	9,8

A10 Daten der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an Polydimethylsiloxan in sc-CO₂ bei 36,6 MPa und 330 K.

Winkel $\vartheta / ^\circ$	Korrelationszeit $\langle \tau \rangle / \text{s}$	Diffusions- koeffizient $\langle D \rangle / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	Radius $\langle r_H \rangle / \text{m}$
25	$7,58 \times 10^{-5}$	$3,40 \times 10^{-10}$	7,6
35	$4,82 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-10}$	10,1
45	$3,01 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-10}$	10,2
55	$2,00 \times 10^{-5}$	$2,61 \times 10^{-10}$	9,9
65	$1,37 \times 10^{-5}$	$2,93 \times 10^{-10}$	8,8
75	$1,02 \times 10^{-5}$	$3,10 \times 10^{-10}$	8,3
90	$7,88 \times 10^{-6}$	$3,03 \times 10^{-10}$	8,6
115	$7,32 \times 10^{-6}$	$2,16 \times 10^{-10}$	1,2
125	$7,07 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-10}$	1,3
135	$7,19 \times 10^{-6}$	$1,81 \times 10^{-10}$	1,4

A11 Daten der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an Polydimethylsiloxan in sc-CO₂ bei 38,4 MPa und 335 K.

Winkel $\vartheta / ^\circ$	Korrelationszeit $\langle \tau \rangle / \text{s}$	Diffusions- koeffizient $\langle D \rangle / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	Radius $\langle r_H \rangle / \text{nm}$
25	$8,54 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-10}$	8,8
35	$5,34 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-10}$	10,6
45	$3,52 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-10}$	11,3
55	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,42 \times 10^{-10}$	11,1
65	$1,70 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-10}$	10,8
75	$9,11 \times 10^{-6}$	$2,69 \times 10^{-10}$	9,99
90	$8,35 \times 10^{-6}$	$2,06 \times 10^{-10}$	13,0
115	$8,25 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-10}$	14,3
125	$7,57 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-10}$	14,2
135	$8,35 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-10}$	15,6

Literaturverzeichnis

- /ACH91/ H.J. Achtermann, G. Magnus, T.K. Bose, *J. Chem. Phys.* **94**, 5669 (1991).
- /ANG78/ A. Angus, B. Armstrong, K.M. de Reuck, „IUPAC International Thermodynamic Table of Fluid State: Carbon Dioxide“, Pergamon Press, Oxford (1978).
- /ALB94/ U. Albrecht, H. Schäfer, R. Richert, *Chem. Phys.* **182**, 61 (1994).
- /APF94/ U. Apfel, K.D. Hörner, M. Ballauff, *Langmuir* **11**, 3401 (1994).
- /APF95/ U. Apfel, R. Gunder, M. Ballauff, *Colloid. Polym. Sci.* **272**, 820 (1995).
- /ARA06/ D.F.J. Arago, J.B. Biot, *Mém. Acad. France* **7** (1806).
- /BAR75/ K.E.J. Barrett, „Dispersion Polymerization in Organic Media“, John Wiley, New York (1975).
- /BAT91/ F.S. Bates, *Science* **251**, 898 (1991).
- /BEC95/ A. Becker, W. Köhler, B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995).
- /BER00/ T. Berger, W. Steffen, *Rev. Sci. Inst.* im Druck.
- /BER00a/ T. Berger, B.J. McGhee, W. Steffen, U. Scherf, *Macromolecules*, im Druck.
- /BER76/ B.J. Berne, R. Pecora, „Dynamic Lightscattering“, Wiley, New York (1976).
- /BES73/ G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* **18**, 137 (1973).
- /BEU99/ S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Comm.* **20**, 26 (1999).
- /BLI88/ J.P. Blitz, J.L. Fulton, R.D. Smith, *J. Phys. Chem.* **92**, 2707 (1988).
- /BOD69a/ O. Bodmann, *Makromol. Chem.* **122**, 196 (1969).
- /BOD69b/ O. Bodmann, *Makromol. Chem.* **122**, 210 (1969).
- /BOE73/ C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, „Theory of Electric Polarization“, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1973).
- /BOE78/ C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, „Theory of Electric Polarization“, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1978).
- /BOE87/ B. Bömer, in HOUBEN-WEYL: „Methoden der Organischen Chemie“, 4. Erw. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, E20/2, 1267 (1987).
- /BOI85/ S. Boileau, in „Ring-opening Polymerizations“, edited by J.E. McGrath, ACS Symposium Series **286**, American Chemical Society, Washington (1985).

- /BRA99/ J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, „Polymer Handbook“, 4th Ed., J. Wiley & Sons, New York (1999).
- /BRO80/ W. Brown, „Dynamic Light Scattering“, Oxford University Press, Oxford (1980).
- /BRO93/ W. Brown, „Dynamic Light Scattering“, Clarendon Press, Oxford (1993).
- /BRO99/ D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Kammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2998 (1999).
- /BUC55/ A.D. Buckingham, J.A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1173 (1955).
- /BUR86/ R.C. Burns, C. Graham, A.R.M. Weller, *Mol. Phys.* **59**, 41 (1986).
- /BUR94/ C. Burger, Dissertation, Marburg (1994).
- /CAN80/ C.R. Cantor, P.R. Schimmel, „Biophysical Chemistry“, W.H. Freeman Company, New York (1980).
- /CAN96/ D.A. Canelas, J.M. DeSimone, *Polym. Prep.* **37**, 542 (1996).
- /CAN97/ D.A. Canelas, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **30**, 5673 (1997).
- /CHA73/ R.S. Chahal, W.-P. Kao, D. Patterson, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I* **69**, 1834 (1973).
- /CHU90/ Selected papers on „Quasielastic Light Scattering by Macromolecular, Supramolecular and Fluid Systems“, B. Chu, SPIE Milestone Series, MS12, Bellingham Washington (1990).
- /CHU91/ B. Chu, „Laser Light Scattering“, 2nd Ed., Academic Press, New York (1991).
- /CHU97/ B. Chu, persönliche Mitteilung.
- /CHU98/ B. Chu, persönliche Mitteilung.
- /CHU99/ L.Z. Liu, Z.G. Cheng, K. Inomata, S.Q. Zhou, B. Chu, *Macromolecules* **32**, 5836 (1999).
- /CLA69/ S. Claesson, Nicht veröffentlichte Ergebnisse.
- /CLA76/ S. Claesson, D.R. Jones, *Chemica Scripta* **9**, 103 (1976).
- /CLO90/ J. des Cloizeaux, G. Jannink, „Polymers in Solution“, Clarendon Press, Oxford (1990).
- /DAL58/ D. Dale and F. Gladstone, *Phil. Trans.* **148**, 887 (1858), *ibid.* **153**, 317 (1864).
- /DAO76/ M. Daoud, G. Jannink, *J. Physique* **37**, 973 (1976).
- /DAV80/ R. Davidson, „Handbook of Water-soluble Gums und Resins“, New York - London, McGraw-Hill Comp. (1980).

- /DES92/ J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science* **257**, 945 (1992).
- /DES94/ J.M. DeSimone, E.E. Maury, Y.Z. Menceloglu, J.B. McClain, T.J. Romack, J.R. Combes, *Science* **265**, 356 (1994).
- /DIE99/ H. Dietzsch, Dissertation, Göttingen (1999).
- /DOI89/ M. Doi, S.F. Edwards, „Theory of Polymer Dynamics“, Clarendon Press, Oxford (1989).
- /EIN10/ A. Einstein, *Ann. Physik* **33**, 1275 (1910).
- /ELI90/ H. Elias, „Makromoleküle“, 5. Aufl., Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York (1990).
- /ELI97/ H.G. Elias, „Introduction to Polymer Science“, VCH, 1. Aufl., New York (1997).
- /ELY81/ J.F. Ely, H.J.M. Hanley, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**, 323 (1981).
- /ELY86/ J.F. Ely, CO2PAC: „A Computer Program to Calculate Physical Properties of Pure CO₂“, National Institute of Standard and Technology, Washington DC (1986).
- /ELY89/ J.F. Ely, W.M. Haynes, B.C. Bain, *J. Chem. Thermodynamics* **21**, 879 (1989).
- /EUC58/ A. Eucken, E. Wicke, „Grundriss der Physikalischen Chemie“, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1958).
- /EYK95/ M.J.F. Eykman, *Recueil. Trav. Chim. Pays-Bas* **14**, 185 (1895).
- /FEH00/ U. Fehrenbacher, O. Muth, M. Ballauff, *Makromol. Chem*, zur Publikation angenommen.
- /FEH99/ persönliche Mitteilung.
- /FLO53/ P.J. Flory, „Principles of Polymer Chemistry“, New York (1953).
- /FLO69/ P.J. Flory, „Statistical Mechanics of Chain Molecules“, Wiley-Interscience (1969).
- /FLO70/ P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 7 (1970).
- /GIE94/ L. Giebel, Dissertation, Mainz (1994).
- /GIL95/ R.G. Gilbert, „Emulsion Polymerization“, Academic Press, London (1995).
- /GOE98/ H.A. Götz, Dissertation Mainz (1998).
- /GUA94/ Z. Guan, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **27**, 5527 (1994).
- /GUI77/ J.C. le Guilloc, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95 (1977).
- /HAA95/ D. Haarer, H.W. Spiess, „Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper“, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1995).

- /HAR98/ K.L. Harrison, S.R.P. Darocha, M.Z. Yates, K.P. Johnston, D. Canelas, J.M. DeSimone, *Langmuir* **14**, 6855 (1998).
- /HAU62/ A. Haug, G. Meyerhoff, *Macromol. Chem.* **53**, 91 (1962).
- /HEL59/ W. Heller, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 1072 (1959).
- /HEL65/ W. Heller, *J. Chem. Phys.* **42**, 1609 (1965).
- /HER97/ A.M. van Herk, B.M. Manders, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, *Macromolecules* **30**, 4780 (1997).
- /HIR67/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, „Molecular Theory of Gases and Liquids“, Wiley, New York (1967).
- /HOH91/ U. Hohm, *Mol. Phys.* **74**, 1233 (1991).
- /HOR95/ K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules* **28**, 4455 (1995).
- /HOW15/ J.T. Howell, *Phys. Rev.* **6**, 81 (1915).
- /HUG72/ M.B. Huglin, „Light Scattering from Polymer Solutions“, Academic Press, London (1972).
- /IMA69/ S.J. Imai, *J. Chem. Phys.* **50**, 2116 (1969).
- /JAN86/ J.W. Jansen, C.G. de Kruift, A. Vrij, *J. Colloid Int. Sci.*, **114**, 492 (1986).
- /KAR91/ W. Karthe, R. Müller, „Integrierte Optik“, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1991).
- /KEN99/ J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, *Chem. Rev.* **99**, 543 (1999).
- /KER61/ W. Kern, H. Cherdron, in HOUBEN-WEYL: „Methoden der Organischen Chemie“, 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, Bd. 14, 1106 (1961).
- /KER69/ M. Kerker, „The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation“, Academic Press Inc., New York (1969).
- /KHO72/ E.P. Kholodov, N.I. Timoshenko, A.L. Yamnov, *Thermal Engineering* **19**, 126 (1972).
- /KIR48/ J.G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16**, 565 (1948).
- /KIR54/ J.G. Kirkwood, *J. Polym. Sci.* **12**, 1 (1954).
- /KIR75/ R.G. Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel, *Polymer* **16**, 120 (1975).
- /KIR99/ C.F. Kirby, M.A. McHugh, *Chem. Rev.* **99**, 565 (1999).
- /KLE99/ G. Kleideiter, Dissertation, Osnabrück (1999).
- /KNO98/ W. Knoll, *Ann. Rev. Phys. Chem* **49**, 569 (1998).

- /KOH47/ R. Kohlrausch, *Ann. Phys.* **12**, 393 (1847).
- /KOJ95/ J. Kojima, Y. Nakayama, M. Takenaka, T. Hashimoto, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 4066 (1995).
- /KON00/ R. Koningsveld, persönliche Mitteilung.
- /KON00a/ R. Koningsveld, persönliche Mitteilung.
- /KRA87/ P. Kratochvil, „Classical Light Scattering from Polymer Solutions“, Elsevier, Amsterdam (1987).
- /KRÖ77/ M. Krömer, M. Hoffmann, R. Kuhn, „Polymeranalytik“, Bd. I+II, G. Thieme, Stuttgart (1977).
- /LAD99/ H. Ladynski, Dissertation, Mainz (1999).
- /LAN79/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, „Statistische Physik“, Akademie Verlag, Berlin (1979).
- /LEC69/ M.D. Lechner, Dissertation, Mainz (1969).
- /LEC71/ M.D. Lechner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 55 (1971).
- /LEC93/ M.D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser Verlag, Basel (1993).
- /LID94/ D.R. Lide, H.V. Kehiaian, „CRC Handbook of Thermophysical and Thermodynamical Data“, CRC Press, Boca Raton (1994).
- /LID95/ D.R. Lide, „Handbook of Chemistry and Physics“, 76th Ed., CRC Press, Boca Raton (1995).
- /LON99/ J.D. Londono, G.D. Wignall, H.D. Cochran, J.B. McClain, D.E. Betts, D.A. Canelas, J.M. DeSimone, E.T. Samulski, R. Triolo, *Neutron News* **10**, 10 (1999).
- /LOR80/ H.A. Lorentz, *Wied. Ann.* **9**, 641 (1880), L. Lorenz, *Wied. Ann.* **11**, 70 (1880).
- /LOR97/ C. Lorenz, Diplomarbeit Mainz (1997).
- /LUC81/ K. Lucas, *Chem. Ing. Tech.* **53**, 959 (1981).
- /MAR85/ H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering“, John Wiley & Sons, New York (1985).
- /MAS92/ U. Maschke, Dissertation Mainz (1992).
- /MAS92a/ U. Maschke, T. Wagner, X. Coqueret, *Macromol. Chem.* **193**, 2453 (1992).
- /MCH93/ M.A. McHugh, V.J. Krukoniš, „Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice“, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann: Stoneham, MA (1993).
- /MEL99/ Y.B. Melnichenko, E. Kiran, G.D. Wignall, K.D. Heath, S. Salaniwal, H.D.

- Cochran, M. Stamm, *Macromolecules* **32**, 5344 (1999).
- /MIC37/ A. Michels, J. Hamers, *Physica* **4**, 995 (1937).
- /MIC57/ A. Michels, A. Botzen, W. Schuurmann, *Physica* **23**, 95 (1957).
- /MIE08/ G. Mie, *Ann. Physik* **25**, 377 (1908).
- /NAP83/ D.H. Napper, „Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions“, Academic Press, London (1983).
- /NOY99/ R. Noyori, *Chem. Rev.* **99**, 353,(1999).
- /OBR93/ J. Obriot, J. Ge, T.K. Bose, J.-M. St.-Arnaud, *Fluid Phase Equilibr.* **86**, 315 (1993).
- /ONE98/ M.L. O'Neill, M.Z. Yates, K.P. Johnston, C.D. Smith, S.P. Wilkinson, *Macromolecules* **31**, 2838 (1998).
- /PAI90/ A.J. Paine, *Macromolecules* **23**, 3109 (1990).
- /PEC64/ R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **40**, 1604 (1964).
- /PEC65/ R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **42**, 1872 (1965).
- /PEC68/ R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **49**, 1032 (1968).
- /PEN76/ D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 59 (1976).
- /PEN90/ M.G.H.M. Penders, A. Vrij, *J.Chem. Phys.* **93**, 3704 (1990).
- /PER82/ R. Perzynski, M. Adam, M. Delsanti, *J. Physique* **43**, 129 (1982).
- /POD87/ W. Podszun, in HOUBEN-WEYL: „Methoden der Organischen Chemie“, 4. erw. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, E20/1, 334 (1987).
- /POL95/ M. Poliakoff, S.M. Howdle, S.G. Kazarian, *Angew. Chem.* **107**, 1409 (1995).
- /PRA87/ J.M. Prausnitz, R.C. Reid, B.E. Poling, „The Properties of Gases & Liquids“, 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1987).
- /PRO82/ S.W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **27**, 229 (1982).
- /PYU64/ C.W. Pyun, M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **41**, 937 (1964).
- /RAG97/ T. Rager, Dissertation, Mainz (1997).
- /RAH77/ D. Rahlwes, R.G. Kirste, *Makromol. Chem.* **178**, **1793** (1977).
- /RED49/ O. Redlich, J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.* **44**, 233 (1949).
- /REI73/ D. Reichenberg, *AIChE J.* **19**, 854 (1973).
- /REI75/ D. Reichenberg, *AIChE J.* **21**, 181 (1975).
- /REP54/ W. Reppe, „Polyvinylpyrrolidon“, VCH, Weinheim (1954).
- /RIN96/ F. Rindfleisch, T.P. DiNoia, M.A. McHugh, *J. Chem. Phys.* **100**, 15581 (1996).

- /RÖM95/ RÖMPP-Chemie Lexikon auf CD-ROM, 9. Auflage, G. Thieme, Stuttgart, New York (1995).
- /ROU88/ W. Rouw, A. Vrij, C.G. deKruif, *Colloids Surf.* **31**, 299 (1988).
- /RUS89/ W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, „Colloidal Dispersions“, Cambridge Press (1989).
- /SAM70/ J.C. Saam, D.J. Gordon, S. Lindsey, *Macromolecules* **3**, 1 (1970).
- /SCH81/ M. Schmidt, W. Burchard, *Macromolecules* **14**, 210 (1981).
- /SCH89/ E. Schmutzer, „Grundlagen der Theoretischen Physik“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1989).
- /SCH94/ H. Schäfer, U. Albrecht, R. Richert, *Chem. Phys.* **182**, 53 (1994).
- /SCH95/ H. Schlottke, Dissertation Mainz (1995).
- /SCH98/ A. Scheller, Winspall 2.0, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, nicht veröffentlichtes Programm.
- /SHA95/ K.A. Shaffer, J.M. DeSimone, *Trends Polym. Sci.* **3**, 146 (1995).
- /SHE90/ S. Shen, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **32**, 1087 (1990).
- /SMO08/ M. Smoluchowski, *Ann. Physik* **33**, 1275 (1908).
- /SOA72/ G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972).
- /STA79/ J.M. St.-Arnaud, T.K. Bose, *J. Chem. Phys.* **71**, 4951 (1979).
- /STE79/ K. Stephan, K. Lucas, „Viscosity of Dense Fluids“, Plenum Press, New York (1979).
- /STR97/ G. Strobl, „The Physics of Polymers“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1997).
- /TER80/ H.-U. ter Meer, W. Burchard, *Colloid Poly. Sci.* **258**, 675 (1980).
- /TSE86/ C.M. Tseng, Y.Y. Lu, S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **24**, 2995 (1986).
- /VEN87/ N. Vennemann, M.D. Lechner, R.C. Oberthür, *Polymer* **28**, 1738 (1987).
- /VER81/ H. Versmold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 979 (1981).
- /VOL82/ B. Vollmert, „Grundriss der Makromolekularen Chemie“, E.Vollmert Verlag, Karlsruhe (1982).
- /WAG00/ H. Wagner, Dissertation, Mainz (2000).
- /WAL87/ D.J. Walbridge, in „Comprehensive Polymer Science“, G. Allen, J.C. Bevington, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 243 (1989)

- /WAH99/ A. Wahl, persönliche Mitteilung.
- /WIE10/ O. Wiener, *Leipzig. Ber.* **62**, 256 (1910).
- /WIG99/ G.D. Wignall, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R157 (1999).
- /WIL70/ G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Faraday* **66**, 80 (1970).
- /WOL77/ B.A. Wolf, R. Jend, *Makromol. Chem.* **178**, 1811 (1977).
- /XIO95/ Y. Xiong, E. Kiran, *Polymer* **36**, 4817 (1995).
- /YAM62/ H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* **41**, 937 (1962).
- /YAM71/ H. Yamakawa, „Modern Theory of Polymer Solutions“, Harper and Row, New York (1971).
- /ZHO98/ S. Zhou, B. Chu, H.S. Dhadwal, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1955 (1998).
- /ZHO98a/ S. Zhou, B.Chu, *Macromolecules* **31**, 5300 (1998).
- /ZHO98b/ S. Zhou, B.Chu, *Macromolecules* **31**, 7746 (1998).
- /ZIL75/ J.G. Zilliox, J.E.L. Roovers, S. Bywaters, *Macromolecules* **8**, 573 (1975).
- /ZIM56/ B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269 (1956).
- /ZIM80/ B.H. Zimm, *Macromolecules* **13**, 593 (1980).

Danksagung

An dieser Stelle möchte allen Personen danken, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Publikationen

C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E.W. Fischer, „Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α - and β -relaxation of 1-propanol and o-terphenyl“, *J. Chem. Phys.* **107**, 1086 (1997).

C.Dreyfus, A.Aouadi, R.M.Pick, T.Berger, A.Patkowski, W.Steffen, „Light scattering measurement of shear viscosity in a fragile glass-forming liquid, metatoluidine“, *Europhys. Lett.* **42**, 55 (1998).

C.Dreyfus, A.Aouadi, R.M.Pick, T.Berger, A.Patkowski, W.Steffen, „Light scattering by transverse waves in supercooled metatoluidine“, *J. Phys. Cond. Mat.* **11**, A139 (1999).

C.Dreyfus, A. Aouardi, R.M. Pick, T. Berger, A. Patkowski, W. Steffen, „Light scattering by transverse waves in supercooled liquids and application to metatoluidine“, *Eur. Phys. J. B.* **9**, 401 (1999).

A. Aouardi, C.Dreyfus, M. Massot, R.M. Pick, T. Berger, W. Steffen, A. Patkowski, C. Alba-Simionesco, „Light scattering study of the liquid glass transition of meta-toluidin“, *J. Chem Phys.*, zur Publikation angenommen.

T. Berger, W. Steffen, Wiss. Ber. d. Forschungszentrums Karlsruhe, „Light Scattering Investigations of Polydimethylsiloxane in sc-CO₂“, *Proc. of the Int. Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, (1999).

T. Berger, W. Steffen, „Characterization of Polydimethylsiloxane in sc-CO₂ by Light Scattering“, *Proc. of the 6th Meeting on Supercritical Fluids*, Nottingham, (1999).

T. Berger, B.J. McGhee, W. Steffen, U. Scherf, „Polymerization of Vinylpyrrolidone in supercritical Carbon Dioxide with a Diblock Copolymer Stabilizer“, *Macromolecules*, im Druck.

T. Berger, W. Steffen, „Optical Flow - Through High Pressure Cell for Light Scattering Investigations“, *Rev. Sci. Inst.*, im Druck.