

Untersuchung des
Aggregationsverhaltens amphiphiler
Diblockcopolymere in überkritischem
Kohlendioxid mittels dynamischer
Lichtstreuung

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

Axel Friedrich Schlewing
geboren in Ehringshausen

Mainz 2005

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 13.05.05

INHALTSVERZEICHNIS

Allgemeiner Teil

1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung.....	2
2. Überkritische Medien	5
2.1 Einführung.....	5
2.2 Zustandsgleichungen für überkritische Medien.....	8
2.3 Zustandsgleichungen für Mischphasensysteme.....	12
2.4 Viskosität.....	13
2.5 Viskosität überkritischer Medien	16
2.5.1. Methode nach Reichenberg.....	17
2.6 Viskosität von Mischphasen.....	19
2.7 Dichtebestimmung überkritischer Medien.....	21
3. Bildung und Struktur von Mizellkolloiden	24
3.1 Ungeschützte Emulsionen.....	24
3.2 Stabilisierung von Emulsionen.....	26
3.3 Diblockcopolymere als Emulsionsstabilisatoren in überkritischem Kohlendioxid.....	32
3.4 Emulsionstabilisatoren auf PS-b-PDMS-Basis.....	34
4. Lichtstreuung	37
4.1 Einleitung.....	37
4.2 Der Streuvektor.....	38
4.3 Fluktuationen.....	42
4.4 Autokorrelationsfunktionen.....	47
4.5 Auswertung der DLS-Meßdaten.....	50
4.6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.....	53
4.7 Brechungsindex von Kohlendioxid.....	54
4.8 Absolute Streuintensitäten.....	55
4.9 Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex von Toluol.....	57
4.10 Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_v	57
4.11 Streuung an Gasen, isotropen Flüssigkeiten, Feststoffen und überkritischem CO ₂	59

Apparativer Teil

5. Meßaufbau für die dynamische Lichtstreuung (DLS)	63
5.1 Optische Komponenten.....	63
5.2 Korrelator.....	65
5.3 Hochdruckanlage.....	66
5.3.1 Hochdruck-Lichtstreuzele.....	67
5.3.2 Zelljustage.....	68
5.4 Kalibriermessungen mit Toluol.....	69
5.5 Kalibriermessungen mit einem Polymerstandard.....	73
5.5.1 Experiment.....	73
5.5.2 Diskussion.....	74
5.6 DLS-Messungen an den Systemen PDMS (83)/CO _{2,SC} und PDMS (108)/CO _{2,SC}	75
5.6.1 Experiment.....	75
5.6.2 Diskussion.....	79
5.7 Probenvorbereitung.....	80
6. Dichtebestimmung einer PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC}-Mischung	83
6.1 Experimentelle Dichtebestimmung.....	84
6.2 Diskussion.....	85

Experimenteller Teil

7. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS(9/27)/ CO_{2,SC}	87
7.1 Experimente.....	87
7.2 Diskussion.....	89
8. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS(9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC}	94
8.1 Untersuchung der Druckabhängigkeit der Mizellengröße.....	94
8.1.1 Experiment.....	94
8.1.2 Diskussion.....	96
8.2 Zeitliche Stabilität des Systems PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO _{2,SC}	99
8.2.1 Zeitabhängige DLS-Messungen.....	99
8.2.2 Diskussion.....	110

9. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS(6/37)/ Styrol/ CO_{2,SC}	113
9.1 Experiment.....	113
9.2 Diskussion.....	114
10. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS(6/16)/ Styrol/ CO_{2,SC}	119
10.1 Experiment.....	119
10.2 Diskussion.....	123
10.3 Verhalten des Systems bei Änderung der molaren Zusammensetzung.....	124
10.4 Experiment.....	124
10.5 Diskussion.....	130
11. Abweichung der Relaxationsrate vom idealen q^2-Verhalten bei kleinen Streuwinkeln	132
11.1 Experimente.....	132
11.2 Diskussion.....	136
12. Vergleich der mizellaren Systeme	143
13. Zusammenfassung	147
13.1 Ausblick.....	150

Anhang

A.1 Fehlerbetrachtung.....	152
A.1.1 Zusammenhang zwischen Dichte und Streuvektor.....	152
A.1.2 Berechnung des Fehlers des Streuvektors.....	152
A.1.3 Berechnung des Fehlers des Diffusionskoeffizienten.....	154
A.1.4 Berechnung des Fehlers des hydrodynamischen Radius.....	156
A.2 Ergebnisse der DLS-Messungen und technische Details.....	159
A.2.1 Ergebnisse der DLS-Messungen.....	159
A.2.2 Programm zur Berechnung der Viskosität nach der Methode von Reichenberg.....	161
A.2.3 Technische Zeichnung und Daten zur Zellhalterung.....	163
Danksagung.....	164
Lebenslauf.....	165

1. Einleitung

Das häufig in der Technik verwendete Polystyrol (PS) wird großtechnisch sowohl in Massen- als auch in Emulsions-Polymerisationsreaktionen synthetisiert [1]. Der Vorteil der Emulsionspolymerisation liegt zum einen in der kontrollierbaren Morphologie der erhaltenen Teilchen und zum anderen in einem höheren Umsatz, der unter idealen Reaktionsbedingungen nahezu 100 % betragen kann [2]. Als Lösemittel dient meist Wasser oder ein Alkoholgemisch [3]. Um die Emulsion zu stabilisieren, d. h. gegen spontane Entmischung zu schützen, werden den Lösemitteln Emulgatoren zugesetzt, wobei Alkalisalze längerer Carbonsäuren (z. B.: Natriumlaurylsulfat oder -dodecylsulfat, SDS) üblich sind. In der wässrigen Phase kommt es aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der Emulgatoren zur Mizellenbildung [1].

Bei der Emulsionspolymerisation startet die Reaktion in den Mizellen und im idealen Fall resultiert eine Dispersion kleiner Polymerpartikel mit sphärischer Morphologie im Lösemittel, auch Latice oder Latex genannt [3].

Da die Lösemittelflotte mit chemischen Reaktionsprodukten beladen und damit umweltproblematisch ist, gibt es seit einigen Jahren Bestrebungen, die Reaktionsführung vom wässrigen Medium hin zu unkonventionellen, aber für eine Kreislaufführung einfacheren, überkritischen Medien auszuweiten [4].

Das für technische Zwecke häufig eingesetzte überkritische Kohlendioxid ($\text{CO}_{2,sc}$) bietet dafür gute Voraussetzungen, weil es einfach zu handhaben und im Vergleich mit anderen Prozeßgasen kostengünstig ist. Ein relativ niedrig liegender kritischer Punkt, vorteilhaft für technische Verfahren, bei $p_K=7,38$ MPa und $T_K=304,1$ K [5] sind weitere Vorteile.

Da die meisten Polymere in überkritischem Kohlendioxid schwer- bis unlöslich sind [6], erfordert die Polymersynthese in einem Solvent wie $\text{CO}_{2,sc}$ den Einsatz geeigneter Tenside [7]. Es hat sich herausgestellt, daß fluorierte Substanzen wie beispielsweise Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylat) oder siloxanhaltige Polymere wie Polydimethylsiloxane (PDMS) am besten in $\text{CO}_{2,sc}$ löslich sind und damit die $\text{CO}_{2,sc}$ -phile Ankergruppe in einem Tensid bilden können [6,8,9]. Als $\text{CO}_{2,sc}$ -phobe Kopfgruppen wurden bereits Polystyrol-, Polymethylmethacrylat und andere Polymere verwendet. Diblockcopolymeren des Typs Polystyrol-Polydimethylsiloxan, kurz PS-b-PDMS, verschiedener Molekulargewichte wurden von Berger als Stabilisatoren in Dispersionspolymerisationsreaktionen in überkritischem Kohlendioxid verwendet [10,11], Fehrenbacher et. al. verwendeten Poly(dimethylsiloxan)-monomethylacrylat zur PMMA-Synthese in überkritischem CO_2 [12]. Keith P. Johnston et. al. untersuchten

unter anderem den Einfluß der Stabilisierer auf PDMS-Basis in Polymerisationsreaktionen von MMA in überkritischem Kohlendioxid mittels Turbidimetrie [13]. D. Canelas und J. M. DeSimone untersuchten die Dispersionspolymerisation von Styrol in überkritischem Kohlendioxid unter Verwendung von PS-b-PDMS-Emulsionsstabilisatoren [14].

Der Gebrauch von Diblockcopolymeren auf Polydimethylsiloxan-Basis hat den Vorteil, daß sie preiswerter als vergleichbare fluorierte Kohlenwasserstoffe sind. Die Vermeidung von fluorierten Kohlenwasserstoffen aus ökologischer Sicht („green chemistry“) ist ein weiterer Grund. Weitere auf Mizellenbildung untersuchte Systeme sind beispielsweise Natrium-bis-2-ethyl-1-hexylsulfosuccinat (AOT) in überkritischem Kohlendioxid und Heptan sowie weiteren Alkanen [15,16].

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Bisher gibt es nur wenige Daten/ Experimente zur Mizellenbildung bzw. Selbstaggregation von in überkritischem $\text{CO}_{2,sc}$ löslichen Amphiphilen: Da Berger in seiner Arbeit bei der Verwendung der Diblockcopolymeren vom Typ Poly(styrol)-b-Poly(dimethylsiloxan), kurz PS-b-PDMS genannt, durch turbidimetrische Messungen Hinweise auf eine Mizellenbildung fand [10], soll die Mizellenbildung in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen und das druckabhängige Verhalten untersucht werden. Als eine generell sehr zuverlässige Methode zur Untersuchung dieser Phänomene hat sich die dynamische Lichtstreuung (DLS) herausgestellt, die eine in situ Untersuchung in überkritischen Medien ermöglicht. Zum Beispiel konnte B. Chu mit Hilfe dieser Technik zeigen, daß Diblockcopolymeren bestehend aus Poly(1,1-dihydroperfluoro-octylacrylat) – b – Poly(vinylacetat) (PFOA-PVAc) in überkritischem Kohlendioxid Mizellen bilden und diese mit Hilfe der DLS nachweisen [17,18]. Die kritische Mizellenkonzentration (KMK) des Systems PFOA-PVAc/ $\text{CO}_{2,sc}$ wurde von G. D. Wignall et. al. mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht [19].

Der experimentelle Nachweis der Existenz von Mizellen ist hilfreich für das Verständnis der Stabilisierung der Emulsion. In einem ersten Schritt wird deshalb untersucht werden, ob das als Amphiphil eingesetzte PS-b-PDMS in überkritischem Kohlendioxid ungefüllte Mizellen bildet. Bei nachgewiesener Mizellenbildung sind in einem zweiten Schritt die unbekanntenen Grenzwerte (Druck-, Temperatur- und Konzentration), bei denen die Moleküle zu Mizellen aggregieren, zu bestimmen. Als größte

Herausforderung ist dabei die Konzentrationsabhängigkeit der aus der dynamischen Lichtstreuung zugänglichen Daten, wie z. B. den Diffusionskoeffizienten D , anzusehen, da Lichtstreuung nur bei sehr kleinen Konzentrationen zuverlässige Werte für den Diffusionskoeffizienten von Partikeln liefert. Die Ansätze für Polymerisationsreaktionen sind im allgemeinen zu konzentriert, um DLS-Messungen daran durchzuführen. Daher muß bei möglichst geringer Konzentration eine Aggregation zu Mizellen erreicht werden.

Da die Mizellenbildung auch druckabhängig ist (kritischer Mizellendruck, k_{md} , engl.: c_{mp}), ist die Druckabhängigkeit näher zu betrachten. Weiterhin ist zu klären, inwiefern unterschiedliche Blockgrößen der Diblockcopolymeren auf die Selbstaggregation einen Einfluß haben.

Um eine effiziente Versuchsdurchführung zu erreichen, soll für die von Berger et. al. entwickelte Hochdruck-Lichtstreuizelle eine neue Präzisionshalterung entwickelt werden, die ein Abnehmen, Befüllen und exaktes Repositionieren der Zelle ohne Nachjustage der Anlage gestattet. Weiterhin soll das Rühren des Zellinhaltes unter Druck ermöglicht werden.

Literatur

- [1] H. G. Elias, *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf **1996**, 85
- [2] J. Maul, Hüls AG, Marl, *Ullmann's Enzyklopädie der Industr. Chemie* **2002**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA.
- [3] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag **1993**, 127 f.
- [4] S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Die CO₂-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen*, Angewandte Chemie **2001**, 113, 534
- [5] W. Moore, D. Hummel, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Walter de Gruyter **1986**, 25
- [6] J. M. DeSimone, *Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*, Chemical Reviews **1999**, 99, 543
- [7] M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. P. Johnston, *Ambidextrous Surfactants for Water-Dispersible Polymer Powders from Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide* Macromolecules **1999**, 32, 1018

- [8] K. P. Johnston et. al., *Phase behavior of poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) in supercritical carbon dioxide*, *Fluid Phase Equilibria* **1998**, 146, 325
- [9] J. M. DeSimone, E. T. Samulski, G. D. Wignall, *Solution Properties of a CO₂-Soluble Fluoropolymer via Small Angle Neutron Scattering*, *Journal of American Chemical Society* **1996**, 118, 917
- [10] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Dissertation **2000**, 56, Johannes Gutenberg Universität Mainz
- [11] T. Berger, B. McGhee, U. Scherf, W. Steffen, *Polymerization of Vinylpyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide with a Diblock Copolymer Stabilizer*, *Macromolecules* **2000**, 33, 3505
- [12] U. Fehrenbacher, O. Muth, Th. Hirth, M. Ballauff, *The kinetics of early stage of dispersion polymerization in supercritical CO₂ as monitored by turbidimetric measurements*, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, 1532
- [13] K. P. Johnston, Ge Li, M. Z. Yates, *In-Situ Investigations on the Mechanism of Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **2000**, 33, 4008
- [14] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Dispersion Polymerization of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)*, *Macromolecules* **1997**, 30, 5673
- [15] J. Eastoe et. al., *Micellization of Hydrocarbon Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide*, *Journal of American Chemical Society* **2001**, 123, 988
- [16] R. D. Smith, J. L. Fulton, J. P. Blitz, J. Tingey, *Reverse Micelles and Microemulsions in Near-Critical and Supercritical Fluids*, *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 781
- [17] S. Zhou, B. Chu, *Self-Assembly of a Diblock Copolymer of Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) and Poly(vinylacetate) in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **1998**, 31, 7746
- [18] S. Zhou, B. Chu, *Laser Light Scattering Study of Pressure-Induced Micellization of a Diblock Copolymer of Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) and Poly(vinylacetate) in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **1998**, 31, 5300
- [19] R. Triolo, G. D. Wignall, J. M. DeSimone, *Critical Micelle Density for the Self-Assembly of Block Copolymer Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide*, *Langmuir* **2000**, 16, 416

2. Überkritische Medien

2.1 Einführung

Das Phänomen, daß eine Substanz überkritisch werden kann, ist seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt und wird seitdem systematisch bis in unsere heutige Zeit erforscht [1]. Die Definition einer überkritischen Substanz kann wie folgt gegeben werden: Oberhalb einer kritischen Temperatur T_k und eines kritischen Druckes p_k ist eine Substanz nur noch einphasig zu erkennen. In Abbildung 2.1, in der das schematische Phasendiagramm [1] von Kohlendioxid dargestellt ist, wird dieser Sachverhalt deutlich: Entlang der Koexistenzkurve von Gas und Flüssigkeit nehmen Temperatur T und Druck p zu.

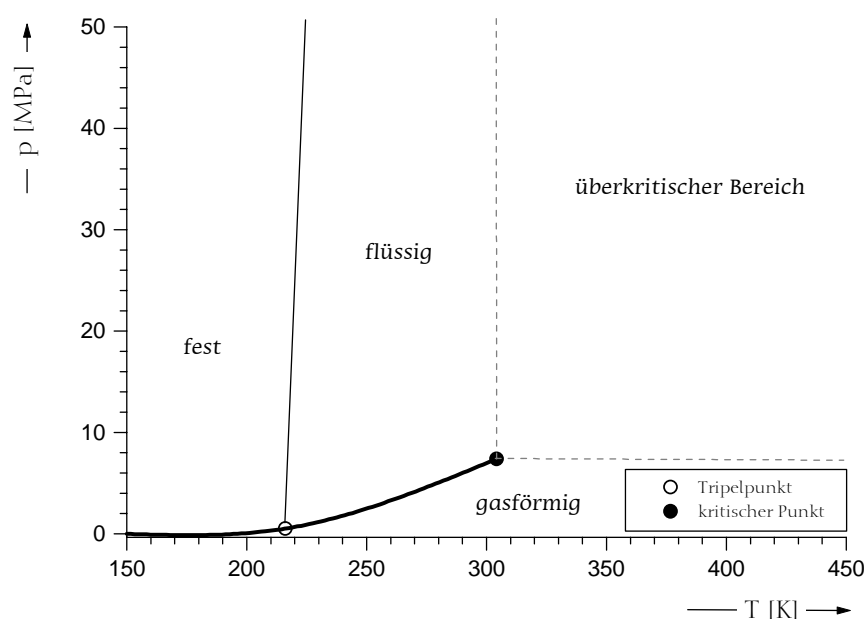


Abbildung 2.1: Schematisches T, p Phasendiagramm von Kohlendioxid (CO_2): Eingezeichnet ist der Tripelpunkt (○) bei 216,13 K und 0,5 MPa, an dem alle drei Phasen koexistent vorliegen, und der kritische Punkt (●) bei 304,1 K und 7,38 MPa, an dem die Phasengrenze flüssig-gasförmig verschwindet, nach [1].

Die Dichte der Flüssigkeit sinkt aufgrund thermischer Expansion, die des Gases steigt aufgrund des Druckanstiegs. An einem bestimmten Punkt sind die Dichten gleich groß, die Unterscheidbarkeit zwischen Gas und Flüssigkeit verschwindet vollständig mit dem Erreichen des kritischen Punktes, der durch die kritische Temperatur T_k und den kritischen Druck p_k gekennzeichnet ist. Wird der Druck einer Substanz gegen das molare Volumen V_m wie in Abbildung 2.2 aufgetragen, dann erscheinen die Isothermen

weit oberhalb des kritischen Punktes bei $T \gg T_k$ in der Form $p \propto 1/V$, gehorchen also dem idealen Gasgesetz. Bei weiterer Temperaturniedrigung, d. h. $T > T_k$, erscheint dann ein Wendepunkt im Verlauf der Isothermen, der dadurch daß die zweite Ableitung des Druckes nach dem Volumen null ist, charakterisiert ist:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2.1)$$

Wird die kritische Temperatur der Substanz erreicht, also $T = T_k$, dann erscheint ein Sattelpunkt im p, V -Diagramm. Am Sattelpunkt müssen die erste und die zweite Ableitung null sein, es gilt folglich:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2.2)$$

Unterhalb des kritischen Punktes, bei $T < T_k$, zerfällt das System dann in die 2 Phasen, Gas und Flüssigkeit. Die Isotherme durchläuft hier drei Bereiche.

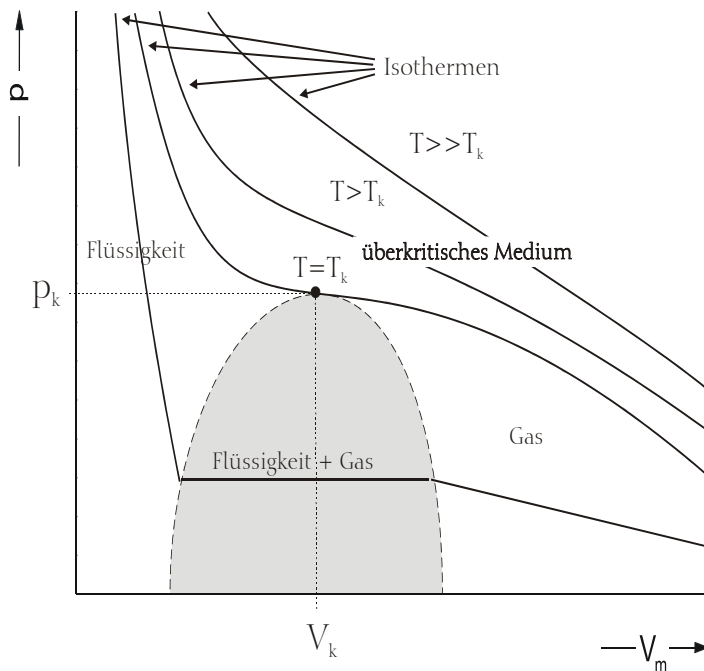


Abbildung 2.2

Druck-Volumen Isothermen (—) für eine gasförmige Substanz. Die Punkte p_k und V_k stehen für den kritischen Druck- bzw. das kritische Volumen der Substanz. Der Koexistenzbereich von Gas und Flüssigkeit ist grau schattiert dargestellt. Auf die Darstellung der festen Phase wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die isothermale Kompressibilität κ_T , Gl. (2.3), die die Abhängigkeit der Volumenänderung von der Druckänderung angibt, ist im nah- und überkritischen Gebiet groß und die Substanz damit hochkomprimierbar:

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.3)$$

Wird die Temperatur über die kritische Temperatur hinaus erhöht ändert sich durch die hohe Kompressibilität nur die Dichte dieses Kontinuums, die Substanz aber verbleibt im überkritischen Zustand. Dies ist konform mit der Phasenregel nach Gibbs [2]:

$$F = K - P + 2 \quad (2.4)$$

Dabei ist F die Anzahl der Freiheiten, K die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der Phasen. Oberhalb des kritischen Punktes liegt nur noch eine Phase ($P = 1$) vor, die Anzahl der Komponenten K beträgt eins, daraus resultieren 2 Freiheiten F für das System. Aus den ursprünglich 3 Möglichkeiten, p, T, v frei zu wählen bleiben also nur zwei Variablen übrig, die dritte Variable folgt zwangsläufig aus der Zustandsgleichung. Daher läßt sich die Dichte einer in den überkritischen Zustand gebrachten Substanz durch Druck- und Temperaturvariation in weiten Bereichen einstellen. Insbesondere für die technische Reaktionsführung im industriellen Bereich eröffnet diese Eigenschaft die Möglichkeit der gezielten Steuerung eines chemischen oder physikalischen Prozesses [3]. Viele industriell genutzte Gase wie z. B. SF₆ oder NH₃ besitzen kritische Parameter¹, die es gestatten den überkritischen Zustand leicht zu erreichen. Die Viskosität überkritischer Medien liegt im Bereich der Viskosität von Gasen, die Dichte aber im Bereich von konventionellen Flüssigkeiten, wie aus Tabelle 2.1 zu entnehmen ist. Ein überkritisches Medium vereint gewissermaßen die Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten. Das in dieser Arbeit als überkritisches Medium verwendete Kohlendioxid (CO_{2,sc}) hat vom technischen Standpunkt aus betrachtet folgende Vorteile zu bieten: es ist nicht brennbar, besitzt keine hohe Toxizität, ist sehr gut verfügbar und einfach in der Handhabung. Der überkritische Zustand ist leicht zu erreichen.

Tabelle 2.1: *Physikalische Eigenschaften von Gasen, überkritischen Medien u. niedermolekularen Flüssigkeiten* [4].

Eigenschaft	Gase	Überkritisches Medium	niedermolekulare Flüssigkeiten	Einheit
Dichte	0,6 -2	200-500	600-1000	kg·m ⁻³
Viskosität	0,01-0,3	0,01-0,03	0,2-3	10 ⁻³ Pa·s
Diffusionskoeffizient	10-40	0,07	0,0002 - 0,002	10 ⁶ m ² ·s ⁻¹

¹ Kritische Daten von: SF₆: T_k = 45,5 °C p_k = 3,77 MPa; NH₃: T_k = 132,3 °C p_k = 11,35 MPa [4].

Für Kohlendioxid sind einige physikalische Parameter in Tabelle 2.2 zusammengefaßt [5,12].

Tabelle 2.2: *Physikalische Daten von Kohlendioxid [5,12].*

Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Kritischer Kompressionsfaktor	Kritisches Volumen	Kritische Dichte	Viskosität (0,1-100 MPa)	Diffusionskoeffizient (0,1-50 MPa)
T_k [K]	p_k [MPa]	z_k [1]	V_k [m ³ ·mol ⁻¹]	ρ_k [kg·m ⁻³]	$\eta^{298\text{ K}}$ [10 ⁻⁶ Pa·s]	$D^{298\text{ K}}$ [10 ⁻⁸ m ² ·s ⁻¹]
304,1	73,8	0,274	9,3·10 ⁻⁵	468	15 – 150	ca. 1,5-110

Der Kompressionsfaktor z , der als molare Größe die Abweichung eines Gases vom Idealverhalten beschreibt [6], ist definiert als:

$$z = \frac{pV}{RT} \quad (2.5)$$

Für ideale Gase ist $z=1$, bei jeder Abweichung von der Idealität wird $z \neq 1$. Werden anstatt der beliebigen Größen die kritischen Größen verwendet, dann ergibt sich daraus der kritische Kompressibilitätsfaktor z_k :

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} \quad (2.6)$$

Nach dem Theorem der korrespondierenden Zustände [6], das für zwei verschiedene Gase mit gleichen Werten der reduzierten Variablen eine dritte reduzierte Variable mit annähernd gleichem Wert voraussagt, müßte für beliebige Gase ein gemeinsamer Wert resultieren der bei den meisten unpolaren Gasen tatsächlich bei ca. 0,28 liegt [1].

In der Realität besitzt z_k eine Streuung im Wertebereich von $0,2 < z_k < 0,33$ und liegt für polare Substanzen wie beispielsweise Ammoniak unterhalb von 0,28.

2.2 Zustandsgleichungen für überkritische Medien

Generell werden Gase durch Zustandsgleichungen beschrieben, von denen die einfachste Form durch das ideale Gasgesetz gegeben ist. Gleichzeitig stellt das ideale Gasgesetz die Grundlage der im folgenden beschriebenen weiteren empirischen Zustandsgleichungen dar:

$$pV = nRT \quad (2.7)$$

p ist der Druck, V das Gasvolumen, n die Stoffmenge, R die Gaskonstante und T die Temperatur.

Reale Gase wie z. B. Wasserstoff H_2 , Helium He oder Stickstoff N_2 zeigen Abweichungen vom Idealverhalten. Erst bei kleinen Drücken und hohen Temperaturen wird Gl. (2.7) hinreichend erfüllt. Kohlendioxid (CO_2) weicht erheblich davon ab, da die Wechselwirkungen der CO_2 -Moleküle untereinander aufgrund eines polaren Charakters stärker ausgeprägt sind. Dementsprechend muß das ideale Gasgesetz durch Korrekturterme ergänzt werden. Reale Gase besitzen ein Eigenvolumen und einen Binnendruck. Das Eigenvolumen beschreibt das durch ein einzelnes Molekül verdrängte Volumen, der Binnendruck die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen. Wird statt des Eigenvolumens das molare Covolumen b verwendet, daß viermal so groß wie das Eigenvolumen ist, erhält man die nach van-der-Waals [6] beschriebene Form:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (2.8)$$

p ist der äußere Druck, a eine Proportionalitätskonstante und b das molare Covolumen. Wird das Molvolumen $V_m = V/n$ eingeführt, ändert sich die Gleichung zu:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (2.9)$$

Die van-der-Waals-Form ist eine mögliche Zustandsgleichungen zur Beschreibung des Verhaltens realer Gase. Es gibt weitere Zustandsgleichungen, wie z. B. von Redlich-Kwong [7], Soave [8] und Peng-Robinson [9], die die Druck-Volumen-Abhängigkeit bei höheren Drücken oder Temperaturen treffender vorhersagen. Wird die van-der-Waals-Gleichung mit dem Ausdruck $V^2(V-b)$ multipliziert entfällt der Nenner, dafür erscheint das Volumen V zur dritten Potenz:

$$pV^3 = RTV^2 - (aV - b)V + pb \quad (2.10)$$

Aus diesem Grund wird die Form nach Gl. (2.10) auch kubische van-der-Waals-Gleichung genannt. Es sind verschiedene kubische Zustandsgleichungen bekannt, die sich allesamt von der van-der-Waals'schen Form ableiten lassen und sich in ihren Koeffizienten und Korrekturterme unterscheiden.

Für empirische Rechnungen ist weiterhin der azentrische Faktor ω wichtig, der die Abweichung der Molekülgestalt von der Kugelform beschreibt. Ein azentrischer Faktor von $\omega = 0$ tritt beispielsweise beim Element Xenon (Xe) auf, für CO_2 als lineares Molekül beträgt dieser 0,239.

Der azentrische Faktor ist wichtig für die Beschreibung der Dampfdruckkurven realer Gase [1]. Der Kurvenverlauf ist für unpolare Substanzen mit sphärischer Molekülsymmetrie annähernd gleich, für Substanzen mit nicht-sphärischer Molekülsymmetrie weicht dieser aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade davon ab. Während van-der-Waals [10] und Redlich-Kwong [7] die Molekülgeometrie unberücksichtigt lassen, geht in die Zustandsgleichungen nach Soave [8] und Peng-Robinson [9] der azentrische Faktor als weitere Größe in die empirischen Zustandsgleichungen in Form eines weiteren Korrekturterm f_ω ein, der die Symmetrie der Moleküle in Form des azentrischen Faktors ω berücksichtigt:

$$f_\omega = 0,37464 + 1,5423\omega - 0,2699\omega^2 \quad (2.11)$$

Der azentrische Faktor kann aus dem reduzierten Druck bei $T_r=0,7$ erhalten werden [1]:

$$\omega = -\log p_r - 1 \quad (2.12)$$

Die Größe p_r ist der reduzierte Druck, die das Verhältnis des gemessenen Drucks zum kritischen Druck darstellt:

$$p_r = \frac{p}{p_k} \quad (2.13)$$

Die Größe T_r ist die reduzierte Temperatur, die das Verhältnis einer gemessenen Temperatur zur kritischen Temperatur angibt [6] und die Dimension eins hat:

$$T_r = \frac{T}{T_k} \quad (2.14)$$

Nach Prausnitz [5] können die aufgeführten Zustandsgleichungen durch eine allgemeine und übersichtlichere Form ausgedrückt werden:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + uV_m + wb^2} \quad (2.15)$$

Die dabei verwendeten empirischen Werte für a , b , u und w aus Tabelle 2.3 auf der folgenden Seite ergeben die entsprechenden Korrekturen der verschiedenen Autoren. Werden $u=0$ und $w=0$ gesetzt, ergibt sich wieder die bekannte van-der-Waals

Gleichung. Werden alle Korrekturterme auf null gesetzt, ergibt sich das ideale Gasgesetz. Mit Hilfe empirischer Zustandsgleichungen können bei Kenntnis der kritischen Größen die Zustandsdiagramme der Gase über weite Druck- und Temperaturbereiche vorhergesagt werden.

Tabelle 2.3: Korrekturterme der kubischen Zustandsgleichungen [11].

Gleichung	a	b	u	w
ideales Gasgesetz	0	0	0	0
van-der-Waals	$\frac{27(RT_k)^2}{64p_k}$	$\frac{RT_k}{8p_k}$	0	0
Redlich-Kwong	$0,42748 \frac{(RT_k)^2}{p_k} \sqrt{\frac{1}{T_r}}$	$0,08664 \frac{RT_k}{p_k}$	1	0
Soave	$0,42748 \frac{(RT_k)^2}{p_k} \left[1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})^2 \right]$	$0,08664 \frac{RT_k}{p_k}$	1	0
Peng-Robinson	$0,45724 \frac{(RT_k)^2}{p_k} \left[1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$	$0,07780 \frac{RT_k}{p_k}$	2	-1

Die in Tabelle 2.3 aufgeführten Faktoren in den Korrekturtermen stammen ebenfalls aus empirischen Untersuchungen der jeweiligen Autoren.

Die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen können in einen repulsiven und einen attraktiven Term aufgespalten werden. Der repulsive Term entsteht durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den äußeren Elektronenwolken der Atome bzw. Moleküle, der attraktive Term aus einer besonderen Elektronenanordnung in Atomen bzw. Molekülen relativ zu der in einem anderen Atom oder Molekül. Die Attraktionskräfte (Londonsche- oder Dispersionskräfte) sind antiproportional zur 7. Potenz des Abstandes, die Abstoßungskräfte etwa zur 13. Potenz. Im Gleichgewicht ist die Kraft F zwischen den Molekülen:

$$F(r) = k_r r^{-13} - k_L r^{-7} \quad (2.16)$$

Die entsprechenden Kraftkonstanten sind k_r und k_L . Damit gilt für die Energie $U(r)$ die als Lennard-Jonessesches-6-12-Potential bekannte Gleichung:

$$U(r) = \frac{k_r}{12} r^{-12} - \frac{k_L}{6} r^{-6} + \text{const} \quad (2.17)$$

Für $r \rightarrow \infty$ geht $U(r) \rightarrow 0$ und die Integrationskonstante in Gl. (2.17) verschwindet:

$$U(r) = k_R r^{-12} - k_L r^{-6} \quad (2.18)$$

Die Funktion wird gewöhnlich in der bekannten Form geschrieben:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

Die Tiefe des Potentialtopfes ist ε und σ ein empirischen Wert, für den $U(r) = 0$ wird.

2.3 Zustandsgleichungen für Mischphasensysteme

Mischphasen lassen sich mit Hilfe der Zustandsgleichungen prinzipiell analog zu reinen Phasen beschreiben, wenn anstatt der kritischen Größen der reinen Phase die kritischen Größen der Mischphase eingesetzt werden. Diese werden durch Mischungsregeln bestimmt, wobei das arithmetische Mittel der Zusammensetzung bezogen auf die Stoffmengen verwendet wird. Beispielsweise gilt für die kritische Temperatur einer Mischphase folgende Beziehung [5]:

$$T_{k,m} = \sum_{i=1}^K x_i T_{k,i} \quad (2.20)$$

Dabei ist x_i der Molenbruch der i -ten Komponente, $T_{k,i}$ die kritische Temperatur der i -ten Komponente und $T_{k,m}$ die kritische Temperatur der Mischphase. Die Beziehung berücksichtigt aber keinesfalls reale Mischungseffekte wie z. B. Exzessgrößen. Da in Mischphasen oft große Wechselwirkungen zwischen Solvent und gelöstem Stoff auftreten, die zu Exzessgrößen führen, kann dieses Verfahren nur zur Abschätzung herangezogen werden.

Wird das Verfahren auf eine Mischung angewendet kann dies unter Umständen dazu führen, daß sich der kritische Punkt (T_k, p_k) durch die Zusammensetzung der Mischung bedingt stark verschiebt, wenn die Einzelkomponenten stark unterschiedliche kritische Größen haben und in hoher Konzentration vorliegen. Bestehen die Mischungen, wie im konkreten Fall vorliegend, aus einem überkritischen Medium, Polymeren und weiteren Stoffen, ist die Vorhersage nicht mehr möglich, wenn nicht von allen Komponenten die kritischen Daten bekannt sind. Um die Exzessgrößen zu berücksichtigen erweiterten Prausnitz et. alii. [5] die in

Tabelle 2.3 aufgeführten Parameter a und b für Mischungen, indem sie Wechselwirkungsparameter zwischen Solvent und Gelöstem einführt:

$$a_m = \sum_i^k \sum_{j=i+1}^k x_i x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (2.21)$$

$$b_m = \sum_{j=1}^k x_j b_j \quad (2.22)$$

k_{ij} ist hierbei der Wechselwirkungsparameter zwischen dem Solvent i und der Komponente j . x_i und x_j sind die entsprechenden Molenbrüche. Der Einfluß der verschiedenen Komponenten, wie beispielsweise die verwendeten Polymere deren kritische Parameter nicht bekannt sind, auf die kritischen Größen der in dieser Arbeit verwendeten Systeme ist aufgrund der niedrigen Konzentration gering, weshalb auf eine ausführliche Berechnung der kritischen Größen verzichtet wurde.

2.4 Viskosität

Die Viskosität des Lösemittels ist eine wichtige Größe für die Auswertung der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung und soll deshalb an dieser Stelle behandelt werden. Die Besonderheit der Viskosität überkritischer Medien ist durch ihre Ähnlichkeit mit der Viskosität von Gasen begründet. Die Dichte ist vergleichbar der Dichte von konventionellen Lösemitteln, vgl. Tabelle 2.1.

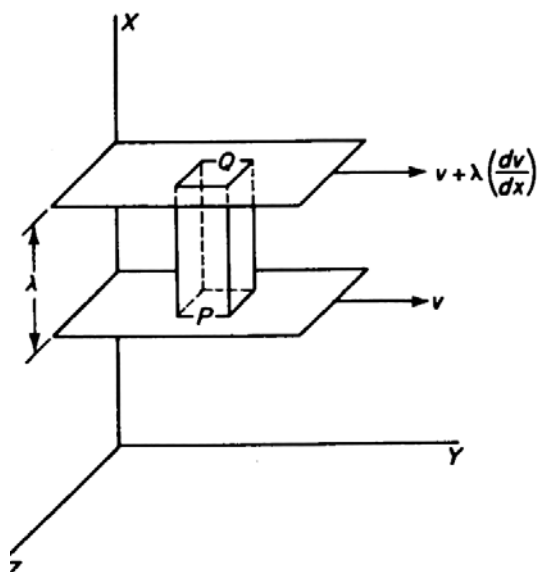


Abbildung 2.3.

Viskosität bei Gasen. Das Diagramm stellt zwei Schichten, P und Q, eines Gases mit laminarer Strömung dar, die durch die mittlere freie Weglänge λ voneinander getrennt sind. Die Schicht P bewegt sich langsamer als die Schicht Q, es kommt zu einer Impulsübertragung. Diese Impulsübertragung wirkt dem Geschwindigkeitsgefälle entgegen, nach [6].

Die Viskosität eines Stoffes kann man sich als Impulsübertragung von Molekülen zwischen unterschiedlichen Geschwindigkeits-Schichten mit der Geschwindigkeit v in Richtung x vorstellen, wobei der Impuls p je nach Geschwindigkeitsgradient (dv/dx) eine bremsende oder beschleunigende Wirkung auf die sich in der Schicht [2] bereits befindlichen Moleküle hat. Grundlage dieses Modells ist die allgemeine Transportgleichung in der Form:

$$\vec{J}_r = -A \cdot \text{grad} \vec{\Gamma} \quad (2.23)$$

Mit dem Fluß \vec{J}_r als Vektor und $\vec{\Gamma}$ als Transportgröße, die in der Zeit dt durch die Fläche A transportiert wird. Der Fluß ist proportional zum Gradienten der Transportgröße wobei im Fall der Viskosität der Impuls die Transportgröße ist. Der übertragende Impuls \vec{p} eines Moleküls ist:

$$\vec{p} = \lambda \cdot m \cdot \left(\frac{d\vec{v}}{dx} \right) \quad (2.24)$$

m ist die Molekülmasse, λ ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Damit ist der Impulsfluß zwischen zwei Schichten mit dem Abstand der mittleren freien Weglänge gegeben durch:

$$\vec{j} = -\eta \left(\frac{d\vec{v}}{dx} \right) \quad (2.25)$$

η ist der Viskositätskoeffizient. Der Viskositätskoeffizient η findet sich im Newtonschen Reibungsgesetz wieder:

$$\vec{F}_R = -\eta \cdot A \left(\frac{d\vec{v}}{dx} \right) \quad (2.26)$$

Der Viskositätskoeffizient ist hier der Proportionalitätsfaktor zwischen der Reibungskraft \vec{F}_R zweier aneinander vorbeigleitender Geschwindigkeitsschichten mit dem Geschwindigkeitsgradienten (dv/dz).

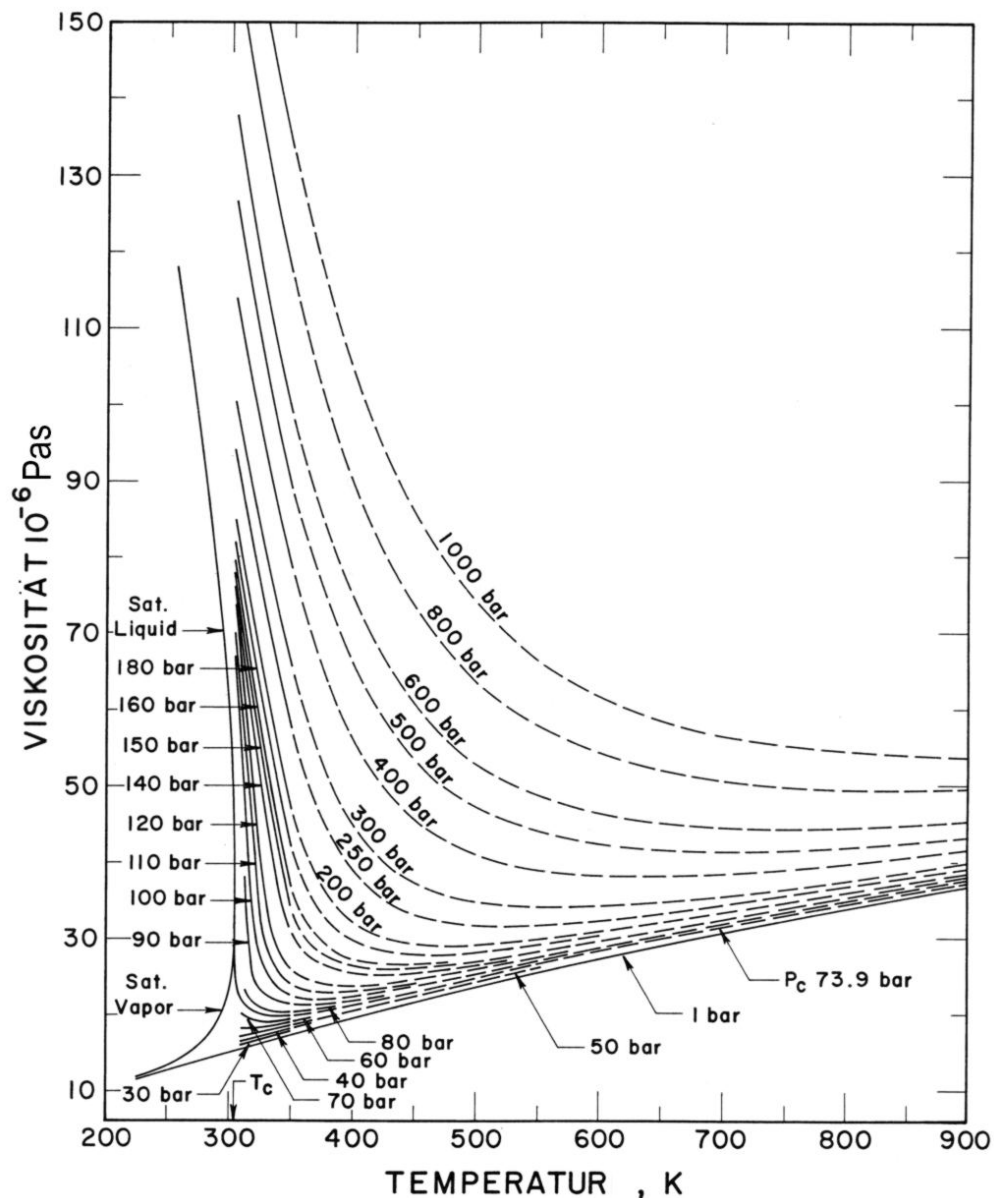


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von CO_2 , nach K. Stephan und K. Lucas [12]. Die eingezeichneten Linien stellen Isobaren dar.

Die Viskosität von überkritischen Medien hängt sowohl von der Temperatur als auch vom Druck ab. Ein Überblick über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Kohlendioxid ist in Abbildung 2.4 gegeben, in der an Isobaren für verschiedenen Temperaturen die Viskositäten abgelesen werden können. Da die Viskosität im Rahmen der späteren Auswertung zur Berechnung des hydrodynamischen Radius R_h (Kap. 4.6) benötigt wird, folgt im nächsten Kapitel die

Beschreibung eines empirischen Verfahrens zur Berechnung der Viskosität bei beliebigen Druck- Temperaturpaaren.

2.5 Viskosität überkritischer Medien

Die Viskosität überkritischer Medien ist über weite Druck- und Temperaturbereiche für verschiedene Stoffe bereits gut untersucht worden, so daß hier entsprechende tabellierte Daten in Monographien [12], in Form von Programmen [13] oder mittlerweile sogar im Internet [14] zur Verfügung stehen. Zur Abschätzung kann eine empirische Methode nach Reichenberg [5] oder Lucas [12] verwendet werden, die in der Wahl der Eingangsparameter meist freier ist als standardisierte Tabellen. Eine Übersicht über weitere Verfahren findet sich in [5]. Im Vergleich zur Methode nach Reichenberg ist die Methode nach Lucas [15] für polare Stoffe genauer, da hier noch Korrekturterme für Polaritätseinflüsse durch eventuell vorhandene Dipolmomente mit eingehen. Ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ tritt in polaren Bindungen auf, an denen zwei oder mehrere Atome mit unterschiedlicher Elektronegativität beteiligt sind. Das elektronegativere Atom trägt eine negative Partiaalladung, das elektropositivere Atom eine positive Partiaalladung. Der daraus resultierende elektrische Dipol mit dem Abstand \vec{r} zwischen den Ladungen ist durch ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ charakterisiert:

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{r} \quad (2.27)$$

Das symmetrisch linear aufgebaute CO_2 Molekül besitzt zwar kein permanentes Dipol- dafür aber ein Quadrupolmoment, welches man sich aus zwei in entgegengesetzter Richtung ausgerichtete Dipolmomente vorstellen kann.

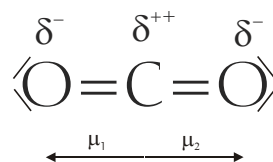


Abbildung 2.5: Entstehung des Quadrupolmoments von CO_2 , μ_1 und μ_2 bezeichnen die beiden Dipolmomente.

Das Quadrupolmoment von CO_2 , vgl. auch Abbildung 2.5, trägt nur bei kleinen Abständen zu den Wechselwirkungsenergien bei und beträgt für Kohlendioxid $-13 \cdot 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$. Die Abhängigkeit der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie vom Ab-

stand R ist proportional zu $\propto 1/R^5$, während Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine $1/R^3$ Abhängigkeit besitzen.

Für die weitere Auswertung wurde die Viskosität nach der Methode von Reichenberg mit Hilfe eines Programms (siehe Anhang) berechnet, da diese Methode mit einem Minimum an Daten relativ genaue Ergebnissen liefert und das verwendete Kohlendioxid aufgrund des fehlenden Dipolmomentes die Berechnung vereinfacht. Der Algorithmus liefert die bei vorgegebenem Druck- und Temperaturpaar gesuchte Viskosität, welche mit experimentellen Daten aus der Literatur [12] verglichen wurde um die Funktionalität des Programms zu überprüfen und eine Fehlerabschätzung der experimentellen Werte zu ermöglichen.

2.5.1 Die Methode nach Reichenberg

Die Methode nach Reichenberg erlaubt es, die Viskosität bei einer gewünschten Temperatur T und Druck p zu berechnen [5]. Als Vorgaben benötigt die Methode folgende Daten: die Referenzviskosität η^0 bei Standardbedingungen ($T = 298\text{K}$, $p = 100\text{ hPa}$), die absolute Temperatur T , den absoluten Druck p sowie das Dipolmoment $\bar{\mu}$. Das Dipolmoment ist nur für die Stoffe zu beachten, die aufgrund ihres Aufbaus dipolare Wechselwirkungen ausbilden. Kohlendioxid (siehe Kap.2.5) hat kein Dipolmoment, deshalb wurde in den Berechnungen $\bar{\mu} = 0$ gesetzt. Weiterhin wird die kritische Temperatur T_k und der kritische Druck p_k benötigt. Aus den gegebenen Daten werden zunächst die Konstanten A , B , C , D nach Gln. (2.28)-(2.31) in Tabelle 2.4 berechnet, die ihrerseits Funktionen der reduzierten Temperatur T_r sind und alle die Dimension eins besitzen.

Tabelle 2.4: Empirische Konstanten der Methode nach Reichenberg [5].

(2.28)	(2.29)	(2.30)	(2.31)
$A = \frac{\alpha_1}{T_r} e^{\left(\alpha_2 T_r^a\right)}$	$B = A(\beta_1 T_r - \beta_2)$	$C = \frac{\gamma_1}{T_r} e^{\left(\gamma_2 T_r^c\right)}$	$D = \frac{\delta_1}{T_r} e^{\left(\delta_2 T_r^d\right)}$

Tabelle 2.5 auf der folgenden Seite enthält die in den Gln. (2.28)-(2.31) verwendeten empirischen Parameter nach [5], α , β , γ , δ , a , c und d , die ebenfalls die Dimension eins besitzen.

Tabelle 2.5: Empirische Parameter der Methode nach Reichenberg [5].

$\alpha_1=1,9824 \cdot 10^{-3}$	$\alpha_2=5,2683$	$a=-0,5767$
$\beta_1=1,6552$	$\beta_2=1,2760$	—
$\gamma_1=0,1319$	$\gamma_2=3,7035$	$c=-79,8678$
$\delta_1=2,9496$	$\delta_2=2,9190$	$d=-16,61669$

Die Berechnung der Viskosität nach Reichenberg erfolgt gemäß dem Gesamtausdruck:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + Q_d \frac{A \cdot p_r^{\frac{3}{2}}}{B p_r + (1 + C p_r^D)^{-1}} \quad (2.32)$$

Die dipolaren Wechselwirkungen, soweit vorhanden, werden durch die empirische Größe Q_d berücksichtigt, in die das reduzierte Dipolmoment μ_r mit der Dimension 1 eingeht:

$$\mu_r = 52,46 \frac{\mu^2 P_k}{T_k^2} \quad (2.33)$$

$$Q_d = (1 - 5,655 \cdot \mu_r) \quad (2.34)$$

Für die nach Prausnitz bei einer Temperatur von $T = 298$ K und einem Druck von 100 hPa definierte Referenzviskosität η^0 wurde für die Berechnungen der Wert $17,7 \cdot 10^{-6}$ Pa·s verwendet [5].

Mit Hilfe von Gl.(2.32) läßt sich so über einen weiten Druck- und Temperaturbereich die Viskosität des überkritischen Kohlendioxids berechnen. Da die eigenen DLS-Messungen bei 338 K durchgeführt, aber in der Literatur für diese Temperatur keine Werte tabelliert waren, wurde zur Überprüfung der Genauigkeit bei einer Temperatur von 340 K die Viskositäten bei verschiedenen Drücken mit Hilfe eines Programms, siehe Anhang A 2.8, berechnet. Die Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Daten aus der Monographie von Stefan und Lucas [12], siehe Abbildung 2.6 auf folgender Seite, verglichen. Die berechneten Werte lagen bis auf eine Ausnahme bei einem Druck von 30 MPa innerhalb des Fehlers der Literaturwerte. Die Verwendung des Programms zur numerisch berechneten Viskosität für überkritisches Kohlendioxid ist daher zulässig.

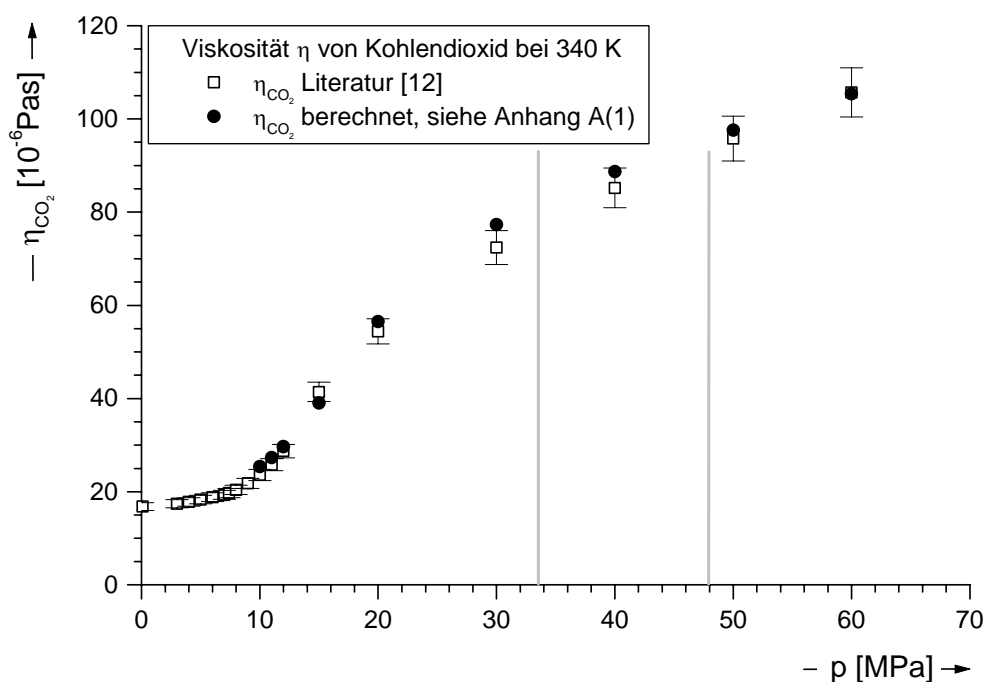


Abbildung 2.6: Vergleich der experimentell bestimmten Viskosität von Kohlendioxid ($\text{CO}_{2,sc}$) bei 340 K aus der Monographie von Stefan und Lucas (□) [12] mit den berechneten Werten (●) nach der Methode von Reichenberg [5], siehe Anhang A (2.8). Die Fehlerbalken zeigen den Fehler der experimentell bestimmten Viskosität mit 4,2 % an. Bis auf eine Ausnahme liegen die berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen. Der experimentelle Druckbereich dieser Arbeit ist durch graue Balken markiert.

2.6 Viskosität von Mischphasen

In dieser Arbeit wurde das Aggregationsverhalten von Diblockcopolymeren in überkritischem Kohlendioxid hinsichtlich der Bildung von Mizellen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) untersucht. Zusammen mit dem als Lösemittel eingesetzten überkritischen $\text{CO}_{2,sc}$ und dem als Solubilisat verwendeten Styrol stellen die Proben mehrkomponentige Mischungen dar. Die Viskosität η der Mischung ist für die weitere Auswertung von Bedeutung da diese Größe für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius R_h der Mizellen benötigt wird (vgl. dazu Kap. 4.6.1).

Die Viskosität einer Mischung aus Polymer und Lösemittel ist abhängig von der Konzentration c des Polymers und steigt mit der Konzentration an. Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Nichtelektrolyten in Lösung besteht in der empirischen Huggins-Gleichung [16]:

$$\eta_{\text{red}} \equiv \frac{\eta_{\text{SP}}}{c} = \eta + k_H \eta^2 c + \dots \quad (2.35)$$

η_{SP} ist das nach IUPAC relative Viskositätsinkrement und c die Konzentration an gelöstem Polymer. η_{red} ist die reduzierte Viskosität der Mischung:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{(\eta - \eta_1)}{\eta c} \quad (2.36)$$

Die Huggins-Konstante k_H mit der Dimension eins besitzt im allgemeinen Werte zwischen 0,33 und 0,8. Für Polymere, die in überkritischen Medien gelöst sind, wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet [17].

Nach Lucas [15] können zur Bestimmung der Viskosität von Mischungen im überkritischen Bereich die erforderlichen Parameter kritische Temperatur $T_{k,m}$ und kritischer Druck $p_{k,m}$ durch die Zusammensetzung bestimmt werden. Allerdings setzt das Verfahren zur Vorhersage der Viskosität der Mischphase voraus, daß sich alle Komponenten der Mischphase im überkritischen Zustand befinden. Da bis heute noch keine Mischungsregel bekannt ist, die dieser Forderung Rechnung trägt und den Zustand aller Komponenten berücksichtigt, hat Wahl [18] vorgeschlagen, die natürlichen Logarithmen der Viskositäten der reinen Komponenten mit den entsprechenden Anteilen der Lösemittel in Molprozent für ein bestimmtes Druck-Temperaturpaar (p , T) zu wichten und zu addieren:

$$\ln \eta_{\text{Mischung}(p,T)} = \sum_i \ln \eta_{i(p,T)} \cdot \text{mol}\%_i \quad (2.37)$$

Die Konzentration der in den Experimenten eingesetzten Substanzen lag für PS-b-PDMS als Tensid bei 0,23 Gew.% und für Styrol (über Al_2O_3 gereinigt) mit 0,19 Gew.% noch darunter. Allerdings ist nicht bekannt, wie groß die Viskosität der verwendeten Diblockcopolymeren unter den experimentellen Bedingungen ist, da entsprechende Literaturdaten nicht existieren.

Um einen Überblick über die molaren Konzentrationsverhältnisse zu bekommen, wurde der Molenbruch X für die verschiedenen Komponenten ($\text{CO}_{2,SC}$, Tensid, Styrol) nach folgender Gleichung bestimmt:

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i} \quad (2.38)$$

Für die Berechnung des Molenbruchs von $\text{CO}_{2,sc}$ wurde eine mittlere Dichte von $0,8819 \text{ g/cm}^3$ (entspricht einem Druck von $41,5 \text{ MPa}$ bei einer Temperatur von 338 K) und für die Molekularmasse der Tenside ein mittlerer Wert von 32500 g/mol eingesetzt. Der Molenbruch X nach Gl. (2.38) beträgt für das Tensid $3,1809 \cdot 10^{-6}$ und für Styrol $0,8915 \cdot 10^{-3}$. Damit enthält die Mischung im Mittel $0,31 \cdot 10^{-3} \text{ Mol \%}$ Tensid und $0,089 \text{ Mol \%}$ Styrol. Der Einfluß dieser kleinen Konzentrationen auf die Gesamtviskosität ist gering und kann vernachlässigt werden. Für die weitere Auswertung ist nicht nur die Viskosität der Mischung wichtig, sondern auch die Dichte ρ , da diese in den Brechungsindex n eingeht. Im folgenden Kapitel 2.7 wird darauf näher eingegangen.

2.7 Dichtebestimmung überkritischer Medien

Die Kenntnis des Brechungsindex n des überkritischen Kohlendioxids $\text{CO}_{2,sc}$ ist für die weitere Auswertung der Lichtstreudaten erforderlich und wird an späterer Stelle in Kap. (4.2.) dazu benutzt, den Wellenvektor \vec{q} zu bestimmen.

Die Lichtstreuexperimente sind unter verschiedenen Drücken durchgeführt worden, folglich müssen die Brechungsindizes für die entsprechenden Drücke bestimmt werden. Anstatt des Druckes kann auch die Dichte ρ_m der Mischung verwendet werden, da nach Gladstone-Dale die Dichte eines Stoffes in den Brechungsindex n eingeht:

$$n_{\lambda}^{\text{GD}} = k \cdot \rho_m + 1 \quad (2.39)$$

Der Faktor k ist eine empirische Konstante und wird in der Arbeit von Berger [11] ausführlich beschrieben. Die Konstante k beträgt bei der Wellenlänge von 532 nm des in dieser Arbeit verwendeten Lasers $0,2387 \text{ m}^3/\text{kg}$. Gl. (2.39) kann für die Bestimmung des Brechungsindex herangezogen werden, so daß sich folgende Gleichung ergibt:

$$n_{532}^{\text{GD}} = 0,2387 \cdot \rho_m + 1 \quad (2.40)$$

Die Dichte ist ebenso von der stofflichen Zusammensetzung der Mischung abhängig. Erwartungsgemäß sollte sich die Dichte der Mischung gegenüber einem reinen Solvent ändern. Um zu überprüfen, ob sich der Brechungsindex einer für die Lichtstreuexperimente verwendeten Diblockcopolymer PS-b-PDMS/Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ Mischung gegenüber reinem überkritischem $\text{CO}_{2,sc}$ wesentlich verändert, wurde eine PS-b-PDMS(9/27)/Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ -Mischung untersucht. Die in Klammern gesetzten Zahlen-

angaben geben die Molekularmasse der Blöcke in kg/mol wieder. Das gleiche Diblockcopolymer wurde ebenfalls in den später durchgeführten Lichtstreu-Experimenten verwendet, so daß vergleichbare experimentelle Bedingungen vorlagen. Die beschriebenen Messungen wurden am Zentralen Hochdrucklabor der Friedrichs-Universität zu Erlangen von Herrn Dr. D. Freitag durchgeführt, der die Meßdaten und Ergebnisse freundlicherweise zur Verfügung stellte [19].

Die für die Dichteuntersuchung verwendete Mischung stellt aufgrund des als Tensids in $\text{CO}_{2,SC}$ eingesetzten Diblockcopolymer PS-b-PDMS(9/27) eine Emulsion dar, weil die verschiedenen Blöcke eine unterschiedliche Löslichkeit in $\text{CO}_{2,SC}$ aufweisen. Deshalb werden im nächsten Kapitel Emulsionen und Grenzflächen näher behandelt und auf den Prozeß der Mizellenbildung eingegangen.

Literatur

- [1] T. Clifford, *Fundamentals of Supercritical Fluids* **1999**, Oxford University Press
- [2] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH **1987**, 273
- [3] W. Leitner, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37 Jahrgang Nr.1, 2
- [4] A. Baiker, *Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis*, Chem. Rev. **1999**, 99, 455
- [5] C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company New York **1987**, 4, 667
- [6] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin New York **1986**, 4, 26 f.
- [7] O. Redlich, J. N. S. Kwong, *Chemical Reviews* **1949**, 44, 233
- [8] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197
- [9] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59
- [10] van der Waals
- [11] T. Berger, *Dissertation* **2000**, 12, Johannes-Gutenberg Universität Mainz
- [12] K. Stephan, K. Lucas, *Viscosity of Dense Fluids*, Plenum Press, New York London **1979**, 78
- [13] ALLPROPS Property Packages, University of Idaho, Center for applied thermodynamic studies
- [14] http://www.questconsult.com/thermo_intro.html
- [15] K. Lucas, *Chem. Ing. Tech.* **1981**, 53, 959
- [16] H. G. Elias, *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf, **1996**, 198

-
- [17] R. Mertsch, B. A. Wolf, *Solutions of Poly(dimethylsiloxane) in Supercritical CO₂:Viscometric and Volumetric Behavior*, *Macromolecules* **1994**, 27, 3289
- [18] A. Wahl, *Radikalische Homo- und Copolymerisation von Styrol und Butylacrylat in überkritischem Kohlendioxid*, Dissertation, Universität Göttingen **1999**, 86
- [19] D. Freitag, *persönliche Mitteilung*, Universität Erlangen **2002**

3. Bildung und Struktur von Mizellkolloiden

3.1 Ungeschützte Emulsionen

Eine Emulsion ist eine metastabile tröpfchenförmige Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen nicht mischbaren Flüssigkeit. Ohne den Zusatz von Tensiden, die eine Phasenseparation verhindern, ist eine Emulsion nicht stabil. Als anschauliches Beispiel kann eine Öl in Wasser-Emulsion dienen. Die Triebkraft der Phasenseparation liegt in der Verminderung der Oberfläche A und damit der Oberflächenspannung γ_{LL} . Prinzipiell gibt es zwei Mechanismen, nach denen die Phasenseparation stattfinden kann:

Der erste Mechanismus beschreibt die Phasenseparation als eine Intertropfen-Massendiffusion (Ostwald-Reifung) und anschließender Vereinigung der separierten Teilphasen (τ_1 -Mechanismus) [3]. Dabei diffundieren die Moleküle von den kleineren Tropfen weg zu den größeren. Die kleineren Tropfen schrumpfen im Volumen, die größeren wachsen an. Im finalen Schritt vereinigen sich die größeren Tropfen zur entmischten Volumenphase, wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

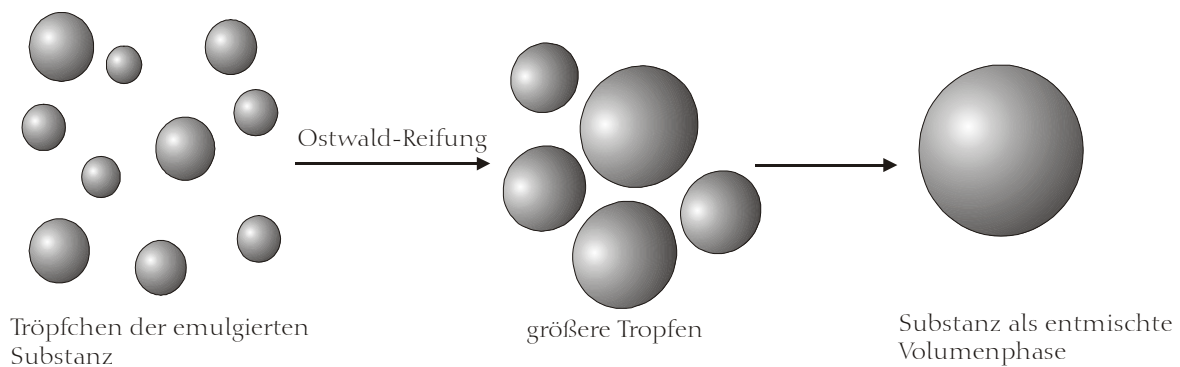


Abbildung 3.1: Phasenseparationsprozeß einer ungeschützten Emulsion durch Ostwald-Reifung und anschließender Vereinigung der separierten Teilphasen (τ_1 -Mechanismus) [3].

Der Grund für den Massen-Transfer resultiert aus dem vom Radius R abhängigen Druck p_{Laplace} innerhalb des Tropfens und wird durch das Young-Laplace'sche Gesetz beschrieben:

$$p_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma_{LL}}{R} \quad (3.1)$$

γ_{LL} ist die Grenzflächenenergie zwischen dem Tropfen und Lösemittel und ist als die

Energie definiert, die verrichtet werden muß um die Oberfläche um einen bestimmten Betrag zu vergrößern [1]:

$$\gamma_{LL} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (3.2)$$

G ist die freie Enthalpie und A die Oberfläche. Das Differential der freien Energie beinhaltet aber auch einen druckabhängigen Term:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (3.3)$$

Daraus folgt eine Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung. Dem Laplace-Druck in Gl. (3.1) wirkt der osmotische Druck $\Pi_{\text{Osmotisch}}$ entgegen, der aus dem Unterschied zwischen den chemischen Potentialen eines reinen Lösemittels und der Lösung resultiert:

$$\Pi_{\text{Osmotisch}} = \frac{RTc}{M} \quad (3.4)$$

c ist die Konzentration des Gelösten, M die Molmasse, T die Temperatur der Lösung und R die molare Gaskonstante. Der osmotische Druck ist damit sowohl Temperatur als auch Molmassen- und Konzentrationsabhängig. Der zweite Mechanismus beschreibt die Phasenseparation als einen Aggregationsprozeß von kleineren Tröpfchen, die sich dann weiter zu größeren Tropfen vereinen (Koaleszenz), vgl. Abbildung 3.2. Die Ursache dieses als τ_2 -Mechanismus bezeichneten Vorgangs liegt ebenfalls in der Verminderung der Oberfläche A und damit der Oberflächenspannung γ_{LL} durch Bildung größerer Aggregate, die sich dann zu einer separierten Phase vereinigen [3].

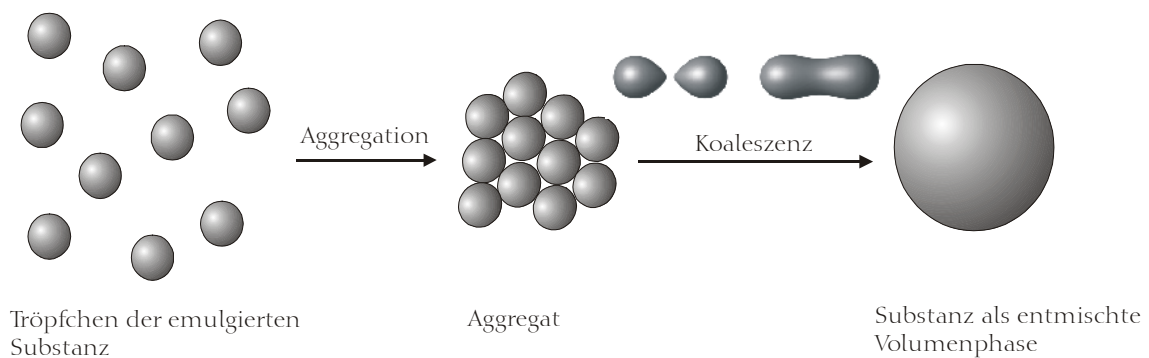


Abbildung 3.2: Phasenseparationsprozeß einer ungeschützten Emulsion durch Aggregation und anschließender Koaleszenz (τ_2 -Mechanismus) [3].

Als Triebkraft ist auch hier das Streben nach einem Minimum der Gesamtenergie anzusehen. Beiden Mechanismen gemeinsam ist der Endzustand, an dem beide Flüssigkeiten wieder vollständig getrennt nebeneinander in zwei Phasen vorliegen. Nach einer Wartezeit bildet sich ein Zustand aus, der dem Zustand der Komponenten vor der Emulgation entspricht. Die Herstellung von Emulsionen ist nach Gl. (3.2) immer mit einem Energieaufwand verbunden, da hierbei neue Grenzflächen geschaffen werden müssen. Um die neu geschaffenen Grenzflächen gegen eine Vereinigung zu schützen, müssen der Emulsion zur Stabilisierung Additive hinzugefügt werden, die diesem Bestreben entgegenwirken.

3.2 Stabilisierung von Emulsionen

Durch Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen, generell als Tenside bezeichnet, werden Emulsionen gegen Phasenseparation geschützt und sind damit wesentlich stabiler¹. Die Stabilisierung geschieht dadurch, daß der Koaleszenzvorgang, also das Zusammenschließen der zu Aggregaten zusammengeballten feinsten Tröpfchen, durch eine Grenzflächenstabilisierung verhindert wird. Dabei bauen die Tensidmoleküle auf der Tröpfchenoberfläche eine Adsorptionsschicht auf. In der Adsorptionsschicht befinden

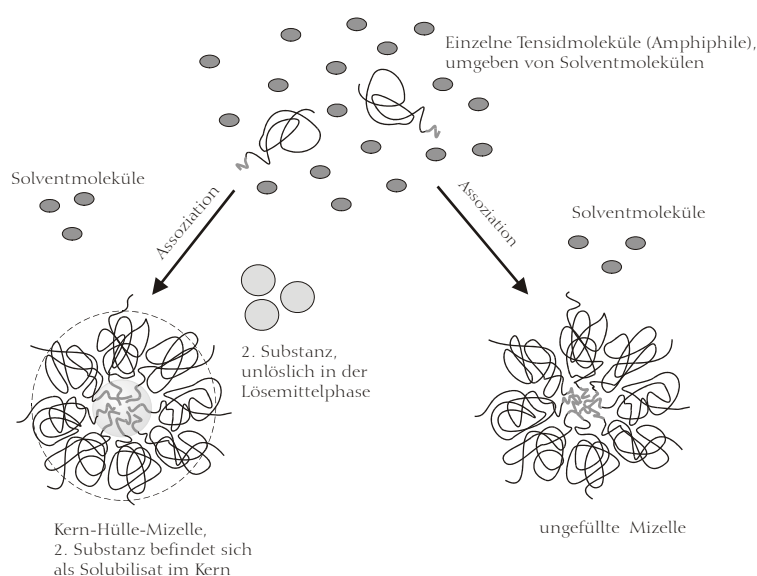


Abbildung 3.3:

Vereinfachte Darstellung der Mizellenbildung: einzelne Tensidmoleküle assoziieren und bilden Kugelmizellen. Im Kern der gefüllten Mizelle ist das Solubilisat als grauer Bereich erkennbar (links). Die in das Lösemittel als Anker hineinragenden Ketten sind vereinfacht wiedergegeben, im Kern der ungefüllten Mizelle (rechts) befinden sich die knäuelartigen Segmente des hydrophoben Blocks.

¹ Hier ist die sterische Stabilisierung gemeint. Auf die Möglichkeit der elektrostatischen Stabilisierung soll nicht eingegangen werden, da diese Methode in dieser Arbeit nicht angewendet wurde.

sich (falls das Lösemittel Wasser ist), die hydrophoben Gruppen, während die hydrophilen Ketten in die äußere Phase, das Lösemittel, hineinragen.

Das Modell läßt sich auch auf nichtwässrige Systeme übertragen. Hierbei orientieren sich die Gruppen ihrer Löslichkeit nach der entsprechenden Phase zu. Das Prinzip der amphiphilen Eigenschaften findet sich grundsätzlich bei allen Tensiden und kann, wie später in Kap. (3.3) noch gezeigt wird, auf überkritische Medien ausgedehnt werden. Weiterhin wird durch den Aufbau einer Adsorptionsschicht die Diffusion zwischen den Tropfen und somit die Ostwald-Reifung vermindert.

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung besteht durch Zusatz eines Kostabilisators, der dem Laplace-Druck der Tropfen entgegengewirkt und dadurch ebenfalls die Ostwald-Reifung, die durch Diffusion stattfindet, unterdrückt. Anhand des bereits genannten Beispiels der Öl/Wasser-Emulsion in Kap (3.1) kann z. B. ein Alkohol mit einer kurzen Kohlenwasserstoffkette, der sich in Wasser gut löst, verwendet werden. Das durch Tensidzusatz entstehende Gebilde wird Mizelle genannt, siehe Abbildung 3.3, der Vorgang wird als Solubilisierung bezeichnet und tritt erst nach Erreichen der

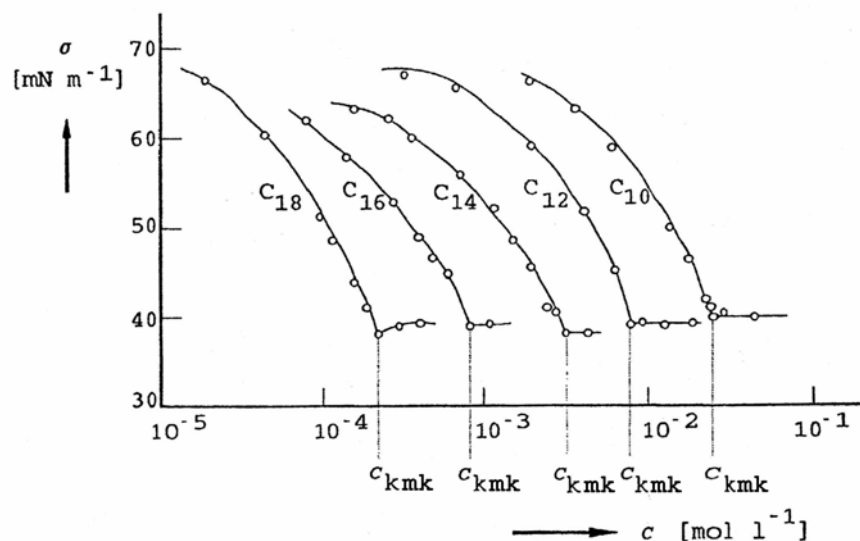


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung σ und Tensidkonzentration c . Die kritische Mizellenbildungskonzentration c_{kmk} von Natriumalkylsulfaten mit unterschiedlich großem Kohlenwasserstoffrest (C_{10} - C_{18}) in Wasser ist anhand der Abnahme der Oberflächenspannung σ am Knickpunkt der Kurve erkennbar [2].

kritischen Mizellenbildungskonzentration c_{kmk} auf. Bei Erreichen der c_{kmk} ist die Oberflächenspannung aufgrund der Mizellenbildung auf ein Minimum abgesunken, vgl.

Abbildung 3.4. Die kritische Mizellenbildungskonzentration ist die minimale Konzentration an Tensid, die für eine Mizellenbildung notwendig ist.

Weiterhin wird aus Abbildung 3.4 der Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und c_{KMK} deutlich: Mit steigender Kettenlänge sinkt die für eine Mizellenbildung nötige Mindestkonzentration an Tensid, da bei wäßrigen Systemen die Mizellenbildungskonzentration c_{KMK} von der Kettenlänge des hydrophilen Teils abhängig ist und hier die Wechselwirkung mit dem Lösemittel erfolgt.

Wird nur ein 2-Komponenten-System bestehend aus Lösemittel und Tensid verwendet, bilden sich bei Erreichen der c_{KMK} ungefüllte Mizellen aus. Diese bestehen nur aus einem Kern aus lösemittel-phoben Blöcken der Tensidmolekülen, vgl. rechte Mizelle in Abbildung 3.3 und einer Hülle aus solvent-philten Blöcken.

In Gegenwart einer im Lösemittel unlöslichen 3. Komponente ist die Bildung von gefüllten Mizellen mit einem Kern, der aus der 3. Komponente besteht und als Solubilisat bezeichnet wird möglich, vgl. linke Mizelle in Abbildung 3.3. Als vergleichende Vorstellung diene hier eine Öl/Wasser-Emulsion, die durch ein Tensid stabilisiert wird.

Die Grenzflächenspannung γ_{LL} setzt sich bei Mizellen aus 2 Termen additiv zusammen [3]: der erste beschreibt die Grenzflächenspannung mit Tensidbedeckung ($\gamma_{\text{LL, bedeckt}}$) der Tropfenoberfläche, der zweite ohne Tensidbedeckung ($\gamma_{\text{LL, nackt}}$):

$$\gamma_{\text{LL}} = \left(\frac{A_{\text{bedeckt}}}{A_{\text{Oberfläche}}} \gamma_{\text{LL, bedeckt}} \right) + \left(1 - \frac{A_{\text{bedeckt}}}{A_{\text{Oberfläche}}} \right) \gamma_{\text{LL, nackt}} \quad (3.5)$$

Je nach Grenzflächenenergie können die entstehenden Teilchen der Emulsion unterschiedlich groß sein. Allgemein wird zwischen Makroemulsionen, mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser über 1 μm , und Mikroemulsionen mit wesentlich kleineren Teilchendurchmessern unterschieden [4].

Makroemulsionen streuen das sichtbare Licht sehr stark. Die Tröpfchen besitzen Durchmesser, die im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes liegen und unter einem Mikroskop gut zu erkennen sind. Bedingt durch den geringeren Teilchendurchmesser der Tröpfchen sind Mikroemulsionen klar und entstehen durch Zugabe eines Kostabilisators zu einem Tensid/ Solvent-Gemisch sowie anschließendem mechanischem Emulgieren (z. B. durch Rühren, Ultraschall o. ä.). Die Tröpfchendurchmesser der emulgierten Flüssigkeit besitzen generell eine Verteilung und damit eine Polydispersität.

Zwei Modelle können den Assoziationsprozeß der Mizellenbildung beschreiben. Das erste Modell geht von der Annahme aus, daß Mizellen als Pseudophasen zu verstehen sind, die bei Erreichen der kritischen Mizellenkonzentration auftreten. Der Begriff der

Pseudophase scheint deshalb angebracht, weil bei Mizellen makroskopisch keine scharfe Phasengrenze gegen das Lösemittel zu erkennen ist. Eine erkennbare Phasengrenze ist aber für die Definition der Phase nach Gibbs unabdingbar. Das zweite Modell faßt die Mizellenbildung als Assoziationsprozeß auf, dem ein thermodynamisches Gleichgewicht zugrunde liegt und über das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden kann:

$$j \cdot A_i = A_j \quad (3.6)$$

Dabei sind A_i die Einzelmoleküle des Tensides, j der Assoziationsgrad und A_j die Assoziante. Damit kann eine Assoziationskonstante K_j definiert werden:

$$\frac{[A_j]}{[A_i]^j} = K_j \quad (3.7)$$

Die Möglichkeit, daß die Mizellen polydispers sind wird mit diesem Ansatz nicht berücksichtigt. Bei der Bildung von Mizellen werden durch den Aufbau der Adsorptionsschicht die solvent-phoben Teile der Tensideinzelmoleküle entsolvatisiert und damit Lösemittelmoleküle frei, vgl. Abbildung 3.3. Das Freiwerden von Teilchen ist aber gleichbedeutend mit einer Zunahme der Mizellenbildungsentropie ΔS_m .

Der Zusammenhang zwischen kritischer Mizellenbildungskonzentration c_{KMK} und Mizellenbildungsenthalpie ΔH_m kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [2]:

$$\frac{\Delta H_m}{RT^2} = -n \left(\frac{\delta \ln c_{KMK}}{\delta T} \right) \quad (3.8)$$

R ist die molare Gaskonstante, T die Temperatur und c_{KMK} die kritische Mizellenbildungskonzentration. Der Faktor n ist ein Parameter, dessen Wert davon abhängt, ob Neutralmizellen oder ionische Mizellen vorliegen. Für Niotenside² ist $n=1$, ansonsten liegt er je nach Dissoziationsgrad zwischen 1 und 2. Mit Gl. (3.8) und der Mizellenbildungsentropie ΔS_m ist ein Zusammenhang zwischen der freien Mizellenbildungsenthalpie ΔG_m und der kritischen Mizellenbildungskonzentration c_{KMK} gegeben:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.9)$$

$$\Delta G_m = -RT \ln c_{KMK} \quad (3.10)$$

² Niotenside = Abk. für: Nicht ionische Tenside

Als weitere Kenngröße wird häufig noch die Aggregationszahl Z_{agg} angegeben, die die Anzahl der Tensidmoleküle in der Adsorptionsschicht widerspiegelt. Die Menge des adsorbierten Tensids Γ_i im Gleichgewicht läßt sich durch die Gibbs'sche Adsorptionsisotherme beschreiben, in die die Änderung der Grenzflächenenergie mit der Konzentration eingeht:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_{\text{KMK}}} \quad (3.11)$$

Durch Zugabe eines Kostabilisators zu einem bestehenden ternären Gemisch (Substanz/ Tensid/ Solvent) entsteht eine Mikroemulsion. Als Kostabilisierer, manchmal auch als Cotensid bezeichnet, können sowohl niedermolekulare Substanzen wie (Monomere, Solventien) als auch Polymere eingesetzt werden [3]. Der Einfluß des Cotensids kann nach Overbeek [4] in der thermodynamischen Grundüberlegung berücksichtigt werden, in der die freie Mizellenbildungsenthalpie ΔG_m des Gesamtsystems einen minimalen Wert erreichen muß, damit das System stabil ist [4]. Unter dieser Voraussetzung kann die freie Mizellenbildungsenthalpie ΔG_m in additive Einzelterme aufgespalten werden:

$$\Delta G_m = \sum n_i \mu_i + n_T \frac{4\pi r^2}{3} \left[\gamma + \frac{2K_b}{d} + \frac{3kT}{4\pi r^2} f(\Phi, r) \right] \quad (3.12)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, n_i ist die Stoffmenge der Komponente i , μ_i das chemische Potential der Komponente i , n_T die Anzahl der Tropfen, r der Tropfenradius, d der Tropfendurchmesser und γ die Grenzflächenenergie zwischen Tropfen und Solvent. Der Volumenbruch Φ in Gl. (3.12) ist das Verhältnis der molaren Volumina von Mikroemulsionstropfen und Solvent, während K_b als Biegekoeffizient bezeichnet wird und die Änderung der Grenzflächenenergie mit dem Änderung des Tropfenradius berücksichtigt.

Der erste Term beschreibt den Anteil der freien Mischungsenthalpie, welche durch die Mischung des Tensides mit dem Solvent und der Mischung des Cotensides mit dem Solubilisat entsteht. Der zweite Term beschreibt den Anteil an der Gesamtmischungsenthalpie, der mit Veränderungen der Grenzflächenenergie verbunden ist. Der dritte Term ist der sog. Mischungsterm, der die Mischungsenthalpie der Tropfen mit der Lösung beschreibt. Daraus ergibt sich, daß der Tropfenradius nicht nur von der adsorbierten Tensidmenge in der Grenzfläche, sondern auch vom Cotensidgehalt abhängt. Betrachtet man das Phasendiagramm eines ternären Systems in Abbildung

3.5, so sind zwei Konzentrationsgebiete erkennbar. Im ersten Gebiet (1) existieren die Normalmizellen, deren Struktur schon am Anfang des Kapitels beschrieben wurden. Wird die Konzentration an Tensid erhöht, so bilden sich im Gebiet (2) gequollene, inverse Mizellen aus. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß nun das Solvent in den Mizellen solubilisiert ist und das Cotensid die äußere Phase bildet.

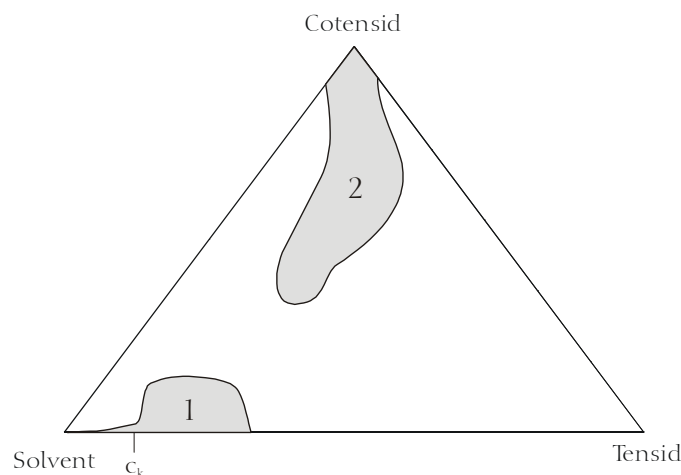


Abbildung 3.5: Schematisches Phasendiagramm eines ternären Systems, bestehend aus Lösemittel, Tensid und Cotensid [2]. Das Gebiet 1 ist das Gebiet der Normalmizellen, im Gebiet 2 existieren die inverse Mizellen.

In überkritischem $\text{CO}_{2,sc}$ ist die Verwendung von ionischen Tensiden wie z. B. die in Zusammenhang mit Abbildung 3.4 aufgeführten Alkylsulfate nicht möglich, da die zur Solvatisierung erforderlichen Wasserstoffbrückenbindungen in diesem Medium nicht existieren. Deshalb wurden in dieser Arbeit Tenside verwendet, die nicht aus einem der häufig verwendeten Alkylsulfate, sondern aus Diblockcopolymeren mit unterschiedlichen Lösungseigenschaften der Polymerblöcke im überkritischen Solvent bestehen. Da der Begriff „Tensid“ häufig für wässrige Systeme verwendet wird, ist es zweckmäßig die im Zusammenhang mit überkritischen Solventien verwendeten Tenside als Amphiphile zu bezeichnen. Dementsprechend sind die verwendeten Amphiphile speziell für $\text{CO}_{2,sc}$ zu betrachten. Da die Mizellenbildung in überkritischen Medien aufgrund der damit verbundenen Lösemittelgüte druckabhängig ist, wird als weitere Größe der kritische Mizellendruck, k_{md} , definiert. Bis zum kritischen Mizellendruck sind die Mizellen stabil, oberhalb zerfallen sie. B. Chu konnte dies anhand des Systems PFOA-b-PVAC/ $\text{CO}_{2,sc}$ zeigen [5].

Für das in dieser Arbeit als Lösemittel eingesetzte überkritische Kohlendioxid, $\text{CO}_{2,sc}$, gilt zusammen mit den als Amphiphilen verwendeten Diblockcopolymeren die analoge

Betrachtung der Mizellenbildung. In dieser Arbeit übernimmt das als Monomer zugesetzte Styrol die Rolle des Cotensides. Die Amphiphile, die in $\text{CO}_{2,sc}$ verwendet wurden, bestehen aus einem Diblockcopolymer mit CO_2 -philen- und CO_2 -phoben Block und werden im folgenden Kapitel (3.3) behandelt.

3.3 Diblockcopolymere als Emulsionsstabilisatoren in überkritischem Kohlendioxid

Um eine radikalische Polymerisationsreaktion in überkritischem Kohlendioxid durchführen zu können ist es notwendig, geeignete Tenside als Emulsionsstabilisatoren, (Emulgatoren), in geringer Konzentration zuzusetzen um möglichst einheitliche Produkte zu erhalten [6,7]. Durch den Zusatz eines Emulgators wird die Emulsion durch Mizellenbildung gegen Phasenseparation stabilisiert um ein pulverförmiges Produkt mit möglichst einheitlicher, meist sphärischer, Teilchenmorphologie zu erhalten. Durch Variation des Druckes kann die Größe der Mizellen gezielt beeinflusst werden, da die Grenzflächenenergie druckabhängig ist [8], vgl. dazu Kap. (3.2).

Die Größe der durch die Anwesenheit eines Stabilisators gebildeten Mizellen ist nicht alleine maßgebend für die Größe der Partikel, die während der Reaktion entstehen. Je nach Reaktionsdauer, Konzentrationsverhältniss, Druck und Temperatur können unterschiedlich große Partikel entstehen [9]. Ohne Stabilisator entsteht ein Polymerisat mit undefinierter Morphologie, wie Berger am Beispiel der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid zeigen konnte [10]. Diblockcopolymere sind dann als Emulsionsstabilisatoren in überkritischen Kohlendioxid geeignet, wenn die Löslichkeit der Blöcke im $\text{CO}_{2,sc}$ unterschiedlich stark ausgeprägt ist und ein Block darin gut löslich ist. In Abbildung 3.6 ist eine Einteilung von Polymeren in Bezug auf ihre Löslichkeit in $\text{CO}_{2,sc}$ nach [11] gegeben.

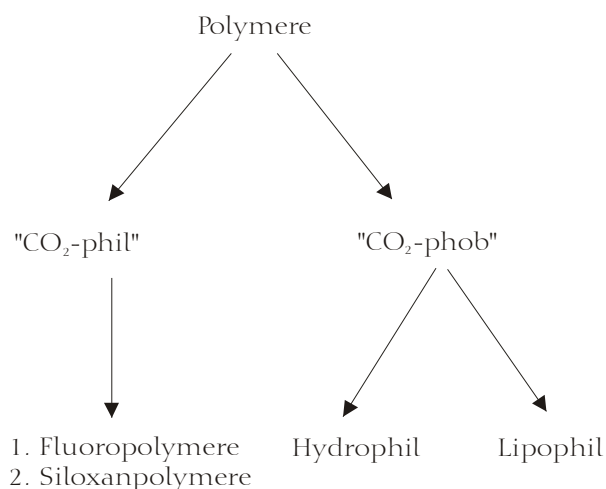


Abbildung 3.6:

Einteilung der Löslichkeit von Polymeren in überkritischen $\text{CO}_{2,sc}$ nach DeSimone [11]. Eingesetzt werden Fluorpolymere als auch in zunehmendem Maße Siloxane. Polymere, die in $\text{CO}_{2,sc}$ unlöslich ($\text{CO}_{2,sc}$ -phob) sind, können hydrophil oder lipophil sein.

Für den Aufbau der in wässrigen Systemen eingesetzten Tenside werden häufig in der Literatur [2,7] die Bezeichnungen „Kopfgruppe“ für den hydrophoben Teil und „Ankergruppe“ für den hydrophilen Teil verwendet. Dieses Bezeichnungsschema soll hier für die in $\text{CO}_{2,sc}$ verwendeten Emulsionsstabilisatoren beibehalten werden um die Analogie zu den wässrigen Systemen zu verdeutlichen. Mit dem Begriff des Tensids wird eher ein wässriges System assoziiert, deshalb ist es besser den Begriff „Amphiphil“ zu verwenden. Dementsprechend werden die Blöcke im Molekül $\text{CO}_{2,sc}$ -phile Ankergruppe und $\text{CO}_{2,sc}$ -phobe Kopfgruppe genannt.

Damit ein Amphiphil in überkritischem Kohlendioxid ($\text{CO}_{2,sc}$) eingesetzt werden kann, muß einer der beiden Blöcke CO_{2} -phile Eigenschaften aufweisen d. h. in $\text{CO}_{2,sc}$ gut löslich sein, um die gewünschte amphiphile Eigenschaft des Tensids zu erhalten. Nur wenige Polymere eignen sich aufgrund ihrer Löslichkeit in $\text{CO}_{2,sc}$ dazu, vgl. Abbildung 3.6. Es sind hauptsächlich Substanzen, die entweder fluorierte Gruppen oder Polydimethylsiloxangruppen tragen. Mit Erfolg wurden bereits Diblockcopolymere mit CO_{2} -philem Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylat) PFOA-Block als Emulsionsstabilisatoren in Polymerisationsreaktionen eingesetzt [11]. In diesem Zusammenhang sei hier auf die Polytetra- fluoroethylen- (PTFE) Synthese in $\text{CO}_{2,sc}$ hingewiesen [12]. Prinzipiell sind fluorierte Substanzen besser löslich als Polysiloxane, können aber bei manchen Anwendungen zu Problemen durch den Fluorgehalt führen. Vor dem Hintergrund einer umweltverträglicheren Chemie („green chemistry“) gibt es Bestrebungen, die als Tenside verwendeten Fluorpolymere durch Polysiloxane o. ä. zu ersetzen. Aufgrund der Verwendung von Emulsionsstabilisatoren auf Polysiloxanbasis für die im Rahmen meiner Arbeit durchgeführten Untersuchungen an mizellaren

Systemen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung soll im folgenden Kapitel 3.4 der Aufbau dieser Substanzen vorgestellt werden.

3.4 Emulsionstabilisatoren auf PS-b-PDMS-Basis

Emulsionsstabilisatoren auf Polystyrol-Polydimethylsiloxan-(PS-b-PDMS) Basis sind bereits in der Literatur im Zusammenhang mit Polymerisationsreaktion in überkritischem Kohlendioxid beschrieben worden [9,13]. Für den in $\text{CO}_{2,SC}$ unlöslichen Teil der amphiphilen Blöcke werden meist Polystyrol PS, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyvinylacetat (PVAc) eingesetzt.

Ein typischer, auf Polydimethylsiloxan- (PDMS) Basis aufgebauter Emulsionsstabilisator für Reaktionen in überkritischem $\text{CO}_{2,SC}$, trägt als Kopfgruppe eine in $\text{CO}_{2,SC}$ unlösliche Gruppe, z. B. eine Polystyrol (PS)- oder Polyvinylacetatgruppe (PVAc), und die $\text{CO}_{2,SC}$ -phile PDMS Ankergruppe. Für die experimentellen Untersuchungen der Mizellen-

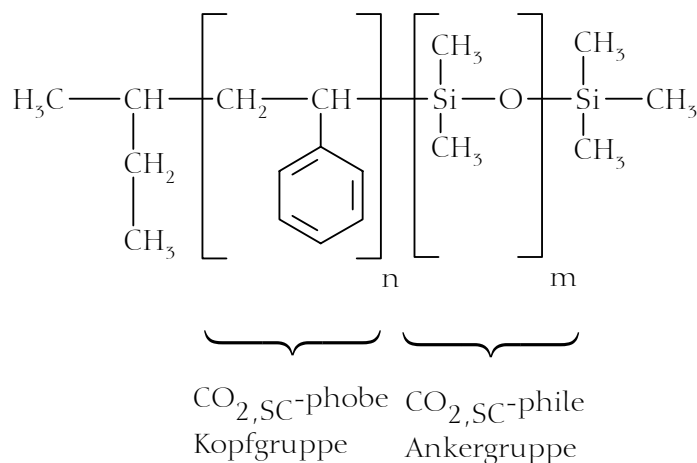


Abbildung 3.7: Molekülaufbau des in den DLS-Experimenten verwendeten Poly(styrol)(n)-block-Poly(dimethylsiloxans)(m) Diblockcopolymers, kurz PS-b-PDMS (n/m). Die Indize n und m geben hier die Molmassen der entsprechenden Blöcke an, die Bezeichnungen der Blöcke sind im Text näher erläutert.

bildung im Rahmen meiner Arbeit wurden Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Diblockcopolymerer unterschiedlicher Molekulargewichte verwendet. Beide Blöcke des Diblockcopolymers bestehen aus regulären, unverzweigten linearen Ketten, die jeweils mit Endgruppen terminiert sind, vgl. Abbildung 3.7. Der CO_2 -phobe Polystyrol-Block ist Butyl-, der CO_2 -phile PDMS-Block Trimethylsilyl terminiert [10]. Eine Liste der im

experimentellen Teil untersuchten PS-*b*-PDMS Diblockcopolymeren ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: PS-*b*-PDMS (*n/m*)-Diblockcopolymeren zur Untersuchung der Mizellenbildung.

Kurzbezeichnung des Amphiphils	M_w PS-Block <i>n</i> [kg·mol ⁻¹]	M_w PDMS-Block <i>m</i> [kg·mol ⁻¹]
PS- <i>b</i> -PDMS(6/16)	6	16
PS- <i>b</i> -PDMS(6/37)	6	37
PS- <i>b</i> -PDMS(9/27)	9	27

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Blöcke in CO_{2,sc} wird eine Selbstaggregation zu Mizellen für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Diblockcopolymeren erwartet. Die für die Untersuchung der mizellaren Systeme in CO_{2,sc} verwendete Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird im nächsten Kapitel behandelt.

Literatur

- [1] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim **1987**, 375
- [2] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim **1994**, 228
- [3] K. Landfester, *Polyreactions in Miniemulsions*, Macromolecular Rapid Communications **2001**, 22, 902
- [4] J. Th. Overbeek, *Colloid Stability*, Faraday Disc. Chem. Soc. **1978**, 65, 7
- [5] T. Koga, S. Zhou, B. Chu, *Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide*, Applied Optics, **2001**, 40, 4170
- [6] T. Berger, B. McGhee, W. Steffen, *Polymerization of Vinylpyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide with a Diblock Copolymer Stabilizer*, Macromolecules **2000**
- [7] T. Carson, J. Lizotte, J. M. DeSimone, *Dispersion Polymerization of 1-Vinyl-2-pyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide*, Macromolecules **2000**, 6, 1917
- [8] J. L. Fulton, D. M. Pfund, *Aggregation of Amphiphilic Molecules in Supercritical Carbon Dioxide: A Small Angle X-Ray Scattering Study*, Langmuir **1995**, 11, 4241
- [9] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Dispersion Polymerization of Styrene in Carbon Dioxide Stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)*, Macromolecules **1997**, 30, 5673
- [10] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2000**, 87

- [11] J. M. DeSimone, *Dispersion Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*, *Science* **1994**, 265, 356
- [12] S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Die CO₂-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen*, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 543
- [13] D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1996**, 29, 2818

4. Lichtstreuung

4.1 Einleitung

Lichtstreuung als nondestruktive, noninvasive Methode zur Analyse von Partikeln in Lösung ist für die Untersuchung von Mizellen attraktiv, weil die Methode auf der Wechselwirkung der Materie mit dem sichtbaren Licht beruht, was aufgrund der Dimensionen der Mizellen von einigen nm möglich ist. Als zentrale Größe ist in diesem Zusammenhang der Streuvektor \vec{q} zu nennen und in Abschnitt 4.2 beschrieben wird. Weiterhin ist der, im Vergleich zur Röntgen- oder gar Neutronenstreuung, aparative Aufwand für Lichtstreuexperimente gering. Die als kohärente, monochromatische Lichtquellen verwendeten Laser bieten die Möglichkeit durch Auswahl der emittierten Wellenlänge den Streuvektor zu variieren. In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der experimentellen Methode kurz beschrieben werden. Für eine ausführliche Darstellung sei hier auf die Monographien verschiedener Autoren verwiesen [1], worin der Mechanismus der Lichtstreuung im Zusammenhang mit der Wellenlänge, der Diffusion und des bereits oben erwähnten Streuvektors \vec{q} insbesondere von Tyndall, Rayleigh, Mie, Kerker [2] sowie Debeye beschrieben wird.

Generell wird bei jedem Lichtstreuexperiment die Probe einem Lichtstrahl mit bekannter Intensität, Wellenlänge, und Polarisation ausgesetzt. Die durch Wechselwirkungen mit der durchdringenden Materie hervorgerufenen Änderungen der Eigenschaften des Lichtes werden dabei erfaßt und ausgewertet. Der größte Teil der Intensität I_0 des Primärstrahls durchdringt die Probe ohne Wechselwirkungen, ein geringer Teil wird als Streulicht unter einem Streuwinkel Θ mit der als Streuintensität bezeichneten Größe $I_s(\Theta)$ detektiert. Die Wellenlänge des gestreuten Lichtes ist nur bei elastischen Streuprozessen gleich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Wird die Energie eines Photons auf das streuende Medium übertragen, so verschiebt sich die Frequenz (inelastische Streuung) des gestreuten Lichtes. Bei der statischen Lichtstreuung wird nur die zeitlich gemittelte, winkelabhängige Intensität ausgewertet. Die thermische Energie der Teilchen in einer Lösung verursacht Brown'sche Molekularbewegungen und dadurch Dichtefluktuationen.

In der dynamischen Lichtstreuung (DLS) kommt dagegen die Methode der Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) zur Anwendung, die als statistische Methode die Intensitätsschwankungen des Streulichts mit der Dichtefluktuation korreliert.

Ziel der Lichtstreuung ist es, eine Aussage über die in einem Medium vorhandenen Teilchen in Bezug auf Größe und Beweglichkeit zu erhalten. Als Ergebnis liefert die Lichtstreuung je nach verwendeter Methode verschiedene Größen: In der statischen Lichtstreuung sind der Gyrationradius R_g , die Molmasse M sowie der 2. Virialkoeffizient A_2 , in der dynamischen Lichtstreuung dagegen der Diffusionskoeffizient D und damit der hydrodynamische Radius R_h zugänglich. Bei Anwesenheit anisotroper Teilchen ändert sich zusätzlich noch die Polarisationssebene des gestreuten Lichtes gegenüber der Polarisationssebene des einfallenden Lichts. Im folgenden Abschnitt sollen die Begriffe der Lichtstreuung definiert und die Zusammenhänge der verschiedenen Größen erklärt werden.

4.2 Der Streuvektor

Einer elektromagnetischen Welle $\vec{E}(r,t)$ mit einer Wellenlänge λ kann, da es sich um eine vektorielle Größe handelt, eine Propagationsrichtung in Form eines Wellenvektors \vec{k} mit dem Betrag $(2\pi/\lambda)$ und nach de Broglie ein Impulsvektor \vec{p} zugeordnet werden:

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k} \quad (4.1)$$

Da bei einem Streueignis der Energie- und Impulserhaltungssatz gilt, kann es wie folgt betrachtet werden: Ein Photon ändert beim Streuprozess die Energie und erfährt dabei eine Änderung des Impulses:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \quad (4.2)$$

$$\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_f \quad (4.3)$$

Der Index „i“ steht für das einfallende (initiale) Licht des Primärstrahls, das Indice „f“ für das gestreute (finale) Licht. Durch den Streuvorgang ändert der Wellenvektor \vec{k} seine Richtung und damit auch der Impulsvektor:

$$\Delta\vec{p} = \hbar \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (4.4)$$

Die Differenz zwischen dem Wellenvektor des einfallenden Lichtes, \vec{k}_i , und des Wellenvektors des gestreuten Lichtes, \vec{k}_f wird Streuvektor \vec{q} genannt:

$$(\vec{k}_i - \vec{k}_f) = \vec{q} \quad (4.5)$$

Die geometrischen Beziehungen zwischen den einzelnen vektoriellen Größen wird in Abbildung 4.1 veranschaulicht.

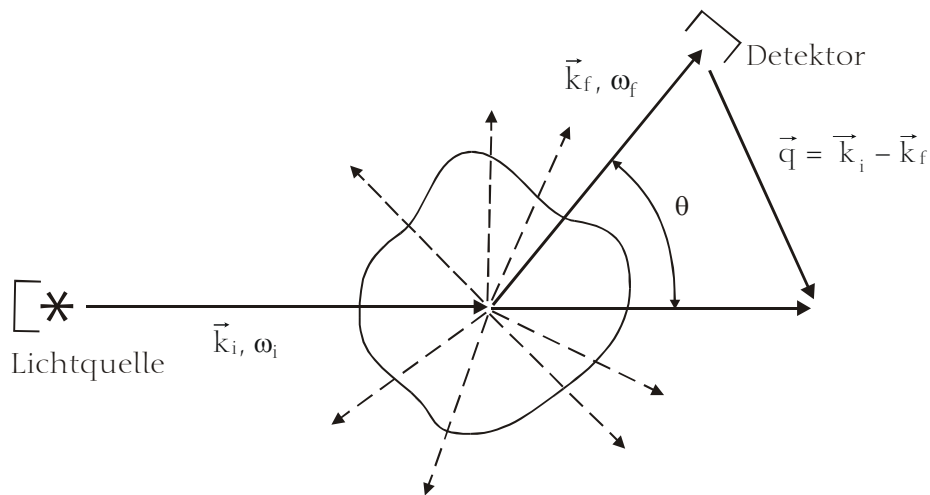


Abbildung 4.1: Darstellung des Streuvektors \vec{q} als vektorielle Größe mit Beziehung zum Streuwinkel θ . Der einfallende Wellenvektor k_i mit der Kreisfrequenz ω_i wird in alle Richtungen gestreut. Nur das Licht des Wellenvektors k_f gelangt zum Detektor und wird dort in elektrische Signale umgesetzt. Die Indize „i“ und „f“ stehen für „initial“ und „final“ und bezeichnen dementsprechend den Vektor des einfallenden und des gestreuten Lichts.

Falls das gestreute Licht die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht besitzt ($\omega_i \approx \omega_f$), also ein elastischer Streuvorgang angenommen werden kann, ist über das Cosinusetz der Streuvektor \vec{q} in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ zugänglich:

$$\begin{aligned} q^2 &= |\vec{k}_f - \vec{k}_i|^2 \\ &= k_f^2 + k_i^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_f \\ &= 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \Theta \\ &= 4k_i^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Mit dem Betrag $|\vec{k}_i| = \left| \frac{2\pi}{\lambda} \right|$ des Wellenvektors erhält man letztlich den Ausdruck für den Streuvektor \vec{q} :

$$|\vec{q}| = 2|k_i| \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (4.7)$$

In Gl. (4.7) ist n der Brechungsindex des Streumediums, wenn nicht im Vakuum sondern in einem Lösemittel gemessen wird, λ die Wellenlänge des einfallenden Primärlichtes und Θ der Streuwinkel. Der Streuvektor besitzt als Dimension eine reziproke Länge (1/m) und beschreibt damit einen Abstand im reziproken Raum. Die fouriertransformierte Größe von \vec{q} ist ζ und beschreibt einen Abstand im realen Ortsraum und damit in der Probe:

$$\zeta = \frac{2\pi}{q} \quad (4.8)$$

Der Streuvektor ist eine elementare Größe, der die Berechnung des translatorischen Diffusionskoeffizienten D der Mizellen erlaubt, vgl. Kap. (4.6).

Der Streumechanismus an einem Teilchen wird im wesentlichen vom Verhältnis der Größe des Teilchens zur Wellenlänge des einfallenden Lichtes bestimmt. Wenn der auf die Wellenlänge normierte Teilchendurchmesser im Bereich $0,05 < \lambda < 0,5$ liegt, spricht man von der sogenannten Rayleigh-Streuung. Bei Teilchen, die kleiner sind als $\lambda/20$ kann mit Hilfe der statischen Lichtstreuung keine winkelabhängige Streuung mehr beobachtet werden. Bei größeren Teilchen muß auf die Streutheorie nach Mie zurückgegriffen werden um den Streuprozess zu beschreiben.

Liegt der Durchmesser des Teilchens im oben angegebenen Bereich, dann tritt Rayleigh-Streuung auf und das Teilchen verhält sich wie ein induzierter Dipol im elektromagnetischen Wechselfeld einer einfallenden, ebenen Lichtwelle z. B. ein Laserstrahl:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = n_i \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \quad (4.9)$$

ω ist die Kreisfrequenz, n_i die Polarisation, t die Zeit, k_i der Wellenvektor k_i und \vec{r} die Position, vgl. Abbildung 4.1). Der magnetische Anteil des Wechselfeldes wird nicht betrachtet.

Die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem einzelnen Partikel j ist genau durch eine Streuamplitude und eine Phase vollständig beschreibbar [3]:

$$\vec{E}_j(\vec{q}, t) = e_y \vec{E}_0(x_j, y_j) b_j e^{i(\vec{q} \cdot \vec{x}_j - i\omega t)} \quad (4.10)$$

Hierbei ist \vec{q} der in Gl. (4.6) definierte Streuvektor, e_y der Einheitsvektor in Richtung der Polarisierung, b_j die Streuamplitude und x_j, y_j die Partikelpositionen. Der Exponent $(i\vec{q}x - i\omega t)$ in Gl. (4.10) beschreibt die Phase. Wird durch den Streuprozess die anfängliche Polarisierung des Laserlichts nicht verändert, kann das gestreute Licht mit einer komplexen Amplitude beschrieben werden:

$$\vec{E}(\vec{q}, t) = E_0(x_j, y_j) b_j e^{(i\vec{q}x_j)} \quad (4.11)$$

Das im Teilchen induzierte Dipolmoment, das durch die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten gegeneinander entsteht und mit der Frequenz von ω oszilliert, führt seinerseits zu einer Abstrahlung der Energie in Form einer elektromagnetischen Welle (Dipolstrahlung) im Sinn der klassischen Theorie der Elektrodynamik. Der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist durch den Polarisierbarkeitstensor, $\tilde{\alpha}$, gegeben:

$$\vec{\mu}(t) = \tilde{\alpha} \vec{E}(t) \quad (4.12)$$

Sind x, y, z die kartesischen Koordinaten des laborfesten Koordinatensystems, dann sind die Komponenten des induzierten Dipolmomentes gegeben durch:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (4.13)$$

Im Falle sphärischer Moleküle sind die Komponenten: $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$, alle Außerdiagonalelemente sind null. Es ist daher zu erwarten, daß bei Vorhandensein sphärischer Moleküle kein depolarisiertes Streulicht auftritt. Durch Kollisionen der Teilchen untereinander können aber geringe Anisotropien auftreten, die dann einen minimalen Anteil am depolarisiertem Streulicht verursachen.

Durch Interferenz kommt es bei mehreren oszillierenden Dipolen zu einer resultierenden Welle $\vec{E}_f(\vec{q}, t)$ mit einer Streuamplitude für jeden Streuvektor.

Die Summation über alle Streuamplituden für N Partikel im Streuvolumen V ergibt:

$$\vec{E}_f(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N E_0(x_j, y_j) b_j e^{(i\vec{q}x_j)} \quad (4.14)$$

Dabei ist $\vec{E}_f(\vec{q}, t)$ die gesamte Streuamplitude über alle im Streuvolumen vorhandenen Partikel.

In Flüssigkeiten existieren durch die thermische Energie bedingt Bewegungen der Teilchen (Brownsche Molekularbewegung), die zu temporären Schwankungen (Fluktuationen) der Dichte ρ führen und im folgenden betrachtet werden sollen.

4.3 Fluktuationen

Nach einer Idee von Einstein [4] kann das Streuvolumen in einer isotropen Flüssigkeit in eine große Anzahl Untervolumina V_U unterteilt werden, die jeweils für sich eine große Anzahl von N Teilchen besitzen:

$$N \gg 1$$

Alle Untervolumina zusammen addiert ergeben das Streuvolumen V . Außerdem ist die Größe der Untervolumina V_U kleiner als die Wellenlänge des Lichtes:

$$V_U < \lambda$$

Aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen können nun Teilchen aus einem Untervolumen ins nächste gelangen und umgekehrt. Wäre die Flüssigkeit perfekt „eingefroren“, dann fände dieser Austausch nicht statt. Weiterhin wird definiert, daß dieser Prozeß rein statistisch erfolgt. Im Mittel soll die Anzahl der Teilchen pro Untervolumen und im gesamten Streuvolumen immer gleich groß sein. Daraus resultiert eine zeitliche Schwankung der Teilchenzahl pro Untervolumen um einen Mittelwert was eine Schwankung der lokalen Dichte um einen Mittelwert zur Folge hat. Für die Temperatur soll sinngemäß die gleiche Betrachtung gelten.

Die lokalen Schwankungen der Dichte und der Temperatur als Funktion des Ortes \vec{r} und der Zeit t werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}, t) \quad (4.15)$$

$$T(\vec{r}, t) = T_0 + \delta T(\vec{r}, t) \quad (4.16)$$

Im Mittel über alle Untervolumina ist die Dichte der Flüssigkeit gleich, es folgt daraus aber ein Dichtefluktuationsanteil der thermodynamisch mit der isothermalen Kompressibilität verknüpft werden kann:

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle} = \frac{N}{V} \kappa_T k_B T \quad (4.17)$$

N ist die Anzahl der Teilchen, κ_T die isothermale Kompressibilität k_B , die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Für N Moleküle in einem Volumen V kann die Fluktuation $\langle(\Delta N)^2\rangle$ durch das zweite Moment [3] der Verteilung beschrieben werden:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(N - \langle N\rangle)^2\rangle \quad (4.18)$$

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 \quad (4.19)$$

Für die Streuung bedeutet dies, daß die Amplituden und die Phasenlagen der Streueignisse aus den Untervolumina nach Gl. (4.10) unterschiedlich sind. Damit löschen sich die einzelnen Streueignisse nicht mehr aus und ein meßbares Streulicht kann beobachtet werden.

Das gesamte elektromagnetische Feld, (\vec{E} -Feld) das den Detektor erreicht, ist damit eine Superposition aller abgestrahlten \vec{E} -Felder aus den Untervolumina. Da eine Teilchenanzahl N pro Volumen V die Dichte darstellt, resultiert aus der Teilchenfluktuation nach Gl. (4.15) eine Dichtefluktuation:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle(\delta\rho)^2\rangle V \quad (4.20)$$

Einstein und Smoluchowski postulierten die Existenz einer fluktuierenden Dielektrizitätszahl ε [5]. Die Dielektrizitätszahl ist in einkomponentigen Systemen eine Funktion der Dichte und der Temperatur:

$$\varepsilon = \varepsilon(\rho, T) \quad (4.21)$$

Die Dichte und die Temperatur sollen jeweils Funktionen des Ortes und der Zeit sein. Die Dichtefluktuationen erzeugen eine Fluktuation der dielektrischen Konstanten [5]:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(\rho(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t)) \quad \text{mit: } \Delta\varepsilon \ll \varepsilon \quad (4.22)$$

$$\delta\varepsilon(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_{T,c} \delta\rho(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho,c} \delta T(\vec{r}, t) \quad (4.23)$$

Dabei ist \vec{r} die Position, t die Zeit und $\varepsilon(\vec{r}, t)$ die Dielektrizitätskonstante am Ort \vec{r} zur Zeit t . Wird der Fluktuationsbeitrag der Temperatur als sehr klein angenommen, dann ist die Fluktuation der Dielektrizitätskonstanten nur noch von der Fluktuation der Dichte abhängig:

$$\delta\varepsilon(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_{T,c} \delta\rho(\vec{r}, t) \quad (4.24)$$

Der Zusammenhang zwischen gestreuten elektrischen Feld $\vec{E}_f(\vec{r}, t)$ und der Fluktuation der Dielektrizitätskonstanten $\delta\varepsilon(\vec{r}, t)$ ist kompliziert, daher soll die Herleitung nur kurz skizziert werden. Für detaillierte Angaben der mathematischen Behandlung sei hier auf die entsprechende Literatur von Berne und Pecora [1] verwiesen.

Zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} gilt die Beziehung:

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} \quad (4.25)$$

Weiterhin ist $\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_f$ und aus Gl. (4.22) folgt mit Gl. (4.25) für die gesamte dielektrische Verschiebung:

$$\vec{D} = (\varepsilon_0 \mathbf{I} + \delta\varepsilon)(\vec{E}_i + \vec{E}_f) \quad (4.26)$$

\mathbf{I} ist der Einheitsvektor.

Der Anteil der dielektrischen Verschiebung am Streuanteil, \vec{D}_f , kann aus Gl. (4.26) erhalten werden:

$$\vec{D}_f = \varepsilon_0 \vec{E}_f + \delta\varepsilon \cdot \vec{E}_i \quad (4.27)$$

Zwischen dielektrischer Verschiebung \vec{D} , magnetischem \vec{H} - und elektrischem \vec{E} -Feld stellen die makroskopischen Maxwell'schen Gleichungen den Zusammenhang her:

$$\nabla \times \vec{E}_f = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}_f}{\partial t} \quad (4.28)$$

$$\nabla \times \vec{H}_f = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}_f}{\partial t} \quad (4.29)$$

$$\nabla \vec{H}_f = 0 \quad (4.30)$$

$$\nabla \vec{D}_f = 0 \quad (4.31)$$

Wird in Gl. (4.29) \vec{H}_f durch Gl. (4.28) substituiert, folgt daraus:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}_f = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \vec{D}_f}{\partial t^2} \quad (4.32)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist bei Berne und Pecora detailliert beschrieben und führt zur gesuchten Beziehung zwischen gestreutem Feld und fluktuierender Dielektrizitätskonstante [1]:

$$\vec{E}_f(\vec{R}, \vec{q}, t) = \frac{-k_f^2 \vec{E}_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i(\vec{k}_f \vec{R} - \omega_f t)} \delta \epsilon_{if}(\vec{q}, t) \quad (4.33)$$

R ist der Abstand vom Streuzentrum zum Detektor. Der Term $\delta \epsilon_{if}(\vec{q}, t)$ in Gl. (4.33) berücksichtigt die Änderung der Polarisationsrichtung zwischen initialem und finalem Licht:

$$\delta \epsilon_{if}(\vec{q}, t) = n_f \cdot \delta \epsilon(\vec{q}, t) \cdot n_i \quad (4.34)$$

Bei zweikomponentigen Systemen wird Gl. (4.24) noch um einen Term, der die Konzentrationsfluktuationen beinhaltet, erweitert:

$$\delta \epsilon(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T,c} \delta \rho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{T,\rho} \delta c \quad (4.35)$$

Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die zeitliche Änderung einer extensiven Größe, z. B. die Konzentration c , als Fluß \vec{J}_c durch eine Oberfläche:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\Delta} \vec{J}_c \quad (4.36)$$

Der Fluß ist von der Konzentrationsänderung des Ortes abhängig und ergibt mit Gl. (4.36) das 2. Fick'sche Gesetz der Diffusion:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\Delta c \quad (4.37)$$

Die Größe D ist der translatorische Diffusionskoeffizient. Nach der Onsagerschen Regressionshypothese können Transportkoeffizienten durch die Gleichgewichtsfluktuation berechnet werden [6]. Daher sollten Konzentrationsfluktuationen im thermodynamischen Gleichgewicht den makroskopischen Diffusionsgleichungen genügen. Die Konzentrationsfluktuationen können daher in die Diffusionsgleichung (4.37) eingesetzt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c(\vec{r}, t) = D\Delta \delta c(\vec{r}, t) \quad (4.38)$$

Für den Impulsraum ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta c(\vec{q}, t) = D\Delta \delta c(\vec{q}, t) \quad (4.39)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ergibt sich zu [1,7]:

$$\delta c(\vec{q}, t) = \delta c(\vec{q}, 0) \cdot e^{(-q^2 Dt)} \quad (4.40)$$

Nach Einstein besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Verschiebung von Teilchen [7]:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (4.41)$$

Dabei ist t die Zeit, die ein Teilchen zum Ortswechsel benötigt. Nach Gl. (4.8) kann einer Strecke im Ortsraum eine reziproke Länge (Streuvektor) im Impulsraum zugeordnet werden. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen Streuvektor und Diffusion:

$$\frac{1}{q} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \quad (4.42)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{t} \approx Dq^2 \quad (4.43)$$

In Kapitel 4.4 wird gezeigt, wie mit Hilfe von Autokorrelationsfunktionen die zum Ortswechsel des Teilchens benötigte Relaxationszeit t ermittelt werden kann.

4.4 Autokorrelationsfunktionen

Eine Größe A , die zum Beispiel statistisch verteilt ist wie die in Abbildung 4.2 dargestellte Zählrate eines Detektors als Funktion der Zeit, fluktuiert um einen Mittelwert.

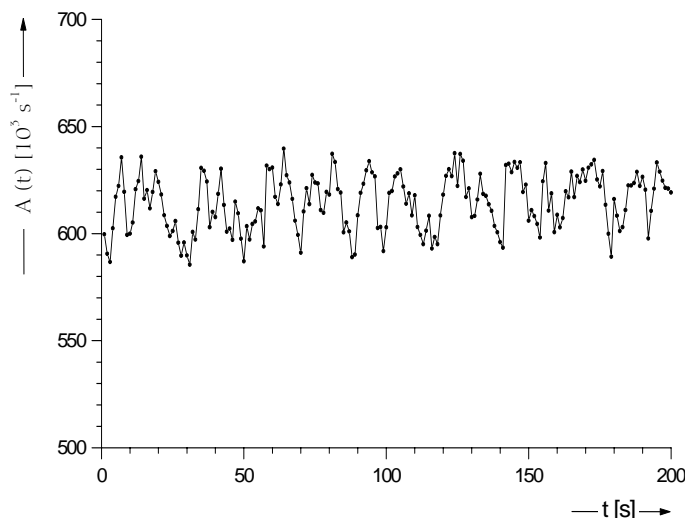


Abbildung 4.2:

Beispiel für den zeitlichen Verlauf einer statistischen Größe A , die hier die Zählrate eines Detektors darstellt.

Der Mittelwert dieser Fluktuation ist eine Mittelung über die Zeit:

$$\bar{A}(t_0) = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_{t_0}^{t_0+t_M} A(t) dt \quad (4.44)$$

Die Variable t_0 stellt hier die Anfangszeit dar und t_M die komplette Zeit über die A gemittelt wird. Eine Größe mit einem von t_0 unabhängigen Durchschnitt wird auch als stationäre Größe bezeichnet. Falls t sehr groß gegenüber der Fluktuationsperiode wird, entspricht \bar{A} der Mittelung über eine unendlich lange Zeit und ist von t_0 unabhängig:

$$\bar{A}(t_0, t_M) = \frac{1}{t_M} \int_{t_0}^{t_0+t_M} A(t) dt \quad (4.45)$$

Wird die Größe A zu einem Zeitpunkt t_i und zu einem weiteren Zeitpunkt t_i+t betrachtet und liegt $A(t_i)$ sehr nahe an $A(t_i+t)$, so kann man sagen, daß die Größe $A(t_i)$

stark mit $A(t_i+t)$ korreliert. Mit fortlaufender Zeit nimmt die Korrelation ab. Eine entsprechende Funktion die diesen Sachverhalt mathematisch beschreibt, ist die Autokorrelationsfunktion der Größe $A(t)$:

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_0^{t_M} A(t)A(t_i + t) dt \quad (4.46)$$

Die Autokorrelationsfunktion stellt somit eine Faltung der Größe $A(t)$ mit sich selbst dar und ist ein Maß für die mittlere Fluktuationsperiode der stochastischen Größe $A(t)$. Folgende Grenzfälle können für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ definiert werden:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(0)A(0) \rangle \quad (4.47)$$

daraus folgt:
$$\langle A(0)A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle \quad (4.48)$$

Wird t größer als die charakteristische Zeit für die Fluktuation von A , so schwindet die Korrelation und es gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(0)A(t) \rangle = \langle A(0)A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad (4.49)$$

Somit fällt die Autokorrelationsfunktion generell von $\langle A^2 \rangle$ auf $\langle A \rangle^2$ ab. Der entsprechende Verlauf ist in Abbildung 4.3 auf der folgenden Seite graphisch dargestellt. Er läßt sich in vielen Fällen durch eine einfache exponentielle Abklingfunktion beschreiben:

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 + \{ \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \} e^{\left(-\frac{t}{\tau_c} \right)} \quad (4.50)$$

τ_c ist die Relaxations- bzw. Korrelationszeit, an diesem Punkt ist die Autokorrelationsfunktion auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgesunken.

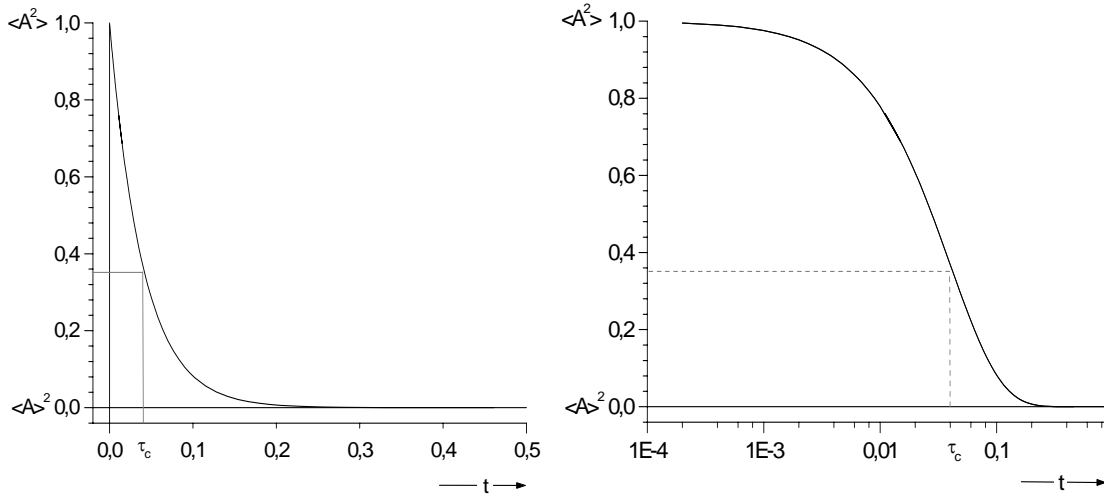


Abbildung 4.3 Linkes Diagramm: Einfach exponentiell abklingende normierte Autokorrelationsfunktion nach Gl. (4.50) als Funktion der Zeit t , eingezeichnet ist die Korrelationszeit τ_c . Rechtes Diagramm: gleiche Autokorrelationsfunktion wie links, hier aus Gründen der besseren Ablesbarkeit logarithmisch aufgetragen gegen die Zeit t . Die Korrelationszeit τ_c ist markiert (---).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Autokorrelationsfunktion eine Messung der Dynamik der „Gleichheit“ zweier Größen, nämlich $A(0)$ und $A(t)$ darstellt. Wenn $t=0$ ist, sind beide Funktionen gleich und die Korrelation ist stark, wird t größer so verschwindet diese Gleichheit und die Korrelation wird schwach.

Der Ausdruck $\langle A(0)A(t) \rangle$ heißt Zeitautokorrelationsfunktion. Wird das elektrische Feld des gestreuten Lichtes mittels eines Detektors betrachtet, dann läßt sich die Größe $A(t)$ durch das elektrische Feld $\vec{E}_f(t)$ ersetzen. Die so erhaltene Funktion wird zeitgemittelte Feldautokorrelationsfunktion 1. Ordnung genannt, symbolisiert durch den Index T:

$$G_T^{(1)}(t) = \langle \vec{E}(0)\vec{E}(t) \rangle_T \quad (4.51)$$

Die entsprechend normierte Form wird durch ein kleines g ausgedrückt. Durch die Normalisierung beträgt $g^{(1)}(t=0) = 1$ und $g^{(1)}(t=\infty) = 0$:

$$g_T^1(t) = \frac{\langle \vec{E}(0)\vec{E}(t) \rangle_T}{\langle \vec{E}(t)^2 \rangle_T} \quad (4.52)$$

Für den Fall, daß nur gestreutes Licht auf den Detektor trifft, ist die Amplitude des gestreuten Lichtes direkt proportional der Fluktuationen der dielektrischen Konstanten

ε und wird als homodyne Detektion bezeichnet. Gelangt dagegen ein kleiner Teil des einfallenden Laserlichts zusätzlich zum gestreuten Licht auf den Detektor, so wird eine Überlagerung aus Streulicht und Primärstrahl detektiert. Dieser Fall wird heterodyne Detektion genannt [8]. Im homodynen DLS-Experiment wird die gestreute Intensität $I(t)$ korreliert, die mit dem Amplitudenquadrat des Feldes $|\vec{E}(0)|^2 |\vec{E}(t)|^2$ in Beziehung steht:

$$I(t) = \left\langle |\vec{E}(0)|^2 |\vec{E}(t)|^2 \right\rangle \quad (4.53)$$

Die aus Gl. (4.53) folgende normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ in den Grenzen $g^{(2)}(t=0) = 1$ und $g^{(2)}(t=\infty) = 0$ ist gegeben durch:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (4.54)$$

Die Siegert-Beziehung [1] stellt einen Bezug zwischen den beiden Autokorrelationsfunktionen $g^{(2)}(t)$ und $g^{(1)}(t)$ her:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \chi \left| \left(g^{(1)}(t) \right)^2 \right| \quad (4.55)$$

Der Faktor χ ist der sogenannte Kohärenzfaktor, der als einstellbarer Parameter in der Datenanalyse verwendet wird [9]. Die Siegert-Beziehung gilt allerdings nur unter der Annahme, daß die Fluktuationen statistisch voneinander unabhängig innerhalb des Streuvolumens stattfinden. In DLS-Experimenten kommt es im Gegensatz zum mathematischen Modell vor, daß $g^{(2)}(t=0) - 1$ trotz Normierung nicht eins sondern kleiner ist, zum Beispiel wenn nicht alle Prozesse im Zeitfenster des Korrelators liegen. Der Anfangswert der Autokorrelationsfunktion wird auch als Kontrast bezeichnet.

4.5 Auswertung der DLS-Meßdaten

Die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$ läßt sich in vielen Fällen mit einem exponentiellen Gesetz als Funktion der Zeit beschreiben, vgl. Kap. (4.4):

$$g^{(1)}(t) = A \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_c} \right)} \quad (4.56)$$

τ_c ist die Korrelationszeit und A die Kohärenz, manchmal auch Kontrastfaktor genannt. Es existieren mehrere etablierte Verfahren, um die experimentellen Daten auszuwerten und τ_c zu bestimmen. Diese werden im folgenden beschrieben.

1. Der Contin Algorithmus

Der Contin-Algorithmus besteht u. a. aus einer numerisch durchgeführten inversen Laplace-Transformation.

2. Die Kumulantenanalyse

In der Kumulantenanalyse [10] wird die Autokorrelationsfunktion als eine Reihe von Relaxationsprozessen dargestellt:

$$\ln(g^{(1)}(t)) = -\Gamma t + \frac{\mu}{2} \Gamma^2 t^2 - \dots \quad (4.57)$$

Γ ist die Relaxationsrate und μ der Kumulant. Der erste Kumulant entspricht der mittleren Relaxationsrate, der zweite Kumulant gibt die Varianz der Relaxationsratenverteilung an. Die weiteren Kumulanten beschreiben die Asymetrie und die graphische Form der Verteilungsfunktion.

3. Die Kohlrausch-Williams-Watts Funktion (KWW) [11] (Gestreckte Exponentialfunktion) beschreibt eine Exponentialfunktion, die noch um einen Breitenparameter β_{KWW} erweitert ist:

$$g^{(1)}(t) = e^{\left(-\frac{t}{\tau_{c,KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}} \quad (4.58)$$

Weicht der Verlauf der Autokorrelationsfunktion vom rein exponentiellen Verhalten ab, so kann mit Hilfe des Breitenparameters die KWW-Funktion an die experimentellen Daten angepaßt werden. Als Ergebnis liefert die KWW-Funktion bei nicht normierten Autokorrelationsfunktionen den Kohärenzfaktor A , die Korrelationszeit τ_c und den Breitenparameter β_{KWW} :

$$g^{(1)}(t) = A \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_{c,KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}} \quad (4.59)$$

Für die Auswertung der DLS-Meßdaten wird in dieser Arbeit die KWW-Funktion verwendet, da die gemessenen Autokorrelationsfunktionen häufig nicht einfach-

exponentiell verlaufen und der Contin-Algorithmus Breitenparameter größer eins nicht berücksichtigt. Für die Diffusion werden in der Literatur [1] folgende Fälle unterschieden:

- $\beta_{KWW} < 1$ Polydisperses System, besteht aus Partikeln die eine Größenverteilung besitzen.
- $\beta_{KWW} = 1$ Monodisperses System, $g^{(1)}(t)$ fällt rein exponentiell ab.
- $\beta_{KWW} > 1$ Tritt auf, wenn sich das System nicht im Gleichgewicht befindet.
Zum Beispiel bei Sedimentation oder Konvektion.

Der in Gl. (4.56) dargestellte Zusammenhang ist aber nur für einheitlich große Partikel gegeben. Liegt eine Größenverteilung der Partikel vor, wie dies bei real existierenden Polymermolekülen immer der Fall ist, so wird die Feldautokorrelationsfunktion als eine gewichtete Summe von Exponentialfunktionen beschrieben:

$$g^{(1)}(t) = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (4.60)$$

Es liegt damit eine Verteilung vor, die durch eine Superposition von Exponentialfunktionen und der Verteilungsfunktion $\rho_{KWW}(\tau_c)$ beschrieben werden kann [11]:

$$e^{-\frac{t}{\tau_{c,KWW}}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_c}} \rho_{KWW}(\tau_c) d\tau_c \quad (4.61)$$

Die Verteilung der Korrelationszeit τ_c in Gl. (4.61) kann mit Hilfe der Gamma-Verteilungsfunktion $\Gamma_G(x)$ berechnet werden [3,11,12], um die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_{c,KWW} \rangle$ zu erhalten:

$$\langle \tau_{c,KWW} \rangle = \frac{\tau_{c,KWW}}{\beta_{KWW}} \Gamma_G\left(\frac{1}{\beta_{KWW}}\right) \quad (4.62)$$

Aus der mittleren Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ kann der mittlere Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ erhalten werden:

$$\frac{1}{\langle \tau_c \rangle} = \langle D \rangle q^2 \quad (4.63)$$

Die reziproke, mittlere Korrelationszeit wird als Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ bezeichnet und für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten verwendet.

4.6 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Um die Diffusionskoeffizienten D aus den Messungen zu erhalten, werden die reziproken, gemittelten Korrelationszeiten aus Gl. (4.63) für jeden Streuvektor \vec{q} gegen das Quadrat des Streuvektors aufgetragen. Durch die Punkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt, die für $q = 0$ durch den Nullpunkt verläuft [1]:

$$D(q) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (4.64)$$

Bei der Größe D handelt es sich um den mittleren, scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} , der im Grenzfall $q \rightarrow 0$ in den den kollektiven Diffusionskoeffizienten übergeht:

$$D_{\text{koll}} = \lim_{q \rightarrow 0} D_{\text{app}} \quad (4.65)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient wird unter folgender Grenzbedingung erhalten:

$$D_s = \lim_{q \rightarrow \infty} D_{\text{app}} \quad (4.66)$$

Aus den Grenzwerten für D_{app} folgt, daß im Bereich von kleinen \vec{q} die kollektive Teilchenbewegung erfaßt wird, während im Bereich von großen \vec{q} die Einzelbewegung detektiert wird. Bei sehr kleinen Teilchenkonzentrationen entpricht der kollektive Diffusionskoeffizient D_{koll} dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_s , weil dann die Kollektivbewegung der Teilchen durch die Einzelbewegungen bestimmt werden. Die Teilchen können sich statistisch unabhängig voneinander bewegen.

Durch die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D ist nun die Möglichkeit gegeben, den hydrodynamischen Radius R_h der Partikel mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung bei bekannter Viskosität η des Solvents zu berechnen [13]:

$$R_h = \frac{k_b T}{6\pi\eta D} \quad (4.67)$$

Dabei ist k_b die Boltzmannkonstante, η der Viskositätskoeffizient, T die absolute Temperatur und R_h der hydrodynamische Radius. Der Detektor liefert im homodynen Lichtstreuexperiment die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$ statt der Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t)$. Bei der Anpassung der experimentellen Daten muß berücksichtigt werden, daß es die Feldautokorrelationsfunktion ist, die die physi-

kalischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems wiedergibt. In der Siegert-Beziehung Gl. (4.55) steht $g^{(1)}(t)$ als quadratischer Term. Um die experimentellen Daten anzupassen, kann entweder die Quadratwurzel aus der Siegert-Beziehung oder das Quadrat von $g^{(1)}(t)$ verwendet werden [9]. Der Vorteil des letzteren Verfahrens liegt in einer Verringerung des Rauschens in der Basislinie, weshalb es für die Auswertung verwendet wurde:

$$g^{(2)}(t) - 1 = A \left(e^{\left(\frac{-t}{\tau} \right)^\beta} \right)^2 \quad (4.68)$$

Für die Auswertung wurde das Quadrat der KWW-Funktion nach Gl. (4.68) benutzt. Sind mehrere Prozesse in den Autokorrelationsfunktionen vorhanden, dann können diese durch eine Summe von KWW-Funktionen gemäß:

$$g^{(2)}(t) - 1 = \left(\sum_{i=1}^n \alpha_i e^{\left(\frac{-t}{\tau_i} \right)^{\beta_{\text{KWW}_i}}} \right)^2 \quad (4.69)$$

angepaßt werden. Hierbei ist n die Anzahl der Prozesse, i die Nummer des Prozesses, α_i der Kontrastfaktor des i -ten Prozesses und β_{KWW_i} der entsprechende Breitenparameter.

Die Streuexperimente wurden nicht im Vakuum, sondern in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. In den Streuvektor \vec{q} nach Gl. (4.7) muß daher noch der Brechungsindex n des Mediums berücksichtigt werden, der für die Auswertungen benötigt wird. Im folgenden Abschnitt wird der Brechungsindex als Funktion der Dichte des Mediums diskutiert.

4.7 Brechungsindex von Kohlendioxid

Der Brechungsindex n geht gemäß Gl.(4.7) in den Streuvektor ein, dieser wird für die Auswertung benötigt. Als Brechungsindex wird das Verhältnis des Sinus des Einfallswinkels β zum Sinus des Brechungswinkels α bezeichnet. Nach dem Gesetz von Snellius ist er gleich dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit im Medium:

$$n \equiv \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \frac{c_0}{c} \quad (4.70)$$

Nach der Maxwell-Beziehung $n^2 = \epsilon_r$ ist der Brechungsindex mit der relativen Permittivität ϵ_r verbunden. Diese ist wiederum nach Clausius-Mossotti über die Polarisierbarkeit α definiert:

$$\alpha = \left(\frac{3}{4\pi \frac{N}{V}} \right) \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \quad (4.71)$$

Wird die Zahlenkonzentration $N/V = N_A \rho / M$ und die Maxwell-Beziehung eingeführt, erhält man die Lorentz-Lorenz-Gleichung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3V} \alpha = \frac{4\pi N_A \rho}{3M} \alpha \quad (4.72)$$

Die Lorentz-Lorenz Beziehung ist selten anwendbar, da die Polarisierbarkeit der Substanz bekannt sein muß, was selten der Fall ist. Eykman hat für die molare Refraktion R^E die folgende Abhängigkeit von der molaren Dichte ρ_m als empirische Funktion verwendet:

$$R^E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 0,4 \rho_m} \quad (4.73)$$

Der für die Berechnung des Streuvektors q benötigte Brechungsindex n kann für eine bestimmte CO_2 -Dichte mit der Wellenlänge λ des Lasers über die Gladstone-Dale-Beziehung empirisch berechnet werden. Diese wurde ebenfalls von Berger in modifizierter Form, benutzt [14]:

$$n_{\text{GD}}^{532} = (0,2387 \cdot \rho_m) + 1 \quad (4.74)$$

In Gl. (4.74) ist ρ_m die molare Dichte des überkritischen Kohlendioxids bei einem Druck p , vgl. Kapitel (2.8). Der Faktor 0,2387 dient der Anpassung, da die ursprüngliche Beziehung für eine Wellenlänge von 632,8 nm aufgestellt wurde, vgl. [14].

4.8 Absolute Streuintensitäten

Die von einer Probe gestreuten Intensitäten können nicht ohne weiteres mit Literaturwerten oder aus anderen Experimenten erhaltenen Daten verglichen werden. Es ist notwendig diese zu normieren. Ist I_{θ} die gesamte Streuintensität einzelner

Moleküle unter einem bestimmten Winkel Θ , dann wird die relative Streuintensität des unter diesem Winkel getreuten Lichtes wie folgt definiert:

$$\mathfrak{R}_\Theta = \frac{I_\Theta L^2}{I_0} \quad (4.75)$$

L ist dabei der Abstand vom Streuzentrum zum Detektor und \mathfrak{R}_Θ ist das Rayleigh-Verhältnis. Für unpolarisiertes Einfallslight und mit einer Zahlenkonzentration von N/V gilt folgender Zusammenhang [2]:

$$\mathfrak{R}_\Theta = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda_0^4} \left(1 + \cos^2 \Theta\right) \left(\frac{N}{V}\right) \quad (4.76)$$

α ist die Polarisierbarkeit des Lösemittels bei verdünnten Lösungen und λ_0 die Wellenlänge des einfallenden Primärlichtstrahls. Nach Kerker besteht ein Zusammenhang zwischen dem Radius a einer Sphäre und dem Rayleigh-Verhältnis \mathfrak{R}_Θ [2]:

$$\mathfrak{R}_\Theta = \frac{8\pi^4 a^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \left(1 + \cos^2 \Theta\right) \quad (4.77)$$

Nach Clausius-Mossotti, vgl. Gl. (4.71), wird die Polarisierbarkeit durch die Permittivität ausgedrückt; nach Maxwell sind weiterhin die relativen Permittivitäten durch die Quadrate der Refraktionsindices n ersetzbar:

$$\varepsilon_r - \varepsilon_{r,l} = n^2 - n_l^2 \quad (4.78)$$

Die Absolutwerte können erhalten werden, indem die experimentellen Werte mit einer Kalibriersubstanz (hier: Toluol) verglichen werden. Toluol wird deshalb häufig verwendet, da diese Substanz einen einfachen Molekülaufbau besitzt, die absoluten Intensitäten aus der Literatur bekannt sind und Werte über einen relativ großen Temperaturbereich gemessen werden können. Außerdem streut Toluol das Licht isotrop, d. h. die Streuintensität ist über einen weiten φ -Bereich konstant. Abweichungen treten nur auf, wenn Verunreinigungen zum Beispiel in Form von Staubpartikeln vorliegen oder die Zelle nicht hinreichend genau justiert ist. Weiterhin muß der Brechungsindex n der Probe und der des Toluols bekannt sein, da deren Unterschied zu berücksichtigen ist. Diese Abweichung wird durch eine n^2 - Korrektur wieder behoben [15]. Damit werden insgesamt 3 Korrekturen durchgeführt: die $\sin-\Theta$ –

Streuolumenkorrektur, die n^2 - Refraktionsindexkorrektur und die Normierung auf das Rayleigh-Verhältnis von Toluol.

4.9 Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex von Toluol

Der für die Korrektur benötigte Brechungsindex von Toluol war nicht für die Wellenlänge von 532 nm bekannt. Mit Hilfe von vorhandenen Literaturdaten kann er berechnet werden [16]. Dazu wurden, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, die bekannten Brechungsindices gegen die Wellenlänge λ aufgetragen, durch die Punkte eine exponentielle Funktion gelegt und der Brechungsindex bei 532 nm zu 1,502 interpoliert.

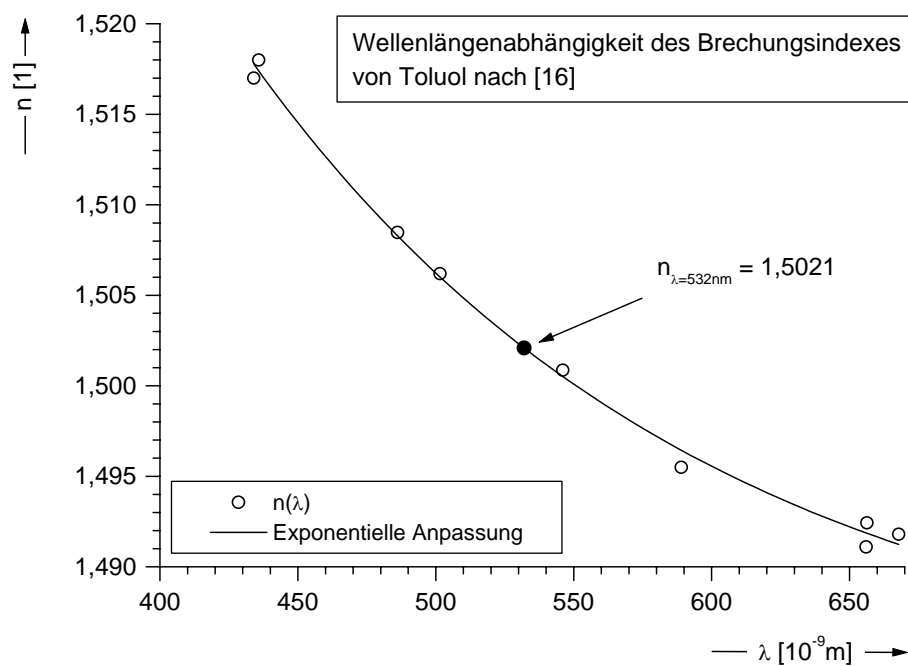


Abbildung 4.4 Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex n von Toluol [16].

4.10 Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_{V}

Um die absoluten Streuintensitäten der Proben bestimmen zu können, ist es notwendig, die aus der Literatur bekannten Rayleigh-Verhältnisse für Toluol auf die

Wellenlänge des verwendeten Lasers, vgl. Kap. (5) umzurechnen. Weiterhin beziehen sich die in der Literatur beschriebenen Rayleigh-Verhältnisse R_{VV} [15,17] auf das vertikal polarisierte Primärlicht und den durch ein Polarisationsfilter in VV-Geometrie¹ durchgelassenen Anteil des Streulichtes. Im Experiment wurde kein Polarisationsfilter vor dem Detektor benutzt. Deshalb muß zunächst das Rayleigh-Verhältniss auf die im Experiment verwendete Wellenlänge und danach mit Hilfe des Depolarisationsfaktors ρ_v auf unpolarisiertes Streulicht umgerechnet werden [17]. Da das Rayleigh-Verhältnis außerdem temperaturabhängig ist, wurde der Wert des Rayleigh-Verhältnisses für die Temperatur der Meßzelle von 294 K aus der Literatur verwendet [18].

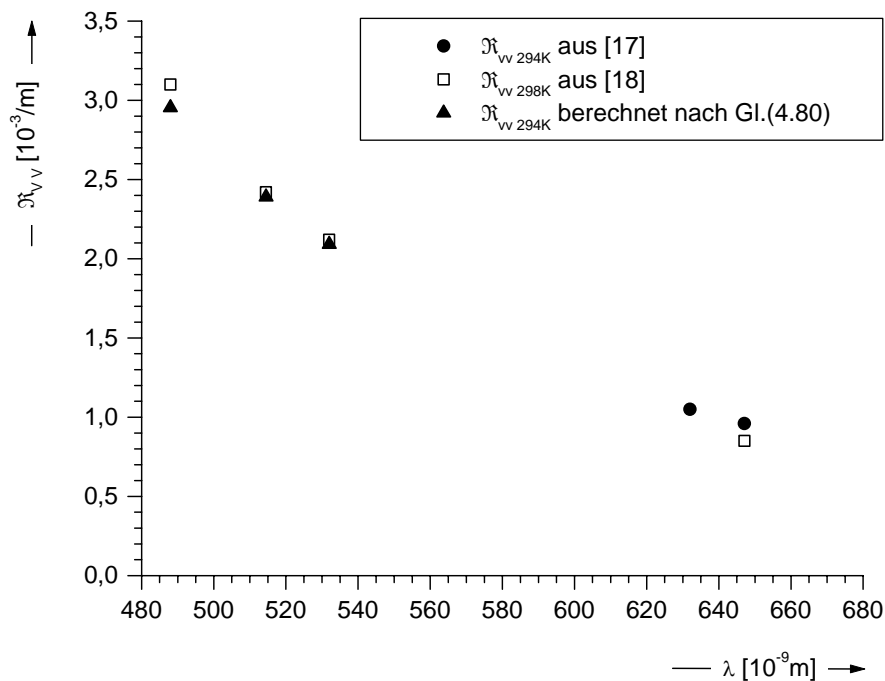


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des Rayleigh-Verhältnisses R_{VV} von der Wellenlänge für Toluol bei 294K (●) aus [18], bei 298 K aus [19] (□) und die nach Gl. (4.80) berechneten Werte für R_{VV} bei verschiedenen Wellenlängen (▲).

Das Rayleigh-Verhältniss von Toluol beträgt bei einer Wellenlänge von 632 nm und 294 K [18]:

$$R_{VV}^{294K} = 10,5 \cdot 10^{-4} \frac{1}{m} \quad (4.79)$$

¹ VV-Geometrie: Das Licht des einfallenden Laserstrahls ist durch einen Polarisator vertikal polarisiert, vor dem Detektor befindet sich ebenfalls ein Polarisator mit vertikal zur Tischebene orientierter Durchlaßrichtung.

Da der Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm emittierte, mußte das Rayleigh-Verhältnis auf diese Wellenlänge umgerechnet werden [18]. Da \mathfrak{R}_{VV} umgekehrt proportional der vierten Potenz der Lichtwellenlänge ist, ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{R}_{VV}^{\lambda_1}}{\mathfrak{R}_{VV}^{\lambda_2}} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4} \quad (4.80)$$

Es wird ein Rayleigh-Verhältniss von $\mathfrak{R}_{VV}=2,09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ erhalten. Das Streulicht wurde nicht in VV-Geometrie detektiert, weshalb das Rayleigh-Verhältnis mit Hilfe des Depolarisationsfaktors auf unpolarisiertes Streulicht umgerechnet wird:

$$\mathfrak{R}_U = \frac{1}{2} \mathfrak{R}_{VV} (1 + 3\rho_V) \quad (4.81)$$

Der Depolarisationsfaktor ρ_V wurde aus der Literatur entnommen und beträgt für Toluol: $\rho_V = 0,315$ [20]. Damit ergibt sich für das Rayleigh-Verhältniss ein Wert von $\mathfrak{R}_U = 20,34 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. Das einfallende Laserlicht ist, bedingt durch die geometrischen Verhältnisse im Resonator des Lasers, bereits zu 99 % vertikal polarisiert. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde das Rayleighverhältniss für den Fall \mathfrak{R}_{VU} umgerechnet:

$$\mathfrak{R}_U = \frac{1}{2} \mathfrak{R}_{VU} (1 + \rho_U) \quad (4.82)$$

Das Depolarisationsverhältnis wird mit:

$$\rho_U = \frac{2}{(1 + \frac{1}{\rho_V})} \quad (4.83)$$

eingesetzt [17]. Damit ergibt sich für das Rayleighverhältniss im Fall \mathfrak{R}_{VU} ein Wert von $27,49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, der in den weiteren Auswertungen verwendet wurde.

4.11 Streuung in Gasen, isotropen Flüssigkeiten, Feststoffen und überkritischem CO_2

In einem idealen Gas bewegen sich die einzelnen Moleküle statistisch völlig unabhängig voneinander und unterliegen nur Kollisionen. Da jedes Teilchen einen

Streubeitrag an der Intensität leistet, ist die Gesamtintensität die Summe über alle Einzelintensitäten. Betrachtet man dagegen einen idealen, homogenen Kristall, weisen die gestreuten Wellen eine feste Phasenbeziehung zueinander auf, die von der Regelmäßigkeit des kristallinen Aufbaus in Bezug auf Gitterplätze und -abstände herkommt. Die bekannte Bragg'sche Gleichung beschreibt genau diesen Sachverhalt und stellt die Beziehung zwischen Gitterebenenabstand und Streuwinkel her:

$$2d \sin \Theta = k \lambda \quad (4.84)$$

d ist Gitterebenenabstand, Θ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Lot, k die Ordnungszahl (Brechungsordnung) und λ die Wellenlänge des einfallenden Lichtes bzw. Strahlung.

In einer Flüssigkeit, als Übergangsform zwischen den Aggregatzuständen fest und gasförmig, gibt es einerseits keine Fernordnung („long range order“) wie beispielsweise in einem Kristall, andererseits existieren aber Ordnungszustände auf kürzerer Distanz und für eine kurze Dauer wegen der ständig vorhandenen thermischen Teilchenbewegungen. Die Teilchen „bemerken“ ihre nächste Umgebung, es existieren aber über größere Entfernungen keine Korrelationen. Dies kann in Flüssigkeiten zu einer dynamischen Anhäufung von Molekülen („Cluster“) innerhalb weniger Picosekunden führen, die sich ständig auflösen und wieder neu bilden. Als Cluster wird hierbei eine sphärische Anhäufung von Molekülen im Abstand r eines zentral liegenden Moleküls definiert.

Y.Arai et.al. haben die Dynamik von Clustern in überkritischem Kohlendioxid untersucht [21]. Die Zeitdauer für die Existenz eines Clusters beträgt demnach in $\text{CO}_{2,SC}$ etwa 2ps.

In Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten (SAXS) von Nishikawa et. al. wurde herausgefunden, daß sich die Struktur von überkritischem Kohlendioxid von der einer Flüssigkeit deutlich unterscheidet [22]. Um die Wahrscheinlichkeit anzugeben, mit der von einem beliebig als Zentrum gewähltem Atom oder Molekül weitere Atome oder Moleküle in einem Abstand r radial von diesem Zentrum aus gefunden werden können, wird die radiale Verteilungsfunktion verwendet:

$$g^N(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad (4.85)$$

Die Zahlendichte am Ort r wird durch $\rho(r)$ angegeben, $\rho(0)$ ist die durchschnittliche Zahl von $\rho(r)$ im System. Nishikawa konnte zeigen, daß aufgrund der radialen Verteilungsfunktion nach Gl. (4.85) in $\text{CO}_{2,sc}$ eine Mischung aus hoch-dichten Regionen mit Clusterbildung neben niedrig-dichten Regionen mit gasähnlicher Struktur vorliegt [22]. Die Größe der Cluster wurde mit ca. 14 \AA bestimmt. Für die Lichtstreuung werden solche Clusterbildungen nur dann störend, wenn sie in die Größenordnung der Lichtwellenlänge kommen. Am kritischen Punkt sind die Dichtefluktuationen des Mediums besonders stark ausgeprägt (kritische Fluktuation). Mitunter können dabei Reichweiten bis zu 10^3 des Moleküldurchmessers entstehen [23]. Dieses Phänomen wird auch als kritische Opaleszenz bezeichnet, weil das Medium das sichtbare Licht streut. Aus diesem Grund sollten DLS-Experimente in überkritischen Fluiden möglichst weit entfernt vom kritischen Punkt durchgeführt werden, um Störungen zu vermeiden.

Literatur

- [1] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons Inc., New York **1976**
- [2] M. Kerker, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York **1969**
- [3] K. Schätzel, *Single-photon Correlation Techniques*, Dynamic Light Scattering, Oxford University Press **1993**, 76
- [4] A. Einstein, *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes*, Analen der Physik **1910**, 11, 1275
- [5] M. Smoluchowski, *Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen*, Ann. der Physik **1908**, 25, 205
- [6] L. Onsager, *Reciprocal relations in irreversible processes*, Phys. Rev. **1931**, 37, 405
ibid, **1931**, 38, 2265
- [7] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press New York London, **1976**, 367
- [8] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag **2000**
- [9] P. Štěpánek, *Data analysis in dynamic light scattering*, Dynamic Light Scattering, Oxford University Press **1993**, 177
- [10] D. E. Koppel, *Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants*, The Journal of Chemical Physics **1972**, 57, 4815
- [11] C. P. Lindsey, G. D. Patterson, *Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions*, Journal of Chemical Physics **1980**, 73, 3348

- [12] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, 25. Auflage, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft **1991**
- [13] H. G. Elias, *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag **1996**
- [14] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz **2000**
- [15] W. Steffen, *Polarisierte und depolarisierte Rayleigh-Brillouin-Spektroskopie am niedermolekularen organischen Glasbildner ortho-Terphenyl*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz **1990**
- [16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press New York **1995**, 76th. Edition, 10-303
- [17] Th. B. Bender, R. J. Lewis, R. Pecora, *Absolute Rayleigh Ratios of Four Solvents at 488 nm*, *Macromolecules* **1986**, 19, 244
- [18] H. Gläser, *Untersuchungen zu Relaxationsprozessen in niedermolekularen Glasbildnern mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz **1993**, 64
- [19] H. Preu, *Licht- und Neutronenstreuexperimenten an kationischen Tensiden*, Dissertation, Universität Regensburg **2001**, 48
- [20] H. Nilgens, *Polarisierte und depolarisierte Rayleigh-Brillouin-Streuung am niedermolekularen organischen Glasbildner BCDE und BKDE*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz **1991**, 60
- [21] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York **2002**, 56
- [22] K. Nishikawa, M. Takematsu, *X-ray scattering study of carbon dioxide at supercritical states*, *Chemical Physics Letters*, Elsevier Science B.V. **1994**, 226, 359
- [23] T. Clifford, *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press **1999**

5. Meßaufbau für die dynamische Lichtstreuung

5.1 Optische Komponenten

Der Meßaufbau für die dynamische Lichtstreuung wird in Abbildung 5.1 verdeutlicht. In den DLS Experimenten wurde ein diodengepumpter und frequenzverdoppelter Festkörper Nd-YAG Laser (Verdi V2, Coherent, USA) benutzt, der bei einer Wellenlänge von $\lambda=532$ nm eine maximale Ausgangsleistung von 2 W liefert. Die Lasersteuerungs- und Energieversorgungseinheit wurde separiert vom optischen Tisch aufgestellt, um mechanische Schwingungsübertragung auf den Meßaufbau zu verhindern.

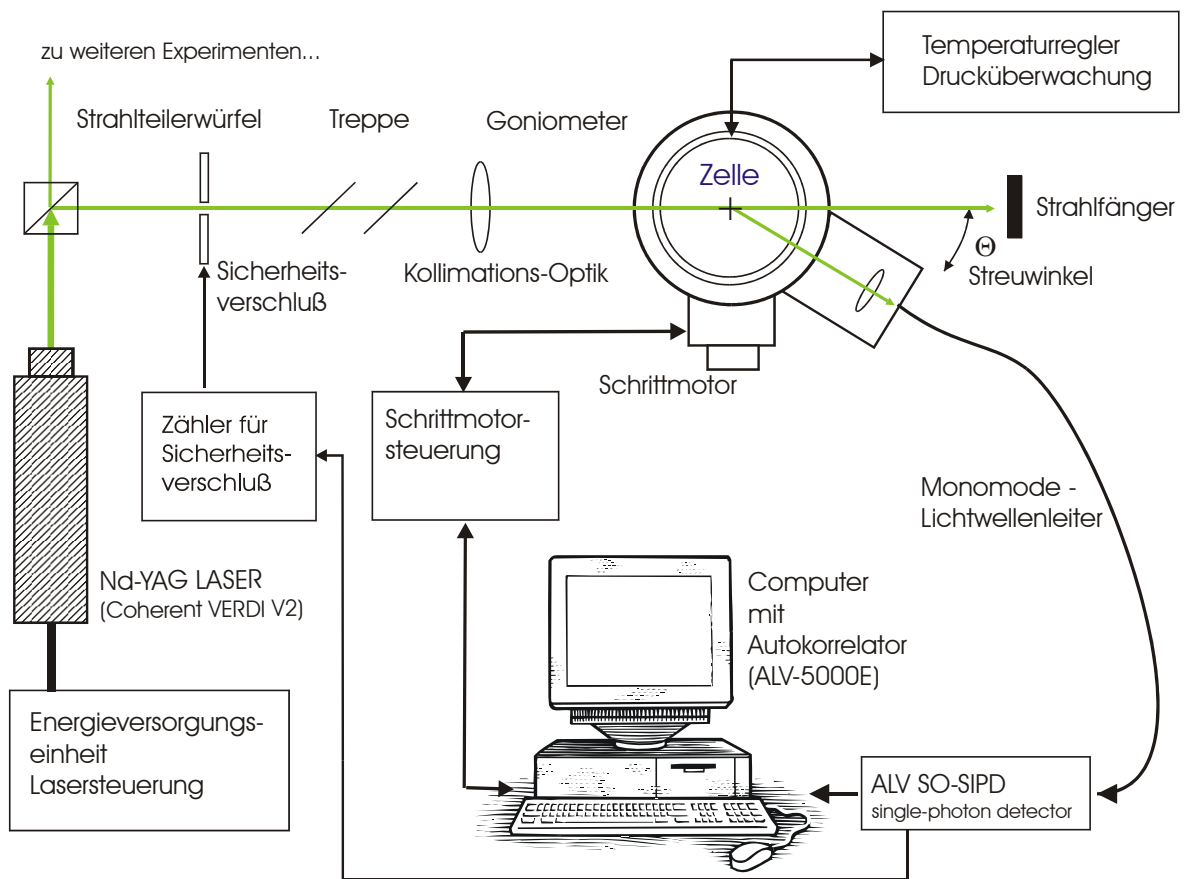


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus von oben, bestehend aus Nd-YAG-Laser nebst Steuergerät und Energieversorgungseinheit, Strahlteiler, optische Treppe (Doppelspiegelsystem) zur Niveaueinstellung des Strahls, Fokussierungslinse, Goniometer, Hochdrucklichtstreu-Zelle, Temperatur- und Drucküberwachungssteuerung, Strahlfänger, Monomode-Lichtwellenleiter, Computer mit Autokorrelatorkarte (siehe Text) und Schrittmotorsteuerung.

Der optische Tisch (3 m × 1,5 m, Melles Griot), ist auf aktiven Luftdruckschwingungsdämpfern gelagert, um Gebäudeschwankungen und andere Vibrationen vom Meßaufbau fernzuhalten.

Das vom Laserkopf emittierte Laserlicht (ca. 99 % vertikal polarisiert) wurde durch einen Strahlteilerwürfel (Linos Photonics, Göttingen, Deutschland, Teilverhältnis 50:50) mit der Kantenlänge 10 mm×10 mm in zwei Strahlen geteilt. Diese Anordnung der Komponenten erlaubte es, einen weiteren Meßaufbau separat vom ersten zu betreiben. Der für die Experimente dieser Arbeit abgezwigte Strahl wurde über eine optische Treppe, bestehend aus zwei reflexionsvergüteten Spiegeln (Linos Photonics, Göttingen Deutschland), auf Zellohenniveau gebracht. Über eine bikonkave, achromate Linse mit einer Brennweite von $f = 250$ mm wurde der Strahl durch die Primärstrahlbohrung, vgl. Abbildung 5.3 und auf Seite 66, in die Zelle geleitet und nach dem Zellodurchgang durch einen in den Strahlengang gebrachten Strahlfänger abgeblockt. Die Linse befand sich auf einem verschiebbarem Reiter, der auf einem Doppelzwillingschienensystem montiert war.

Das in der Zelle gestreute Laserlicht gelangt durch ein Quarzfenster aus isotropen Quarzglas (Fa. Hellma, Müllheim, Deutschland) und durch Bohrungen im Stahlmantel nach außen und wird über eine Linse in einen Lichtwellenleiter (Fa. Spindler&Hoyer, Deutschland, Monomode, auf $\lambda = 532$ nm angepaßt) fokussiert. Das weitergeleitete Licht erreicht schließlich einen Einzelphotonendetektor (SO-SIPD, ALV, Langen, Deutschland), der die in elektrische Impulse umgesetzten Lichtsignale als TTL-kompatiblen Datenstrom in die Korrelatorkarte (ALV 5000, ALV, Langen, Deutschland) einspeist. Das Steuerprogramm (ALV 5000Win) des Meßrechners steuerte über die serielle Schnittstelle den Schrittmotor des Goniometerantriebs an. Die Hochdrucklichtstreuizelle ruhte während der Messungen auf einer neu entwickelten Halterung auf dem Goniometer: höhen-verstellbare Kugelnzapfen mit Kontermutter, die in die Aufnahmebohrungen der Zellounterseite eingepaßt worden sind.

Die neue Zellohalterung, welche in der feinmechanischen Werkstatt des MPI-P Mainz gebaut wurde, ermöglichte es im Gegensatz zu der von Berger [1] beschriebenen Halterung die Zelle nach Abnahme von der Halterung wieder in den Strahl zu positionieren ohne die Justage erneut vornehmen zu müssen.

Die neue Halterung erlaubt folgende Justagemöglichkeiten:

- x/y/z/ -Justage (Höhe zum Strahl),
- z-Rotation,
- z-Verkipfung in der x/y -Ebene.

Die Zapfen waren in ein Unterteil aus massiven Aluminium hineingeschraubt, das auf dem Goniometer befestigt war. Ein Motor mit einem an einer Welle angebrachten Magneten erlaubt das Rühren des Zellinhaltes unter Druck (Homogenisierung der Komponenten). Die Möglichkeit unter Druck zu Rühren war mit der von Berger benutzten Halterung nicht möglich gewesen. Sämtliche Aluminiumdrehteile wurden schwarz eloxiert, die Messingteile brüniert, um gefährliche Reflexionen zu vermeiden.

5.2 Korrelator

Die Datenerfassung der Lichtstreuexperimente erfolgte durch einen multi- τ -Echtzeit-Korrelator des Typs ALV5000/E/Win der Fa. ALV, Langen, Deutschland. Aus den Impulsen, die der Detektor (ALV-SO-SIPD) liefert, vgl. Abbildung 5.1, werden im Korrelator simultan die gemittelten Intensitäten und die Intensitätsautokorrelationsfunktion berechnet und auf der Festplatte als Datensatz gespeichert. Die Besonderheit des ALV-SO-SIPD ist gekennzeichnet durch die „Pseudo-Kreuzkorrelation“ [2]. Dabei wird das über den Lichtwellenleiter gelieferte Licht in zwei unabhängige Wege gleicher Intensität getrennt. Durch die Verwendung von je einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) pro Weg ergeben sich zwei getrennt arbeitende Signalwege. Die nachfolgenden, vollständig voneinander entkoppelten Vorverstärker erzeugen zunächst zwei unabhängige Datenströme, die dann miteinander im Korrelator kreuz-korreliert werden. Der Vorteil dieser Technik liegt in der Reduzierung von Totzeiteffekten und der Eliminierung des Nachpulsens (engl.: afterpulsing), was bei SEV's sonst auftritt und bei kleinen Korrelationszeiten das Ergebnis verfälscht. Ein Photon wird also erst dann als Impuls im Korrelator gezählt, wenn beide Detektoren dieses auch detektiert haben. Der Korrelator selbst funktioniert nach folgendem Prinzip:

- Innerhalb einer Abtastzeit t (sampling time) werden die Photonen als Impulse gezählt.
- Die Anzahl $n_i^{(0)}$ der vor der Zeit $t_i^{(0)} = i \cdot \tau$ gezählten Impulse wird im i -ten Korrelatorkanal gespeichert.
- Aus der aktuellen Zahl der gezählten Photonen und der gespeicherten Zahl wird das Produkt gebildet:

$$p_{ij} = n_i^{(0)} \cdot n_j^{(0)} \quad (5.1)$$

i ist dabei der gerade verwendete Korrelatorkanal, j gibt die Nummer des aktuellen Produkts im i -ten Korrelatorkanal an. Die Produkte werden anschließend aufsummiert:

$$\sum_{j=1}^{\infty} p_{ij} \quad (5.2)$$

Für die experimentellen Arbeiten wurde ein multi- τ -Korrelator eingesetzt, der 288 Kanäle verwendet, die in 35 Blöcken aufgeteilt sind und deren Abtastzeit logarithmisch ansteigt. Diese Technik erlaubt es, einen experimentellen Zeitbereich von $200 \cdot 10^{-9}$ s bis theoretisch 2^{35} s zu überdecken. Als Meßgrößen wurden die Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(t)$, die gemittelte Zählrate und die Spur der Zählrate erhalten und als Datei gespeichert.

5.3 Hochdruckanlage

Die Füllung der Zelle mit CO_2 wurde mit einer HPLC-Pumpe (Typ1580, Fa. JASCO, Groß-Umstadt, Deutschland) durchgeführt, deren Kühlkopf an einen Laborumlaufkryostaten (Julabo) angeschlossen war. Die HPLC-Pumpe, mit einer maximalen Förderleistung von 10 ml/min und einem maximal erreichbarem Enddruck von 500 bar, befand sich auf einer stabilen Aluminium Plattform die ca. 20 cm über dem Tisch hing. Dadurch konnte ebenfalls eine Schwingungsübertragung auf den optischen Tisch verhindert werden.

Über eine Hochdruckkapillare ($\varnothing=6$ mm, Swagelok™, USA) und ein Absperrventil (Autoclave-Engineers™, USA) gelangte das von einer in einem Flaschenschrank untergebrachten CO_2 -Druckflasche (Inhalt: 60 kg, Reinheit 4.5, Linde AG, Deutschland) gelieferte CO_2 in die Pumpe, wurde komprimiert, und über ein weiteres Absperrventil (Autoclave-Engineers) der Zelle zugeführt. Die Druck- und Temperaturüberwachung

sowie die Regelung der Zellheizung der Hochdruckzelle erfolgte über eine im Elektroniklabor des MPI-P Mainz entwickelte Steuerung.

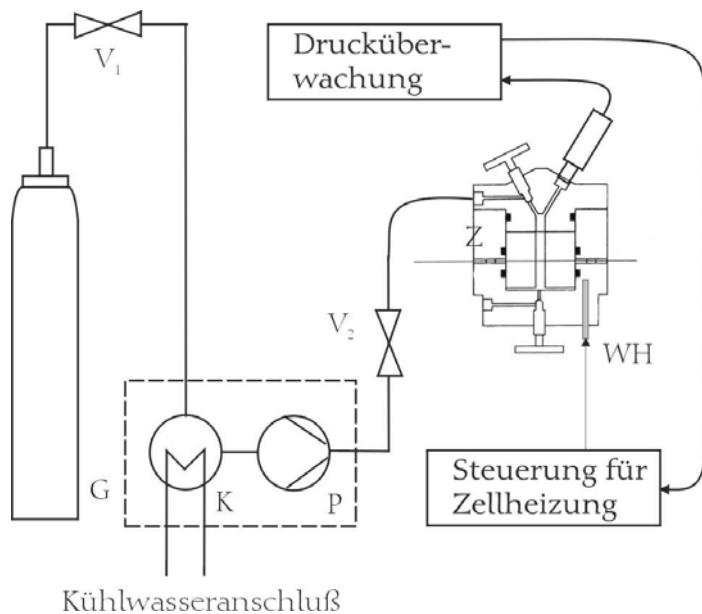


Abbildung 5.2:

Hochdruckanlage zur Befüllung der Hochdrucklichtstreuzele. G: CO₂-Gasflasche mit Steigrohr, V1: Absperrventil vor Pumpe, K: Kühlkopf, P: Pumpenkopf der HPLC-Pumpe, V2: Absperrventil vor Lichtstreuzele, Z: Hochdrucklichtstreuzele [1]; WH: Widerstandsheiz-elemente

Das Steuergerät ermöglichte über ein Hochdruck PT100 Widerstandsthermometer (Fa. PTG, Frankfurt, Deutschland) und über ein Mantelinnenwiderstandsthermometer die präzise Regelung der Temperatur mit einer Genauigkeit von $\Delta T \pm 0,2$ K.

5.3.1 Hochdruck-Lichtstreuzele

Die Hochdruck-Lichtstreuzele, die im Rahmen der Doktorarbeit von Berger [1] am MPI-P Mainz entwickelt und von der Firma PTG (Pressure Technology GmbH, Frankfurt, Deutschland) gebaut worden ist, besteht aus einem zylindrischen Stahlkörper (Material: Stahl, Sorte: 1.4980) in dem sich das runde, polierte Fenster aus isotropen Quarzglas (Fused-Quartz, Fa. Hellma, Müllheim, Deutschland) mit einer als Probenkammer dienenden axialen zentrischen Bohrung von 15 mm Durchmesser befindet. Das zur Verfügung stehende Probenvolumen errechnet sich damit aus einer Fensterhöhe von 60 mm zu 10,35 ml und wird durch Zugabe eines teflonbeschichteten Magnetrührstäbchens (Länge: 10 mm) auf ein Volumen von 9,35 ml reduziert.

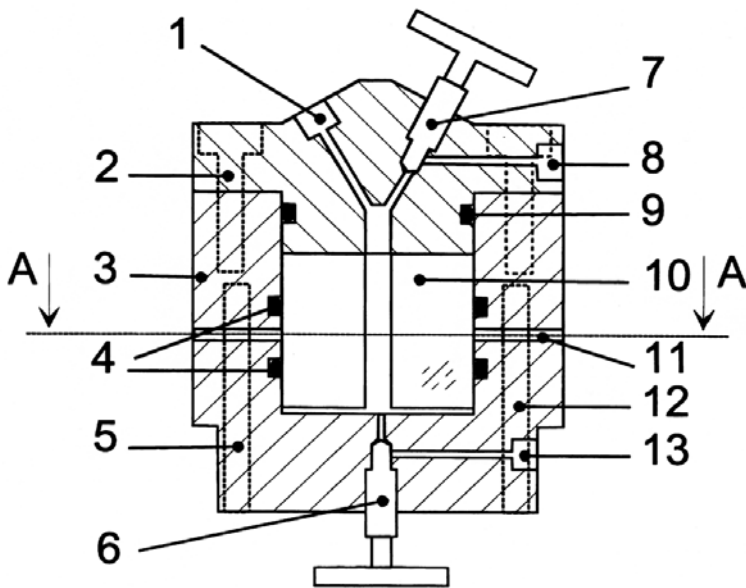


Abbildung 5.3:

Querschnitt durch die Hochdrucklichtstreuzeile nach Berger [3]:

- 1: G $\frac{1}{4}$ "-Anschluß für Manometer;
 2: Schrauben; 3: Edelstahlmantel;
 4: O-Ringdichtung; 5: Heizpatrone;
 6: Auslaßventil; 7: Einlaßventil;
 8: Einlaß; 9: O-Ringdichtung;
 10: Quarzfenster; 11: Bohrungen für
 Primärstrahl und Streulicht;
 12: Heizpatrone; 13: Auslaß

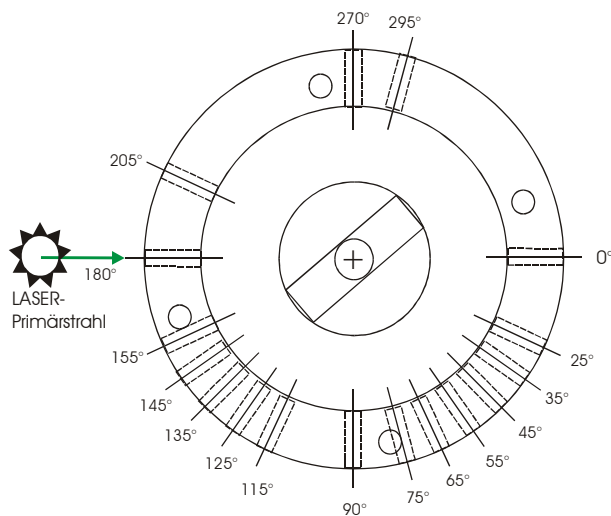


Abbildung 5.4:

Draufsicht auf die Zelle in A-A Schnittebene, vgl. mit Abbildung (5.3), mit Winkelangabe der Bohrungen für das Streulicht. Der Pfeil von links kennzeichnet die Richtung des Primärstrahls.

Das Quarzrundfenster wird mit O-Ringen 59,99 × 2,62 mm (Viton™, Parker, USA) gegen den Stahlmantel gedichtet. Zur Drucküberwachung dient ein einschraubbarer Drucksensor (Fa. PTG, Frankfurt, Deutschland).

5.3.2 Zelljustage

Eine möglichst genaue Justage der Hochdruck-Lichtstreuzeile ist sehr wichtig, insbesondere für die statische Lichtstreuung. Sämtliche Linsen und Spiegel im Experiment

wurden über den Rückreflex der Komponenten justiert, um einen optischen Versatz zu verhindern. Der einfallende Laserstrahl wurde mit Hilfe von verschiebbaren Blenden (Lochdurchmesser: 0,5 mm) parallel zur Oberfläche des optischen Tisches geführt, da dieser bei der Justage die optische Referenz darstellt. Um die Zelle auf der Präzisionshalterung des Goniometers zu positionieren, wurde zunächst mit Hilfe der x/y-Verschiebung, der z-Drehachse und der z-Höhenverschiebung auf einen störungsfreien Strahldurchgang zwischen den Bohrungen 0° (Strahlaustrittsbohrung) und 180° (Strahleintrittsbohrung), vgl. Abbildung 5.4 justiert.

Damit das Streuzentrum zentrisch in der Drehachse des Goniometers lag, wurde ein Teil des Laserlichtes ausgekoppelt, mit Neutralglasfilter (Fa. Schott, Mainz, Deutschland) abgeschwächt. Der Lichtwellenleiter wurde vom Detektor demontiert und durch dieses Ende der abgeschwächte 2. Strahl eingekoppelt. Die Optik auf dem Goniometerarm fokussierte den Strahl auf die Zelle. Der Goniometerarm wurde anschließend mit Hilfe des ALV-5000 Programms auf die 90° Position gefahren und die Zelle nun mit Hilfe der x-Verschiebung auf Strahldurchgang zwischen 90° und 270° justiert. Somit konnte sichergestellt werden, daß sich der optische Kreuzungspunkt der beiden Laserstrahlen im axialen Drehzentrum der Lichtstreu zelle befand und damit auch die Probe im Drehzentrum des Aufbaus positioniert war. Auf die in Lichtstreuapparaturen übliche Polarisator-Analysator Anordnung konnte verzichtet werden, da keine nennenswerten anisotropen Streuanteile auffielen, die nach Gl. (4.11) und Gl. (4.12) einen Anteil im Streulicht verursachen (Annahme von kugelförmigen Mizellen). Weiterhin ist das Laserlicht bereits zu 99 % vertikal polarisiert. Da für die weitere Auswertung das Rayleigh-Verhältnis $\mathfrak{R}(\Theta)$, vgl. Kapitel (4.8), benötigt wird, wurde die Anlage mit einem geeigneten Standard kalibriert, um Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Literaturdaten zu ermöglichen.

5.4 Kalibriermessungen mit Toluol

Ziel der Kalibrierung ist die Erstellung einer Korrektur für die durch apparative Einflüsse veränderten Meßwerte. Wie bereits in Kap. (4.8) beschrieben, ist bei der isotropen Streuung von gereinigtem Toluol keine Winkelabhängigkeit der Intensität zu erwarten. Deshalb wurde mehrfach über Spritzen-Membranfilter (Millipore FGS, 200 nm) gereinigtes Toluol verwendet. Das Toluol wurde mit einer Spritze aus der Zelle abgezogen und über einen Spritzen-Membranfilter wieder zurückgeführt.

Damit eventuell noch vorhandene Staubpartikel sedimentieren, wurde die justierte und vorbereitete Anlage mehrere Tage stehengelassen und danach gemessen. Ab einer gewissen Größe sedimentieren Teilchen aber nicht mehr. Insofern können nur Partikel bis zu einer unteren Grenze entfernt werden. Die in Abbildung 5.5: gezeigte Spur der Zählrate zeigt aber keine Verunreinigungen durch Partikel, diese würden sich durch extreme Spitzen (Maxima) bemerkbar machen.

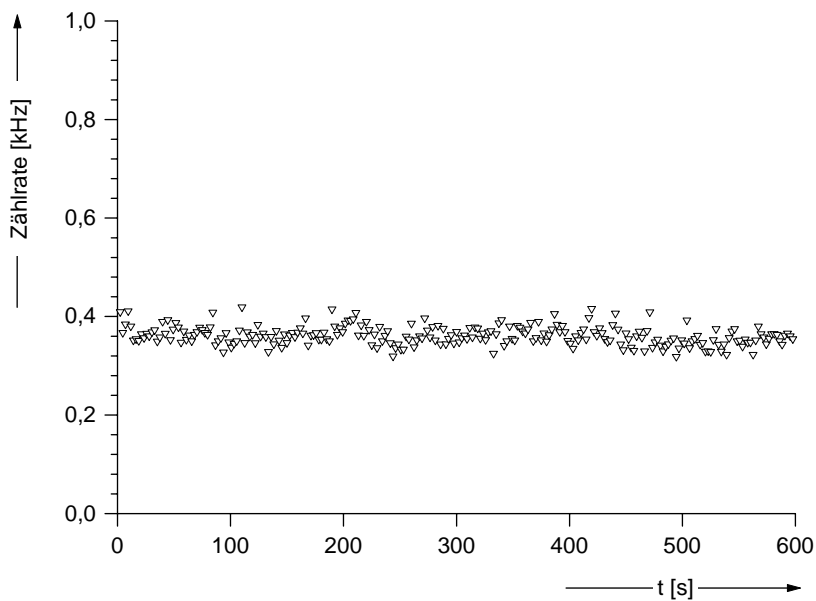


Abbildung 5.5:
Exemplarische Darstellung der Zählrate eines Streuexperiments von Toluol unter einem Streuwinkel $\Theta = 35^\circ$ bei 294 K zur Überprüfung auf Staubfreiheit, gemessen nach einer Wartezeit von 3 Tagen.

Um die unterschiedlichen Streuvolumina zu berücksichtigen, müssen die gestreuten Intensitäten noch mit $\sin(\Theta)$ korrigiert werden, da das Streuvolumen bei $\Theta = 90^\circ$ kleiner ist als das Streuvolumen zum Beispiel bei kleineren Winkeln, vgl. Abbildung 5.6.

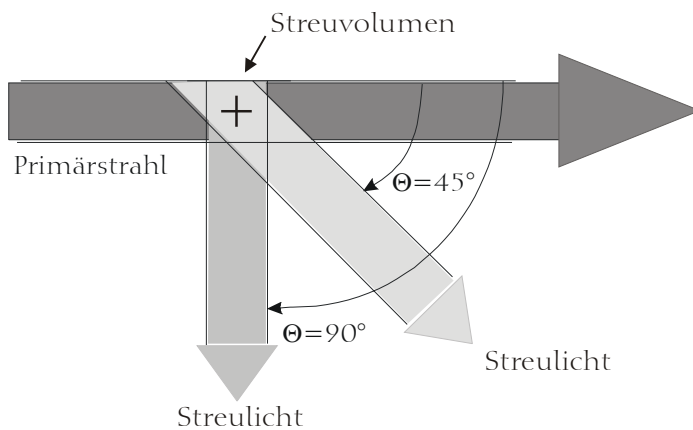


Abbildung 5.6:

Änderung des Streuvolumens durch Variation des Betrachtungswinkels: Das bei einem Streuwinkel von $\Theta = 45^\circ$ vergrößerte Streuvolumen (hellgrau schattierter Bereich) erzeugt eine höhere Intensität, als bei $\Theta = 90^\circ$ (mittelgrau schattierter Bereich). Der Fehler wird durch die Streuvolumenkorrektur berichtigt, das Kreuz + markiert das Streuzentrum.

Im Experiment zeigte sich eine Winkelabhängigkeit der Streuintensität, die sich durch eine Streuvolumenkorrektur nicht beseitigen ließ. Als Fehlerquelle kommt die Meßungenauigkeit in Betracht, da die Aufzeichnung der Zählraten in Abbildung 5.5: keine Hinweise auf eine Störung durch Staubpartikel ergab. Unter einem Streuwinkel von 90° wurde eine Übereinstimmung der Streuvolumen-korrigierten Intensität mit dem experimentellen Wert gefunden. Deshalb wurden zunächst die Intensitäten auf diesen Wert normiert. Der Wert für das Rayleigh-Verhältnis von Toluol ist aus der Literatur bekannt, deshalb wurden die korrigierten Intensitäten auf diesen Wert normiert. Für das tatsächliche Rayleighverhältnis einer Probe ergeben sich die Korrekturen [3,4]:

$$\mathfrak{R}(\Theta) = \frac{I_{\text{Probe}}(\Theta)}{I_{\text{Toluol}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Toluol}}^2} \cdot \mathfrak{R}_{\text{vu(Toluol)}} \cdot \sin(\Theta) \quad (5.3)$$

Dabei bedeuten die Größen im einzelnen: $\mathfrak{R}(\Theta)$: Rayleighverhältnis der Probe; $I(\Theta)$: Intensität der Probe; I_{Toluol} : Intensität von Toluol; $\mathfrak{R}_{\text{vu(Toluol)}}$: Rayleighverhältnis von Toluol; n_{Toluol} : Brechungsindex von Toluol; n_{Probe} : Brechungsindex der Probe; Θ : Streuwinkel. Die gemessenen Streuintensitäten sind zusammen den $\sin\Theta$ -korrigierten Werten in Abbildung 5.7 dargestellt.

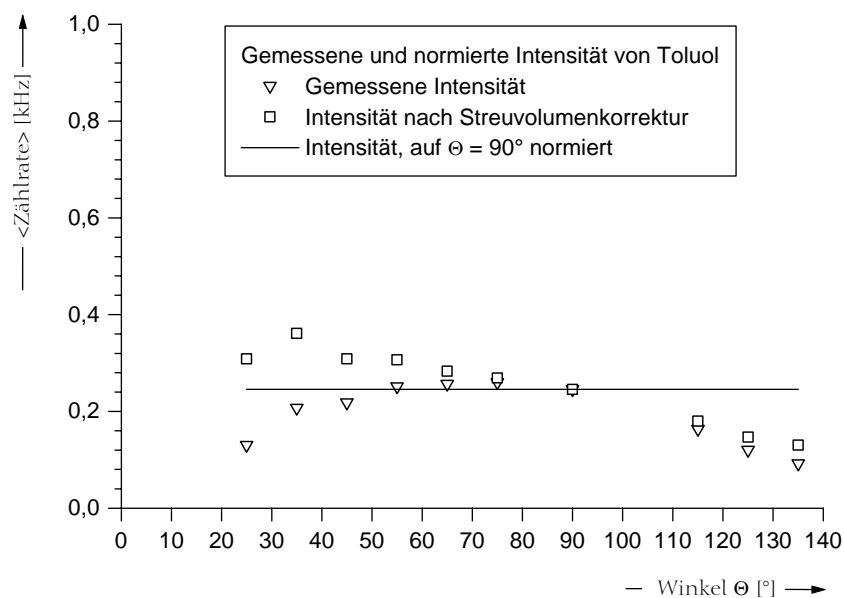


Abbildung 5.7: Gemessene Streuintensitäten (gemittelte Zählraten) von Toluol (∇) und die mit $\sin\Theta$ -korrigierten Intensitäten (\square). Beide Werte sind bei $\Theta = 90^\circ$ identisch.

Ob der Winkelabhängigkeit der Streuintensitäten des Toluols mußte ein Korrekturfaktor $F_1(\Theta)$ eingeführt werden, der die gemessene Streuintensität unter einem Winkel Θ auf die experimentelle Intensität von Toluol bei $\Theta = 90^\circ$ normiert. Dadurch wurden Anlage- und justagebedingte Fehler korrigiert. Die Korrekturformel erweitert sich dadurch zur endgültigen Gleichung:

$$\mathfrak{I}(\Theta) = \frac{I_{\text{Probe}}(\Theta)}{I(\Theta)_{\text{Toluol}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Toluol}}^2} \cdot \mathfrak{R}_{\text{vu(Toluol)}} \cdot F_1(\Theta) \cdot \sin(\Theta) \quad (5.4)$$

Der Faktor $F_1(\Theta)$ in Gl. (5.4) und Tabelle 5.1 korrigiert die immer noch vorhandene Winkelabhängigkeit, vgl. Abbildung 5.7. Der Brechungsindex n_{Toluol} wurde bereits in Kap. (4.9) berechnet. Für $\mathfrak{R}_{\text{vu(Toluol)}}$ wurde ein Wert von $27,499 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ eingesetzt, vgl. Kap. (4.10).

Tabelle 5.1: Gemessene Streuintensitäten und Korrekturfaktoren von Toluol als Standard: Faktor F_1 aus Gl. (5.4) normiert den Wert der gemessenen Streuintensität bezüglich des Winkels auf 0,24554.

Winkel Θ [°]	Intensität Toluol gemessen	Intensität nach sin- Θ -korrektur	$F_1(\Theta)$
25	0,30858	0,13041	1,88281
35	0,36113	0,20714	1,18541
45	0,30841	0,21808	1,12592
55	0,3067	0,25123	0,97734
65	0,28315	0,25662	0,95682
75	0,26905	0,25988	0,94481
90	0,24554	0,24554	1
115	0,18025	0,16336	1,50304
125	0,14678	0,12024	2,04217
135	0,13038	0,09219	2,66334

Da in den Auswertungen zum Teil auch der Kontrast der Autokorrelationsfunktion, vgl. Kap. (4.4), benötigt wird, wird mit Hilfe eines geeigneten Polymerstandards ermittelt, wie hoch der anlagenbedingte Kontrast ist. Dieser liegt bei vollständig korrelierten Prozessen theoretisch bei $g^{(2)}(t=0)-1=1,0$. In der Praxis ist der Wert etwas niedriger, deshalb kann der Kontrast des Polymerstandards zur Kalibrierung herangezogen werden. Dies geschieht im folgenden Kapitel.

5.5 Kalibriermessungen mit einem Polymerstandard

5.5.1 Experiment

Zur Kalibrierung des Kontrastes, vgl. auch Kap. (4.4), wurde ein in Wasser dispergierter Polystyrolstandard (PS) (Nanosphere™, DukeScientific Corp., Palo Alto, California, USA, $\varnothing = 81 \text{ nm} \pm 2,7 \text{ nm}$) mit einer Konzentration von $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in entionisiertem Wasser (milli-Q-System™, USA) bei Raumtemperatur gemessen und der Kontrast (Achsenabschnitt der Autokorrelationsfunktionen) unter verschiedenen Winkeln bestimmt.

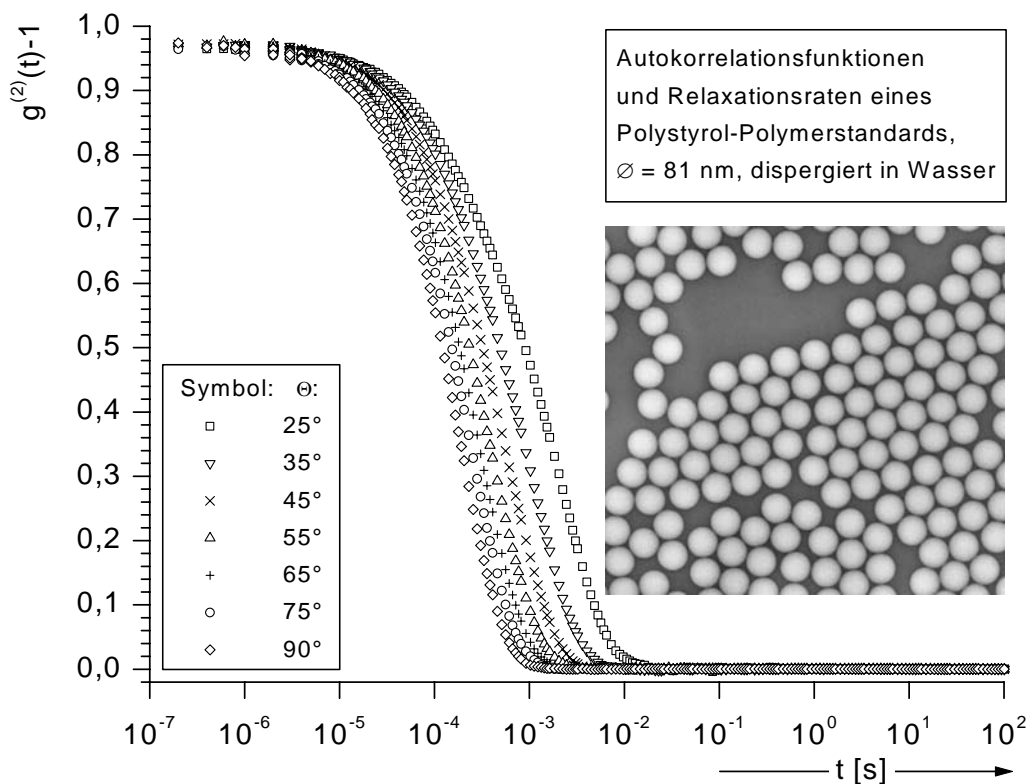


Abbildung 5.8 Gemessene Autokorrelationsfunktionen eines in Wasser dispergierten Polystyrolstandards (PS) bei Raumtemperatur. Der Durchmesser der Latice beträgt 81 nm . Kleines Bild: Exemplarische TEM-Aufnahme eines Nanosphere™-Polystyrol-Standards, Quelle: Duke-Scientific Corp., Palo Alt, California, USA. Der Durchmesser der Polymerkugeln beträgt 400 nm .

Tabelle 5.2 Gemessener Kontrast eines in Wasser dispergierten Polystyrolstandards (PS mittels DLS. Der Durchmesser der Latice beträgt 81 nm (NanosphereTM-Polystyrol-Standards, Quelle: Duke-Scientific Corp., Palo Alt, California, USA.).

Winkel: [°]	Kontrast:
25	0,965
35	0,968
45	0,972
55	0,972
65	0,970
75	0,967
90	0,970

5.5.2 Diskussion

Da sich die Werte des Kontrastes in Tabelle 5.2 erst in der zweiten Nachkommastelle ändern, wurde der Kontrast des Polymerstandards über alle Winkel gemittelt und beträgt 0,969. Die Abweichung vom theoretisch erwarteten Wert eins ist mit ca. 3 % gering. Wird die Autokorrelationsfunktion (AKF) durch 0,969 geteilt, ergibt das eine auf den PS-Standard normierte AKF:

$$\frac{g^{(2)}(t)-1}{0,969} = g_N^{(2)}(t)-1 \quad (5.5)$$

In Gl. (5.5) bedeutet $g^{(2)}(t)-1$ die unnormierte Autokorrelationsfunktion und $g_N^{(2)}(t)-1$ die auf den Kontrast des Polystyrolstandards normierte Autokorrelationsfunktion. Durch Normierung der AKF wird der Kontrast ebenfalls auf den Polystyrolstandard normiert.

5.6 DLS-Messungen an den Systemen PDMS (83)/ CO_{2,sc} und PDMS (108)/CO_{2,sc}

Die neu aufgebaute Anlage wurde mit Hilfe bekannter Proben auf Funktionalität überprüft. Zu diesem Zweck wurden die von Berger synthetisierten Polydimethylsiloxane (PDMS) verschiedener Molekulargewichte mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) in überkritischem Kohlendioxid, CO_{2,sc}, untersucht und die hydrodynamischen Radien anhand eines Skalierungsgesetztes überprüft [1]. Es wurden an zwei Polydimethylsiloxan-Proben mit bekannten unterschiedlichen Molekulargewichten die hydrodynamischen Radien R_h in CO_{2,sc} bei verschiedenen Drücken mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) isothermal bestimmt.

5.6.1 Experiment

Für eine Vergleichbarkeit mit Literaturwerten von Berger [1] wurden jeweils 10 mg des Polydimethylsiloxans PDMS (83) bzw. PDMS (108) eingewogen, in die Lichtstreu zelle vorgelegt und diese verschlossen. Nach Füllung mit CO₂ unter Flaschendruck (ca. 5 MPa) wurde die Temperatur auf 338 K eingestellt und mit Hilfe der HPLC-Pumpe, siehe Kap. (5) bis zum gewünschten Enddruck eingepumpt. Nach 10 min. rühren wurde die Zelle eine Stunde zum äquilibrieren stehen gelassen und danach die Autokorrelationsfunktionen winkelabhängig gemessen und eine Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW) gemäß Gl. (4.68) angepaßt. Die weitere Auswertung erfolgte nach dem in Kap. (4.6) beschriebenen Verfahren. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung Gl. (4.67) wurden aus den Diffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius R_h der Polymere für den jeweils gegebenen Druck berechnet [5].

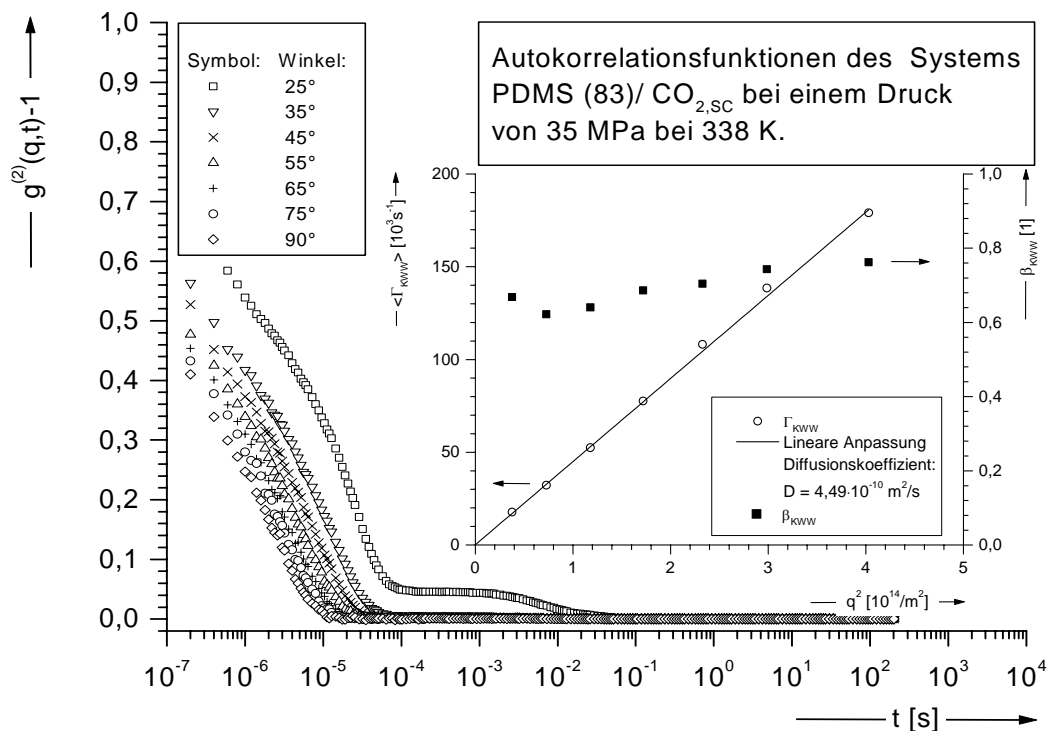


Abbildung 5.9: Autokorrelationsfunktionen des Systems PDMS(83)/CO_{2,SC} bei einem Druck von 35 MPa und einer Temperatur von 338 K. Kleines Diagramm, linke Ordinate: Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ (O) aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q , die eingezeichnete Ursprungsgerade entspricht dem Diffusionskoeffizienten D (—) des Polymers und beträgt ca. $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Rechte Ordinate: Breitenparameter β_{KWW} (■) des Systems.

Die Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 5.9 des Systems PDMS (83)/CO_{2,SC} sind, mit Ausnahme der Funktion bei $\Theta = 25^\circ$, monomodal. Die Zeitfunktion des Korrelators ist zu kürzeren Zeiten hin begrenzt.

Der zusätzliche Relaxationsprozeß (Plateau) in Abbildung 5.9 bei einem Streuwinkel von $\Theta = 25^\circ$ läßt auf anfängliches Ungleichgewicht, z. B. durch nicht vollständig gelöstes Polymer, schließen. Das Plateau fehlt bei ca. 10^{-8} s im Vergleich zu Messungen mit einem PS-Standard in Kap. (5.5), Abbildung (5.8). Die Messungen sind vollständig auswertbar, da die Wendepunkte der Autokorrelationsfunktionen und damit die Korrelationszeiten im meßbaren Zeitbereich lagen. Da beim PDMS (108) der Effekt nur schwach ausgeprägt war, wurde anschließend das Polydimethylsiloxan PDMS (108) in einem Druckbereich zwischen 30 MPa und 35 MPa gemessen. Sein höheres Molekulargewicht sollte einen wesentlich deutlicheren Effekt bewirken.

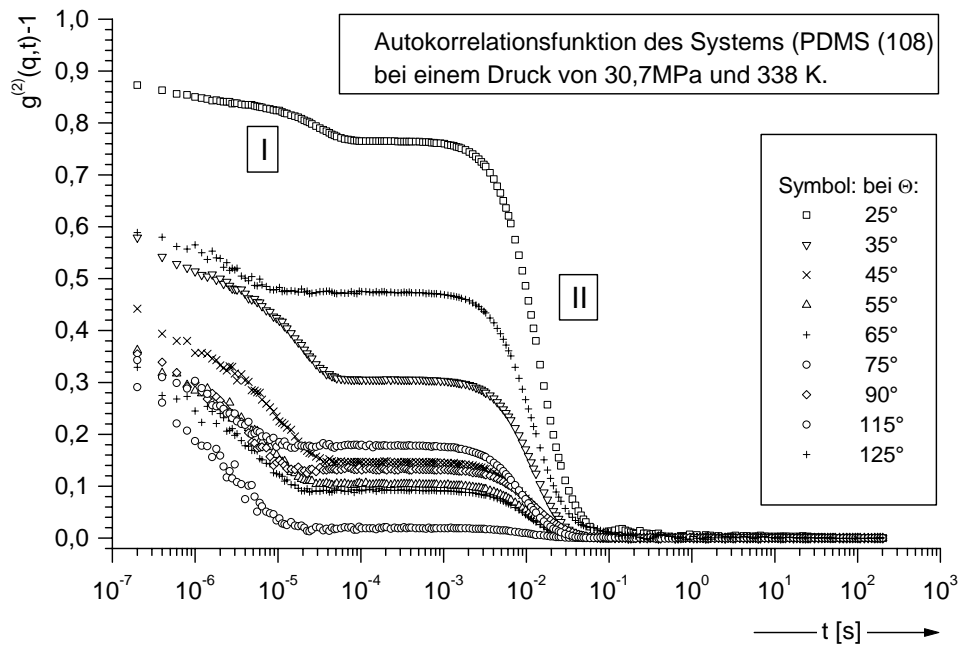


Abbildung 5.10 Autokorrelationsfunktionen des Systems PDMS (108)/ $\text{CO}_{2,sc}$ bei einem Druck von 30 MPa und 338 K. Der bimodale Verlauf ist deutlich zu erkennen, es liegen zwei Relaxationsprozesse (I,II) vor.

Die bei einem Druck von 30,7 MPa gemessenen Autokorrelationsfunktionen des Systems PDMS (108)/ $\text{CO}_{2,sc}$ sind in Abbildung 5.10 abgebildet. Deutlich zu erkennen ist der bimodale Verlauf der Autokorrelationsfunktionen bei allen Streuwinkeln, was mit zwei verschiedenen Relaxationsprozessen (I,II) gleichzusetzen ist.

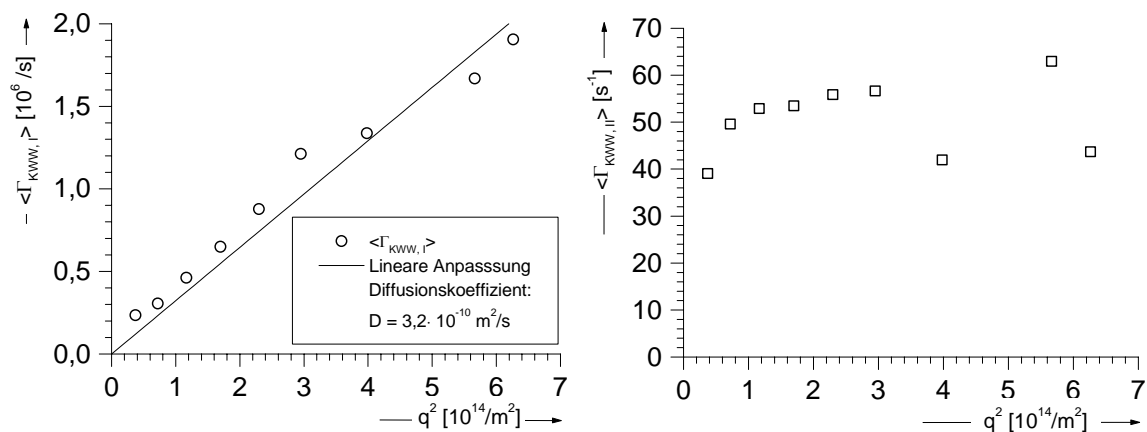


Abbildung 5.11 Linkes Diagramm: I. Relaxationsprozess aus Abbildung 11.2 aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors. Die eingezeichnete Ursprungsgerade entspricht einem Diffusionskoeffizienten von $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Rechtes Diagramm: Durch die Daten des II. Relaxationsprozesses kann keine Ursprungsgerade gelegt werden, es ist kein kollektiver Diffusionskoeffizient im Sinn von Stokes-Einstein, Gl. (4.67).

Die Auswertung der jeweiligen Relaxationsprozesse gemäß dem in Kap. (4.6) beschriebenen Verfahren ergab für den I. Relaxationsprozeß einen Diffusionskoeffizienten von $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, vgl. Abbildung 5.11. Durch die Daten des II. Relaxationsprozesses kann keine Ursprungsgerade gelegt, ein kollektiver Diffusionskoeffizient somit nicht ermittelt werden. Es könnte sich hierbei um die Ausbildung größerer Aggregate handeln, wie sie in der Nähe zum Ausflockungspunkt auftreten. Erwartungsgemäß sollten daher die Amplituden des II. Relaxationsprozesses mit steigendem Druck abnehmen, da die Löslichkeit steigt. Daher wurden die Autokorrelationsfunktionen bei verschiedenen Drücken unter einem bestimmten Streuwinkel aufgetragen.

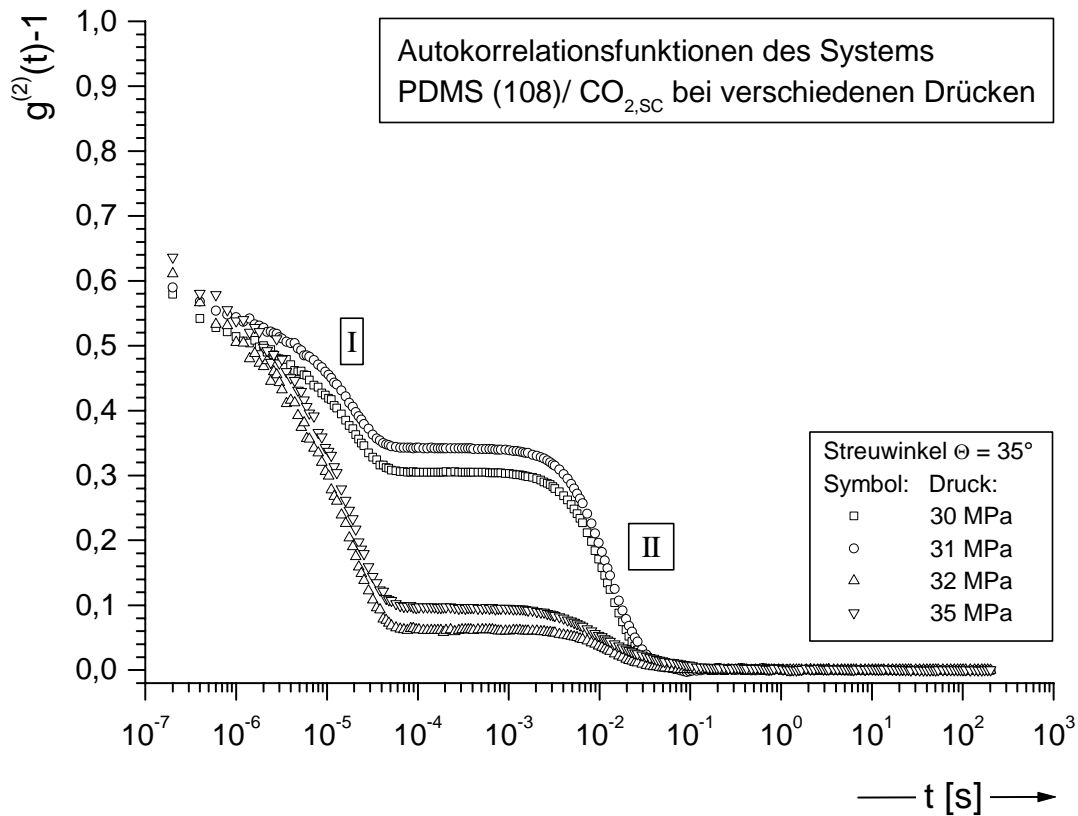


Abbildung 5.12 Autokorrelationsfunktionen des Systems PDMS (108)/ CO_{2,SC} bei verschiedenen Drücken. Ab einem Druck von 32 MPa ist die Abnahme der Amplitude des II. Relaxationsprozesses zu erkennen.

Die gezeigten Funktionen weisen ab 32 MPa eine Verringerung der Amplitude bei steigendem Druck aus, vgl. Abbildung 5.12.

Tabelle 5.3 Hydrodynamische Radien R_h der Systeme PDMS(83)/CO_{2,sc} und PDMS(108)/CO_{2,sc} bei verschiedenen Drücken und 338 K und Vergleich mit den aus den Molekulargewichten nach Gl. (5.5) berechneten Werten [1] am Θ -Zustand.

Polymer	Druck [10 ⁶ Pa]	D _{gemessen} [10 ⁻¹⁰ m ² ·s ⁻¹]	R _{h, gemessen} [10 ⁻⁹ m]	R _{h, Θ, berechnet} [10 ⁻⁹ m]
PDMS (83)	35	4,53	6,4	6,28
PDMS (83)	40	4,19	6,5	6,28
PDMS (108)	30,7	3,58	9,5	7,17
PDMS (108)	31,4	3,22	9,6	7,17
PDMS (108)	32	3,76	7,3	7,17
PDMS (108)	35	3,93	8,0	7,17

5.6.2 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen für den I. Relaxationsprozeß eine Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Werten für die hydrodynamischen Radien R_h und den aus den Molekulargewichten M_w mittels Skalierungsgesetz für Homopolymere berechneten Werten für R_h [6]:

$$R_{h,\Theta} = 0,0218 \sqrt{M_w} \quad (5.6)$$

Leichte Abweichungen kommen durch Meßfehler und durch den Druck zustande, da die berechneten R_h -Werte streng genommen nur für den Θ -Zustand gelten. Nach Berger existiert zwar kein Knäuel-Globul-Übergang für das in diesem Druckbereich gemessenen System, Änderungen für R_h sind aber möglich, wie Tabelle 5.3 veranschaulicht [7]. Die Änderung der hydrodynamischen Radien wird mit unterschiedlich großen Wechselwirkungskräften der Polymersegmente mit dem Lösemittel CO_{2,sc} bei unterschiedlichen Drücken erklärt. Die Abweichungen der hydrodynamischen Radien vom Θ -Zustand sind deshalb mitunter sehr groß. Der Breitenparameter β_{KWW} in Abbildung 5.9 liegt zwischen ca. $0,6 < \beta_{KWW} < 0,8$ und weist auf die Polydispersität der Probe hin. Der verminderte Kontrast der Messungen ist auf das begrenzte Zeitfenster des Korrelators zurückzuführen, das bei ca. 10^{-7} s liegt. Nach Messungen von Berger liefert ein PDMS mit einem Molekulargewicht von 113,8 kg/mol bei einem CO_{2,sc}-Druck von 40,3 MPa und einer Temperatur von 316 K einen

hydrodynamischen Radius von 8,1 nm [1]. Die Proben PDMS (83) und PDMS (108) liefern Werte für R_{hr} , die in der erwarteten Größenordnung liegen.

Die zusätzlich auftretenden Relaxationsprozesse in Abbildung 5.10 bzw. Abbildung 5.12 können durch die Existenz von größeren Aggregaten erklärt werden, die bei tieferen Drücken aufgrund der geringeren Löslichkeit des Polymers in $CO_{2,SC}$ auftreten. Durch Druckerhöhung verschwinden diese Prozesse zunehmend, dies wird mit der verbesserten Löslichkeit des Polydimethylsiloxans im überkritischen CO_2 erklärt.

Das Ziel, eine für DLS-Messungen unter Hochdruckbedingungen geeignete Anlage aufzubauen ist somit erreicht worden. Die Funktionalität der Anlage ist aufgrund der Ergebnisse für Untersuchungen von gelösten Polymeren und Mizellen mittels dynamischer Lichtstreuung in überkritischem $CO_{2,SC}$ gezeigt.

5.7 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Proben für die Messungen der Diblockcopolymeren war für die im folgenden aufgelisteten Systeme gleich, deshalb soll sie an dieser Stelle beschrieben werden. Änderungen hierzu sind in den jeweiligen Kapiteln zusätzlich aufgeführt. Für die DLS-Experimente wurden die Substanzen gemäß Tabelle 5.4, und Tabelle 5.6 in die Hochdrucklichtstreuzele vorgelegt.

Tabelle 5.4 Einwaage und Konzentrationen der verwendeten Substanzen für das System PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/ $CO_{2,SC}$.

	PS-b-PDMS (9/27)	Styrol (Monomer)	4-Methoxyphenol (Stabilisator)
m[10^{-3} g]	19,4	17,4	1,0
Gew. %	0,23	0,19	0,01
c [mol·L ⁻¹]	$57,63 \cdot 10^{-6}$	$167,3 \cdot 10^{-6}$	$8,06 \cdot 10^{-6}$
c [g·L ⁻¹]	2,07	1,86	0,10

Tabelle 5.5 Einwaage und Konzentrationen der verwendeten Substanzen für das System PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/ $CO_{2,SC}$.

	PS-b-PDMS (6/37)	Styrol	4-Methoxyphenol (Stabilisator)
m[10^{-3} g]	19,4	17,4	1,0
Gew. %	0,21	0,19	0,01
c [mol·L ⁻¹]	$48,4 \cdot 10^{-6}$	$167,3 \cdot 10^{-6}$	$8,06 \cdot 10^{-6}$
c [g·L ⁻¹]	2,04	1,86	0,10

Tabelle 5.6 *Einwaage und Konzentrationen der verwendeten Substanzen für das System PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,sc}.*

	PS-b-PDMS (6/16)	Styrol	4-Methoxyphenol (Stabilisator)
m[10 ⁻³ g]	19,4	17,4	1,0
Gew. %	0,21	0,19	0,01
c [mol·L ⁻¹]	94,31·10 ⁻⁶	17,89·10 ⁻³	8,06·10 ⁻⁶
c [g·L ⁻¹]	2,07	1,86	0,10

Das Styrol wurde nach zweimaliger Reinigung über eine mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) gefüllten Säule verwendet, die anderen Substanzen wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Die Lichtstreuizelle wurde vor dem Befüllen durch einen leichten CO₂-Strom staubfrei geblasen, die Substanzen wurden vor dem Verschließen ebenfalls so weit wie möglich unter CO₂-Atmosphäre belassen. Nach dem Verschließen der Zelle wurde zunächst CO₂ bis zu einem Druck von etwa 50 bar eingepumpt und anschließend die Zelle durch die elektrische Heizung auf eine Temperatur von 338 K gebracht. Dabei wurde der Zellinhalt ständig mit einem teflonbeschichteten Magnetührstäbchen gerührt, um die Komponenten besser zu durchmischen. Nach Äquilibration der Zelle wurde CO₂ bis zum gewünschten Anfangsdruck eingepumpt. Nachdem sich der Druck stabilisiert hatte, wurde noch 10 min. weiter gerührt und anschließend die Zelle zum Äquilibrieren eine Stunde stehen gelassen.

Durch die vorbereitete und justierte Zelle wurde dann der Primärstrahl des Nd-YAG-Lasers geschickt. Die Strahlintensität wurde am Gerät und mit Hilfe von Neutralglasfiltern (Fa. Schott, Mainz, Deutschland) eingestellt.

Literatur

- [1] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2000**, 49
- [2] <http://www.alvgmbh/pcross.html>
- [3] W. Steffen, *Polarisierte und depolarisierte Rayleigh-Brillouin-Spektroskopie am niedermolekularen organischen Glasbildner ortho-Terphenyl*, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **1990**, 64
- [4] H. G. Gläser, *Untersuchung zu Relaxationsprozessen in niedermolekularen Glasbildnern mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung*, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **1993**, 64,
- [5] B. Chu, T. Koga, S. Zhou, *Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock-copolymers in supercritical carbon dioxide*, Applied Optics **2001**, 40, 4170
- [6] K. Horita, N. Sawatari, Y. Yoshizaki, Y. Einaga, Y. H. Yamakawa, *Excluded-Volume Effects on the Transport Coefficients of Oligo- and Poly(dimethylsiloxane)s in Dilute Solution*, Macromolecules **1995**, 28, 4455

6. Dichtebestimmung einer PS-b-PDMS(9/27)/ Styrol/CO_{2,SC}-Mischung

In dieser Arbeit wurde u. a. das Diblockcopolymer PS-b-PDMS(9/27) mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung auf das Selbstaggregationsverhalten hin untersucht. Daher ist es für die Auswertung der experimentellen Daten der Lichtstreuung notwendig den Brechungsindex n des Mediums zu bestimmen, denn dieser geht nach Gl. (4.7) in den Streuvektor \vec{q} ein. Nach der Gladstone-Dale Beziehung Gl. (2.39) steigt der Brechungsindex n linear mit Dichte ρ , folglich ist es notwendig, die Dichte einer PS-b-PDMS(9/27)/Styrol/CO_{2,SC}-Mischung zu bestimmen. Weicht die Dichte der Mischung stark von der des reinen CO_{2,SC} ab, muß eine Dichtemessung für jeden Druck erfolgen. Für die Dichtebestimmung in überkritischen Medien eignet sich die Methode des Biegeschwingers, weil durch Druck- und Temperaturvariation im Rahmen der Zulässigkeit des Gerätes nahezu jeder Zustand des Systems eingestellt werden kann. Das Prinzip des Biegeschwingers basiert auf der Proportionalität der Dichte einer unbekanntem Mischung zur Resonanzfrequenz einer damit gefüllten Hochdruck-Kapillare. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz entspricht der Dichteänderung.

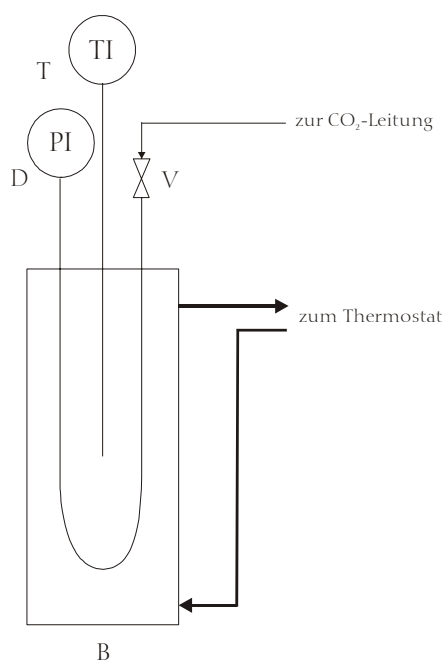


Abbildung 6.1:

Experimenteller Aufbau des Biegeschwingers zur Dichtebestimmung unter Hochdruck: B: Biegeschwinger (DPR 2000 mit Meßzelle DPR 412Y, Fa. Anton Paar, Graz, Österreich); D: Druckmeßgerät; T: Temperaturmeßgerät; V: Ventil; Thermostat: Lauda Integra T 2200

6.1. Experimentelle Dichtebestimmung

Die Dichtemessungen wurden an der Friedrichs-Universität zu Erlangen im Hochdrucklabor von Herrn Dr. D. Freitag durchgeführt, der die Ergebnisse zur Verfügung stellte [1]. Der Biegeschwinger (DPR2000 mit Meßzelle DPR412Y, Fa. Anton Paar, Graz, Österreich) wurde zunächst kalibriert und danach die zu untersuchende Mischung eingefüllt. Die Bestimmung der Dichte erfolgte dann im zulässigen Druckbereich der Anlage zwischen 13 MPa und 25 MPa bei 338 K. Der Druck wurde durch Zupumpen von CO₂ variiert.

In Abbildung (6.1) ist der für die Untersuchung der Dichte verwendeten Aufbau des Biegeschwingers schematisch dargestellt, die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1 Ergebnis der Dichtemessungen der Diblockcopolymer-CO_{2,SC}-Mischung

Druck P [MPa]	Dichte CO _{2,SC} ρ _{CO_{2,SC}} [g·cm ⁻³]	Dichte Mischung ρ _{Mischung} [g·cm ⁻³]	Dichtedifferenz Δρ [g·cm ⁻³]
128	0,43577	0,471	0,03523
135	0,47908	0,542	0,06292
140	0,50718	0,539	0,03182
152	0,56366	0,579	0,01534
155	0,57558	0,592	0,01642
180	0,65116	0,681	0,02984
200	0,69258	--	--
223	0,72902	0,742	0,01298
227	0,73451	0,743	0,00849
248	0,76034	0,764	0,00366
250	0,76259	--	--
251	0,76369	0,774	0,01031
253	0,76588	0,771	0,00512

6.2. Diskussion

Damit die Dichte des reinen CO₂ mit der Dichte der Mischung verglichen werden konnte, wurde mit Hilfe eines Programms (phsect1, am MPI-P Mainz entwickelt) die

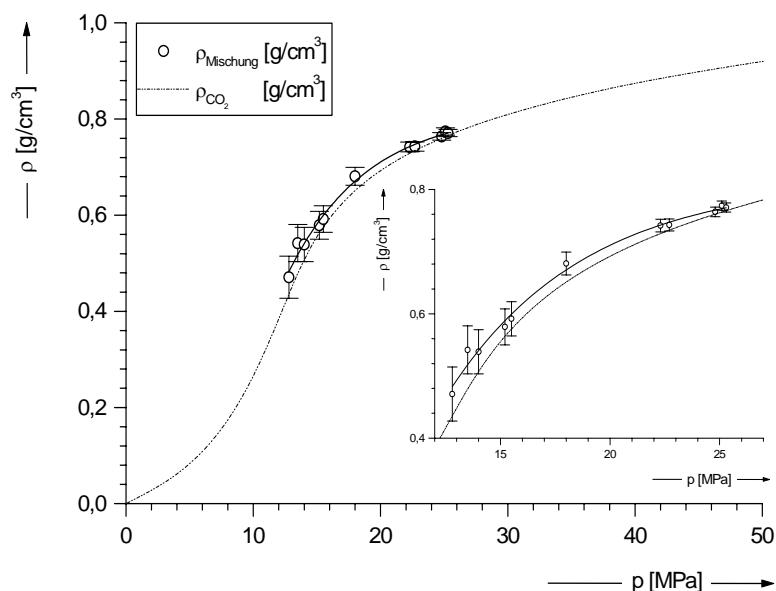


Abbildung 6.2: Vergleich der mit dem Dichtemeßgerät gemessenen Dichte einer PS-b-PDMS(9/27)/Styrol-Komposition in CO_{2,SC} (O) im Vergleich zur Dichte des reinen CO_{2,SC} (---), berechnet mit dem Programm „phsect1“. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Differenz der Dichte der Mischung von der Dichte des reinen CO_{2,SC}. Das kleine Diagramm zeigt einen vergrößerten Ausschnitt und die Tendenz der Angleichung der Dichten von Mischung und reinem CO_{2,SC} zu höheren Drücken.

die Dichte des reinen Solvents numerisch für die verwendeten Drücke berechnet. Die Messungen der Mischung ergaben, daß sich trotz einer höheren Einwaage an Styrol (bis zum 4-fachen \cong 0,8 Gew. %) der in den Experimenten verwendeten Menge die Dichte der Komposition im Mittel nicht um mehr als 6 % von der Dichte des reinen CO₂ unterschied. Der Meßbereich der Anlage ist auf maximal 250 bar bei 338 K ausgelegt.

Die Tendenz der geringer werdenden Abweichung der experimentell bestimmten Dichten zu höheren Drücken in Abbildung 6.2 läßt die Aussage zu, daß sich die Dichte von Mischphase und reinem CO_{2,SC} bei Drücken oberhalb 25 MPa weiter annähern werden. Somit kann für die weitere Auswertung die Dichte des reinen CO_{2,SC} mit einem mittleren Fehler verwendet werden. Die Abweichung betrug im Mittel 0,0389 g/cm³ und wurde für die weitere Auswertung als absoluter Fehler $\Delta\rho$ verwendet.

Dies ermöglicht die Fehlerabschätzung des in Kap. (4) beschriebenen Streuvektors \vec{q} . Der maximale relative Fehler wurde nach:

$$\frac{\Delta\rho}{|\rho_{\text{CO}_2,\text{SC}}|} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

berechnet. Bezogen auf die untere und die obere Grenze der Dichtemessungen folgt daraus ein maximaler relativer Fehler, der in Tabelle 6.2 aufgeführt ist.

Tabelle 6.2: Maximaler relativer Fehler der Dichtemessung

Dichte ρ [g·cm ⁻³]	maximaler relativer Fehler [%]	s_ρ [g·cm ⁻³]
0,47	8,1	0,038
0,77	0,6	4·10 ⁻³

Für die Fehlerbetrachtung wurde der größte Fehler mit $s_\rho = 0,0389 \text{ g·cm}^{-3}$ verwendet, vgl. Anhang (A1).

Ob der geringen Unterschiede der Dichten bei höheren Drücken und den in den DLS-Experimenten verwendeten geringeren Styrol Einwaagen kann auf weitere Dichtemessungen verzichtet werden.

Literatur

- [1] Dr. D. Freitag, *persönliche Mitteilung* 2002, Universität Erlangen

7. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS (9/27)/CO_{2,sc}

Die Literatur berichtet, daß Diblockcopolymer des Typs PS-b-PDMS (x/y) als Stabilisatoren in Emulsionspolymerisationsreaktionen in überkritischem CO₂ verwendet werden können [1]. Ausgehend von den Ergebnissen von Berger [1,2] kann für das Diblockcopolymer des Typs PS-b-PDMS (9/27) eine druckabhängige Mizellenbildung erwartet werden. In diesem Kapitel wird untersucht, ab welchem Druck sich bei einer bestimmten Konzentration Mizellen in CO_{2,sc} bilden (kritischer Mizellendruck: kmd, cmp) und ob mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) eine Selbstaggregation der amphiphilen Diblockcopolymermoleküle zu Mizellen nachgewiesen werden kann. Die Herausforderung bei der Charakterisierung von Mizellen mit Hilfe der DLS in überkritischen Medien liegt in der Wahl geeigneter Druck- und Temperaturwerten bei hinreichend niedriger Konzentration des Amphiphils. Bei zu hoher Konzentration des Amphiphils zeigen mizellare Systeme kein ideales Verhalten mehr und machen DLS-Untersuchungen schwierig.

7.1 Experiment

Für die Streuexperimente wurden 19,4 mg des Diblockcopolymer PS-b-PDMS(9/27), vgl. Kap. 3.4, in die Hochdruck-Lichtstreuzele, vgl. Kap. (6.1) vorgelegt, ein teflonbeschichteter Rührmagnet (Länge: 5 mm) hinzugegeben und die Zelle nach dem in Kap. (5.6) beschriebenen Verfahren zur Messung vorbereitet.

Die Autokorrelationsfunktionen wurden nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts in einem Winkelbereich zwischen 25 ° und 115 ° und einem Druckbereich zwischen 30,8 MPa und 46,7 MPa gemessen. An die Meßwerte wurde die Kohlrausch-Williams-Watts Funktion, KWW, nach Gl. (4.43) angepaßt. Die daraus erhaltenen mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ wurden anschließend gegen das Quadrat des Streuvektors \vec{q} nach Gl. (4.6) aufgetragen. Mit den berechneten Werte konnte eine lineare Regression ausgeführt werden. Die Steigung der Geraden mit $8,16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entspricht gemäß Gl. (4.64) dem Diffusionskoeffizienten D. Die Autokorrelationsfunktionen und die Relaxationsraten dieser Messung sind gemeinsam in Abbildung 7.1 auf der folgenden Seite dargestellt. Für die Fehlerabschätzung wurden die folgenden Größen als

fehlerbehaftet betrachtet: Temperatur $T \pm \Delta T$, Dichte $\rho \pm \Delta \rho$, Streuwinkel $\Theta \pm \Delta \Theta$, Streuvektor $q \pm \Delta q$ und Relaxationsrate $\Gamma \pm \Delta \Gamma$.

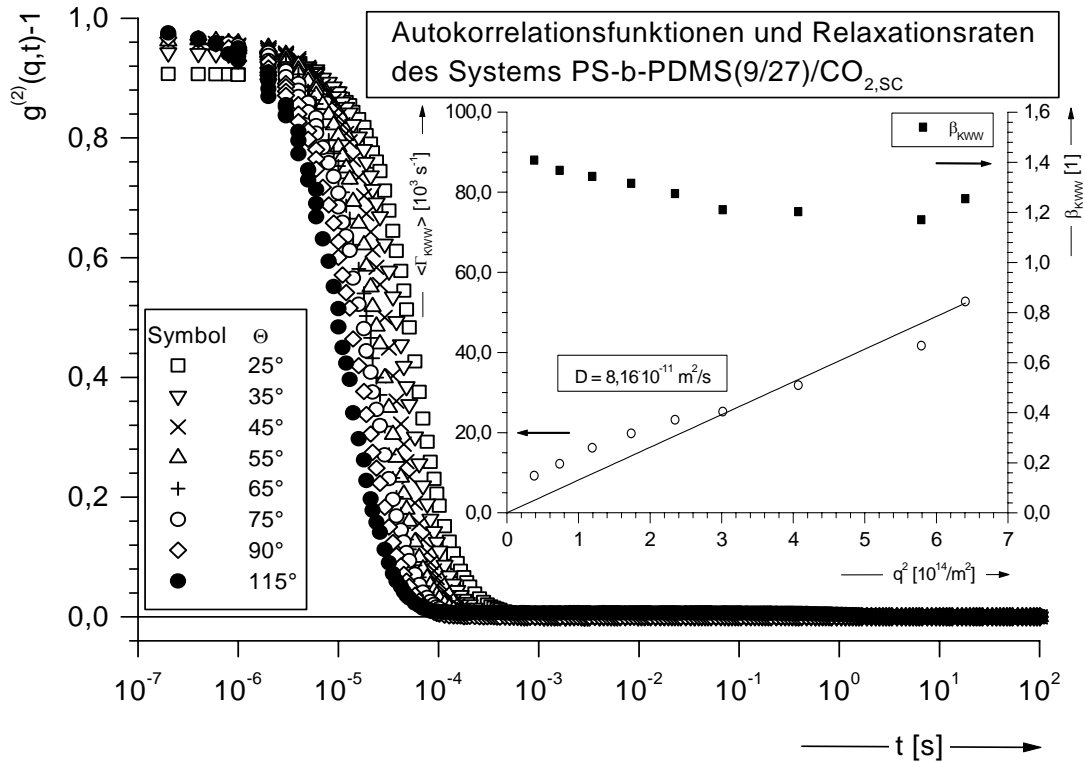


Abbildung 7.1 Gemessene Autokorrelationsfunktionen $g^{(2)}(t)-1$ des Systems PS-b-PDMS(9/27)/CO_{2,SC} bei einem Druck von 46,7 MPa und einer Temperatur von 338 K. Kleines Diagramm: Mittlere Relaxationsraten (O) $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q . Der mittlere Fehler von $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ wurde nach dem in Anhang A.1 beschriebenen Verfahren durch Fehlerfortpflanzung bestimmt und entspricht der Datenpunktdicke, ebenso der mittlere Fehler des Streuvektors q . Die Steigung der Ursprungsgeraden (—) mit $8,16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ entspricht nach Gl. (4.46) dem Diffusionskoeffizienten D mit einem Fehler von 1,2 %. Eingezeichnet ist weiterhin der Verlauf des Breitenparameters β_{KWW} (■).

Für die Fehlerbetrachtung wurden der Fehler der Temperatur ($s_T \pm 0,1 \text{ K}$), des Streuwinkels ($s_\Theta \pm 0,01^\circ$) und der Dichte ($s_\rho \pm 0,03899 \text{ g/cm}^3$) ermittelt. Der Fehler s_q des Streuvektors \vec{q} , der mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung berechnet wurde und aus dem Fehler der Dichte und dem Fehler des Streuwinkels resultiert, liegt mit 0,9 % im Bereich der Symbolgröße der Datenpunkte in Abbildung 7.1. Der Fehler der Relaxationsrate wurde aus der Messung des Standards und Vergleich der Werte mit den Herstellerangaben bestimmt, vgl. Anhang (A.1.3). Daraus ergibt sich ein Fehler von 1,2 % für den Diffusionskoeffizienten D . Ungewöhnlich ist die bei kleinen Streuwinkeln auftretende Abweichung von der Ursprungsgeraden, vgl. Kap. (11). Aus dem Wert von D

resultiert nach Gl. (4.67) ein hydrodynamischer Radius R_h von 31,4 nm, der mit einem Fehler von 5,3 % behaftet ist. Es folgt eine Diskussion der Ergebnisse der Lichtstreuexperimente. Ungewöhnlich ist auch, daß der Breitenparameter β_{KWW} größer eins ist. Dies wird in Kap. (12) diskutiert.

7.2 Diskussion

In Abbildung 7.2 sind die im Druckbereich zwischen 30,8 MPa bis 46,7 MPa gemessenen mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ der Kompositionen gegen das Quadrat des Streuvektors q aufgetragen. Das kleine Diagramm gibt die mittleren Relaxationsraten bei 30,8 MPa und 35,9 MPa wieder.

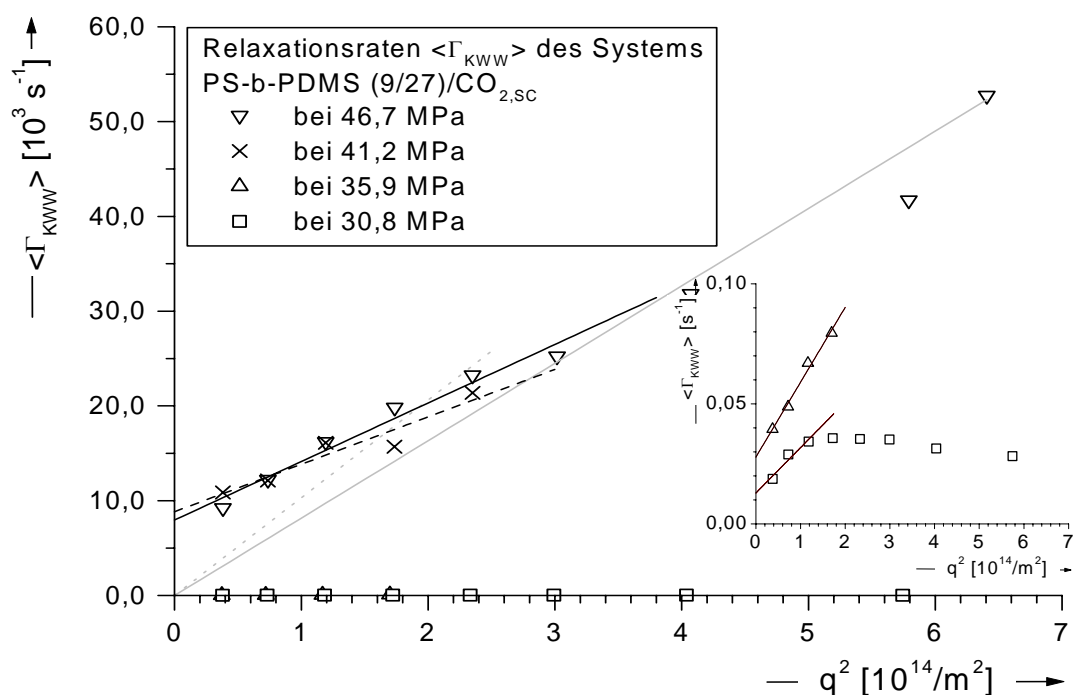


Abbildung 7.2: Mittlere Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ des Systems PS-b-PDMS (9/27)/CO_{2,sc} aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q bei verschiedenen Drücken. Zuordnung der Symbole: $\square = 30,8$ MPa; $\triangle = 35,9$ MPa; $\times = 41,2$ MPa; $\nabla = 46,7$ MPa. Achsabschnitte Γ_0 bei verschiedenen Drücken: 41,2 MPa (—); $\Gamma_0 = 8,83 \cdot 10^3 s^{-1}$ und 46,7 MPa (---); $\Gamma_0 = 7,966 \cdot 10^3 s^{-1}$. Kleines Diagramm: Relaxationsraten bei tieferen Drücken, ($\square = 30,8$ MPa; $\triangle = 35,9$ MPa) dargestellt mit gestrecktem Ordinatenmaßstab. Die Datenpunkte bei 35,9 MPa sind nur bis $\Theta = 55^\circ$ eingezeichnet, da aufgrund zu starker Streuung der Autokorrelationsfunktionen bei größeren Streuwinkeln die Relaxationsraten nicht ermittelt werden konnten.

Erst bei einem Druck von 41,2 MPa konnte eine sinnvolle Gerade durch die Meßwerte gelegt, und damit eine Mizellenbildung nachgewiesen werden. Die Theorie sagt eine Ursprungsgerade voraus, die gefundene Gerade zeigt aber einen Achsabschnitt Γ_0 .

Die Abweichungen vom idealen q^2 -Verhalten der Geraden können anhand des Achsabschnitts Γ_0 , wie in Abbildung 7.2 gezeigt, bestimmt werden. Dabei wurden die Werte im unteren Streuwinkelbereich (zwischen 25 ° und 55 °) separat ausgewertet. Die so erhaltenen Werte zeigen eine deutliche Druckabhängigkeit. Bei einem Druck von 41,2 MPa beträgt $\Gamma_0 = 8,83 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, der Wert sinkt bei einem Druck von 46,7 MPa auf $7,96 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Hier ist die Tendenz zu erkennen, daß bei höheren Drücken die Abweichung vom theoretisch erwarteten q^2 -Verhalten abnimmt. Hierauf wird in Kap. (11) näher eingegangen.

Bei einer Druckänderung von 46,7 MPa auf 41,2 MPa ist eine Zunahme der Geradensteigung und damit des Diffusionskoeffizienten D von $8,16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ auf $1,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ zu beobachten. Da sich über die Stokes-Einstein-Gl. (4.48) der hydrodynamische Radius R_h invers-proportional zum Diffusionskoeffizienten D verhält, bedeutet dieses Ergebnis eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius R_h bei Druckerniedrigung und damit eine Schrumpfung der Mizellen. Das beobachtete Verhalten wird auch bei anderen in der Literatur aufgeführten Systemen, z. B. dem von Chu beschriebenen System PFOA-b-PVAC/ CO_{2,SC}, gefunden [3].

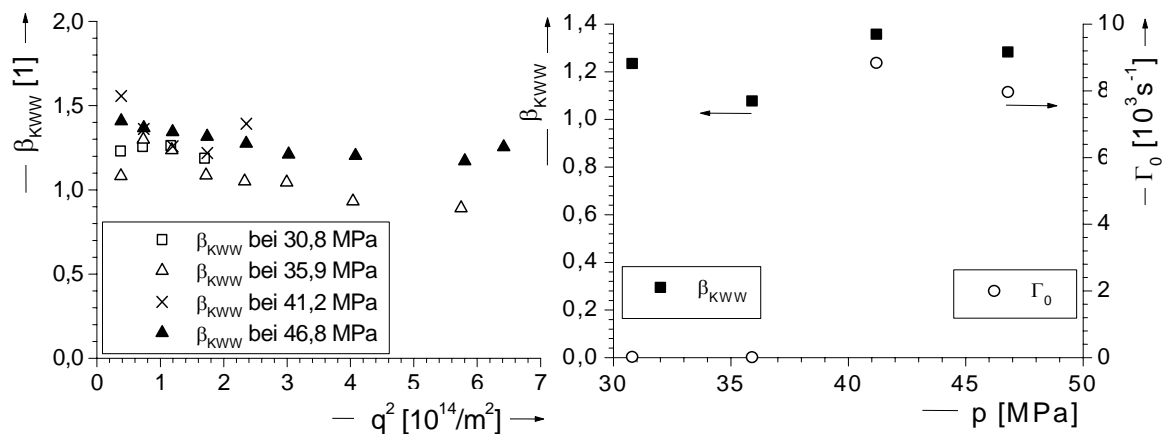


Abbildung 7.3: Diagramm links: Breitenparameter β_{kww} in Abhängigkeit des Streuvektors bei verschiedenen Drücken. Diagramm rechts: Linke Ordinate: Mittlerer Breitenparameter β_{kww} des Systems PS-b-PDMS (9/27)/CO_{2,SC} aufgetragen gegen den Druck des Systems. Rechte Ordinate: Druckabhängigkeit des Achsabschnittes Γ_0 nach Abbildung 7.2.

Die bei Drücken unterhalb 41,2 MPa ermittelten Diffusionskoeffizienten von $3,11 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $1,89 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bedingen nach Gl. (4.67) hydrodynamische Radien von 9,8 nm bzw. 15 nm. Mizellen in dieser Größe sind allerdings unrealistisch, so daß dies durch größere Aggregate der PS-PDMS-Diblockcopolymeren aufgrund der bei tieferen Drücken geringeren Löslichkeit des PDMS-Blocks erklärt werden muß.

Die aus der Anpassung der Autokorrelationsfunktionen mit Gl. (4.58) erhaltenen Breitenparameter β_{KWW} wurden für den jeweiligen Druck über alle Streuwinkel gemittelt und sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der mittlere Breitenparameter β_{KWW} bei allen Messungen oberhalb von eins liegt (normalerweise werden Werte im Bereich zwischen $0 < \beta_{\text{KWW}} < 1$ gemessen). Der Druckverlauf von β_{KWW} zeigt eine Schwankung im gemessenen Druckbereich.

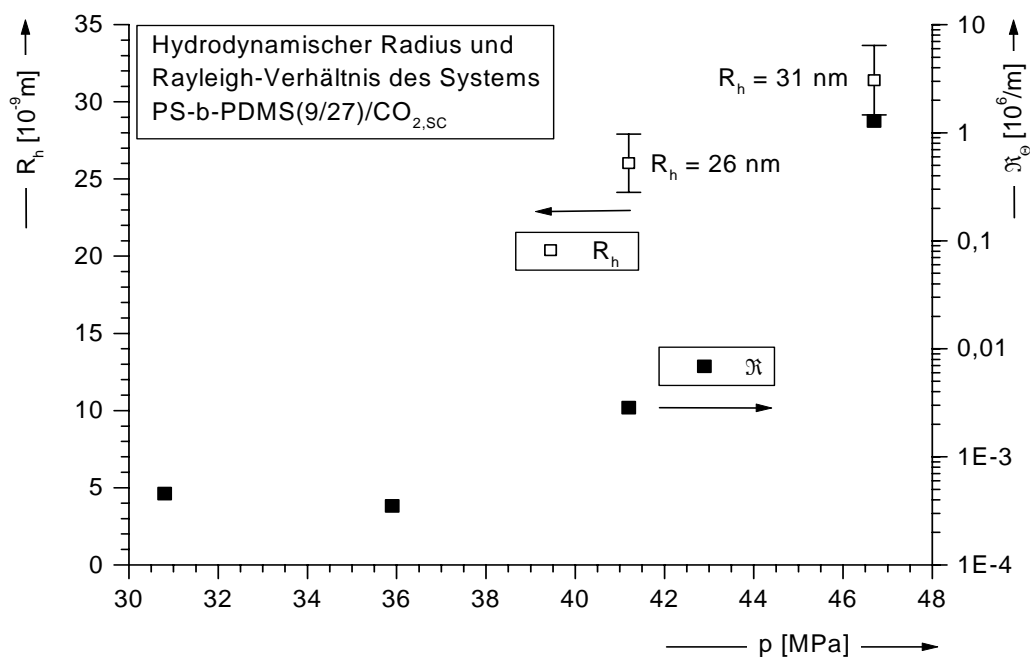


Abbildung 7.4: Linke Ordinate: Druckabhängiger Verlauf des hydrodynamischen Radius R_h des Systems PS-b-PDMS(9/27)/CO_{2,sc} (□). Rechte Ordinate: Druckabhängiger Verlauf der Intensität als Rayleigh-Verhältnis R_0 bei einem Streuwinkel von 35° (■), berechnet aus den gemessenen Intensitäten nach Gl. (4.64). Die Fehlerbalken von R_h geben die Streuung der Meßwerte wieder.

Bei 35,8 MPa fehlt der Datenpunkt für Γ_0 , da aufgrund der starken Streuung der Relaxationsraten in Abbildung 7.2 keine Gerade und damit kein Achsabschnitt ermittelt werden konnte.

Mit Hilfe von Gleichung Gl. (4.67) wurden aus den Diffusionskoeffizienten D aus Abbildung 7.2 die mittleren hydrodynamischen Radien R_h zu 26,0 nm

(41,2 MPa) bzw. 31,4 nm (46,8 MPa) berechnet, ebenso die Rayleigh-Verhältnisse \mathfrak{R}_θ nach Gl. (4.75) aus den gemittelten Zählraten bei verschiedenen Drücken. In Abbildung 7.4 ist der druckabhängige Verlauf des hydrodynamischen Radius wiedergegeben. Mit Druckanstieg vergrößert sich R_h . Weiterhin ist ein starker Anstieg des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_θ auf $1,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ bei einem Druck von 46,7 MPa zu beobachten.

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse des Kapitels zusammengefaßt. Der für den hydrodynamischen Radius in Klammern gesetzte Wert bei einem Druck von 30,8 MPa stammt aus einer Aggregation von nicht vollständig gelösten Komponenten ist deshalb kein verwertbarer Wert für die Mizellenbildung.

Tabelle 7.1 Zusammenfassung der DLS-Ergebnisse des Systems PS-*b*-PDMS(9/27)/CO_{2,SC}.

Druck p [MPa]	hydrodynamischer Radius R_h [10^{-9} m]	Rayleigh- Verhältnis \mathfrak{R} [m^{-1}]	Breitenparameter (gemittelt) β_{KWW} [1]	Achsabschnitt Γ_0 [s^{-1}]
30,8	($9,88 \cdot 10^{-3}$)	455,82	(1,23)	(0,027)
35,9	($15,19 \cdot 10^{-3}$)	351,30	(1,0775)	(0,012)
41,2	$26,0 \pm 1,88$	2856,40	1,35	8839,78
46,7	$31,4 \pm 2,25$	$1,285 \cdot 10^6$	1,28	7966,26

Die Ergebnisse zeigen, daß bei den experimentellen Bedingungen eine Selbstaggregation der Diblockcopolymeren zu Mizellen zwischen 36 MPa und 41 MPa stattfindet. Die gemessenen hydrodynamischen Radien (siehe Tabelle 7.1) sind mit anderen in der Literatur aufgeführten Systemen vergleichbar [3,4]. Da außer dem amphiphilen Diblockcopolymer und dem als Lösemittel eingesetzten CO_{2,SC} keine weiteren Komponenten vorhanden sind, handelt es sich bei den gemessenen Radien um sogenannte „ungefüllte“ Mizellen, vgl. Kap. (3.2). Der Anstieg des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_θ in Abbildung 7.4 ist ebenfalls konform mit der Mizellenbildung, da größere Partikel und Aggregate nach Gl. (4.56) eine stärkere Streuung verursachen. Da der kritische Mizellendruck (k_{md}) zwischen 36 MPa und 41,2 MPa liegt, zeigt das Rayleigh-Verhältnis in Abbildung 7.4 ebenfalls einen entsprechenden Anstieg in diesem Bereich. Ein weiterer Abfall der Korrelationsfunktion der durch freie, d. h. nicht zu Mizellen aggregierten Polymere verursacht wird, ist nicht vorhanden. Der Verlauf der Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 7.1 ist monomodal. Damit liegt der kritische Mizellendruck (k_{md}) für dieses System in einem Konzentrationsbereich, in dem eine Mizellenbildung stattfindet die mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung

charakterisiert werden kann. Die Werte der Breitenparameter β_{KWW} sind größer eins und liegen über den in der dynamischen Lichtstreuung (DLS) üblicherweise gefundenen Werten im Bereich von $0,1 < \beta_{\text{KWW}} < 1$. Das Ergebnis kann aber nicht auf Abweichungen durch apparative Einflüsse zurückgeführt werden, denn dieser Effekt konnte bei der Messung eines Polymerstandards nicht gefunden werden, vgl. Kap. (11). Ostwald-Reifung tritt nicht auf, weil der notwendige Laplace-Druck im Inneren der Mizellen wegen der fehlenden dritten Komponente (z. B. ein Monomer oder Cosolvent) nicht vorhanden ist. Eine Koaleszenz ist ebenfalls nicht beobachtet worden. Für eine Sedimentation von Teilchen sind die beobachteten Relaxationsraten zu schnell, vgl. Kap. (11).

Nachdem die Bildung ungefüllter Mizellen an einem 2-Komponentensystem gezeigt werden konnte, soll in den folgenden Kapiteln die Mizellenbildung in einem angestrebten 3-Komponentensystem untersucht werden. Die Mizellengröße als Funktion des Diblockcopolymer wird in Kap. (12) diskutiert.

Literatur

- [1] T. Berger, B. McGhee, U. Scherf, W. Steffen, *Polymerization of Vinylpyrrolidone in Supercritical Carbon Dioxide with a Diblock Copolymer Stabilizer*, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3505
- [2] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2000**, 56
- [3] T. Koga, S. Zhou, B. Chu, *Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide*, *Applied Optics*, **2001**, *40*, 4170
- [4] S. Zhou, B. Chu, *Self-Assembly Behavior of a Diblock Copolymer of Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) and Poly(vinylacetate) in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7746

8. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC}

Nachdem die Versuchsergebnisse des letzten Kapitel ergaben, daß das System PS-b-PDMS (9/27)/ CO_{2,SC} unter bestimmten Voraussetzungen (Druck, Temperatur, Konzentration) Mizellen bildet, stellt sich nun die Frage ob eine durch Mizellen stabilisierte Mikroemulsion möglich ist. Als Amphiphil wird das bereits im letzten Kapitel eingesetzte Diblockcopolymer PS-b-PDMS (9/27) dienen. Durch den Zusatz von monomerem Styrol als wird der Zustand des Systems vor der Polymerisation erhalten. Das zusätzlich in sehr geringer Konzentration eingesetzte 4-Methoxyphenol wirkt als Polymerisationsinhibitor. Damit liegt ein quaternäres System vor. Durch den Zusatz an geringen Mengen Styrol ist zu erwarten, daß sich auch der kritische Mizellendruck (kmd) leicht verändert. Ein vergleichbares Verhalten ist von Hamley anhand der kritischen Mizellenkonzentration des Systems PEO-PPO/ Wasser/ Benzol beschrieben worden [1]. Die Menge an Styrol ist so zu wählen, daß die Lösemittelgüte der Mischung nur wenig von der des reinen überkritischen Kohlendioxids abweicht. Die Druckvariation ändert ebenso die Lösemittelgüte des CO_{2,SC} und die Löslichkeit vom Monomer und Amphiphil. Daher sind alle anderen Systemparameter (Temperatur, Konzentration) konstant zu halten um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Die Mizellenbildung wird auch in diesem Kapitel in Abhängigkeit des Druckes untersucht werden, da eine Änderung von R_h erwartet wird. Der Variation des Druckes lag in einem zum vorangegangenen Kapitel vergleichbaren Bereich zwischen 38 MPa bis 48 MPa, da zu höheren Drücken hin experimentelle Grenzen gegeben waren, vgl. Kap. (7).

8.1 Untersuchung der Druckabhängigkeit der Mizellengröße

8.1.1 Experiment

Für die DLS-Experimente wurden die Substanzen gemäß Tabelle (5.4) in die Hochdrucklichtstreuzele vorgelegt, die Probe und die Zelle gemäß dem in Kap. (5.7) beschriebenen Verfahren vorbereitet. Nachdem sich der Druck stabilisiert hatte, wurde noch 10 min. weiter gerührt und danach die Zelle eine Stunde äquilibriert.

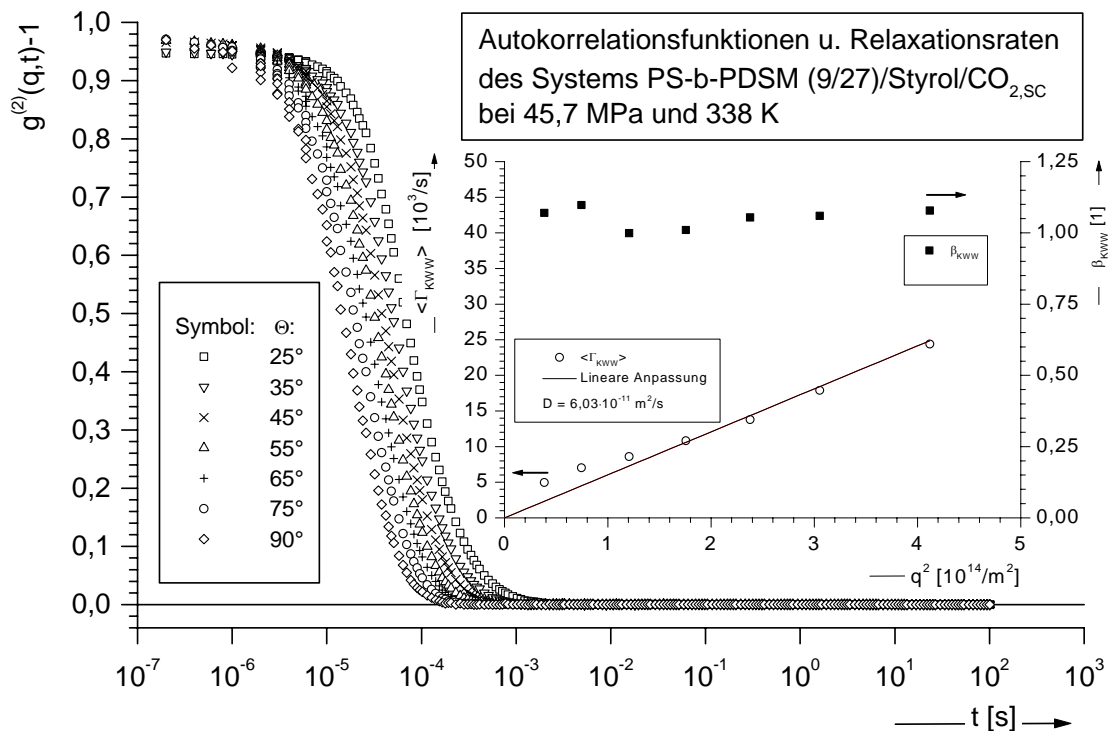


Abbildung 8.1: Autokorrelationsfunktionen (exemplarisch) des Systems PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC} im Streuwinkelbereich $25^\circ < \Theta < 90^\circ$ unter einem Druck von 45,7 MPa und einer Temperatur von 338 K. Kleines Diagramm: Linke Ordinate: korrespondierende Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ (○), Diffusionskoeffizient $D = 6,03 \cdot 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$ (—). Der hydrodynamische Radius R_h beträgt 42,9 nm. Rechte Ordinate: Breitenparameter β_{KWW} (■).

Die DLS-Experimente wurden bei einer Laserleistung um 40 mW in der Probe durchgeführt, bei zu hohen Zählraten (> 1 MHz) wurde die Leistung entsprechend reduziert. Die erhaltenen Autokorrelationsfunktionen, deren Verlauf bei einem Druck von 45,7 MPa exemplarisch in Abbildung 8.1 dargestellt ist, zeigen eine systematische, lineare \vec{q} -Abhängigkeit. Der Kontrast liegt in allen Fällen nahe eins.

Die Autokorrelationsfunktionen wurden gemäß dem in Kap. (4.5) beschriebenen Verfahren ausgewertet. Aus den erhaltenen mittleren Korrelationszeiten $\langle \tau_c \rangle$ wurden die mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ nach Gl. (4.45) und Gl. (4.46) berechnet und diese gegen das Quadrat des Streuvektors \vec{q} aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht dem Diffusionskoeffizienten, der in Abbildung 8.1 dargestellt ist.

8.1.2 Diskussion

Die aus den experimentellen Daten berechneten mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ zeigen einen linearen, monoton-steigenden Verlauf gegen q^2 , siehe Abbildung 8.1. Für jeden Druck läßt sich nach Gl. (4.64) ein Diffusionskoeffizient D berechnen, aus dem nach Gl. (4.67) ein hydrodynamischer Radius R_h resultiert. Die Größe der hydrodynamischen Radien weist auf eine Diffusion von Mizellen hin, da kleinere Teilchen wie beispielsweise einzelne Moleküle, eine wesentlich schnellere Diffusion zeigen. Das gleichzeitige Vorhandensein von sehr unterschiedlich großen Teilchen, beispielsweise von einzelnen amphiphilen Molekülen neben größeren Aggregaten, bedingt außerdem das Auftreten von mehrfach-exponentiellen Relaxationsprozessen einher, die in Abbildung 8.1 nicht zu erkennen sind. Die Autokorrelationsfunktionen zeigen auf der für kleinere Moleküle typischen Zeitskala keinen weiteren Relaxationsprozeß. Daraus folgt, daß sich die überwiegende Zahl von amphiphilen Diblockcopolymermoleküle zu Mizellen aggregiert hat.

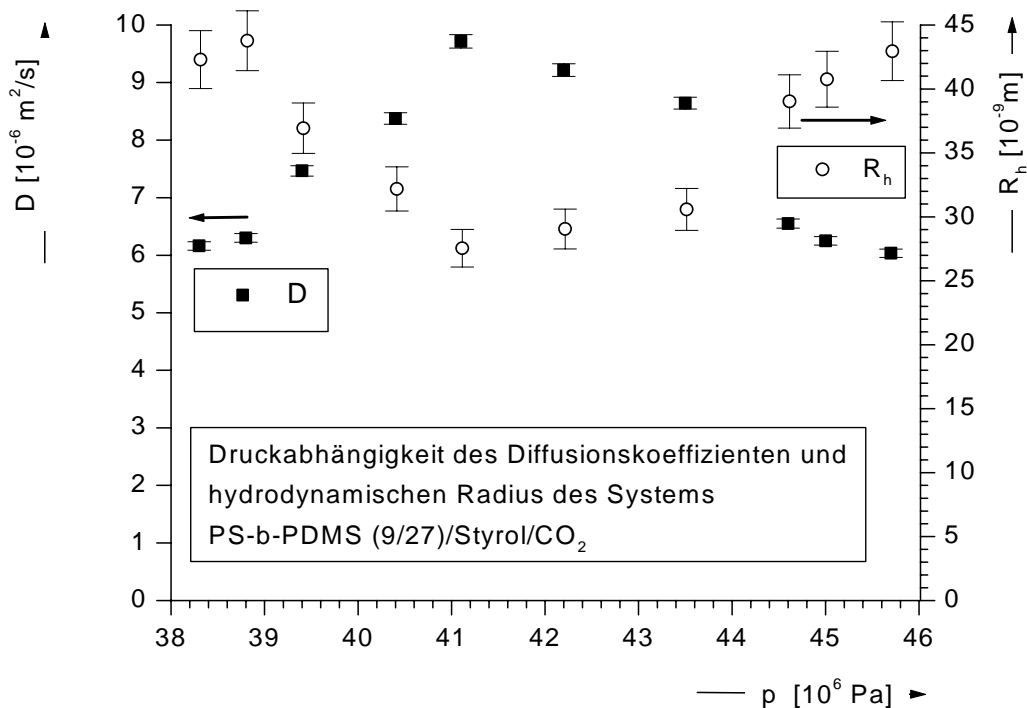


Abbildung 8.2: Linke Ordinate: Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (■) im System PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC}: Das Maximum liegt bei einem Druck von 41,1 MPa und 338 K. Rechte Ordinate: Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h (○) des gleichen Systems. Die Fehlerbalken geben die Abweichung vom Wert an und sind nach dem im Anhang (A.1) beschriebenen Verfahren ermittelt worden.

Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D in Abbildung 8.2 zeigt ein Maximum bei einem Systemdruck von 41,1 MPa. Danach geht D nahezu auf den Ausgangswert zurück. Aufgrund Gleichung (4.67), bedeutet dieses Ergebnis ein Minimum des hydrodynamischen Radius an gleicher Stelle.

Die mittleren Relaxationsraten weisen bei kleinen Streuwinkeln eine Abweichung vom linearen Verhalten auf, vgl. Kap. (7). Daher kann auch hier von einem überlagerten Prozeß ausgegangen werden. Auffällig ist die Abnahme des Achsenabschnittes mit steigendem Druck. Die Autokorrelationsfunktionen zeigen auf der für kleinere Moleküle typischen Zeitskala keinen weiteren Relaxationsprozeß.

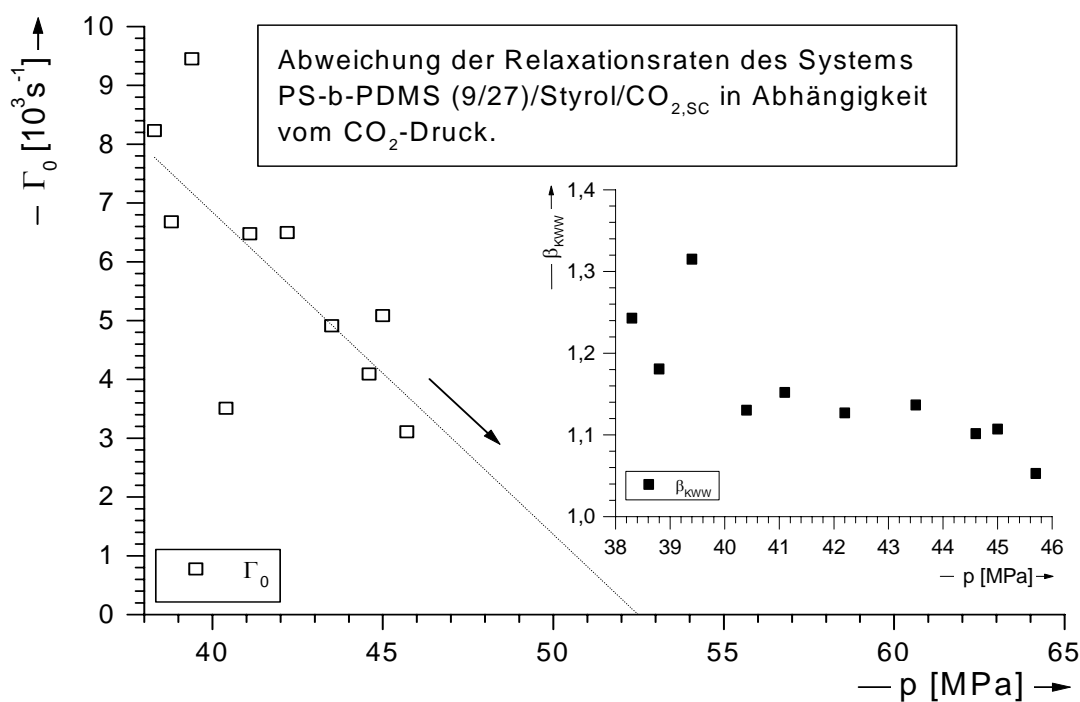


Abbildung 8.3: Druckabhängigkeit des Achsenabschnittes Γ_0 der mittleren Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$. Die angedeutete Extrapolation (---) für $\Gamma_0 \rightarrow 0$ ergibt für p einen Wert von ca. 52 MPa. Die Fehler des Diffusionskoeffizienten liegen mit 1,2 % innerhalb der Datenpunktdichte. Kleines Diagramm: Druckverlauf des Breitenparameters β_{KWW} .

Eine Extrapolation ergibt einen Wert von ca. 52 MPa für den Schnittpunkt mit der Abzisse, vgl. Abbildung 8.3. An diesem Punkt sollte die Abweichung von der Regressionsgeraden verschwinden. Bei höheren Drücken verkleinert sich ebenfalls der gemittelte Breitenparameter β_{KWW} , vgl. kleines Diagramm in Abbildung 8.3.

Die Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h kann verschiedene Ursachen haben. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das Styrol sowohl in der CO_{2,sc}-Phase als auch im Inneren der Mizellen befindet, denn Styrol ist bei höheren Drücken recht gut in CO_{2,sc} löslich [2]. Durch die Druckänderung im Bereich zwischen 38,3 MPa und 41,1 MPa kann die Menge an Styrol im Mizellenkern durch Diffusion in die CO_{2,sc}-Phase verringert werden. Ein solches Verhalten bedingt die Reduzierung des hydrodynamischen Radius R_h .

Das Ansteigen des Volumens im Druckbereich von 41,1 MPa bis zum anschließend erreichten Maximum bei 45,7 MPa kann mit Schwellprozessen verknüpft werden. So konnten Dardin et. al. anhand von NMR-Experimenten mit dem Diblock-copolymer PS-b-PFOA in überkritischem Kohlendioxid zeigen, dass sich die PS-Blöcke am Kern-Hüllen-Interphasengebiet des Mizellenkerns bei zunehmendem Druck mobilisieren und dadurch ein Vergrößern der Mizellen verursachen [3]. Unterstützt wird dieses Modell durch Untersuchungen von Zhang et. al., die das Quellverhalten von PS-Polymeren in überkritischem Kohlendioxid untersuchten und dabei eine Volumenänderung von bis zu 8 % bei einer isothermalen Druckänderung von ca. 10 MPa beobachteten [4]. Aber auch die PDMS-Blöcke sind in der Lage, abhängig vom Außendruck zu expandieren. J. R. Royer berichtet in seiner Dissertation von PDMS-Quellexperimenten in überkritischem CO₂ [5]. Er fand, dass sich das Gleichgewichtsquellverhältnis eines PDMS-Homopolymers mit einer Molmasse von 95 kg/mol bei einer Temperatur von 70 °C infolge einer Druckänderung des CO₂ von 15 auf 35 MPa um den Faktor 1,3 ändert. Das Gleichgewichtsquellverhältnis ist definiert als das Verhältnis von Polymervolumen im gequollenen Zustand und Polymervolumen vor der Quellung. Das bedeutet, dass das Volumen eines PDMS-Blockes mit der Änderung des Druckes variiert. Abschließend kann gesagt werden, dass die oben genannten Prozesse nicht getrennt voneinander betrachtet werden können da erst durch ihre Superposition das Verhalten des Systems beschrieben werden kann. Dies stimmt mit den Ergebnissen im vorherigen Kapitel überein. Das System liefert als Ergebnis eindeutig eine Mizellenbildung mit einer Druckabhängigkeit von R_h , aber es ergibt sich nun die Frage der zeitlichen Stabilität der Mizellen. Deswegen werden im folgenden Kapitel (8.2) Ergebnisse dazu vorgestellt.

8.2 Zeitliche Stabilität des Systems PS-b-PDMS(9/27)/Styrol/CO_{2,SC}

In diesem Abschnitt wird die zeitliche Stabilität des im Kap. (8.1) untersuchten mizellaren Systems, bestehend aus PS-b-PDMS (9/27), Styrol und 4-Methoxyphenol in überkritischem Kohlendioxid untersucht. Folgende Frage ist dabei von zentraler Wichtigkeit: Bleibt bei isothermaler Messung die Mischung unter einem konstantem Druck über längere Zeit stabil oder findet eine spontane Entmischung statt? Weiterhin ist es von Interesse, ob eine Größenänderung durch Wachstum oder Schrumpfung der gebildeten Mizellen mit der Zeit erfolgt. Größenänderungen der Mizellen verursachen aufgrund der Stokes-Einstein-Beziehung gemäß Gl. (4.48) eine Änderung des Diffusionskoeffizienten D und damit auch der mittlere Relaxationsrate $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ sowie der Intensität und damit nach Gl. (4.56) auch des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_θ . Die zeitliche Änderung der mittleren Relaxationsrate kann daher als Maß für die Größenänderung herangezogen werden und gibt einen Aufschluß über die Zeitskala der betrachteten Prozesse.

Um dies zu untersuchen, wurden zeitabhängige DLS-Messungen durchgeführt. Dabei wurden bei einem bestimmten Druck-/Temperaturpaar (p, T) und unter einem festen Streuwinkel in bestimmten Zeitabständen die DLS-Streudaten aufgezeichnet, korreliert und gemäß dem in Kapitel (4) beschriebenen Verfahren ausgewertet. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

8.2.1 Zeitabhängige DLS-Messungen

Die Probe wurde gemäß dem in Kap. (5.5) beschriebenen Verfahren vorbereitet. Für die Untersuchung wurden zwei Streuwinkel, 35° und 45° , durch eine Intervall-Messung nach einer Wartezeit von 1800 s alternierend gemessen. Es wurden zwei verschiedene Winkel gewählt, damit Fehlmessungen und apparative Probleme leichter erkannt werden. Die Intervall-Messungen wurden bei einem Druck von 46,6 MPa und einer Temperatur von 338 K durchgeführt. Für jede Messung wurden die Daten für eine Dauer von 150 s unter einem Streuwinkel von 35° korreliert, dann der Winkel auf 45° gewechselt und erneut aufgezeichnet. Nach einer Wartezeit von 1800 s wurde der Vorgang wiederholt. Um eine Aussage über die Veränderung der Intensität treffen zu können, wurden aus den gespeicherten Daten die mittleren Zählraten berechnet und für jeden Winkel gegen die Intervallzeit aufgetragen. Die Rayleigh-Verhältnisse \mathfrak{R}_θ in Abbildung 8.4 auf der nächsten Seite wurden aus den gemittelten Zählraten nach Gl.

(4.64) berechnet und zeigen eine mit der Zeit geringer werdende Streuintensität. Damit wird entweder nach Gl. (4.55) die Anzahl an Streuern im Streuvolumen geringer ($I \propto N/V$) oder nach Gl. (4.56) die Teilchen kleiner ($I \propto R_h^3$), da die Intensität proportional der Anzahl der Streuzentren ist. Um die zeitliche Änderung des Rayleigh-Verhältnisses zu beschreiben, wurde an die Datenpunkte der Rayleigh-Verhältnisse in Abbildung 8.4 folgende Exponentialfunktion angepaßt:

$$\mathfrak{R}_\Theta = \mathfrak{R}_\Theta^0 + \mathfrak{R}_\Theta^* \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (8.1)$$

\mathfrak{R}_Θ ist das Rayleighverhältnis zur Zeit t , \mathfrak{R}_Θ^0 das Anfangs-Rayleighverhältnis, \mathfrak{R}_Θ^* ein präexponentieller Faktor und τ_1 die Zeitkonstante. Die daraus berechneten Werte der Parameter sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

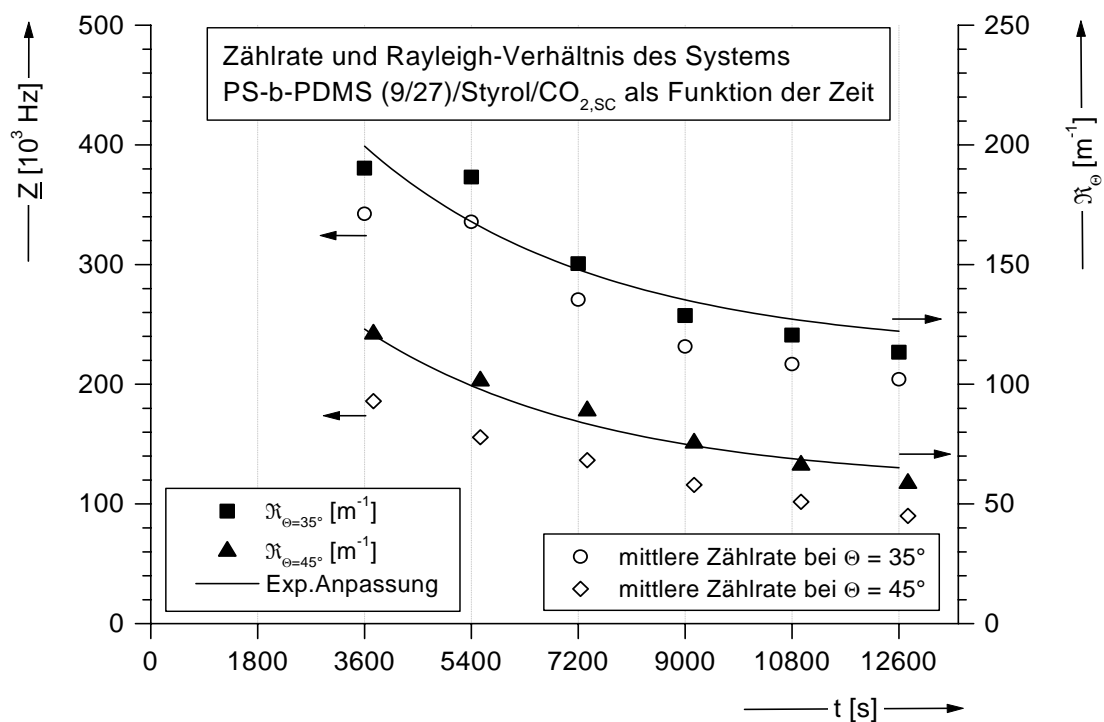


Abbildung 8.4 Zeitabhängige-DLS-Messung im System PS-b-PDMS(9/27)/Styrol/CO_{2,SC}. Zusammensetzung nach Tabelle 5.2. Der Druck betrug 46,6 MPa, die Temperatur 337 K. Linke Ordinate: mittlere Zählrate \bar{Z} bei $\Theta = 35^\circ$ (O) und $\Theta = 45^\circ$ (◇), rechte Ordinate: Rayleigh – Verhältnis R_Θ bei $\Theta = 35^\circ$ (■) und $\Theta = 45^\circ$ (▲), auf Toluol normiert nach Gl. (4.64). Die durch \mathfrak{R}_Θ gelegten Kurven (—) stellen exponentielle Anpassungsfunktionen dar, deren Parameter in Tabelle 8.1 aufgeführt sind. Durch die Wartezeit vor den Messungen (1 h) liegt der Startzeitpunkt der Messungen bei $t = 3600$ s.

Tabelle 8.1 Anpassungsparameter an die Rayleigh-Verhältnisse \mathfrak{R}_Θ , nach Gl. (8.1).

Θ [°]	\mathfrak{R}_Θ^0 [m ⁻¹]	\mathfrak{R}_Θ^* [m ⁻¹]	τ_1 [s ⁻¹]
35	113,4	86,03	3940,5
45	58,5	64,46	3946,9

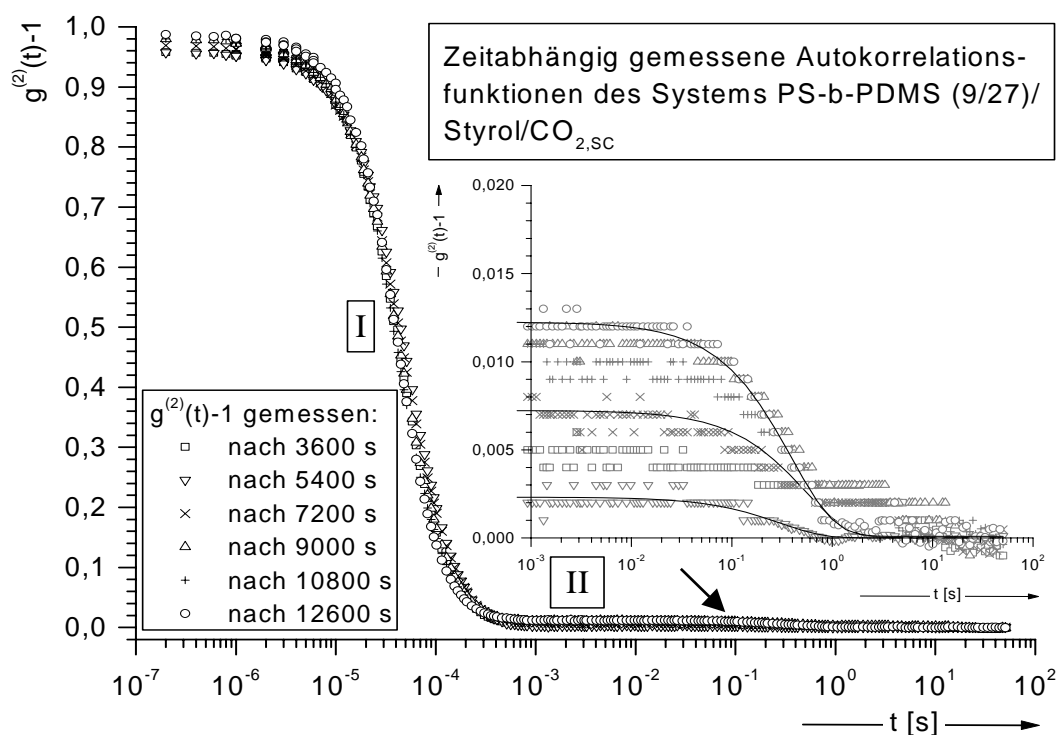


Abbildung 8.5: Autokorrelationsfunktionen (exemplarisch) des Systems PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC} bei einem Druck von 46,6 MPa, gemessen nach Intervallzeit bei einem Streuwinkel von $\Theta = 35^\circ$. Der Pfeil markiert einen weiteren Relaxationsprozess (II) (Fuß) an die die KWW-Funktion exemplarisch für drei verschiedene Zeiten angepaßt wurde und im Diagramm (—) vergrößert dargestellt ist. Vor der Messung wurde die Zelle 1 h äquilibriert, die Messungen beginnen deshalb bei 3600 s.

Zu beachten ist, daß die Werte bei einem Streuwinkel von 45° zeitlich um 150 s gegenüber den Werten bei 35° verschoben sind, weil in das Zeitintervall auch die Dauer einer Messung von 150 s selbst mit eingeht. Die Konstante τ_1 aus Tabelle 8.1 zeigt bei beiden Streuwinkeln einen nahezu identischen Wert. Um zu überprüfen, ob die Teilchen kleiner werden oder die Anzahl abnimmt, wurden aus den aufgezeichneten Autokorrelationsfunktionen die mittleren Relaxationsraten gemäß Gl. (4.68) berechnet.

Die korrelierten Streudaten aus den DLS-Intervallmessungen zeigen ebenfalls intervallabhängige Veränderungen, sowohl im Kontrast als auch in einer zeitlichen Verschiebung, vgl. Abbildung 8.5. Daraufhin wurden die aus den Autokorrelationsfunktionen berechneten Relaxationsraten $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ des Systems zeitabhängig für beide gemessenen Streuwinkel aufgetragen, um zu überprüfen, ob es sich um den gleichen Prozeß handelt und um daraus die hydrodynamischen Radien zu bestimmen.

Bis auf eine Abweichung bei 3600 s zeigen beide Relaxationsraten einen nahezu kolinearen Verlauf der Werte, vgl. Abbildung 8.6. Damit handelt es sich um den gleichen Relaxationsprozeß.

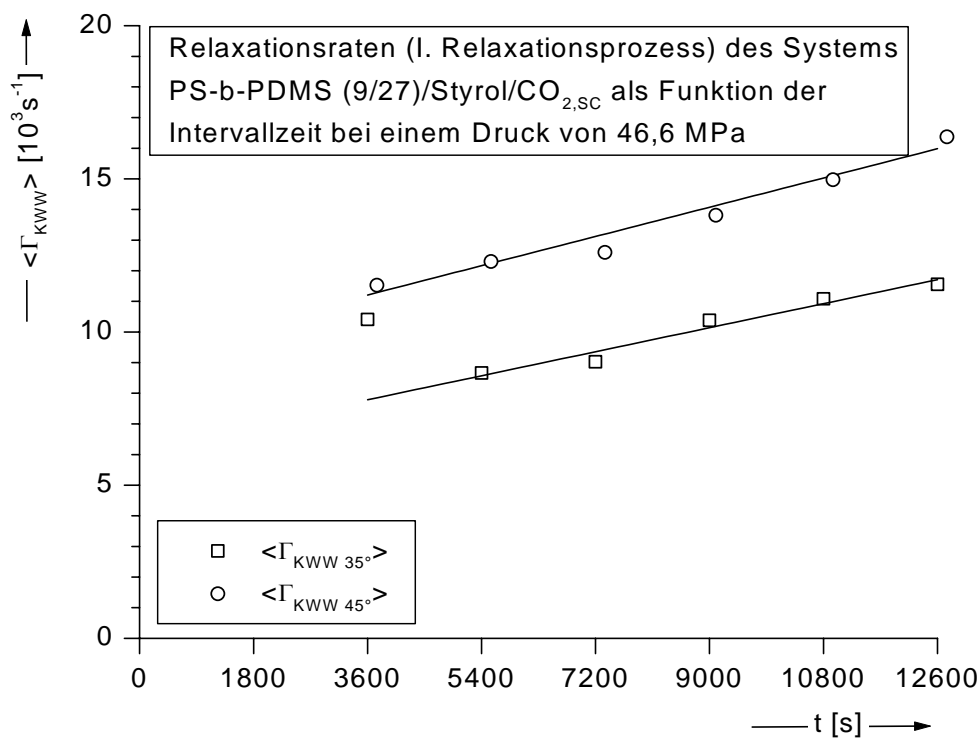


Abbildung 8.6: gemittelte Relaxationsraten $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ aus den Intervall-DLS-Messungen beider Streuwinkel aufgetragen gegen die Intervallzeit t . Der erste Datenpunkt $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ bei $\Theta = 45^\circ$ wurde bei der Anpassung wegen zu großer Abweichung nicht berücksichtigt. Aufgrund der Äquilibrierung der Zelle (1 h) liegt der Startzeitpunkt der Messungen bei 3600 s.

Die durch die lineare Regression erhaltenen Parameter sind in Tabelle 8.2 auf der folgenden Seite zusammengefaßt und bestätigen dieses Verhalten. Der Anstieg der Relaxationsrate ist daher gemäß Gl. (4.67) mit Schrumpfung der Teilchen zu erklären.

Tabelle 8.2 Ergebnis der linearen Regression aus Abbildung 8.6.

Streuwinkel Θ [°]	Steigung [1]	Achsabschnitt $10^3 [s^{-1}]$
35	0,47872	7,6
45	0,48343	11,52

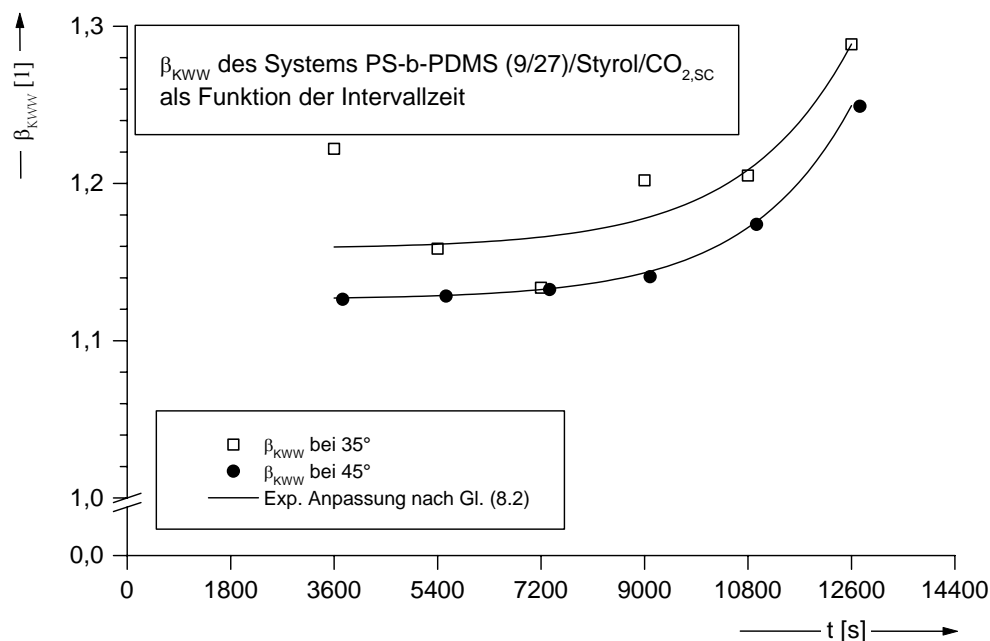


Abbildung 8.7: Zeitlicher Verlauf des Breitenparameters β_{KWW} (I. Relaxationsprozeß). Die obere Kurve (---) repräsentiert den Anstieg von β_{KWW} unter einem Streuwinkel von $\Theta = 35^\circ$, die untere Kurve (—) unter einem Streuwinkel von $\Theta = 45^\circ$. Der Start der Messungen liegt bei $t = 3600$ s, der Zellinhalt wurde vorher 1 h äquilibriert.

Der Breitenparameter β_{KWW} , der aus den Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion gemäß Gl. (4.68) berechnet wurde, zeigt ebenfalls einen exponentiellen Anstieg, vgl. Abbildung 8.7. An die Datenpunkte wurde eine exponentielle Wachstumsfunktion angepaßt:

$$\beta_{KWW} = \beta_{KWW}^0 + \beta_{KWW}^* \cdot e^{\left(\frac{t}{k}\right)} \quad (8.2)$$

Die aus Gl. (8.2) erhaltenen Parameter sind in Tabelle 8.3 zusammengefaßt, die Wachstumszeit k von β_{KWW} ist bei beiden Streuwinkeln ähnlich.

Tabelle 8.3 Ergebnis der exponentiellen Anpassung nach Gl. (8.2).

Streuwinkel Θ [°]	β_{KWW}^0	β_{KWW}^*	k [s]
35	1,15	0,0011	1884,5
45	1,12	0,0008	1812,5

Da die Werte für β_{KWW} für beide Winkel über eins liegen, kann auch hier auf eine deterministische Bewegung geschlossen werden, vgl. Kap. (12). Die mittleren Relaxationsraten der Streuwinkel wurden gemäß Gl. (4.45) gegen die Zeit aufgetragen und an die Datenpunkte eine Ursprungsgerade angepaßt.

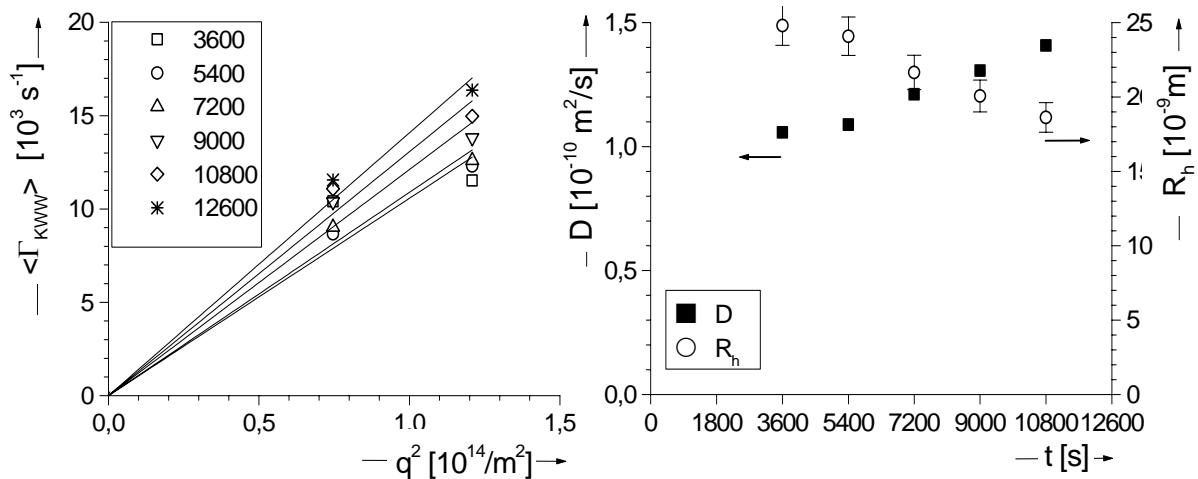


Abbildung 8.8: Linkes Diagramm: mittlere Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ beider Streuwinkel, erhalten nach einer Messzeit t und aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors \vec{q} gemäß Gl.(4.43). Rechtes Diagramm: Linke Ordinate: Zeitlicher Verlauf des Diffusionskoeffizienten D (■). Rechte Ordinate: hydrodynamischer Radius R_h (○). Die Fehlerbalken geben die Streuung an, vgl. Anhang (A.1). Beide Diagramme: Der Zeitpunkt $t = 3600 s$ markiert nur den Start der Messungen, die Zelle wurde vorher 1 h äquilibriert.

Die Steigung der Geraden entspricht nach Gl. (4.47) dem Diffusionskoeffizienten D . Der zeitliche Verlauf von D ist in Abbildung 8.8 wiedergegeben und zeigt eine Zunahme von D mit fortschreitender Zeit. Durch die Stokes-Einstein Beziehung, vgl. Gl. (4.49), wurde der hydrodynamische Radius R_h berechnet und ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen. Dabei ergab sich nach Abbildung 8.8 eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius der Mizellen mit fortschreitender Zeit von 24,8 nm auf 18,6 nm. Unter der Annahme, daß die PDMS-Blöcke des Tensids in Form von Knäueln vorliegen, kann nach Horita [6] et. al. der hydrodynamische Radius R_h berechnet werden, da R_h hiernach einem Skalierungsgesetz folgt:

$$R_{h,\theta} = 0,0218 \cdot M_w^{1/2} \quad (8.3)$$

Dabei ist $R_{h,\theta}$ der hydrodynamische Radius in nm bei Theta-Bedingung des Lösemittels. Man kann für die weitere Auswertung annehmen, daß die PDMS-Blöcke mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 27 kg·mol⁻¹ Knäuel mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 3,5 nm bilden. Daraus läßt sich der R_h des Mizellenkerns abschätzen, der aus der Differenz des Mizellenradius verringert um die Knäueldurchmesser der beiden Blöcke des Tensides resultiert:

$$R_{h,Kern} = R_{h,Mizelle} - \varnothing_{PS} - \varnothing_{PDMS} \quad (8.4)$$

\varnothing ist der Durchmesser eines Polymerblockes und R_h der hydrodynamischer Radius. Zu Beginn der Messungen bei $t = 3600$ s zeigen die Mizellen einen mittleren R_h von 24,8 nm, wovon 13,5 nm auf den Kern entfallen.

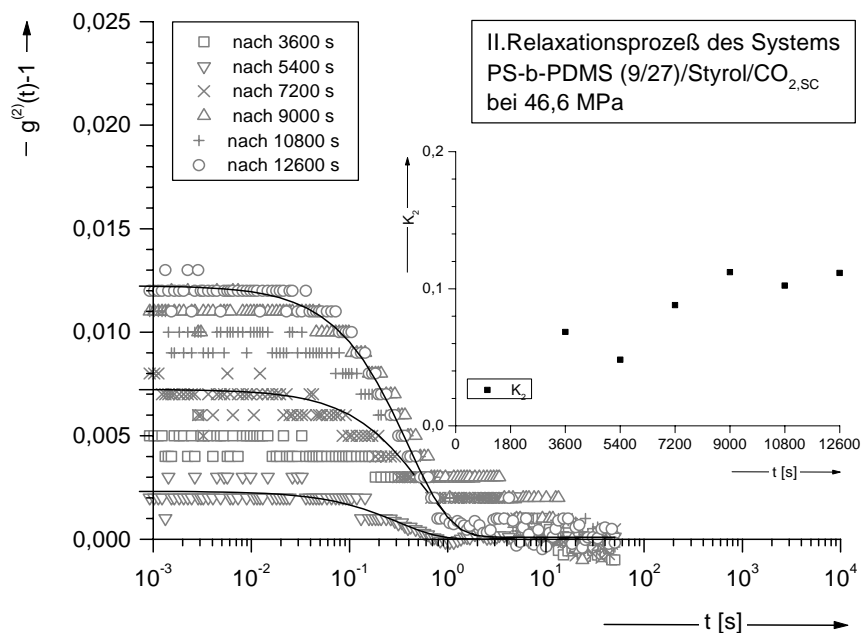


Abbildung 8.9: Der vergrößerte Bereich aus Abbildung 8.5 zeigt den langsamen II. Relaxationsprozeß. Exemplarisch wurde die KWW-Funktion für 3 verschiedene Zeiten an die Messwerte gemäß Gl. (4.68) angepaßt (-). Kleines Diagramm: Kontrast des II. Relaxationsprozesses, aufgetragen gegen die Meßzeit.

Gegen Ende der Messzeit beträgt R_h nur noch 18,6 nm wovon 7,3 nm auf den Kern entfallen. Der Durchmesser des Kerns schrumpft innerhalb dieser Zeit etwa auf die

Hälfte. Das berechnete Kernvolumen beträgt am Anfang ca. $10,4 \mu\text{m}^3$, gegen Ende nur noch $1,6 \mu\text{m}^3$. Dies entspricht einem Verhältnis von ca. 1:6.

Dabei darf man nicht übersehen, daß diese Annahmen nur unter bestimmten Voraussetzungen gemacht werden können: erstens werden Mizellen nicht als starre Gebilde oder gar Kugeln betrachtet und zweitens werden die PS- und die PDMS-Blöcke des Tensids als ideale, knäuelartige Gebilde angenommen. Um eine genauere Aussage zum Aufbau der Mizellen treffen zu können, sind weitere Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung nötig.

In Abbildung 8.9 ist der vergrößerte Bereich aus Abbildung 8.5 dargestellt, in der eine deutliche Zunahme des Kontrastes mit fortschreitender Meßzeit zu erkennen ist. Als Kontrast wird der Ordinatenabschnitt der Intensitätsautokorrelationsfunktionen bei $g^{(2)}(t=0)-1$, vgl. Kap. 4.6, Abb. 18, bezeichnet. Um die Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}(t=0)$ zu erhalten, müssen die Werte mit Hilfe der Siegert-Beziehung Gl. (4.36) umgerechnet werden. Der dazu benötigte Kohärenzfaktor χ wurde aus einer Messung mit einem Polystyrolstandard (siehe Kap. 5.5) erhalten und beträgt 0,969. Mit Hilfe von χ wurden die Kontraste auf den PS-Standard normiert. Um den Kontrast des schnellen Prozesses (K_1) vom langsamen (K_2) zu unterscheiden, wegen

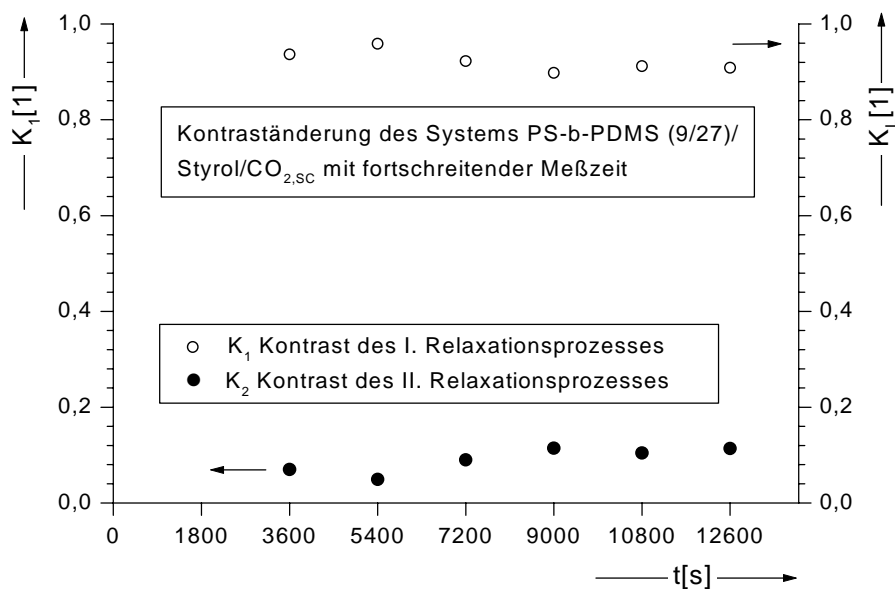


Abbildung 8.10: Änderung des Kontrastes aus Abbildung 8.5. Linke Ordinate: Kontrast des II. Relaxationsprozesses, rechte Ordinate: Kontrast des I. Relaxationsprozesses.

bimodaler Autokorrelationsfunktion vgl. Abbildung 8.5, wurden die Kontraste gegen die Meßzeit t aufgetragen. Abbildung 8.10 zeigt den Vergleich der Kontraste.

Die antiproportionale Beziehung von K_2 und K_1 wird hier sichtbar. Die unter einem Streuwinkel von $\Theta = 45^\circ$ gewonnenen Daten widersprechen diesem Ergebnis nicht. Die weitere Auswertung des II. Relaxationsprozesses, vgl. Abbildung 8.9, ergab eine Vergrößerung der Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ mit fortschreitender Meßzeit nach einem exponentiellen Wachstumsgesetz:

$$\langle \Gamma_{KWW} \rangle = \langle \Gamma_{KWW} \rangle^0 + \langle \Gamma_{KWW} \rangle^* \cdot e^{\left(\frac{k}{t}\right)} \quad (8.5)$$

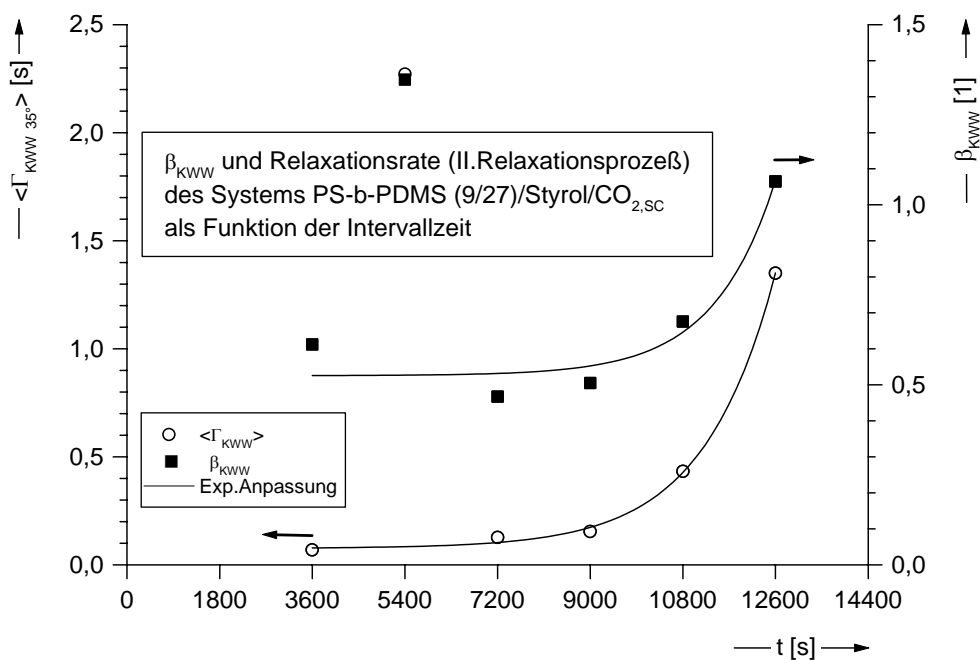


Abbildung 8.11: Linke Ordinate: mittlere Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ des II. Relaxationsprozesses, bei einem Streuwinkel von $\Theta = 35^\circ$, aus Abbildung 8.9 erhalten. Der Datenpunkt bei $t = 5400$ s wurde aufgrund einer zu großen Streuung nicht berücksichtigt. Rechte Ordinate: Breitenparameter β_{KWW} des II. Relaxationsprozesses.

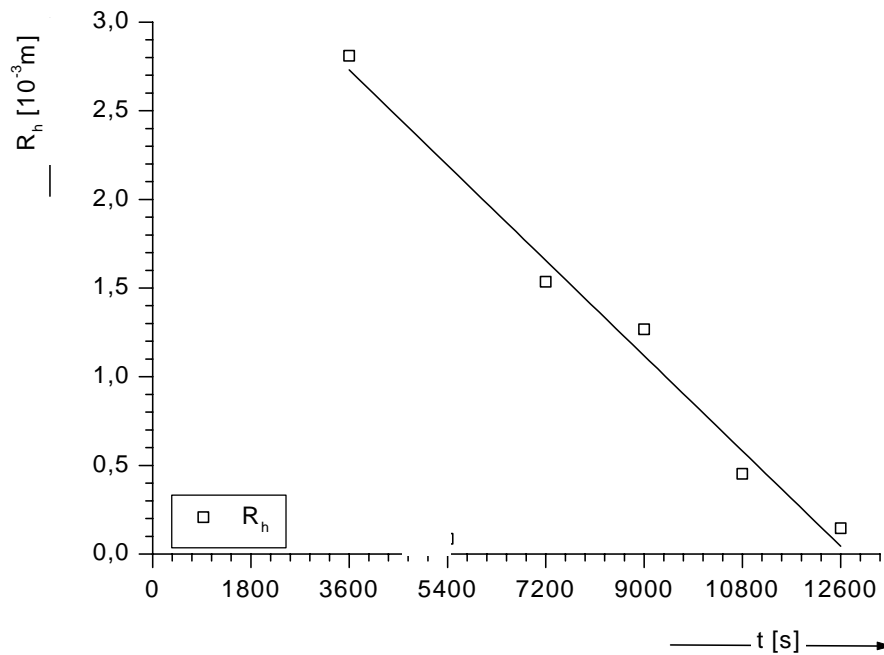
Die aus Gl. (8.5) erhaltenen Werte sind in Tabelle 8.4 aufgeführt. Durch das Ansteigen von $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ vergrößert sich nach Gl. (4.40) der Diffusionskoeffizient D . Damit sinkt gleichzeitig nach Gl. (4.49) R_n , vgl. Abbildung 8.12.

Tabelle 8.4: Anpassungsparameter nach Gl. (8.5) für den II. Relaxationsprozeß.

$\langle \Gamma_{KWW} \rangle^0$ [s ⁻¹]	$\langle \Gamma_{KWW} \rangle^*$ [s ⁻¹]	k [s]
0,07	0,00015	1395,9

Tabelle 8.5: Anpassungsparameter nach Gl. (8.2) für den II. Relaxationsprozeß.

β_{KWW} [1]	β_{KWW}^* [1]	k [s]
0,5257	0,00001	1195,8

Abbildung 8.12: Änderung des hydrodynamischen Radius R_h des II. Relaxationprozesses aus Abbildung 8.11 mit fortschreitender Meßzeit t .

Zur weiteren Untersuchung des zeitlichen Verhaltens des Systems wurde der Kontrastrest der Autokorrelationsfunktionen aus Abbildung 8.5 gemäß:

$$K_R = 1 - K \quad (8.6)$$

gegen die Zeit aufgetragen und ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Der Kontrastrest stellt die Differenz zwischen dem auf den PS-Standard normierten höchsten Wert der Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}_{(t=0)}$ und dem in Kap. (4.5) theoretischen normierten Wert eins dar. Weil der I. Teil der Autokorrelationsfunktionen dem Relaxationsprozeß der PS-b-PDMS-Mizellen zugeordnet werden kann, stellt der Kontrastrest K_R nach Gl. (8.6) den Anteil an freiem Styrol (Monomer) dar. Um den zeitlichen Verlauf des Anteils zu bestimmen, wurden an die Werte eine exponentielle Abklingfunktion angepaßt:

$$K_R = K_R^0 - A \cdot e^{-\frac{t}{k}} \quad (8.7)$$

Tabelle 8.6 Anpassungsparameter aus Gl.(8.7).

K_R^0	A	k [s]
0,025	-0,0013	3767,7

Die Zeitkonstante k in Tabelle 8.6 ist mit der in Tabelle 8.1 aufgeführten Zeitkonstanten vergleichbar. Dieser parallele Gang der Daten erlaubt die Aussage, daß die Abnahme des Rayleigh-Verhältnisses und die Abnahme des Kontrastrestes gekoppelte Prozesse sind. Die Abnahme des Kontrastrestes geht daher mit einer Abnahme des freien Styrols im CO_{2,sc} einher.

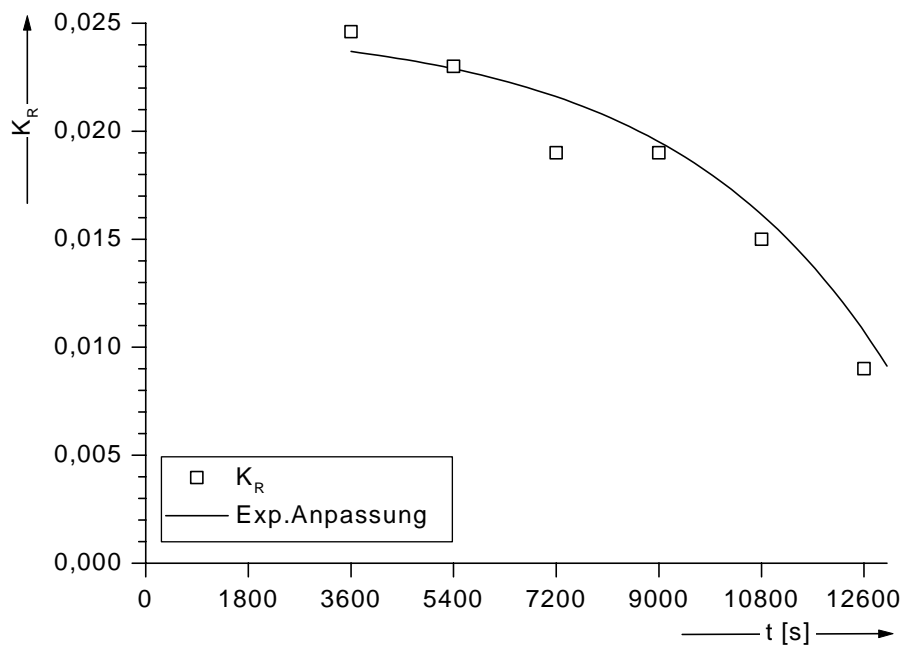


Abbildung 8.13 Kontrastrest K_R der Autokorrelationsfunktionen aus Abbildung 8.9 aufgetragen gegen die Zeit. Die Zeitkonstante k für den exponentiellen Prozeß nach Gl.(8.7) beträgt 3767,7 s.

8.2.2 Diskussion

Die aus den Intervall-DLS-Messungen erhaltenen Daten zeigen, daß die Größe der Mizellen sich zeitlich ändert und das System somit thermodynamisch metastabil ist. Dieses Modell wird durch die in Abbildung 8.5 dargestellten Verschiebung der Autokorrelationsfunktionen und die in Abbildung 8.8 dargestellten Verkleinerung des hydrodynamischen Radius der Mizellen bestätigt. Dadurch ergibt sich die Frage, welcher Prozeß für diese Veränderung verantwortlich ist. Prinzipiell hat eine nicht oder nur ungenügend geschützte Emulsion die Möglichkeit zu koagulieren, vgl. Abbildung (3.2), d. h. größere Aggregate zu bilden, oder durch Ostwald-Reifung nach vgl. Abbildung (3.1) zu separieren. In beiden Fällen entsteht am Ende des Entmischungsprozesses ein phasensepariertes System mit zwei getrennt nebeneinander vorliegenden Phasen. Wie Berger berichtet, werden sterisch stabilisierte Emulsionen unter Verwendung von Diblockcopolymeren auf der Basis von Polystyrol-Polydimethylsiloxanen in reinem Kohlendioxid erst oberhalb von 56,5 MPa und 338 K thermodynamisch stabil sein und sich oberhalb dieses Druckes dann nicht mehr spontan entmischen, unterhalb dieser Bedingung aber ausflocken [7]. In diesem Fall haben wir es aber mit einer Emulsion bestehend aus mehreren Komponenten (Tensid+Monomer+CO_{2,SC}) zu tun, die den kritischen Flokkulationspunkt („Critical Flocculation Pressure and Temperature, CFPT“) mit Sicherheit beeinflussen, ihn aber nicht in den Bereich der für diese Anlage meßbaren Bedingungen absetzen vermögen. Die Voraussetzung für eine sterisch stabile Emulsion sind damit noch nicht vollständig erfüllt, was anhand der Ergebnisse gezeigt werden kann.

Die mittleren Relaxationsraten des I. Relaxationsprozesses in Abbildung 8.6 zeigen unter beiden Streuwinkeln eine gleichmäßige Steigung. Damit verbunden ist ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten und entsprechend eine Abnahme des hydrodynamischen Radius R_h , da nach der Stokes-Einstein-Gl. (4.49) $R_h \propto D^{-1}$ ist. Die Schrumpfung des Mizellenradius weist auf ein thermodynamisch instabiles System hin. Die Zeit, die für die Aufnahme einer Autokorrelationsfunktion benötigt wird (150 s pro Messung und Winkel) ist jedoch kurz im Vergleich zur Schrumpfungszeit der Mizellen. Deshalb kann das System mit Hilfe der DLS charakterisiert werden. Der hydrodynamische Radius der Mizellen sinkt nach Abbildung 8.8 mit der Zeit von 24,8 nm auf 18,6 nm. Gleichzeitig wird nach Abbildung 8.4 auch eine Abnahme der Zählrate und damit des Rayleigh-Verhältnisses \mathfrak{R}_0 beobachtet. Dieses Verhalten tritt immer dann auf, wenn nach Gl. (4.55) eine Verringerung der Anzahl von Streuern aus dem Streuvolumen auftritt oder die Zahl der Streuer gleich bleibt aber sich nach Gl. (4.56) die

Größe der Mizellen ändert. Die Anzahl der Streuer ist nach Gl. (4.55) proportional der Zählrate und damit der Intensität. Unimere konnten nicht nachgewiesen werden, da ein weiterer Relaxationsprozeß an entsprechender Stelle in den Autokorrelationsfunktionen nicht deutlich wurde, vgl. Abbildung 8.5. Gleichzeitig ist in Abbildung 8.10 ein Kontrastanstieg des II. Relaxationsprozesses zu beobachten, der zusammen mit einem kleiner werdenden hydrodynamischen Radius R_h auf ein Schrumpfen von großen Aggregaten hinweist.

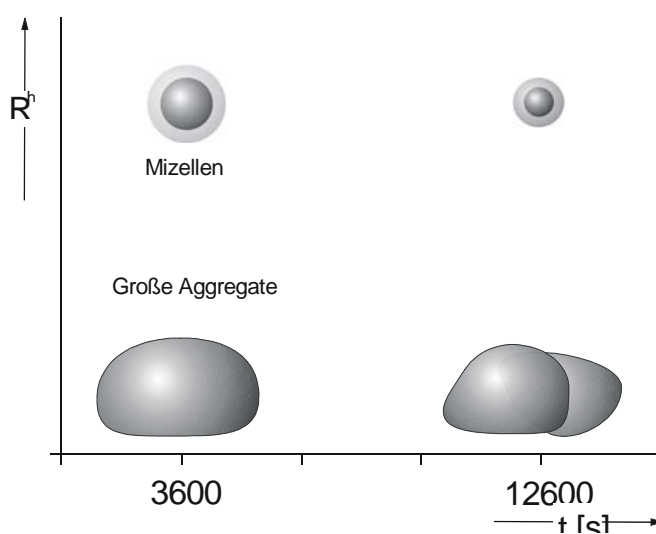


Abbildung 8.14 Modell der zeitlichen Veränderung der durch Mizellen stabilisierten PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,sc}-Emulsion: Die Mizellen schrumpfen, gleichzeitig nimmt die Größe der Aggregate ab, deren Anzahl nimmt zu.

Die aufgeführten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß hier ein Fluß stattfindet: die Anfangs gebildeten Mizellen schrumpfen im Radius durch Diffusion von Styrol aus dem Mizellenkern in das umgebende CO₂. Gleichzeitig nimmt aber die Zahl der größeren Aggregate zu, die ihrerseits auch in der Größe schrumpfen.

Dadurch wird der Anteil an freiem Styrol im CO₂ größer. Schließlich wird sich ein stabiler Zustand einstellen, bei dem die Mizellen kleiner und stabil sind. Um detailliertere Aussagen zum Kern-Hüllen-Aufbau der Mizellen zu treffen, muß auf andere Methoden wie z. B. die Röntgenkleinwinkelstreuung zurückgegriffen werden.

Das System hat eine deutliche zeitliche Veränderung der Mizellen gezeigt, aber es ergibt sich nun die Frage des Einflusses der Blockgrößen der Diblockcopolymeren. Dieser Frage wird im nächsten Kapitel nachgegangen werden.

Literatur

- [1] I. W. Hamley, *The Physics of Blockcopolymers*, Oxford Science Publications, **2003**, 175
- [2] C. Jiang, Q. Pan, Z. Pan, *Solubility behavior of solids and liquids in compressed gases*, Journal of Supercritical Fluids **1998**, *12*, 1.
- [3] A. Dardin, J. B. Cain, J. M. DeSimone, C. S. Johnson, E. T. Samulski, *High-Pressure NMR of Polymers Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide*, Macromolecules **1997**, *30*, 3593.
- [4] Y. Zhang, K. Kishore, M. Lemert, *Sorption and swelling of block-copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide*, Journal of Supercritical Fluids **1997**, *11*, 115.
- [5] J. R. Royer, *Supercritical Fluid Assisted Polymer Processing: Plasticization, Swelling and Rheology*, Dissertation, North Carolina State University **2000**
- [6] K. Horita, N. Sawatari, Y. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Excluded-Volume Effects on the Transport Coefficients of Oligo- and Poly(dimethylsiloxanes) in Dilute Solution* Macromolecules **1995**, *28*, 4455
- [7] T. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation* Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation **2000**, 60

9. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS-(6/37)/Styrol/CO_{2,SC}

Die Versuchsergebnisse der letzten Kapitel (7,8) ergaben, daß die Systeme PS-b-PDMS (9/27)/CO_{2,SC} und PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC} in überkritischem CO_{2,SC} Mizellen bilden, die mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung charakterisiert werden können. Die Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h resultiert aus Wechselwirkungen des Solvents mit den PDMS-Block des Amphiphils und einer druckabhängigen Löslichkeit des als Monomer verwendeten Styrols. Diese Systeme sind gegenüber Druckschwankungen allerdings nicht stabil, da sich die Größe der Mizellen ändert.

Für Polymerisationsreaktionen im technischen Bereich ist es wichtig ein Amphiphil zu verwenden, das eine hinreichend gute Stabilisierung der Emulsion in Bezug auf Ausflockungen bietet. Um die Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC} vergleichen zu können wurde ein Amphiphil mit größerem PDMS-Block verwendet, da es eine Emulsion erwartungsgemäß besser stabilisieren sollte da stärkere Wechselwirkungskräfte des PDMS-Blocks mit dem Solvent auftreten. Zu diesem Zweck wurde in diesem Kapitel das PS-b-PDMS (6/37) als Amphiphil unter vergleichbaren Bedingungen eingesetzt und der hydrodynamische Radius in Abhängigkeit des Druckes bestimmt.

9.1 Experiment

Für die DLS-Experimente wurden das Diblockcopolymer PS-b-PDMS(6/37), Styrol und 4-Methoxyphenol gemäß der in Tabelle (5.4) angegebenen Mengen eingesetzt. Die Präparation der Probe wurde nach dem in Kap. (5.6) beschriebenen Verfahren durchgeführt und in einem Druckbereich zwischen 39,4 MPa bis 48,1 MPa die Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit des Streuwinkels Θ und des Druckes p gemessen. Die Daten wurden nach dem in Kap. (4) beschriebenen Verfahren ausgewertet. An die experimentellen Daten wurde das Quadrat der Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW) gemäß Gl. (4.68) angepaßt, die als Parameter die Korrelationszeit τ_c , die Amplitude A und den Breitenparameter β_{KWW} lieferte. Die Diffusionskoeffizienten D wurden nach Gl. (4.64) aus den berechneten mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ bestimmt. Die entsprechenden hydrodynamischen Radien R_h wurden

durch die Stokes-Einstein-Gl. (4.67) berechnet. Die Autokorrelationsfunktionen aus den DLS-Experimenten, exemplarisch dargestellt in Abbildung 9.1, zeigen einen Kontrast nahe eins, der Verlauf ist monomodal und weist bei dem angegebenen Druck keine weiteren Relaxationsprozesse auf. Auch in diesem System tritt eine Abweichung der Relaxationsraten vom theoretisch erwarteten q^2 -Verhalten auf, vgl. Kap. (4.6). Dieser Effekt wird in Kap. (11) diskutiert.

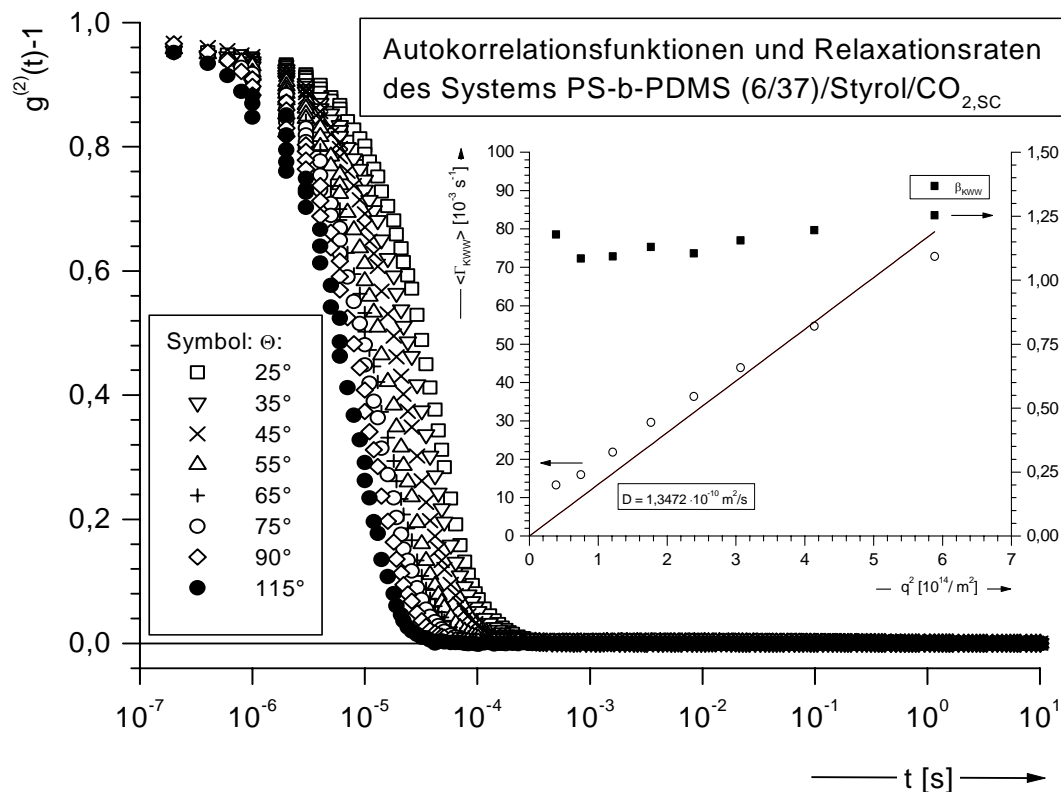


Abbildung 9.1 Gemessene Autokorrelationsfunktionen im System PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/CO_{2,SC} bei einem Druck von 48,1 MPa und einer Temperatur von 338 K. Kleines Diagramm: Linke Ordinate: Exemplarische Darstellung der mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ eines DLS-Experimentes im System PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/CO_{2,SC} bei einem Druck von 48,1 MPa (○). Rechte Ordinate: korrespondierender Breitenparameter β_{KWW} des gleichen Experimentes (■).

9.2 Diskussion

Sowohl die aus den DLS-Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten D als auch die daraus berechneten korrespondierenden hydrodynamischen Radien R_h sind, bis auf leichte Schwankungen abgesehen, nahezu konstant. Der Mittelwert des über alle

Radien-/ Druck-Paare gemittelten Diffusionskoeffizienten beträgt $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, der Mittelwert des hydrodynamischen Radius $R_h = 18,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, vgl. Abbildung 9.2.

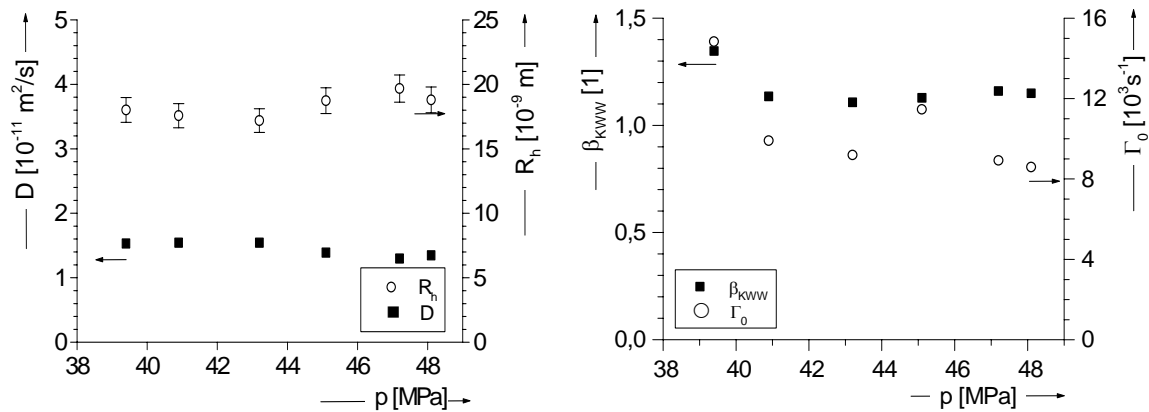


Abbildung 9.2 Linkes Diagramm: Linke Ordinate: Druckabhängigkeit des mittleren Diffusionskoeffizienten D des Systems PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/CO_{2,sc}. Der Diffusionskoeffizient D bleibt über den Druckbereich zwischen 39,4 MPa bis 48,1 MPa nahezu konstant. Rechte Ordinate: Entsprechender hydrodynamischer Radius R_h . Die Fehlerbalken geben die Abweichung vom Meßwert an, vgl. Anhang (A.1). Rechtes Diagramm: Linke Ordinate: Druckabhängigkeit des über alle Streuwinkel gemittelten Breitenparameters β_{KWW} des System PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,sc}. Rechte Ordinate: Druckabhängigkeit des Achsabschnittes Γ_0 , vgl. Kap. (12).

Um eine Aussage über die Stabilität des Systems treffen zu können, wurde der Breitenparameter β_{KWW} für jeweils alle Winkel bei einem Druck gemittelt und die gemittelten Werte dann gegen den Druck aufgetragen. Die gemittelten Breitenparameter β_{KWW} liegen oberhalb eins und variieren über den gesamten Druckbereich nur sehr gering. Die Abweichung bei einem Druck von 39,4 MPa am Anfang des Meßbereichs kann durch die Nähe zum kritischen Mizellendruck erklärt werden und wird durch das Auftreten mehrerer Relaxationsprozesse bestätigt, vgl. Abbildung 9.3 auf der folgenden Seite. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Achsabschnitt Γ_0 , der aus der Abweichung vom idealen q^2 -Verhalten der Relaxationsraten im unteren Streuwinkelbereich berechnet wurde, mit dem Druck variiert. Zu höheren Drücken verringert sich der Achsabschnitt. Experimentell konnte kein Druck gefunden werden, bei dem der Achsabschnitt null wird, da die Hochdruckkomponenten des Meßaufbaus dies nicht zuließen.

Die weitere Auswertung der in dargestellten Daten ergeben für den I. Teil der Autokorrelationsfunktionen im Bereich zwischen 10^{-7} s bis 10^{-4} s einen kollektiven

Diffusionskoeffizienten, der zusammen mit dem korrespondierenden hydrodynamischen Radius in Abbildung 9.2 bei 39,4 MPa dargestellt ist.

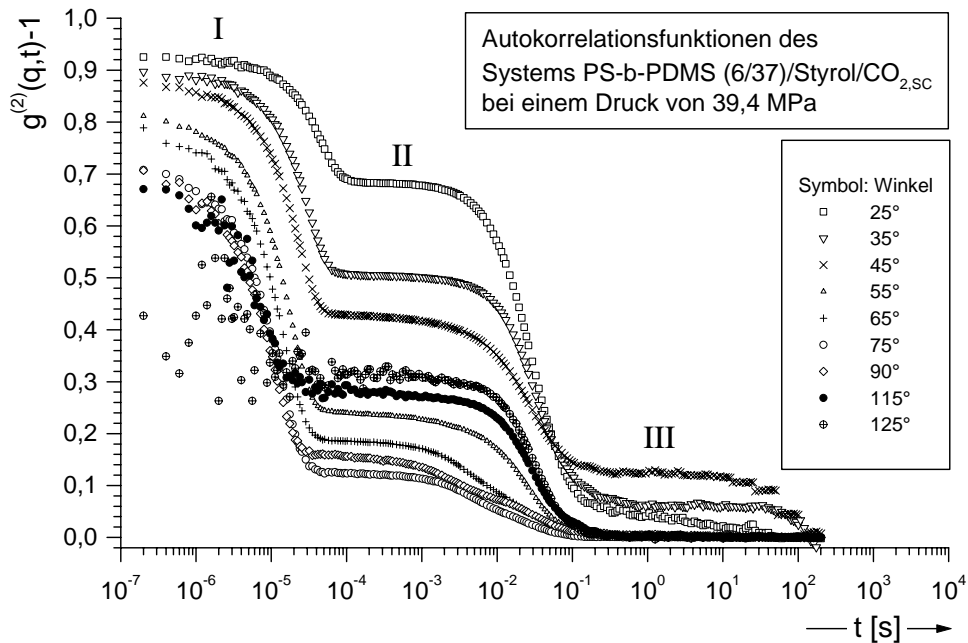


Abbildung 9.3 Autokorrelationsfunktionen des Systems PS-b-PDMS(6/37)/Styrol/CO_{2,SC} unter einem Druck von 39,4 MPa. Deutlich erkennbar sind mehrere Relaxationsprozesse, die einen trimodalen Kurvenverlauf (I bis III) verursachen.

Der II. Teil der Autokorrelationsfunktionen konnte keinem kollektiven Diffusionsprozeß zugeordnet werden. Die mittleren Relaxationsraten für diesen Bereich liegen zwischen $7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bis ca. $21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, zeigen keine ideale q^2 -Abhängigkeit im Sinne von Gl. (4.64) und sind außerdem zu langsam für Unimere. Es folgt daraus, daß sich bei dem vorliegenden Druck größere Aggregate gebildet haben, denn den gemessenen Relaxationsraten entsprechen nach Gl. (4.64) und Gl. (4.67) Korrelationslängen im μm -Bereich. Der über alle Streuwinkel gemittelte Breitenparameter β_{KWW} in liegt mit einem Wert von 0,88 deutlich unterhalb von eins. Die Aggregate besitzen damit eine Größenverteilung. Der III. Teil der in Abbildung 9.3 dargestellten Autokorrelationsfunktionen ist aufgrund von Clipping-Effekten nicht auswertbar. Die Relaxationsprozesse liegen im Bereich von Sekunden, was typisch für sehr großen Aggregate (Cluster) ist, die z. B. durch Ausflockung entstehen.

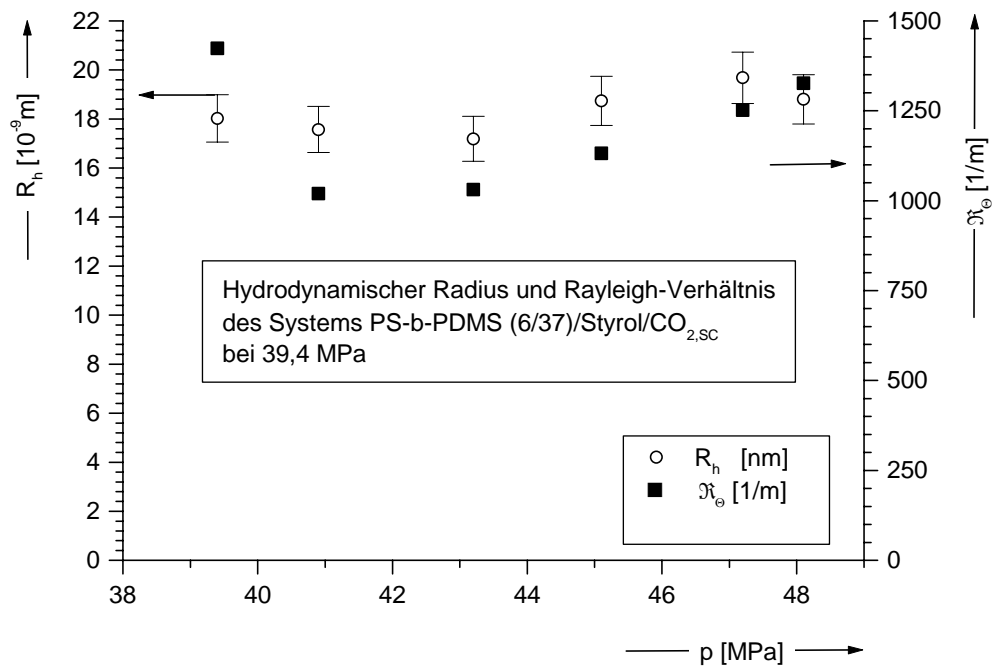


Abbildung 9.4 Linke Ordinate: Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h des I. Teil der Autokorrelationsfunktion, vgl. Abbildung 9.3. Die Fehlerbalken entsprechen der Abweichung der Meßwerte, vgl. Kap. (14). Rechte Ordinate: Druckabhängigkeit des Rayleigh-Verhältnis R_0 der Probe.

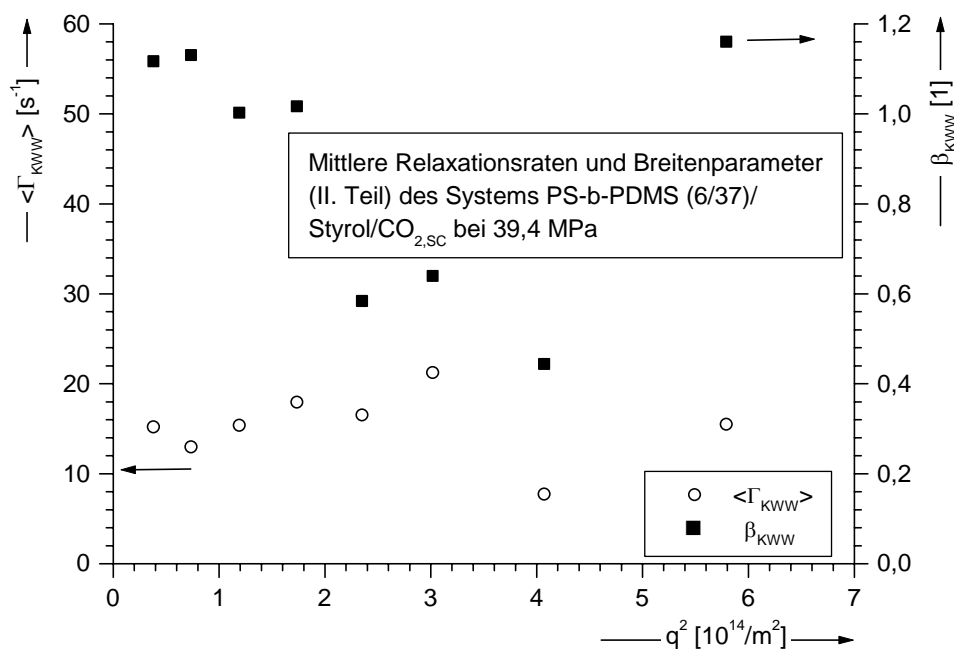


Abbildung 9.5 Linke Ordinate: gemittelte Relaxationsraten des II. Teils der Autokorrelationsfunktion aus Abbildung 9.3, aufgetragen gegen q^2 . Rechte Ordinate: korrespondierender Breitenparameter β_{KWW} .

Die von einer Probe gestreute Intensität ist nach Gl. (4.76) sowohl proportional der Anzahl der Streuer, als auch nach Gl. (4.77) deren Größe. Ändert sich die Anzahl der Streuer bei konstanter Größe, so ändert sich dementsprechend die Intensität. Über das Rayleigh-Verhältnis \mathfrak{R}_θ kann nach Gl. (4.76) damit unter der Voraussetzung einer konstanten Größe eine Aussage über die Anzahl der Streuer gemacht werden. Die in der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Zählraten können hierfür herangezogen werden, da das zeitliche Mittel der Zählrate der Intensität entspricht. Über die schon beschriebene Kalibrierung, vgl. Kap. (4.6), kann damit das Rayleigh-Verhältnis berechnet werden. Zu diesem Zweck wird die Zählrate eines Streuwinkels gemittelt, und damit gemäß Gl. (5.7) das Rayleigh-Verhältnis \mathfrak{R}_θ berechnet. Die Druckabhängigkeit von \mathfrak{R}_θ ergibt die Änderung der Anzahl der Streuer mit dem Druck. Der in Abbildung 9.4 dargestellte Verlauf von \mathfrak{R}_θ zeigt, daß die Änderung des hydrodynamischen Radius R_h nur relativ gering ist, ebenso die Anzahl der Streuer mit dem Druck.

Die aufgrund der durchgeführten Experimente erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich beim System PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,SC} unter den angegebenen experimentellen Bedingungen zwischen 39,4 MPa bis 48,1 MPa um eine durch Mizellen stabilisierte Emulsion handelt. Die experimentell bestimmten hydrodynamischen Radien können daher als Beweis für eine Mizellenbildung angesehen werden, da ihre Größe wiederum für Einzelmoleküle mit entsprechender Molekülmasse zu groß ist. Die hydrodynamischen Radien R_h sind, bis auf Abweichungen, im Vergleich zum System PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC}, Kap. (7) gegenüber Druckänderungen konstant und liegen im Mittel bei $R_h = 18,3 \cdot 10^{-9}$ m, der mittlere Diffusionskoeffizient bei $D = 1,44 \cdot 10^{-6}$ m²/s.

Der erhöhte Breitenparameter β_{KWW} wurde auch in den vergangenen Kap. (7,8) gefunden und wird in Kap. (12) diskutiert. Ein Minimum für β_{KWW} ist nicht eindeutig ausgebildet, der erhöhte Wert für den Breitenparameter in Abbildung 9.2 bei 39,4 MPa ist auf die Nähe zum kritischen Mizellendruck zurückzuführen. Dies ist anhand des trimodalen Verlaufs der entsprechenden Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 9.3 und der großen Relaxationsraten in Abbildung 9.5 von $7 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ bis $21 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹ überprüfbar. Somit existiert für dieses System ein unterer kritischer Mizellendruck (KMD), der unterhalb von 39,4 MPa liegt. Druckänderungen bewirken nur eine geringe Änderung im Vergleich zu den bereits gemessenen Systemen, daher ist dieses System stabiler.

10. Mizellenbildung des Systems PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC}

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Mizellenbildung in den Systemen PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC} und PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,SC} untersucht. Es konnte anhand der Versuchsergebnisse gezeigt werden, daß die Systeme in überkritischem Kohlendioxid Mizellen bilden, die mit Hilfe der DLS charakterisiert werden können. Die hydrodynamischen Radien der im letzten Kapitel untersuchten Mizellen des Systems PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,SC} werden durch Änderungen des Systemdrucks weniger als die des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC} beeinflusst, vgl. Kap. (7). Es stellt sich nun die Frage, wie sich das Diblockcopolymer PS-b-PDMS (6/16) mit verkürzter CO₂-philer Ankergruppe (Blockgröße 16 kg/ mol) in Bezug auf die Tendenz Mizellen zu bilden, verhält. Erwartet wird eine verringerte Fähigkeit des Systems zur Mizellenbildung bei den verwendeten Einwaagen und experimentellen Bedingungen, da die kritische Mizellenkonzentration (k_{mc}) bei verringerter Blockgröße steigt (näheres findet sich z.B. bei Hamley [1] oder Dörfler [2]). Ziel ist es, durch weitere Experimente in Kap. (10.3) mit einer veränderten molaren Zusammensetzung das Verhalten des Systems zu untersuchen. Hinweise auf einen veränderten kritischen Mizellendruck (k_{md}) aufgrund der Konzentrationsänderung der Komponenten finden sich bei B. Chu, der das System Poly(1,1,-dihydroperfluorooctylacrylat)-b-Poly(vinylacetat)/CO_{2,SC} druckabhängig mit Hilfe der DLS untersucht hat [3].

10.1 Experiment

Für die DLS-Experimente wurden die Substanzen PS-b-PDMS, Styrol und 4-Methoxyphenol gemäß der in Tabelle (5.6) angegebenen Mengen eingesetzt. Die Präparation der Proben wurde nach dem in Kap. (5.7) beschriebenen Verfahren durchgeführt. In einem Druckbereich zwischen 30 MPa bis 45 MPa wurden die Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit des Streuwinkels Θ und des Druckes p gemessen. Um die Korrelationszeit τ_c , die Amplitude A und der Breitenparameter β_{KWW} zu erhalten, wurden die experimentellen Daten nach dem in Kap.(4.5) beschriebenen Verfahren ausgewertet, indem das Quadrat der Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion Gl.(4.44) an die Daten angepaßt wurde. Die Korrelationszeiten wurden gemittelt und die daraus resultierenden mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ gegen das

Quadrat des Streuvektors q aufgetragen. Im Vergleich zum letzten Kapitel war es allerdings nicht sinnvoll eine Ursprungsgerade anzupassen, da die Relaxationsraten eine zu große Streuung aufweisen. Somit konnte kein mittlerer Diffusionskoeffizient D bestimmt werden.

Die Autokorrelationsfunktionen in Abbildung 10.1 zeigen, daß mehrere Relaxationsprozesse auftreten, die unter allen Streuwinkeln detektiert werden konnten. Für die weitere Analyse wurden daher die Prozesse in die Bereiche (I-III) aufgeteilt und separat ausgewertet. Dabei stellte sich heraus, daß die Relaxationsprozesse (II-III) keine Systematik im Sinne einer linearen q^2 -Abhängigkeit vom Streuvektor gemäß Gl. (4.64) zeigen. Folglich konnten für die Relaxationsprozesse (II-III) keine Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

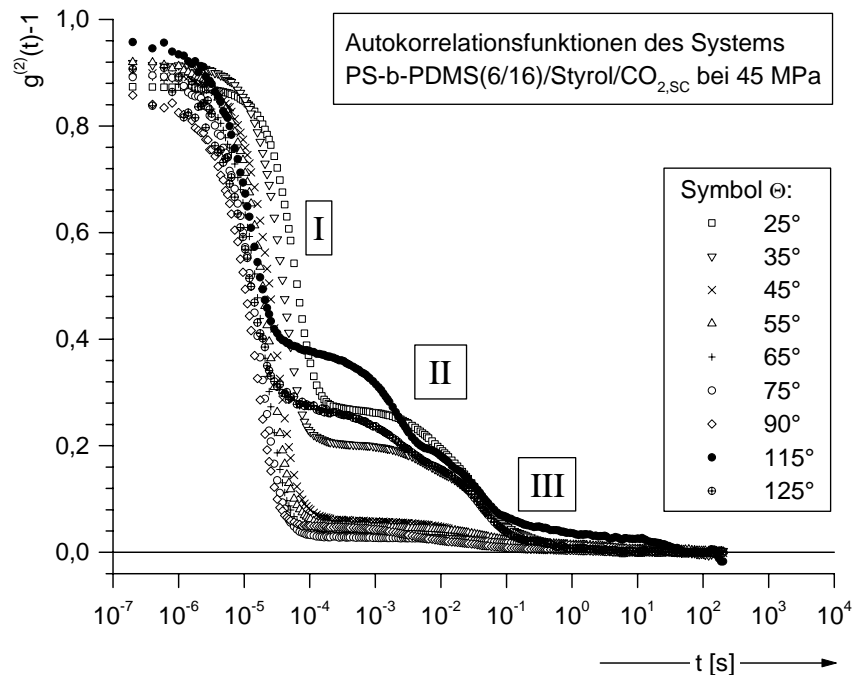


Abbildung 10.1 Autokorrelationsfunktionen (exemplarisch) im System PS-*b*-PDMS(6/16)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ unter einem Druck von 45 MPa und 338 K. Deutlich erkennbar ist die Aufspaltung in schnelle (I) und langsamere Relaxationsprozesse (II,III).

Werden die mittleren Relaxationsraten in Abbildung 10.2 mit denen in Abbildung 10.3 verglichen, stellt man eine zunehmende lineare Abhängigkeit mit steigendem Druck fest. Aus Abbildung 10.1 ist weiterhin zu entnehmen, daß weitere Relaxationsprozesse (III) im langsameren Zeitbereich existieren, die allerdings keinem gemeinsamen Prozeß zugeordnet werden konnten.

Die Breitenparameter des ersten Relaxationsprozesses (I) sind größer eins und zeigen damit eine zusätzliche, deterministische Bewegung an, vgl. Kap. (12). Im Vergleich dazu sind die Breitenparameter im zweiten Relaxationsprozeß (II) in Abbildung 10.4 wesentlich kleiner eins und weisen damit auf eine große Polydispersität der Aggregate hin. Im Verlauf der Druckänderung von 30 MPa auf 40 MPa zeichnet sich anhand der Relaxationsraten die Tendenz zur Mizellenbildung ab, vgl. Abbildung 10.2 mit Abbildung 10.3. Dies kann als Übergang zum mizellaren System interpretiert werden, entspricht also einem kritischen Mizellendruck (KMD) von ca. 45 MPa.

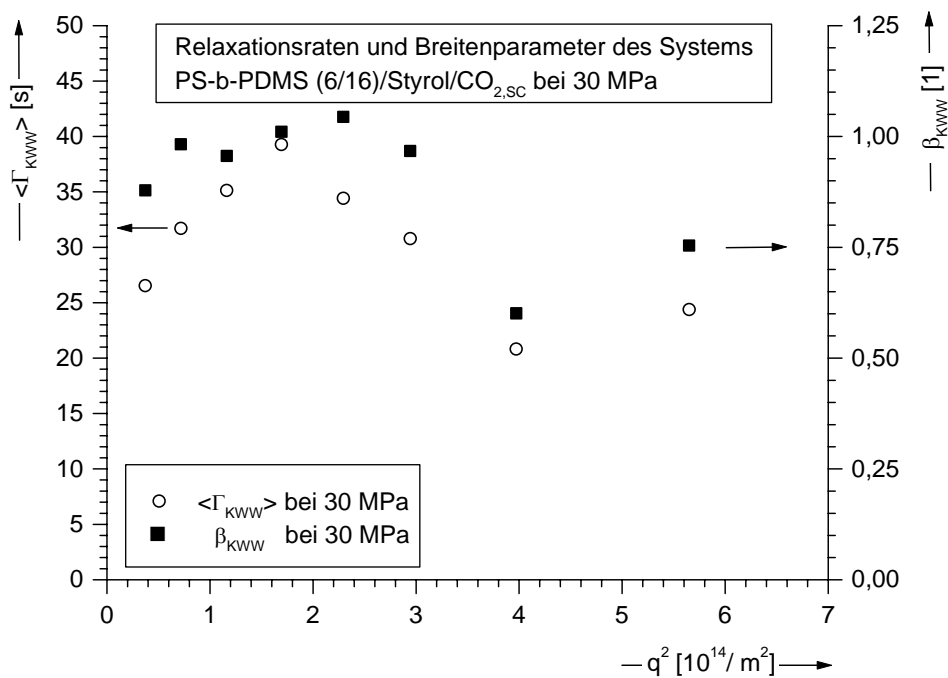


Abbildung 10.2 Linke Ordinate: Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ des I. Relaxationsprozesses im System PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} bei 30 MPa und 338 K (O); Rechte Ordinate: Entsprechender Breitenparameter β_{KWW} des gleichen Systems (□).

Auffällig ist die Dynamik des mit der Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ schwankenden Breitenparameters β_{KWW} . Bei Drücken zwischen 40 MPa und 45 MPa gehorchen die Werte von $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ zunehmend einer linearen Abhängigkeit. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten liefert bei einem Druck von 40 MPa einen Wert von $9,8 \cdot 10^{-11}$ m²/s und bei 45 MPa einen Wert von $9,7 \cdot 10^{-11}$. Die gegenwärtig aufgebaute Anlage läßt aber eine Messungen bei Drücken größer 48 MPa nicht zu. Die Daten lassen sich durch Kombination über einen schnellen $\langle \Gamma_{KWW,S} \rangle$ und einem langsamen Relaxationsprozeß $\langle \Gamma_{KWW,L} \rangle$ hinreichend genau beschrieben.

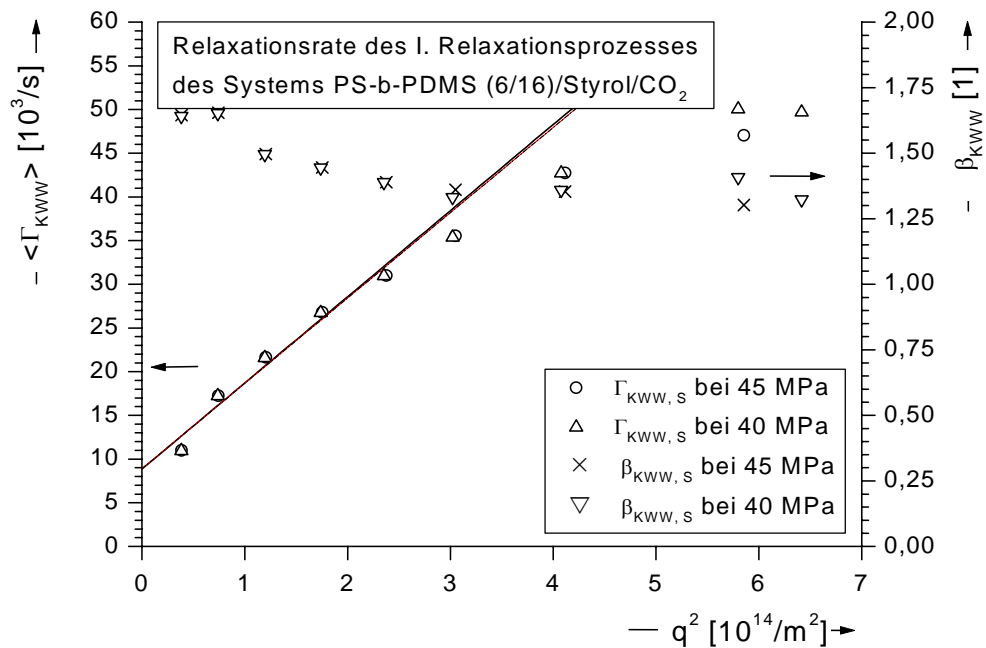


Abbildung 10.3 Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ des I. Relaxationsprozesses des Systems PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC} bei verschiedenen Drücken. Linke Ordinate: Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW,s} \rangle$ bei 45 MPa (○) und 40 MPa (△). Bei 40 MPa beträgt der entsprechende Diffusionskoeffizient $9,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (-) und bei 45 MPa $9,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (--). Rechte Ordinate: korrespondierender Breitenparameter $\beta_{KWW,s}$ bei 45 MPa (×) und 40 MPa (▽).

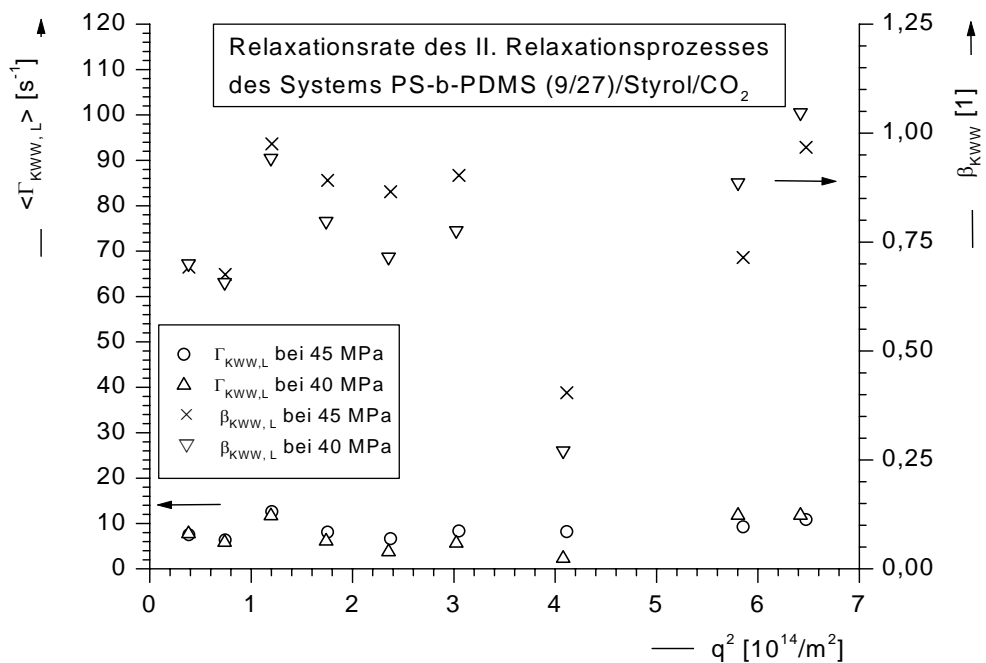


Abbildung 10.4 Linke Ordinate: Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW,L} \rangle$ des II. Relaxationsprozess PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC} bei 338 K aus Abbildung (10.1) bei 45 MPa (○) und 40 MPa (△), Rechte Ordinate: korrespondierender Breitenparameter $\beta_{KWW,L}$ bei 45 MPa (×) und 40 MPa (▽).

Aus den experimentell bestimmten Werten für die Diffusionskoeffizienten lassen sich gemäß Gl. (4.64) die entsprechenden hydrodynamischen Radien berechnen. Diese sind zusammen mit den Achsabschnitten Γ_0 in Tabelle 10.1 zusammengefaßt.

Tabelle 10.1 Zusammenfassung der DLS-Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc}

Druck p [MPa]	Diffusionskoeffizient D [10 ⁻¹¹ m ² ·s ⁻¹]	Hydrodynamischer Radius R _h [m ⁻⁹]	Achsabschnitt Γ_0 [10 ³ ·s ⁻¹]
40	9,8	27,8	8,85
45	9,7	26,5	8,90

Die gemittelten Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW,L} \rangle$ in Abbildung 10.4 streuen stark und lassen sich mit theoretischen Modellen nicht schlüssig beschreiben. Der Breitenparameter $\beta_{KWW,L}$ liegt meist unterhalb von eins. Die Werte von $\langle \Gamma_{KWW,L} \rangle$ sind etwa um den Faktor 1000 kleiner als die Werte von $\langle \Gamma_{KWW,S} \rangle$. Dies weist auf größere Aggregate mit starker Polydispersität hin.

10.2 Diskussion

Die hydrodynamischen Radien in Tabelle 10.1 zeigen auch für dieses System eine Mizellenbildung oberhalb eines Druckes von 40 MPa, da die entsprechenden Werte diese Aussage zulassen. Der ebenfalls auftretende Achsabschnitt Γ_0 wird in Kap. (11) diskutiert.

Durch eine veränderte Zusammensetzung soll nun untersucht werden, ob der kritische Mizellendruck in einen tieferen Druckbereich verlagert werden kann. Die aus den DLS-Experimenten erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das System PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/CO_{2,sc} unter den gewählten Bedingungen Mizellen oberhalb eines Druckes von 40 MPa bildet. Dies ist auf die reduzierte Blockgröße des PDMS-Blocks gegenüber dem System PDMS(6/37)/Styrol/CO_{2,sc} zurückzuführen. Das Auftreten von mehreren Relaxationsprozessen, sichtbar anhand bimodaler Autokorrelationsfunktionen belegt eine nicht ausreichend stabilisierte Emulsion mit stark unterschiedlich großen Aggregaten. Auffällig ist weiterhin die Verminderung des Kontrastes, der bei allen Messungen unterhalb von eins lag. Das bedeutet, daß nicht alle Prozesse vollständig korreliert worden sind. Prozesse, die im langsamen Zeitbereich liegen sind so nicht

zugänglich. Dieses Verhalten ist typisch, wenn die Laufzeiten der DLS-Messungen zu kurz sind um Prozesse statistisch hinreichend genau erfassen zu können oder wenn schnellere Prozesse vorgelagert sind. Durch eine veränderte Zusammensetzung wird nun untersucht werden, ob der kritische Mizellendruck in einen tieferen Druckbereich verlagert werden kann.

10.3 Verhalten des Systems PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,sc} bei Änderung der molaren Zusammensetzung

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels zeigen, daß im System PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} unter den dort beschriebenen Konzentrations-, Druck und Temperatur-Verhältnissen eine Mizellenbildung erst ab ca. 40 MPa stattfindet. Insofern ist jetzt die Frage nach der Auswirkung einer veränderten Zusammensetzung des im vorherigen Kapitel beschriebenen Systems PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} interessant, da nach [3] Konzentrationsänderungen am System Auswirkungen auf den kritischen Mizellendruck haben. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden für die Versuche die Temperatur von 338 K beibehalten und die DLS-Experimente unter Variation des Druckes im Bereich von 31 MPa bis 45 MPa durchgeführt. Das Ziel ist, eine Mizellenbildung im genannten Druckbereich zu erreichen.

10.4 Experiment

Das experimentelle Vorgehen entspricht der im Kap. (5.7) beschriebenen Probenpräparation. Der Massenanteil am Diblockcopolymer PS-b-PDMS (6/16) ist allerdings niedriger als im vorangegangenen Kapitel, der Anteil des als Monomers eingesetzten Styrols ist gleich geblieben. Für die DLS-Experimente wurden die in Tabelle 10.2 auf der folgenden Seite aufgeführten experimentellen Einwaagen verwendet.

Tabelle 10.2 Experimentelle Einwaagen und Konzentrationen der verwendeten Substanzen.

	Amphiphil PS-b-PDMS (6/16)	Monomer Styrol	Inhibitor 4-Methoxyphenol
m[10 ⁻³ g]	18,8	17,7	1,0
Gew. %	0,20	0,18	0,01
c [mol·L ⁻¹]	91,3·10 ⁻⁶	18,2·10 ⁻³	8,06·10 ⁻⁶
c [g·L ⁻¹]	2,01	1,89	0,10

In Abbildung 10.5 sind exemplarisch die bei einem Systemdruck von 38,5 MPa gemessenen Autokorrelationsfunktionen dargestellt. Die Meßdauer der DLS-Messungen wurde auf 1200 s pro Winkel erhöht (üblich waren bisher 600 s), um die Relaxationsprozesse bei langsamen Zeiten statistisch besser erfassen zu können. Oberhalb des angegebenen Druckes wurden Autokorrelationsfunktionen mit bimodalem Verlauf beobachtet, die analog zu denen im vorangegangenen Kapitel in einen schnellen (I) und einen langsamen Relaxationsprozeß (II) unterteilt wurden.

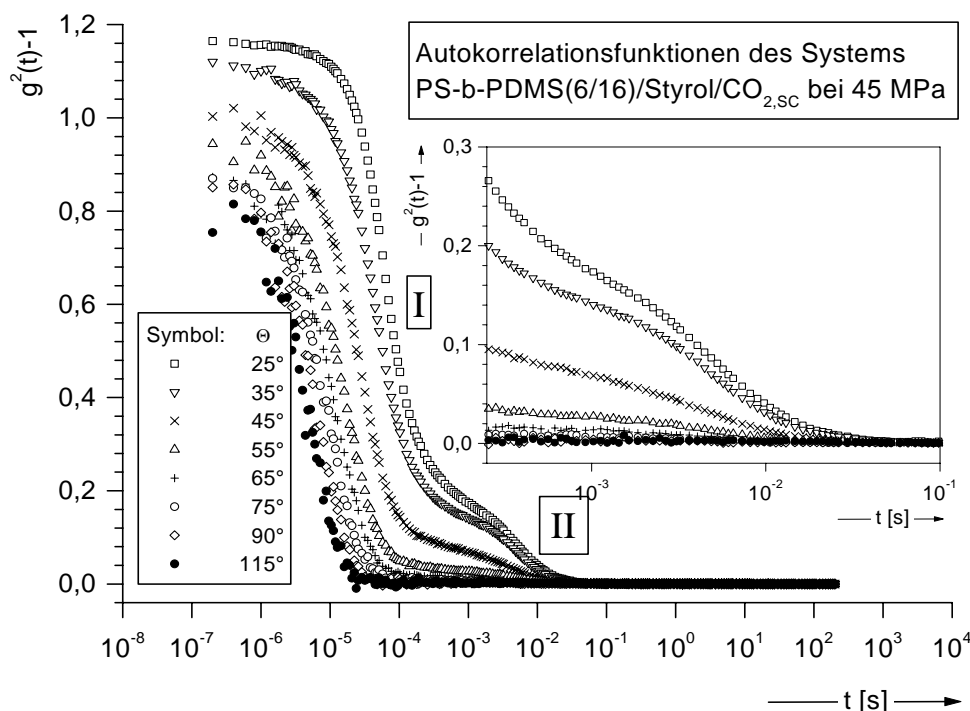


Abbildung 10.5 Verlauf der Autokorrelationsfunktionen für das System PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} unter einem Druck von 38,5 MPa und einer Temperatur von 338 K. Neben dem I. Relaxationsprozeß ist auch ein weiterer Relaxationsprozeß (II) bei langsameren Zeiten erkennbar. Das kleine Diagramm stellt den zweiten Relaxationsprozeß vergrößert dar.

Die Bildung eines weiteren Relaxationsprozesses (II) deutet darauf hin, daß hier ein sehr langsamer Prozeß zeitlich „vorgelagert“ ist, der aber im Zeitraum der Meßdauer von 1200 s nicht vollständig erfaßt werden kann. Es kann sich dabei zum Beispiel um Entmischungsprozesse handeln, die mit einer Größenschrumpfung der Mizellen einhergehen. Analog zu Kap. (9) kann davon ausgegangen werden, daß dieses System nur metastabil ist. Das Auftreten von Relaxationsprozessen im langsamen Zeitbereich ist ein Hinweis dafür, vgl. Kap. (8.2).

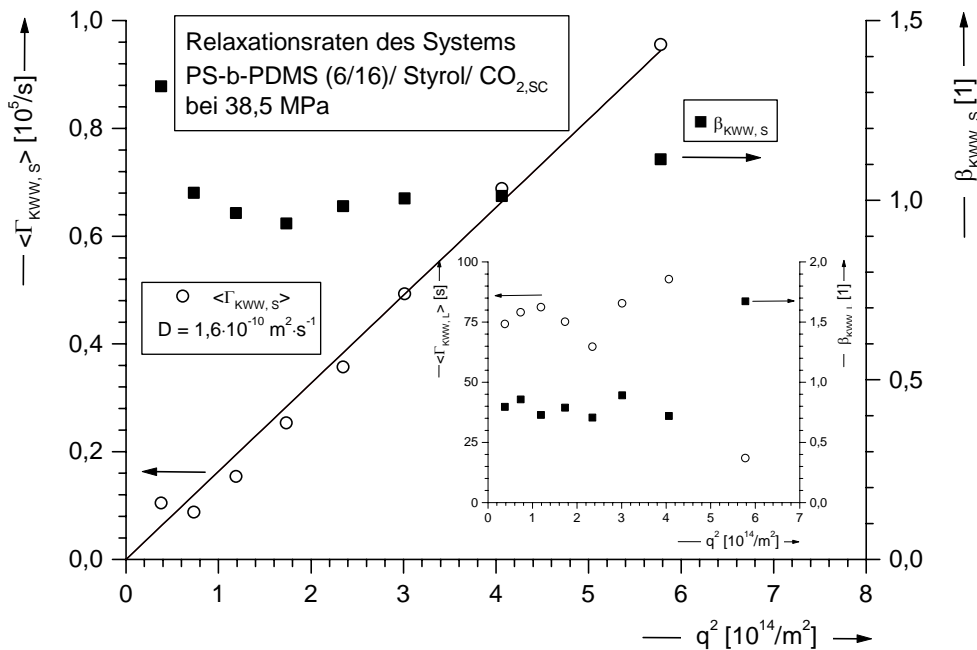


Abbildung 10.6 Linke Ordinate: Relaxationsrate $\langle \Gamma_{KWW,S} \rangle$ des Systems PS-*b*-PDSMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} unter einem Druck von 38,5 MPa bei 338K. Der aus der linearen Regression erhaltene Diffusionskoeffizient D beträgt $1,6 \cdot 10^{-10} m^2/s$. Rechte Ordinate: Korrespondierender Breitenparameter $\beta_{KWW,S}$. Kleines Diagramm: Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW,L} \rangle$ des gleichen Systems, langsamer Relaxationsprozeß.

Die Werte in Abbildung 10.6 wurden über das im Kap. (4.5) beschriebene Verfahren erhalten und die mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ gegen das Quadrat des Streuvektors q aufgetragen, um den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Mittels der bei einem Druck von 38,5 MPa erhaltenen Werte konnte über eine lineare Regression ein Diffusionskoeffizienten von $D = 1,63 \cdot 10^{-10} m^2/s$ ermittelt werden. Den Relaxationsraten aus Bereich (II), dargestellt im kleinen Diagramm in Abbildung 10.6, konnte kein gemeinsamer Diffusionskoeffizient im Sinne von Stokes-Einstein, vgl. Kap. (4.6), zugeordnet werden.

In Abbildung 10.7 ist deutlich die Änderung der mittleren Relaxationsraten mit steigendem Druck zu erkennen. Für jeden Druck sind somit die Diffusionskoeffizienten zugänglich.

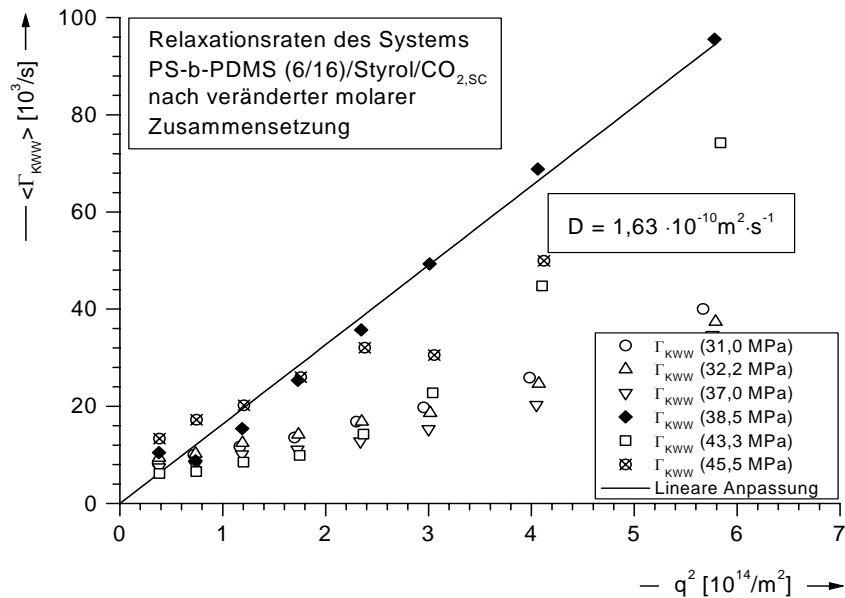


Abbildung 10.7 Linke Ordinate: Relaxationsraten $\langle \Gamma_{kww} \rangle$ des Systems PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc} Einwaage siehe Tabelle 10.2, unter verschiedenen Drücken aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q . Die lineare Regression (—) durch die Werte wurde exemplarisch bei 38,5 MPa (◆) durchgeführt und ergab einen Diffusionskoeffizient D von $1,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Das Maximum der Stabilität liegt demnach bei einem Druck zwischen 38,5 MPa und 43,5 MPa und hat auch auf den Verlauf des Breitenparameters β_{kww} in Abbildung 10.8 und in Abbildung 10.9 auf der folgenden Seite Einfluß. Am Stabilitäts-Maximum liegen die Werte von β_{kww} näher an eins, bei allen anderen Drücken werden starke Abweichungen deutlich.

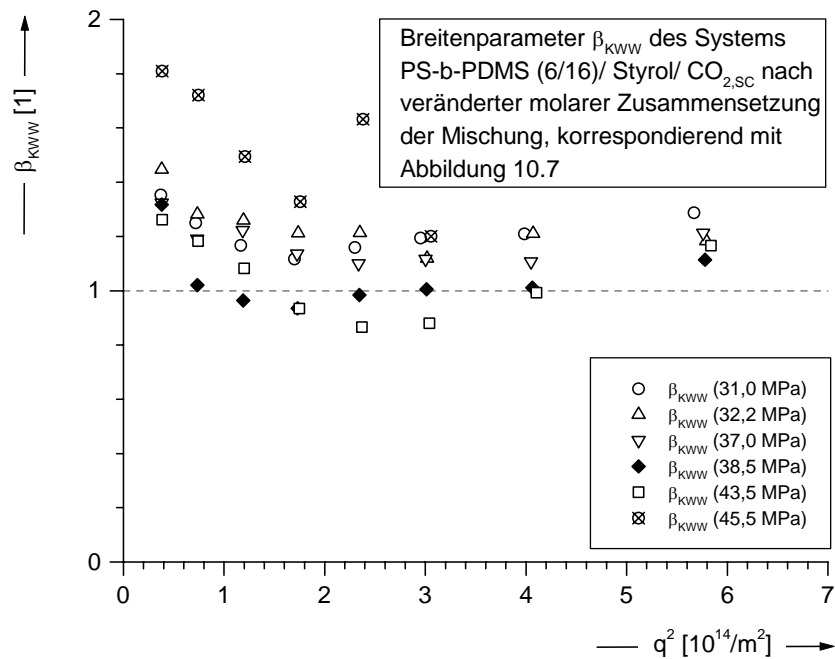


Abbildung 10.8 Entsprechende Breitenparameter β_{kww} des in Abbildung (10.7) gezeigten Systems PS-*b*-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,sc} aufgetragen gegen das Quadrat des Streuvektors q . Der Verlauf von β_{kww} unter einem Systemdruck von 38,5 MPa (◆) liegt näher an eins (—) als die restlichen Parameter unter anderen Drücken.

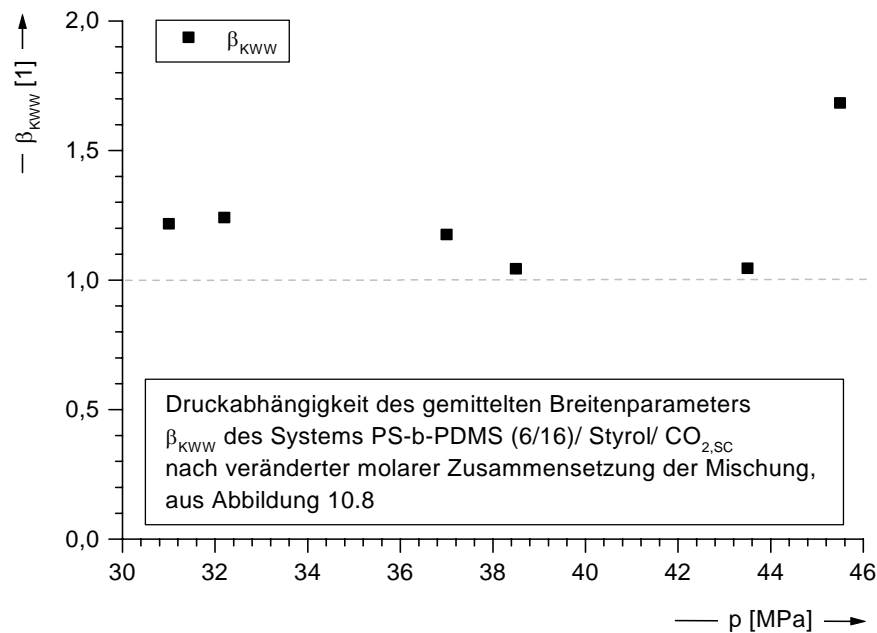


Abbildung 10.9 Druckabhängigkeit des gemittelten Breitenparameters β_{kww} zwischen 31 MPa und 45,5 MPa. Im Bereich zwischen 38,5 MPa und 43,5 MPa ist Abweichung vom theoretisch erwarteten Wert am geringsten.

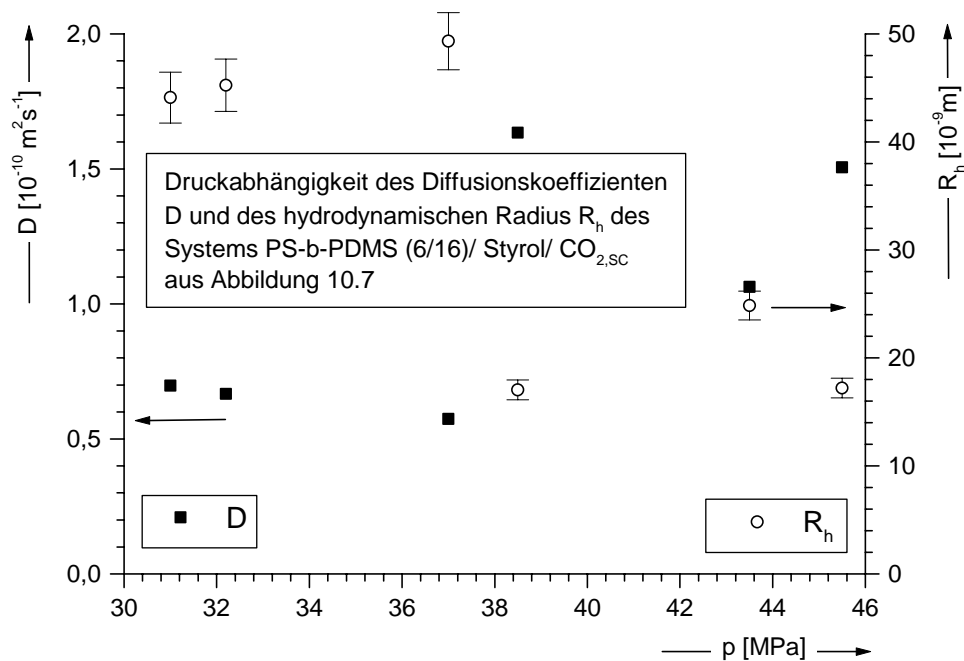


Abbildung 10.10 Linke Ordinate: Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D , der Fehler von 1,2 % liegt innerhalb der Datenpunktdicke. Rechte Ordinate: Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h , die Fehlerbalken geben die Abweichung der Werte wieder, vgl. Anhang (A.1).

Für eine übersichtlichere Analyse des Druckverlaufs des Breitenparameters β_{KWW} wurden die Werte jeweils für einen Druck über alle Streuwinkel gemittelt, und als Funktion des Druckes aufgetragen. Zwischen einem Druck von 38,5 MPa und 43,5 MPa nähert sich der Breitenparameter β_{KWW} an den Wert von eins an. Demnach ist die Stabilität des Systems hier am größten. Die weitere Analyse der Diffusionskoeffizienten ergab ebenfalls eine Druckabhängigkeit, aus der eine Änderung des hydrodynamischen Radius R_h mit Variation des Druckes resultiert. Aus Abbildung 10.10 kann demzufolge entnommen werden, daß die Mizellen bis etwa 37 MPa mit einem R_h von ca. 45 nm relativ groß im Vergleich der Mizellen ab 38,5 MPa mit ca. 19 nm sind. Für eine Abschätzung der Größe des Kerns bedeutet das eine Schrumpfung des Kerndurchmessers von ca. 79 nm auf 38 nm. Während bei einem Druck von 38,5 MPa eine Emulsion vorliegt, die aufgrund der Werte eine hinreichend gute Stabilisierung durch Mizellen erfährt, zerfallen die Mizellen bei höheren Drücken. Dies erklärt die mehrfachen Relaxationsprozesse.

10.5 Diskussion

Die leichte Veränderung in der molaren Zusammensetzung führte zu einer Emulsion, die sich stabiler verhielt und ein kollektiver Diffusionsprozeß im Sinne von Stokes-Einstein konnte nachgewiesen werden. Der Diffusionskoeffizient bei einem Druck von beispielsweise 38,5 MPa betrug $1,6 \cdot 10^{-10}$ m²/s und entspricht damit einem hydrodynamischen Radius von $R_h = 17$ nm, berechnet mit Gl. (4.67). Die in dieser Arbeit als Amphiphile eingesetzten Diblockcopolymere haben einen abgeschätzten hydrodynamischen Radius von einigen nm¹. Daraus folgt, daß es sich bei einem R_h von 17 nm um den hydrodynamischen Radius von Mizellen handeln muß, zumal Unimere andere Relaxationsraten aufweisen. Diese konnten im Experiment nicht nachgewiesen werden.

Durch die geringfügige Veränderung im molaren Verhältnis des Tensids zum Styrol wurde eine ausreichende Stabilisierung der Emulsion für DLS-Experimente aufgrund der Mizellenbildung erreicht. Die Abweichungen der Relaxationsraten von der Ursprungsgerade werden in Kap. (11) diskutiert, ebenso der über eins liegende Breitenparameter.

Die auch in diesem System auftretende Größenänderung der Mizellen bei Druckvariation kann mit einer besseren Löslichkeit sowohl des Styrols aus dem Mizellenkern in der umgebenden CO_{2,SC}-Matrix in Kombination mit einer besseren Löslichkeit des PDMS-Blocks bei höheren Drücken erklärt werden. Chu konnte ein entsprechendes Verhalten anhand der Größenänderung des Mizellenradius des Systems Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylat)-*b*-Poly(vinylacetat)/CO_{2,SC} mit Hilfe der DLS und SAXS zeigen [4].

Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse den wesentlichen Einfluß der kleineren PDMS-Blöcke. Ein unterer kritischer Mizellendruck wurde im untersuchten Druckbereich nicht gefunden. Bei höheren Drücken ist zu erwarten, daß sich die Mizellen wieder auflösen. Weitere Untersuchungen dieses Systems im Druckbereich $45 \text{ MPa} < p$ erscheinen daher lohnend.

¹) zum Beispiel hat das Diblockcopolymer PS-*b*-PDMS(6/16) gesehen einen R_h von ca. 3,2 nm unter Θ -Bedingungen des Lösungsmittels.

Literatur

- [1] I. W. Hamley, *The Physics of Blockcopolymers*, Oxford Science Publications **2003**, 149
- [2] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim **1994**, 228
- [3] S. Zhou, B. Chu, *Self-Assembly of a Diblock Copolymer of Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate) and Poly(vinylacetate) in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7746
- [4] L. Z. Liu, Z. Cheng, K. Inomata, S. Zhou, B. Chu, *Synchrotron SAXS and Laser Light Scattering Studies of Aggregation Behavior of Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate-*b*-vinylacetate) Diblock Copolymer in Supercritical Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5836

11. Abweichung der Relaxationsrate vom idealen q^2 -Verhalten bei kleinen Streuwinkeln

Bei den Messungen in den Systemen PS-PDMS (9/27)/CO_{2,SC}, PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC}, PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC} sowie PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/CO_{2,SC} wurde bei den Auswertungen eine Abweichung der mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ bei kleinen Streuwinkeln vom erwarteten linearen Verhalten beobachtet.

Die in Betracht kommenden Möglichkeiten für dieses Verhalten werden in diesem Kapitel diskutiert, z. B. Konzentrationseinflüsse, oder auch zusätzliche (deterministische) Bewegungen. Zusätzliche Bewegungen können in Form von Konvektionen oder Sedimentationen auftreten, die als Flüsse innerhalb des Lösemittels eine zusätzliche Bewegungskomponente zur Diffusion darstellen und damit die Brownschen Teilchenbewegungen überlagern. In diesem Kapitel wird diskutiert, mit welcher Modellvorstellung sich die beobachteten Abweichungen beschreiben lassen.

Um den Konzentrationseinfluß auf das q^2 - Verhalten auszuschließen, wurde zunächst ein Polymerstandard (Polystyrol-Lattice) bei verschiedenen Konzentrationen in Wasser als Lösemittel gemessen. Ein möglicher Einfluß von Sedimentation, die mit fortschreitender Zeit geringer wird, wurde durch ein weiteres Experiment unter Hochdruck mit unterschiedlichem Anfangsstreuwinkel untersucht. Der Anfangsstreuwinkel der zuvor durchgeführten Messungen lag bei $\Theta = 25^\circ$, wobei mit fortschreitender Messung der Streuwinkel vergrößert wurde. Folglich ist bei Wiederholung des Experiments mit Beginn der Messungen bei großem Streuwinkel mit Verkleinerung des Winkels die Abweichungen von der Ursprungsgeraden auch bei größeren Winkeln zu erwarten. Eine Konvektion aufgrund eines Temperaturgradienten innerhalb der Zelle ist als weitere Möglichkeit in Betracht zu ziehen und wird am Ende diskutiert.

11.1 Experimente

Um einen Konzentrationseinfluß auf die Abweichung vom idealen q^2 -Verhalten auszuschließen, wurden Vergleichsexperimente mit einer Lösung eines Polymerstandards (Nanosphere™, DukeScientific Corp., Palo Alto, California, USA, $\varnothing = 81 \text{ nm} \pm 2,7 \text{ nm}$) in entionisiertem Wasser (milli-Q-System™, USA) bis zum 10-fachen der Konzentration des untersuchten Amphiphils PS-b-PDMS (9/27) durchgeführt. Der

Durchmesser der verwendeten PS-Partikel liegt in der Größenordnung des hydrodynamischen Radius R_h der aus den DLS-Hochdruckexperimenten ermittelten Mizellenradien.

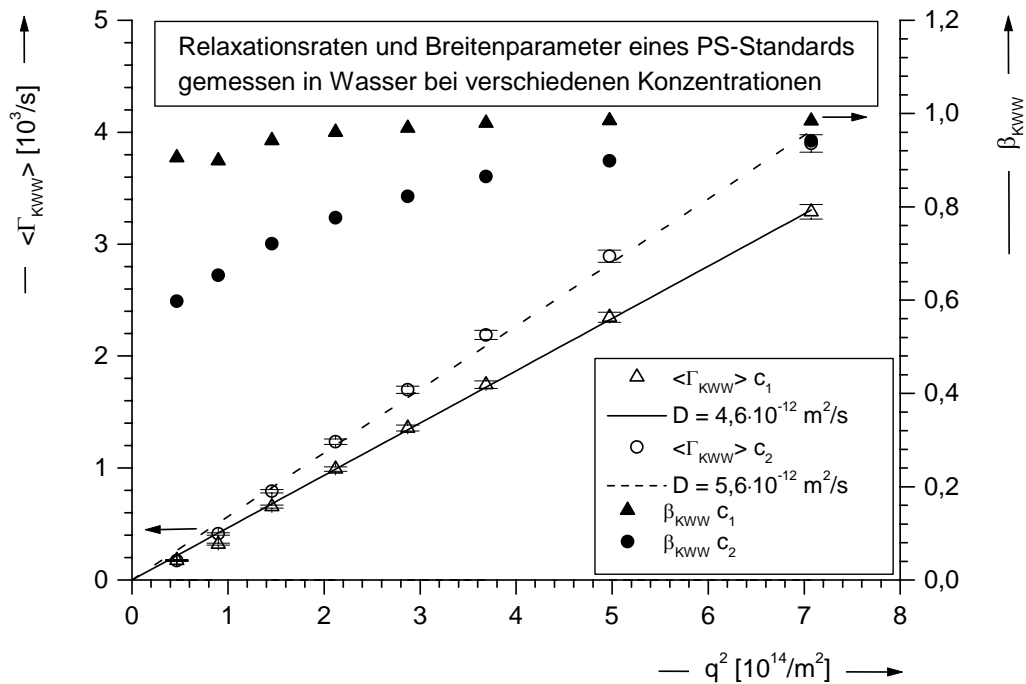


Abbildung 11.1: DLS-Vergleichsmessungen an einem Polystyrol-Standard (Nanosphere™, Duke-Scientific-Corp., Palo Alto, California, USA, $\varnothing = 81 \text{ nm} \pm 2,7 \text{ nm}$) in Wasser bei RT. Linke Ordinate: Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ bei einer Konzentration c_1 von $0,25 \text{ g/L}$ (Δ) ($\equiv 0,025\%$) und einer Konzentration c_2 von 11 g/L (\circ) ($\equiv 1,1\%$). Rechte Ordinate: Korrespondierende Breitenparameter β_{KWW} der entsprechenden Konzentrationen. Die lineare Regression ergab für die Konzentration c_1 (—) einen Diffusionskoeffizienten D von $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und für die Konzentration c_2 (- -) einen Diffusionskoeffizienten $5,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Tabelle 11.1 Konzentration des Polymerstandards und gemessener hydrodynamischer Radius.

Konzentration $c \text{ [g} \cdot \text{l}^{-1}]$	Diffusions- koeffizient $D \text{ [} 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	Hydrodynamischer Radius $R_h \text{ [} 10^{-9} \text{ m}]$	Durchmesser $\varnothing \text{ [} 10^{-9} \text{ m}]$	Abweichung $ \Delta \varnothing \text{ [} 10^{-9} \text{ m}]$
0,25	4,65	41,5	83	2
11	5,67	34,0	68	13

Die Messungen des Polymerstandards wurden nach dem gleichem Auswerteverfahren wie die Hochdruckmessungen, beschrieben in Kap. (4.6), ausgewertet und die Er-

gebnisse in Tabelle 11.1 zusammengefaßt. Eine Abweichung vom linearen Verhalten der Relaxationsraten ist in Abbildung 11.1 nicht zu erkennen, dafür eine Änderung des Diffusionskoeffizienten, die am Ende diskutiert wird.

Um die Frage eines Einflusses durch Sedimentation zu überprüfen, wurde ein DLS-Experiment des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ mit gleichen Systemparametern wiederholt, diesmal aber bei einem Anfangs-Streuwinkel von $\Theta = 135^\circ$ statt $\Theta = 25^\circ$ durchgeführt. Mit fortschreitender Zeit wurde der Streuwinkel Θ verkleinert. Die in den DLS-Hochdruckexperimenten eingesetzten Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 11.2 wiedergegeben.

Tabelle 11.2: Experimentelle Einwaage der DLS-Hochdruckexperimente bei 40,4 MPa.

	PS-b-PDMS (9/27)	Styrol (Monomer)	4-Methoxyphenol (Stabilisator)
$m[10^{-5} \text{ g}]$	19,4	17,4	1,0
Gew. %	0,23	0,19	0,01
$c [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$	$57,63\cdot 10^{-6}$	$167,3\cdot 10^{-6}$	$8,06\cdot 10^{-6}$
$c [\text{g}\cdot\text{L}^{-1}]$	2,07	1,86	0,10

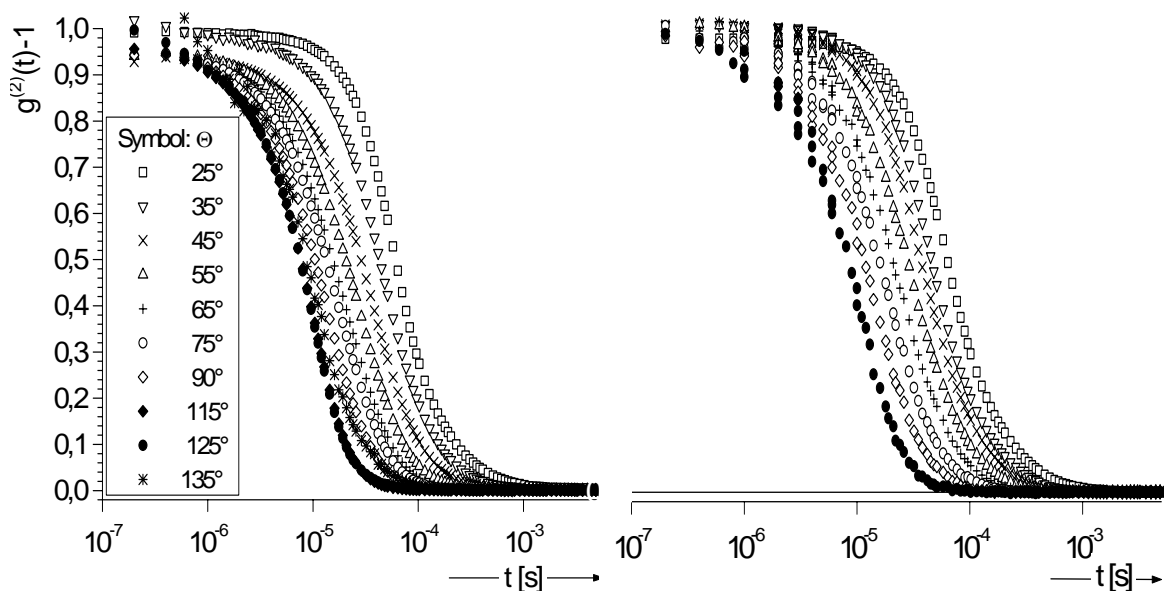


Abbildung 11.2: Vergleich der Autokorrelationsfunktionen (AKF) im System PS-b-PDMS 9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ bei einem Systemdruck von 40,4 MPa und einer Temperatur von 338 K. Linkes Diagramm: DLS-Experiment mit Startwinkel $\Theta = 135^\circ$. Der Kontrast liegt nahe bei 1, d. h., es liegen keine weiteren Relaxationsprozesse außerhalb des meßbaren Zeitfensters vor. Der Kontrastsprung stammt vom Korrelator selbst (Artefakt). Rechtes Diagramm: AKF des gleichen Systems, Startwinkel $\Theta = 25^\circ$.

Die in Abbildung 11.2 gezeigten Autokorrelationsfunktionen der Messung mit einem Startwinkel von $\Theta = 25^\circ$ und $\Theta = 135^\circ$ sind zum Vergleich nebeneinander dargestellt. Im linken Diagramm ist ein Kontrastunterschied, vgl. Kapitel (4), zwischen den Autokorrelationsfunktionen, die unter den Streuwinkeln 25° , 35° und 45° aufgenommen wurden, zu erkennen. Bis auf den Kontrastprung verlaufen beide Korrelationsfunktionen gleich und wurden nach dem in Kap. (4.6) beschriebenen Verfahren ausgewertet. Deutlich zu Erkennen ist auch hier die bei kleinen Streuwinkeln auftretende Abweichung von den Ursprungsgeraden. Der Breitenparameters β_{KWW} zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Ergebnisse der Hochdruck-DLS-Messungen sind in Tabelle 11.3 zusammengefaßt.

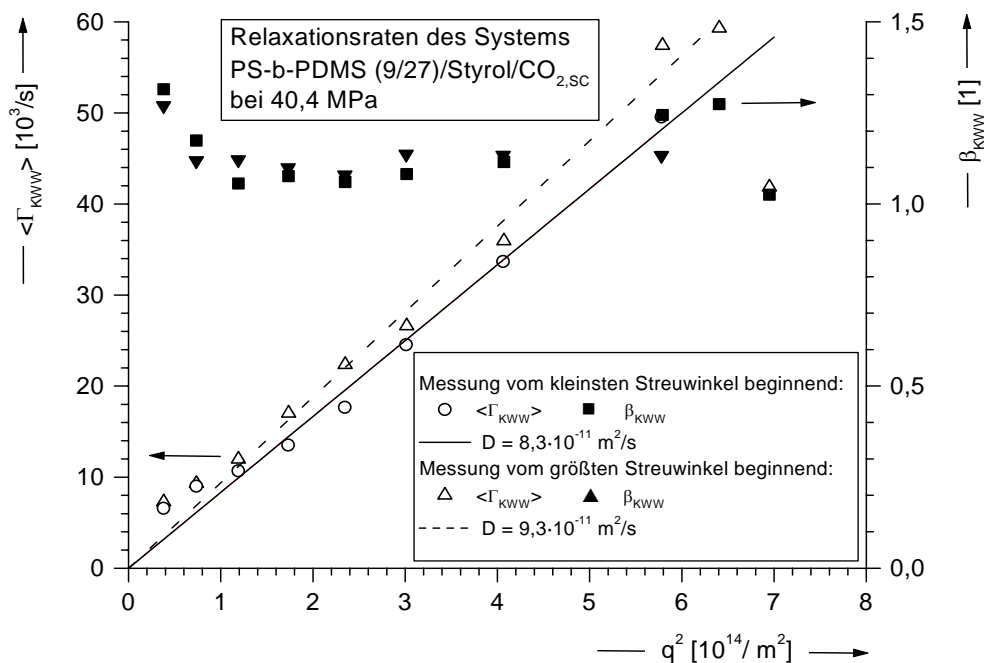


Abbildung 11.3: Linke Ordinate: Vergleich der mittleren Relaxationsraten $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ zweier DLS-Messungen des Systems PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC} unter gleichen experimentellen Bedingungen, aber unterschiedlichem Startwinkel Θ . Rechte Ordinate: Die korrespondierenden Breitenparameter β_{KWW} (\blacktriangledown) bzw. (\blacksquare).

Tabelle 11.3 Ergebnisse der Hochdruck-DLS-Messungen mit unterschiedlichem Startwinkel.

Startwinkel und Richtung Θ [°]	Diffusionskoeffizient D [$10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	Hydrodynamischer Radius R_h [10^{-9} m]
25 \rightarrow 135	8,3	32,5
135 \rightarrow 25	9,3	29,1

11.2 Diskussion

Der mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung Gl. (4.47) berechnete hydrodynamische Radius R_h des Polymerstandards von 41,5 nm, das entspricht einem Durchmesser von $\varnothing = 83$ nm, stimmt mit dem angegebenen Partikelradius des Standards von 81 nm gut überein. Der einzige Konzentrationseinfluß im Vergleichssystem bestand damit in einer Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten D bei höherer Konzentration und einer damit verbundenen Abnahme des hydrodynamischen Radius auf 34 nm. Dieser Einfluß kommt durch die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zustande:

$$D(c) = D_0 [1 + k_D c + \dots] \quad (11.1)$$

Dabei ist D_0 der Diffusionskoeffizient bei der Konzentration $c = 0$ (unendliche Verdünnung), in k_D ist der zweite hydrodynamische Virialkoeffizient A_2 [1] enthalten:

$$k_D = 2A_2 M_2 - k_f - v_2^* \quad (11.2)$$

M_2 ist die Molmasse des Polymeren, k_f ein hydrodynamischer Wechselwirkungsparameter und v_2^* das partielle, spezifische Volumen des Polymers. Die in Kap. (12.1) dargestellten Messdaten zeigen, siehe Abbildung 11.3, daß die Abweichungen der mittleren Relaxationsraten vom idealen q^2 -Verhalten bei kleinen Streuwinkeln ($25^\circ < \Theta < 45^\circ$) nicht durch einen Konzentrationseffekt zustande kommen. Gemäß der Theorie bewirkt eine höhere Konzentration eine Änderung der Steigung der Ursprungsgeraden und auch die Konzentrationsabhängigkeit des Stokeschen-Reibungskoeffizienten f , vgl. Abbildung 11.1. Eine durch Mehrfachstreuungen (multiple scattering), bedingte starke Kontrastverminderung, ist nicht zu erkennen. Daher kann diese Ursache ausgeschlossen werden. Weiterhin ist in Abbildung 11.3 zu erkennen, daß bei höherer Konzentration c_2 der Breitenparameter β_{KWW} unter kleinen Streuwinkeln stark abfällt. Die Polydispersität ändert sich nicht, da es sich beim Vergleichssystem um einen Polymerstandard handelt. Bei den beobachteten Abweichungen in den DLS-Experimenten in überkritischem CO_2 kann es sich daher nicht um einen Konzentrationseinfluß handeln.

Die aus den beiden Hochdruck-DLS-Experimenten in Abbildung 11.2 erhaltenen Diffusionskoeffizienten D , vgl. Abbildung 11.3, weichen mit einer Differenz von

$1,06 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ voneinander ab. Das entspricht ca. 11 %. Da es sich um zwei separat durchgeführte Messungen handelt, können die Abweichungen durch Fehler bei der Druck- und Temperaturmessung und der Einwaage der Komponenten liegen. Beide Experimente gingen von gleichen experimentellen Vorgaben (Temperatur, Druck, Konzentration) aus. Die Abweichung der mittleren Relaxationsrate beider Messungen tritt an gleicher Stelle auf, daher muß die Ursache für die Abweichung vom idealen q^2 -Verhalten der mittleren Relaxationsrate einen anderen Grund als den Einfluß durch Temperatur, Druck oder Konzentration haben.

Erschwerend für eine Interpretation ist die Streuung der Daten bei großem q . Gegen eine Sedimentation spricht der Zeitbereich, in dem die Relaxationsraten liegen. Weitere Relaxationsprozesse, die auf das Vorhandensein von nicht aggregierten, amphiphilen Molekülen schließen lassen, sind in Abbildung 11.2 nicht erkennbar und so kann auf eine vollständige Mizellenbildung geschlossen werden. Als Begründung kann die folgende Betrachtung dienen: Moleküle mit einer mittleren Molekülmasse von $36 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$ haben Korrelationszeiten im Bereich von $\tau_{25^\circ} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ bis $\tau_{135^\circ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Unter Annahme der Existenz ergibt dies im oben genannten Zeitbereich eine weitere Stufe in den Autokorrelationsfunktionen, also einen weiteren Relaxationsprozeß, der damit einen Übergang von Mizellen zu Unimeren anzeigen würde. Dieser Sachverhalt kann aber aufgrund der in Abbildung 11.2 dargestellten Autokorrelationsfunktionen ausgeschlossen werden.

Es bleibt als Erklärung für die Abweichung von der Nichtlinearität nur die zusätzliche thermische Bewegung der Mizellen durch Konvektion, welche der Diffusionsbewegung überlagert ist (deterministische Bewegung). Da es sich bei der Hochdruckzelle um ein beheiztes Objekt handelt, sind Konvektionen innerhalb der Zelle wahrscheinlich. Es resultiert daraus eine zusätzliche Bewegung, die sich auf die Relaxationsraten und die Breitenparameter β_{KWW} auswirken, da nach Gl. (4.43) ein entsprechender Zusammenhang besteht. Die beobachteten Relaxationsraten $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ beinhalten dann einen Relaxationsanteil aus der Diffusion Γ_{Diff} und einen zusätzlichen Anteil Γ_{K} aus der überlagerten Bewegung:

$$\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle = \Gamma_{\text{Diff}} + \Gamma_{\text{K}} \quad (11.3)$$

Für den in der dynamischen Lichtstreuung beobachteten Diffusionskoeffizienten D_{app} können in Bezug auf den Streuvektor \vec{q} zwei Grenzwerte definiert werden. Im kleinen q -Bereich wird der kollektive Diffusionskoeffizient beobachtet:

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{\text{app}} = D_{\text{koll}} \quad (11.4)$$

Bei größeren q wird der Selbstdiffusionskoeffizient erhalten:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} D_{\text{app}} = D_{\text{S}} \quad (11.5)$$

Bei kleinen Streuvektoren beobachtet man somit kollektive Teilchenbewegungen, während bei größeren Streuvektoren Einzelbewegungen verfolgt werden. Im einfachsten Fall werden die kollektiven Bewegungen durch die Einzelbewegungen bestimmt. Im Fall der überlagerten, deterministischen Bewegung kann die kollektive Bewegung nicht mehr der Einzelbewegung entsprechen, da hier eine Superposition der Bewegungen erfolgt. Die resultierende Geschwindigkeit der Teilchen ist dann schneller als die Geschwindigkeit der Teilchen für einen reinen Diffusionsprozesses. Die Winkelabhängigkeit ist auch in Abbildung 11.3 deutlich erkennbar: Für größere Streuwinkel wird die Abweichung von der Ursprungsgeraden geringer.

Berne und Percora haben die Superposition anhand einer der Diffusion überlagerten Bewegung von Bakterien und Molekülen in Zusammenhang mit der dynamischen Lichtstreuung beschrieben [2]. Zwischen der Verschiebung Δr von Teilchen und der Teilchengeschwindigkeit v besteht ein Zusammenhang gemäß:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle v^2 \rangle t^2 \quad (11.6)$$

Die elektrische Feldautokorrelationsfunktion, vgl. Kap (4), kann alternativ als Quotient aus statischem und dynamischen Strukturfaktor definiert werden [3]:

$$|g_I(t)| = \frac{S(\vec{q}, t, \rho)}{S(\vec{q})} \quad (11.7)$$

$S(\vec{q})$ ist der statische, $S(\vec{q}, t, \rho)$ der dynamische Strukturfaktor. Der statische Strukturfaktor ist gegeben durch die Lösung der Paarkorrelationsfunktion $g(R)$ dR:

$$S(\vec{q}, \rho) = 1 - \rho \int_V dR [1 - g(R)] \cdot e^{(iqR)} \quad (11.8)$$

V ist das Streuvolumen in dem sich die Partikel befinden und ρ die Zahlendichte der Partikel. Der dynamische Strukturfaktor, er wird oft als intermediäre Streufunktion bezeichnet, ist definiert durch:

$$S(\vec{q}, t, \rho) = N^{-1} \sum_j \sum_k \left\langle e^{i\vec{q} \cdot [r_j(0) - r_k(t)]} \right\rangle \quad (11.9)$$

N ist die Anzahl der Partikel, $r_j(0)$ und $r_k(t)$ sind die augenblicklichen Positionen der Partikel j zur Zeit 0 und k zur Zeit t . Beide Formen des Stofftransports (Diffusion und überlagerte Bewegung) können nach [2] zu einer gemeinsamen, intermediären Streufunktion zusammengefaßt werden:

$$F_S(\vec{q}, t) = e^{i\vec{q} \cdot \mathbf{v} t} \cdot e^{-q^2 D t} \quad (11.10)$$

Der erste Exponentialterm beinhaltet den in Gl. (11.6) definierten Zusammenhang zwischen der Teilchengeschwindigkeit und der Verschiebung, der zweite Exponentialterm die Diffusion.

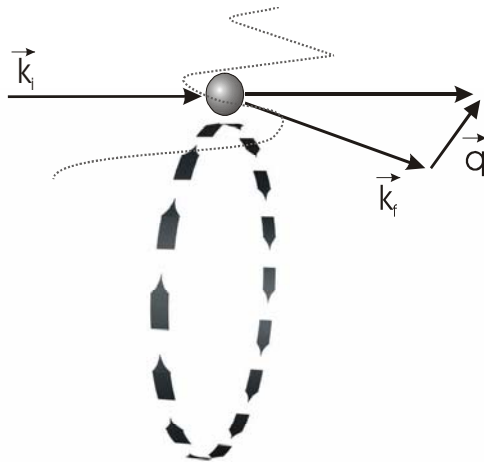


Abbildung 11.4: *Idealisierte Darstellung einer möglichen Superposition der Diffusionsbewegung eines Teilchens mit einer Konvektionsströmung des umgebenden Mediums. Die Diffusionstrajektorie des Teilchens ist als gepunktete Linie, die Richtung der Konvektionsströmung ist durch Pfeile angedeutet. \vec{k}_i ist der Wellenvektor des primären Lichtes, \vec{k}_f der Wellenvektor des gestreuten Lichtes. Der resultierende Wellenvektor \vec{q} liegt parallel zur Richtung der Strömung ($v \parallel \vec{q}$).*

Die Beobachtung einer zusätzlichen Bewegungskomponente ist nach [2] nur möglich, wenn die Bewegungsrichtung von v parallel zum Streuvektor \vec{q} verläuft ($v \parallel \vec{q}$). Beim Auftreten einer Sedimentation ist diese Voraussetzung nicht gegeben, denn die Richtung der Sedimentation verläuft senkrecht zur Streuebene ($v \perp \vec{q}$), (vgl. Kap. 4.2) und damit können die beschriebenen Abweichungen der Relaxationsraten nicht beobachtet werden. Anders sieht es im Fall der Konvektion aus: Hier sind Strömungen innerhalb der Zelle möglich, die parallel zum Streuvektor verlaufen und damit eine detektierbare Akzeleration der Mizellen nach Gl. (11.10) verursachen, vgl. Abbildung 11.4. Die Winkelabhängigkeit der Relaxationsratenabweichung in Abbildung 11.3 läßt

sich durch Gl. (11.4) erklären: der Einfluß der überlagerten Bewegung ist nur bei kleinem \vec{q} zu beobachten, denn dort wird der kollektive Diffusionskoeffizient erfaßt.

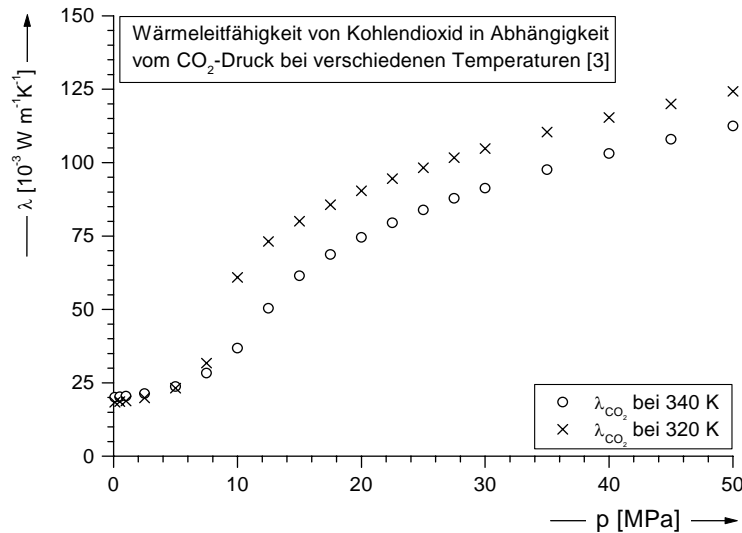


Abbildung 11.5

Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid in Abhängigkeit vom CO_2 -Druck, nach [4]. Die Wärmeleitfähigkeit λ nimmt um ca. 18 % zu, wenn der Druck von 30 MPa auf 50 MPa erhöht wird.

Die Ursache von Konvektionen sind Temperaturgradienten, wobei die Wärmeleitfähigkeit des überkritischen $\text{CO}_{2,SC}$ druckabhängig ist [4]. Wird der Druck in der Hochdrucklichtstreuzele erhöht, verringert sich aufgrund der höheren Wärmeleit-

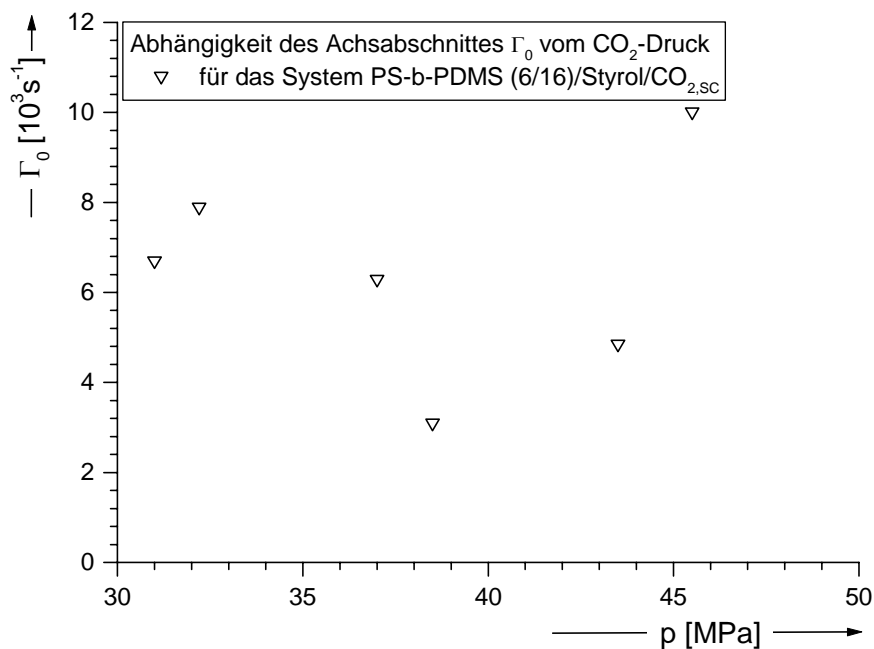


Abbildung 11.6 Abhängigkeit des Achsabschnittes Γ_0 vom CO_2 -Druck des Systems PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/ $\text{CO}_{2,SC}$.

fähigkeit der Temperaturgradient, vgl. Abbildung 11.5, und dadurch auch die Konvektion. Die Viskosität nimmt mit steigendem Druck ebenfalls zu, so daß sich hier zwei Effekte verstärken. Eine Abnahme der Konvektion bei hohen Drücken sollte sich daher in einer Verminderung der Abweichungen der mittleren Relaxationsrate vom idealen q^2 -Verhalten zeigen. In Abbildung 11.6 ist zunächst keine eindeutige Tendenz des Achsabschnittes Γ_0 mangels genügender Anzahl von Meßpunkten möglich.

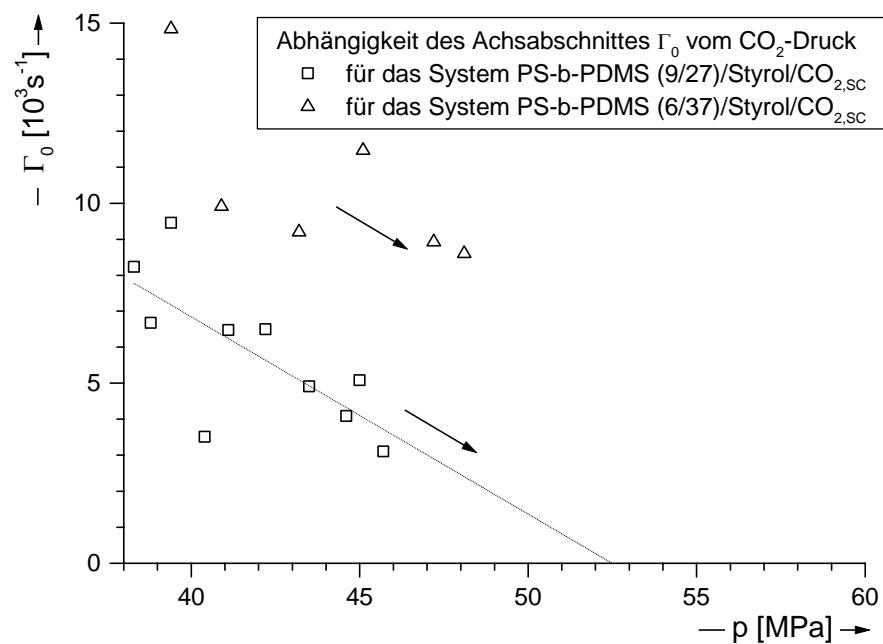


Abbildung 11.7 Abhängigkeit des Achsabschnittes Γ_0 der Systeme PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/ $\text{CO}_{2,SC}$ und PS-b-PDMS (6/37)/Styrol/ $\text{CO}_{2,SC}$ vom CO_2 -Druck. Der Pfeil deutet die Tendenz an, daß sich bei höheren Drücken die Abweichung verringert.

Im Gegensatz dazu wird in Abbildung 11.7 diese Tendenz deutlich: Bei höheren Drücken nimmt die Abweichung Γ_0 weiter ab, allerdings konnte aufgrund der Sicherheitsvorgaben des experimentellen Aufbaus kein Druck experimentell bestimmt werden, ab der die Abweichung null wird. Ein vergleichbares, wenn auch geringeres druckabhängiges Verhalten wurde auch im System PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,SC}$, siehe Abbildung 11.7, beobachtet. Die Erklärung hierfür liegt in den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Systeme bei verschiedenen Drücken. Während die Diffusionskoeffizienten in Abbildung 11.7 im hohen Druckbereich zwischen 2 bis ca. $0,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ liegen, sind die Diffusionskoeffizienten an gleicher Stelle des Systems PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,SC}$ mit Werten um $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ größer.

Das Ziel, die Abweichung der Relaxationsraten vom idealen q^2 -Verhalten zu erklären, ist damit erreicht. Für die DLS-Messungen bedeutet dies eine zusätzliche Information über den Zustand des Systems in der Meßzelle.

Literatur

- [1] H. G. Elias, *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen* 190, Hüthig & Wepf **1996**
- [2] B. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*, **1976**, 74, John Wiley & Sons
- [3] M. Mandel, *Application of dynamic light scattering to polyelectrolytes in solution*, in *Dynamic Light Scattering*, Oxford Science Publications **1993**, 318
- [4] V. Vesovic, W. A. Wakeham, *The Transport Properties of Carbon Dioxide*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1990**, 19, 764

12. Vergleich der mizellaren Systeme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Mizellenbildung der verschiedenen Systeme anhand der Mizellengröße verglichen, die aus den Hochdruck-Lichtstreuexperimenten erhaltenen wurden. Die Konstanz der Mizellengröße ist bei technischer Reaktionsführung von Vorteil, weil während der Polymersynthese auftretende apparative Druckschwankungen dadurch einen geringeren Einfluß auf die Polydispersität haben. Wie DeSimone anhand des Systems PS-b-PDMS (9,6/24)/ Styrol/CO_{2,SC} zeigen konnte, hat sowohl der Anfangsdruck als auch die Druckänderung des CO_{2,SC} einen Einfluß auf den Durchmesser der entstehenden Polymerpartikel [1]. Ziel ist es daher, das System mit der geringsten Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_h zu ermitteln. Die Werte von R_h sind für alle Messungen gegen den Druck aufgetragen und in Abbildung 12.1 wiedergegeben.

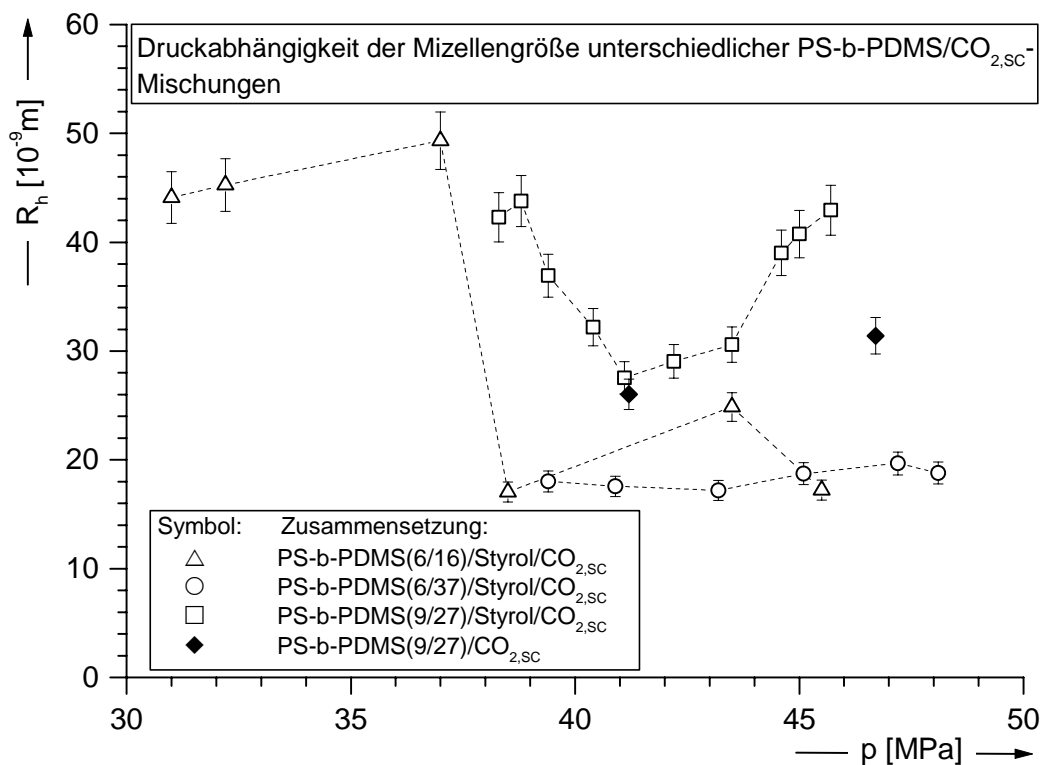


Abbildung 12.1: Druckabhängigkeit der hydrodynamischen Radien R_h der Mizellen. Die gemessenen Systeme sind entsprechend ihrer Symbole markiert. Die Fehlerbalken resultieren aus dem ermittelten Fehler von 5,3 %, vgl. Anhang (A1).

Die Auftragung des hydrodynamischen Radius R_h der verschiedenen Systeme zeigt eine starke Änderung der Mizellengröße der Systeme PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC}

und PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,SC}. Dabei durchläuft R_h im System PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/CO_{2,SC} ein Minimum, während R_h im System PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,SC} nur noch einen leichten Anstieg aufweist. Die Mizellengröße in beiden Systeme ist stark vom Druck des überkritischen Mediums abhängig. Dagegen weist das System PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,SC} eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Mizellengröße vom Druck auf. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurden für die verwendeten Diblockcopolymeren zunächst die Molmassen beider Blöcke summiert und auf 100% normiert um den Anteil an Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polystyrol (PS) in Molprozent zu erhalten. Anschließend wurde daraus das Verhältnis PDMS/PS gebildet. Anhand Tabelle 12.1 ist ersichtlich, daß der PDMS-Anteil des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS (6/37) ca. 6 mal höher ist als der PDMS-Anteil der übrigen Amphiphile. Da der PDMS-Block für die Löslichkeit der Amphiphile im überkritischen Kohlendioxid verantwortlich ist, resultiert für den PDMS-Block des Diblockcopolymeren PS-b-PDMS (6/37) eine bessere Löslichkeit im überkritischen CO₂ im Vergleich zu den übrigen Amphiphilen. Diese Tatsache allein reicht für eine Erklärung noch nicht aus. Der Effekt, daß der Mizellenradius nur gering mit sich änderndem Druck variiert, ist für DLS-Untersuchungen an Diblockcopolymeren in überkritischem CO₂ bereits bekannt, und resultiert aus dem Wechselspiel der freien Grenzflächenenergie, die mit der Kern-Hüllen Grenzflächenspannung verknüpft ist, und zwei energetischen Gegentermen mit Bezug auf die Kettenstreckung der Kern- und Hüllenblöcke [2]. Heben sich beide Größen nahezu auf, resultiert wie in diesem Beispiel eine Druckkonstanz der Mizellengröße.

Tabelle 12.1 *Molekulargewichtsverhältnisse der Polymerblöcke der untersuchten Diblockcopolymeren.*

Diblockcopolymer	PDMS-Anteil in Molprozent [%]	PS-Anteil in Molprozent [%]	Verhältnis PDMS/PS
PS-b-PDMS (6/16)	72,7	27	2,6
PS-b-PDMS (9/27)	75	25	3
PS-b-PDMS (6/37)	86	14	6,1

Das System PS-b-PDMS (9/27)/ CO_{2,SC} ist für Vergleichszwecke in Abbildung 12.1 dargestellt, da aufgrund der Zusammensetzung nur leere Mizellen gebildet werden. Allerdings zeigt sich, daß die hydrodynamischen Radien der Systeme PS-b-PDMS (9/27)/CO_{2,SC} und PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/CO_{2,SC} bei einem Druck von ca. 41 MPa sehr nahe beieinander liegen.

Breitenparameter β_{KWW} größer eins können mit bekannten Modellen nicht erklärt werden und erfordern eine genauere Betrachtung: Wird β_{KWW} gegen den Druck aufgetragen, zeigen die untersuchten Systeme unterschiedlich große Abweichungen. Im Bereich zwischen ca. 42 MPa bis 44 MPa liegt das System PS-b-PDMS (6/16)/Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ nahe am theoretisch geforderten Wert eins. Das Ziel, aus den untersuchten Systemen das mit der geringsten Druckabhängigkeit bezüglich der Mizellengröße zu ermitteln, ist damit erreicht worden. Der überhöhte Wert des Breitenparameters ist Folge einer zusätzlichen deterministischen Bewegungskomponente, die schon in Kap. (11) beschrieben worden ist.

Ein Breitenparameter kleiner eins weist auf eine Polydispersität der Probe hin, während ein Wert von eins nur bei monodispersen Systemen auftritt. Dadurch verläuft die entsprechende Autokorrelationsfunktion einfachexponentiell. Werden die Werte für β_{KWW} größer eins, liegt der reinen Diffusionsbewegung der Teilchen noch eine weitere

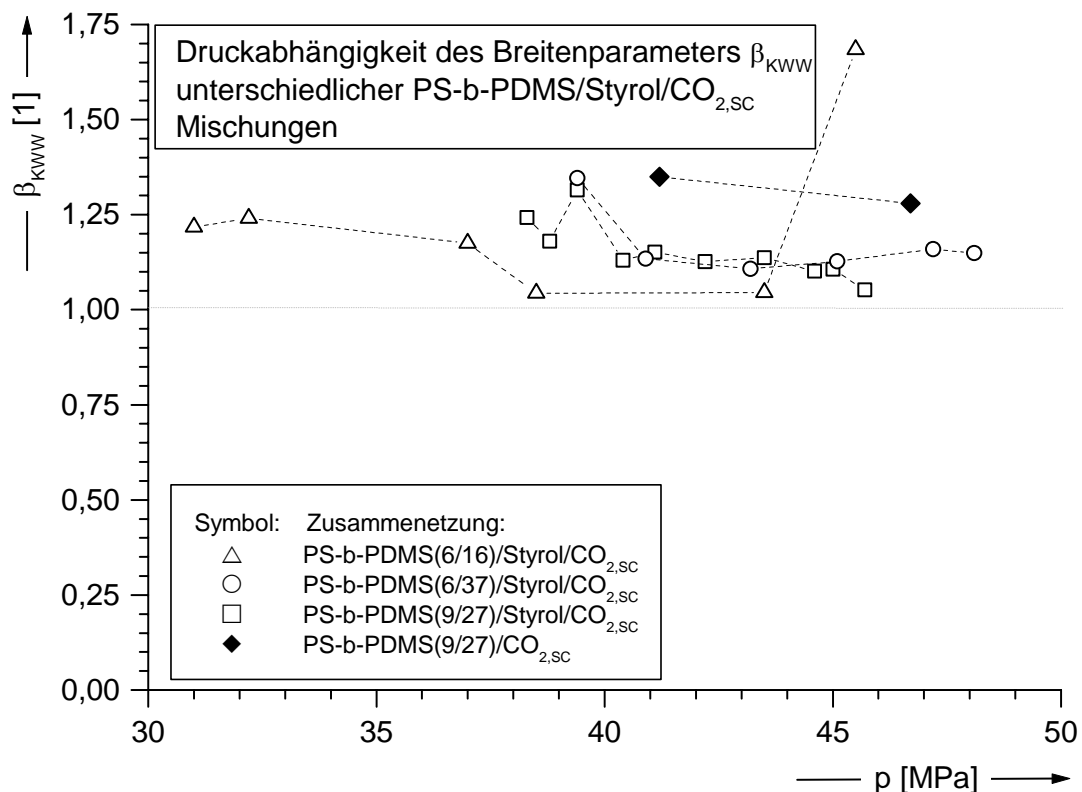


Abbildung 12.2: Druckabhängigkeit des gemittelten Breitenparameters β_{KWW} der verschiedenen Systeme. Es bedeuten: (\triangle): β_{KWW} (PS-b-PDMS(6/16)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$); (\circ): β_{KWW} (PS-b-PDMS(6/37)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$); und (\square): β_{KWW} (PS-b-PDMS(9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$); (\blacklozenge): β_{KWW} (PS-b-PDMS(9/27)/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$).

Bewegungskomponente zugrunde, z. B. eine deterministische Bewegung durch Konvektion, vgl. Kap. (11). Da jedes sich im Streuzentrum befindende Teilchen einen Streubeitrag leistet, stellt die Autokorrelationsfunktion nach Maßgabe der Teilchengröße eine Summe aller Relaxationsraten mit exponentiellem Verlauf dar. Bei gleich großen Teilchen ist der Verlauf rein exponentiell, bei unterschiedlich großen Teilchen weicht dieser davon ab. In diesem Fall wird der Breitenparameter kleiner eins. Liegen die Werte von β_{KWW} oberhalb von eins, dann bewegen sich die Teilchen schneller als es ihrer reinen Diffusionsbewegung entspricht. Demzufolge hat dies auch auf den Breitenparameter Einfluß, der sich damit aus dem Anteil der Größenverteilung der Teilchen und dem Anteil aus der zusätzlichen Bewegung zusammensetzt. Deshalb muß der Breitenparameter um eine Exzeßkomponente β_{E} erweitert werden:

$$\beta \equiv \beta_{\text{KWW}} + \beta_{\text{E}} \quad (12.1)$$

In Gl. (12.1) wird der gesamte Breitenparameter der Summe aus einem KWW-Anteil β_{KWW} und einer Exzeßkomponente β_{E} gleichgesetzt.

Der Verlauf der Breitenparameter in Abbildung 12.2 zeigt für das System PS-*b*-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC} eine starke Erhöhung bei einem Druck von 45 MPa. Gleichzeitig ist aber in Abbildung (12.7) eine Erhöhung des Achsabschnittes Γ_0 erkennbar. Durch den verringerten hydrodynamischen Radius der Mizellen ist das System bei diesem Druck anfälliger für Konvektionen und zeigt damit diese Abweichung. Ein ähnliches Verhalten wird ebenfalls für die anderen Systeme, allerdings bei tieferen Drücken gefunden. Bei den Betrachtungen spielt der Reibungskoeffizient ξ eine große Rolle, denn bei kleinerem ξ wird das Teilchen auch geringer anfällig gegen äußere Strömungen, z. B. Konvektionen. Da der Reibungskoeffizient sowohl vom hydrodynamischen Radius als auch von Aggregationszahl abhängt, ist es ohne weitere Untersuchungen nicht möglich eine genauere Aussage zu machen.

Literatur

- [1] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Dispersion Polymerizations of Styrene in Carbon Dioxide stabilized with Poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)*, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5673
- [2] T. Koga, S. Zhou, B. Chu, *Dynamic light-scattering study of self-assembly of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide*, *Applied Optics*, **2001**, *40*, 4170

13. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Mizellenbildung von Diblockcopolymeren des Typs PS-b-PDMS in überkritischem Kohlendioxid mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Zu diesem Zweck wurden Mischungen aus den Diblockcopolymeren in überkritischem Kohlendioxid ($\text{CO}_{2,sc}$) mit Styrol als Monomer druckabhängig auf diese Fähigkeit hin untersucht.

Die in den einzelnen Kapiteln aufgeführten Ergebnisse zeigen eindeutig eine Mizellenbildung anhand der gemessenen hydrodynamischen Radien. Um eine Vergleichsmöglichkeit gegenüber den mit Styrol gefüllten Kern-Hüllen-Mizellen zu bekommen, wurde das Diblockcopolymer PS-b-PDMS(9/27) zunächst ohne Styrol auf die Fähigkeit hin untersucht ungefüllte Mizellen zu bilden. Durch Druckvariation konnte ein kritischer Mizellendruck (KMD) von ca. 46,7 MPa bei einer Temperatur von 338 K im Experiment bestätigt werden. Daraus resultiert ein korrespondierender hydrodynamischer Radius von $R_h=34,1\text{nm}$. Das es sich hierbei um Mizellen handelt, kann durch Röntgenkleinwinkelstreuung an einem Polystyrol-b-Polydimethylsiloxan (43,6/13,7)/ n-Dodecan Vergleichssystem bestätigt werden, G. Broadbent et. al. fanden dabei Trägheitsradien zwischen 17,1 nm bis 16,4 nm [1]. Das Ziel, die druckinduzierte Aggregation der oben aufgeführten amphiphilen Diblockcopolymeren zu Mizellen in überkritischem Kohlendioxid, ist somit erreicht worden.

Dabei setzt die Aggregation bei einer PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ - Mischung bei einem wesentlich niedrigeren Druck ein als dies ohne Styrol der Fall ist, vgl. Kap. (7,8). Dieses Ergebnis bestätigt die Erwartung, daß durch Zugabe von Styrol als Monomer und Co-Solvent die Aggregation erleichtert wird. Aus Veröffentlichungen ist bekannt, das bei amphiphilen Systemen durch Zugabe einer weiteren Komponente zum Amphiphil-Lösungsmittelgemisch eine Verkleinerung der kritischen Mizellenkonzentration beobachtet wurde [2]. Aufgrund des beobachteten Ergebnisses kann dieses Verhalten auch auf den kritischen Mizellendruck angewendet werden.

Ein Vergleich der hydrodynamischen Radien der Systeme PS-b-PDMS (9/27)/ $\text{CO}_{2,sc}$ und PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ bei 46 MPa und 338 K zeigt, daß der Wert für R_h mit 43 nm beim Styrol-haltigen System, vgl. Kap. (8), größer ist gegenüber dem Styrol-freien System mit einem R_h von 31 nm, vgl. Kap.(7).

Die in Kap. (8) bestimmten hydrodynamischen Radien zwischen 27 nm und 49 nm lassen anhand der Mizellengröße den Schluß zu, daß hier gefüllte Mizellen vorliegen. Das als Monomer eingesetzte Styrol bildet in diesem Fall zusammen mit den Polystyrolblöcken den Kern der gefüllten Mizellen. Durch Druckvariation zwischen

38 MPa und 45,7 MPa wurde eine Größenänderung der Mizellen beobachtet, die von einem Maximum (38,3 MPa; $R_h = 47\text{nm}$) bei 41,1 MPa ein Minimum ($R_h = 27\text{ nm}$) durchläuft und zum einen durch Wechselwirkung des Druckes in der $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ /Styrol-Matrix mit dem Styrol des Mizellenkerns und zum anderen mit dem Schwellverhalten der PDMS-Blöcke zu erklären ist. Unterhalb von 38,3 MPa ist keine Mizellenbildung zu beobachten.

Durch zeitabhängige-DLS-Messungen am gleichen System bei einem bestimmten Druck wurde gefunden, daß die Mizellen langsam schrumpfen. Als mögliche Erklärung kann die Diffusion des Styrols aus dem Mizellenkern in die $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ -Phase dienen.

Um den Einfluß der Blockgröße der verwendeten Tenside auf die Mizellenbildung zu untersuchen wurde das System PS-b-PDMS(6/37)/Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung im Bereich zwischen 39,4 MPa und 43,1 MPa untersucht. Die Druckänderung zeigte für den hydrodynamischen Radius R_h ein nahezu invariantes Verhalten, daß durch eine verlängerte PDMS-Blocklänge und eine damit verbundene Kompensation der verschiedenen Wechselwirkungskräfte zwischen Mizellenkern, -hülle und $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ erklärt werden kann. Ein vollkommen gleiches Verhalten konnten Rubinstein et. al. anhand des Systems Polyvinyl-acetat-b-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluooctylacrylat) in überkritischem Kohlendioxid mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung zeigen [3]. Die Autoren berichten, daß das Phänomen eine direkte Konsequenz der Balance zwischen der freien Energie des Mizellenkerns und der Grenzflächenenergie ist.

Unterhalb von 39,4 MPa tritt keine Mizellenbildung auf, der gemittelte Breitenparameter β_{KWW} zeigt bei diesem Druck bereits einen starken Anstieg ($\beta_{\text{KWW}} \gg 1$) und damit eine größere Instabilität der Emulsion.

Im System PS-b-PDMS(6/16)/Styrol/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ konnten experimentell mit Hilfe der DLS zunächst keine Mizellen für die eingesetzte molare Zusammensetzung nachgewiesen werden. Möglicherweise liegt hier der kritische Mizellendruck weit über 50 MPa, eine Tendenz in diese Richtung konnte aber experimentell beobachtet werden. Durch eine veränderte molare Zusammensetzung wurde jedoch in diesem System eine Mizellenbildung ermöglicht. Dabei zeigte sich eine Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius über einen Bereich von 14 MPa, der bei 38,5 MPa von etwa 46 nm auf 17 nm sinkt. Dies wird durch eine bessere Diffusionsmöglichkeit des Styrols bei höheren Drücken aus dem Mizellenkern aufgrund des kleineren PDMS-Blocks erklärt. Anhand des gemittelten Breitenparameters β_{KWW} kann zwischen 38,5 MPa und 43,5 MPa die größte Stabilität für dieses System angegeben werden.

Für die untersuchten Diblockcopolymere bedeuten die Ergebnisse folgendes:

Bei unveränderter molarer Zusammensetzung der Komposition und gleicher Temperatur sind nur die Diblockcopolymeren PS-b-PDMS (9/27) und PS-b-PDMS (6/37) in der Lage, die PS-b-PDMS (x/y)/ Styrol/ CO_{2,SC} Emulsionen durch Mizellenbildung zu stabilisieren, für den untersuchten Druckbereich aber nur für begrenzte Zeit. Dabei sind die Mizellen auf PS-b-PDMS (9/27)-Basis wesentlich druckempfindlicher in Bezug auf Größenänderungen als die Mizellen des Vergleichssystems auf PS-b-PDMS (6/37)-Basis. Die entsprechenden Breitenparameter β_{KWW} verlaufen auffallend parallel zur Druckvariation, dies ist auf den großen PDMS-Block zurückzuführen. Allerdings zeigt sich im System PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,SC} bei 45,1 MPa eine Tendenz in Richtung größerer Stabilität ab.

Wird die molare Zusammensetzung im System PS-b-PDMS(6/16)/Styrol/CO_{2,SC} geändert, kann Mizellenbildung über einen weiten Druckbereich zwischen 31 MPa und 45,4 MPa gefunden werden. Allerdings ändert sich auch in diesem System der hydrodynamische Radius ebenfalls mit dem Druck.

Für die in Dispersions-Polymerisationsreaktionen eingesetzten Diblockcopolymeren bedeutet dieses Ergebnis differenzierte Applikationsmöglichkeiten.

Je nach Druck-, Temperatur- und molarer Zusammensetzung variiert die Tendenz der Systeme, Mizellen zu bilden die eine Emulsion stabilisieren können.

Mit den ermittelten Konzentrationsverhältnissen an Tensid und Monomer konnte ein Bereich gefunden werden, in dem die thermodynamischen Bedingungen für die Mizellenbildung einerseits und die Voraussetzungen für die DLS andererseits gegeben sind.

Für die Durchführung der Lichtstreuexperimente wurde die von Berger [4] verwendete Anlage neu konzipiert und aus zum Teil vorhandenen Elementen aufgebaut. Dabei kam die im Rahmen dieser Arbeit neu gestaltete Präzisions-Zellhalterung für die von Berger entworfene Hochdruck-Lichtstreuzeile zum Einsatz [4]. Die wesentliche Neuerung besteht dabei in einer Kugel-Zapfen Halterung, die es ermöglicht die Zelle von ihrem Platz zu nehmen, zu befüllen und präzise zu repositionieren ohne die Anlage neu justieren zu müssen. In der Praxis hat sich dieses Konzept bewährt und die Effizienz der Anlage dadurch verbessert. Durch den Einsatz eines Computer gesteuerten Goniometers konnte die Genauigkeit der Winkelauflösung mit 0,01 ° ebenfalls gegenüber der vormals manuellen Bedienung verbessert werden.

Eine weitere Neuerung des experimentellen Aufbaus bestand in der Integration eines neuen frequenzstabilisierten und -verdoppelten Neodym-YAG-Lasers mit variabler Ausgangsleistung. Damit konnte die Lichtintensität des Lasertrahls den experimentellen Bedingungen entsprechend optimal angepaßt werden.

Eine Vergleichsmessung mit PDMS-Homopolymeren bekannter Molekularmasse von 83 kg/mol und 108 kg/mol diente zunächst der Funktionskontrolle der Anlage und zeigte eine gute Übereinstimmung der hydrodynamischen Radien R_h aus den Experimenten mit theoretisch berechneten.

Die in den Experimenten auftretenden Abweichungen vom theoretisch erwarteten q^2 -Verhalten der Relaxationsraten $\langle \Gamma_{KWW} \rangle$ wurden auf den Einfluß von Konvektionsströmungen der beheizten Hochdruckzelle zurückgeführt.

13.1 Ausblick

Für Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid ist das Modell direkt nicht übertragbar, da die Konzentrationsverhältnisse anders liegen. Hier müssen anderen Techniken, wie beispielsweise die Turbidimetrie u.ä. angewendet werden. Allerdings ist eine grobe Voraussage bezüglich der Applikationsmöglichkeiten aufgrund des unterschiedlichen Druckverhaltens der untersuchten Diblockcopolymeren gegeben.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse aus Kap. (8.2) ergibt sich die Fragestellung zum inneren Aufbau der Mizellen. Um weitere Aussagen bezüglich der internen Mizellenstruktur zu gewinnen, ist die Neutronen- und die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) eine geeignete Methode. Dies erfordert aber einen größeren experimentellen Aufwand, der im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre aber eine weitere Perspektive für die Zukunft stellt.

Um die auftretenden Abweichungen der Relaxationsrate aufgrund von möglichen Konvektionen zu verringern, vgl. Kap. (11), empfiehlt sich eine konstruktive Änderung der Zellenheizung in Hinblick auf eine gleichmäßige Erwärmung.

Literatur

- [1] G. Broadbent, D. S. Brown, J. V. Dawkins, *Interpretation of small-angle X-ray scattering from diblock copolymer micelles*, *Polymer Communications*, **1987**, 28, 282
- [2] I. W. Hamley, *The Physics of Blockcopolymers*, Oxford University Press, **2003**
- [3] E. Buhler, A. V. Dobrynin, J. M. DeSimone and M. Rubinstein, *Light-Scattering Study of Diblock Copolymers in Supercritical Carbon Dioxide: CO₂ Density-Induced Micellization Transition*, *Macromolecules* **1998**, 31, 7347
- [4] B. Th. Berger, *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Dispersionspolymerisation*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Dissertation **2000**

A.1 Fehlerbetrachtung

Um eine Aussage über die Qualität der Lichtstreuexperimente zu ermöglichen, ist es wichtig den mittleren Fehler des hydrodynamischen Radius s_{rh} zu bestimmen. Dazu werden in den folgenden Abschnitten die fehlerbehafteten experimentellen Größen deklariert und die mittleren Fehler dieser Größen mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung bestimmt [1].

A.1.1 Zusammenhang zwischen Dichte und Streuvektor

Aus den Dichtemessungen ist der Fehler von ρ mit $s_\rho = 0,03899 \text{ g/cm}^3$ bekannt, der Positionierungsfehler des Goniometers für den Streuwinkels Θ beträgt laut Hersteller $s_\Theta = 0,01^\circ$. Gesucht ist nun der mittlere Fehler s_q des Streuvektors. Die Berechnung des Streuvektors \vec{q} ist gegeben durch:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (1.1)$$

Der Fehler der Wellenlänge s_λ des Lasers kann vernachlässigt werden. Die Dichte ρ geht linear in den Brechungsindex n ein:

$$n = 0,2387 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot 10^{-3} \cdot \rho + 1 \quad (1.2)$$

Die Konstante in Gl. (1.2) wird hier in m^3/kg angegeben. Wird n in Gl. (1.1) eingesetzt, kann ein Gesamtausdruck für die Berechnung des Streuvektors als Funktion der Dichte (Einheit hier: kg/m^3) und des Streuwinkels erhalten werden:

$$q(\rho, \Theta) = \frac{4\pi (0,2387 \cdot 10^{-3} \cdot \rho + 1)}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (1.3)$$

Setzt man für die Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ ein, können alle konstanten Werte in c zusammengefaßt werden:

$$c = \left(\frac{4\pi \cdot 0,2387 \cdot 10^{-3}}{\lambda} \right) = 5638,33 \text{ m}^2/\text{kg} \quad (1.4)$$

$$q(\rho, \Theta) = c(\rho + 1) \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (1.5)$$

A.1.2 Berechnung des Fehlers des Steuvektors

Der mittlere Fehler s_q wird gemäß Gl. (1.6) durch Fehlerfortpflanzung berechnet [1]:

$$s_q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial \rho}\right)^2 s_\rho^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial \Theta}\right)^2 s_\Theta^2} \quad (1.6)$$

$$s_q = \sqrt{\left(c \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right)^2 \cdot s_\rho^2 + \left(\frac{1}{2} c \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \frac{1}{2} 23,62099 \cdot 10^6 \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right)^2 \cdot s_\Theta^2} \quad (1.7)$$

Die Konstante c beträgt nach Gl. (1.4) $5638,33 \text{ kg/m}^2$. Damit folgt für den mittleren Fehler nach Gl. (1.7):

$$s_q = \sqrt{\left(5638,33 \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right)^2 \cdot 0,03899^2 + \left(2819,165 \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) + 11,82 \cdot 10^6 \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right)\right)^2 \cdot 0,01^2} \quad (1.8)$$

Für die experimentell eingestellten Streuwinkel $25 < \Theta < 135^\circ$ der Anlage ergeben sich die in Tabelle 1.1 aufgelisteten Fehler s_q/q der jeweiligen Streuvektoren.

Tabelle 1.1 Fehler des Streuvektors im Streuwinkelbereich zwischen 25° bis 135° für den jeweils kleinsten und größten experimentell vorkommenden Brechungsindex n .

Streuwinkel Θ [°]	q [$10^6/\text{m}$] $n_{38,3 \text{ MPa}} =$ 1,203987	s_q [$10^4/\text{m}$]	s_q/q [%]	q [$10^6/\text{m}$] $n_{48,1 \text{ MPa}} =$ 1,21770	s_q [$10^4/\text{m}$]	s_q/q [%]
25	6,15	11,5	1,88	6,23	11,5	1,85
35	8,55	11,3	1,32	8,65	11,3	1,30
45	10,88	10,9	1,00	11,0	10,9	0,99
55	13,13	10,5	0,80	1,33	10,5	0,79
65	15,28	9,97	0,65	15,5	9,97	0,65
75	17,31	9,38	0,54	17,5	9,38	0,54
90	20,10	8,36	0,42	20,3	8,36	0,41
115	23,98	6,35	0,26	24,3	6,35	0,26
125	25,22	5,46	0,22	25,5	5,46	0,21
135	26,27	4,52	0,17	26,6	4,52	0,17
		Mittelwert	0,73		Mittelwert	0,72

Der Fehler des Streuvektors wurde für den jeweils größten und kleinsten Brechungsindex berechnet und über alle Winkel gemittelt. Die Werte lassen die Aussage zu, daß der Fehler des Streuvektors nahezu unabhängig vom Brechungsindex ist. Deshalb wurde für alle weiteren Berechnungen der prozentuale Fehler des Streuvektors rechnerisch auf 0,725 % festgelegt.

A.1.3 Berechnung des Fehlers des Diffusionskoeffizienten

Zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem in Gl. (1.1) angegebenen Streuvektor besteht folgender Zusammenhang:

$$\Gamma_{\text{KWW}} = D \cdot q^2 \Rightarrow D = \frac{\Gamma_{\text{KWW}}}{q^2} \quad (1.9)$$

Für die Relaxationsrate Γ_{KWW} in Gl. (1.9) wird folgender Fehler abgeschätzt: Der in Kap. (11) gemessene Polystyrolstandard ergibt für die niedrige Konzentration einen Partikeldurchmesser von 83 nm, dies entspricht einem Radius von 41,5 nm. Die Abweichung vom angegebenen Durchmesser (81 nm) des Herstellers beträgt 2 nm. Bei bekannter Viskosität und Temperatur des Lösemittels (Wasser) kann mit Hilfe von Gl. (4.67) die Abweichung des Diffusionskoeffizienten ΔD berechnet werden, diese beträgt $9,37 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Tabelle 1.2 Berechnung des Fehlers der Relaxationsrate $\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ aufgrund der Messung eines Polystyrolstandards, vgl. Kap (11). $\Delta \langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle$ wurde gemäß Gl. (7.9) aus ΔD (siehe Text) berechnet.

$q^2 [10^{14} \text{ m}^{-2}]$	$\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle [\text{s}^{-1}]$	$\Delta \langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle [\text{s}^{-1}]$	$\Delta \langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle \cdot \langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle^{-1} [\%]$
0,465	174,9	4,3	2,4
8,992	319,6	8,4	2,6
1,456	655,2	13,6	2,0
2,120	991,0	19,8	2,0
2,870	1356,6	26,9	1,9
3,685	1744,5	34,5	1,9
4,972	2347,8	46,6	1,9
7,073	3289,0	66,3	2,0
7,824	3603,9	73,3	2,0
8,488	3879,9	79,5	2,0
	Mittelwert:		1,9

Auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten von $4,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bezogen entspricht das einem Fehler von ca. 1,9 %, der in der weiteren Fehlerberechnung berücksichtigt wird. Über die in Gl. (1.9) genannte Beziehung können die Fehler der Relaxationsraten für jeden Streuvektor berechnet werden, diese sind in Tabelle 1.2 aufgeführt. Da sich der Fehler der Relaxationsrate über den gesamten Streuwinkelbereich nur gering ändert, ist eine Mittelung des Fehlers zulässig. Der mittlere Fehler s_r der Relaxationsrate beträgt 2,1 % und wird aus Gl. (1.9) durch die Fehlerfortpflanzung abgeleitet, es ergibt sich für den mittleren Fehler s_D des Diffusionskoeffizienten:

$$s_D = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial \Gamma_{\text{KWW}}}\right)^2 \cdot s_r^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial q}\right)^2 \cdot s_q^2} \quad (1.10)$$

$$s_D = \sqrt{\left(\frac{1}{q}\right)^2 s_r^2 + \left(-\frac{2\Gamma_{\text{KWW}}}{3q}\right)^2 s_q^2} \quad (1.11)$$

Nach Gl. (1.9) entspricht jeder gemessenen Relaxationsrate ein Diffusionskoeffizient D . Werden aus den Relaxationsraten für jeden Streuwinkel die entsprechenden Diffusionskoeffizienten berechnet, ergeben sich die in Tabelle 1.3 aufgeführten Fehler des Diffusionskoeffizienten s_D gemäß Gl. (1.11). Wegen der Streuung der Daten wurden die Fehler gemittelt.

Tabelle 1.3 Berechnung des Fehlers des Diffusionskoeffizienten s_D . Die Meßdaten stammen aus der Messung des Polymerstandards, vgl. Kap. (12).

$q^2 [10^{14} \text{ m}^{-2}]$	$\langle \Gamma_{\text{KWW}} \rangle [\text{s}^{-1}]$	$s_D [10^{-14} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$s_D/D \cdot 100\%$
0,46586	174,93372	12,4078	3,30
0,8992	319,65265	8,18993	2,30
1,45635	655,22461	7,82008	1,74
2,1203	991,02292	6,40187	1,37
2,87091	1356,61627	5,23221	1,11
3,68536	1744,56957	4,12328	0,87
4,97229	2347,86228	2,69057	0,57
7,07366	3289,01726	1,90895	0,41
7,82427	3603,94305	1,49019	0,32
8,48822	3879,99617	2,47416	0,00
	Mittelwert:	5,02674	1,2

Der gemittelte Fehler des Diffusionskoeffizienten $\overline{s_D}$ über alle Winkel beläuft sich zu $5,02 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$\frac{\overline{s_D}}{|D|} \cdot 100\% = 1,2\% \quad (1.12)$$

Das entspricht nach Gl. (1.12) einem mittleren prozentualen Fehler von 1,2 %, der in die Fehlerrechnung des hydrodynamischen Radius einfließt.

A.1.4 Berechnung des Fehlers des hydrodynamischen Radius

Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem hydrodynamischen Radius ist durch die Stokes-Einstein-Gleichung gegeben:

$$R_h = \frac{k_b T}{6\pi\eta D} \quad (1.13)$$

Als fehlerbehaftet wird die Temperatur T , die Viskosität η und der Diffusionskoeffizient D betrachtet. Der Fehler des hydrodynamischen Radius s_{R_h} wird durch Fehlerfortpflanzung entsprechend:

$$s_{R_h} = \sqrt{\left(\frac{\partial R_h}{\partial T}\right)^2 s_T^2 + \left(\frac{\partial R_h}{\partial \eta}\right)^2 s_\eta^2 + \left(\frac{\partial R_h}{\partial D}\right)^2 s_D^2} \quad (1.14)$$

berechnet. Der Fehler des hydrodynamischen Radius s_{R_h} kann gemäß:

$$s_{R_h} = \sqrt{\left(\frac{k_b}{6\pi\eta D}\right)^2 s_T^2 + \left(-\frac{k_b T}{6\pi\eta^2 D}\right)^2 s_\eta^2 + \left(-\frac{k_b T}{\eta D^2 6\pi}\right)^2 s_D^2} \quad (1.15)$$

bestimmt werden. Werden in Gl. (1.15) beispielsweise die in Tabelle 1.5 aufgeführten Größen aus den Messungen mit den entsprechenden Fehlern eingesetzt, so ergibt das einen Fehler von 5,26 % für den hydrodynamischen Radius R_h unter den angegebenen Bedingungen. Die Fehler der einzelnen Größen in Spalte 5 der Tabelle wurden, soweit nicht anders angegeben, in den angegebenen Kapiteln ermittelt. Anhand der Messwerte des Systems PS-b-PMDS (9/27)/ Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ in Tabelle 1.4 kann beispielhaft gezeigt werden, das sich der Fehler für den hydrodynamischen Radius über den gesamten

Druckbereich nur unwesentlich ändert. Deshalb wurde der Fehler gemittelt und für die Berechnung des Fehlers von R_h in den jeweiligen Kapiteln verwendet.

Tabelle 1.4 Größen und Meßwerte zur Bestimmung des Fehler des hydrodynamischen Radius des Systems PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/ $CO_{2,SG}$ vgl. Kap. (8).

p [MPa]	n [1]	η [10^{-6} Pa·s]	$\langle D \rangle$ [10^{-11} m ² /s]	R_h [10^{-9} m]	s_{Rh} [%]
38,3	1,207291	84,67	6,162	47,28	5,34
38,8	1,207946	89,45	6,301	43,77	5,34
39,4	1,207907	89,74	7,4667	36,93	5,40
40,4	1,209964	91,51	8,3761	32,18	5,34
41,1	1,210816	92,18	9,7169	27,54	5,39
42,2	1,211345	92,42	9,2165	29,05	5,30
43,5	1,212839	93,61	8,6429	30,58	5,34
44,6	1,215543	96,23	6,5501	39,02	5,30
45,0	1,215971	96,59	6,2486	40,75	5,34
45,7	1,215243	95,48	6,0341	42,95	5,39
Mittelwert:					5,35

Die in Tabelle 1.5 aufgeführten Werte der einzelnen Fehler lassen den Schluß zu, daß der Fehler des hydrodynamischen Radius im wesentlichen vom Fehler der Viskosität dominiert wird, da sich die Werte von s_{Rh} nur in der zweiten Nachkommastelle ändern.

Tabelle 1.5 Die zur Fehlerbetrachtung verwendeten Größen.

Größe:		Einheit:	Fehler:	[%]
Temperatur	T	K	s_T	1
Viskosität	η	Pa·s	s_η	5
Relaxationsrate	Γ	s ⁻¹	s_Γ	1,9
Diffusionskoeffizient	D	m ² /s	s_D	1,2
Hydrodynamischer Radius	R_h	m	s_{Rh}	5,35

Literatur

- [1] H. J. Bartsch, *Taschenbuch mathematischer Formeln* **1984**, 539 Verlag Harri-Deutsch Thun und Frankfurt/ Main

A.2 Ergebnisse der DLS-Messungen und technische Details

A.2.1 Ergebnisse der DLS-Messungen

Tabelle 2.1 *DLS-Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS(9/27)/CO_{2,sc}*

Temperatur T [K]	Laser- Leistung P _{λ532} [W]	Druck p [MPa]	CO ₂ - Dichte ¹ ρ [g/cm ³]	Brechungs- index ² n [1]	Viskositäts- koeffizient ³ η [10 ⁻⁶ Pa·s]	Diffusions- koeffizient <D> [10 ⁻¹¹ m ² /s]	Hydro- dynamischer Radius R _h [10 ⁻⁹ m]
338	1,0	30,8	0,8159	1,19476	80,2119	(3,12·10 ⁻¹⁶)	(9,8·10 ⁻³)
338	1,0	35,9	0,8509	1,20311	86,1634	(1,89·10 ⁻¹⁶)	(15,1·10 ⁻³)
338	1,0	41,2	0,8804	1,21015	91,4821	10,314	26
338	1,0	46,7	0,9061	1,21628	96,4639	8,162	31,4

Tabelle 2.2 *DLS-Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,sc}*

Temperatur T [K]	Laser- Leistung P _{λ532} [W]	Druck p [MPa]	CO ₂ - Dichte ¹ ρ [g/cm ³]	Brechungs- index ² n [1]	Viskositäts- koeffizient ³ η [10 ⁻⁶ Pa·s]	Diffusions- koeffizient <D> [10 ⁻¹¹ m ² /s]	Hydro- dynamischer Radius R _h [10 ⁻⁹ m]
337	0,4	38,3	0,8684	1,203987	89,45	6,162	44,76
337	0,4	38,8	0,87116	1,204635	89,95	6,301	43,53
338	0,5	39,4	0,87100	1,207907	89,74	7,4667	36,93
337	0,4	40,4	0,87964	1,206623	91,51	8,3761	32,18
337	0,5	41,1	0,94818	1,226331	92,18	9,7169	27,54
338	1,0	42,2	0,94938	1,226618	92,42	9,2165	29,05
338	1,0	43,5	0,89166	1,212839	93,61	8,6429	30,58
336		44,6	0,90299	1,215543	96,23	6,5501	39,02
336	0,5	45,0	0,90787	1,213258	96,59	6,2486	40,75
338	0,5	45,7	0,91733	1,215243	95,48	6,0341	42,95

Tabelle 2.3 *Einwaage und Konzentration der verwendeten Substanzen des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,sc}*

	Amphiphil PS-b-PDMS (9/27)	Monomer Styrol	Stabilisator 4-Methoxyphenol
m[10 ⁻³ ·g]	19,4	17,4	1,0
Gew.%	0,23	0,19	0,01
c [mol/L]	57,54·10 ⁻⁶	17,893·10 ⁻³	8,06·10 ⁻⁶
c [g/L]	2,07	1,86	0,10

Tabelle 2.4 Experimentelle Bedingungen der zeitabhängigen DLS-Messungen des Systems PS-b-PDMS (9/27)/ Styrol/ CO_{2,sc}

Temperatur T [K]	Druck p [MPa]	CO ₂ - Dichte ρ [g/cm ³]	Brechungs- index [1] n [1]	Viskositäts- koeffizient η [10 ⁻⁶ Pa·s]	Bemerkungen
338	44,3	0,8954	1,213731	94,3429	Streuwinkel 35°/ 45° alternierend gemessen

Tabelle 2.5 DLS-Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,sc}

Temperatur T [K]	Laser- Leistung P _{λ532} [W]	Druck p [MPa]	CO ₂ - Dichte ¹ ρ [g/cm ³]	Brechungs- index ² n [1]	Viskositäts- koeffizient ⁵ η [10 ⁻⁶ Pa·s]	Diffusions- koeffizient <D> [10 ⁻¹¹ m ² /s]	Hydro- dynamischer Radius R _h [10 ⁻⁹ m]
338	1,0+F10	39,4	0,8710	1,207909	89,74	1,53	18,02
338	1,0+F10	40,9	0,8788	1,209788	91,19	1,5442	17,57
338	1,0+F10	43,2	0,8902	1,212500	93,344	1,5415	17,19
338	1,0+F10	45,1	0,8990	1,214603	95,058	1,389	18,74
338	1,0	47,2	0,9082	1,216800	96,89	1,2973	19,68
338	1,0+F10	48,1	0,9120	1,217704	97,66	1,3472	18,80

Tabelle 2.6 Einwaage und Konzentration der verwendeten Substanzen des Systems PS-b-PDMS (6/37)/ Styrol/ CO_{2,sc}

	Amphiphil PS-b-PDMS (6/37)	Monomer Styrol	4-Methoxyphenol (Stabilisator)
m [10 ⁻⁵ g]	19,4	17,4	1,0
Gew. %	0,21	0,19	0,01
c [mol·L ⁻¹]	48,4·10 ⁻⁶	167,3·10 ⁻⁶	8,06·10 ⁻⁶
c [g·L ⁻¹]	2,04	1,86	0,10

Tabelle 2.7 DLS-Ergebnisse des Systems PS-b-PDMS (6/16)/ Styrol/ CO_{2,sc}

Temperatur T [K]	Laser- Leistung P _{λ532} [W]	Druck p [MPa]	CO ₂ - Dichte ¹ ρ [g/cm ³]	Brechungs- index ¹² n [1]	Viskositäts- koeffizient ⁵ η [10 ⁻⁶ Pa·s]	Diffusions- koeffizient <D> [10 ⁻¹⁰ m ² /s]	Hydro- dynamischer Radius R _h [10 ⁻⁹ m]
338	1,0+F10	10,8	0,3088	1,07161	27,3682	-	-
338	1,0+F10	20,8	0,7063	1,16859	61,5381	-	-
338	1,0+F10	30,0	0,8159	1,19454	80,2119	-	-
338	1,0+F10	34,5	0,8420	1,20098	84,6342	-	-
338	1,0	40,0	0,8747	1,208790	90,9934	1,2163	21,5
338	1,0	45,0	0,8985	1,214495	94,87	1,3489	19,3

Tabelle 2.8 Einwaage und Konzentration der verwendeten Substanzen des Systems PS- b-PDMS (6/16)/Styrol/CO_{2,SC}.

	Amphiphil PS-b-PDMS (6/37)	Monomer Styrol	Stabilisator 4-Methoxyphenol
m[10 ⁻³ g]	19,4	17,4	1,0
Gew.%	0,21	0,19	0,01
c [mol·L ⁻¹]	94,31·10 ⁻⁶	17,893·10 ⁻⁵	8,06·10 ⁻⁶
c [g·L ⁻¹]	2,04	1,86	0,10

A.2.2 Programm zur Berechnung der Viskosität nach der Methode von „Reichenberg“

Der nachstehende Programmquelltext stellt das Programm dar, das zur Berechnung der CO₂ Viskositäten nach der Methode nach „Reichenberg“ verwendet wurde. Es ist vollständig in der Programmiersprache Turbo-Pascal Version 7.0 geschrieben und benötigt keine spezielle Umgebung außer MS-DOS™. Soll das Programm für andere Gase verwendet werden, müssen die Konstanten A, B, C, D usw. abgeändert werden.

```

program Viskositaet nach Reichenberg;
{$N+,E+}
uses Crt,dos,WinDos;
var ch:char;
    Tk,pk,t,p,q,
    alpha1,alpha2,beta1,
    beta2,gamma1,gamma2,
    delta1,delta2,a,b,c,
    d,aa,cc,dd,Tr,Pr,
    zaehler,nenner,ratio,
    ethal,etha2,m,mr:extended;
procedure eingabe;
begin;
  clrscr;
  gotoxy(2,1);write('_1_____Dateneingabe_____');
  gotoxy(2,3);write(chr(175),' Eingabe der kritischen Parameter des Gases');
  gotoxy(2,5);write('kritische Temperatur Tk [K] = ? ');read(tk);
  gotoxy(2,6);write('kritischer Druck   pk [bar] = ? ');read(pk);
  gotoxy(2,9);write(chr(175),' Eingabe von Dipolmoment und Standardviskosit„t');
  gotoxy(2,11);write('Dipolmoment           ',chr(230),' [Debye] = ? ');read(m);
  gotoxy(2,12);write('Standardviskosität bei T=298 [K] und p=1E5[Pa] in [Poise]:? ');
  read(ethal);
  gotoxy(2,15);write(chr(175),' Eingabe der gewünschten Parameter');
  gotoxy(2,17);write('Viskosit„t bei welcher Temperatur T [K] = ? '); read(T);
  gotoxy(2,18);write('Viskosität bei welchem Druck   p [bar] = ? '); read(p);
  gotoxy(10,20);write('Weiter mit Tastendruck...');
  repeat;
  until keypressed;
  clrscr;
  gotoxy(2,1);write('_1_____Überprüfung_____');
  gotoxy(2,3);write(chr(175),' Ihre Eingaben waren:');
  gotoxy(2,5);write('kritische Temperatur Tk = ',Tk:2:4,' [K]');

```

```

gotoxy(2,7);write('kritischer Druck      pk = ',pk:2:4,' [bar]');
gotoxy(2,9);write('Temperatur          T = ',T:2:4,' [T]');
gotoxy(2,11);write('Druck              p = ',p:2:4,' [bar]');
gotoxy(2,13);write('Dipolmoment          ',chr(230),' = ',m:2:4,' [Debye]');
gotoxy(2,15);write('Standardviskosität Etha',chr(248),' = ',etha1:2:4,'
['',chr(230),' Poise]');
gotoxy(2,20);write('*** Bitte wählen Sie aus folgenden Optionen aus ! ***');
gotoxy(2,22);writeln('-1- Dateneingabe');
gotoxy(2,23);writeln('-2- Berechnung und Ausgabe der Viskosität');
gotoxy(2,24);writeln('-3- ENDE');
end;
procedure berechnen;
begin;
clrscr;
alpha1:=1.9824E-3;
beta2:=1.2760;
delta1:=2.9496;
alpha2:=5.2683;
gamma1:=0.1319;
delta2:=2.9190;
aa:=-0.5767;
gamma2:=3.7035;
dd:=-16.6169;
beta1:=1.6552;
cc:=-79.8678;
tr:=(t/tk);
pr:=(p/pk);
A:=(alpha1/tr)*exp(alpha2*exp(aa*ln(tr)));
B:=A*(beta1*tr-beta2);
C:=(gamma1/tr)*exp(gamma2*exp(cc*ln(tr)));
D:=(delta1/tr)*exp(delta2*exp(dd*ln(tr)));
mr:=52.46*((m*m)*pk/(tk*tk));
Q:=(1-5.655*mr);
nenner:=(B*pr)+1/(1+C*exp(D*ln(pr)));
zaehler:=(A*exp((3/2)*ln(pr)));
ratio:=1+Q*(zaehler/nenner);
etha2:=ratio*etha1;
gotoxy(2,2);writeln('_2 Berechnung und Ausgabe der Viskosität_____');
gotoxy(2,4); writeln(chr(175),' Berechnete Konstanten:');
gotoxy(4,5); writeln('Reduzierte Temperatur Tr =',Tr,' [1]');
gotoxy(4,6); writeln('Reduzierter Druck      pr =',pr,' [1]');
gotoxy(27,7); write('A =',A,' [1]');
gotoxy(27,8); write('B =',B,' [1]');
gotoxy(27,9); write('C =',C,' [1]');
gotoxy(27,10); write('D =',D,' [1]');
gotoxy(2,12);write(chr(175),' Die Viskosität bei:');
gotoxy(4,14);write('T =',T,' [K]');
gotoxy(4,15);write('p =',p,' [bar] beträgt:');
gotoxy(4,16);write('Ratio :',ratio);
gotoxy(4,17);write('Etha = ',etha2,' [Poise]');
gotoxy(2,20);write('*** Bitte wählen Sie aus folgenden Optionen aus ! ***');
gotoxy(2,22);writeln('-1- Dateneingabe');
gotoxy(2,23);writeln('-2- Berechnung und Ausgabe der Viskosität');
gotoxy(2,24);writeln('-3- ENDE');
end;
{*** Hauptprogramm ***}
begin;
clrscr;
gotoxy(2,5);write('BERECHNUNG DES VISKOSIT TSKOEFFIZIENTEN nach der Methode von
Reichenberg');
gotoxy(2,8);write('A.Schlewing MPI für POLYMERFORSCHUNG MAINZ GERMANY');
gotoxy(2,20);write('*** Bitte wählen Sie aus folgenden Optionen aus ! ***');
gotoxy(2,22);writeln('-1- Dateneingabe');
gotoxy(2,23);writeln('-2- Berechnung und Ausgabe der Viskosität');
gotoxy(2,24);writeln('-3- ENDE');
repeat;

```

```

Ch := ReadKey;
case ch of
'1': eingabe;
'2': berechnen;
end;
until ch='3';
end.

```

A.2.3 Technische Zeichnung und Details zur Zellhalterung

Die nachfolgende Abbildung ist die technische Zeichnung (Querschnitt) der entwickelten Präzisions- Zellhalterung für die Hochdruck-Lichtstreuzele. Der große Block (grob schraffierter Bereich) wurde aus einem massiven Aluminium Rohling gedreht, während die Zapfen (fein schraffierter Bereich) aus Messing MS85 angefertigt wurden. Die Kugeln bestehen aus rostfreiem Stahl.

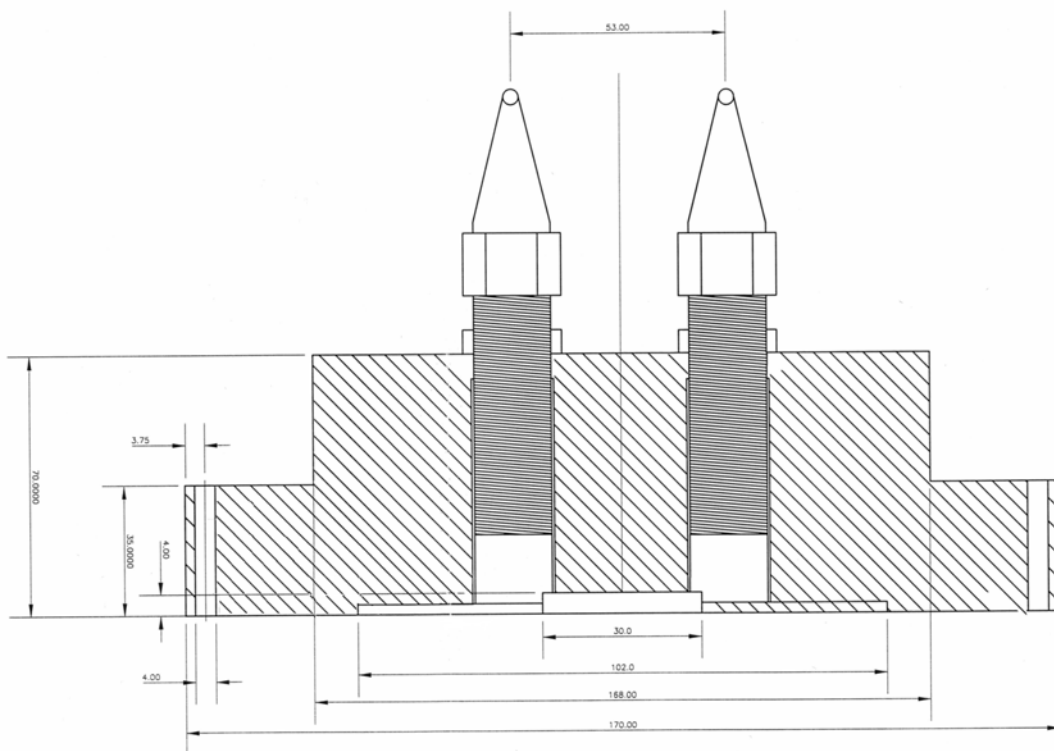


Abbildung 2.1: Neu entworfene Präzisions-Zellhalterung (Querschnitt) für das verwendete Goniometer.

¹ Berechnet mit Hilfe des Programms „phsect1“

² Berechnet aus ¹) mit Hilfe der Gladstone-Dale-Beziehung

³ Berechnet mit Hilfe des Programms „Viskosität nach Reichenberg“

„Investigation on Aggregation of amphiphilic Diblockcopolymers in Supercritical Carbon Dioxide by Dynamic Light Scattering“

The aggregation of amphiphilic PS-b-PDMS diblockcopolymers in supercritical carbon dioxide has been observed and investigated by Dynamic Light Scattering (DLS). The influence of pressure on the phase stability of mixtures of the Diblockcopolymers in the presence of Styrene as monomer were of particular interest.

Stable micelles were formed as shown by the values of the hydrodynamic radius R_h . In order to compare the hydrodynamic radius with styrene filled micelles, first the diblockcopolymer PS-b-PDMS (9/27) was used without styrene as model system. A critical micelle pressure of 46,7 MPa at 338 K was found with an experimental R_h value of 34 nm. In contrast to this, the PS-b-PDMS (9/27)/Styrene/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ emulsion shows an aggregation appearing at a lower pressure. An increase of pressure from 38 MPa and 45,7 MPa results in a characteristic change of average micelle size through a minimum. Thus, a shrinking of the micelles was studied in detail by Time-depending DLS-measurements at fixed pressure. For a systematic elucidation of the influence of the block length on the micellization process, the system PS-b-PDMS (6/37)/styrene/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ was selected and further investigated in a pressure range from 39,4 MPa to 43,1 MPa. The influence of pressure on R_h was found to be negligible. Such a phenomenon could only be explained with long PDMS-chains and therefore with a compensation of different interaction forces between the core, - shell and $\text{CO}_{2,\text{SC}}$. In the System PS-b-PDMS (6/16)/styrene/ $\text{CO}_{2,\text{SC}}$ micellization occurred after changing the molar concentration and at a pressure above 40 MPa. In strong similarities to the system PS-b-PDMS (9/27), a strong pressure dependence of the hydrodynamic radius can be observed in this system.

In conclusion, the tendency to form micelles and therefore to stabilize an emulsion varies mostly with pressure, temperature and the molar concentration. This result underlines the potential of such studies regarding different applications in dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide ranging from micro-encapsulation to targeted vectorization.

Zusammenfassung

„Untersuchung des Aggregationsverhaltens amphiphiler Diblockcopolymerer in überkritischem Kohlendioxid mittels dynamischer Lichtstreuung“

In der vorliegenden Arbeit wurde die Mizellenbildung von Diblockcopolymeren des Typs PS-b-PDMS in überkritischem Kohlendioxid ($\text{CO}_{2,sc}$) mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden Mischungen aus den Diblockcopolymeren in $\text{CO}_{2,sc}$ mit Styrol als Monomer druckabhängig auf diese Fähigkeit hin untersucht.

Eine Mizellenbildung konnte anhand der gemessenen hydrodynamischen Radien R_h gezeigt werden. Um eine Vergleichsmöglichkeit gegenüber den mit Styrol gefüllten Kern-Hüllen-Mizellen zu bekommen, wurde das Diblockcopolymer PS-b-PDMS (9/27) zunächst ohne Styrol auf die Fähigkeit hin untersucht ungefüllte Mizellen zu bilden. Durch Druckvariation konnte ein kritischer Mizellendruck von ca. 46,7 MPa bei einer Temperatur von 338 K im Experiment bestätigt werden, der gefundene R_h liegt bei ca. 34 nm. Dagegen setzt die Aggregation bei einer PS-b-PDMS (9/27)/Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ -Mischung bei einem wesentlich niedrigeren Druck ein. Durch Druckvariation zwischen 38 MPa und 45,7 MPa wurde eine Größenänderung der Mizellen beobachtet. Durch zeitabhängige-DLS-Messungen am gleichen System bei einem bestimmten Druck wurde ein langsames Schrumpfen der Mizellen gefunden.

Um den Einfluß der Blockgröße der verwendeten Amphiphile auf die Mizellenbildung zu untersuchen wurde das System PS-b-PDMS(6/37)/Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ mit Hilfe der DLS im Bereich zwischen 39,4 MPa und 43,1 MPa untersucht. Die Druckänderung zeigte für R_h ein nahezu invariantes Verhalten, daß durch eine verlängerte PDMS-Blocklänge und eine damit verbundene Kompensation der verschiedenen Wechselwirkungskräfte zwischen Mizellenkern, -hülle und $\text{CO}_{2,sc}$ erklärt werden kann. Im System PS-b-PDMS(6/16)/Styrol/ $\text{CO}_{2,sc}$ konnte experimentell mit Hilfe der DLS erst nach einer veränderten molaren Zusammensetzung eine Mizellenbildung ab 40 MPa ermöglicht werden. Allerdings ändert sich auch in diesem System der hydrodynamische Radius ebenfalls mit dem Druck.

Je nach Druck-, Temperatur- und molarer Zusammensetzung variiert die Tendenz der Systeme, Mizellen zu bilden die eine Emulsion stabilisieren können. Für die in Dispersions-Polymerisationsreaktionen eingesetzten Diblockcopolymerer bedeutet dieses Ergebnis differenzierte Applikationsmöglichkeiten. Mit den ermittelten Konzentrationsverhältnissen an Amphiphil und Monomer konnte ein Bereich gefunden werden, in dem die thermodynamischen Bedingungen für die Mizellenbildung einerseits und die Voraussetzungen für die DLS andererseits gegeben sind.