

Untersuchung der heterogenen Polymerisation von Vinylmonomeren in überkritischem Kohlendioxid mittels Turbidimetrie

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene**

DISSERTATION

von

**Diplom-Chemiker
Ulrich Fehrenbacher
aus Lauf**

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff
1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff
2. Gutachter: Priv.Doz. Dr. D.Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Februar 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Februar 2001 am Polymer-Institut der Universität Karlsruhe (TH) und am Fraunhofer-Institut für chemische Technologie, Pfinztal (Baden) durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen:

Herrn Prof. Ballauff für die Themenstellung, die intensive Betreuung und seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. Hirth für die Möglichkeit am Fraunhofer-Institut zu arbeiten und die vielfältige Unterstützung. Oliver Muth für die gemeinsame Zeit im ICT, die tatkräftige Unterstützung und den zahlreichen anregenden Diskussionen, Georg Mohr und Lothar Heck für die ersten Schritte in der Hochdruckwelt, Willi Eckl für die Dauerleihgabe des MCS 522-Spektrometers, ohne das diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre, Thomas Härdle für die Tips, sowie allen MitarbeiterInnen des ICT, die mit Rat und Tat zu dieser Arbeit beitrugen.

Allen Mitgliedern des Polymer-Instituts für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Axel Weiss für die problemlose Weitergabe von Know-how, Ines Deike für die diversen Latices und Diskussionen, Nico Dingenouts für seine Ratschläge und Herrn Kühn für die prompte Erledigung aller Arbeiten in der Werkstatt.

Herrn Prof. Knoll vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die Möglichkeit, wellenleiterspektroskopische Untersuchungen an meinem System durchzuführen. Thomas Jakob für die Unterstützung bei der Messung und die anregenden Diskussionen, Leif Berger für die diversen Leihgaben und zahlreichen anregenden Diskussionen bei einem guten Tropfen.

Sabine Beuermann vom Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen für die Diskussion der Kinetik der radikalischen Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglichten und auf deren Unterstützung ich mich auch in schwierigen Situationen verlassen konnte.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
II.	Modellsysteme	6
II.1	Dispersionspolymerisation	6
II.2	Fällungspolymerisation	8
III.	Untersuchung des Phasenverhaltens	10
III.1	Apparatur und Durchführung	10
III.2	Trübungspunktkurve	12
IV.	Brechungsindex	14
IV.1	Theorie der Wellenleiterspektroskopie	15
IV.2	Brechungsindex von Mischungen	19
IV.3	Apparatur und Durchführung	21
IV.4	Ergebnisse und Diskussion	23
IV.4.1	Berechnung der Brechungsindices	23
IV.4.2	Ergebnisse der Wellenleiterspektroskopie	25
V.	Untersuchung der Dispersionspolymerisation	31
V.1	Theorie der Turbidimetrie	31
V.2	Apparatur und Durchführung	36
V.2.1	Hochdruckzelle	36
V.2.2	Spektralphotometer	38
V.2.3	Durchführung der Experimente	40
V.3	Turbidimetrische Analyse	41
V.3.1	Untergrundkorrektur	41
V.3.2	Gültigkeit der Turbidimetrie für die Teilchengrößenbestimmung	42

V.3.3	Auswertung	44
V.3.3.1	Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices	44
V.3.3.2	Turbidimetrische Untersuchung eines Modellexperiments	46
V.3.3.3	Konsistenz der turbidimetrischen Auswertung	49
V.3.4	Quenchexperimente	52
V.3.5	Einfluß der Initiatorkonzentration	56
V.3.6	Einfluß der Monomerkonzentration	62
V.3.7	Einfluß der Temperatur	69
V.3.8	Einfluß der Stabilisatorkonzentration	75
V.3.9	Einfluß des Druckes	80
V.4	Diskussion der Dispersionspolymerisation	83
V.4.1	Teilchendurchmesser und Teilchenzahldichte	83
V.4.2	Kinetik der Polymerisation	84
V.4.3	Paine-Modell	88
VI.	Untersuchung der Fällungspolymerisation	92
VII.	Zusammenfassung	94
VIII.	Literatur	96
IX.	Anhang.....	101
Anhang A:	Theorie	101
A.1	Lichtstreuung an homogenen sphärischen Teilchen	101
A.2	Wechselwirkung in kolloidalen Dispersionen	103
Anhang B:	Experimentelles	108
B.1	Eingesetzte Chemikalien	108
B.2	Polymerisationsexperimente	109
B.3	Gelpermeationschromatographie	110
B.4	Rasterelektronenmikroskopie	111

Anhang C: Fehlerdiskussion 113

Anhang D: Daten 122

I. Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahren werden in Forschung und Technik in zunehmenden Maße überkritische Fluide als eine Alternative für herkömmliche Lösungsmittel genutzt, um den Einsatz von Stoffen zu reduzieren, die ein Umwelt- bzw. Sicherheitsrisiko darstellen können. Darüber hinaus können die Lösungs- und Transporteigenschaften von überkritischen Fluiden durch Variation von Druck und Temperatur in einem weiten Bereich kontinuierlich verändert werden, da der Phasenübergang von flüssig zu gasförmig nicht mehr existiert. Dadurch wird in vielen Anwendungen eine gezielte Prozeßsteuerung möglich und viele technische Anwendungen werden erst durchführbar (Penninger et al. 1985, Kirian und Brennecke 1993, McHugh und Krukoniš 1994).

Das heute am häufigsten eingesetzte Fluid ist das überkritische Kohlendioxid (CO_2) aufgrund seines niedrigen kritischen Punktes ($P_k = 73 \text{ bar}$, $T_k = 31^\circ\text{C}$). Es ist darüber hinaus chemisch inert, leicht verfügbar und toxikologisch unbedenklich. Es wird heute in einer Reihe von Anwendungen als Lösungsmittel eingesetzt, von denen hier nur einige aufgeführt sind:

Bei der Extraktion von Stoffen wie z.B. der Entkoffeinierung von Kaffee, bei der Reinigung von pharmazeutischen Wirkstoffen oder der Gewinnung von Naturstoffen werden eine schonende Bearbeitung und deutlich kürzere Extraktionszeiten ermöglicht (Schneider et al. 1980, McHugh und Krukoniš 1994). Durch die schnelle Expandierung von Lösungen in überkritischem Kohlendioxid können submikrone Partikel des gelösten Stoffes erzeugt werden (**Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS**) (Mawson et al. 1995, Bungert et al. 1997). Anders wird beim **Gas Anti Solvent (GAS)** - Prozeß vorgegangen: die Lösung eines Stoffes in organischen Lösungsmitteln wird mit dem überkritischen Kohlendioxid versetzt, wobei ebenfalls Partikel entstehen (Gallagher et al. 1989, Bungert et al. 1997). Hierbei wirkt das CO_2 als Fällungsmittel.

In den letzten Jahren wurden verstärkt Polymerisationsreaktionen in überkritischem CO_2 untersucht (Kendall et al. 1999) und kürzlich der erste großtechnische Einsatz von überkritischem CO_2 als Lösungsmittel bei der Polymerisation von Tetrafluorethylen vorgestellt (Moore 1999). Viele industriell relevante Polymere sind im Gegensatz zu den entsprechenden Monomeren in überkritischem Kohlendioxid nahezu unlöslich. Der Vorteil

einer Polymerisation in überkritischem CO₂ liegt in einer leichten Reinigung des entstandenen Polymers von Initiator- und Monomerresten durch eine Extraktion mit dem Lösungsmittel (überkritischem CO₂), sowie einer vollständigen Abtrennung des Lösungsmittels. Es wurden sowohl radikalische als auch kationische Polymerisationen durchgeführt, wobei verschiedene Vinylmonomere eingesetzt wurden: Methylmethacrylat (DeSimone et al. 1994, Hsiao et al. 1995, Shaffer et al. 1996, Lepilleur und Beckman 1997), Styrol (Canelas et al. 1996, Canelas und DeSimone 1997, Cooper et al. 1998), Acrylamid (Adamsky und Beckman 1994) Acrylsäure (Romack et al. 1995), Dimethylphenol (Kapellen et al. 1996), Tetrafluorethylen (Combes et al. 1994), Vinylacetat (Canelas et al. 1998) sowie Vinylpyrrolidon (DeSimone et al. 2000, Berger et al. 2000).

Bis auf Ausnahmen, wie z.B. Fluoroacrylatpolymere (PFA), Polyfluoroether sowie Polydimethylsiloxan (PDMS), sind hochmolekulare Polymere in überkritischem CO₂ unlöslich (Kirby und McHugh 1999). Daher führt die radikalische Polymerisation von industriell bedeutsamen Vinylmonomeren in überkritischem Kohlendioxid zur Fällung des entstehenden Polymers, man spricht von einer heterogenen Polymerisation. Durch den Zusatz von geeigneten oberflächenaktiven Substanzen (Stabilisatoren) mit einem CO₂-löslichen Polymerrest können definierte Teilchen hergestellt und die Teilchengrößen gezielt eingestellt werden. Die oberflächenaktiven Substanzen stabilisieren die entstehenden Polymerteilchen, wobei der CO₂-phile Teil, der sich von der Oberfläche der Teilchen in die CO₂-Phase erstreckt, wie eine sterische Barriere wirkt und eine Agglomeration der Teilchen verhindert. CO₂ besitzt nur schwache van der Waals-Kräfte, die Polarisierbarkeit des CO₂ ist niedriger als z.B. die von Fluoroform. Daher sind nur Polymere mit niedrigen Kohäsionskräften wie das Poly(1,1)-dihydroperfluoroktylacrylat (PFOA) oder das bereits erwähnte Polydimethylsiloxan CO₂-phil und haben entsprechende hohe Löslichkeiten (Newman et al. 1993, Kirby und McHugh 1999). Durch die Dispersionspolymerisation, wie dieser Typ der heterogenen Polymerisation genannt wird, werden hohe Ausbeuten (> 95%) und Molekulargewichte erzielt (Kendall et al. 1999).

Die Dispersionspolymerisation wird in der Literatur in zwei verschiedene Phasen eingeteilt (Barret 1975): Die Teilchenbildung und das Teilchenwachstum. Wichtige Eigenschaften der Polymerdispersion wie der Teilchendurchmesser und die Teilchengrößenverteilung werden bereits in der Teilchenbildungsphase festgelegt. Die Teilchenbildungsphase ist aufgrund von experimentellen Grenzen weniger gut verstanden (Sudol 1997). Aufgrund des Fehlens von

leistungsfähigen Untersuchungsmethoden, die eine präzise Beobachtung der entstehenden Teilchen ermöglichen, ist die Entstehung der Polymerteilchen zu Beginn der Dispersionspolymerisation bis heute Gegenstand von intensiven Diskussionen (Sudol 1997, O'Neill et al. 1998b)).

Infolge von experimentellen Befunden und Modellen der Emulsions- und Dispersionspolymerisation wird angenommen, daß die Partikelbildung bereits kurz nach Start der Polymerisation bei sehr kleinen Umsätzen ($<0,1\%$) abgeschlossen ist (Barret 1975, Paine 1990, Shen et al. 1994). Nach Abschluß der Partikelbildung sollte die Teilchenzahldichte bis zum Ende der Polymerisation nahezu konstant bleiben, die Teilchen wachsen nur noch durch Polymerisation in den Partikeln (Barret und Thomas 1969).

In der Literatur wurden vier Modelle formuliert, um die Teilchenbildung (Nukleation) bei der Dispersionspolymerisation zu erklären: homogene Nukleation, micellare Nukleation, aggregative Nukleation und die koagulative Nukleation (Croucher und Winnek 1990). Der koagulative Nukleationsmechanismus bezieht neben der homogenen Nukleation die Agglomeration von kleinen Primärpartikeln und unstabilisierten Agglomeraten mit größeren, stabilisierten Partikeln ein (Croucher und Winnek 1990) und kann in vier Abschnitte eingeteilt werden (Paine 1990, Shen et al. 1994, Kawaguchi et al. 1995):

- 1) Vor der Polymerisation liegen Monomer, Stabilisator, Initiator vollständig gelöst vor.
- 2) Nach dem Beginn der Polymerisation entstehen Oligomerradikale und Polymere im Lösungsmittel. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab, oberhalb eines bestimmten Molekulargewichtes fallen die Polymere aus und beginnen zu koagulieren, es entstehen instabile Primärpartikel.
- 3) Diese Primärpartikel koagulieren bei Kontakt, die Koagulation zwischen den Teilchen setzt sich fort, bis die Teilchen durch die Adsorption von Stabilisator an der Oberfläche stabil sind.
- 4) Die stabilisierten Partikel wachsen durch die Koagulation mit den Primärteilchen und Oligomerradikalen, sowie durch Polymerisation von adsorbiertem Monomer innerhalb der Teilchen, die Teilchenbildungsgeschwindigkeit sinkt deshalb. Wenn ausreichend stabilisierte Partikel gebildet sind, so daß die entstehenden Oligomerradikale und Primärteilchen eingefangen werden, ist die Teilchenbildungsphase abgeschlossen und es werden keine neuen Partikel mehr gebildet.

Das Modell der koagulativen Nukleation wurde benutzt, um den Einfluß von Reaktionsparametern wie die Stabilisatorkonzentration, Initiatorkonzentration und Lösungsmittelgüte auf die finale Teilchengröße und -verteilung zu beschreiben. Während der Einfluß dieser Parameter auf die Teilchenwachstumsphase und die Teilchengröße am Ende der Reaktion gut untersucht ist (Croucher und Winnek 1990, Shen et al. 1994, Kawaguchi et al. 1995, Lacroix-Desmazes und Guyot 1996, Shaffer et al. 1996, O'Neill et al. 1998a), wurde die Teilchenbildung bisher durch dynamische Lichtstreuung, Elektronenmikroskopie und Turbidimetrie untersucht (Shen et al. 1994, Lacroix-Desmazes und Guyot 1996, Shaffer et al. 1996, O'Neill et al. 1998b, Canelas et al. 1998, Li et al. 2000). Die Untersuchung der Teilchengröße während der Teilchenbildung mittels dynamischer Lichtstreuung ist grundsätzlich möglich. Die Messung ist allerdings infolge der schnell zunehmenden Anzahl und Größe der Teilchen und der dadurch auftretende Mehrfachstreuung auf die ersten Minuten der Polymerisation beschränkt (Shen et al. 1994, Lacroix-Desmazes und Guyot 1996). Die Untersuchungen zeigen die Koexistenz von sehr kleinen etwa 15 – 30nm großen Teilchen und großen, stabilisierten Teilchen bei der Teilchenbildung in der Dispersionspolymerisation (Shen et al. 1994, Lacroix-Desmazes und Guyot 1996).

Das Problem der Mehrfachstreuung kann durch den Einsatz der Turbidimetrie umgangen werden, sie ermöglicht die Bestimmung der Teilchengrößen auch bei großen Teilchen und hohen Teilchenzahldichten (Penders und Vrij 1990, Apfel et al. 1994). Johnston und Mitarbeiter veröffentlichten turbidimetrische Untersuchungen der Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) sowie Vinylacetat mit Poly(dimethylsiloxan)-methacrylat (PDMS-MA) als Stabilisator in überkritischem CO₂ (O'Neill et al. 1998b, Canelas et al. 1998, Li et al. 2000). Johnston et al. kamen bei ihren Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Teilchenbildung in den untersuchten Systemen nach dem koagulativen Teilchenbildungsmechanismus abläuft. Zur Verfolgung der Reaktion wurde jeweils eine Probe der Reaktionsmischung alle 2 – 3 Minuten reversibel in eine optische Hochdruckzelle überführt, die dann durch Turbidimetrie untersucht wurde. Aufgrund der verwendeten Apparatur konnte nur eingeschränkt die Teilchenbildungsphase mit dem Einsetzen der Polymerisation untersucht werden, da die Teilchenbildung sehr schnell erfolgt. So wurden bereits zu Beginn der Polymerisation Teilchenzahldichten bestimmt, die in der Nähe des konstanten Wertes in der Phase des Teilchenwachstums lagen. Bisher fehlt aber eine Untersuchung der frühen Dispersionspolymerisation und damit ein direkter Nachweis der Teilchenbildungsphase und der Übergang in die Phase des Teilchenwachstums.

Zur Erweiterung der Arbeiten von Johnston und Mitarbeitern sollte (O'Neill et al. 1998b, Canelas et al. 1998, Li et al. 2000) die Reaktion in situ in einer zu entwickelnden Hochdruckapparatur untersucht werden, da im Hinblick auf die Untersuchung der frühen Phase der Teilchenbildung eine Überführung einer Probe in eine separate Zelle zu lange dauert.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der heterogenen radikalischen Polymerisation von ausgewählten Vinylmonomeren und oberflächenaktiven Polymeren in überkritischem Kohlendioxid. Der Schwerpunkt der Untersuchungen sollte auf der Teilchenbildungsphase zu Beginn der Polymerisation liegen. Die Turbidimetrie ermöglicht hierbei eine gleichzeitige Bestimmung der Teilchengröße und Teilchenzahldichte, so daß Rückschlüsse auf die Teilchenbildung und Kinetik möglich werden. Es sollte der Einfluß verschiedener Parameter wie die Monomer-, Initiator- und je nach System die Stabilisatorkonzentration sowie Druck und Temperatur untersucht werden.

Für eine quantitative Auswertung der turbidimetrischen Spektren müssen die Brechungsindices der CO₂-Monomer-Mischung und der durch das CO₂ und Monomer gequollenen Polymerpartikel unter Reaktionsbedingungen bekannt sein, die durch separate Untersuchungen bestimmt werden müssen.

Gesamtziel bleibt ein grundlegendes Verständnis der Partikelbildung und des Polymerisationsmechanismus im frühesten Stadium der Reaktion.

II. Modellsysteme

Aufgrund der hohen Löslichkeit der meisten Vinylmonomere in überkritischem Kohlendioxid und der schlechten Löslichkeit der entsprechenden Vinylpolymere stellen die Fällungs- und Dispersionspolymerisation die geeignetsten Methoden dar, um hohe Molekulargewichte und Ausbeuten bei der radikalischen Polymerisation in überkritischem CO₂ zu erzielen (Shaffer und DeSimone 1995, Canelas und DeSimone 1999). Im Gegensatz zur Fällungspolymerisation entstehen bei der Dispersionspolymerisation durch den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen (Stabilisatoren) wohldefinierte Partikel, da eine Agglomeration der entstehenden Partikel verhindert wird (s. Einleitung). Die Dispersionspolymerisation wird daher auch als „stabilisierte Fällungspolymerisation“ bezeichnet und kann als ein spezieller Fall der Fällungspolymerisation betrachtet werden.

II.1 Dispersionspolymerisation

Als Monomer wurde Methylmethacrylat gewählt. MMA ist in überkritischem Kohlendioxid gut löslich (Muth 1998, Lora und McHugh 1999). Die Löslichkeit von hochmolekularem Polymethylmethacrylat (PMMA) kann in überkritischem CO₂ bzw. in einem MMA-CO₂-Gemisch mit niedrigem MMA-Anteil vernachlässigt werden (Rindfleisch et al. 1996, Lora und McHugh 1999). Daher sollte bei der Polymerisation entstehendes PMMA schon bei sehr niedrigen Umsätzen ausfallen und die Teilchenbildung unmittelbar nach Beginn der Polymerisation einsetzen. Somit sollte die frühe Phase der Teilchenbildung gut zu untersuchen sein.

Die Kinetik der Lösungspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid bzw. die Bulkpolymerisation von MMA bei hohen Drücken wurde bereits umfangreich untersucht (Beuermann et al. 1994, Beuermann et al. 1997, van Herk et al. 1997, Beuermann et al. 1998, Beuermann et al. 1999), so daß Vergleiche zwischen der Dispersionspolymerisation und der Lösungspolymerisation möglich sind. Weiterhin wurden die Eigenschaften des Polymethylmethacrylat unter hohen Drücken (Hellwege et al. 1962, Sagasu und Takehisa 1978, Kleideiter et al. 1999) sowie in überkritischem CO₂ (z.B. Liao und McHugh 1986, Wissinger und Paulitis 1987, Shieh et al. 1996, Rindfleisch et al. 1996) untersucht. PMMA

nimmt mit zunehmenden Druck große Mengen an CO₂ auf, wodurch die Eigenschaften von PMMA verändert werden, so wird z.B. die Glasstemperatur des PMMA stark abgesenkt (Condo und Johnston 1994).

Stabilisator

Bei der Dispersionspolymerisation werden drei Arten von Polymeren als sterische Stabilisatoren eingesetzt. Der Stabilisator spielt eine entscheidende Rolle in der Partikelbildung, da er die Agglomeration der wachsenden Partikel unterbindet (Barret 1975, Croucher und Winnik 1990).

Ursprünglich wurden amphiphile Pfropfpolymeren in situ durch Reaktion von homopolymeren Precursoren mit reaktiven Gruppen (Polyisobutylen-co-isopren) mit Radikalen erzeugt (Barret 1975). Eine weitere Methode ist, AB und ABA-Blockcopolymeren zu verwenden, welche ein in der Reaktionsmischung lösliches und unlösliches (Anker-)Polymersegment besitzen. In einem geeigneten Lösungsmittel adsorbiert das unlösliche Polymersegment an der Oberfläche der sich bildenden Partikel, während der lösliche Teil in das Lösungsmittel hinausragt. Eine dritte Strategie setzt Makromonomere ein. Makromonomere können hierbei vor der Reaktion oder während der Reaktion zu Graftpolymeren umgesetzt werden.

Die Auswahl an geeigneten Stabilisatoren ist stark eingeschränkt, nur Poly(dimethylsiloxan)-derivate sowie perfluorierte Polymere besitzen eine ausreichende Löslichkeit in überkritischem CO₂. Geprüft wurden zuerst kommerziell erhältliche Produkte. Homopolymere wie Polydimethylsiloxan oder Poly(hexafluorpropylenoxid) (Krytox FSL, FSM und FSH) erwiesen sich bei ersten Versuchen als Stabilisatoren für die Dispersionspolymerisation in überkritischem CO₂ als ungeeignet. Auch durch die Zugabe großer Mengen (bis zu 8Gew.% bezogen auf die Monomereinwaage) der jeweiligen Homopolymere konnten keine definierten Partikel hergestellt werden. Ein von T. Berger vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, zur Verfügung gestelltes Blockcopolymer (Poly(dimethylsiloxan)-b-Polystyrol) bildet in überkritischem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken ($P > 1500\text{bar}$) kleinste Aggregate (Berger 2000), die zu einer deutlichen Eintrübung der Lösung führen. Diese Aggregate lösten sich durch die Zugabe des Monomers bei hohen Drücken nicht vollständig auf ($P < 350\text{bar}$). Die Aggregate streuen bei einer turbidimetrischen Untersuchung einer Dispersionspolymerisation das einfallende Licht wie die entstehenden Partikel. Dies führt zu Fehlern bei der Auswertung der Trübungsmessungen.

Bereits die Zugabe von kleinen Mengen an Makromonomeren, wie das in überkritischem CO₂ lösliche Poly(dimethylsiloxan)-monomethacrylat, reicht zur Erzeugung von wohldefinierten Partikeln bei der Polymerisation in überkritischem CO₂ aus (Methylmethacrylat: Shaffer et al. 1996, Vinylacetat: Canelas et al. 1998). PDMS-Makromonomere sind darüber hinaus in überkritischem CO₂ gut löslich. Daher wurden vinylterminierte PDMS-Makromonomere mit verschiedenen Molmassen ($M_w = 7200, 14000$ und 72000g/mol) getestet, wobei nur die Zugabe von PDMS-MA mit einer Molmasse von 14000g/mol zu engverteilten, wohldefinierten Partikeln führte. Die Bildung von engverteilten Partikeln läßt wiederum auf eine kurze Teilchenbildungsphase schließen (Barret 1975, Paine 1990, Croucher und Winnek 1992, Shen et al. 1994, O'Neill et al. 1998b). Aus diesem Grund wurde die Untersuchung der Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat mit PDMS-MA ($M_w = 14000\text{g/mol}$) durchgeführt.

II.2 Fällungspolymerisation

Bei der Fällungspolymerisation liegt wie bei der Dispersionspolymerisation zu Beginn eine homogene Monomer-Lösungsmittel-Mischung vor, im Gegensatz zur Dispersionspolymerisation werden keine Stabilisatoren zugesetzt. Die entstehenden Polymermoleküle sind im Lösungsmittel unlöslich und bilden undefinierte Agglomerate.

Bei der Polymerisation von Acrylsäure in überkritischem CO₂ erhält man im Gegensatz zu vielen anderen Monomeren wie MMA oder Styrol (Shaffer et al. 1996, Canelas und DeSimone 1997) bei hohen Umsätzen (> 90%) ein feines Pulver als Produkt. Das Produkt besteht aus etwa 100nm großen agglomerierten Primärpartikeln (Romack et al. 1995). Polyacrylsäure ist im eigenen Monomer und in überkritischem CO₂ unlöslich (Breitenbach und Kauffmann 1974, Breitenbach und Kauffmann 1976, Romack et al. 1995, Hildebrandt 1998). Das Phasenverhalten von Acrylsäure in überkritischem CO₂ wurde von McHugh und Mitarbeitern untersucht (Byun et al. 1996): So liegt bei kleinen Acrylsäureanteilen (0,05 bis 0,2mol%) und einer Temperatur von 65 °C bei Drücken oberhalb von 110 bis 120bar ein klare, homogene Mischung vor, so daß bei der Polymerisation von Acrylsäure in überkritischem CO₂ eine Fällungspolymerisation vorliegt. DeSimone und Mitarbeiter beobachteten mit Einsetzen der Polymerisation eine gelbe, später dann orangerote Eintrübung der zu Beginn klaren Reaktionsmischung und interpretierten dieses Verhalten als Rayleigh-Streuung, die durch Lichtstreuung an Polyacrylsäureteilchen hervorgerufen wird. Diese

Resultate legen nahe, daß bei der Acrylsäurepolymerisation in überkritischem CO₂ zu Beginn definierte Teilchen vorliegen, die daher ebenfalls durch Turbidimetrie zu untersuchen sein sollten.

III. Untersuchung des Phasenverhaltens

Um Turbiditätsmessungen während der Polymerisation in überkritischem CO₂ durchzuführen, muß zu Beginn der Reaktion eine homogene Mischung vorliegen und daher das Phasenverhalten des Monomers einschließlich eventuell zugesetzter Stabilisatoren in überkritischem CO₂ bekannt sein. Inhomogenitäten führen zu großen Fehlern bei Lichtstreuexperimenten.

Die Bestimmung des Phasengleichgewichts von MMA/PDMS-MA/CO₂ wurde mittels der synthetischen Methode durchgeführt. Bei der synthetischen Methode wird ein Gemisch der zu untersuchenden Komponenten hergestellt und durch Druck-, Volumen- und Temperaturänderung in eine homogene Phase überführt. Durch isotherme Druck- oder isobare Temperaturänderungen wird eine Phasenseparierung herbeigeführt, die z.B. durch visuelle Beobachtung bestimmt werden kann. Die synthetische Methode ermöglicht eine schnelle Untersuchung von Phasengleichgewichten, ein Nachteil ist jedoch die schlechte Bestimmung eines Phasenübergangs über einen weiten Druck- und Temperaturbereich, da hier die Trübungskurve nicht der Koexistenzkurve entspricht.

III.1 Apparatur und Vorgehensweise

Die Untersuchungen wurden in einer Hochdrucksichtzelle HD-SZ durchgeführt, die aus einem 300 mm langen und 80 mm breiten Edelstahlrohr ($\varnothing = 25\text{mm}$) aus hochlegiertem Stahl (Werkstoffnummer 1.4571) besteht und bis zu Temperaturen von 100°C und Drücken von 500bar einsetzbar ist. In der Zelle trennt ein Kolben K den Probenraum von dem Wasser ab, durch das der Druck in der Zelle aufgebaut wird. Die zu untersuchende Mischung wurde durch einen Magnetrührer homogenisiert. Über Hochdruckanschlüsse wurde die Temperatur (Ni-CrNi-Thermoelement, Rüster) und der Druck (Dehnmeßstreifenmanometer, HBM Meßtechnik) gemessen. Die Beobachtung erfolgte visuell über einen Spiegel durch die Saphirglasscheibe S. Die Apparatur wurde durch ein Berstscheibe BS (Ansprechdruck 550bar) gesichert (Abb. 3.1).

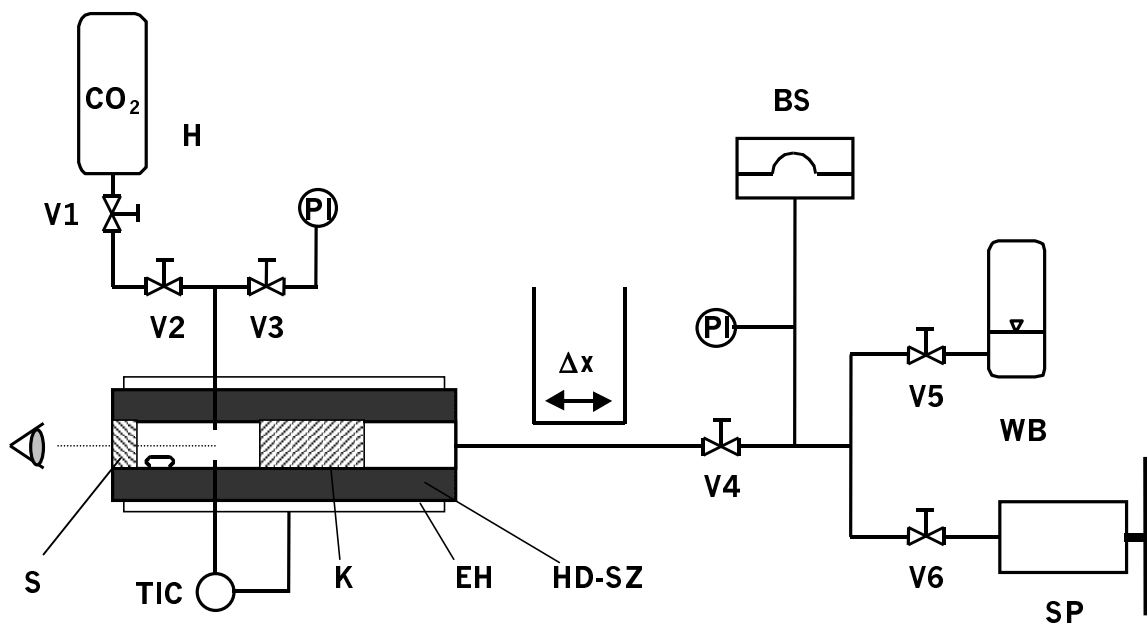


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der Apparatur für Phasengleichgewichtsuntersuchungen: HD-SZ: Hochdrucksichtzelle, S: Saphirscheibe, K: Kolben, TIC: Temperaturmessung und -regelung, EH: Elektrisches Heizband, Δx : induktive Wegemessung, H: Hochdruckbehälter zum Befüllen mit CO_2 , V1 – V6: Ventile, PI: Druckmesser, BS: Berstscheibe, SP: Spindelpresse, WB: Wasservorratsgefäß.

Vor dem Befüllen der Hochdrucksichtzelle wurde diese evakuiert und mit CO_2 gespült. Eine Mischung aus destilliertem MMA (versetzt mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether als Polymerisationsinhibitor) und 6,5 Gew.% (bezogen auf das MMA) PDMS-MA wurde mittels einer Spritze eingefüllt. Das CO_2 (99.9992%, Aga AG) wurde über den Hochdruckbehälter H in die Zelle gefüllt, die Menge an CO_2 wurde durch Zurückwiegen bestimmt. Anschließend wurde die Hochdrucksichtzelle beheizt und der Druck über die Spindelpresse SP eingestellt, bis eine homogene Phase entstand. Die Phasentrennung wurde durch isotherme Volumenveränderungen erzielt, der Vorgang wurde mehrmals wiederholt und jeweils der Druck bestimmt. Die Phasentrennung zeigte sich durch eine Trübung der Mischung. Alle Messungen wurden bei 60°C durchgeführt.

III.2 Trübungspunktkurve

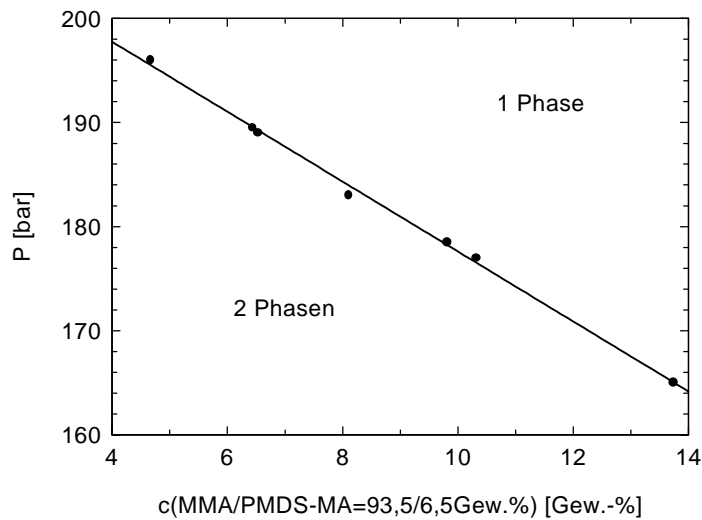


Abb. 3.2 Trübungspunkte des PDMS-MA in einer CO₂-MMA-Mischung. Das Massenverhältnis PDMS-MA zu MMA wurde während der Messung konstant gehalten (6,5Gew.% PDMS-MA bezogen auf MMA).

In Abb. 3.2 ist die Trübungspunktkurve des Makromonomers bei 60°C für ein vorgegebenes PDMS-MA – MMA - Verhältnis von 6,5Gew.% (bezogen auf das MMA) zu sehen. Dieses Verhältnis entspricht jenem Konzentrationsverhältnis, bei dem die Polymerisationsexperimente durchgeführt wurden. Die Unsicherheit bei der visuellen Bestimmung der Phasenseparation von Homopolymeren mittels Trübungspunktmessungen aus einer homogenen Lösungen wird in der Literatur mit ± 5 bar angegeben (Wahl 1999). Mit derselben Genauigkeit wurden hier ebenfalls die Trübungspunkte bestimmt. Nach dem Befüllen der Hochdruckzelle mit PDMS-MA, MMA und CO₂ liegt ein transparentes Zwei-Phasengemisch vor, das sich durch Aufheizen und Druckerhöhung eintrübt, wobei feine Tröpfchen entstehen. Durch eine weitere Druckerhöhung entsteht am Umschlagspunkt eine klare Lösung.

Der Druck, bei dem die Phasentrennung einsetzt, nimmt linear mit zunehmendem Gehalt an MMA ab. Bei Untersuchungen des Phasenverhaltens von PDMS mit einem ähnlich hohen Molekulargewicht in überkritischem Kohlendioxid durch Xiong und Kirian setzt die Phasenseparierung bei 60°C erst bei einem Druck von ca. 280bar ein (Xiong und Kirian 1995). Im Gegensatz dazu liegen die hier gemessenen Drücke, bei denen eine Phasentrennung einsetzte, zwischen 196 und 165bar. Dies deutet drauf hin, daß MMA ein Cosolvents für das PDMS-MA ist und die Löslichkeit deutlich erhöht wird.

Es wurde das Phasenverhalten von Polydimethylsiloxan-monomethacrylat in einer Mischung aus Methylmethacrylat und überkritischem CO₂ bei 60°C bestimmt. Die Phasenseparation setzt für den untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 196 und 165bar ein. Um Störungen durch heterogene Zweiphasen-Gemische auszuschließen, wurde die Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat und Polydimethylsiloxan-Makromonomer bei 60°C und Drücken von 200 bis 330 bar durchgeführt.

IV. Brechungsindex

Zur präzisen Auswertung der turbidimetrischen Messungen müssen die Brechungsindices des Dispersionsmediums n_0 sowie der Polymethylmethacrylat-Teilchen n_p bekannt sein (Kerker 1969). Durch das überkritische CO_2 und MMA in der Polymerisationslösung werden die entstehenden Partikel aus Polymethylmethacrylat stark gequollen und damit der Brechungsindex sowie der Teilchendurchmesser verändert. Untersuchungen zur Quellung von PMMA durch MMA und CO_2 und zum Einfluß der Quellung auf den Brechungsindex bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymerisationsbedingungen (bei Drücken von 150 bis 400 bar und Temperaturen von 55 bis 70°C) sind in der Literatur nicht bekannt (vgl. auch Yates et al. 1998b). Daher wurde die Quellung von PMMA-Filmen durch MMA und CO_2 bei hohen Drücken unter Reaktionsbedingungen mittels der Wellenleiterspektroskopie untersucht.

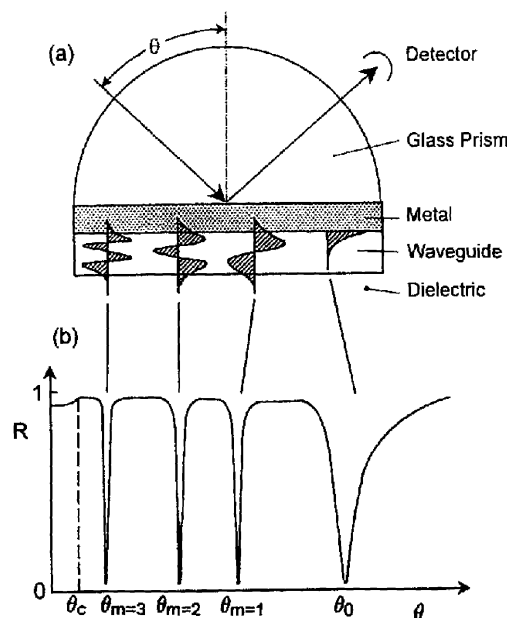


Abb. 4.1 **a)** Schematische Darstellung der Wellenleiter/Plasmonenspektroskopie: In dieser Anordnung können unter der Voraussetzung, daß die Film(Wellenleiter)struktur dick genug ist, mehrere Wellenleitermoden angeregt werden. **b)** Die Anregung mehrerer dieser Moden kann man in der Reflektivitätskurve als sehr schmale Minima der gemessenen Reflektivität R gegen den Einstrahlwinkel θ erkennen, θ_c ist die Totalreflexionswinkel. Die Moden sind entsprechend der Zahl der Noden in der jeweiligen Feldverteilung in der Wellenleiterstruktur indiziert (letzte sind schematisch in der Wellenleiteranordnung skizziert) (Knoll 1998).

IV.1. Theorie der Wellenleiterspektroskopie

Die Wellenleiterspektroskopie ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der Schichtdicke (im Bereich von einigen μm) und des Brechungsindex des Polymerfilms bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (Kleideiter 1998). In Abbildung 4.1b) ist ein Reflektionsspektrum eines Systems bestehend aus Prisma, Metallfilm (Gold), Schichtwellenleiter und Dielektrikum zu sehen. Im Schichtwellenleiter können Wellenleitermoden der Ordnung m angeregt werden, die schematisch in Abbildung 4.1a) veranschaulicht sind. Schmale Minima in der Reflektivitätskurve über dem Totalreflexionswinkel θ_c weisen auf die Existenz von mehreren Wellenmoden hin.

Lichtwellen lassen sich in einem quer zur Ausbreitungsrichtung begrenzten Material (Wellenleiter) führen, wenn der Brechungsindex des Wellenleiters größer als der des umgebenden Materials ist. Bei einem geeigneten Winkel des Lichtes gegenüber der Grenzfläche werden die Lichtwellen an den Grenzflächen des Wellenleiters total reflektiert und breiten sich durch wiederholte Reflexion an den Grenzflächen aus. Die Ausbreitung von Lichtwellen in einem transparenten Wellenleiter wird durch die Maxwell-Gleichungen und die entsprechenden Randbedingungen beschrieben (Karthe und Müller 1991, Knoll 1998). Eine einfachere Beschreibung des Phänomens ist durch die Gesetze der Strahlungsoptik möglich, die im folgenden dargestellt werden (Tien 1977, Karthe und Müller 1991). Trifft eine Lichtstrahl auf eine Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes $n_2 > n_1$, tritt Brechung und Reflexion auf (Abb. 4.2).

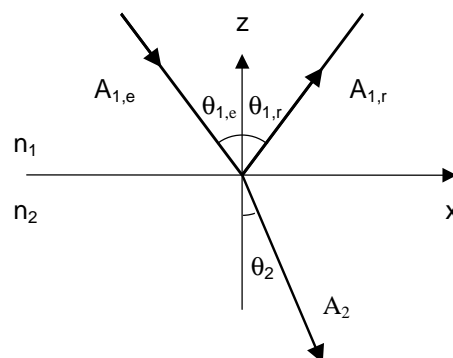


Abb. 4.2 Brechung und Reflexion an einer Grenzfläche zweier Materialien 1 und 2, $n_2 > n_1$.

$A_{1,e}$ und $A_{1,r}$ sind die Amplituden der einfallenden und der reflektierten Welle, A_2 die Amplitude der gebrochenen Welle, θ_1 und θ_2 sind die Winkel der einfallenden und

gebrochenen Wellen. Es gilt das Reflexionsgesetz und das Snelliussche Brechungsgesetz (Gerthsen und Vogel 1993):

$$\theta_{1,e} = \theta_{1,r} \quad 4.1$$

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad 4.2$$

Die Fresnelschen Gleichungen beschreiben für senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht die Amplituden $A_{I,r}$ der reflektierten Wellen (Gerthsen und Vogel 1993).

$$\frac{A_{1,r}}{A_{1,e}} = \frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \quad \frac{A_{1,r}}{A_{1,e}} = \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} \quad 4.3$$

Bei der Reflexion an einem optisch dünneren Material (mit $n_1 > n_2$) wird für den Grenzwinkel θ_c , der durch

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad 4.4$$

definiert ist, θ_2 gleich $\pi/2$. Für alle Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel tritt Totalreflexion auf und die reflektierte Lichtwelle hat die gleiche Intensität wie die einfallende Lichtwelle.

Betrachtet wird im Folgenden eine Anordnung eines planaren Wellenleiters wie sie in Abb. 4.3 abgebildet ist. Der dünne, isotrope Wellenleiter 2 (ein Film mit dem Brechungsindex n_2 und der Dicke l) ist durch einen Untergrund 3 (n_3) und einer Deckschicht 1 (z.B. CO_2 , n_1) begrenzt. Die Grenzflächen seien plan und parallel. Um eine Totalreflexion an jeder Grenzschicht zu erhalten, muß gelten:

$$n_2 > n_1, n_3 \quad 4.5$$

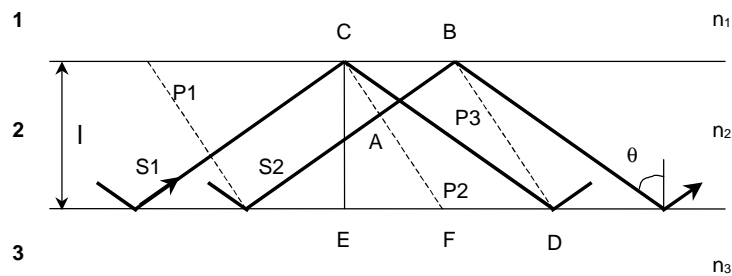


Abb. 4.3 Geometrie eines Schichtwellenleiters: **3** Untergrund (Brechungsindex n_3), **2** Film (Dicke l , n_2) und **1** Deckschicht (n_1). In den Schichtwellenleiter ist die Führung von zwei Lichtstrahlen S1 und S2 infolge von Totalreflexion eingezeichnet. P1, P2 und P3 sind die Phasenfronten der Lichtstrahlen, auf denen die zugehörigen Strahlen S1 und S2 senkrecht stehen.

Damit Wellenleitung auftritt, muß der Strahlwinkel θ größer als der Winkel der Totalreflexion θ_c sein:

$$\sin \theta > \frac{n_3}{n_2} \quad \sin \theta > \frac{n_1}{n_2} \quad 4.6$$

Bei der reflektierten Welle tritt in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und den Brechungsindices eine Phasenveränderung ϕ auf. Für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht gilt (Karthe und Müller 1991):

$$\tan \frac{\phi_{21}}{2} = -\frac{\sqrt{\sin^2 \theta_2 - \frac{n_1^2}{n_2^2}}}{\cos \theta_2} \quad \tan \frac{\phi_{23}}{2} = -\frac{\sqrt{\sin^2 \theta_2 - \frac{n_3^2}{n_2^2}}}{\cos \theta_2} \quad 4.7$$

Beim Übergang der Phasenfront P2 der Lichtstrahlen S1 und S2 von CF nach BD legen beide Strahlen unterschiedlich lange Wegstrecken zurück. Die Strahlen haben jedoch in den Punkten A und C sowie in B und D jeweils die gleiche Phasenlage. Beim Übergang der Phasen muß von P2 nach P3 eine Phasendifferenz $2m\pi$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) entstehen, damit eine konstruktive Interferenz zwischen den Lichtstrahlen S1 und S2 auftritt. Die diesem Wegstreckenunterschied $AC - BD$ entsprechende Phasendifferenz δ ist $2k \cdot l \cdot n_2 \cdot \cos \theta$. An der Grenzfläche zwischen **1** und **2** tritt bei Totalreflexion die Phasenänderung ϕ_{21} , bei der Reflexion an der anderen Grenzfläche ϕ_{23} auf. Aus der Phasendifferenz und der Phasenänderung und der Übergangsbedingung von P2 nach P3 erhält man die

Modengleichung für die Wellenleitung, welche die Eigenwerte für eine Anregung der Wellenleitermoden der Ordnung m beschreibt (Tien et al. 1969):

$$2kl\sqrt{\varepsilon_2} \cos\theta + \phi_{21} + \phi_{23} = 2m\pi \quad 4.8$$

wobei ε_2 die Dielektrizitätskonstante (mit $\varepsilon_2 = n^2$) ist. Der charakteristische Wellenvektor jeder Mode ist durch $k\sqrt{\varepsilon_2} \sin\theta$ ($k=2\pi/\lambda$) gegeben. Dies bedeutet, daß nur für diskrete Werte von θ Wellenleitung auftritt.

Die Wellenvektoren der Wellenleitermoden in der Richtung der Ausbreitung sind größer als der Wellenvektor energiegleicher Photonen in freiem Raum. Das bedeutet, daß Wellenleitermoden in einem Dielektrikum nicht direkt durch Licht angeregt werden können. Daher muß eine Kopplungsgeometrie verwendet werden, um die Wellenleitermoden z.B. durch einen Laser anzuregen. Für Schichtwellenleiter werden hierbei die in Abb. 4.4 gezeigten Geometrien eingesetzt:

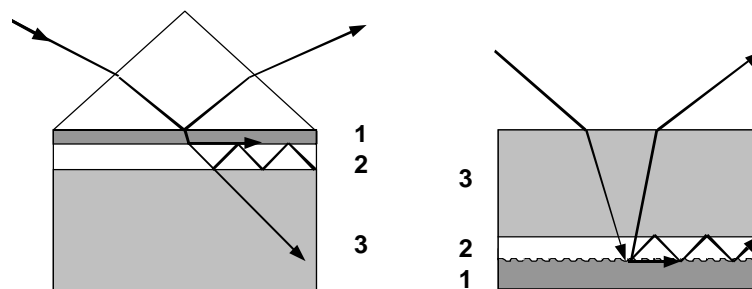


Abb. 4.4 Zwei Kopplungsgeometrien für Schichtwellenleiter und die Lichtwege an den Grenzflächen. Links ist die Prismenkoppelung, rechts die Gitterkoppelung. Die Schichten des Systems sind **1**: Metallschicht **2**: Polymerfilm **3**: Dielektrikum (z.B. CO₂)

In der Gitterkoppelung werden die Eigenschaften einer periodisch abgewandelten Oberfläche ausgenutzt. Zu dem Impuls des Photons $\hbar k_x$ parallel zur Grenzfläche kann durch die Gitterstruktur der Pseudoimpuls $m\hbar k_g$ addiert werden, hierbei ist der Gittervektor $k_g = |\vec{k}_g| = 2\pi/\Lambda$ und Λ die Gitterkonstante (Knoll 1998).

$$k_x = k_{ph} \cdot \sin\theta \pm m \cdot k_g \quad \text{mit : } m = \pm 0, 1, 2, 3, \dots \quad 4.9$$

Im Fall der Prismenkoppelung muß der Photonenwellenvektor parallel zur Grenzfläche am Prisma gleich dem Wellenvektor der im Wellenleiter geführten Welle sein (Knoll 1998):

$$k_x = k_{ph} \cdot n_{Pr} \cdot \sin \theta \quad 4.10$$

n_{Pr} ist der Brechungsindex des Prismas. Dies erfordert ein Prismenmaterial mit einem größeren Brechungsindex als der des Wellenleitermaterials. Für die eigenen Messungen wurde eine Hochdruckzelle mit Gittergeometrie (Abb. 4.4 rechts) eingesetzt. Nur diese Anordnung hält der Temperatur- und Druckbelastung stand, da in diesem Aufbau über dem Dielektrikum 3 ein entsprechend stabiles Saphirfenster eingebaut werden kann. Die erhaltenen Reflektivitätsspektren wurden nach Gleichung 4.9 und 4.10 in eine fiktive Prismengeometrie umgerechnet und durch Lösung der Fresnel-Gleichungen nach der Transfer-Matrix-Methode ausgewertet (Karthe und Müller 1991).

Aus dem in Abhängigkeit des Einfallwinkels θ gemessenen Reflektivitätsspektrums eines Wellenleiters mit einer bekannter Anzahl von Moden (s. Abb. 4.1), sowie bekannter Wellenlänge des Lichtes und des Gitters und Brechungsindices der Metall- und Deckschicht, kann so die Schichtdicke und der Brechungsindex des entsprechenden Materials ermittelt werden.

IV.2 Brechungsindex von Mischungen

Die ermittelten Brechungsindices werden mit berechneten Werten verglichen, bei denen der Brechungsindex der CO₂/MMA-Mischung, sowie des gequollenen Polymethylmethacrylat unter der Annahme einer idealen Mischung (d.h. keine Volumenveränderung bei der Mischung) berechnet wurde.

Der Brechungsindex n wird hierzu mit dem spezifischen Volumen v_{sp} , das selbst eine Funktion der thermodynamischen Größen Druck P und Temperatur T ist, verknüpft. Die Lorenz-Lorentz-Gleichung (Gl. 4.11) beschreibt den Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge als Funktion der Materialkonstanten. Der Brechungsindex steht in direkter Beziehung mit der Polarisierbarkeit (Bergmann Schäfer 1992):

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot v_{sp}(p, T) = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \quad 4.11$$

Hierbei ist R_{LL} die spezifische Refraktionskonstante (auch: Lorenz-Lorentz-Konstante), $v_{sp}(P, T) = 1/\rho$ das spezifische Volumen als Funktion der Temperatur T und des Drucks P , N_A die Avogadrokonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum ($8.854 \cdot 10^{-7} \text{ C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$) und α die Polarisierbarkeit. Die spezifische Refraktionskonstanten, die experimentell bestimmt werden, unterscheiden sich oft von der Lorenz-Lorentz-Beziehung in Gleichung 4.11, so daß weitere Terme z.B. in Form einer Virialentwicklung eingefügt werden (Obriot et al. 1993). Löst man die Gleichung 4.11 nach dem Brechungsindex n auf, erhält man:

$$n(P, T) = \left(\frac{v_{sp}(P, T) + 2R_{LL}}{v_{sp}(P, T) - R_{LL}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4.12$$

Die Dichteänderungen aufgrund der Druck- und Temperaturabhängigkeit können direkt durch das spezifische Volumen $v_{sp}(P, T)$ ausgedrückt werden:

$$v_{sp}(P, T) = v_{sp}^0 (1 + a_T + k_p(P)) \quad 4.13$$

v_{sp}^0 ist das spezifische Volumen bei 20°C und 1013mbar, a_T die thermische Expansion, und k_p die druckabhängige Kompression des Stoffes. Die beiden Parameter sind von der gewählten Zustandsgleichung abhängig. Für den einfachsten Fall der idealen Gasgleichung ergibt sich:

$$a_T = \frac{1}{V_0} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \cdot (T - T_0) = \alpha_T \cdot (T - T_0) \quad 4.14$$

$$k_p = \frac{1}{v_{0sp}} \cdot \left. \frac{\partial v_{sp}}{\partial P} \right|_T \cdot (P - P_0) = \kappa_p \cdot (P - P_0) \quad 4.15$$

Hierbei α_T ist der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient und κ_P die isotherme Kompressibilität.

Der Brechungsindex n_m einer idealen Mischung, die aus i Komponenten besteht, kann nach der Lorenz-Lorentz-Gleichung durch Addition der spezifischen Refraktionskonstanten der einzelnen Komponenten bestimmt werden (Jaeckel 1922):

$$\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} = \sum_{i=1}^i R_{LL,i} \cdot \phi_i \quad 4.16$$

ϕ_i ist der Volumenbruch der Komponente i . Die Lorenz-Lorentz-Mischungsregel nach Gl. 4.16 ermöglicht eine genaue Berechnung des Brechungsindex von idealen Mischungen (Jaeckel 1922, Heller 1965).

IV.3 Apparatur und Durchführung

Die Apparatur zur Messung der Wellenleiterspektroskopie wurde von G. Kleideiter entwickelt und für Messungen unter hohen Drücken (bis 2000 bar) optimiert (Kleideiter1999).

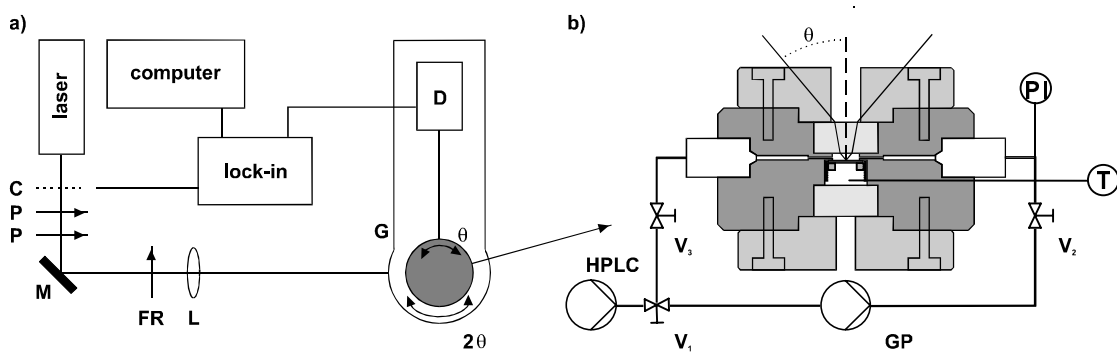


Abb. 4.5 a) Schematische Darstellung des experimentellen Meßaufbaus der Wellenleiterspektroskopie: C: Chopper, P: Polarisator, M: Spiegel, FR: Fresnellinse, L: Linse, D: Detektor, G: $\theta/2\theta$ -Goniometer.

b) Schematische Darstellung der Hochdruckzelle mit Mischungskreislauf: Der Druck wird durch eine HPLC-Pumpe aufgebaut, die Zahnradpumpe GP sorgt für eine homogene Mischung in dem Mischungskreislauf, T und PI sind die Temperatur- und Druckcontroller, $V_1 - V_3$ Ventile.

Es wird die Reflektivität in Abhängigkeit des äußeren Winkels θ an der Grenzfläche gemessen, dies ist schematisch in Abb. 4.5 dargestellt. Im Aufbau wird (Abb. 4.5 a)) ein

Laserstrahl transversaler magnetischer Polarisation (p-Polarisation) mit einer Wellenlänge $\lambda = 632,8\text{nm}$ (HeNe-Laser) verwendet. Dieser wird an der Probe in der Hochdruckzelle reflektiert, die auf ein $\theta/2\theta$ -Goniometer G (Huber) montiert ist. Der Detektor D mißt die Reflektivität R als eine Funktion des Winkels, wobei durch die Verwendung der „Lock-in“-Technik Störungen z.B. durch andere Lichtquellen vermieden werden. An die Hochdruckzelle wird eine HPLC-Pumpe (Jasco Cop.), die den Druck in der Apparatur erzeugt, sowie ein Mischungskreislauf angeschlossen (siehe Abb. 4.5 b). Die Zahnradpumpe GP (Ismatec, Wertheim) homogenisiert die CO_2 -MMA-Mischung. Der Mischungskreislauf einschließlich der Ventile $V_1 - V_3$ wird beheizt, um eine Temperaturabsenkung während des Mischens zu vermeiden. Die Hochdruckzelle wird durch einen Heizmantel auf 60°C beheizt, der in Abb. 4.5 b) nicht eingezeichnet ist.

Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Knoll durchgeführt. Zunächst wurde ein Oberflächengitter (Linienabstand 568nm , Tiefe ca. 35nm) durch Ionen-Ätzen eines holographisch angefertigten Photoresistgitters auf einem Glassubstrat hergestellt. Danach wurde eine 150nm dicke Goldschicht thermisch auf das Gitter aufgedampft (Balzers BAE 250). Eine $12,5\text{Gew.}\%$ ige Lösung aus Polymethylmethacrylat ($M_w = 350000\text{g/mol}$, Polyscience, Warrington, USA) und Toluol (99% Fisher, USA) wurde vorsichtig entgast und dann durch Schleudern (8000 U/min) als Polymerfilm auf die Goldschicht aufgetragen (Schichtdicke $l \approx 1,2\mu\text{m}$). Um das Lösungsmittel zu entfernen und Anisotropie zu vermeiden, wurden die Polymerproben für 12h bei 120°C im Vakuum getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels wurde durch Messung des Brechungsindex des PMMA-Films überprüft. Das gereinigte Methylmethacrylat wurde unter Stickstoff bei 45°C und ca. 100mbar zweimal destilliert. Um eine Polymerisation des MMA's während der Messung zu vermeiden, wurden 200ppm Hydrochinonmonomethylether zugesetzt. Kohlendioxid ($99,995\%$ Linde AG, München) wurde ohne jede weitere Reinigung eingesetzt.

Die Messungen wurden in folgender Weise durchgeführt: Zuerst wurde nach dem Einbau der Probe in die Hochdruckzelle der Brechungsindex der Probe gegen Luft bei 60°C gemessen. Vor der Messung mit MMA-CO_2 wurde die Dichtigkeit der Apparatur durch Befüllen mit

CO₂ bei einem Druck von 500 bar überprüft. Um eine Beschädigung des PMMA-Filmes zu vermeiden, wurde zuerst eine abgewogene Menge an Methylmethacrylat in die Zahnradpumpe eingefüllt, die durch Schließen des Ventils V₂ von der Hochdruckzelle abgetrennt wurde. Dann wurde CO₂ über die HPLC-Pumpe in den Mischungskreislauf gefördert. Der Kreislauf wurde auf 60°C aufgeheizt und die Lösung für einige Minuten durchmischt. Anschließend wurde die Lösung nach Öffnen des Ventils V₂ durch die Zelle und den Mischungskreislauf gepumpt. Nach dem Schließen der Ventile V₁ und V₂ wurde die Lösung 20 Minuten in der Zelle equilibriert, bevor die Messung gestartet wurde. Höhere Drücke wurden durch eine weitere Zugabe von CO₂ in die Apparatur und Wiederholen der Mischungsprozedur eingestellt. Alle Messungen wurden isochor durchgeführt, d.h. die MMA-Konzentration wurde nicht verändert. Die gemessenen Spektren wurden zur Auswertung in eine fiktive Prismenkoppelung umgerechnet (Gl. 4.9 und 4.10 in Abschnitt IV.1) und mittels des Programms *Winspall 2.0* aus dem MPI für Polymerforschung in Mainz ausgewertet.

IV.4 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Modellrechnungen für das binäre System CO₂-PMMA bzw. das ternäre System CO₂-MMA-PMMA beschrieben, die dann mit den Meßergebnissen aus der Wellenleiterspektroskopie verglichen werden. Alle Messungen bei 60°C durchgeführt.

IV.4.1 Berechnung der Brechungsindices

Die Brechungsindices für die Mischungen wurden unter Annahme einer idealen Mischung (Volumenadditivität) aus Werten der einzelnen Komponenten durch die Lorenz-Lorentz-Mischungsregel (Gl. 4.16) ermittelt. Der Brechungsindex für Kohlendioxid wurde durch die Extrapolation der spezifischen Refraktionskonstanten von CO₂ bestimmt (Obriot et al. 1993), hierzu wurde die Dichte für die entsprechenden Drücke aus den IUPAC-Tafeln für CO₂ (Agnus et al. 1976) linear extrapoliert. Für destilliertes MMA wurde der Brechungsindex bei $\lambda = 587\text{nm}$ und 20°C mit einem Abbé-Refraktometer bestimmt und nach Li et al. auf die Wellenlänge von 632nm umgerechnet (Li et al. 1994): $n(20^\circ\text{C}) = 1,414$. Die Dichte des Methylmethacrylat ($\rho(20^\circ\text{C}) = 0,944\text{g/cm}^3$) wurde aus der Literatur entnommen (Lide 1994)

und die spezifische Refraktions-Konstante nach Gl. 4.11 in Abschnitt IV.2 ermittelt. Der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient und die isotherme Kompressibilität zur Berechnung der Dichte unter den jeweils gewählten Bedingungen wurde aus der Literaturdaten erhalten (Galland 1970, Sasuga und Takehisa 1978). Für Polymethylmethacrylat wurde der Brechungsindex und die Dichte, sowie der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient und die isotherme Kompressibilität zur Berechnung der Dichte aus der Literatur entnommen (Lide 1994, Brandrup und Immergut 1989, Kleideiter et al. 1998, Hellwege et al. 1962). Der Beitrag des zugesetzten Hydrochinonmonomethylethers wurde vernachlässigt.

Für die ternäre Mischung CO_2 -MMA-PMMA wurde ein Verteilungskoeffizient von 1 auf Volumenbasis für das MMA zwischen CO_2 und dem PMMA angenommen, der sich nicht mit dem Druck ändert. Um den Volumenbruch des CO_2 im Polymerfilm zu erhalten, wurde die spezifische Dichte des im Polymer gelösten CO_2 mit $44\text{cm}^3/\text{mol}$ abgeschätzt (Kamiya et al. 1998). Die Quellung des PMMA durch CO_2 wurde aus den Werten der Messungen des Systems CO_2 /PMMA entnommen (s. Abb. 4.11). Durch die Aufnahme von Methylmethacrylat im PMMA wird die MMA-Konzentration in der Lösung zwar verändert, dies wurde aufgrund des geringen Volumens der PMMA-Schicht (ca. $1\mu\text{m}$ Schichtdicke) vernachlässigt. Die berechneten Werte sind in Tabelle D.2 in Anhang D zusammengefaßt.

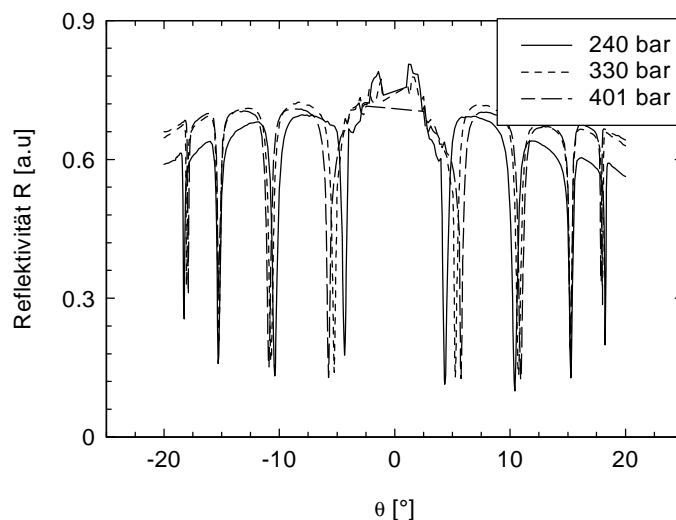


Abb. 4.6 Reflektivitätsspektren eines PMMA-Filmes für drei verschiedene Drücke in der Gitterkonfiguration: Durch den steigenden Druck und die Quellung des PMMA-Filmes werden die Resonanzwinkel verschoben. Das System besteht aus: Saphir/ CO_2 /PMMA-Film/Goldschicht/Glassubstrat. Alle Messungen wurden bei 60°C durchgeführt.

IV.4.2 Ergebnisse der Wellenleiterspektroskopie

Alle Messungen wurden mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632,8\text{nm}$) in p-Polarisation durchgeführt. In Abb. 4.6 sind die Wellenleitermodenspektren für drei verschiedene Drücke bei gleicher Temperatur ($T = 60^\circ\text{C}$) zu sehen. Messungen, die mit der Gitterkopplungstechnik durchgeführt wurden, sind symmetrisch zum Winkel $\theta = 0^\circ$. Der Winkelbereich der Messung von $\theta = -22^\circ$ bis $+22^\circ$ ist durch die Geometrie der Druckzelle bedingt, zwischen -3 und $+3^\circ$ durchläuft der Detektor den Laserstrahl (Abb. 4.5 und Abb. 4.6). Die Moden höherer Ordnung (kleinere Winkel) sind sensitiver für die Veränderung der Schichtdicke des PMMA-Filmes, während die Moden niedrigerer Ordnung (größere Winkel) stärker auf die Veränderung der Brechungsindex des Wellenleiters (hier: PMMA-Film) reagieren. Die Veränderung des Brechungsindex des CO_2 beeinflusst alle Moden und verschiebt diese ebenfalls. Durch den Totalreflexionswinkel und Resonanzwinkel in den Reflektivitätsspektren können so die Brechungsindices der Lösung und des PMMA-Filmes, sowie die Schichtdicke des Polymerfilmes bestimmt werden. Die Meßwerte sind in Tabelle D.2 in Anhang D aufgeführt.

Brechungsindex der Lösung

Der Brechungsindex des Kohlendioxids wurde bis zu Drücken $P = 518\text{bar}$ bei einer Temperatur von 60°C bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 4.7 gegen den Druck aufgetragen, die durchgezogene Linie stellt die anhand von Literaturdaten berechneten Brechungsindices dar.

Mit dem Druck wächst die Dichte des Kohlendioxids und damit auch der Brechungsindex. Der Brechungsindex steigt mit zunehmendem Druck bis ca. 200bar stark an, bei höheren Drücken flacht der Anstieg ab.

Der gemessene Brechungsindex stimmt mit den berechneten Werten innerhalb einer Fehlergenauigkeit von $\Delta n = \pm 0,001$ überein. Bei hohen Drücken ($P > 350\text{bar}$) zeigten sich systematische Abweichungen. Dies deutet auf größere spezifische Refraktionskonstanten für CO_2 hin, als von Obriot et al. beschrieben werden. Obriot et al. hatten diese nur bis zu Drücken von 230bar bestimmt.

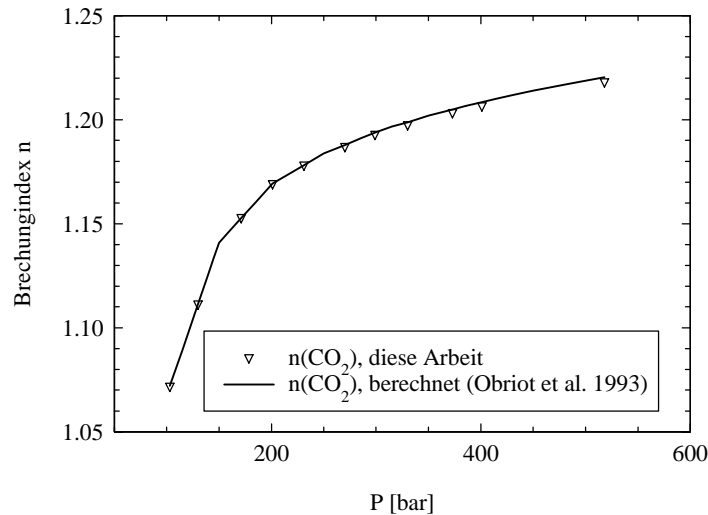


Abb. 4.7 Brechungsindex n_0 von Kohlendioxid aufgetragen gegen den Druck P , die durchgezogene Linie sind berechnete Werte aus Literaturwerten (s. Text)

Die gemessenen Brechungsindices n_0 (ausgefüllte Symbole) verschiedener MMA/-CO₂-Lösungen sind in der Abb. 4.8 gegen den Druck aufgetragen.

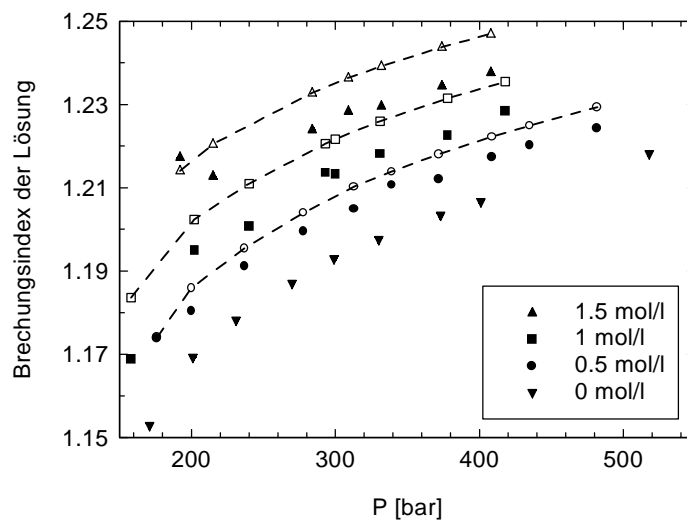


Abb. 4.8 Der gemessene Brechungsindex n_0 von MMA/CO₂-Lösungen mit verschiedenen MMA-Konzentrationen (▲, ■, ●, ▼) gegen den Druck P aufgetragen. Die für die entsprechenden Bedingungen berechneten Brechungsindices sind durch die gleichen offenen Symbole (Δ, □, ○) dargestellt, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese für gleiche Konzentrationen durch gestrichelte Linien verbunden.

Die berechneten Brechungsindices werden durch die entsprechenden offenen Symbole dargestellt. Es wurden die verschiedenen MMA-CO₂-Lösungen bei Drücken $P > 160$ bar untersucht, da es bei niedrigeren Drücken zur Entmischung von CO₂ und MMA kam. Bei höheren Drücken trat dieses Phänomen nicht mehr auf.

Mit dem Druck steigt auch hier die Dichte der Flüssigkeiten, und somit auch ihr Brechungsindex. Mit steigender MMA-Konzentration wird der Brechungsindex der Lösung größer, da MMA einen deutlich höheren Brechungsindex als CO_2 besitzt. Die Werte der berechneten Brechungsindices liegen für alle MMA-Konzentrationen über den experimentellen Werten. Die Ursache hierfür bedarf weiterer Untersuchungen. Qualitativ geben die Berechnungen allerdings den Verlauf der Druckabhängigkeit des Brechungsindex (gestrichelte Linien in Abb. 4.8) für die verschiedenen MMA-Konzentrationen richtig wieder. Die Differenz zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Daten bleibt mit steigendem Druck annähernd gleich.

Brechungsindex des PMMA-Filmes (Schichtwellenleiter)

Unmittelbar vor der Meßserie wurde von jedem PMMA-Film im ungequollenen Zustand unter Normaldruck die Schichtdicke l und der Brechungsindex n_p gemessen. In Abbildung 4.9 sind die experimentellen Daten (Brechungsindices) für verschiedene MMA- CO_2 -Lösungen der Konzentrationen 0, 0,5, 1, und 1,5 mol MMA/l gegen den Druck aufgetragen.

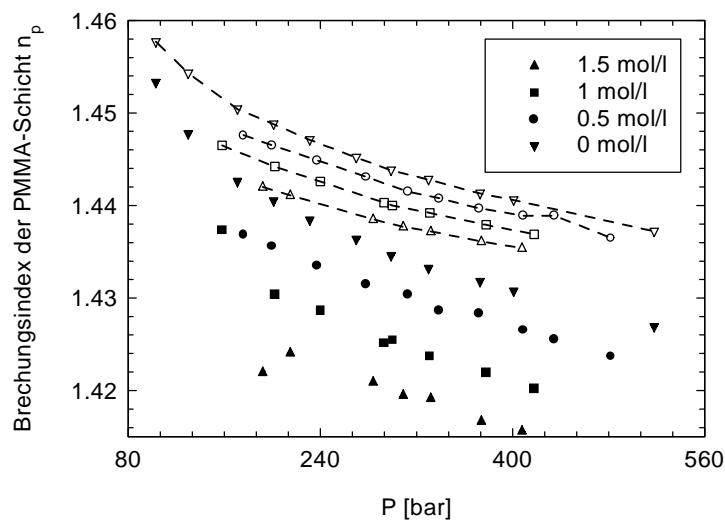


Abb. 4.9 Der gemessene Brechungsindex n_p des gequollenen PMMA-Filmes für verschiedene MMA-Konzentrationen (\blacktriangle , \blacksquare , \bullet , \blacktriangledown) gegen den Druck P aufgetragen. Die für die entsprechenden Bedingungen berechneten Brechungsindices sind durch die gleichen offenen Symbole (\triangle , \square , \circ , ∇) dargestellt, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese für die gleiche Konzentrationen durch gestrichelte Linien verbunden.

Bei konstanter MMA-Konzentration nimmt der Brechungsindex des Polymerfilmes n_p mit dem Druck ab. Mit zunehmendem MMA-Gehalt bei konstantem Druck nimmt der Brechungsindex des Polymerfilmes ab.

Die berechneten Werte der PMMA-Schicht geben wie für das Lösungsmittel qualitativ das Verhalten der experimentellen Werte wieder: Mit zunehmendem Druck sinkt der Brechungsindex des Polymethylmethacrylates ebenso wie mit wachsender Methylmethacrylat-Konzentration. Allerdings zeigen sich quantitativ deutliche Abweichungen, die sich parallel zum zunehmenden Druck erhöhen.

Schichtdicke des PMMA-Filmes

Die Wellenleiterspektroskopie ermöglicht neben der Bestimmung der Brechungsindices wie in Abschnitt IV.1 beschrieben, die gleichzeitige Bestimmung der Schichtdicke l des Wellenleiters (s. Gl. 4.8). Da sich der PMMA-Film auf dem Glassubstrat nicht in der Fläche ausdehnen kann und das eingesetzte PMMA nicht vernetzt und isotrop war, erfolgte die Volumenänderung des Filmes proportional zur Änderung der Schichtdicke l . Die Genauigkeit der Messung von l lag bei $\pm 0,03\mu\text{m}$ ($\pm 0,2\%$ bezogen auf die Schichtdicke l). Die Quellung beschreibt die Volumenzunahme ΔV des Polymerfilmes im Vergleich zum Ausgangsvolumen V_0 , sie wurde daher aus der Schichtdickenänderung $l-l_0$ bestimmt.

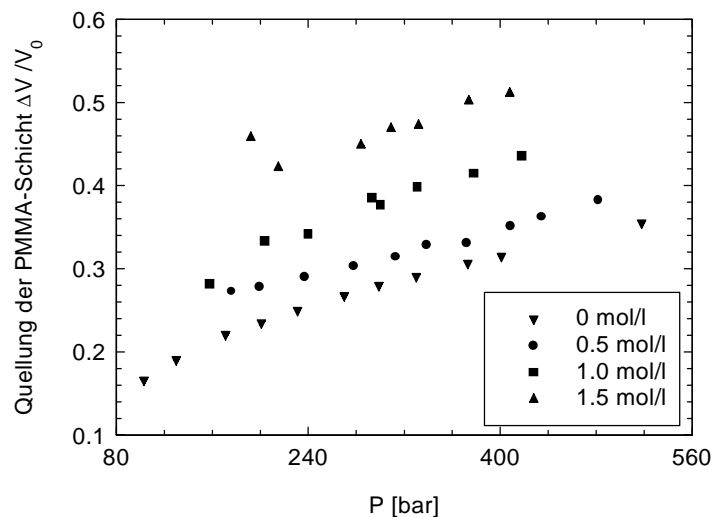


Abb. 4.10 Die Quellung des PMMA-Filmes auf Volumenbasis für verschiedene MMA-Konzentrationen (\blacktriangle , \blacksquare , \bullet , \blacktriangledown) gegen den Druck P aufgetragen. Die Quellung wurde aus der Schichtdickenänderung bestimmt, unter der Annahme, daß diese der Volumenänderung entspricht (s. Text).

Abbildung 4.10 zeigt die Quellung der PMMA-Filme durch die verschiedenen CO_2 -MMA-Lösungen als Funktion des Druckes. Mit wachsendem Druck nimmt die Quellung zu, bei Drücken über 200bar erfolgt der Anstieg linear mit Druck. Insgesamt nimmt die Quellung des PMMA-Filmes mit dem MMA-Gehalt und dem Druck im Gegensatz zum Brechungsindex

des Filmes zu. Dies wird verständlicher, wenn man in Betracht zieht, daß das Volumen der PMMA-Schicht durch das MMA und CO₂ stark zunimmt und somit durch den steigenden Volumenanteil der beiden Komponenten mit niedrigeren Brechungsindices der Brechungsindex des PMMA-Filmes sinkt.

Liau und McHugh haben durch Sorptionsmessungen und visuelle Bestimmung der Quellung das Verhalten von Polymethylmethacrylat in CO₂ untersucht: PMMA nimmt mit steigendem Druck mehr CO₂ auf, dadurch nimmt das Volumen des PMMA's zu (Liau und McHugh 1985). Bei einem Vergleich mit den Literaturdaten für die Quellung von PMMA durch CO₂ zeigten sich große Abweichungen zu den in dieser Arbeit gemessenen Werten (Abb. 4.11). Von Paulitis und Wissinger wurde darauf hingewiesen, daß es bei der visuellen Bestimmung der Quellung, wie sie Liau et McHugh durchgeführt haben, zu großen Abweichungen kommen kann (Paulitis und Wissinger 1987). Die Sorptionsmessung in Abb. 4.10 stimmt dagegen mit den eigenen Ergebnissen gut überein. Dies wird verständlicher, wenn berücksichtigt wird, daß das partielle spezifische Volumen von CO₂ in PMMA bei Drücken über 70 bar nahezu konstant bleibt (Kamiya et al. 1998) und daher die Volumenänderung proportional zur Massenänderung ist.

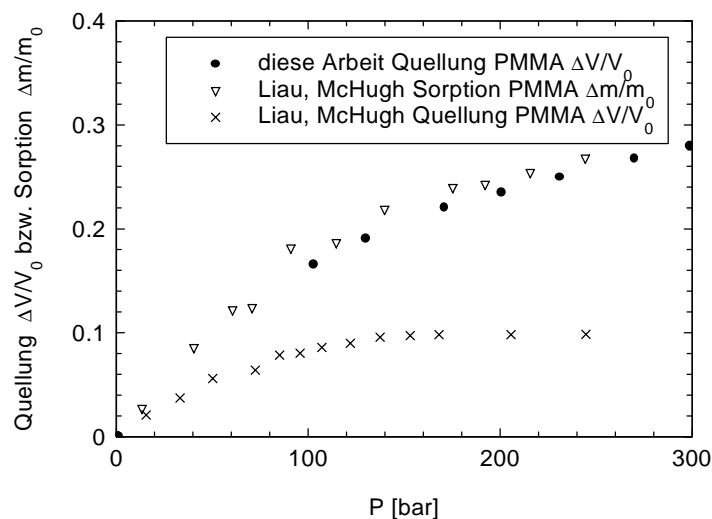


Abb. 4.11 Vergleich der experimentellen Daten (Quellung von PMMA durch CO₂, T= 59.8°C) mit Literaturdaten von Liau und McHugh (Liau und McHugh 1985), die bei 58.1°C ermittelt wurden. Erkennbar ist die Übereinstimmung mit den Daten der Sorptionsmessung.

Die Untersuchung eines PMMA-Schleuderfilmes mittels Wellenleiterspektroskopie an der Grenzfläche zum Fluid (CO₂ und CO₂-MMA-Mischungen), dessen Druck variiert wurde, lieferte folgende Resultate:

- Mit zunehmendem Druck des Fluids nimmt die Schichtdicke l des Filmes durch Aufnahme des Fluids zu. Folglich sinkt der Brechungsindex des Filmes infolge des höheren Anteils an aufgenommenen Fluid.
- Der Brechungsindex des reinen CO_2 läßt sich durch die mittels der Lorentz-Lorentz-Gleichung berechneten Werte beschreiben (Obriot et al. 1993). Bei hohen Drücken ($P > 350\text{bar}$) zeigten sich systematische Abweichungen. Dies deutet auf größere spezifische Refraktionskonstanten für CO_2 hin, als in der Literatur beschrieben werden.
- Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den durch die Lorentz-Lorentz-Mischungsregel unter Annahme einer idealen Mischung berechneten Brechungsindices eines gequollenen PMMA-Films zeigt eine quantitative Abweichung bis zu 1,5%. Die Berechnungen geben den experimentellen beobachteten Verlauf der Brechungsindices in Abhängigkeit vom Druck und der MMA-Konzentration richtig wieder. Die Ursache ist hierfür nicht bekannt.
- Die Quellung des PMMA-Filmes durch CO_2 weist deutliche Abweichungen zu den Daten anderer Untersuchungen auf (Liau und McHugh 1985). Die Wellenleiterspektroskopie ermöglicht eine wesentlich präzisere Bestimmung der Quellung als bisherige visuelle Untersuchungen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Brechungsindices der hier untersuchten Mischungen bei hohen Drücken nicht durch eine ideale Mischung beschrieben werden können. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit der Brechungsindexmessung durch geeignete Methoden wie z.B. der Wellenleiterspektroskopie.

V. Untersuchung der Dispersionspolymerisation von Methymethacrylat mit Poly(dimethylsiloxan)-methacrylat als Stabilisator

V.1 Theorie der Turbidimetrie

Durch Streumethoden kann die Teilchengröße und die Teilchenanzahl in einer Polymerdispersion ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu die Turbidimetrie eingesetzt, die im folgenden vorgestellt und in bezug auf eine Teilchengrößenbestimmung diskutiert wird.

Trifft elektromagnetische Strahlung, die ein Medium mit dem Brechungsindex n_0 durchläuft, auf Teilchen mit einem von n_0 verschiedenen Brechungsindex n_p , so wird diese an den Teilchen gestreut. Aufgrund der unterschiedlichen Lage der Streuzentren zueinander können intra- und interpartikuläre Interferenzen zwischen den Streuwellen entstehen. Erstere werden durch den Formfaktor $P(q)$ (intrapartikuläre Interferenzen) und zweitere durch den Strukturfaktor $S(q)$ (interpartikuläre Interferenzen) der Teilchen beschrieben. Das Rayleigh-Verhältnis $R(q)$ für unpolarisiertes Licht wird als das normierte Verhältnis der Intensitäten der gestreuten Strahlung $I_s(q)$ und der einfallenden Strahlung I_0 definiert (Tanford 1961):

$$R(q) = \frac{r_d^2}{V_s} \cdot \frac{I_s(q)}{I_0} \quad 5.1$$

wobei q der Streuvektor ($q = 4(\pi n_0 / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, λ_0 die Wellenlänge der Strahlung im Medium und n_0 der Brechungsindex des Mediums), r_d der Abstand von der Probe zum Detektor und V_s das Streuvolumen ist. Das Rayleigh-Verhältnis für winkelaufgelöste Streuexperimente wird wie folgt beschrieben (Frenkel et al. 1986):

$$R(q) = \frac{N}{V} \cdot f^2 \cdot S(q) \cdot P(q) \quad 5.2$$

wobei N/V die Teilchenzahldichte (Teilchen pro Volumen) und f die durch Materialkonstanten bestimmte Formamplitude bei $q = 0$ ist.

Im Turbidimetrieexperiment wird die Abnahme der Intensität I_0 eines einfallenden Lichtstrahls beim Durchqueren einer Polymerdispersion der Schichtdicke l aufgrund der Streuung des Lichtes an den Teilchen auf die Intensität I_t in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Aus diesem Grund bezeichnet man die Turbidimetrie auch als ein wellenlängenaufgelöstes Streulichtexperiment. Hierbei findet in der Probe bei geeigneten Wellenlängen keine Absorption des Lichtstrahls statt (s. Abb. 5.1).

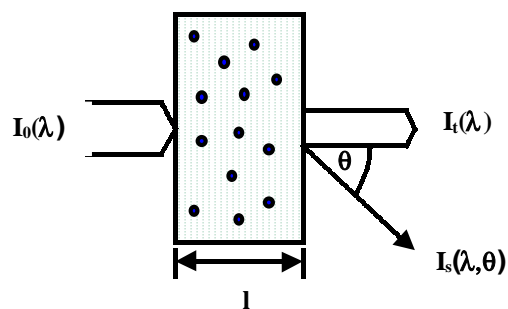


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Turbidimetrieexperiments

Die Trübung oder Turbidität τ ist definiert als (Tanford 1961):

$$\tau = \frac{1}{l} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad 5.3$$

Wenn die Abschwächung ausschließlich durch Streuung an den Partikeln entsteht, kann die gemessene Turbidität τ durch das Integral über alle Streuintensitäten $I(q)$ ausgedrückt werden (Penders und Vrij 1990):

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi R(q) \sin \theta \, d\theta \quad 5.4$$

Die Turbidität einer Dispersion aus gleich großen Teilchen mit dem Durchmesser σ kann als ein Produkt aus einem integrierten Formfaktor $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ und einem integrierten

Strukturfaktor $Z(\lambda^2, \phi, m)$ beschrieben werden (Penders und Vrij 1990, Apfel et al. 1994). Die Turbidität ergibt sich wie folgt zu:

$$\tau = \frac{2}{3} \pi \cdot \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{n_o \pi}{\lambda_o} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \sigma^6 \cdot Q(\sigma, \lambda^2, m) \cdot Z(\lambda^2, \phi, m) \quad 5.5$$

Dabei ist $m = n_p/n_o$ der relative Brechungsindex und n_p der Brechungsindex der Teilchen. Der Volumenbruch ϕ der Partikel in dem System ist durch $\phi = (N/V)(\pi/6)\sigma^3$ gegeben. Der integrierte Formfaktor, der für unendliche Wellenlänge auf 1 normiert ist, ergibt sich direkt aus dem Streuquerschnitt C_{sca} des einzelnen Partikels (Gl. 5.6). Die Berechnung von $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ wurde für die vorliegenden Systeme im Rahmen der Mie-Theorie (Mie 1908, siehe Anhang A) durchgeführt, die die Streuung von Licht an kugelförmigen, homogenen Teilchen beschreibt. Die Funktion $Z(\lambda^2, \phi, m)$ enthält Informationen über die Teilchenwechselwirkung. Vorangegangene Untersuchungen und eigene Modellrechnungen haben ergeben, daß für kleine Volumenbrüche die Funktion $Z(\lambda^2, \phi, m)$ gleich 1 ist und somit hier vernachlässigt werden kann (Apfel et al. 1994, Apfel et al. 1995, s. Diskussion in Anhang B). Im Weiteren wird daher hier nur die Turbidität τ_o eines Systems von nicht wechselwirkenden Teilchen betrachtet.

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

Diese Betrachtungen können auf ein System von polydispersen Teilchen übertragen werden (Penders und Vrij 1990). Die Turbidität τ_o eines polydispersen Systems, bestehend aus nicht wechselwirkenden, sphärischen Teilchen, ist danach gegeben durch:

$$\tau_o = \frac{2}{3} \pi \cdot \frac{N_{av}}{V} \cdot \left(\frac{n_o \pi}{\lambda_o} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \sigma_\tau^6 \cdot Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m) \quad 5.7$$

mit:

$$Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m) = \sum_i^p \frac{N_i}{V} \sigma_i^6 \cdot Q_i(\sigma_i, \lambda^2, m) / \sum_i^p \frac{N_i}{V} \sigma_i^6 \quad 5.8$$

$Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m)$ ist der meßbare integrierte Formfaktor für eine polydisperse Dispersion und σ_τ das Turbiditätsmittel der Teilchengrößenverteilung:

$$\sigma_\tau^3 = \frac{\sum_i^p \frac{N_i}{V} \cdot \sigma_i^6}{\sum_i^p \frac{N_i}{V} \cdot \sigma_i^3} \quad 5.9$$

Die Turbidität eines polydispersen Systems kann folglich als eine Spezies mit dem mittleren Durchmesser σ_τ und der Teilchenzahldichte N_{av}/V beschrieben werden.

Das Turbiditätsmittel der Teilchengröße σ_τ wird durch die gleichzeitige Messung der Turbidität $\tau(\lambda)$ bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 bestimmt: Dazu wird aus dem Quotienten der beiden Turbiditäten $\tau_0(\lambda_1)$ und $\tau_0(\lambda_2)$ über die Berechnung des integrierten Formfaktor $Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m)$ für die beiden Wellenlängen nach Gl. 5.10 σ_τ ermittelt.

$$\frac{\tau_0(\lambda_1)}{\tau_0(\lambda_2)} = \frac{\left(\frac{m_1^2 - 1}{m_1^2 + 2}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_0(\lambda_1)}{\lambda_1}\right)^4}{\left(\frac{m_2^2 - 1}{m_2^2 + 2}\right)^2 \cdot \left(\frac{n_0(\lambda_2)}{\lambda_2}\right)^4} \cdot \frac{Q_M(\sigma_\tau, \lambda_1^2, m_1)}{Q_M(\sigma_\tau, \lambda_2^2, m_2)} \quad 5.10$$

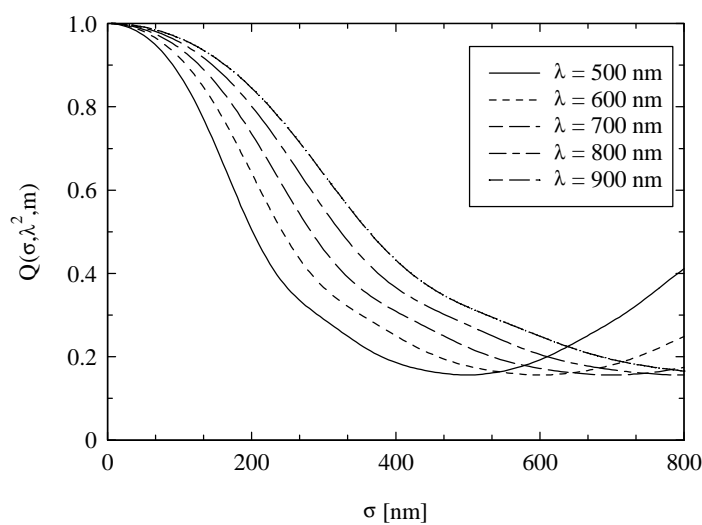


Abb. 5.2 Der integrierte Formfaktor $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ für ein monodisperses System aufgetragen gegen den Teilchendurchmesser σ ; $m = 1,16$. $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ wurde nach Gl. 5.6 berechnet. Erkennbar ist die Wellenlängenabhängigkeit des integrierten Formfaktors.

Für ein monodisperses System mit den hier gemachten Überlegungen ($m = 1,16$) ist der integrierte Formfaktor eine mit zunehmendem σ monoton abfallende Funktion bis zu einem Teilchendurchmesser von ca. 600 nm (siehe Abb. 5.2). Erkennbar ist die Wellenlängenabhängigkeit des integrierten Formfaktors. Sind die bei der heterogenen Polymerisation entstandenen Teilchen hinreichend groß ($\sigma > 80\text{nm}$), so weist die Funktion $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ eine genügende Abhängigkeit von der Wellenlänge auf und sowohl der mittlere Teilchendurchmesser σ_τ als auch die mittlere Teilchenzahldichte N_{av}/V können mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Teilchengröße nach Gleichung 5.10 muß weiterhin die Polydispersität und die Verteilung der Teilchengröße berücksichtigt werden, da es sonst zu deutlichen Abweichungen kommen kann (Abb. 5.3). In Abbildung 5.3 erkennt man die Verschiebung der Quotienten zweier Streuquerschnitte mit zunehmender Polydispersität $PD = \sigma_w/\sigma_N$ zu kleineren Teilchendurchmessern hin. Da die Quotienten Extremwerte durchlaufen, müssen bei einer Bestimmung der mittleren Teilchengröße jeweils mehrere Wellenlängenpaare ausgewertet werden.

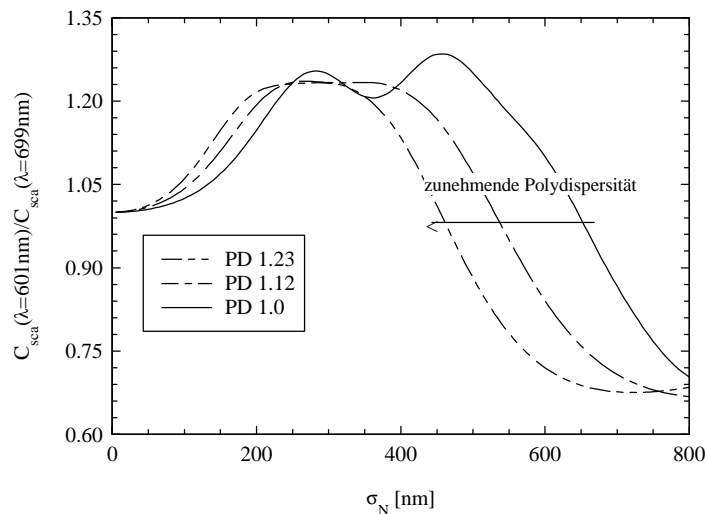


Abb. 5.3 Quotient des Streuquerschnitts C_{sca} für zwei verschiedene Wellenlängen ($\lambda_1 = 601\text{nm}$, $\lambda_2 = 699\text{nm}$), der für verschiedene Polydispersitäten berechnet wurde. Zur Beschreibung der Teilchengrößenverteilung wurde hier eine Gaussfunktion gewählt.

Wurde der Teilchendurchmesser σ_τ ermittelt, so kann aus der gemessenen Turbidität die gemittelte Teilchenzahldichte N_{av}/V bestimmt werden, die wie folgt definiert ist:

$$\frac{N_{av}}{V} = \frac{\tau_0}{\frac{2}{3}\pi \cdot \left(\frac{n_o \pi}{\lambda_o}\right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right)^2 \cdot \sigma_\tau^6 \cdot Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m)} \quad 5.11$$

Weiterhin ergibt sich der Volumenbruch aller Teilchen in dem System nach:

$$\phi = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{N_{av}}{V} \cdot \sigma_{\tau}^3 \quad 5.12$$

Die Konsistenz einer Messung kann durch den Vergleich der bei verschiedenen Wellenlängen bestimmter Daten überprüft werden.

V.2 Apparatur und Durchführung

V.2.1 Hochdruckzelle

Zur Untersuchung der Teilchenbildung bei der heterogenen, radikalischen Polymerisation in überkritischem CO₂ mittels Trübungsmessungen wurde eine Hochdruckapparatur entwickelt, deren zentraler Bestandteil ein Hochdruckautoklav mit zwei eingelassenen Sichtfenstern ist (siehe Abb. 5.4).

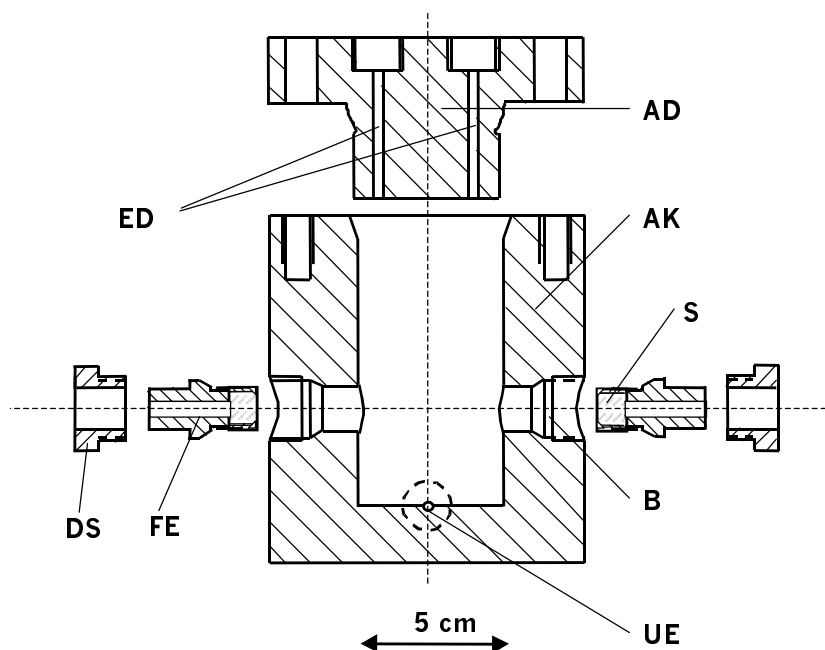


Abb. 5.4 Querschnitt des Hochdruckautoklavs: AD: Autoklavendeckel, AK: Autoklavenkörper, FE: Fenstereinheit, S: Saphirscheibe, DS: Druckaufnahmeschraube, B: Bohrung mit Konus zur Aufnahme der Fenstereinheit, UE: unterer Einlaß, ED: Einlässe im Deckel zur Aufnahme eines Thermofühlers und Verbindung zum Druckmessgerät

Die optische Hochdruckzelle besitzt einen Durchmesser von 100 mm und eine Gesamthöhe von 130 mm, sie besteht aus hochwarmfesten Edelstahl (Werkstoff 1.4571). In den Körper sind zwei Bohrungen zur Aufnahme der Sichtfenster FE eingelassen. Jedes der beiden Hochdrucksichtfenster (Sitec) aus farblosem, synthetischen Saphir (Innen- $\varnothing = 8\text{mm}$) wird mit einer Stahlkappe gegen die polierte Oberfläche eines durchbohrten Edelstahlstempels gepreßt. Diese Anordnung ist bei hohen Drücken selbstdichtend. Die optische Hauptachse C_1 der Saphire ist parallel zur optischen Achse ausgerichtet. Der Edelstahlstempel wird mit einer Druckschraube DS konisch gegen den Zellkörper abgedichtet. Der Abstand zwischen den beiden montierten Saphirfenstern (optische Weglänge) l beträgt $4,97 \pm 0,01\text{cm}$. In dem Zellkörper sind vier elektrische Heizpatronen ($P = 180\text{ W}$, Türk und Hillinger) eingelassen. Zwei weitere Öffnungen ($\varnothing = 3\text{mm}$) dienen der Druckmessung (Dehnmeßstreifen, HBM, bis $500\text{bar} \pm 0,1\%$) und der Aufnahme eines Ni-CrNi-Thermoelements (Rüster) bzw. eines PT-100 Thermomeßfühlers (Thermocoax), durch die die Temperaturmessung und -regelung (TIC) mittels eines Meß- und Regelgerätes erfolgte. Die untere Einlaßöffnung ($\varnothing = 3\text{mm}$) dient der Befüllung des Autoklaven mit CO_2 und des Radikalstarters AIBN.

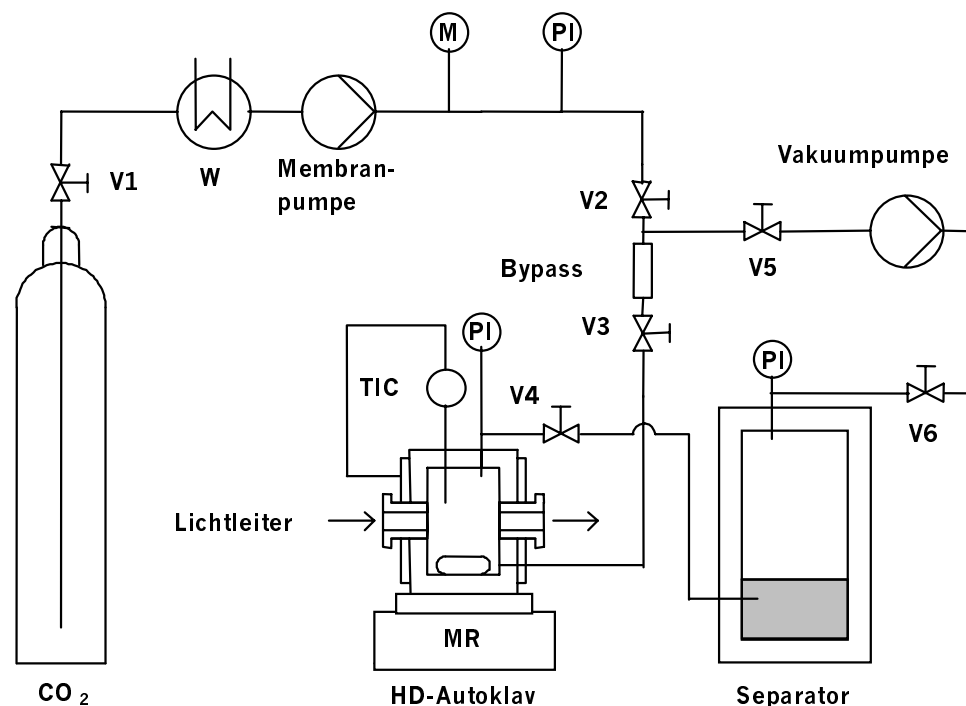


Abb. 5.5 Schematischer Aufbau der Meßapparatur: W: Wärmetauscher, M: Massendurchflußmesser, PI: Druckaufnehmer, TIC: Temperaturmessung und -regelung, MR: Magnetrührer, V1 – V6: Ventile

In Abb. 5.5 ist der schematische Aufbau der Apparatur zur Durchführung der Polymerisationsexperimente dargestellt. Die Verrohrung besteht aus 1/4" (Innen- $\varnothing = 1,6\text{mm}$) und 1/16" Kapillaren (Innen- $\varnothing = 0,4\text{mm}$), die einzelnen Bestandteile werden durch handelsübliche Ventile und Verbindungen (Sitec AG) verbunden. Das Kohlendioxid wird durch den Wärmetauscher W verflüssigt und durch die Membranpumpe ($P_{max} = 440\text{bar}$, Lewa, Leonberg) der gewünschte Druck eingestellt. Im Separator können Extrakte aus dem Autoklaven von dem überkritischen CO_2 bei Drücken von bis zu 120bar abgetrennt werden. Für die Auswertung der Experimente war es erforderlich, das Volumen der Mischungen zu bestimmen. Dazu wurde in die fertig montierte Zelle CO_2 gefüllt und mit Hilfe von bekannten PVT-Daten das Gesamtvolumen bestimmt ($V_G = 105\text{ml}$ bzw. das Autoklavenvolumen $V_A = 102\text{ml}$ ohne Druckmesser).

V.2.2 Spektralphotometer

Um in-situ-Messungen während einer Polymerisation durchzuführen, kann kein klassisches Spektralphotometer eingesetzt werden, weil damit nur eine Wellenlänge zeitaufgelöst aufgezeichnet werden kann. Die Trübungsmessungen wurden daher mit einem Zweistrahl-Diodenzeilenspektralphotometer (MCS 522 NIRenh, Zeiss) durchgeführt. Es erlaubt den Aufbau einer Zweistrahlkonfiguration mit einem Proben- und einem Referenzstrahlengang und somit durch eine simultane Parallelmessung eine aktuelle Quotientenbildung. Dadurch können Temperatur- und Lichtquellenshifts während einer Messung vernachlässigt werden.

Das Spektralphotometer ist für einen Wellenlängenbereich von 380 bis 1100nm ausgelegt. Als Strahlungsquelle diente eine Wolfram-Halogen-Lampe (25W). Das polychromatische Licht wurde durch einen Y-Lichtwellenleiter (Durchmesser $600\mu\text{m}$) zum Hochdruckautoklaven geführt (Probenstrahlengang). Nach dem der Hochdruckautoklav passiert war, wurde das Licht durch eine weitere Faser und einen Faserquerschnittwandler zu einem holographischen Konkavgitter (250 Linien/mm, optimiert für $\lambda = 750\text{nm}$) geführt, das den Strahl in die spektralen Bestandteile aufspaltet. Diese werden an einer linearen Photodiodenzeile (Hamamatsu) gemessen, indem über die aufgezeichnete Intensität über einige Millisekunden integriert wurde. Ein auf die Diodenzeile aufgedampfter Ordnungsfiler

unterdrückt die durch das Gitter hervorgerufene höheren Beugungsordnungen bis auf 0,5% bis zu einer Wellenlänge von 950nm.

Um den Referenzstrahl auf die Intensität des Probenstrahls abzuschwächen, wird der Referenzstrahl über Glasfasern durch einen Graufilter zur zweiten Diodenzeile geführt. Eine plankonvexe Linse parallelisiert den eintretenden Lichtstrahl in die Zelle, eine weitere Linse fokussiert den austretenden Lichtstrahl in die Glasfaser. Aus den beiden bei den jeweiligen Wellenlängen gemessenen Intensitäten wird durch einen Computer ein Quotient gebildet, logarithmiert und als Extinktion aufgezeichnet. Die Diodenzeile besitzt eine Intensitätsauflösung von 16 Bit und eine spektrale Auflösung $\Delta\lambda_{\text{Rayleigh}}$ von 10nm. Die Genauigkeit des absoluten Wertes der Wellenlängen λ beträgt nach Herstellerangaben bei $\pm 0,3\text{nm}$ (Zeiss 1998). Die fotometrische Genauigkeit beträgt bei einer Extinktion von $1 \pm 0,01$. Der Meßbereich des Spektralphotometers erstreckt sich über einen Extinktionsbereich von $-0,3$ bis $+3,0$.

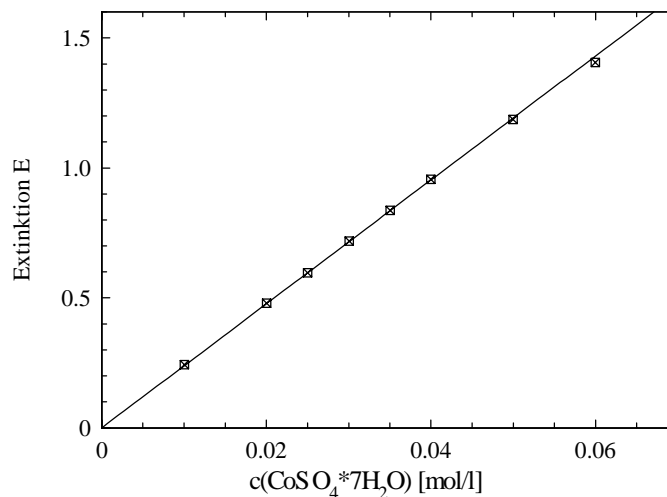


Abb. 5.6 Die Extinktion verschiedener wäßriger $\text{Co(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen bei $\lambda = 510\text{nm}$ aufgetragen gegen die Konzentration. Die Messungen wurden in dem Hochdruckautoklaven mit dem Zeiss MCS 522 durchgeführt. Der ermittelte Extinktionskoeffizient ϵ beträgt $4,81\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (optische Weglänge $l = 4,97\text{cm}$).

Beide Angaben wurden, wie in der Literatur vorgeschlagen, durch Referenzmessungen mit wäßrigen Kobalt(II)sulfatlösungen bei einer Wellenlänge ($\lambda = 510\text{nm}$) überprüft (Abb. 5.6) und bestätigt (Burgess und Knowles 1975). Der ermittelte Extinktionskoeffizient ϵ ($4,81\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) stimmt gut mit Literaturwerten ($\epsilon = 4,84\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) überein (Vanderlinde et al. 1975).

V.2.3 Durchführung der Experimente

Vor der Montage wurde der Hochdruckautoklav gründlich mit Aceton, das durch einen Polytetrafluorethylenspritzenfilter (Porengröße $0,45\mu\text{m}$ PTFE, Roth) filtriert wurde, gespült, um eventuell vorhandenen Staub zu entfernen. Anschließend wurde der Autoklav im Vakuum bei 120°C ausgeheizt und mehrmals mit CO_2 befüllt, um den Restsauerstoff zu entfernen. In dem bereits vorgeheizten Autoklaven wurde unter einer CO_2 -Schutzatmosphäre das Thermoelement vom Deckel gelöst und durch die Bohrung im Deckel (Abb. 5.3) PDMS-MA und destilliertes MMA mittels einer Spritze mit Kanüle eingefüllt, die Öffnung wieder verschlossen und mit CO_2 befüllt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert. Parallel dazu wurde in den Bypass (ein Stück Hochdruckkapillare) zerkleinertes AIBN gefüllt, der Bypass angeschlossen, durch vorsichtiges Evakuieren Sauerstoff entfernt und mit CO_2 befüllt.

Das Spektralphotometer wurde 30 Minuten vor jeder Messung eingeschaltet, damit Halogenlampe und Diodenzeile die Betriebstemperatur erreichten. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur (z.B. 60°C , 290bar, ca. 15 Minuten nach Befüllen) wurde mittels eines Spiegels der Autoklaveninhalt kontrolliert, um ein eventuell vorzeitiges Einsetzen der Polymerisation zu erkennen. Nachdem die Lichtwellenleiter zusammen mit Adaptern an die Sichtfenster der Zelle angeschlossen waren, wurde zunächst der Dunkelstrom (elektronisches Rauschen der Photodioden) und eine Untergrundkorrektur aufgenommen, die dann von den gemessenen Intensitäten abgezogen wurden. Anschließend wurde die Aufzeichnung der Turbiditätsspektren gestartet. Mittels hochkomprimiertem CO_2 ($P \approx 370\text{bar}$) wurde der Starter vom Bypass in die Zelle gefördert und die Reaktion gestartet. Während der Messdauer wurden jede Sekunde ein Turbiditätsspektrum in einem Bereich von 400nm bis 900nm simultan aufgezeichnet. Durch das Eintragen des Starters in den Autoklaven erhöhte sich für ca. eine Minute die Temperatur um $1 - 2^\circ\text{C}$. Während der gesamten Reaktion wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die Messung wurde bei hohen Extinktionen ($E(\lambda = 650\text{nm}) > 1,5$) abgebrochen, da bei einer höheren Extinktion die Vorwärtsstreuung nicht mehr vernachlässigt werden kann (Apfel et al. 1994).

Bei einer visuellen Beobachtung wurde ca. 70 Sekunden nach dem Start der Polymerisation eine Trübung im Hochdruckautoklaven sichtbar, die über gelb, orange nach rot verlief und durch Rayleigh-Streuung an kleinen Partikeln entsteht.

Die Reaktionen wurden nach unterschiedlicher Reaktionsdauer gequenchet, um Polymerteilchen für weitere Untersuchungen zu erhalten. Dazu wurde das gebildete Polymer durch überkritisches CO₂ bei einem Druck von 120bar und einer Temperatur von 40°C in den Separator ausgetragen, der zum Teil mit einer Lösung aus n-Heptan und Hydrochinonmonomethylether befüllt wurde.

V.3 Turbidimetrische Analyse

Zunächst werden die Voraussetzungen für eine turbidimetrische Analyse erarbeitet und dargestellt. Anschließend wird die Dispersionsrelation der Brechungsindices der PMMA-Teilchen in der Reaktionsmischung ermittelt. Dazu wurde die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der Teilchen durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt. Zur Beschreibung der Vorgehensweise bei der turbidimetrischen Analyse werden die einzelnen Schritte zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße σ_z , der Teilchenzahldichte N_{av}/V , sowie der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p anhand dieses Experimentes gezeigt und diskutiert.

V.3.1. Untergrundkorrektur

Für die Messung der Turbiditätsspektren wurde ein Doppeldiodenzeilenspektralphotometer (Beschreibung Abb. V.2.3) eingesetzt, das innerhalb kurzer Zeit (~20ms) ein Spektrum aufnimmt und so eine hohe zeitliche Auflösung ermöglicht. Die Messung der Spektren erfolgte nach der Referenzmethode: Da kein zweiter Hochdruckautoklav als Referenz zur Verfügung stand, wurde daher ein Referenzspektrum (Abb. 5.6 b)) von dem Dispersionsmedium (CO₂ und MMA) aufgenommen und von dem Meßsignal abgezogen.

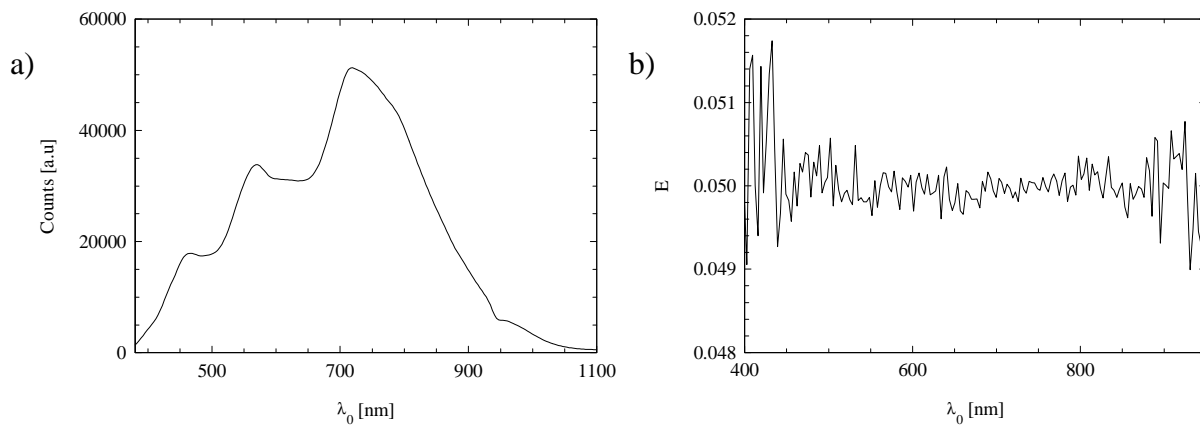


Abb. 5.7 a) Energiespektrum der Halogenlichtquelle gemessen mit dem optischen Aufbau. Der Anstieg ab $\lambda = 950\text{nm}$ wird durch höhere Beugungsordnungen verursacht, die bei der Aufspaltung des polychromatischen Lichts an dem Gitter entstehen. **b)** Referenzspektrum einer 1mol MMA/l MMA-CO₂-Mischung, aufgenommen bei 300bar und 60°C. Das Dispersionsmedium besitzt im Meßbereich keine Eigenabsorption, das Rauschen steigt im Bereich niedriger Lampenintensitäten (s. Abb. 5.7a) deutlich an.

Das eingestrahlte polychromatische Licht wird nach dem Passieren der Probe im Detektor an einem Gitter aufgespalten und dann die Intensität gemessen. Hierbei entstehen Obertöne von kürzeren Wellenlängen, die zu systematischen Fehlern führen können (s. Abb. 5.7 a)). In dem eingesetzten Spektralphotometer werden diese durch einen internen Kantenfilter bis zu einer Wellenlänge von 950nm bis 0,5% unterdrückt (Zeiss 1998). Daher wurde in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 950nm gemessen.

V.3.2 Gültigkeit der Turbidimetrie für die Teilchengrößenbestimmung

Um die Genauigkeit des eingesetzten Diodenarrayspektralphotometers MCS 522 NIREnh und der gemessenen Turbidität als Funktion der Wellenlänge zu überprüfen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Dazu wurden mit einem bekannten Polystyrol-Latex (PS 1/2, $\sigma_N = 110\text{nm}$, PD = 1,18, bestimmt mittels Scheibenzentrifuge) in 0,003M KCl-Lösung in der Hochdrucksichtzelle für verschiedene Konzentrationen ($c = 0,508, 1,01$ und $2,03\text{g/l}$) bei 25°C Vergleichsmessungen durchgeführt und mit den Messungen eines konventionellen UV/VIS-Spektralphotometers (Lambda 2s, Perkin Elmer) verglichen.

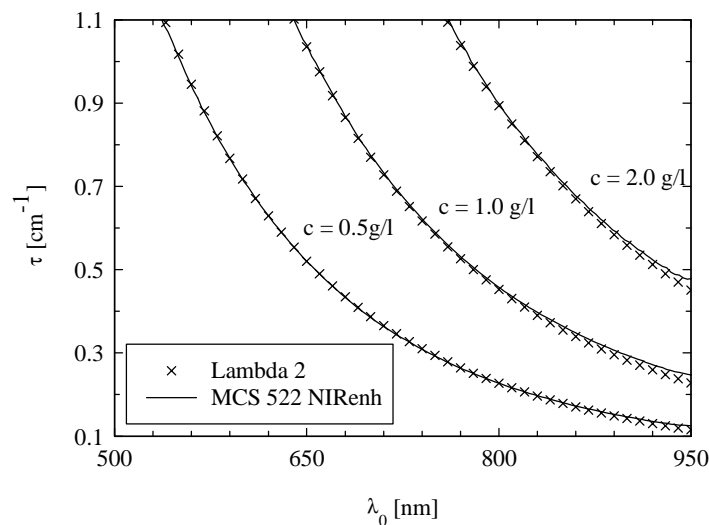


Abb. 5.8 Vergleichsmessung eines bekannten Polystyrol-Latex in 0,003M wäßriger KCl-Lösung mit dem MCS 522 NIRenh in dem Autoklaven und dem Lambda 2 in Küvetten bei verschiedenen Latexkonzentrationen ($c=0,5, 1,0$ und $2,0\text{g/l}$). Die gemessenen Turbiditäten stimmen bis zu einer Wellenlänge von 800 nm sehr gut überein.

Aus der Abbildung 5.8 ist ersichtlich, daß die gemessenen Turbiditäten des Latex PS 1/2 bis etwa 800nm sehr gut übereinstimmen. Bei größeren Wellenlängen ($> 800\text{nm}$) fallen die mit dem MCS 522 gemessenen Trübungen τ weniger stark ab. Bei der Aufspaltung des durchgetretenen Lichtes werden, wie bereits beschrieben, im Detektor des MCS 522 höhere Beugungsordnungen durch die Beugung von kürzerwelligem Licht (hier für $\lambda > 380\text{nm}$) generiert. Dies führt trotz des internen Kantenfilters im Detektor zu einem Anstieg der gemessenen Trübung bei Wellenlängen größer als 800nm. Der Latex streut das Licht kürzerer Wellenlängen stärker, dadurch sinkt der Beitrag durch die höheren Beugungsordnungen zum gemessenen Signal und τ steigt für $\lambda > 800\text{nm}$. Daher wurde für die Auswertung aller Trübungsspektren ein Wellenlängenbereich von 498 bis 760nm herangezogen.

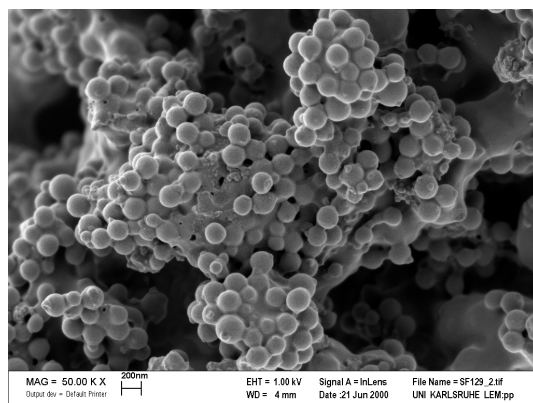
Die Daten wurden mit den Brechungsindices für Polystyrol und Wasser (Apfel et al. 1994, Apfel et al. 1995)) ausgewertet. Für beide Spektrometer wurde im Rahmen des Fehlers die gleiche Teilchengröße ermittelt. Als Teilchengröße wurde für den Latex PS 1/2 ein Durchmesser von $106 \pm 2\text{nm}$ erhalten. Der Fehler in der Teilchengröße wurde durch die Unsicherheit in der gemessenen Turbidität von $\pm 0,01\text{cm}^{-1}$ bestimmt (Hörner 1997). Die Abweichungen zwischen den gemessenen Turbiditäten der beiden Spektrometer zwischen $\lambda = 498$ bis 760nm waren kleiner 1%. Damit wurde anhand des untersuchten Latex die Gültigkeit der turbidimetrischen Auswertung nachgewiesen.

V.3.3 Auswertung

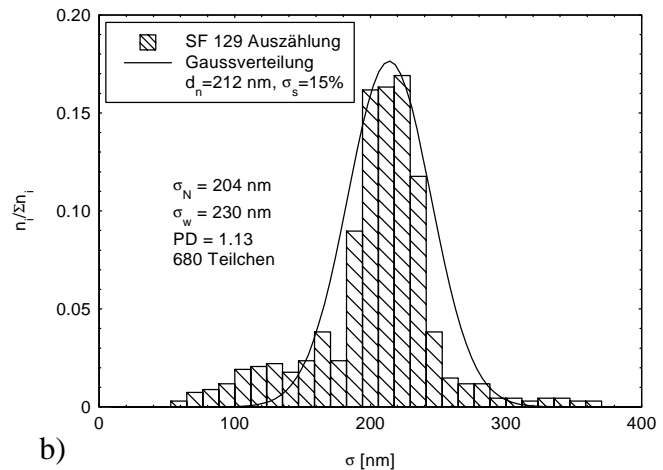
V.3.3.1 Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices

Der Versuch (SF129), an dem hier die turbidimetrische Auswertung diskutiert werden soll, wurde bei einem Druck 331bar und einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Es wurden 9,95g Methylmethacrylat (0,95mol/l) und 0,68g PDMS-MA eingewogen, die Reaktion wurde mit 49,9mg AIBN gestartet und nach 339s gequenchet.

Zur Berechnung des integrierten Formfaktor Q bzw. des Streuquerschnitts C_{SCA} der Teilchen nach Gleichung 5.6 bzw. 5.7 muß die Abhängigkeit des relativen Brechungsindex m von der Wellenlänge (Dispersion des Brechungsindex) genau bekannt sein. Die Brechungsindices n_0 und n_p des Dispersionsmediums MMA-CO₂ ($c_{MMA} = 0,95\text{mol/l}$) und der gequollen PMMA-Teilchen wurden durch Wellenleiterspektroskopie bei einer Wellenlänge $\lambda = 632,8\text{nm}$ für die Reaktionsbedingungen von SF 129 ($P = 330\text{bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$) bestimmt (Abschnitt IV.4.2): $n_0 = 1,218$, $n_p = 1,423$.



a)



b)

Abb. 5.9 a) Rasterelektronenmikroskopaufnahme von SF129 mit 50000facher Vergrößerung. b) Teilchengrößenanalyse der REM-Aufnahme, es wurden 680 Teilchen ausgezählt. Zum Vergleich wurde eine Gausskurve angepaßt. Deutlich ist der Auslauf zu kleineren Teilchen bei der Teilchengrößenverteilung von SF 129 im Vergleich zur Gaussverteilung zu erkennen.

Die Dispersion von n_0 für MMA-CO₂ wurde aus Literaturdaten für CO₂ bei verschiedenen Wellenlängen bei 50°C und gleicher CO₂-Dichte extrapoliert (Agnus et al. 1976, Michels und Hamers, 1937) und mit der Sellmeier-Kettler-Formel (Jaeckel 1922) $n_0^2 = a + b \cdot \lambda_0^{-2} + c \cdot \lambda_0^{-4}$ (λ_0 in nm) mit den Koeffizienten $a = 1,4773$, $b = 2881,5\text{nm}^2$, $c = -1858,2\text{nm}^4$ beschrieben.

Die Ermittlung der Dispersion von n_p wurde aus Literaturdaten für PMMA (Landolt-Börnstein) auf eine ähnliche Weise durchgeführt und an die gemessenen Werte angepaßt: $n_p^2 = 1,99 + 12900\text{nm}^2 \cdot \lambda_0^{-2} + -8232\text{nm}^4 \cdot \lambda_0^{-4}$ (λ_0 in nm). Diese Beziehungen wurde zusammen mit der durch Rasterelektronenmikroskopie unmittelbar nach Beenden der Trübungsmessung gewonnenen Teilchengröße und -verteilung eingesetzt (Abb. 5.9), um nach Gleichung 5.7 die Streuquerschnitte C_{SCA} zu berechnen und an die gemessene Trübungskurve bei $t = 335\text{s}$ anzupassen. Dabei wurde die Quellung der Teilchen ($\Delta V/V_0 = 0,398$; Abschnitt IV.4.2) berücksichtigt ($\sigma_\tau = 270\text{nm}$, PD = 1.13). In Abbildung 5.10 wird die mit diesen Daten angepaßte Kurve (gestrichelte Linie) gezeigt, während das experimentell bestimmte Trübungsspektrum durch Kreuze dargestellt ist. Die Turbiditäten wurden hier mit λ_0^4 skaliert, um die Wellenlängenabhängigkeit in der Gleichung 5.7 zu verdeutlichen. Das Trübungsspektrum wird nicht exakt durch die Theoriekurve beschrieben. Die Abweichung kann vor allem auf die Dispersionsrelation für die gequollen PMMA-Teilchen zurückgeführt werden, die durch die starke Quellung der Teilchen mit Fehlern behaftet ist.

Um eine bessere Übereinstimmung zwischen der Theoriekurve und den Meßdaten zu erhalten, wurde eine Anpassung der Dispersion durchgeführt. Dazu wurden der Brechungsindex für eine Wellenlänge von 632nm, sowie die durch die Rasterelektronenmikroskopie bestimmten Werte für $\sigma_\tau = 270\text{nm}$, PD = 1,13 vorgegeben und die Dispersion solange variiert, bis eine gute Übereinstimmung mit den Meßdaten gegeben und folgende Relation ermittelt war:

$$n_p^2 = 2,0030 + 9359,7\text{nm}^2 \cdot \lambda_0^{-2} - 5986,7\text{nm}^4 \cdot \lambda_0^{-4} \quad (\lambda_0 \text{ in nm})$$

Diese Relation wurde in allen weiteren Experimenten bei gleichen MMA-Konzentrationen, Temperatur und Druck zur Auswertung verwendet. Die mit dieser Dispersion erhaltene Theoriekurve ist in Abbildung 5.10 als durchgezogene Linie zu erkennen. Die durchgezogene Theoriekurve beschreibt die Meßwerte im Wellenlängenbereich von 400 bis 800nm deutlich besser. Bei den beiden Theoriekurven wurde der Beitrag des Initiators und des PDMS-Makromonomeren zum Brechungsindex aufgrund des geringen Volumenanteils vernachlässigt. Der maximale Umsatz, bei dem Turbiditäten gemessen wurden, wurde auf 0,1% abgeschätzt. Die Konzentrationsänderungen durch die Reaktion sind vernachlässigbar, die Brechungsindices der Lösung und des PMMA's sind während der Meßdauer konstant.

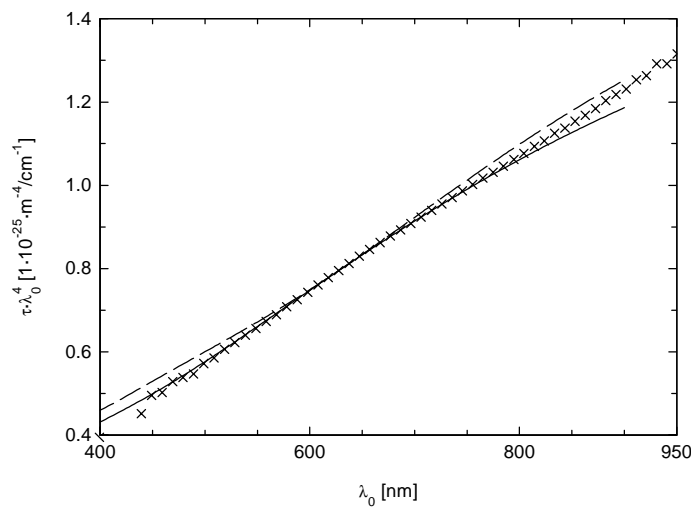


Abb. 5.10 Mit λ_0^4 skaliertes Trübungsspektrum (x), aufgenommen bei $t = 335$ s unmittelbar vor dem Quenchen der Polymerisation, und den mittels der Mie-Theorie berechneten Trübungsspektren nach Gleichung 5.7. Die gestrichelte Kurve wurde unter Benutzung der Dispersionsrelation für PMMA aus Literaturdaten, die durchgezogene Linie wurde durch Anpassung der Dispersionsrelation an die Meßdaten bestimmt. Zur Berechnung der beiden Kurven wurden die aus der Rasterelektronenmikroskopieauswertung ermittelten Teilchengröße und -verteilung unter Berücksichtigung der Quellung der Teilchen ($\sigma_r = 270$ nm, PD = 1,13) in Abb. 5.9 eingesetzt.

Die Ergebnisse legen nahe, daß sowohl die Teilchengrößenverteilung als auch die Wellenlängenabhängigkeit des relativen Brechungsindex $m(\lambda)$ für eine präzise Analyse nicht vernachlässigt werden darf. Im Umkehrschluß sollte die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung aus Turbiditätsdaten möglich sein (Crawley et al. 1998, Melik und Fogler 1993). Dies hatte sich als schwierig erwiesen, da die Verteilungsform der Teilchengröße der erhaltenen Polymerisate nicht durch gängige Verteilungsformen beschreibbar ist und sich die Verteilungsform im Lauf des Experiments ändert.

V.3.3.2 Turbidimetrische Untersuchung eines Modellexperiments

Die Polymerisation wurde durch Eintragen des AIBN in den Autoklaven unter kräftigem Rühren gestartet. Die zugegebene Menge an AIBN löste sich sofort in der klaren Mischung, es zeigte sich kein sprunghafter Anstieg in der Turbidität. Abbildung 5.11 zeigt die gleichzeitig im Wellenlängenbereich von 400 bis 950nm gemessenen Trübungen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Deutlich ist der je nach Wellenlänge unterschiedliche Anstieg der Turbiditäten zu erkennen, durch den eine Bestimmung der Teilchengröße in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer möglich wird. Ausgewertet wurden Trübungen zwischen ca. $0,02$ und 1cm^{-1} . Dies bedeutet, daß je nach System die 20 bis 50s der

Polymerisationsreaktion nicht ausgewertet wurden. Bei kleineren Turbiditäten wird das Rauschen des Meßsignals und damit der Fehler zu groß, während bei sehr großen Turbiditäten systematische Abweichungen durch das Auftreten von Vorwärtsstreuung sowie durch Mehrfachstreuung nicht mehr ausgeschlossen werden können (s. Diskussion in Anhang C.1). Die Anwesenheit von sehr kleinen Primärteilchen und im Medium gelöstem Polymer stört die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers nicht, da diese nicht wellenlängenabhängig streuen (Rayleighstreuung) und die Streuung an den größeren stabilisierten Teilchen viel stärker ist. Bei einer Wellenlänge von 551nm ist die Streuintensität von z.B. 20nm großen Primärpartikeln um ~ 5 Größenordnungen kleiner wie von 200nm großen Partikeln. Die in Abbildung 5.11a) gezeigten Turbiditäten sind innerhalb eines Fehlers von 15% reproduzierbar, wobei die Reaktionsmischung sauerstofffrei sein muß. Aus diesem Grund mußten alle Verunreinigungen, die vor allem an der Wand des Autoklaven (hochlegierter Nickelstahl) hafteten, sorgfältig entfernt werden. Die Anwesenheit von Verunreinigungen (Sauerstoff) zeigte sich in einer langen Induktionsperiode von über einer Minute nach dem Start, nach der die Polymerisation einsetzte.

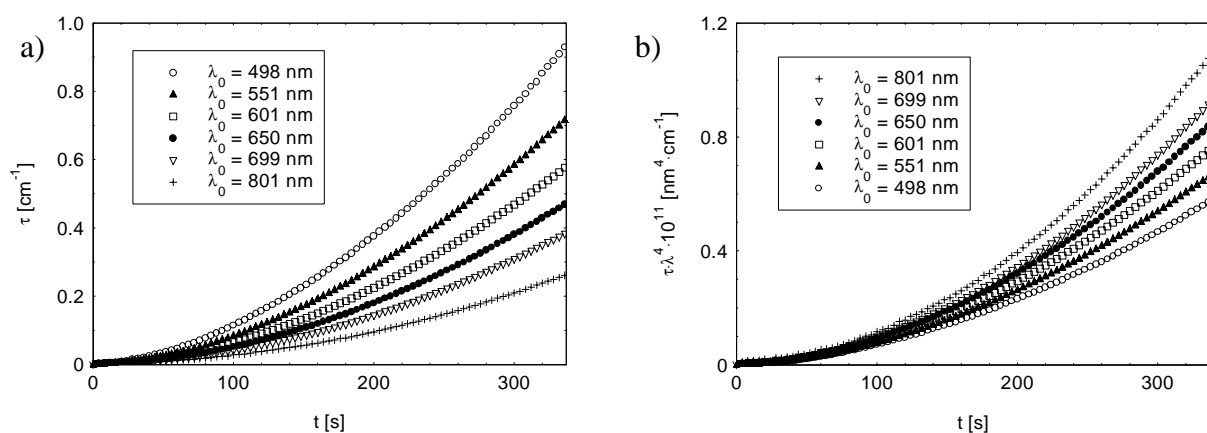


Abb. 5.11 SF 129: **a)** Für verschiedene Wellenlängen ausgewählte Turbiditäten $\tau(\lambda_0)$ gemessen als Funktion der Reaktionsdauer t . **b)** Die gemessenen Trübungen wurden bereits auf die Abhängigkeit des totalen Streuquerschnitts von λ^{-4} (s. Gl. 5.6) normiert. Bei einer deutlichen Abhängigkeit der Trübung von der Wellenlänge kann eine gleichzeitige Bestimmung der mittleren Teilchenzahl N_{av}/V und des mittleren Durchmessers σ_τ (Gl. 5.10 und Gl. 5.11) erfolgen

In der Abbildung 5.11b) werden auf die Abhängigkeit des totalen Streuquerschnitts von λ^{-4} normierten Turbiditäten gezeigt (Gl. 5.6). Die Wellenlängenabhängigkeit des integrierten Formfaktors $Q_M(\sigma_\tau, \lambda^2, m)$ zeigt, daß die Teilchen größer als ~ 80 nm sind.

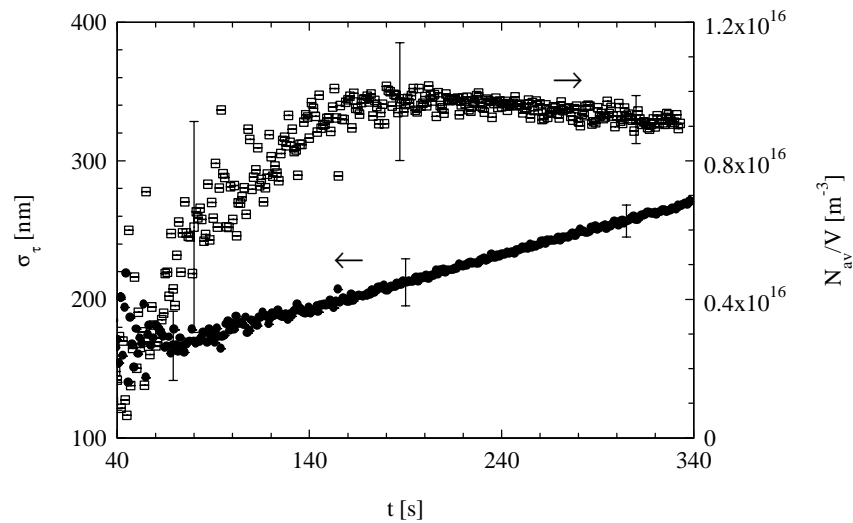


Abb. 5.12 Auswertung SF 129: Turbiditätsmittel des Teilchendurchmessers σ_τ (●) und der mittleren Teilchenzahldichte N_{av}/V (□) aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t .

Mit der ermittelten Dispersion des relativen Brechungsindex $m(\lambda)$ und der bekannten Teilchengrößenverteilung wurden die gemessenen Turbiditäten ausgewertet und das Turbiditätsmittel der Teilchengröße σ_τ (Gl. 5.10), sowie die Teilchenzahldichte N_{av}/V (Gl. 5.11) erhalten (Abb. 5.12). Zur Ermittlung der Teilchengröße wurde der Quotient aus zwei Turbiditäten verschiedener Wellenlängen gebildet, an den durch Variation der Teilchengröße der Quotient aus dem Produkt der Teilchengröße und dem Streuquerschnitt angepaßt wurde. Die Teilchenzahldichte wurde für die entsprechenden Teilchendurchmesser aus dem Quotient der gemessenen Turbidität und dem entsprechenden Streuquerschnitt $C_{SCA}(\sigma_\tau)$ berechnet.

Die Abbildung 5.12 zeigt die beiden Größen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . Der Teilchendurchmesser nimmt nahezu linear mit der Reaktionsdauer zu, während sich das Wachstum der Teilchenzahldichte N_{av}/V nach ca. 100 s verlangsamt. N_{av}/V durchläuft ein Maximum und bleibt dann nahezu konstant. Am Ende der Meßdauer hat N_{av}/V einen Wert von $0,9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$.

Wie in der Einleitung beschrieben, kann die Dispersionspolymerisation vereinfacht in eine Phase, in der die Teilchen gebildet werden, und eine Phasen, in der die Teilchen wachsen, unterteilt werden (Barret 1975). Ebenso kann man nach dem Verlauf der Teilchenzahldichte die hier beobachtete Reaktion in zwei Phasen einteilen: In der ersten Phase wächst die Teilchenzahldichte (also Teilchenbildung) bis zu einem Maximum an. In der zweiten Phase bleibt die Teilchenzahldichte nahezu konstant bzw. fällt wieder leicht ab (Teilchenwachstum).

Die Teilchenzahldichte durchläuft zum Zeitpunkt t_{krit} ein Maximum, während der zeitliche Verlauf der Teilchengröße an diesem Punkt keine Änderung zeigt.

Darüber hinaus kann aus dem Produkt von $(N_{av}/V) \cdot \sigma_{\tau}^3$ nach Gleichung 5.12 die Volumenzunahme der wachsenden Teilchen berechnet und unter Berücksichtigung der Quellung und der Dichte (Literaturwerte aus: Hellwege et. al 1962) in eine Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p umgerechnet werden. Dies ist aufgrund der Tatsache möglich, daß in der CO₂-MMA-Mischung das Polymer unter den Reaktionsbedingungen nahezu unlöslich ist (Abschnitt IV.3) und daher alles Polymer, das gebildet wird, in den Partikeln enthalten ist.

Die Abbildung 5.13 zeigt die Masse der Polymerteilchen m_p in Abhängigkeit der Zeit. Die Polymermasse nimmt linear mit der Zeit zu; aus den Daten folgt, daß $R_p = 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ ($2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ist. Durch eine lineare Extrapolation von m_p auf 0 folgt, daß die Reaktion nach 25s einsetzt. Man erkennt die große Empfindlichkeit der Turbidimetrie, die es erlaubt, bereits kleinste Mengen von Polymerteilchen zu detektieren.

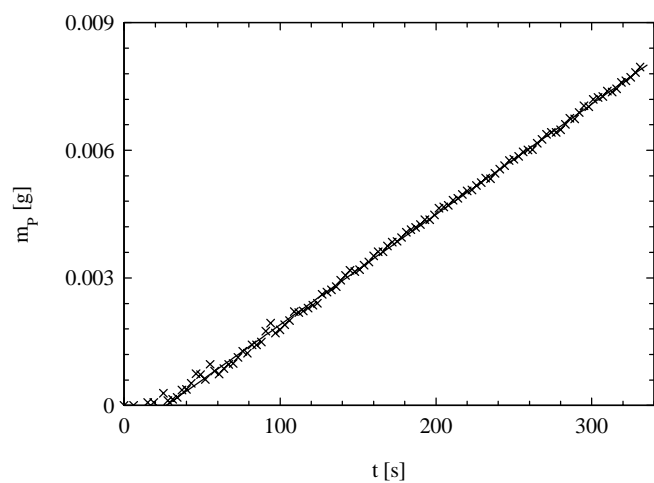


Abb. 5.13 Die Masse der gebildeten PMMA-Teilchen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t .

Es steht damit eine Methodik zur Verfügung, die eine Untersuchung der frühen Phase der Dispersionspolymerisation erlaubt. In dieser Phase findet die Bildung der Teilchen statt.

V.3.3.3 Konsistenz der turbidimetrischen Auswertung

Die Konsistenz der turbidimetrischen Auswertung kann durch den Vergleich bei verschiedenen Wellenlängen bestimmter Daten überprüft werden (Abschnitt V.1). Dazu wurden in dem Wellenlängenbereich von 498 bis 749nm die Turbiditätsdaten ausgewertet. In Abbildung 5.14 sind mehrere σ_{τ} -Kurven gegen die Zeit aufgetragen, die Abweichungen aus der Berechnung verschiedener Wellenlängenpaare sind klein und somit die Konsistenz der Messung gegeben. Die Abweichungen nehmen mit zunehmenden Turbiditäten ab.

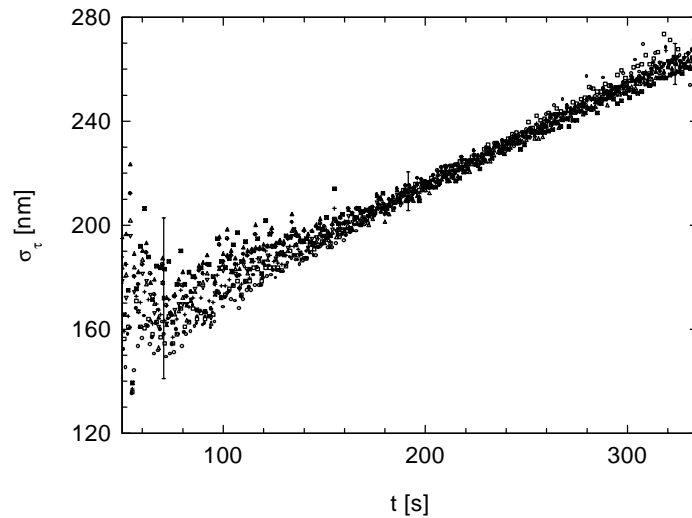


Abb. 5.14 Turbiditätsmittel des Teilchendurchmessers aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Ausgewertet wurden Wellenlängenpaare zwischen 498 bis 749nm nach Gl. 5.10.

Die Schwankungen des turbidimetrischen Mittels liegen im Bereich des Meßfehlers von $\pm 70\%$ bis $\pm 6\%$ (Berechnung Anhang C) und nehmen im Verlauf der Reaktionsdauer ab. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich kleine Schwankungen in der Signalintensität, hervorgerufen z.B. durch Detektorrauschen, viel stärker bei kleinen Turbiditäten bemerkbar machen als später bei großen Turbiditäten (Anhang C).

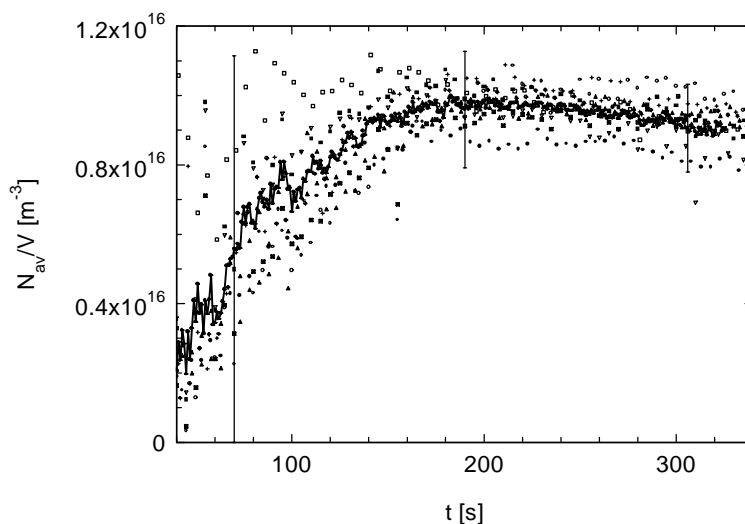


Abb. 5.15 Die gemittelte Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die Zeit. Ausgewertet wurden die Teilchengrößen für verschiedene Wellenlängenpaare aus Abb. 5.14. Die durchgezogene Linie ist der Mittelwert aus allen Kurven. Auch hier ist eine geringere Abweichung der Daten im Bereich großer Turbiditäten zu erkennen.

In Abbildung 5.15 sind die berechneten Teilchenzahldichten von den in Abb. 5.14 gezeigten Werten abgebildet. Hier zeigt sich die gleiche Tendenz wie in Abb. 5.14: Mit zunehmender Reaktionsdauer nehmen die Schwankungen in den Werten deutlich ab und liegen innerhalb der in Abschnitt C bestimmten Fehlerintervalle von ca. $\pm 900\%$ bis $\pm 28\%$. Die Schwankungen der Polymermasse, die aus dem Produkt der Daten in Abb. 5.14 und 5.15 berechnet wurden, liegen ebenfalls in den in Abschnitt C bestimmten Fehlerintervallen von $\pm 200\%$ bis 17% (s. Abbildung 5.16). Der Mittelwert der aus dem Wellenlängenbereich von 498 nm bis 749nm bestimmten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ($2,54 \cdot 10^{-5} \text{g/s}$) stimmt sehr gut mit dem zuvor ermittelten Wert ($2,58 \cdot 10^{-5} \text{g/s}$) überein (Abb. 5.16). Als Fehler für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wurden die experimentellen Schwankungen zugrunde gelegt (s. Anhang C) und ein Fehler von $\pm 35\%$ gefunden .

Die Werte für $\lambda_1 = 551 \text{nm}$ und $\lambda_2 = 699 \text{nm}$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Mittelwert aller Wellenpaare der entsprechenden σ_{τ^-} , N_{av}/V - und m_p -Kurven. Aus diesem Grund wurden in allen weiteren Messungen die Turbiditäten der beiden Wellenlängen für $\lambda_1 = 551 \text{nm}$ und $\lambda_2 = 699 \text{nm}$ ausgewertet.

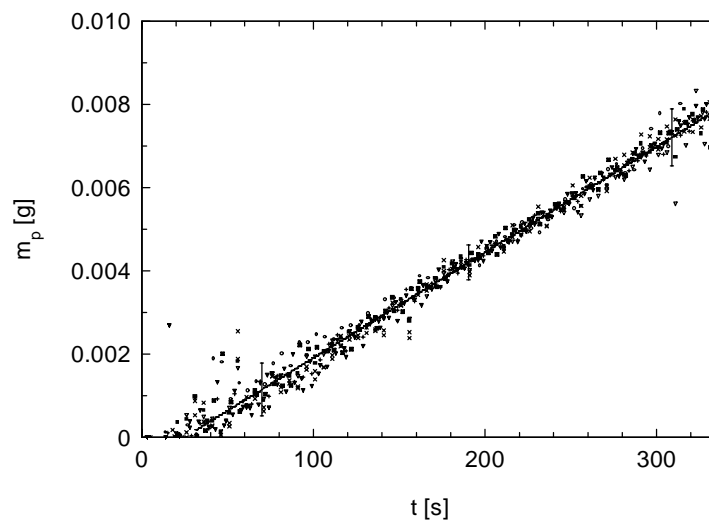


Abb. 5.16 Masse der Partikel m_p aufgetragen gegen die Reaktionsdauer. Aufgetragen sind die aus den Abb. 5.14 und 5.15 berechneten Polymermasse für verschiedene Wellenlängen. Über den gesamten Wellenlängenbereich wurde ein Mittelwert der Massenzunahme von $2,54 \cdot 10^{-5} \text{g/s}$ bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die Konsistenz der Daten aus verschiedenen Wellenlängen ist sehr gut. Es treten verschiedene Fehlerquellen auf, die in Abschnitt C näher diskutiert werden. Die Werte in den Abbildungen 5.14 bis 5.16 liegen in dem jeweiligen berechneten Fehlerintervall.

V.3.4 Quenchemperimente

Um zu untersuchen, ob die durch die Trübungsmessung bestimmten Teilchenzahldichte während des Verlaufs der Polymerisation konstant bleiben, wurde die Teilchenzahldichte durch Abbruch der Polymerisationsreaktion nach Dauer sowie durch die Bestimmung der Ausbeute und des Teilchendurchmessers mittel Rasterelektronenmikroskop überprüft. Hierbei wurde jeweils bei gleichen Reaktionsbedingungen (330 ± 5 bar und 60°C) und mit Einwaagen (10g MMA, 0,65g PDMS-MA und 50mg AIBN) nach unterschiedlicher Reaktionsdauer t die Reaktion gestoppt. Die Proben wurden wie in Abschnitt V.2 beschrieben, durch Austragen der Teilchen in eine n-Heptan-Inhibitor-Lösung im Separator ausgefällt, da sonst bei niedrigen Umsätzen nicht umgesetztes Monomer die Teilchenmorphologie verändert. Zu beachten ist, daß die hier untersuchten Teilchen im Gegensatz zu den in der Trübungsmessung untersuchten Teilchen nicht gequollen vorlagen. Die mittlere Teilchenzahldichte wurde aus der Ausbeute (Volumen aller Partikel) und der Teilchengröße nach Gleichung 5.12 bestimmt.

Tab. 5.1 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO_2 . Die Reaktion wurde nach unterschiedlicher Reaktionsdauer t beendet. Die Teilchengröße wurde aus den REM-Aufnahmen in Abb. 5.19, die mittlere Teilchenzahldichte aus der Polymermasse und der Teilchengröße ermittelt. +) turbidimetrische Analyse SF 129

	t	m_p	σ_n	σ_w	PD	N_{av}/V	M_n	
	[min]	[g]	[nm]	[nm]	$= \sigma_n/\sigma_w$	$[\text{m}^{-3}]$	[g/mol]	M_w/M_n
SF129	6	-	204	230	1,13	$0,9 \cdot 10^{16+}$	-	-
SF158	30	0,11	373	431	1,16	-	41700	2,6
SF157	60	0,24	610	650	1,06	-	65600	2,7
SF159	120	0,91	1130	1170	1,04	$0,9 \cdot 10^{16}$	108500	3,0
SF154	180	2,14	1402	1490	1,06	$0,9 \cdot 10^{16}$	186000	2,7
SF156	240	3,57	2030	2140	1,06	$0,7 \cdot 10^{16}$	209800	2,9

Ausbeute: Aus den Daten in Tabelle 5.1 sowie der Abbildung 5.18 ist ersichtlich, daß die Ausbeute an gebildetem Polymer mit zunehmender Reaktionsdauer überproportional zunimmt. Dies deutet auf eine Selbstbeschleunigung der Polymerisationsreaktion hin: Mit zunehmendem Umsatz wird die Polymerisationsreaktion in das Innere der Teilchen verlagert (Barret 1975). Dort ist aufgrund der höheren Viskosität und dadurch verringerten

Rekombination der Polymerradikale die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich höher (Norrish-Trommsdorff-Effekt). Die Polymerisationsgeschwindigkeit, die durch die Quenchexperimente ermittelt wurde, ist etwa fünf bis zehn mal so hoch wie jene, die durch die turbidimetrische Analyse in SF129 ermittelt wurde: Bei der turbidimetrischen Analyse

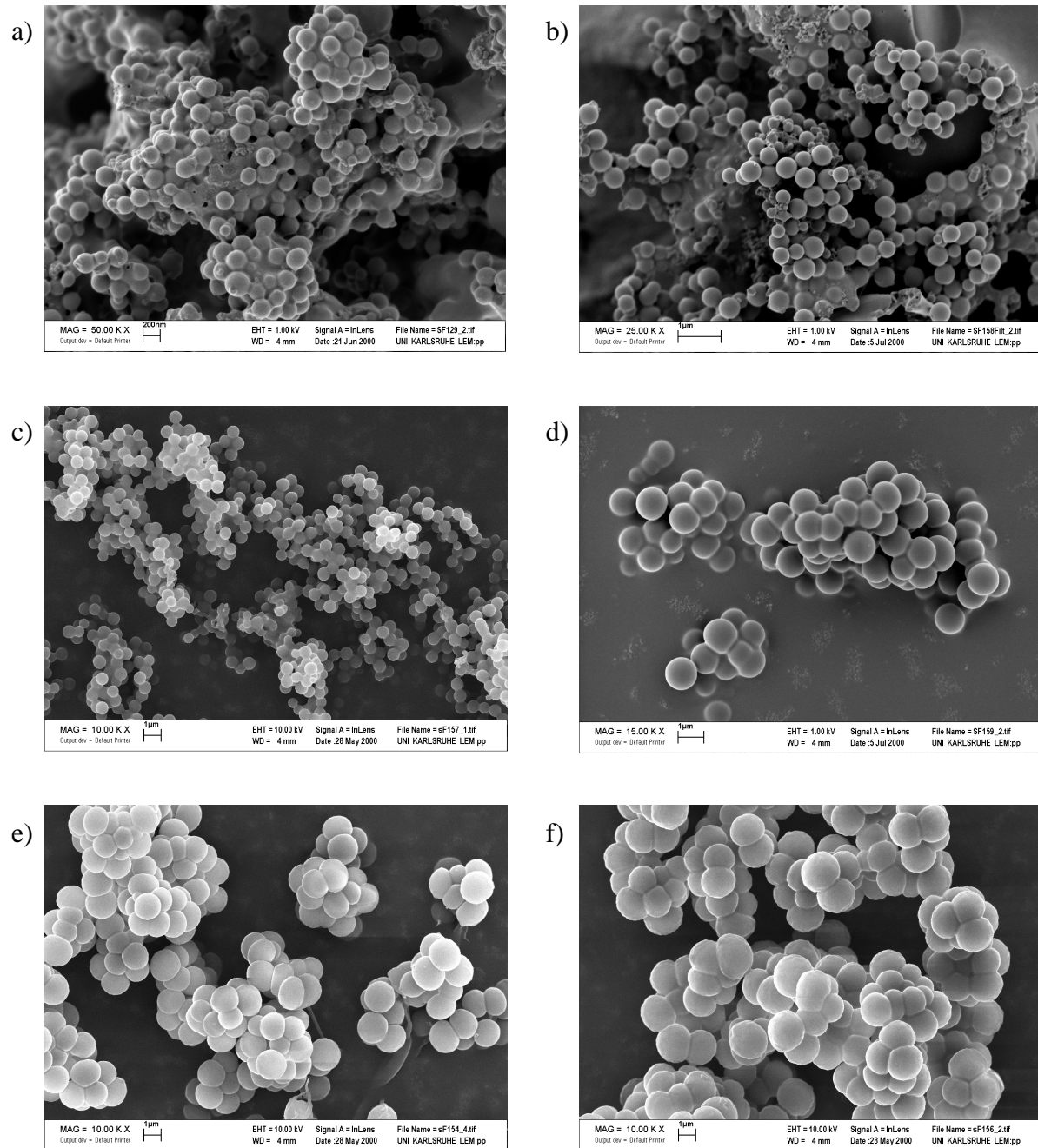


Abb. 5.17 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die nach unterschiedlicher Reaktionsdauer t bei 330bar und 60°C gewonnen wurden. **a)** SF129 nach 6min, **b)** SF158 nach 30min, **c)** SF157 nach 60min, **d)** SF159 nach 120min, **e)** SF154 nach 180min, **f)** SF156 nach 240min. SF129 wurde mit 50.000-facher, SF158 mit 25.000-facher, SF 159 mit 15.000-facher und alle anderen Proben wurden mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

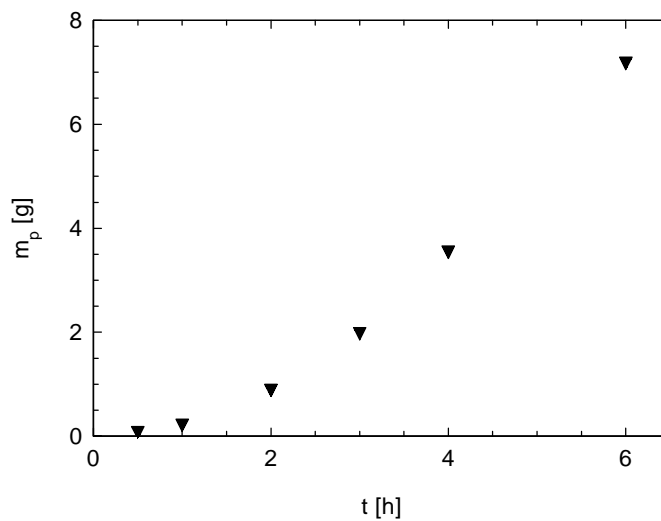


Abb. 5.18 Masse der gebildeten Partikel m_p aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t .

wird die Anfangskinetik bei sehr kleinen Umsätzen untersucht, die sich von der Kinetik bei höheren Umsätzen unterscheidet. Dieses Resultat wird durch Ergebnisse von Lepilleur und Beckman (Lepilleur und Beckman 1997) bestätigt, die bei der Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem Kohlendioxid bei 65°C im Verlauf der Dispersionspolymerisation eine Zunahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit um eine Größenordnung feststellten (Abb. 5.18). Um große Verluste bei der Entfernung von nicht umgesetztem Monomer und Poly(dimethylsiloxan)-makromonomer von dem PMMA zu vermeiden (Ausbeute jeweils <0,5g), wurde zur Bestimmung der Ausbeute bei $t = 30$ und 60 Minuten nur abzentrifugiert und getrocknet. Diese Werte weisen daher große Fehler auf, es wurde keine Teilchenzahldichte bestimmt.

Teilchengröße und Polydispersität: Die Teilchengröße nahm mit der Reaktionsdauer in dem hier untersuchten Zeitraum der Reaktion nahezu linear zu (Abb. 5.19), dagegen nahm die Polydispersität PD der Teilchen ab und blieb nach etwa 30 Minuten konstant (Tab. 5.1). Die Teilchen waren bei der REM-Untersuchung nicht gequollen.

Teilchenzahldichte: Aus der Ausbeute nach unterschiedlicher Reaktionsdauer und dem entsprechenden turbidimetrischen Mittel der Teilchengröße wurde die mittleren Teilchenzahldichten ermittelt (Abb. 5.19). Diese stimmen gut mit den Werten aus der turbidimetrischen Analyse ($N_{av}/V \approx 0,9 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$) überein und bestätigen, daß nach dem Ende der Teilchenbildung keine neuen Teilchen mehr entstehen.

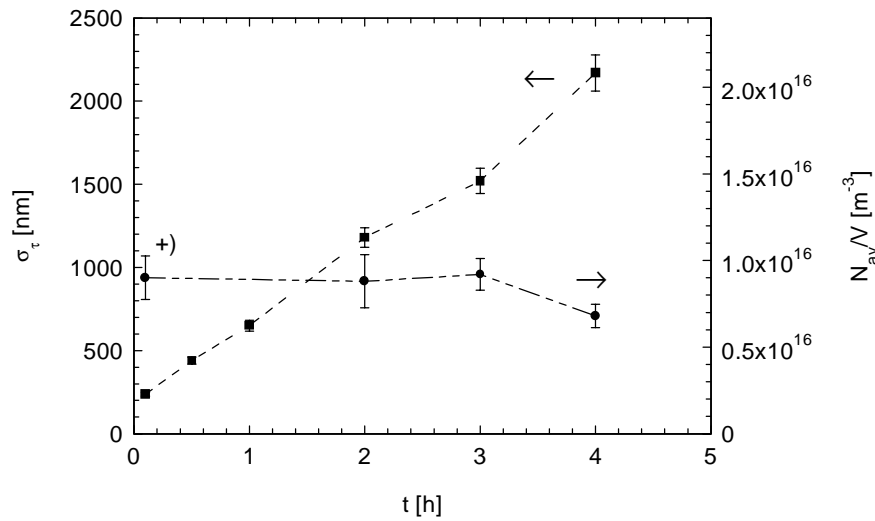


Abb. 5.19 Turbiditätsmittel des Teilchendurchmessers σ_t (■) und der mittleren Teilchenzahldichte N_{av}/V (●) aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . N_{av}/V wurde aus der Ausbeute und σ_t berechnet. Zu beachten ist, daß die Teilchen bei der Untersuchung durch REM ungequollen waren. Der Fehler bei der Ermittlung der Teilchengröße betrug $\pm 10\%$. +) aus der Turbiditätsmessung nach 5min Reaktionsdauer bestimmt (Abschnitt V.3.3.2).

Molekulargewicht: Die Molmasse des gebildeten Polymers nimmt deutlich mit der Reaktionsdauer zu (Tab. 5.1). Dies kann auf das Einsetzen des Norrish-Trommsdorff-Effekts im Verlauf der radikalischen Polymerisation zurückgeführt werden (McClain et al. 1996). Durch die verringerte Terminierung steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit das Molekulargewicht. Eine weitere Ursache ist die Kettenübertragung auf die entstehenden Polymerketten. Dabei entstehen Verzweigungen an der Polymerkette, die ebenfalls zu einer Erhöhung der Molmasse führen.

V.3.5 Einfluß der Initiatorkonzentration

Bei diesen Experimenten wurde jeweils die Initiatormenge (AIBN) variiert. Alle anderen Reaktionsparameter ($T = 60^\circ\text{C}$, $P = 330 \pm 7\text{bar}$, 10g MMA und 0,65g PDMS-MA) wurden nicht verändert. Zunächst werden hier die Ergebnisse der turbidimetrischen Analyse zu Beginn der Polymerisation gezeigt und danach das Produkt der Polymerisation mittels Rasterelektronenmikroskopie und Gelpermeationschromatographie untersucht.

Turbidimetrie

Um einen Vergleich der Daten bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen zu ermöglichen, wurden alle Kurven auf den Beginn der Polymerisation normiert. Je nach Experiment verschob sich geringfügig die Inkubationszeit t_i , diese wurde durch die Extrapolation der Polymermasse gegen $m_p = 0$ ermittelt. Aus Gründen der Übersicht werden in den Abbildungen die Werte für drei verschiedene Initiatorkonzentrationen abgebildet, die anderen sind im Anhang D abgebildet.

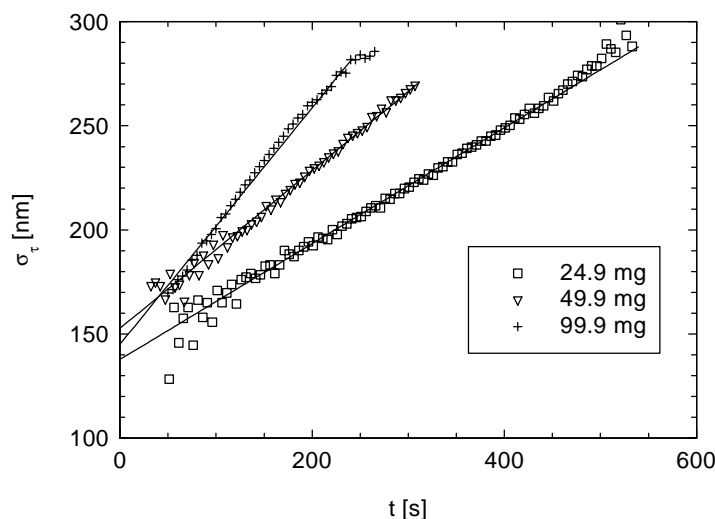


Abb. 5.20 Trübungsmittel des Teilchendurchmessers σ_τ aufgetragen gegen die Reaktionszeit für unterschiedliche AIBN-Mengen. Die Daten wurden aus den Turbiditäten bei $\lambda = 551$ und 699nm bestimmt. Alle Experimente wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. An die Daten wurde ein linearer Fit angepaßt.

Mit steigender AIBN-Konzentration nimmt der Teilchendurchmesser mit der Reaktionsdauer schneller zu, wie aus der Auftragung des mittleren Teilchendurchmessers gegen die Zeit in der Abbildung 5.20 zu erkennen ist. Der mittlere Teilchendurchmesser für alle

Konzentrationen nimmt nahezu linear mit der Reaktionsdauer zu. Durch eine Extrapolation des Teilchendurchmessers auf $t = 0$ kann die hypothetische Teilchengröße bestimmt werden, die eine Anhaltsgröße für die entstehenden Teilchen wäre (s. Abb. 5.20). Diese wird durch die Initiatorkonzentration kaum beeinflusst. Demnach liegen unmittelbar nach Beginn etwa 145nm große Teilchen vor.

Die mittlere Teilchenzahldichte weist für die unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen den gleichen zeitlichen Verlauf auf. Nach einem linearen Anstieg durchlaufen die Kurven ein Maximum und senken sich danach leicht ab. Durch die höhere AIBN-Konzentration wächst die Teilchenbildungsgeschwindigkeit, wie anhand der größeren Steigung im ersten Teil der Kurven zu erkennen ist (s. Abb. 5.21).

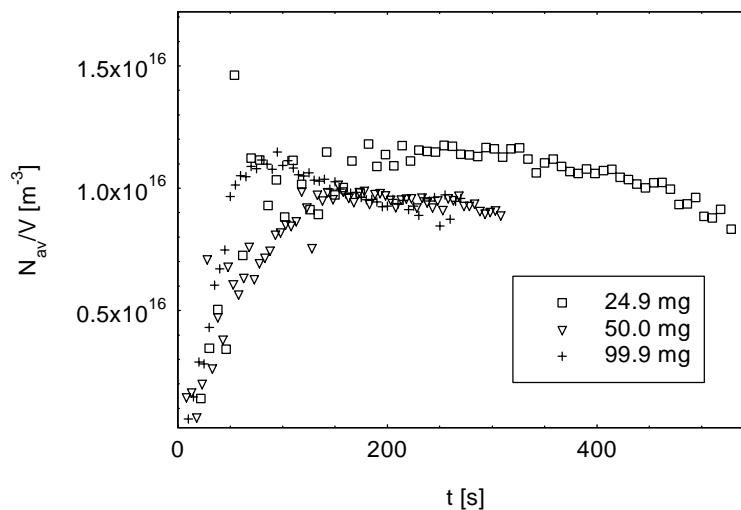


Abb. 5.21 Mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t für verschiedene AIBN-Einwaagen. Die Werte wurden aus den mittleren Teilchendurchmesser (Abb. 5.20) und der Trübung bei 650nm ermittelt.

Das Maximum $(N_{av}/V)_{krit}$, das die Teilchenzahldichte durchläuft, wird durch die Variation der AIBN-Konzentration wenig beeinflusst, es verschiebt sich mit zunehmender Initiatorkonzentration zu kleineren Zeiten hin. Auch bei der Variation der Initiatorkonzentration läßt sich der Verlauf der Teilchenzahldichte in zwei Phasen der Teilchenbildung einteilen. Die Masse des Polymers für alle AIBN-Konzentrationen nimmt linear mit der Zeit zu (s. Anhang D). Trägt man die ermittelten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten gegen die Wurzel aus den AIBN-Konzentrationen auf, so erkennt man, daß die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit im Rahmen des Fehlers linear mit der Wurzel der Initiatorkonzentration zunimmt (s. Abb. 5.22).

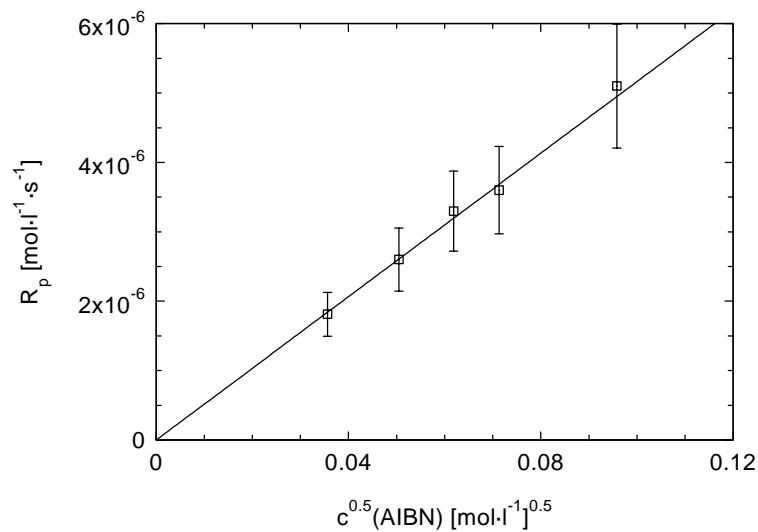


Abb. 5.22 Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p aufgetragen gegen die Wurzel aus der Initiatorkonzentration (durchgezogene Linie: lineare Regression).

Das Produkt aus Reaktionsdauer t und der jeweiligen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_{br} ist die gebildete Menge an Polymer. Dividiert man diese durch das jeweilige Maximum der mittleren Teilchenzahldichte $(N_{av}/V)_{krit}$, erhält man die gebildete Polymermasse pro Teilchen. Bei der Auftragung der mittleren Teilchengröße σ_τ gegen die gebildete Polymermasse pro Teilchen fallen die Punkte der Meßreihen für die verschiedenen Initiatorkonzentrationen zusammen (Abb. 5.23). Dies bedeutet, daß die Teilchengröße proportional zu der Polymermasse pro Teilchen ansteigt. Zum einen bestätigt dies die

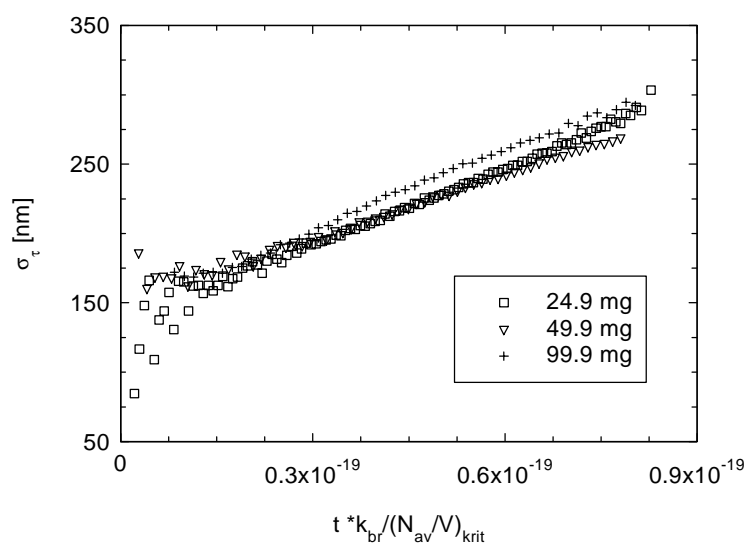


Abb. 5.23 Mittlere Teilchengröße σ_τ aufgetragen gegen das Produkt aus Reaktionsdauer, der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_{br} und dem Kehrwert der jeweiligen maximalen Teilchenzahldichte $(N_{av}/V)_{krit}$ für verschiedene AIBN-Mengen.

Konsistenz der Messungen bei verschiedenen Initiatorkonzentrationen. Zum anderen zeigt es, daß die Teilchen proportional zur entstandenen Polymermasse pro Teilchen wachsen.

Trägt man nun die mittlere Teilchenzahldichte gegen das Produkt aus Reaktionsdauer und der zugehörigen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten auf, so fallen die Kurven im Bereich der ansteigenden Teilchenzahldichten zusammen.

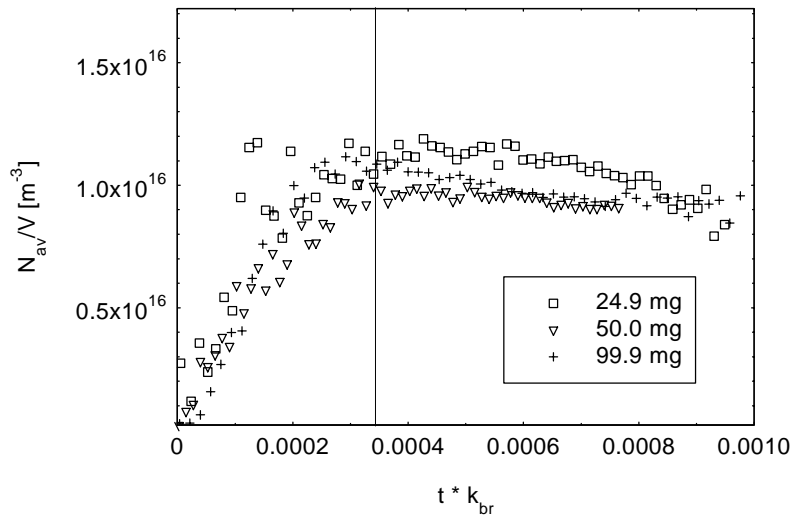


Abb. 5.24 Teilchenzahldichte aufgetragen gegen das Produkt aus Reaktionsdauer und der zugehörigen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene AIBN-Mengen. Die eingezeichnete senkrechte Linie kennzeichnet das Maximum der Teilchenzahldichte, bei dem die Teilchenbildung endet.

Daraus kann man erkennen, daß die Teilchenzahldichte im Bereich des Anstiegs eine Funktion der Masse der gebildeten Polymerteilchen ist.

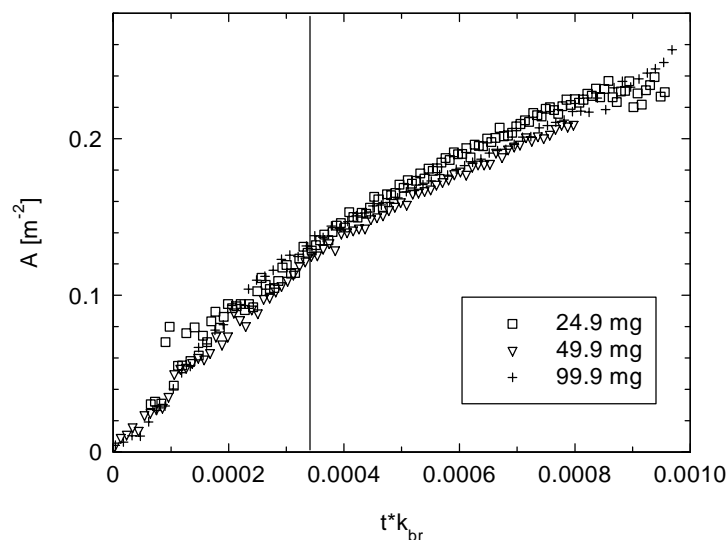


Abb. 5.25 Auftragung der Teilchenoberfläche aller Teilchen gegen das Produkt aus der Reaktionsdauer und der jeweiligen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene AIBN-Mengen. Die Teilchenoberfläche wurde aus dem mittleren Teilchendurchmesser und der mittleren Teilchenzahldichte berechnet. Die eingezeichnete senkrechte Linie kennzeichnet das Ende der Teilchenbildung.

Die Teilchenoberfläche aller Partikel A , berechnet aus σ_τ (Abb.5.20) und N_{av}/V (Abb. 5.21), fällt bei einer Auftragung gegen das Produkt aus Teilchenzahldichte und der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_{br} für alle AIBN-Mengen zusammen. Aus Abb. 5.25 ist ersichtlich, daß sich die Steigung des Graphen jeweils an der in Abb. 5.25 eingezeichneten Linie ändert. Diese Linie markiert das Ende der Teilchenbildungsphase mit dem Erreichen der maximalen Teilchenzahldichte (Abb. 5.24). Wenn also die maximale Teilchenzahldichte erreicht wird, ändert sich die Oberfläche A mit einer geringeren Geschwindigkeit, da nur noch Teilchen wachsen und die Teilchenzahldichte bleibt konstant.

Produkt

Nach jeweils ca. 12h wurden die Reaktionen beendet und das erhaltene Produkt mittels REM und GPC charakterisiert (Ausnahme: bei $m(\text{AIBN}) = 50 \text{ mg}$ Abbruch nach 4h). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Zu erkennen ist, daß der mittlere Teilchendurchmesser mit der Initiatormenge erkennbar abnimmt, während die mittlere Teilchenzahl zunimmt. Bei $m = 24,9\text{mg}$ AIBN ist zu beachten, daß nach der Reaktion koagulierte, unregelmäßige Teilchen vorliegen, hier wurde der Teilchendurchmesser nur abgeschätzt (Abb. 5.26). Bei $m = 180\text{mg}$ AIBN liegt der Wert der mittleren Teilchenzahldichte über dem Wert, der aus der Turbidimetrie bestimmt wurde. Dies deutet darauf hin, daß im späteren Verlauf der Reaktion weitere Teilchen entstanden sind. Dies wird durch die REM-Aufnahme bestätigt, es sind kleinere Teilchen zu erkennen (Abb. 5.26e). Da die Polymerteilchen gleichmäßig mit der Reaktionsdauer wachsen (s. Abschnitt V.3.4),

Tab. 5.2 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO_2 . Die Reaktion wurde bei verschiedenen Initiatormengen geführt. Die Teilchengröße wurde aus den REM-Aufnahmen in Abb. 5.26, die mittlere Teilchenzahldichte aus der Ausbeute und der Teilchengröße ermittelt. Die Teilchengröße und Teilchenzahldichte von SF 130 wurde abgeschätzt, bei SF 156 wurde die Reaktion nach 4h beendet. +) Turbidimetrie

	$m(\text{AIBN})$	m_p	σ_n	σ_w	PD	N_{av}/V		
	[g]	[g]	[nm]	[nm]	$= \sigma_n/\sigma_w$	$[\text{m}^{-3}]$	M_n [g/mol]	M_w/M_n
SF130	24,9	8,3	~3700	-	-	$\sim 0,2 \cdot 10^{16}$	655700	2,5
SF129	49,9	-	204	230	1,13	$0,9 \cdot 10^{16+)}$	-	-
SF156	50	3,57	2030	2140	1,06	$0,7 \cdot 10^{16}$	209800	2,9
SF131	75	8,5	2620	2760	1,06	$0,6 \cdot 10^{16}$	149100	2,7
SF132	99,9	8,4	2510	2590	1,03	$0,7 \cdot 10^{16}$	115100	3,1
SF136	180	9,4	2000	2190	1,1	$1,3 \cdot 10^{16}$	86900	2,9

sind die kleinen Teilchen im späteren Verlauf der Reaktion nach der Teilchenbildungsphase entstanden.

Das Molekulargewicht des Polymers nimmt wie erwartet mit der Initiatorkonzentration ab (Tab.5.2), da durch die höhere Initiatorkonzentration die mittlere Lebensdauer der Polymerradikale und damit das Molekulargewicht sinkt.

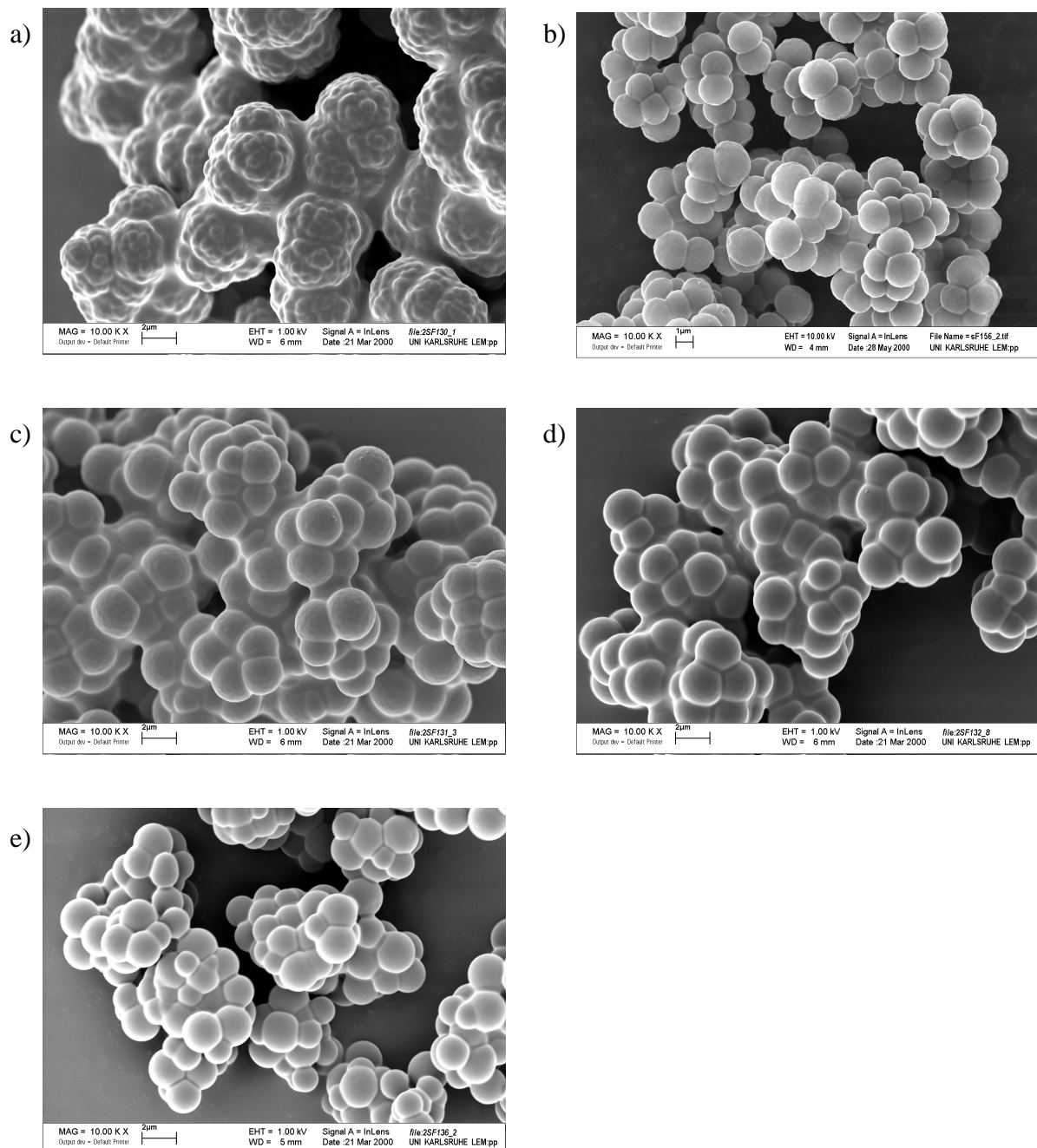


Abb. 5.26 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die bei unterschiedlichen Initiator Mengen bei 330bar und 60°C synthetisiert wurden. **a)** SF130 25mg AIBN, **b)** SF156 50mg AIBN, **c)** SF131 75mg AIBN **d)** SF132 99,9mg AIBN, **e)** SF136 180mg AIBN: Alle Proben wurden mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

V.3.6 Einfluß der Monomerkonzentration

Bei diesen Experimenten wurde jeweils die Monomerkonzentration variiert. Alle anderen Reaktionsparameter ($T = 60^\circ\text{C}$, $P = 330 \pm 5\text{bar}$, 50mg AIBN und das Mengenverhältnis von Monomer zu Stabilisator 6,5Gew.% bezogen auf die Monomereinwaage) wurden nicht verändert. Wie im vorangegangenen Abschnitt V.3.5 wird auch hier zunächst die turbidimetrische Analyse diskutiert und danach das Reaktionsprodukt betrachtet.

Turbidimetrie

Die Dispersionsrelationen der Brechungsindices für die turbidimetrische Auswertung wurden für die verschiedenen MMA-CO₂-Mischungen und den jeweiligen gequollenen PMMA-Partikeln aus den experimentell ermittelten Brechungsindices in Abschnitt III.3 und aus den ermittelten Dispersionsrelationen in Abschnitt V.3.3.1 bestimmt. Auch hier wurden die Werte mit den Inkubationszeiten korrigiert, um einen Vergleich der Daten zu ermöglichen. Diese wurden aus der Auftragung von m_p gegen die Reaktionsdauer ermittelt.

Die Turbiditätsquotienten nach Gl. 5.10 durchliefen bei der Monomerkonzentration $c_{\text{MMA}} = 0,6\text{mol/l}$ als Funktion der Teilchengrößen bei $\sigma_\tau \approx 290\text{nm}$ wie die Streuquerschnittsquotienten in Abb. 5.2 auf S.35 ein Maximum. Für eine Gaussverteilung mit einer Standardabweichung $\sigma_s = 10\%$ (PD = 1,08) wurde eine genauere Anpassung der berechneten

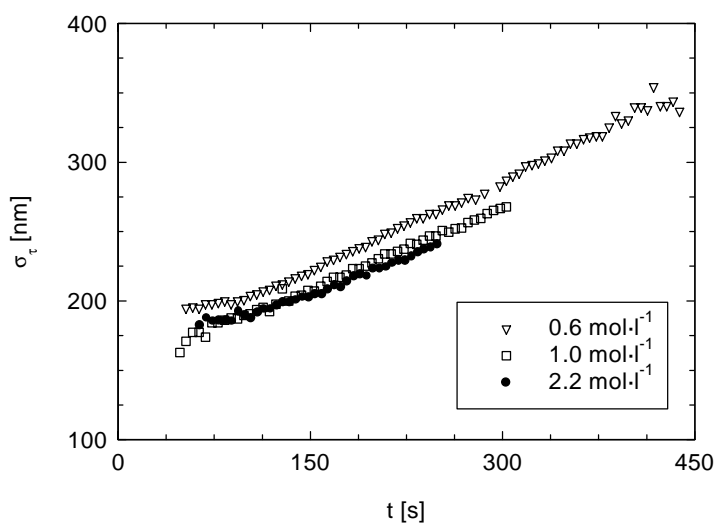


Abb. 5.27 Trübungsmittel des Teilchendurchmessers für unterschiedliche MMA-Konzentrationen aufgetragen gegen die Zeit. Für $c_{\text{MMA}} = 0,6\text{mol/l}$ wurde bei der Auswertung für Teilchengrößenverteilung eine Gaussverteilung mit einer Standardabweichung von 10% verwendet. (s. Text). Die Daten wurden aus den Trübungen bei $\lambda = 551$ und 699nm bestimmt.

Streuquerschnittquotienten (Gl. 5.10) an dieses Maximum erhalten. Daher wurde anstelle der in Abschnitt V.3.3.1 experimentell ermittelten Teilchengrößenverteilung die Gaussverteilung benutzt.

Aus der Abbildung 5.27 ist zu erkennen, daß der zeitliche Anstieg der mittleren Teilchengröße durch die zunehmende Monomerkonzentration nicht beeinflusst wird. Die Zunahme der Teilchengröße ist für alle Konzentrationen nahezu linear mit der Reaktionsdauer.

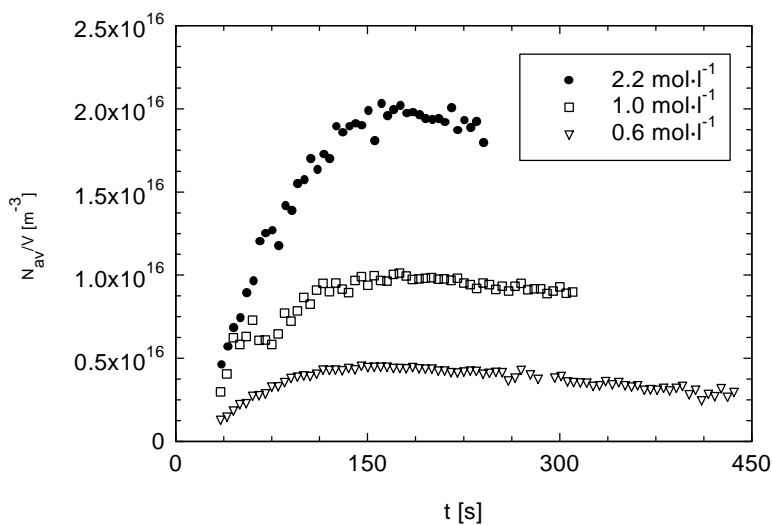


Abb. 5.28 Mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t für verschiedene MMA-Konzentrationen. Für $c_{MMA} = 0,6\text{mol/l}$ wurde bei der Auswertung für Teilchengrößenverteilung eine Gaussverteilung mit einer Standardabweichung von 10% verwendet (s. Text). Die Werte wurden aus den mittleren Teilchendurchmessern und den Trübungswerten für $\lambda = 650\text{nm}$ ermittelt.

Im Gegensatz dazu wird die mittlere Teilchenzahldichte durch die Monomerkonzentration stark beeinflusst, sie steigt durch die zunehmende Monomerkonzentration (Abb. 5.28) stärker. Der zeitliche Verlauf bleibt für alle Monomerkonzentrationen nahezu gleich, nach $t \approx 150\text{s}$ erreichen die Werte jeweils das Maximum. Aus der Auftragung der Masse der gebildeten Polymerteilchen gegen die Reaktionsdauer wurden die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten R_p für die verschiedenen Monomerkonzentrationen bestimmt (s. Anhang D). Die Auftragung gegen die Monomerkonzentration in Abb. 5.29 zeigt eine lineare Zunahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration.

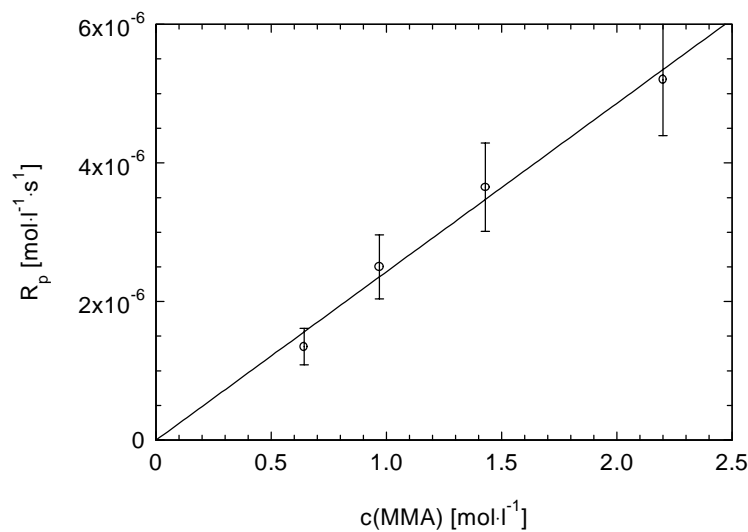


Abb. 5.29 Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p für verschiedene Monomerkonzentrationen aufgetragen gegen die Monomerkonzentration $c(MMA)$. durchgezogene Linie: lineare Regression.

Trägt man die mittlere Teilchengröße für verschiedene Monomerkonzentration wie in Abschnitt V.3.5 gegen $t \cdot k_{br} / (N_{av} / V)_{krit}$ auf, so fallen die Kurven für die untersuchten Monomerkonzentrationen zusammen (s. Abb. 5.30). Es ist zu erkennen, daß auch das Wachstum der Teilchen ausschließlich von der entstehenden Menge an Polymer pro Teilchen bestimmt wird hier (vgl. S. 59).

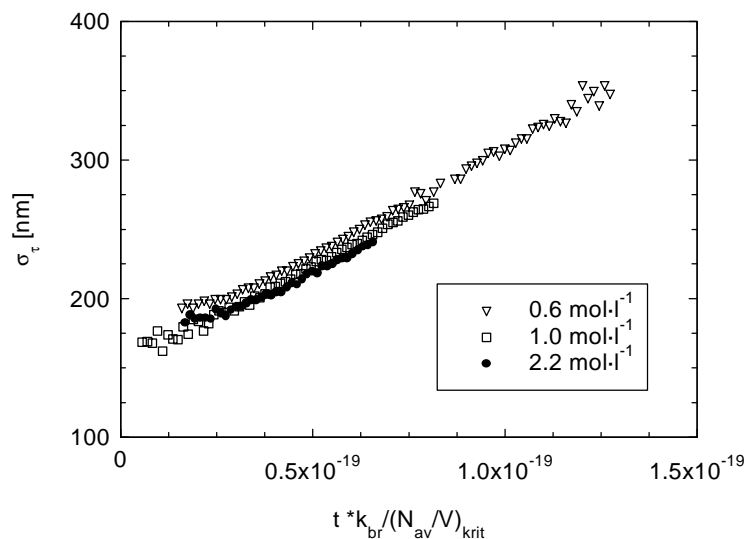


Abb. 5.30 Teilchengröße aufgetragen gegen die normierte Reaktionsdauer (Produkt aus der Reaktionsdauer, der jeweiligen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstante und dem Kehrwert des Maximums der Teilchenzahldichte) für verschiedene Monomerkonzentrationen.

In der Abbildung 5.31 ist die mittlere Teilchenzahldichte gegen die normierte Reaktionsdauer aufgetragen. Die Teilchenbildungsgeschwindigkeit ist zu Beginn gleich groß. Erst wenn die

Bildung neuer Teilchen zurückgeht, weichen die Kurven von einander ab. Dies bedeutet, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Teilchen im Bereich des Anstiegs für unterschiedliche Monomerkonzentrationen proportional zur Masse des entstehenden Polymers ist.

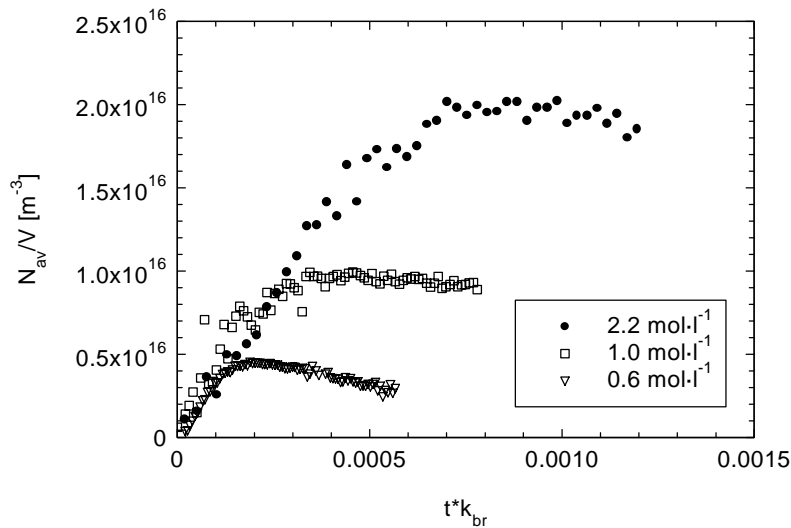


Abb. 5.31 Masterplot der Teilchenzahldichte aufgetragen gegen das Produkt aus Reaktionsdauer und der zugehörigen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Monomerkonzentrationen.

In Abbildung 5.32 ist zu erkennen, daß bei den verschiedenen Monomerkonzentrationen die Oberfläche der Teilchen bis zum Erreichen der maximalen Teilchenzahldichte in Abb. 5.31 proportional zur Masse des entstehenden Polymers zunimmt

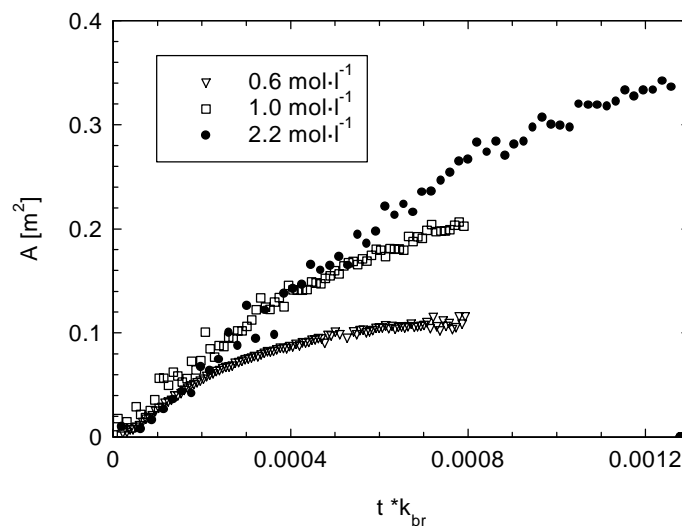


Abb. 5.32 Auftragung der Teilchenoberfläche aller Teilchen gegen die normierte Reaktionsdauer für verschiedene Monomerkonzentrationen.

Die Oberfläche aller Teilchen ändert sich mit einer geringeren Geschwindigkeit, wenn nach Erreichen der maximalen Teilchenzahldichte (s. Abb. 5.31) nur noch die Teilchen wachsen.

Produkt

Alle Reaktionen wurden bis auf SF156 nach ca. 12h beendet. Nur die Produkte von SF 156 und SF141 ($c_{MMA} = 0,6$ und 1mol/l) lagen nach dem Ende der Reaktion als feines, weißes Pulver vor. Bei höheren Monomerkonzentrationen wurden feste Niederschläge an der Autoklavenwand gebildet. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.33 für SF142 und SF144 wurden von diesen Niederschlägen gemacht: Deutlich ist zu erkennen, daß diese aus koagulierten Teilchen bestehen. Die Abb. 5.33c) und 5.33d) zeigen, daß in diesem Fall multimodale Teilchengrößenverteilungen vorliegen. Im Gegensatz dazu blieb die Reaktion bei kleinen Monomerkonzentrationen ($0,3\text{mol/l}$) bei kleinen Umsätzen stehen, es wurden keine Teilchen gebildet. Für die MMA-Konzentrationen von $0,3$, $0,6$, $1,4$ und $2,2\text{mol/l}$ wurde daher von dem Produkt keine Teilchengrößenauswertung durchgeführt.

Tab. 5.3 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO_2 . Die Reaktion wurde bei verschiedenen Monomerkonzentrationen durchgeführt. Die Teilchengröße konnte aufgrund der Koagulation der Teilchen von SF144, SF140 und SF163 nicht bestimmt werden.

	[M]	m_p	M_n	
	[mol/l]	[g]	[g/mol]	M_w/M_n
SF144	0,35	<1	9900	3,2
SF141	0,68	6,9	40600	2,8
SF156	0,95	3,57	209800	2,9
SF140	1,5	13,0	213400	2,9
SF163	2,2	22	762000	2,7

Anhand der REM-Aufnahmen ist erkennbar, daß die Teilchengröße mit zunehmender Monomerkonzentration zunimmt. Diese Zunahme wurde bei der Dispersionspolymerisation in mehreren Arbeiten beobachtet (z.B. Barrett 1975, Croucher und Winnek 1990), allerdings kann aufgrund der Koagulation bei sehr niedrigen bzw. hohen MMA-Konzentrationen keine allgemeine Aussage für das hier vorliegende System getroffen werden.

Reines Kohlendioxid ist für PDMS ein schlechtes Lösungsmittel, MMA wirkt in CO_2 als Cosolvents (Yates et al. 1998a). Mit sinkender Methylmethacrylatkonzentration wird die Mischung zu einem zunehmend schlechteren Lösungsmittel für das Polydimethylsiloxan, die

Teilchen werden nicht mehr ausreichend stabilisiert. Bei einer Monomerkonzentration von 0,3mol/l findet aus diesem Grund eine Fällungspolymerisation statt, die bei kleinen Umsätzen stehen bleibt. Bei höheren Konzentrationen sinkt der MMA-Gehalt im Verlauf der Reaktion

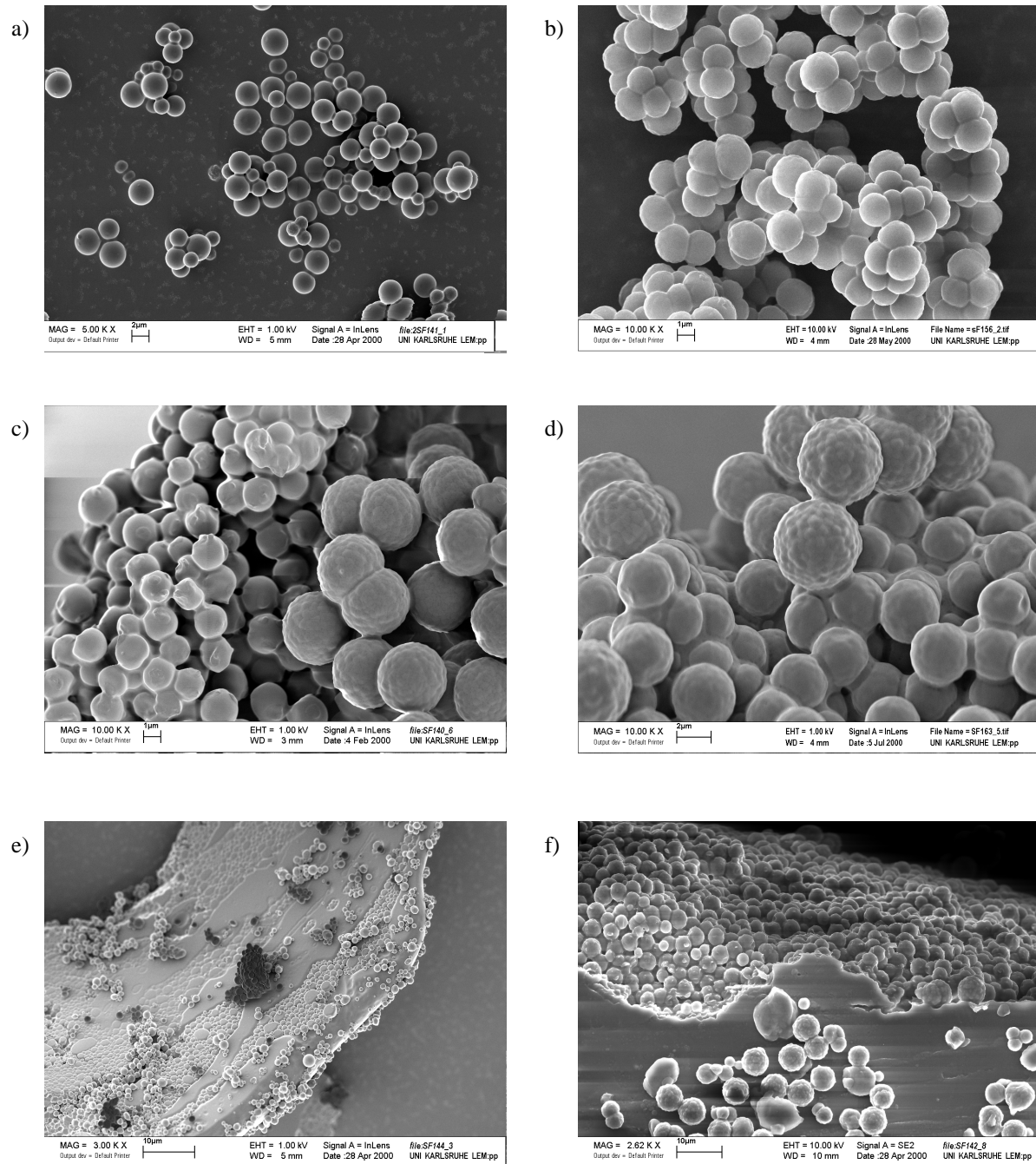


Abb. 5.33 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die bei unterschiedlichen Monomereinwaagen bei 330 bar und 60°C gewonnen wurden. **a)** SF141 0,65mol/l, **b)** SF156 0,95mol/l, **c)** SF140 1,45mol/l, **d)** SF163 2,2mol/l, **e)** SF144 0,3mol/l: **f)** SF142 1,7mol/l: SF141 wurde mit 5.000-facher, SF142 und 144 mit ca. 3.000-facher und alle anderen Proben wurden mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Aufnahmen **a)** bis **d)** wurden turbidimetrisch ausgewertet. Die Aufnahmen **e)** und **f)** zeigen den Niederschlag (Koagulat) auf der Reaktorwand.

ebenfalls, es entstehen Agglomerate. Bis auf die beiden Ausnahmen bei $c_{MMA} = 0,65$ und $0,95 \text{ mol/l}$ entstehen Niederschläge an der Reaktorwand. Die Ursache, warum bei $c_{MMA} = 0,65$ und $0,95 \text{ mol/l}$ eine stabile Dispersion entstehen, ist nicht bekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Das Molekulargewicht (Tab. 5.3) nimmt bei der Dispersionspolymerisation von MMA mit wachsender Monomerkonzentration und gleichbleibender Initiatorkonzentration zu. Da durch eine höheren Monomerkonzentration der Umsatz pro Polymerradikal anwächst, steigt das Molekulargewicht des Polymers.

V.3.7 Einfluß der Temperatur

Bei diesen Experimenten wurde jeweils nur die Reaktionstemperatur geändert. Alle anderen Reaktionsparameter ($P = 330 \pm 5 \text{ bar}$, 10g MMA, 50mg AIBN und 0,65g PDMS-MA) wurden konstant gehalten. Für die Temperaturmessung im Autoklaven wurde aufgrund der höheren Genauigkeit ein PT100-Thermomeßfühler eingesetzt ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Auch hier wird zunächst die turbidimetrische Analyse und im Anschluß das mittels REM und GPC charakterisierte Produkt diskutiert.

Turbidimetrie

Die Brechungsindices der verschiedenen MMA-CO₂-Mischungen und gequollenen Partikel wurden für die Auswertung der Polymerisationsexperimente bei 55°C, 65°C und 70°C, wie in Abschnitt IV.4.1 auf S.23 erläutert, mittels der Lorenz-Lorentz-Mischungsregel (Gl. 4.16) berechnet. Als Dispersion wurden die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices in Abschnitt V.3.3.1 eingesetzt. Von allen Kurven wurden die aus der Auftragung m_p gegen die Reaktionsdauer ermittelten Inkubationszeiten, nach denen die Reaktion einsetzte, abgezogen, um einen Vergleich der Daten zu ermöglichen. Bei der Untersuchung der Polymerisation zeigte sich ein deutlicher Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Wachstum der Teilchen. Der zeitliche Anstieg von σ_τ nahm mit der Temperatur stark zu (Abb. 5.34).

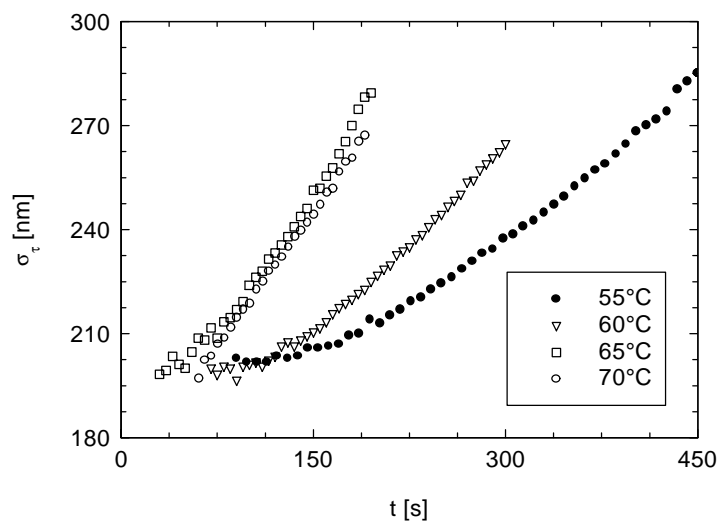


Abb. 5.34 Mittlerer Teilchendurchmesser für verschiedene Temperaturen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer.

Bei der Dispersionspolymerisation bei 55°C setzte die Reaktion vier Minuten nach der Zugabe des Initiators ein. Die mittlere Teilchengröße nahm bei diesem Experiment erst im späteren Verlauf der Reaktion linear mit der Zeit zu (Abb. 5.34). Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten wurde nicht gefunden.

Wie in Abbildung 5.35 zu erkennen ist, nimmt die Teilchenbildungsgeschwindigkeit im Bereich des Anstiegs ebenfalls mit zunehmender Temperatur zu. Die mittlere Teilchenzahldichte erreichten mit zunehmender Temperatur ein höheren Wert im Maximum der Kurve (Ausnahme: 65°C).

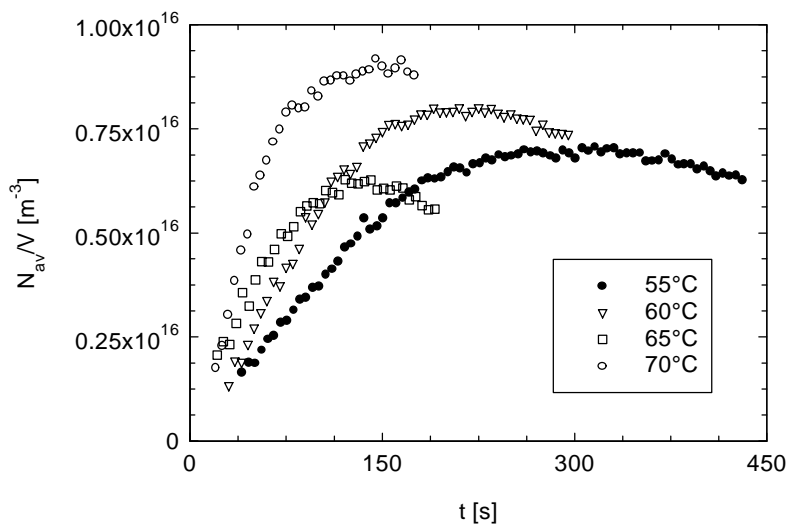


Abb. 5.35 Mittlere Teilchenzahldichte als Funktion der Reaktionsdauer t für verschiedene Temperaturen. Die Werte wurden aus den mittleren Teilchendurchmesser und der Trübung bei 650 nm ermittelt.

In Abbildung 5.36 sind die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_{br} , die aus der Masse aller gebildeten Teilchen als Funktion der Reaktionsdauer ermittelt wurden (s. Anhang D), als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Bruttoaktivierungsenergie E_A wurde mit 72kJ/mol bestimmt. Die Bruttoaktivierungsenergie einer radikalischen Polymerisation, bei der der Kettenabbruch durch gegenseitige Rekombination zweier Polymerradikale erfolgt, setzt sich aus der Aktivierungsenergie für die Initiierung E_i , Wachstum E_p und Terminierung E_t zusammen (Lechner et al. 1993):

$$E_A = E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t \quad 5.13$$

Für den Zerfall von AIBN wird in der Literatur eine Aktivierungsenergie von 134kJ/mol und

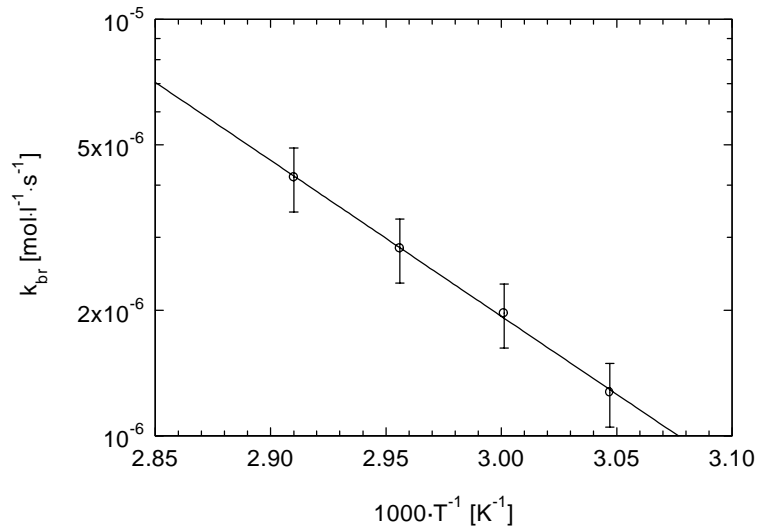


Abb. 5.36 Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken Temperatur bei einem Druck von 330bar. Die Werte von k_{br} sind in einer logarithmierten Skala aufgetragen.

für die Terminierung eine Aktivierungsenergie von 4 KJ/mol angegeben (Brandrup Immergut 1989). Aus dem experimentell erhaltenen Wert der Bruttoaktivierungsenergie von 72kJ/mol berechnet sich so eine Aktivierungsenergie für das Kettenwachstum E_p von 7kJ/mol. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Literaturwertes für die Bulkpolymerisation von MMA von $E_p = 22kJ/mol$ (Beuermann et al. 1997).

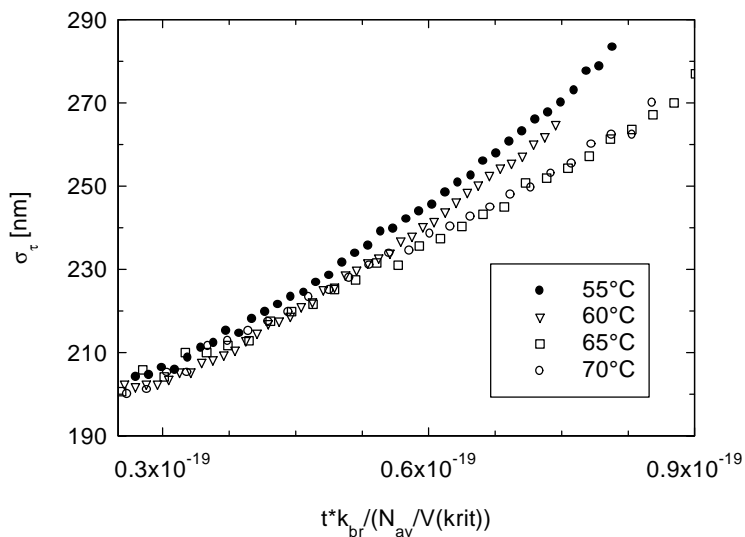


Abb. 5.37 Die Teilchengröße als Funktion der normierten Reaktionsdauer (Produkt aus Reaktionsdauer und der jeweiligen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstante und dem jeweiligen reziproken Maximum der Teilchenzahldichte) für verschiedene Temperaturen.

Trägt man die mittlere Teilchengröße für die untersuchten Temperaturen gegen die normierte Reaktionsdauer auf, so fallen auch hier wie bei der Variation der Initiator- und der Monomerkonzentration die Kurven zusammen (Abb. 5.37).

Bei Auftragung der mittleren Teilchenzahldichte (Abb. 5.38) gegen die normierte Reaktionsdauer kann man erkennen, daß im Bereich des Anstiegs für unterschiedliche Temperaturen die Kurven zusammenfallen. Wenn die Bildungsgeschwindigkeit neuer Teilchen zurückgeht, treten Abweichungen auf (Abb. 5.38).

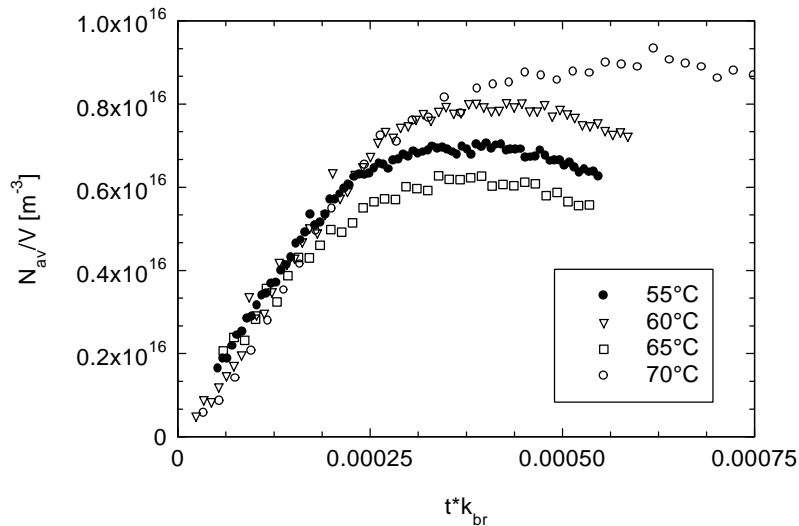


Abb.5.38 Die mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die mit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten normierten Reaktionsdauer für verschiedene Temperaturen.

Trägt man die Teilchenoberfläche aller Teilchen A gegen die mit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten normierten Reaktionsdauer auf (Abb. 5.39), so fallen die Kurven für alle Temperaturen im Bereich wachsender Teilchenzahldichten in Abb. 5.38 zusammen.

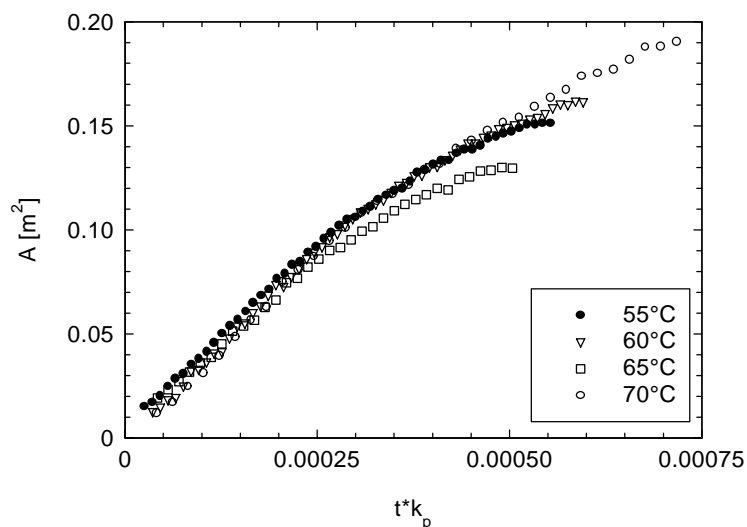


Abb. 5.39 Auftragung der Teilchenoberfläche aller Teilchen gegen des Produktes aus der Reaktionsdauer und der jeweiligen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstante für verschiedene Temperaturen.

Produkt

Alle Reaktionen wurden nach 6 Stunden beendet, in der Tabelle 5.4 sind die Eigenschaften der Produkte zusammengefaßt. Bei den Polymerisationen, die bei 55 und 80°C durchgeführt wurden, bildet sich ein fester Niederschlag an den Autoklavenwänden, es entstanden koagulierte Teilchen, wie anhand der REM-Aufnahmen in Abb. 5.40 zu erkennen ist. Die Polymerisationsprodukte bei den anderen Temperaturen ($T = 60, 65$ und 70°C) lagen als feines, weißes Pulver vor. Das Produkt von SF 166 wurde beim Überführen in den Separator verunreinigt und nicht mittels REM ausgewertet.

Bei der Dispersionspolymerisation nimmt die Teilchengröße und das Molekulargewicht des Produktes mit steigender Temperatur ab, während die Teilchenzahldichte zunimmt.

Tab. 5.4 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO_2 . Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. * Probe SF 167 lag koaguliert vor.

	T	m_p	σ_n	σ_w	PD	N_{av}/V	M_n	
	[°C]	[g]	[nm]	[nm]	= σ_w/σ_N	[m ⁻³]	[g/mol]	M_w/M_n
SF167	55	5,2	1400*	-	-	-	396400	2,2
SF166	60	6,9	-	-	-	-	209800	2,9
SF164	65	9,1	2730	2920	1,07	$0,6 \cdot 10^{16}$	211100	2,4
SF161	70	8,6	2000	2130	1,07	$1,3 \cdot 10^{16}$	143000	2,3
SF162	80	8,6	1400	1570	1,13	$3,2 \cdot 10^{16}$	47500	2,6

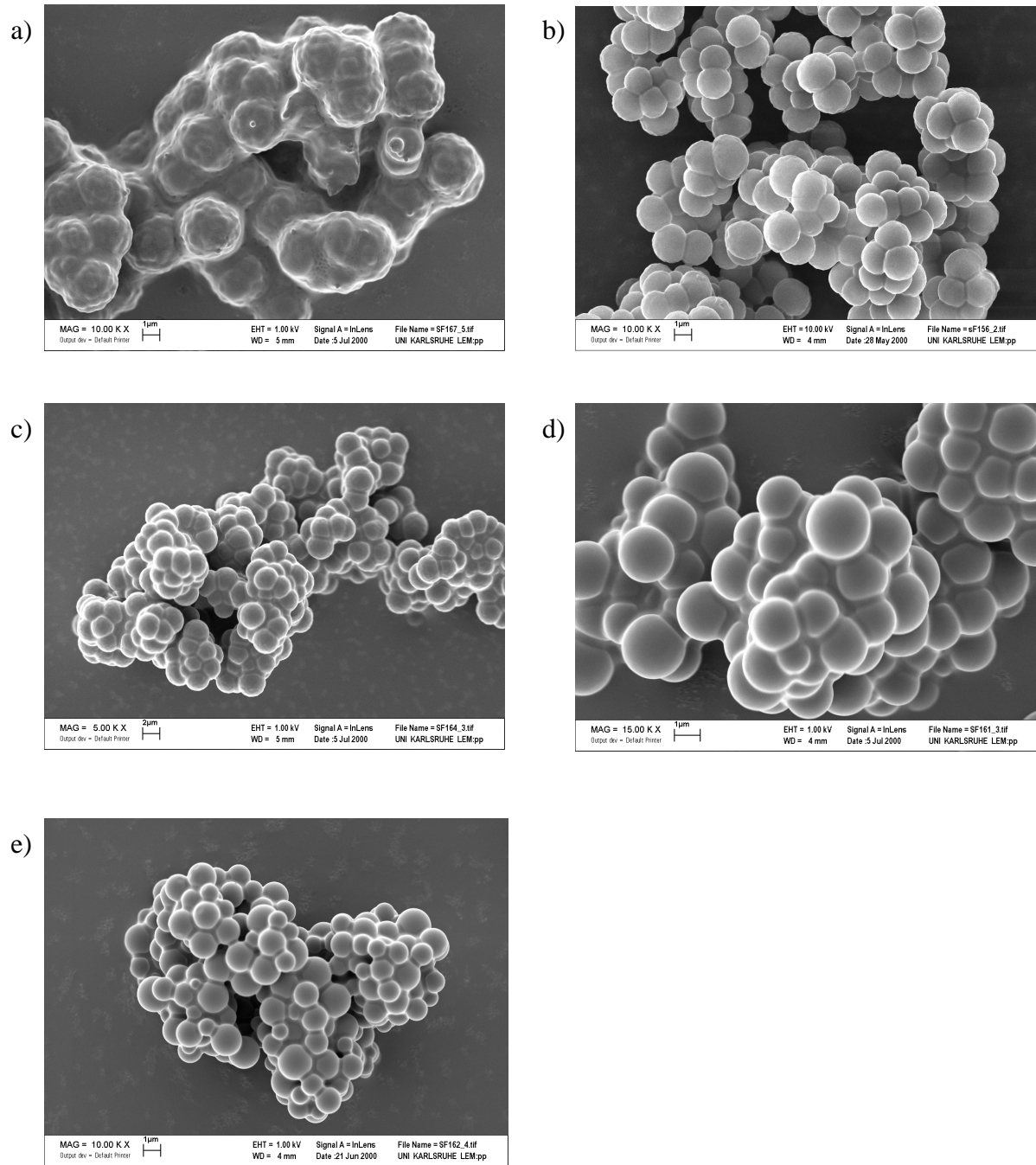


Abb. 5.40 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden. Anstatt von SF166 ist eine Aufnahme von SF156 abgebildet, die unter gleichen Bedingungen nach 4h Reaktionsdauer gewonnen wurden. **a)** SF167 55°C, **b)** SF156 60°C, **c)** SF164 65°C, **d)** SF161 70°C, **e)** SF162 80°C: SF167, SF162 und SF156 wurde mit 10.000-facher, SF164 mit 5.000-facher, SF161 mit 15.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

V.3.8 Einfluß der Stabilisatorkonzentration

Bei der Variation der Stabilisatorkonzentration sollte der Einfluß des Stabilisators auf die Dispersionspolymerisation untersucht werden. Es zeigte sich, daß bei Stabilisatorkonzentrationen kleiner als 4Gew.% (bezogen auf die Monomereinwaage) keine ausreichende Stabilisierung der erhaltenen Teilchen möglich war. Es bildeten sich sehr früh Agglomerate. Zunächst wird auch hier die turbidimetrische Analyse und anschließend das mittels REM und GPC charakterisierte Produkt diskutiert.

Turbidimetrie

Wie in Abbildung 5.41 zu erkennen ist, nimmt die mittlere Teilchengröße mit zunehmender Stabilisatormenge langsamer zu, während die mittlere Teilchenzahldichte in Abbildung 5.42 höhere Endwerte erreicht und die Phase, in der neue Teilchen gebildet werden, verlängert wird. Durch die steigende Menge an Stabilisator kann eine größere Oberfläche mit Stabilisator ausreichend belegt werden. Daher können kleinere Teilchen und größeren Teilchenzahldichten mit einer größeren Oberfläche gebildet werden.

Die mittlere Teilchengröße steigt nahezu linear mit der Reaktionszeit an. Eine Ausnahme bildet die Polymerisation mit 11,9Gew.% Polydimethylsiloxan-Makromonomer, hier bleibt σ_t bis etwa 200s nahezu konstant.

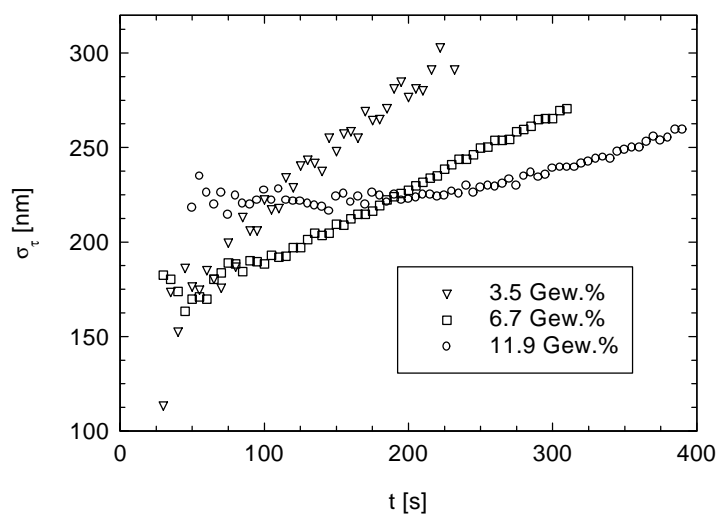


Abb. 5.41 Trübungsmittel des Teilchendurchmessers aufgetragen gegen die Zeit für unterschiedliche Stabilisatormengen. Die Daten wurden aus den Trübungen bei $\lambda = 551$ und 699 nm bestimmt.

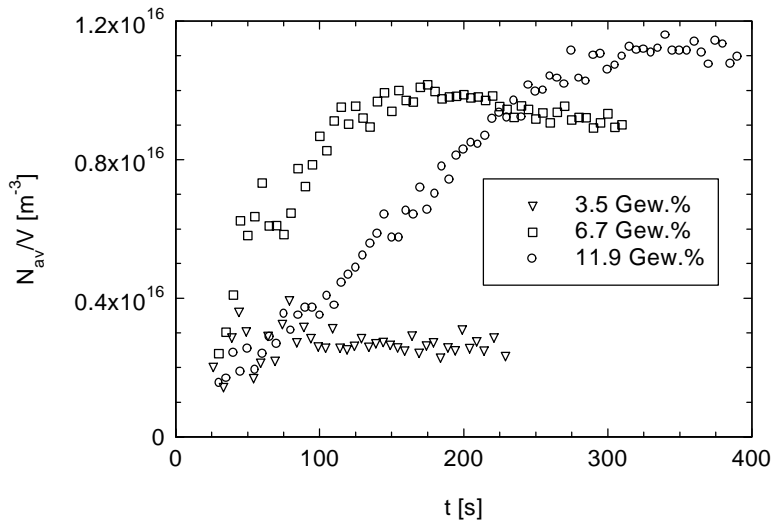


Abb. 5.42 Mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t für verschiedene Stabilisatormengen.

Die Massezunahme m_p der gebildeten Teilchen weist für verschiedene Stabilisatormengen Schwankungen von $\pm 50\%$ auf (Abb. 5.43). Die Ursache hierfür ist unbekannt.

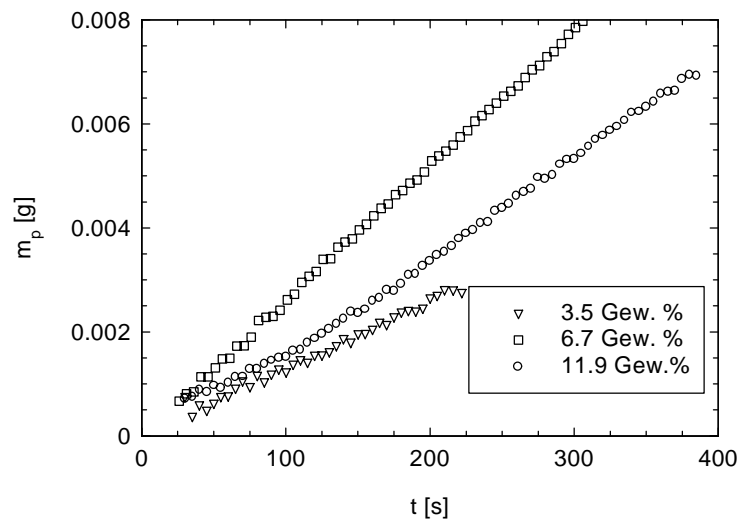


Abb. 5.43 Polymermasse m_p für verschiedene Stabilisatorkonzentrationen aufgetragen die Reaktionsdauer.

In Abbildung 5.44 ist zu erkennen, daß die Polymerisation bei 11,9Gew.% Stabilisator (bezogen auf die Monomereinwaage) bei einer Auftragung von σ_τ gegen die normierte Reaktionszeit bei kleinen Werten der normierten Reaktionsdauer Abweichungen aufweist.

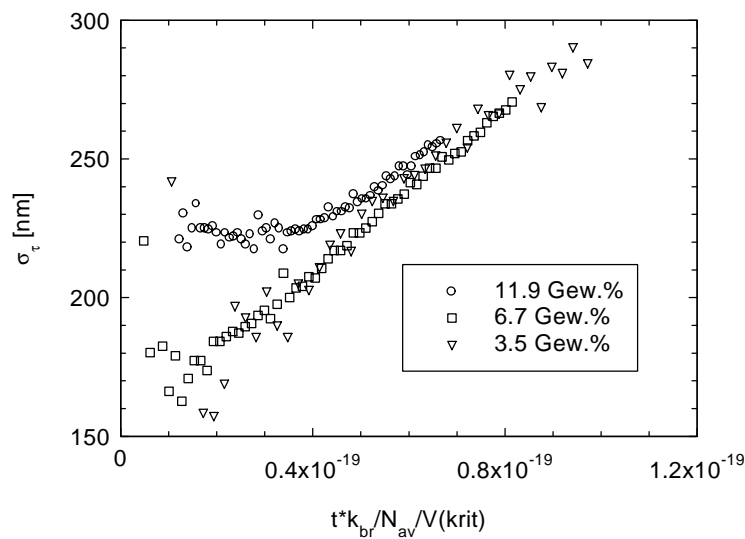


Abb. 5.44 Mittlerer Teilchendurchmesser als Funktion der mit $k_{br}/N_{av}/V(krit)$ normierten Reaktionsdauer für verschiedene Stabilisatorkonzentrationen.

Trägt man die mittlere Teilchenzahldichte gegen die mit k_{br} normierte Reaktionsdauer auf, zeigen sich zwischen den Kurven große Abweichungen (Abb. 5.45).

Zusammenfassend zeigt sich bei der Variation der Stabilisatorkonzentration bei der Auftragung von σ_{τ} und N_{av}/V -Werte gegen die normierte Reaktionsdauer größere Abweichungen. Bei der Variation der anderen Reaktionsparameter (Monomerkonzentration, Initiatorkonzentration und Temperatur) wurden hingegen ein Zusammenfallen der Werte für die verschiedenen Polymerisationen gefunden. Die Ursache dieser Abweichungen bedarf weiter Untersuchungen.

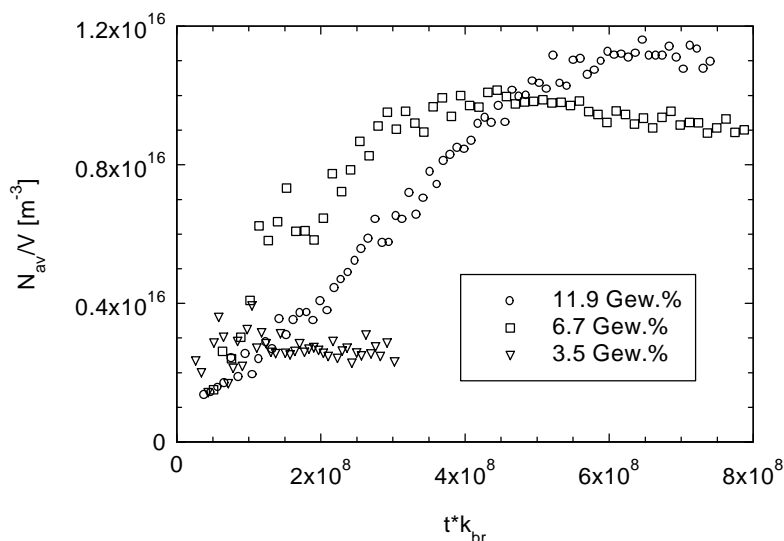


Abb. 5.45 Mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen das Produkt aus Reaktionsdauer und k_{br} für verschiedene Stabilisatorkonzentrationen (bezogen auf die MMA-Einwaage).

Produkt

In Tabelle 5.5 sind die untersuchten Eigenschaften der Produkte aufgeführt. Bei PDMS-MA-Konzentrationen $\leq 3,5$ Gew.% wurden ausschließlich agglomerierte Teilchen als Produkt erhalten. Die himbeerförmige Oberfläche deutet auf angelagerte Teilchen hin, die durch eine sekundäre Teilchenbildung entstanden sind (Abb. 5.46)

Tab. 5.5 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO₂, die Reaktion wurde bei verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen durchgeführt. * Probe SF 156 wurde nach 4h Reaktionsdauer erhalten. Die Probe SF150, SF 152, SF153 lagen als Koagulat vor.

	c_{PDMS} [Gew.%]	m_p [g]	σ_n [nm]	σ_w [nm]	PD = σ_w/σ_n	M_n [g/mol]	M_w/M_n
SF149	11,9	9,6	2300	2100	1,08	308000	2,8
SF156	6,6	3,6*	2030*	2140*	1,06	209800	2,9
SF150	3,5	9,8	~4000	-	-	266000	2,5
SF152	1,8	9,7	~7000	-	-	242000	2,6
SF153	0,9	9,1	~10000	-	-	194000	3,0

Die Teilchengröße nimmt mit fallender Stabilisatorkonzentration wie schon bei der turbidimetrischen Untersuchung der Polymerisationsreaktionen deutlich zu. Die Zunahme des Molekulargewichtes mit steigender PDMS-MA-Konzentration bedarf weiterer Untersuchungen.

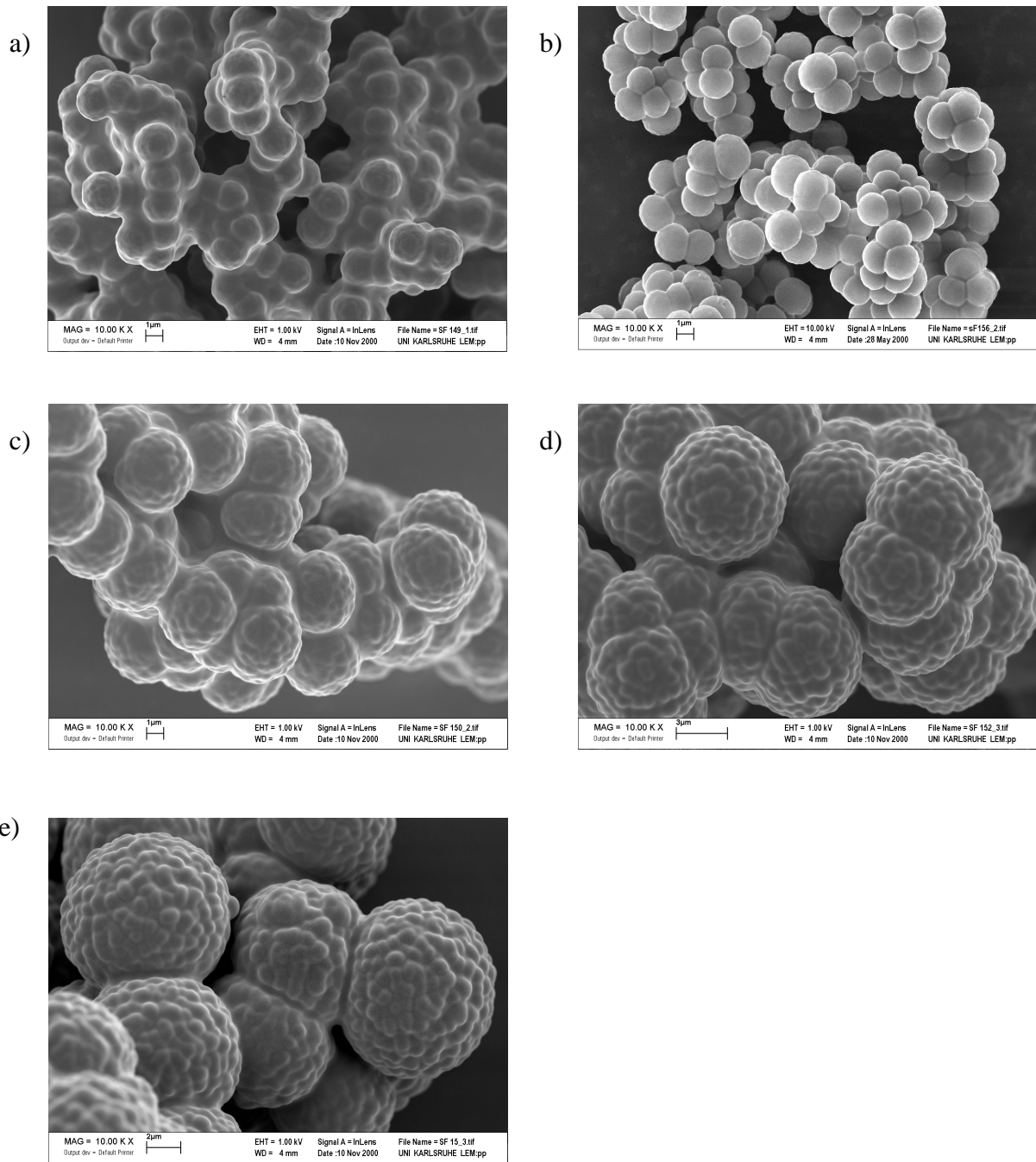


Abb. 5.46 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die bei unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen bei 330 bar und 60°C hergestellt wurden. **a)** SF149 11,9Gew.%, **b)** SF156 6,5Gew.%, **c)** SF150 3,5Gew.%, **d)** SF152 1,8Gew.%, **e)** SF153 0,9Gew.%: alle Proben wurden mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

V.3.9 Einfluß des Druckes

Durch die Variation des Druckes können die Lösungseigenschaften des überkritischen Kohlendioxids einfach verändert werden, ohne z.B. ein Cosolvents zusetzen zu müssen. Bei den Experimenten blieben alle anderen Reaktionsparameter konstant.

Es zeigte sich, daß bereits bei Drücken unter 260bar die Teilchen bei der Polymerisation nicht mehr ausreichend stabilisiert wurden und es zu einer Agglomeration der Teilchen kam. Als Produkt wurde ein weißes Pulver erhalten, das aus Agglomeraten bestand (Abb. 5.48). Bei der Polymerisation an der Löslichkeitsgrenze des PDMS-MA in der CO₂-MMA-Mischung bei 165bar und 60°C wurde als Produkt festes Polymer erhalten.

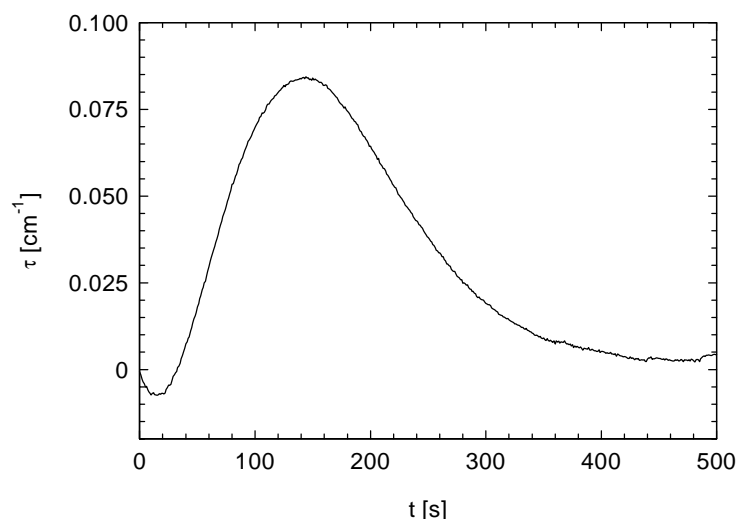


Abb. 5.47 Turbidität τ aufgetragen gegen die Reaktionsdauer. Polymerisiert wurde bei 175 bar und 60 °C.

In der Abbildung 5.47 ist die Turbidität einer Polymerisationsreaktion bei 175bar abgebildet: Bereits nach kurzer Zeit geht die Turbidität wieder zurück, da die entstandenen Teilchen agglomerieren und sich an der Autoklavenwand und Sichtfenster absetzen. Die turbidimetrischen Messungen bei 256bar, 204bar und 175bar waren aufgrund von Niederschlägen an den Saphirfenstern und der Agglomeration der Teilchen nicht auswertbar. Johnston et al. fanden bei der Untersuchung der Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat und Polydimethylsiloxan-Makromonomer in überkritischem CO₂ bei einer höheren Monomerkonzentration (1,68M) und Drücken unterhalb von 200bar ebenfalls eine Agglomeration in einer sehr frühen Phase der Reaktion (O'Neill 1998a)). Sie führten dies auf die schlechtere Stabilisierung der Teilchen, bedingt durch eine schlechtere Solvatisierung des Polydimethylsiloxansegments an der Oberfläche der Teilchen, zurück.

Mit sinkendem Druck und damit sinkender CO₂-Dichte wird die Mischung zu einem zunehmend schlechteren Lösungsmittel für das Polydimethylsiloxan. Kohlendioxid ist für PDMS ein mäßiges Lösungsmittel. Die Theta-Bedingung wurde durch Neutronenstreuexperimente bestimmt und liegt bei 560 bar und 55°C (Melnichenko et al. 1999). Der kritische Flokkulationspunkt, bei dem eine sterisch stabilisierte Dispersion thermodynamisch instabil wird, ist nach Napper bei vergleichbaren Bedingungen erreicht, wie sie für den Theta-Bedingung des Polymers in Lösung angetroffen werden (Napper 1983). In reinem CO₂ sind daher Dispersionen, die durch Polydimethylsiloxan sterisch stabilisiert werden, oberhalb von 560 bar und 55°C thermodynamisch stabil und flocken unterhalb dieser Bedingungen aus.

Bei niedrigeren Drücken ($P \leq 256\text{bar}$) kommt es daher aufgrund der schlechten Solvatisierung des Polydimethylsiloxans, das die Partikel nicht ausreichend stabilisiert, zu einer Fällungspolymerisation. Es entstehen große Agglomerate. Wenn der Durchmesser der Agglomerate im Vergleich zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes groß ist, tritt an den Partikeln keine wellenlängenabhängige Streuung auf (Kerker 1969). Eine Bestimmung der Partikelgröße ist daher nach der turbidimetrischen Methode für den hier angewandten Wellenlängenbereich nicht mehr möglich.

Bei Polymerisationen bei 165, 175, 204 und 256bar wurden deutlich höhere Molekulargewichte erhalten als bei 330bar (Tab. 5.6). Die Ursache hierfür ist unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Tab. 5.6 Dispersionspolymerisation von MMA in überkritischem CO₂ bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Eine Partikelgrößenbestimmung konnte aufgrund von Koagulation nicht durchgeführt werden. Die Ausbeuten lagen nach 12h Reaktionsdauer bei ~90%.

	P	M _n	M _w /M _n
	[bar]	[g/mol]	
SF145	256	360000	1,9
SF146	204	470000	2,2
SF147	165	333000	2,4
SF148	175	340000	3,4
SF156	330	210000	2,9

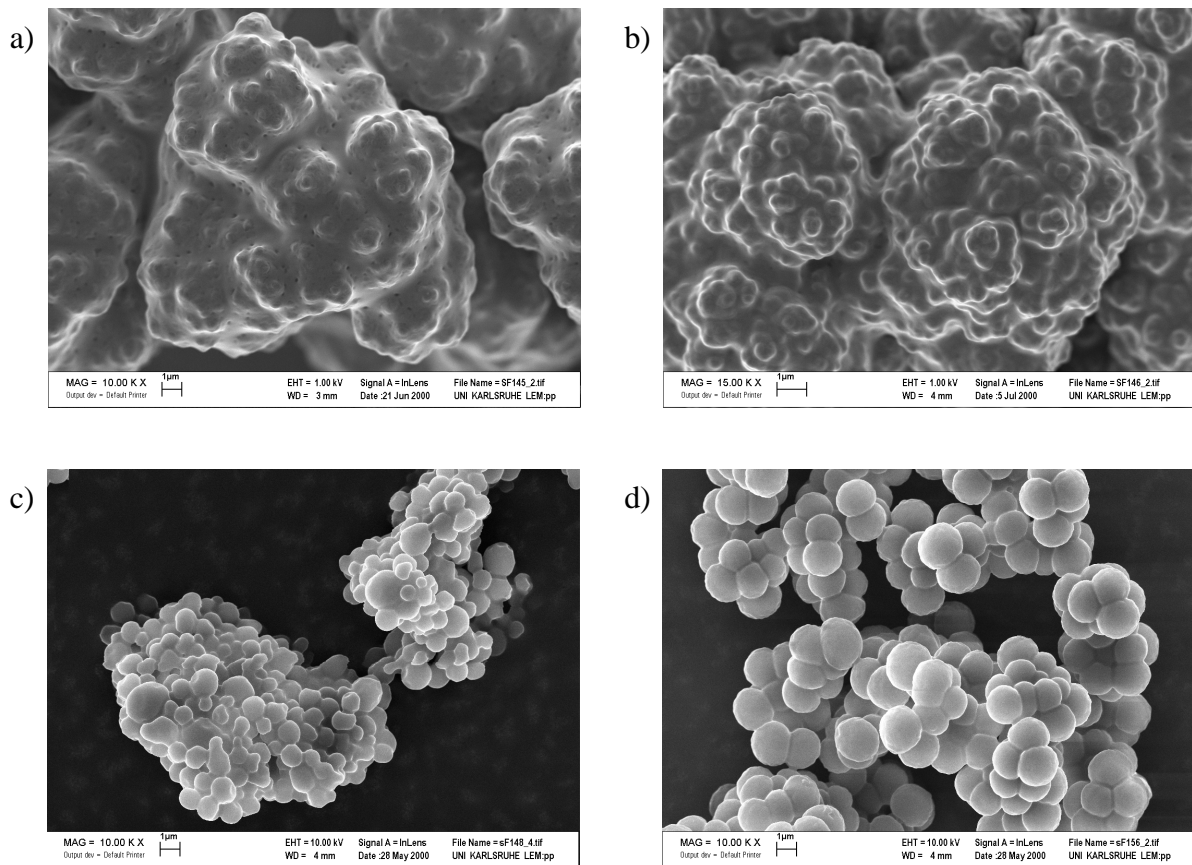


Abb. 5.48 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PMMA-Teilchen, die bei unterschiedlichen Drücken und 60°C hergestellt wurden. **a)** SF145 256bar, **b)** SF146 204bar, **c)** SF148 174bar, **d)** zum Vergleich SF156 330bar: Bis auf SF1465 wurden alle Proben mit 10.000-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Proben SF146 wurde mit 15.000facher Vergrößerung aufgenommen.

V.4 Diskussion der Dispersionspolymerisation

V.4.1 Teilchengröße und Teilchenzahldichte

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der Turbidimetrie die Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat in überkritischem CO₂ untersucht, wobei für die Abhängigkeit der Teilchengröße und Teilchenzahl von der Reaktionsdauer in der Teilchenbildungsphase jeweils der gleiche Verlauf (Abschnitt 5.3) gefunden wurde. Dieser Verlauf für die beiden Größen ist in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt. Bereits im frühesten Stadium nach dem Einsetzen der Reaktion entstehen große Teilchen von ca. 130 bis 180nm Durchmesser. Während der ersten Minuten der Reaktion nimmt der Teilchendurchmesser nahezu linear mit der Reaktionsdauer zu (Abb. 5.49a).

Man kann die Polymerisationsreaktion anhand der Auftragung der Teilchenzahldichte N_{av}/V gegen die Reaktionsdauer wie in Abbildung 5.49b) dargestellt in zwei Phasen einteilen: In der Phase I wächst die Teilchenzahldichte bis zu einem Zeitpunkt t_{krit} an. In der Phase II bleibt die Teilchenzahldichte nahezu konstant. Dagegen tritt im zeitlichen Verlauf der Teilchengröße an diesem Punkt keine Änderung ein. Die Dispersionspolymerisation des untersuchten Systems kann also, wie in der Literatur (Barett 1975) vorgeschlagen, vereinfacht in eine Phase I, in der die Teilchen gebildet werden, und eine Phase II, in der die gebildeten Teilchen wachsen, unterteilt werden (Abb. 5.49).

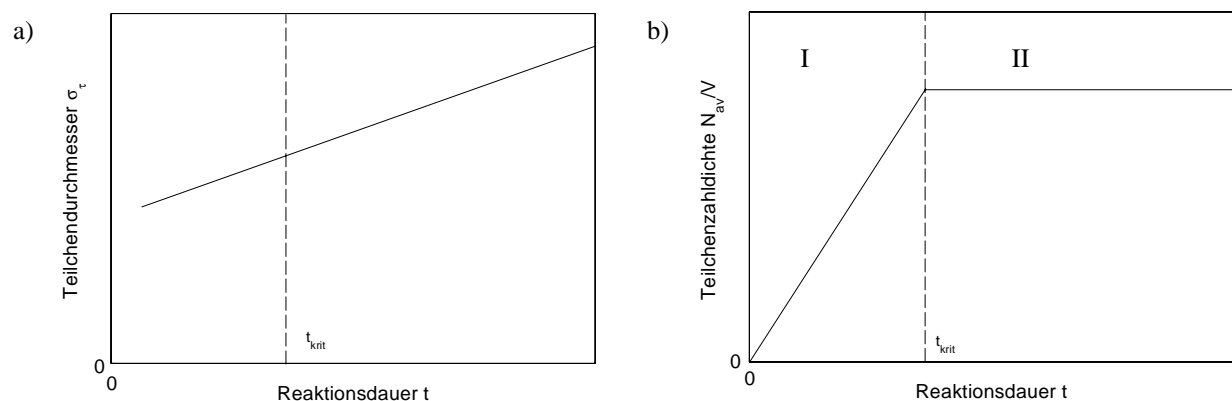


Abb. 5.49a) und b) Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Teilchendurchmessers und der Teilchenzahldichte als Funktion der Reaktionsdauer t .

Der lineare Anstieg der Teilchengröße mit der Reaktionszeit zeigt, daß die Teilchen kontinuierlich wachsen und daher kaum Agglomeration zwischen den stabilisierten Teilchen

stattfindet. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dieser Proben bestätigen, daß einzelne, nicht agglomerierte Teilchen entstehen. Die gleichzeitig bestimmte Teilchenzahldichte bleibt nach Abschluß der Teilchenbildung bis zum Ende der Reaktion nahezu konstant. Daraus wird geschlossen, daß die auch turbidimetrisch untersuchten Teilchen durch die grenzflächenaktive Komponente PDMS-MA ausreichend stabilisiert sind und im weiteren Reaktionsverlauf nicht agglomerieren. Durch Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung ist in der Literatur bekannt, daß neben großen Teilchen auch kleinere Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 10 – 30nm, die sogenannten Primärpartikeln, vorliegen (Shen et al. 1994, Lacroix-Desmazes und Guyot 1996). Eine Teilchengrößenbestimmung dieser kleinen Teilchen war durch das hier angewandte turbidimetrischen Meßverfahren nicht möglich: Aufgrund ihrer geringen Größe streuen diese Teilchen nicht wellenlängenabhängig (Rayleighstreuung). Darüber hinaus ist ihr Streubeitrag im Vergleich zu den größeren, stabilisierten Teilchen so klein, daß er mit der hier zur Verfügung stehenden Methode nicht bestimmt werden kann. So ist z.B. bei einer Wellenlänge von 600nm die Lichtstreuung an 20nm großen Primärpartikeln um 5 Größenordnungen kleiner wie für 200nm große Partikel.

V.4.2 Kinetik der Polymerisation

In den Abschnitten V.3.3 bis V.3.6 wurde durch die turbidimetrische Untersuchung gezeigt, daß die Masse der entstehenden Polymerteilchen linear mit der Reaktionsdauer zunimmt (Abb. 5.50).

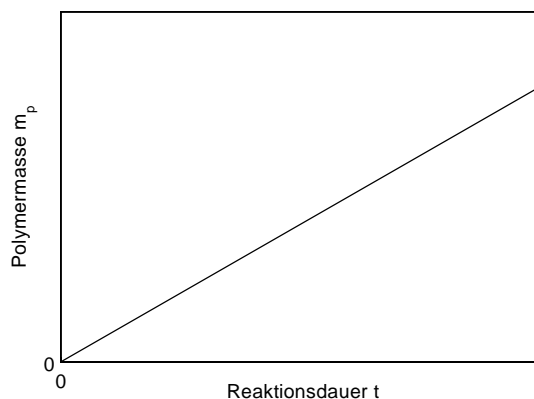


Abb. 5.50 Schematische Darstellung der Masse der gebildeten PMMA-Teilchen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t .

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Dispersionspolymerisation ist proportional zur Monomerkonzentration $[M]$ und zur Wurzel der Initiatorkonzentration $[AIBN]^{0,5}$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit wurde eine Bruttoaktivierungsenergie von $72 \pm 35 \text{ kJ/mol}$ bestimmt.

Als Ort der Polymerisation kommen grundsätzlich zum einen die homogene Phase und zum anderen das Innere der entstandenen Partikel in Frage. Dementsprechend sind zwei unterschiedliche Polymerisationskinetiken denkbar:

1. Die Polymerisation startet in der homogenen Phase und das gebildete Polymer wird ab einer bestimmten Kettenlänge unlöslich. Die entstehenden Teilchen wachsen durch Anlagerung von Polymermolekülen, die in der homogenen Phase gebildet werden. Daher sollte die gemessene Polymerisationsgeschwindigkeit mit der einer radikalischen Substanzpolymerisation vergleichbar sein.
2. Schon zu Beginn der Dispersionspolymerisation findet die Polymerisation in den Partikeln statt und die hier erhaltenen Daten sollten sich mit dem klassischen Modell der Emulsionspolymerisation erklären lassen. Deshalb kann in diesem Fall die Kinetik durch den Fall II der Smith-Ewart-Theorie beschrieben werden (Smith und Ewart 1948).

Beim Vorliegen einer radikalischen Substanzpolymerisation im stationären Zustand kann die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p in der folgenden Weise beschrieben werden (Lechner et al. 1992):

$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 5.14$$

Hier ist k_p die Wachstumskonstante, $[M]$ die Monomerkonzentration, f die Radikaleffizienz, k_d die Zerfallskonstante des Initiators, $[I]$ die Initiatorkonzentration und k_t die Terminierungskonstante der Radikale.

Um R_p zu ermitteln, wurde die Zerfallskonstante von AIBN in überkritischem CO_2 direkt von Beuermann bzw. DeSimone und Mitarbeitern übernommen: $k_d = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $f = 0,83$ (Beuermann 2000, Guan et al. 1993). Unveröffentlichte Ergebnisse von Beuermann und Mitarbeitern zeigen, daß bei Methylmethacrylat in überkritischem CO_2 die Terminierungskonstante k_t ($k_t \approx 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) um eine Größenordnung höher ist als bei der

Substanzpolymerisation (Beuermann 2000, Beuermann et al. 1999). Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p wurde für die gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls aus der Literatur entnommen (Beuermann et al. 1997, Beuermann et al. 1994). Die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p nimmt bei einer Lösungspolymerisation mit sinkender Monomerkonzentration ab. Sie sinkt im überkritischem CO₂ auf 60% des Wertes der Substanzpolymerisation (Beuermann et al. 1998). Mit diesen Werten und unter den gemachten Annahmen erhält man $R_p \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Man erkennt die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Wert ($R_p = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Bei einer kritischen Betrachtung dieser Zahlen muß man zudem die merklichen Fehler bei der Bestimmung von k_t und anderen Konstanten ($\pm 50\%$, Beuermann 2000) berücksichtigen.

Dies wird noch klarer, wenn man den Fall II der Smith-Ewart-Theorie betrachtet. Hierbei wird angenommen, daß die Austrittsgeschwindigkeit eines Radikals aus einem Teilchen im Vergleich zur Eintrittsgeschwindigkeit von Radikalen vernachlässigbar ist und die Termination eines Radikals in einem Teilchen erst nach Eintritt eines weiteren Radikals augenblicklich erfolgt. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wird gegeben durch (Smith und Ewart, 1948):

$$R_p = [M_p] \cdot k_p \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{N_{av}}{V} \quad 5.15$$

wobei $[M_p]$ die Monomerkonzentration im Partikel ist. Mit den experimentellen Teilchenzahldichten N_{av}/V und der Monomerkonzentration (bestimmt aus der Quellung der Teilchen durch MMA, siehe Abschnitt IV.4) ergibt sich ein Wert von R_p in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist um mehrere Größenordnungen kleiner als im Experiment beobachtet. Würde die Polymerisation in den Teilchen stattfinden, so müßte sich außerdem unter den gemachten Annahmen R_p in der Teilchenbildungsphase mit der Anzahl der Teilchen und damit mit der Reaktionsdauer ändern, was offenkundig nicht der Fall ist (Abb. 5.8). Die Diskussion der experimentellen Daten zeigt, daß das erste kinetische Modell der radikalischen Substanzpolymerisation auf S. 82 für die hier untersuchte Polymerisation zutrifft.

Diese Überlegungen werden auch durch die Untersuchung des Molekulargewichtes in Abschnitt V.3.3 bestätigt: Beim Stoppen der Reaktion nach 30 Minuten hat das Polymer ein

Molekulargewicht von $M_n = 40000\text{g/mol}$. Das Molekulargewicht kann für eine radikalische Substanzpolymerisation bei einer Termination der Polymerradikale durch Disproportionierung wie folgt beschrieben werden (Lechner et al. 1993):

$$M = n \cdot M_M = M_M \cdot \left(\frac{k_p^2}{2 \cdot f \cdot k_d \cdot k_t \cdot [I]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [M] \quad 5.16$$

wobei n die Zahl der Wiederholungseinheiten der Polymerkette und M_M das Monomermolekulargewicht ist. Mit den zuvor verwendeten Werten für die Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen erhält man ein Molekulargewicht von 33000g/mol . Das zu Beginn der Polymerisationsreaktion gebildete Polymer besitzt also ein Molekulargewicht, wie es für eine radikalische Substanzpolymerisation erwartet wird. Dies bestätigt auch, daß die Polymerisation zu Beginn der Dispersionspolymerisation in Lösung stattfindet.

Bereits einige Sekunden nach Beginn der Polymerisation entstehen ca. 150 nm große Teilchen (s. Abschnitt V.3.3). Das Wachstum der Teilchen durch Polymerisation in den Teilchen erfordert unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine deutlich längere Reaktionszeit, um solch große Teilchen zu erhalten. Die kinetische Analyse zeigt, daß die großen, stabilisierten Partikel nur durch die Koagulation von unlöslich gewordenen Oligomerradikalen und Primärteilchen untereinander eine Teilchengröße von 150nm und mehr erreichen können. Die Polymerisation von absorbiertem Monomer innerhalb dieser Teilchen kann nicht ausgeschlossen werden, diese aber ist aufgrund der zuvor gemachten Überlegungen vernachlässigbar. Die Teilchenbildungsgeschwindigkeit sinkt aufgrund der wachsenden Teilchenzahldichte, da zunehmend sich die ausfallenden Polymere an die Oberfläche von bereits stabilisierten Teilchen anlagern. Wenn eine ausreichend Anzahl von stabilisierten Partikel gebildet ist, die die in der homogenen Phase gebildeten Oligomerradikale und Primärteilchen einfangen, werden keine neuen Partikel mehr gebildet (Ende der Teilchenbildungsphase, s. Abschnitt V.3). Der nahezu lineare Anstieg der Teilchengröße mit der Reaktionsdauer zeigt, daß die Teilchen kontinuierlich wachsen und daher annähernd keine Agglomeration zwischen den stabilisierten Teilchen stattfindet. Dies wird auch durch die Tatsache gestützt, daß der Wert der Teilchenzahldichte je nach Reaktionsbedingungen ab einer Reaktionsdauer von etwa 150 - 300s praktisch konstant bleibt.

V.4.3 Paine-Modell

In der Literatur werden vier Teilchenbildungsmodelle für die Dispersionspolymerisation vorgeschlagen (Croucher und Winnek 1990), die aus Modellen für die Emulsionspolymerisation entwickelt wurden: Micellare Teilchenbildung, homogene Teilchenbildung, aggregative Teilchenbildung und koagulative Teilchenbildung. Für die Dispersionspolymerisation wurde allerdings nur für das Modell der koagulativen Teilchenbildung ein quantitativer Zusammenhang entwickelt (Paine 1990). Das Paine-Modell ermöglicht die Vorhersage der Teilchengröße sowie der Teilchenzahldichte anhand der Reaktionsparameter.

Entsprechend dem aggregativen und dem koagulativen Teilchenbildungsmodell für die Emulsionspolymerisation (Napper 1983), die beide aus dem Modell der homogenen Nukleation von Fitch und Tsai entwickelt wurden (Fitch und Tsai 1971), ist der wichtigste Punkt im Verlauf der Reaktion der Augenblick, in dem kolloidal stabile Teilchen entstehen. Ab diesem Moment findet zwischen den annähernd gleich großen Teilchen keine Koagulation mehr statt und die Teilchenzahldichte bleibt konstant. Das Paine-Modell beschreibt ein Regime unkontrollierter Koagulation, bis eine kritische Teilchengröße σ_{krit} erreicht wird. An diesem Punkt ist die Menge an gebildetem Propfcopolymer (gebildet aus MMA und dem Makromonomeren) gleich der Menge an Propfcopolymer, die für eine Stabilisierung der Teilchen erforderlich ist.

$$\sigma_{krit} = \left(\frac{6 \cdot [M] \cdot M_M \cdot Q_{min}}{\rho \cdot C_S \cdot [S] \cdot N_A} \right) \quad 5.17$$

Q_{min} ist die minimale Belegung der Oberfläche [Propfcopolymere/cm²], ρ die Dichte der Teilchen, C_S das relative Verhältnis der Reaktivität von PDMS-Makromonomer zu Monomer, $[S]$ die Stabilisatorkonzentration und N_A die Avogadrokonstante.

Angenommen wird, daß die gesamte Menge an polymerisiertem Makromonomer an die Teilchen angelagert wird. In dieser Betrachtung ist die minimale Oberflächenbelegung, die für eine Stabilisierung der Teilchen erforderlich ist, durch

$$Q_{min} = 1/(\pi \cdot R_g^2) \quad 5.18$$

gegeben (R_g ist der Gyrationradius der Stabilisatorpolymersegmente des Pfropfcopolymeren in Lösung). Die Gleichung 5.18 gilt unter der Annahme, daß die Fläche, die von jedem Stabilisatorpolymersegment an der Oberfläche eines Teilchens eingenommen wird, unter Annahme der „Mushroom“-Konfiguration nach de Gennes berechnet werden kann (de Gennes 1987). Der Wert von C_s ist das Verhältnis zwischen der Reaktivität von einem Monomeren zu einem Makromonomeren. Diesem Wert entspricht dem reziproken Copolymerisationsparameter von Methylmethacrylat und PDMS-Makromonomeren in organischen Lösungsmitteln $1/r_1$.

Der Teilchendurchmesser σ_f nach vollständigem Umsatz wird durch folgende Beziehung bestimmt (Paine 1990):

$$\sigma_f = \left(\frac{6 \cdot [M] \cdot M_M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{Q_{\min}}{C_s \cdot [S]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{k_2}{0,386 \cdot \pi \cdot k_p} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{k_t}{f \cdot k_d \cdot [I]} \right)^{\frac{1}{12}} \quad 5.19$$

k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Teilchenkollision. Die Teilchenzahldichte N/V ist nach Paine gegeben durch :

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{m_p}{\frac{\pi}{6} \cdot \sigma_f^3 \cdot V_A \cdot \rho_p} \right) \quad 5.20$$

m_p ist die Masse aller Teilchen und ist unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes gleich der Monomereinwaage. V_A ist das Autoklavenvolumen und ρ_p die Teilchendichte.

Teilchendurchmesser und Teilchenzahldichte sollen für die hier untersuchten Systeme nach den aus dem Paine-Modell abgeleiteten Formeln berechnet werden. Für die Berechnungen wurden Werte für f , k_d und k_t aus Abschnitt V.4.2 übernommen. Für das Reaktivitätsverhältnis r_1 von Monomer zu PDMS-Makromonomer wurde in der Literatur der Wert 2,0 für vergleichbare Molekulargewichte des Makromonomeren (hier: 14000g/mol) gefunden (Cameron und Chisolm 1985). Daher wurde für C_s ein Wert von 0,5 eingesetzt. Der Gyrationradius R_g ist für ein PDMS-Polymer mit einem Molekulargewicht von 14000g/mol 2,9nm in einem Theta-Lösungsmittel (Brandrup und Immergut 1989). Da sich das Makromonomer unter diesen Bedingungen in der Nähe des Theta-Punktes befindet (O'Neill

1998a)), wird hier dieser Wert verwendet. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 beschreibt den Diffusionsprozeß der Kollision von Teilchen und unstabilierten Primärteilchen in der Lösung. k_2 -Werte für solche Prozesse liegen typischerweise in einem Bereich von 10^8 bis $10^{10} \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Paine 1990). Aufgrund der niedrigen Viskosität überkritischer Fluide wird für k_2 ein Wert von $10^{10} \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet (O'Neill 1990a)). Die Dichte der ungequollenen PMMA-Teilchen ist $1,18 \text{g}/\text{cm}^3$ (Hellwege et al. 1962).

Nach dem Paine-Modell wird die Teilchengröße am Ende der Teilchenbildung durch die vollständige Belegung der Teilchenoberfläche aller Teilchen durch Stabilisator gekennzeichnet. Für einen Vergleich mit den Experimenten wurden die Werte für die Teilchengröße und Teilchenzahldichte am Ende der Phase I zum Zeitpunkt t_{krit} herangezogen, da ab hier keine neuen Teilchen mehr gebildet werden. Die Daten wurden jeweils aus den Turbiditätsmessungen in den Abschnitten V.3.4 bis V.3.6 ermittelt. Für die Teilchengröße des Produktes wurden die Daten aus der Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

Tab. 5.7 Vergleich der berechneten Teilchengröße und Teilchenzahldichte nach dem Paine-Modell und den experimentell Teilchengrößen und Teilchenzahldichten. Es wurde die Quellung des PMMA bei der Berechnung berücksichtigt. Die mittels Turbidimetrie bestimmten kritische Teilchengröße und Teilchenzahldichte des Produktes wurde zu dem Zeitpunkt bestimmt, an dem keine neuen Teilchen mehr entstehen. Der Teilchendurchmesser des Produktes wurde aus REM-Aufnahmen bestimmt.

a) Einfluß der Initiatormenge:

	Initiator- menge	σ_{krit} [nm] Modell	σ_{krit} [nm] Experiment	N/V [m^{-3}] Modell	N/V [m^{-3}] Experiment	σ_f [nm] Modell	σ_n [nm] Experiment
SF130	25 mg	151	220	$2,49 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	3990	3700
SF156	50 mg	146	210	$3,10 \cdot 10^{15}$	$9,70 \cdot 10^{15}$	3710	2700
SF131	75 mg	156	180	$2,99 \cdot 10^{15}$	$1,20 \cdot 10^{16}$	3750	2600
SF132	99,9 mg	151	195	$3,50 \cdot 10^{15}$	$1,10 \cdot 10^{16}$	3550	2500
SF136	180 mg	153	205	$3,99 \cdot 10^{15}$	$9,00 \cdot 10^{15}$	3410	2000

b) Einfluß der Monomermenge

	[MMA]	σ_{krit} [nm] Modell	σ_{krit} [nm] Experiment	N/V [m^{-3}] Modell	N/V [m^{-3}] Experiment	σ_f [nm] Modell	σ_n [nm] Experiment
SF141	0,65 mol/l	163	210	$3,86 \cdot 10^{15}$	$4,50 \cdot 10^{15}$	3000	5000
SF156	0,95 mol/l	146	210	$3,10 \cdot 10^{15}$	$9,70 \cdot 10^{15}$	3710	2700
SF140	1,46 mol/l	163	195	$5,90 \cdot 10^{15}$	$1,70 \cdot 10^{16}$	3460	Koagulat
SF163	2,2 mol/l	176	210	$6,90 \cdot 10^{15}$	$1,95 \cdot 10^{16}$	3780	Koagulat

c) Einfluß der Stabilisatormenge

	PDMS-MA- menge	σ_{krit} [nm] Modell	σ_{krit} [nm] Experiment	N/V [m ⁻³] Modell	N/V [m ⁻³] Experiment	σ_f [nm] Modell	σ_n [nm] Experiment
SF149	1,19g	84	240	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	2300	2400
SF156	0,65g	146	210	$3,1 \cdot 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{15}$	3700	2700
SF150	0,35g	283	200	$2,0 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	4200	~4000
SF152	0,18g	560	270	$7,0 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	5900	~7000

In Tabelle 5.7 sind die nach dem Paine-Modell berechneten und experimentell ermittelten Daten aufgelistet. Ein Vergleich zeigt, daß das Paine-Modell die Größenordnung der Teilchenzahldichte und der Teilchengröße des Produkts richtig vorhersagt. Es werden wie im Experiment die gleichen Abhängigkeit der Werte von der Monomerkonzentration, der Stabilisatorkonzentration und der Initiatorkonzentration berechnet.

Beim Vergleich der kritischen Teilchengröße mit den experimentellen Daten zeigen sich bezüglich des Einflusses der Stabilisatormenge auf den kritischen Teilchendurchmesser deutliche Abweichungen. Während das Paine-Modell hier steigende Durchmesser mit abnehmender Stabilisatormenge vorhersagt, wurden im Experiment nahezu gleich große Teilchendurchmesser zu Zeitpunkt t_{krit} gefunden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch das Paine-Modell die Abhängigkeiten der Teilchengröße und des Teilchenzahldichte von den meisten Reaktionsparameter richtig beschrieben werden. Dieses Modell gibt allerdings nicht alle experimentellen Beobachtungen wieder, wie z.B. den Einfluß der Stabilisatorkonzentration.

Ferner beschreibt das Paine-Modell nicht den zeitlichen Verlauf der Teilchengröße und Teilchenzahldichte in der Phase I der Teilchenbildung. Somit war in dieser Arbeit keine Überprüfung der gemessenen Werte mit einem theoretischen Modell möglich.

VI. Untersuchung der Fällungspolymerisation von Acrylsäure

Bei der Untersuchung der Fällungspolymerisation von Acrylsäure wurde bei der turbidimetrischen Untersuchung in gleicher Weise wie bei der Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat vorgegangen. Nach Befüllen des zuvor sorgfältig gereinigten Autoklaven wurde dieser mit 5,0g frisch destillierter Acrylsäure befüllt, verschlossen und mit CO₂ befüllt. Nach Erreichen der gewünschten Reaktionsbedingungen wurde durch das Einschließen von AIBN unter Druck die Polymerisation gestartet. Bei einer visuellen Beobachtung der Reaktion zeigte sich wie bei der Dispersionspolymerisation nach ca. einer Minute eine gelbe, später eine orange-rötliche Eintrübung in der Reaktionsmischung. Nach etwa drei Minuten konnten sichtbare Agglomerate beobachtet werden, parallel dazu entstand ein Niederschlag an den Sichtfenstern des Autoklaven.

Als Produkt wurde nach 400 Minuten Reaktionsdauer ein weißes, feines Pulver erhalten, das sich nach 48 h vollständig in Wasser löst. Bei der Polymerisation wurden Ausbeuten von 95% und darüber erzielt. Die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die erhaltene Polyacrylsäure in Abb. 6.1.

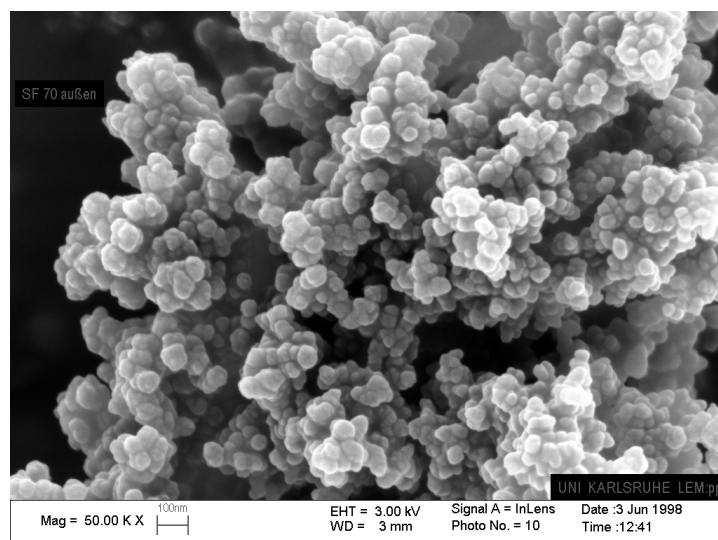


Abb. 6.1 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Polyacrylsäure, die durch Fällungspolymerisation in überkritischem CO₂ bei 60°C und 330bar hergestellt wurde (50.000fache Vergrößerung).

Das erhaltene Produkt besteht aus großen Agglomeraten, die sich wiederum aus etwa 40 bis 80nm großen Primärteilchen zusammensetzen. Bei der Polymerisation der Acrylsäure wurden Molekulargewichte von ca. 750000g/mol und Polydispersitäten von 3 (GPC) erhalten. Bei der Untersuchung der Polymerisation mittels Trübungsmessung wurden großen Agglomerate beobachtet: Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 6.2 die Trübung skaliert mit λ^4 für verschiedenen Wellenlängen gegen die Reaktionsdauer aufgetragen, um die Abhängigkeit vom integrierten Formfaktor $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ nach Gleichung 5.6 zu zeigen. Bereits unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion (ca. 90s) ist keine Veränderung in der Steigung der normierten Turbiditäten gegeneinander zu erkennen, $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ bleibt konstant. Eine Bestimmung der mittleren Teilchengröße war somit nicht möglich, da sehr früh große Agglomerate ($>2\mu\text{m}$) entstehen, die nicht wellenlängenabhängig streuen.

Durch in situ Untersuchung der Fällungspolymerisation von Acrylsäure konnte gezeigt werden, daß unmittelbar nach Beginn der Polymerisation große Agglomerate entstehen. Dies wurde zum einen durch REM-Aufnahmen (s. Abb. 5.6.1) und zum anderen durch die turbidimetrische Untersuchung belegt.

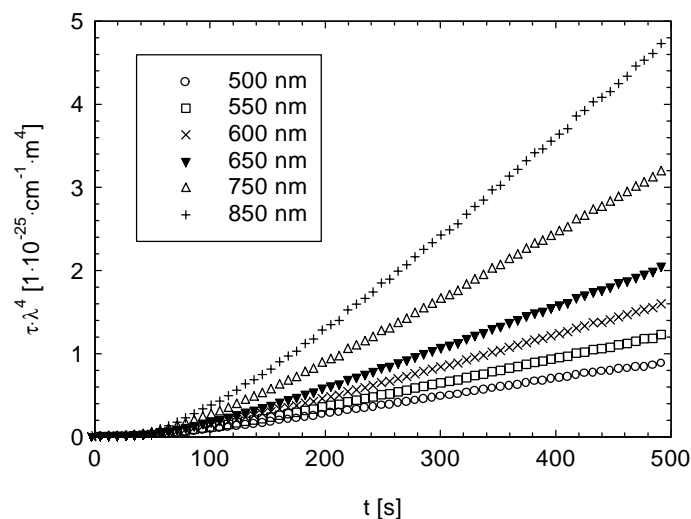


Abb. 6.2 Turbidimetrische Analyse der Fällungspolymerisation von Acrylsäure in überkritischem CO_2 : Die Turbidität als Funktion der Zeit, aufgetragen für 6 verschiedene Wellenlängen. Die gemessenen Trübungen wurden auf die Abhängigkeit des totalen Streuquerschnitts von λ^4 (Gl. 5.6) normiert. Schon ab ca. 90s ändert sich Anstieg der normierten Trübung von der Wellenlänge nicht mehr. Eine Bestimmung des mittleren Durchmessers σ_r (Gl. 5.10) war nicht möglich.

VII. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat und Poly(dimethylsiloxan)-methacrylat mit Hilfe der wellenlängenaufgelösten Lichtstreuung (Turbidimetrie) in überkritischem Kohlendioxid untersucht. Für die Beobachtung der Dispersionspolymerisation wurde ein Hochdruckautoklav mit Sichtfenstern entwickelt, so daß in situ Trübungsmessungen durchgeführt werden konnten. Mit Hilfe der Mie-Theorie der Lichtstreuung wurden aus dem wellenlängenabhängigen Streuverhalten der Teilchen gleichzeitig die Teilchengröße und Teilchenzahldichte während der Polymerisation bestimmt.

Die Durchführung von Lichtstreuexperimenten an Polymerteilchen in überkritischem Kohlendioxid erfordert die genaue Kenntnis der Brechungsindices der Kohlendioxid-Monomer-Reaktionsmischung und der durch die Mischung gequollenen Polymerteilchen. Dazu wurden zum ersten Mal mittels der Wellenleiterspektroskopie bei 60°C und Drücken von 170 bis 400bar die Brechungsindices eines Polymethylmethacrylatfilmes in unterschiedlichen Kohlendioxid-Methylmethacrylatmischungen bestimmt. Parallel wurde die Quellung des Polymethylmethacrylatfilmes untersucht.

Es wurde die Teilchenbildungsphase in der Dispersionspolymerisation identifiziert, in der die Teilchen innerhalb von einigen Minuten gebildet werden. Es konnte durch die turbidimetrischen Untersuchungen gezeigt werden, daß sich der zeitliche Verlauf der Dispersionspolymerisation, wie von Barret vorgeschlagen, in eine Teilchenbildungsphase und Teilchenwachstumsphase aufteilt (Barret 1975). Die Teilchenzahldichte steigt nahezu linear bis zum Ende der Teilchenbildungsphase an, sie bleibt im Anschluß bis zum Ende der Dispersionspolymerisation nahezu konstant. Der Teilchendurchmesser nimmt mit linear mit der Reaktionsdauer zu.

Mit Hilfe der Turbidimetrie ist es darüber hinaus möglich die Kinetik der frühen Dispersionspolymerisation durch die gleichzeitige Bestimmung von Teilchengröße und Teilchenzahldichte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer zu bestimmen. Durch die Variation von Monomer- und Initiatorkonzentration sowie der Temperatur wurde der Einfluß dieser Parameter auf die Kinetik untersucht. Die ermittelten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten zeigen die gleiche Abhängigkeiten von den

Reaktionsparametern wie die Kinetik einer radikalischen Substanzpolymerisation. Literaturdaten für die Substanzpolymerisation von Methylmethacrylat unter hohen Drücken bestätigten die experimentell ermittelten Werte. Durch einen Vergleich mit dem Case II der Smith-Ewart-Theorie, welcher die Kinetik der Polymerisation in Polymerteilchen für eine Emulsionspolymerisation beschreibt, wurde gezeigt, daß zu Beginn der Beitrag der Polymerisation in den Teilchen vernachlässigbar ist und Polymerisation zu Beginn in der homogenen Phase stattfindet. Daher wird die Teilchenbildungskinetik durch die Entstehung von Polymer in der Reaktionsmischung bestimmt.

Die Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid liefert bei bestimmten Bedingungen wohldefinierte, engverteilte Teilchen. Bei Drücken unter 300bar, einer Stabilisatorkonzentration unter 4Gew.% (bezogen auf das Monomer-Stabilisator-Verhältnis) und Monomerkonzentrationen unter 0,9mol/l werden Agglomerate erhalten.

Bei der Untersuchung der Fällungspolymerisation durch die Turbidimetrie wurde gezeigt, daß unmittelbar nach Einsetzen der Reaktion große Agglomerate aus Polyacrylsäureteilchen entstehen.

Das Paine-Modell sagt qualitativ den richtigen Einfluß von den Reaktionsparameter wie Initiatorkonzentration oder Stabilisatorkonzentration auf das Ende der Teilchenbildungsphase und die Eigenschaften entstehenden Teilchen bei dem hier untersuchten System voraus.

In der Literatur wurden keine theoretischen Modelle gefunden, die den zeitlichen Verlauf des Teilchendurchmessers und Teilchenzahldichte bei einer Dispersionspolymerisation beschreiben und einen Vergleich mit den experimentellen Daten ermöglichen.

Es läßt sich folglich feststellen, daß das entwickelte turbidimetrische Meßverfahren die Untersuchung kleinster Mengen von Polymerpartikeln erlaubt. Dadurch wird der Zugang zur Kinetik der Dispersionspolymerisation in einem Umsatzbereich möglich, der schwerlich auf andere Weise studiert werden könnte. Insbesondere ist es möglich, die Auswirkungen von Reaktionsparametern sowie Stabilisatoren auf die Teilchenbildung quantitativ zu erfassen.

VIII. Literatur

- Adamsky, F.A., Beckman, E.J., *Macromolecules* **27**, 312 (1994).
- Agnus, A., Armstrong, B., De Reuck, K.M., *IUPAC, International Thermodynamic Table of Fluid State: Carbon Dioxide*, Pergamon Press, Oxford 1976.
- Apfel, U., Dissertation 1994, Universität Karlsruhe (TH).
- Apfel, U., Grunder, R., Ballauff, M., *Colloid Polym. Sci.* **272**, 820 (1994).
- Apfel, U., Hörner, K.-D., Ballauff, M., *Langmuir* **11**, 3401 (1995).
- Barret, K.J., Thomas, H.R., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **7**, 2621 (1969).
- Barret, K.J., *Dispersionpolymerisation in organic media*, J. Wiley and Sons, London, 1975.
- Berger, T., Dissertation 2000, Universität Mainz.
- Berger, T., McGhee, B.J., Steffen, W., Scherf, U., *Macromolecules im Druck*.
- Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5, Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- Beuermann, S., Buback, M., Russell, G.T., *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **15**, 647 (1994).
- Beuermann, S., Buback, M., Davis, T.P., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Olaj, O.F., Russell, G.T., Schweer, J. van Herk A.M., *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1545 (1997).
- Beuermann, S., Buback, M., Schmaltz, C., Kuchta, F.D., *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1209 (1998).
- Beuermann, S., Buback, M., Isemer, C., Wahl, C., *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **20**, 26 (1999).
- Beuermann, S., Persönliche Mitteilung (2000).
- Böttcher, C.J.K., Bordewijk, P., *Theory of Electric Polarisation*, Band 1, Elsevier, Amsterdam 1973.
- Brandrup, J., Immergut, E. M., *Polymerhandbook*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York D.C. 1989.
- Breitenbach, J.W., Kauffmann H.F., *Makromol. Chem.* **175**, 2597 (1974).
- Breitenbach, J.W., Kauffmann H.F., *Makromol. Chem.* **177**, 2787 (1976).
- Buback, M., Harfoush, A.A., *Z. Naturforsch.* **38a**, 528 (1983).

- Bungert, B., Sadowski, G., Arlt, W., *Chem.-Ing.-Tech.* **69**, 298 (1997).
- C. Burgess, A. Knowles (Ed.), *Standarts in Absorption Theory, Techniques in visible and ultraviolet Spectrometry(I), UV Spectrometry group*, Chapman and Hall, London 1981.
- Buyn, H.-S., Hasch, B.M., McHugh, M.A., *Fluid Phase Equilib.* **115**, 179 (1996).
- Cameron, G.G., Chisolm, M.S., *Polymer* **26**, 437 (1985).
- Canelas, D.L., Betts, D.E., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **29**, 2818 (1996).
- Canelas, D.L., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **30**, 5673 (1997).
- Canelas, D.L., Betts, D.E., DeSimone, J.M., Yates, M.Z., Johnston, K.P., *Macromolecules* **31**, 6794 (1998).
- Carrson, T., Lizotte, J., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **33**, 1917 (2000).
- Combes, J.R., Guan, Z., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **27**, 865 (1994).
- Condo, P.D., Johnston, K.P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **32**, 523 (1994).
- Cooper, A.I., Hems, W.P., Holmes, A.B., *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 353 (1998).
- Croucher, M.D., Winnek, M.A., in: Candau, F., Ottewill, R.H., (Ed.), *Polymer Colloids*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1990.
- De Gennes, p.G., *Adv. Colloid Interface Polym. Sci.* **27**, 189 (1987).
- DeSimone, J.M., Maury, E.E., Menciloglu, Y.Z., McClain, J.B., Romack, T.J., Combes, J.R., *Science* **265**, 356 (1994).
- Fitch, R.M., Tsai, C.H., in: Fitch, R.M., (Ed.) *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York, 1971.
- Frenkel, D., Vos, R.J., de Kruif, C.G., Vrij, A., *J. Chem. Phys.* **84**, 4625 (1986).
- Galland, R.W., *Physical properties of hydrocarbon*, Gulf Publisher, Houston, Band 2, 1970, S. 59.
- Gallagher, P.M., Coffey, M.P., Krukonis, V.J., Klasutis, N., in: Johnston, K.P., Penninger, P.M.L., (Ed.), *Supercritical Fluid Science and Technology*, ACS Symposium Series 406, ACS, Washington D.C. 1989, S.334.
- Gerthsen, C., Vogel, H., *Physik*, 17. Auflage, Springer, Berlin 1993.
- Guan, Z., Combes, J. R., Menciloglu, Y. Z., Desimone, J. M., *Macromolecules* **26**, 2663 (1993).
- Hansen, J.P., McDonald, I.R., *Theory of simple Liquids*, 2. Auflage, Academic Press, London 1986.
- Heller, W., *J. Chem. Phys.* **69**, 1123 (1965).
- Hellwege, K.-H., Knappe, W., Lehmann, P., *Kolloid Zeitschrift* **183**, 110 (1962).

- Hildebrandt, V., BASF AG, Persönliche Mitteilung 1998.
- Hörner, K.D., Dissertation 1997, Universität Karlsruhe(TH).
- Hsiao, Y.-L., Maury, E.E., DeSimone, J.M., Mawson, S., Johnston, K.P., *Macromolecules* **28**, 8159 (1995).
- Jaeckel, G., in: Gehrke, E., (Ed.), *Handbuch der optischen Physik*, Band 1, Barth, Leipzig 1922, S.187.
- Kamiya, Y., Mizoguchi, K., Terada, K., Fujiwara, Y., Wang, J.-S., *Macromolecules* **31**, 472 (1998).
- Kapellen, K.K., Mistele, C.D., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **29**, 495 (1996).
- Karthe, W., Müller, R., *Integrierte Optik*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1991.
- Kawaguchi, S., Winnek, M.A., Ito, K., *Macromolecules* **28**, 1159 (1995).
- Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L., DeSimone, J.M., *Chem. Rev.* **99**, 543 (1999).
- Kerker, M., *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, San Diego 1969.
- Kirby, M.F., McHugh, M.A., *Chem. Rev.* **99**, 565 (1999).
- Kirian, E., Brennecke, J.F., (Ed.), *Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications*, ACS Symposium Series 514, ACS, Washington D.C. 1993.
- Kleideiter, G., Lechner, M.D., Knoll, W., *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1028 (1999).
- Kleideiter, G., Dissertation 1999, Universität Osnabrück.
- Knoll, W., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 569 (1998).
- Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Arnold Eucken (Ed.), 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin.
- Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage Birkhäuser Verlag, Basel 1996.
- Lacrois-Demazes, P., Guyot, A., *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 1129 (1996).
- Lepilleur, C., Beckman, E.J., *Macromolecules* **30**, 745 (1997).
- Li, W.B., Segré, P.N., Ganny, R.W., *J. Chem. Phys.*, **101**, 5058 (1994).
- Liau, I.S., McHugh, M.A., in: *Supercritical Fluid Technology*, Penniger, J.M.L., Radosz, M., McHugh, M.A., Krukonsis, V.J., (Ed.), Elsevier Publishers, Amsterdam 1985, S.415.
- Lide, D.R., Hrsg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Auflage, CRC-Press, Cleveland 1994.
- Lora, M., McHugh, M.A., *Fluid Phase Equilib.* **157**, 285 (1999).

- Mawson, S., Johnston, K.P., Combes, J.R., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **28**, 3182 (1995).
- McClain, J.B., Betts, D.E., Canelas, D.A., Samulski, E.T., Desimone, J.M., Londono, J.D., Cochram, H.D., Wignall, G.D., Chillura-Martino, D., Triolo, R., *Science* **274**, 2049 (1996).
- McHugh, M.A., Krukoni, V.J., *Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice*, 2. Auflage, Butterworth-Heineman, Boston 1994.
- Melnichenko, Y.B., Kirian, E., Wignall, G.D., Heath, K.D., Salanival, S., Cochran, H.D., Stamm, M., *Macromolecules* **32**, 5344 (1999).
- Michels, A., Hamers, J., *Physica* **4**, 995 (1937).
- Mie, G., *Ann. Physik* **25**, 377 (1908).
- Moonen, J., de Kruif, C., Vrij, A., *Colloid Polym. Sci.* **266**, 1068 (1988).
- Moore, S.K., *Chemical Week*, Ausgabe 15. September, 44 (1999).
- Muth, O., Dissertation 1998, Technische Hochschule Darmstadt.
- Napper, D.H., *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*, Academic Press, London 1983.
- Nees, F., Dissertation 1978, Universität Karlsruhe (TH).
- Newman, D.A., Hoefling, T.A., Breitle, R.R., Beckman, E.J., Enick, R.M., *J. Supercrit. Fluids* **6**, 205 (1993).
- Oriot, J., Ge, J., Bose, T. K., Arnaud, J.-M., *Fluid Phase Equilib.* **86**, 315 (1993).
- O'Neill, M.L., Yates, M.Z., Johnston, K.P., Smith, C.D., Wilkinson, S.P., *Macromolecules* **31**, 2838 (1998a).
- O'Neill, M.L., Yates, M.Z., Johnston, K.P., Smith, C.D., Wilkinson, S.P., *Macromolecules* **31**, 2848 (1998b).
- Paine, A.J., *Macromolecules* **23**, 3109 (1990).
- Penders, M.G.H.M., Vrij, A., *J. Chem. Phys.* **93**, 3704 (1990).
- Penniger, J.M.L., Radosz, M., McHugh, M.A., Krukoni, V.J., (Ed.), *Supercritical Fluid Technology*, Elsevier Publishers, Amsterdam 1985.
- Rindfleisch, F., DiNoia, T.P., McHugh, M.A., *J. Chem. Phys.* **100**, 15581 (1996).
- Romack, T. J., Maury, E.E., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **28**, 8429 (1995).
- Sasuga, T., Takehisa, M., *J. Macromol. Sci. - Chem.* **A12**, 1321(1978).
- Schneider, G.M., Stahl, E., Wilke, G., *Extraction with supercritical Gases*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

- Shaffer, K.A., Jones, T.A., Canelas, D.A., DeSimone, J.M., Wilkinson, S.P., *Macromolecules* **29**, 2704 (1996).
- Shen, S., Sudol, E.D., El-Aasser, M.S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **32**, 1087 (1994).
- Shieh, Y.-T., Su, J.-H., Manivannan, G., Lee, P.H.C., Sawan, S.P., Spall, W.D., *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 707 (1996).
- Smith, W. V., Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
- Sudol, E.D., in: *Polymeric Dispersions: Principles and their Applications*, Asua, J.M.(Ed.), Kluwer Academic Press, Boston 1997.
- Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York, 1961.
- Tien, P.K., Ulrich, R., *Appl. Phys. Lett.* **14**, 291 (1969).
- Tien, P.K., *Rev. mod. Phys.* **49**, 361 (1977).
- Vanderlinde, R.E., Richards, A.H., Kowalski, P., *Clin. Chem. Acta.* **61**, 39 (1975).
- van Herk, A.M., Manders, B.G., Canelas, D.L., Quadir, M.A., DeSimone, J.M., *Macromolecules* **30**, 4780 (1997).
- Vrij, A., *J. Chem. Phys.* **71**, 3267 (1979).
- Wahl, A., Dissertation 1999, Universität Göttingen.
- Wissinger, R.G., Paulaitis, M.E., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **25**, 2497 (1987).
- Xiong, Y., Kirian, E., *Polymer* **36**, 4817 (1995).
- Zeiss, Gerätebeschreibung MCS 522NIRenh, Jena 1998.

IX. Anhang

Anhang A: Theorie

A.1 Lichtstreuung an homogenen sphärischen Teilchen

1908 wurde von Mie die exakte Theorie der Lichtstreuung an nicht wechselwirkenden, sphärischen und homogenen Teilchen durch die Lösung der Maxwell-Gleichungen für dieses Problem entwickelt (Mie 1908). Unter der Annahme von scharfen Grenzflächen zwischen zwei homogenen Phasen können die Wellengleichungen der einfallenden Welle und der gestreuten Welle berechnet werden. Die Amplitudenfunktion (p- und s-Polarisierung) der gestreuten Welle ergibt sich für einen ausreichend großen Abstand von dem Teilchen zu (van der Hulst 1957, Kerker 1969):

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \cdot [a_n \cdot \pi_n(\cos\theta) + b_n \cdot \tau_n(\cos\theta)] (-1)^{n+1} \quad \text{A.1}$$

und

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \cdot [a_n \cdot \tau_n(\cos\theta) + b_n \cdot \pi_n(\cos\theta)] (-1)^{n+1} \quad \text{A.2}$$

Die Funktionen π_n und τ_n sind Ableitungen von assoziierten Legendre-Polynomen $P_n^{(1)}(\cos\theta)$:

$$\tau_n(\cos\theta) = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\theta} \quad \text{und} \quad \pi_n(\cos\theta) = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\cos\theta} \quad \text{A.3, A.4}$$

Die Größe n ist die Anzahl der Pole, a_n und b_n sind die Miekoeffizienten (Kerker 1969):

$$a_n = \frac{\psi_n(\alpha) \cdot \psi_n'(\beta) - m \cdot \psi_n(\beta) \cdot \psi_n'(\alpha)}{\zeta_n(\alpha) \cdot \psi_n'(\beta) - m \cdot \psi_n(\beta) \cdot \zeta_n'(\alpha)} \quad \text{A.5}$$

und

$$b_n = \frac{m \cdot \psi_n(\alpha) \cdot \psi'_n(\beta) - \psi_n(\beta) \cdot \psi'_n(\alpha)}{m \cdot \zeta_n(\alpha) \cdot \psi'_n(\beta) - \psi_n(\beta) \cdot \zeta'_n(\alpha)} \quad \text{A.6}$$

Hierbei sind $\alpha = 2\pi r n_0 / \lambda_0$ und $\beta = m\alpha = 2\pi r n_p / \lambda_0$ dimensionslose Größenparameter. Die komplexe Hankelfunktion ist dabei gegeben durch: $\zeta_n(x) = \psi_n(x) + i\chi_n(x)$.

$\psi_n, \psi'_n, \chi_n, \chi'_n, \zeta_n$ und ζ'_n stehen für die Bessel-, Neumann- und Hankelfunktionen, bzw. für deren Ableitungen nach der Ortskoordinate x . Für unpolarisiertes Licht ergibt sich die Streustrahlung I_s zu:

$$I_s = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r_d^2} \cdot I_o \cdot (|S_1|^2 + |S_2|^2) \quad \text{A.7}$$

Durch die Integration der Streuintensitäten über die Partikeloberfläche erhält man die gesamte gestreute Energie, die durch den Streuquerschnitt C_{sca} beschrieben wird:

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_1^{\infty} (2n+1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad \text{A.8}$$

Durch Einsetzen der Gleichung A.7 in die Gleichung 5.1 im Abschnitt V.1 erhält man das Rayleigh-Verhältnis für ein System aus N Teilchen. Die Teilchenwechselwirkung (interpartikuläre Interferenzen) wird hierbei durch den Strukturfaktor $S(q)$ berücksichtigt:

$$R(q) = \frac{N}{V} \cdot \frac{\lambda^2}{8\pi^2} \cdot (|S_1|^2 + |S_2|^2) \cdot S(q) \quad \text{A.9}$$

A.2 Wechselwirkung in kolloidalen Dispersionen

Es wurde hier eine Modellrechnung durchgeführt, um zu klären, ob der Einfluß der Teilchenwechselwirkung bei kleinen Volumenbrüchen, wie sie bei den Turbiditätsuntersuchungen unter den Reaktionsbedingungen vorlagen, beachtet werden muß. Die Mikrostruktur eines kolloidalen Vielteilchensystems wird durch die Teilchenzahldichte N/V und die Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestimmt. Die Struktur kann modellhaft analog der Theorie einfacher Fluide beschrieben werden (Bergmann Schäfer 1992). In dieser als Einkomponentenmodell bezeichneten Näherung wird der molekulare Charakter des Dispersionsmediums vernachlässigt. Ferner wird der Einfluß der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen als auch der des Dispersionsmediums durch ein effektives Paarpotential berücksichtigt.

Die interpartikulären Interferenzen werden durch den Strukturfaktor $S(q)$ beschrieben. Für $S(q)$ gilt dann (Bergmann Schäfer 1992):

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \cdot \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad \text{A.10}$$

In einem räumlich homogenen System steht $S(q)$ in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte N/V in unmittelbarem Zusammenhang mit der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$. $g(r)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß sich im Abstand r zum Schwerpunkt eines Teilchens der Schwerpunkt eines anderen Teilchens befindet. Für Fluide geringer Dichte gilt (Hansen und McDonald 1986)

$$g(r) = \exp\left\{-\frac{w(r)}{k_b T}\right\} \quad \text{A.11}$$

$w(r)$ ist hierbei das „Potential of mean force“, welches die „mittlere Wechselwirkung“ zwischen zwei Teilchen unter dem gleichzeitigen Einfluß aller übrigen Teilchen beschreibt.

Die Mikrostruktur konzentrierter Dispersionen kann durch die Integralgleichungstheorien beschrieben werden. Die Ornstein-Zernicke-Gleichung beschreibt die Korrelation zwischen zwei Teilchen 1 und 2 als Summe ihrer direkten Korrelation und einem weiteren Term, der die Korrelation mit allen anderen Teilchen 3 berücksichtigt (Hansen und McDonald 1986):

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \frac{N}{V} \int c(r_{13}) \cdot h(r_{23}) dr_3 \quad \text{A.12}$$

Hierbei ist die totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$ und $c(r)$ die direkte Korrelationsfunktion. Zur Lösung dieser Integralgleichungstheorie benötigt man neben dem Potential of mean force $w(r)$ eine Bedingung, die eine Beziehung zwischen $c(r)$, $h(r)$ und $w(r)$ herstellt. Die Wahl der Näherung (closure relation) hängt von der Form des Paarpotentials ab. Für die Beschreibung von kurzreichweitigen Wechselwirkungen eignet sich die Percus-Yevick-Gleichung. Dies wurde durch Vergleiche mit Monte Carlo Simulationen belegt (z.B. Moonen et al. 1988).

$$c(r) = g(r) \left[1 - \exp \frac{w(r)}{k_b T} \right] \quad \text{A.13}$$

Setzt man für $w(r)$ das Hartkugelpotential ein,

$$w(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq \sigma \\ 0 & , r > \sigma \end{cases}$$

so kann man daraus ableiten, daß (Hansen und McDonald 1986):

$$S(q) = \left[1 - \frac{N}{V} \cdot \hat{c}(q) \right]^{-1} \quad \text{A.14}$$

Durch die Fouriertransformation der direkten Korrelationsfunktion $\hat{c}(q)$ erhält man eine Lösung für den Strukturfaktor (Hansen und McDonald 1986).

Polydisperse Teilchen

Für ein polydisperses System, das aus p Komponenten besteht, definiert sich das Rayleigh-Verhältnis zu (Frenkel et al. 1986):

$$R(q) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \left(\frac{N_i}{V} \frac{N_j}{V} \right)^{\frac{1}{2}} f_i \cdot f_j \cdot B_i(q) \cdot B_j(q) \cdot S_{ij}(q) \quad \text{A.15}$$

Hierbei sind N_i/V die Teilchenzahldichte der Komponente i , f_i die Streuamplitude für $q = 0$, $B_i(q)$ der normierte intrapartikuläre Interferenzfaktor und $S_{ij}(q)$ der partielle Strukturfaktor. Das Produkt $b_i = f_i B_i(q)$ entspricht der Streuamplitude des Teilchens i und kann durch die Mie-Theorie berechnet werden. Das Rayleigh-Verhältnis (Gl. A.16) für ein polydisperses System kann in einen mittleren Formfaktor $\overline{P}(q)$ und in einen meßbaren Strukturfaktor $S_M(q)$ faktorisiert werden (Frenkel et al. 1986):

$$R(q) = \frac{N}{V} \cdot \overline{f^2} \cdot \overline{P}(q) \cdot S_M(q) \quad \text{A.16}$$

Mit dem Molenbruch x_i werden folgende Mittelwerte gebildet:

$$\overline{f^2} = \sum_{i=1}^p x_i \cdot f_i^2 \quad \text{A.17}$$

$$\overline{P}(q) = \frac{1}{\overline{f^2}} \sum_{i=1}^p x_i \cdot f_i^2 \cdot B_i^2(q) \quad \text{A.18}$$

$$S_M(q) = \frac{1}{\overline{f^2} \cdot \overline{P}(q)} \sum_{i=1}^p x_i \cdot f_i^2 \cdot B_i(q) \cdot B_j(q) \cdot S_{ij}(q) \quad \text{A.19}$$

Der meßbare Strukturfaktor $S_M(q)$ enthält Informationen von intrapartikulären Interferenzen, die $B_i(q)$ sind.

In gleicher Weise kann ein integrierter Strukturfaktor $Z(\lambda^2, \phi, m)$ abgeleitet werden (Penders, Vrij 1990):

$$Z_M(\lambda^2, \phi, m) = \frac{\int_0^\pi \overline{P(q)} \cdot S_M(q) \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \overline{P(q)} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \sin(\theta) d\theta} \quad \text{A.20}$$

Apfel (Apfel 1994) konnte im Rahmen der Percus-Yevick-Vrij-Theorie (Vrij 1979, Frenkel et al. 1986) für den integrierten Strukturfaktor eines polydispersen Systems aus harten Kugeln zeigen, daß die Uneinheitlichkeit für den in der Turbidimetrie untersuchten q -Bereich berücksichtigt werden muß.

Modellrechnung für eine sterisch stabilisierte PMMA-Dispersion

Die repulsive Wechselwirkung einer sterisch stabilisierten Polymerdispersion kann unter der Vernachlässigung von weitreichenden Wechselwirkungen durch ein effektives Hartkugelpotential charakterisiert werden (Moonen et al. 1988). Die Reichweite des Potentials wird hier durch den effektiven Teilchendurchmesser d berücksichtigt, der den Einfluß der stabilisierenden Polymer-Schicht auf der Oberfläche der Teilchen berücksichtigt. Zur Stabilisierung wurde für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme Poly(dimethylsiloxan)-monomethacrylat eingesetzt, das im Verlauf der Reaktion mit dem reaktiven Kettenende in die Oberfläche einpolymerisiert wurde. Je nach Belegungsgrad der Oberfläche, Platzbedarf des Polymers und Lösungsmittelgüte werden drei Polymerkonformationen unterschieden (Napper 1983). O'Neill et al. berichten bei der Dispersionspolymerisation von MMA und PDMS-MA in überkritischem CO_2 von einem geringen Belegungsgrad an entstehenden Teilchen (O'Neill et al. 1998b). Daher wird angenommen, daß das Polymer an der Oberfläche als Knäuel vorliegt. Das Polydimethylsiloxan befindet sich während der Partikelbildung in der Nähe des θ -Zustandes und es wird ein Gyrationradius von 2,9nm für ein Molekulargewicht von $\sim 14000\text{g/mol}$ bestimmt (Brandrup und Immergut 1989). Für einen Volumenbruch von 0,0008 und eine Teilchengröße σ von 300nm wurde daher ein effektiver Teilchendurchmesser d von 310nm angenommen. Für die Teilchengrößenverteilung wurde eine Gaussverteilung ($\sigma_s = 15\%$) gewählt. Nach Gleichung A.20 wurde der integrierte Strukturfaktor $Z_M(\lambda^2, \phi, m)$ berechnet, um

den Einfluß der Teilchenwechselwirkung auf die Streuung abzuschätzen. Die Modellrechnung zeigt, daß $Z_M(\lambda^2, \phi, m)$ in guter Näherung 1 für die vorliegenden Konzentrationen ist. Daher wurde die Teilchenwechselwirkung bei der Ermittlung der Teilchengröße nicht berücksichtigt und die Teilchengröße direkt aus dem Quotienten der Turbiditäten zweier verschiedener Wellenlängen ermittelt (s. Gl. 5.10).

Anhang B: Experimente

B.1 Eingesetzte Chemikalien

Zur Entfernung des Inhibitors wurde Methylmethacrylat (Röhm AG) mehrmals mit 10Gew.%iger wäßriger Natronlauge und zur Entfernung der Natronlauge mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das MMA wurde über Nacht mit CaCl_2 getrocknet und anschließend unter Stickstoff bei 45°C und ca. 100mbar destilliert. Das gereinigte MMA wurde unter Stickstoff bei 4°C aufbewahrt und vor dem Polymerisationsexperiment ein weiteres Mal destilliert, um Oligomere sowie Restsauerstoff zu entfernen.

Acrylsäure (99,5%, Fluka) wurde vor jedem Experiment unter Lichtausschluß und Stickstoffatmosphäre frisch destilliert (50°C , 18mbar).

Poly(dimethylsiloxan)-methacrylat ($M_w = 14000\text{g/mol}$, PD = 1,1, 99%, Aldrich), Poly(dimethylsiloxan)-Makromonomer MCR-V41 und MCR-M17 ($M_w = 77000$ und 7200g/mol , ABCR-Chemikalien) wurde mehrmals im Vakuum entgast und mit Stickstoff belüftet, um Sauerstoff zu entfernen und dann ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Krytox 157 FSL, FSM und FSH ($M_w = 2500\text{g/mol}$, 5000g/mol , 7500g/mol , DuPont) und Polydimethylsiloxan ($M_w = 27000\text{g/mol}$, Aldrich) sowie Poly(dimethylsiloxan)-b-Polystyrol ($M_w(\text{PDMS}) = 19500\text{g/mol}$, $M_w(\text{PS}) = 6100\text{g/mol}$) wurden in der erhaltenen Qualität eingesetzt.

2,2'-Azobis(isobutylnitril) (AIBN, 98 %, Fluka) wurde in Methanol bei 30°C umkristallisiert. Das erhaltene AIBN wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und vorsichtig im Mörser zerkleinert.

Hydrochinonmonomethylether (98 %, Fluka), Kobalt(II)-heptaaquasulfat (99 %, Fluka), n-Heptan (99,5, % Schopp) und n-Oktan (99 %, Merck) wurden in der gelieferten Qualität benutzt.

Kohlendioxid (99,9992%, AGA AG, Sauerstoffgehalt $< 0,5\text{ppm}$) wurde durch einen Sintermetallfilter (Porengröße $20\mu\text{m}$, Sitec AG) filtriert, um feste Rückstände zu entfernen.

B.2 Polymerisationsexperimente

Dispersionspolymerisation

Die Vorgehensweise bei der Dispersionspolymerisation von MMA und PDMS-MA wurde schon in Abschnitt V.2 beschrieben und wird in einigen weiteren Details ergänzt:

Um eine bessere Reinigung des Autoklaven von den Polymerisationsprodukten zu ermöglichen, wurde die innere Autoklavenwand behandelt. Dazu wurde der Autoklav bei 400bar und 90°C mit CO₂, 1g Palmitinsäure (Fluka) und 2g Polyethylen (Lupolen, BASF) behandelt.

Das PDMS-Methacrylat ($M_w = 14000 \text{ g/mol}$) ist eine klare, viskose Flüssigkeit, und wurde wie das MMA mittels Spritze und Kanüle in den ausgeheizten Autoklaven eingefüllt. Die anderen eingesetzten Stabilisatoren PDMS ($M_w = 27000\text{g/mol}$), PDMS-Makromonomer MCR-V41 ($M_w = 77000 \text{ g/mol}$), MCR-M17 ($M_w = 7200\text{g/mol}$), PDMS-b-PS, Krytox 157 FSL, FSM und FSH wurden vor der Montage in den Autoklaven eingefüllt. Die Ausheiztemperatur wurde bei diesen Experimenten auf 100°C heruntersetzt, um eine Zersetzung der eingefüllten Stabilisatoren auszuschließen.

Um die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung während der Trübungsmessung zu bestimmen, wurde der Inhalt des Autoklaven unter Druck ($P = 120\text{bar}$) unmittelbar nach Beendigung der Trübungsmessung in einen Separator gefördert. Dieser wurde mit einer Hydrochinonmonomethylether - n-Heptan - Lösung (0,2 Gew.%) befüllt, um die entstandenen Teilchen aufzufangen und zu fällen.

Bei hohen Umsätzen beendet ($t > 4\text{h}$) wurde nach dem Beenden der Polymerisation und dem Abkühlen des Autoklaven bei 40°C und 120 bar eine Extraktion mit CO₂ durchgeführt, um nicht umgesetztes MMA und PDMS-MA aus dem Produkt zu entfernen. Die Ausbeute wurde durch das Zurückwiegen des Autoklaven und durch das Wiegen des erhaltenen Polymers ($\pm 0,2\text{g}$) bestimmt.

Fällungspolymerisation

Vor jeder Polymerisation wurde der fertig montierte Autoklav im Vakuum bei 120°C ausgeheizt und mit CO₂ befüllt. Dieser Vorgang wurde jeweils zweimal wiederholt. Nach dem Abkühlen wurde durch eine Bohrung im Autoklavendeckel (in die der Temperaturfühler montiert wurde) im CO₂-Gegenstrom mittels einer Spritze und einer Kanüle die Acrylsäure

(5g) eingefüllt. Die Menge wurde durch Zurückwiegen der Kanüle bestimmt. Anschließend wurde der Autoklav mit CO₂ befüllt und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt (P = 290bar, T = 60°C). Parallel dazu wurde ein Stück Hochdruckrohr (Bypass) mit zermösertem AIBN (50mg) befüllt und dieses montiert. Vor der Reaktion wurde der Bypass im Vakuum von Sauerstoffresten befreit und mit hochkomprimiertem CO₂ befüllt. Nach dem Öffnen eines Ventils förderte das hochkomprimierte CO₂ den Radikalstarter in den Autoklaven und startete die Reaktion. Der Druck stieg auf 330bar an. Während der gesamten Reaktionsdauer wurde gerührt. Nach 4h Reaktionsdauer wurde die Polymerisation der Acrylsäure durch Abkühlen beendet und das unter Druck stehende CO₂ langsam abgelassen. Das Produkt ist weiße, pulverförmige Polyacrylsäure. Die Ausbeute wurde durch das Zurückwiegen des Autoklaven und durch das Wiegen des gewonnenen Produkts bestimmt.

B.3 Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Molekulargewichte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC, Typ 150-CV, Waters) wurden die Polymethylmethacrylat-Proben und die verschiedenen PDMS-Makromonomere in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Gemessen wurde bei 35°C. Als stationäre Phase wurden vier Polystyrolsäulen (Styragel HT2 – HT5, Größenausschluß $5 \cdot 10^2 - 10^7$ g/mol, Waters) verwendet, die Molmassen wurden relativ gegen Polystyrol-Standards ($M_w = 10^2 - 7 \cdot 10^6$ g/mol, PSS) bestimmt.

Die Polyacrylsäureproben wurden in einer wäßrigen Lösung bestehend aus 1mol/l KCl, 0,015 mol/l NaH₂PO₄ und 0,015mol/l Na₂HPO₄ gelöst, um durch eine hohe Ionenstärke und einen pH-Wert von 7 Polyelektrolyteffekte zu unterdrücken. Als stationäre Phase wurden drei Methacrylatsäulen (Ultragel 250, Ultragel 1000 und Ultragel 2000, Waters) eingesetzt, deren Größenausschluß $10^2 - 7 \cdot 10^7$ g/mol betrug. Die Detektion erfolgte mit einem Differentialrefraktometer, die Molmassen wurden in Relation zu Polyethylenoxidstandards ($M_w = 440 - 1,2 \cdot 10^7$ g/mol, PSS) bestimmt.

B.4 Rasterelektronenmikroskopie

Polymethylmethacrylat

Die unmittelbar nach Beendigung der Trübungsmessung gewonnen PMMA-Partikel wurden durch einen Membranfilter (Porengröße 50 μ m, Celluloseacetat, Satorius) von dem Fällungsmittel abgetrennt und mit n-Heptan gespült. Der Rückstand auf dem Filter wurde ohne Reinigung im Vakuum getrocknet. Bei der Präparation wurde mittels eines Kohlenstoffklebestreifens der getrocknete Rückstand von dem Filter aufgenommen und eine ca. 10 nm dicken Palladium- oder Goldschicht aufgedampft.

Alle anderen PMMA-Proben wurden in n-Heptan dispergiert, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, um nicht umgesetztes Polydimethylsiloxan zu entfernen. Die PMMA-Proben wurden ebenfalls durch einen Kohlestoffklebefilm aufgenommen und mit Palladium/Gold beschichtet.

Die Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (LEO-Gemini) bei einer Beschleunigungsspannung von 0,5 und 1kV untersucht, da sich bei höheren Spannungen das Polymethylmethacrylat rasch zersetzt.

Die Auswertung erfolgte mit dem Teilchengrößenanalysator TGZ 3 (Carl Zeiss). Aus der Anzahl der Teilchen n_i , die in einem Teilchengrößenintervall σ_i liegen, läßt sich die Teilchengröße und die Polydispersität bestimmen. Die Polydispersität wird hierbei als $PD = \sigma_w/\sigma_N$ definiert. Um eine zuverlässige Auswertung zu erhalten, muß eine ausreichende Anzahl von Teilchen ausgewertet werden. Bei den vorliegenden Auswertungen wurden für das Experiment SF129 (S. 44) 680 Teilchen ausgezählt, bei alle anderen Proben waren es 200 –300 Teilchen. Die in Abbildung B.2 dargestellte Teilchengrößenverteilung entspricht in erster Näherung einer Gaussverteilung mit einem deutlichen Auslauf zu kleineren Teilchengrößen hin. Die Absolutwerte dieser Teilchengrößenverteilung sind mit einem Fehler von ca. $\pm 10\%$ behaftet, die sich durch die Beschichtung mit Gold bzw. Palladium und der Maßstabsbestimmung aus den Aufnahmen ergeben. Die Auszählung wurde mittels des Teilchenzahlanalysators TGZ 3 durch die Einstellung eines Lichtkegels vorgenommen, die durch subjektive Wahrnehmung beeinflusst wird. Dies kann vor allem bei schwachem Kontrast zu Fehlern führen.

Polyacrylsäure

Die Polyacrylsäure-Proben wurden ohne weitere Reinigung auf einen klebrigen Kohlefilm aufgetragen und mit Palladium oder Gold beschichtet. Die Untersuchungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (LEO Gemini) bei einer Beschleunigungsspannung von 10kV durchgeführt. Eine Teilchengrößenanalyse wurde nicht durchgeführt (s. Abschnitt VI.).

Anhang C: Fehlerbetrachtung

Die Fehlerbetrachtung wird für turbidimetrische Messung der Dispersionspolymerisation von Methylmethacrylat angestellt, die größten Fehlerquellen können hierbei wie folgt eingeteilt werden:

1. Vorwärtsstreuung
2. Verunreinigungen/Niederschläge: Streubeiträge durch Verunreinigungen wie Staub im Autoklaven, bereits gebildetes und ausgefallenes Polymer in der Reaktionsmischung, gelöstes Poly(dimethylsiloxan)-methacrylat und Polymer in der CO₂/Monomermischung.
3. Materialkonstanten: Die eingesetzten physikalischen Konstanten bei der Auswertung der Turbiditätsspektren wie die vorgegebene Dispersionsrelation des Mediums und der gequollenen PMMA-Partikel. Für alle Experimente wurde die gleiche aus den Quenchexperimenten ermittelte Teilchengrößenverteilung zur Auswertung verwendet.
4. Optisches System: Die durch die eingesetzten optischen Komponenten und Meßinstrumente verursachten Fehler wie z.B. die Meßgenauigkeit des verwendeten Spektralphotometers, die genaue optische Weglänge im Autoklaven (durch den Druck ändert sich diese in geringem Umfang (Nees 1978, Buback und Harfoush 1983)), sowie Fehler durch die Fehlerfortpflanzung in der Auswertung.
5. Fluktuationen im Medium durch Temperaturunterschiede und Rühren im Autoklaven führen zu kleinen Schwankungen in der gemessenen Trübung.

Der Einwiegefehler von Monomer ($\pm 1\%$) Stabilisator (PDMS-MA $\pm 5\%$) und Starter (AIBN, $\pm 1\%$) kann vernachlässigt werden, da der Einfluß auf die Brechungsindices und auf die Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den obengenannten Fehlern, die im Folgenden diskutiert werden, vernachlässigbar sind.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde die Temperatur mit einem elektronisches Widerstandsthermometer (PT-100, Thermocoax) mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ gemessen. Für alle anderen Messungen wurden Ni-CrNi-Thermoelemente (Rüster) mit einer Meßgenauigkeit $\pm 1^\circ\text{C}$ benutzt. Alle Temperaturmeßgeräte

wurden mit Hilfe von geeichten Thermometern kalibriert. Fehler im Brechungsindex und der Polymerisationsgeschwindigkeit, die durch die Temperatur hervorgerufen wurden, sind vernachlässigbar klein.

Vor jeder Turbiditätsmessung wurde visuell kontrolliert, ob die Polymerisation eventuell vorzeitig eingesetzt hatte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß trotz dieser Kontrolle kleinste Polymerteilchen entstanden waren.

Vorwärtsstreuung

Eine Annahme bei der Turbidimetrie ist, daß der abgeschwächte Lichtstrahl der Intensität I_t , der die Polymerdispersion der Schichtdicke l durchquert hat, nicht gestreut wurde. Da die Photodioden das in Vorwärtsrichtung gestreute Licht zusammen mit dem ungestreuten Licht messen, entstehen systematische Fehler. Weiter ergeben sich Meßfehler aus dem experimentellen Aufbau, da der Detektor und die Lichtquelle nicht punktförmig sind. Dadurch wird Streulicht bis zu einem Winkel von etwa 6° mitgemessen (Abb. C.1).

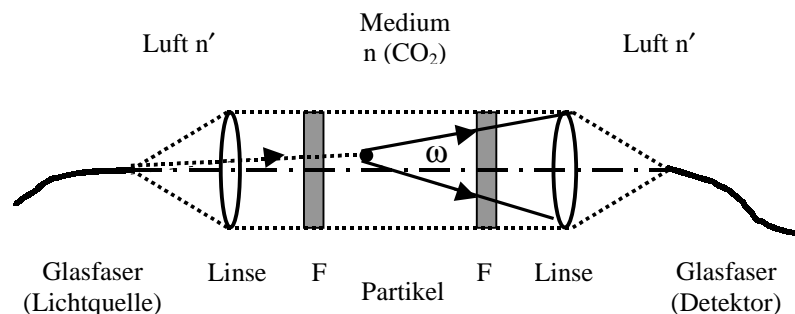


Abb. C.1: Vereinfachte schematische Darstellung des Strahlengangs in dem optischen Meßaufbau zur Messung der Turbidität (F Saphirfenster, ω Streuwinkel).

Bei der Berechnung des integrierten Formfaktors einer Kugel wurde eine Integration von $0 - 180^\circ$ durchgeführt (s. Abschnitt V.1, Gl. 5.7). Diese wird zur Abschätzung der Vorwärtsstreuung durch eine Integration von $0-3^\circ$ in Gl. C.1 ersetzt, wobei $S(q) = 1$ ist.

$$\tau = \frac{1}{4} \pi \cdot \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{n_o \pi}{\lambda_o} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \sigma^6 \cdot \int_0^{\frac{\omega}{2}} P(q) \cdot S(q) \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \sin \theta d\theta \quad (C.1)$$

Da der Fehler mit zunehmender Teilchengröße wächst, wurde für das Turbiditätsexperiment SF129 der Fehler am Messungsende ($t = 335\text{s}$, $\sigma_t = 270\text{nm}$, $PD = 1,13$) für den Wellenlängenbereich von 500 bis 800nm berechnet. Die aus der Gl. C.1 erhaltenen Werte entsprechen nur 0,41 bis 0,21% der Werte, die durch eine Integration über den gesamten Winkelbereich erhalten wurden. Daher ist der Einfluß der Vorwärtsstreuung auf die Trübungsmessung von untergeordneter Bedeutung und wird im weiteren vernachlässigt.

Verunreinigungen

Die Auswertung von Turbiditätsspektren ist ein sehr präzises Verfahren zur Bestimmung von Teilchengrößen. Vergleiche der gemessenen Turbiditätsspektren mit den berechneten Kurven des Streuquerschnitts bzw. des integrierten Formfaktors zeigen unmittelbar das Vorhandensein von z.B. Staub und größeren Agglomeraten an, z.B. Fällungspolymerisation von Acrylsäure, (S. 92, Abschnitt VI.). Aufgrund der sorgfältigen Reinigung kann Staub im Autoklaven weitgehend ausgeschlossen werden. Die Untersuchung des Phasenverhaltens der Reaktionsmischung in Abschnitt III.2 zeigt, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen vor dem Beginn der Dispersionspolymerisation die Edukte als homogene Phase vorliegen.

Da das sich bildende Polymer ausfällt, kann dies zu Niederschlägen auf den Saphirfenstern führen, dies würde ebenfalls zu einer Verfälschung der Messungen führen. Bei visuellen Beobachtungen der Dispersionspolymerisation von MMA und PDMS-MA konnten bei Drücken über 256bar (s. Abschnitt V.3.9) während der Reaktion Reaktionsdauer keine Niederschläge an den Fenstern festgestellt werden. Darüber hinaus wurde nach 5 Minuten Reaktionsdauer nach dem Öffnen des Autoklaven keine Niederschläge an den Fenstern gefunden.

Die Anwesenheit von sehr kleinen Primärteilchen und im Medium gelöstem Polymer stört die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers nicht, da die Streuung an den größeren stabilisierten Teilchen viel stärker ist. Bei einer Wellenlänge von 600nm ist die Lichtstreuung an 20nm großen Primärpartikeln um Größenordnungen kleiner als an 200nm große Partikeln (s. Abschnitt V.3).

Materialkonstanten

Der Fehler bei der Bestimmung der Brechungsindices durch die Wellenleiterspektroskopie und damit des relativen Brechungsindex m beträgt $\pm 0,2\%$. Die Dispersion des relativen Brechungsindex im Bereich 500 – 800nm wurde anhand der Messung von SF129 bestimmt und für alle PMMA-Messungen übernommen. Der daraus resultierende Fehler der mittleren Teilchengröße σ_τ ist kleiner als $\pm 7\%$ (mittlere Teilchenzahldichte N_{av}/V : $\pm 22\%$). Der Fehler der Brechungsindices, die für andere Temperaturen (55, 65, 70°C) mittels der Lorenz-Lorentz-Mischungsregel berechnet wurden, ist deutlich größer. Eine Fehlerabschätzung ist wegen fehlender Meßwerte nicht möglich.

Bei der Turbidimetrie werden gemittelte Teilchengrößen und Teilchenzahldichten bestimmt. Bei den Auswertungen wurde die Teilchengrößenverteilung vorgegeben. Da die Breite der Verteilung im Verlauf der Reaktion deutlich abnimmt (s. Abschnitt V.3.4), wurde für die Fehlerabschätzung als Grenzfall einheitliche Größe der Teilchen ($PD = 1,0$) und für eine breite Verteilung eine Gaussverteilung mit einer PD von 1,2 betrachtet. Bei der Bestimmung der mittleren Teilchengröße σ_τ resultiert daraus ein maximaler Fehler von $\pm 6\%$, bei der mittleren Teilchenzahldichte N_{av}/V von $\pm 18\%$.

Optisches System

Bei der Betrachtung des optischen Systems wurde nur die Meßgenauigkeit des Spektralphotometers untersucht. Der Fehler in den Turbiditätsspektren, verursacht durch die Wellenlängenrichtigkeit ($\pm 0,3$ nm), ist im Vergleich zu der Meßgenauigkeit in der Intensität vernachlässigbar. Die Änderungen der Extinktion durch den Wellenlängenfehler sind sehr klein.

Für das Zweistrahl-diodenzeilenspektralphotometer MCS 522 NIREnh gibt Zeiss bei einer Extinktion $E = 1$ einen absoluten Fehler der Meßgenauigkeit von $\pm 0,01$ an (Zeiss 1998). Dieser Fehler soll im Folgenden näher untersucht werden.

Wenn für den Fehler der Zählrate während der Integrationszeit des Spektralphotometers $\Delta I = \sqrt{I}$ und $\Delta I_o = \sqrt{I_o}$ eingesetzt wird, berechnet sich der Fehler der Extinktion E nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung wie folgt:

$$\Delta E = \sqrt{\frac{\ln 10}{I_o} \cdot \Delta I_o + \frac{\ln 10}{I} \cdot \Delta I} = \ln 10 \cdot \sqrt{\frac{1}{I_o} + \frac{1}{I}}$$

Bei einer Extinktion E von 1 ist $I_0 = 10 I$. Damit errechnet sich der relative Fehler $\Delta E/E$ zu $\ln 10 \cdot \sqrt{11/I_0} = 0,01$ (Hörner 1997).

Unter der Voraussetzung der allgemeinen Gültigkeit kann aus diesen Überlegungen heraus der relative Extinktionsfehler für den ausgewerteten Extinktionsbereich bestimmt werden:

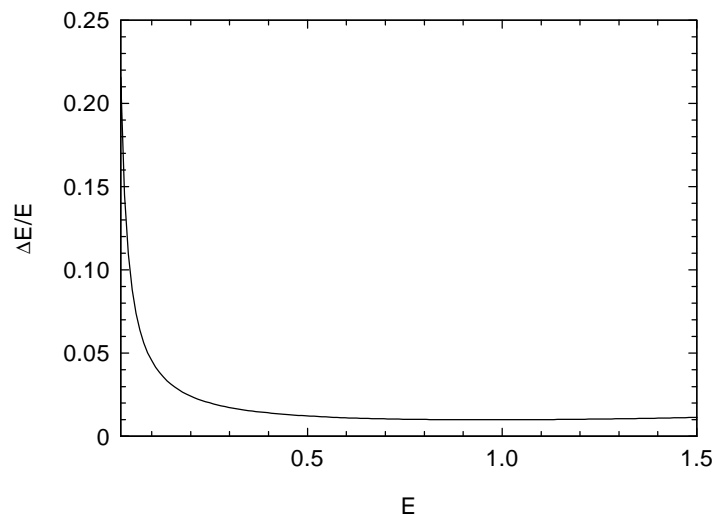


Abb. C.2 Auftragung des relativen Fehlers der Extinktion gegen die Extinktion berechnet aus der fotometrischen Richtigkeit des Spektralphotometers MCS 522 NIREnh und unter der Annahme der Übertragbarkeit dieses Wertes auf den ausgewerteten Extinktionsbereich von 0,02 bis 1,5.

Für eine Extinktion $E = 0,02$ errechnet sich aus den Gerätespezifikationen ein relativer Fehler von 21%. Dagegen ist im Bereich großer Extinktionen $E = 1,5$ der relative Fehler deutlich kleiner (1,1%). Dem Gang der Auswertung folgend, kann folglich der Fehler für die gemessene Turbidität τ zu $\Delta\tau = \ln 10/I \cdot \Delta E$ angesetzt werden.

Der Fehler des Quotienten zweier Turbiditäten $\tau_0(\lambda)$ gemessen bei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 (mit $\lambda_1 < \lambda_2$) ergibt sich zu:

$$\Delta \frac{\tau_0(\lambda_1)}{\tau_0(\lambda_2)} = \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_0(\lambda_2)} \Delta\tau(\lambda_1) \right)^2 + \left(\frac{\tau_0(\lambda_1)}{\tau_0(\lambda_2)^2} \Delta\tau(\lambda_2) \right)^2}$$

Für den Quotienten der Turbiditäten der beiden Wellenlängen $\lambda_1 = 699\text{nm}$ und $\lambda_2 = 551\text{nm}$ ergeben sich die in Abbildung C.3 dargestellten Fehlerintervalle. Ausgewertet wurde das Experiment SF129. Die Fehlerintervalle werden in der Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

dargestellt. Betrachtet wurden ausschließlich Werte für $t > 40\text{s}$, da ab diesem Zeitpunkt ausreichend große Extinktionswerte ($>0,02$) gemessen wurden.

Die so errechneten Fehler liegen in einem Bereich von 1,5% bis 22%.

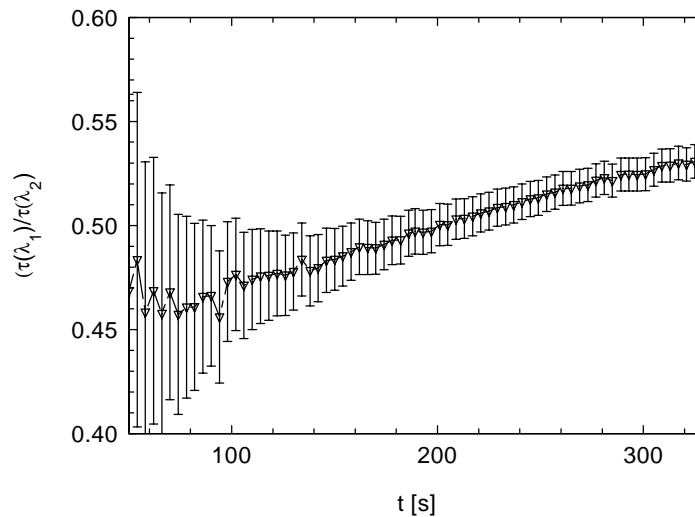


Abb. C.3 Durch die Fehlerrechnung ermittelte Fehlerintervalle für den Quotienten zweier Turbiditäten des Experiments SF129 (Abschnitt 5.3) gemessen bei verschiedenen Wellenlängen $\lambda_1 = 699\text{nm}$ und $\lambda_2 = 551\text{nm}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jeder vierte Wert abgebildet.

Aus dem Turbiditätsquotienten wird nach Gleichung 5.10 die Teilchengröße berechnet. Dafür wird der mittlere der Mie-Theorie berechneten Quotient der integrierten Formfaktoren $Q(\sigma, \lambda^2, m)$ als Funktion der Teilchengröße variiert. Die so bestimmten relativen Fehler der mittleren Teilchengröße $\Delta\sigma_\tau$ liegen in einem Bereich von $\pm 70\%$ bis 6,5% (Abb. C.4).

Besonders im Bereich kleiner Turbiditäten bewirkt der Fehler des Quotienten ein großes Fehlerintervall für den Teilchendurchmesser. Bei einer Auswertung des gesamten Turbiditätsspektrums in Abschnitt V.3 liegen die Schwankungen der ermittelten Werte im Bereich der Fehlerintervalle (Abb. 5.14).

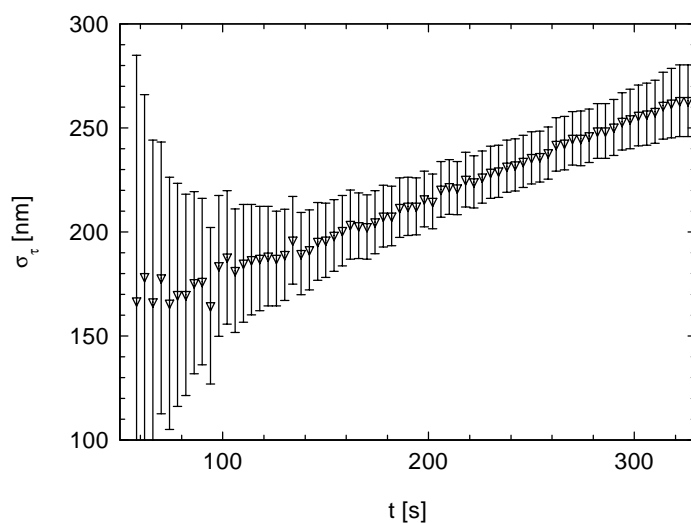


Abb. C.4 Nach der Fehlerrechnung ermittelte Fehlerintervalle des mittleren Teilchendurchmessers σ_τ .

Aus den Fehlerintervallen der mittleren Teilchengröße berechnet sich nach Gl. 5.11 die in Abbildung C.5 dargestellten Fehler für die mittlere Teilchenzahldichte. Die hierfür ermittelten Fehler liegen im Bereich von $\pm 900\%$ bis 28% .

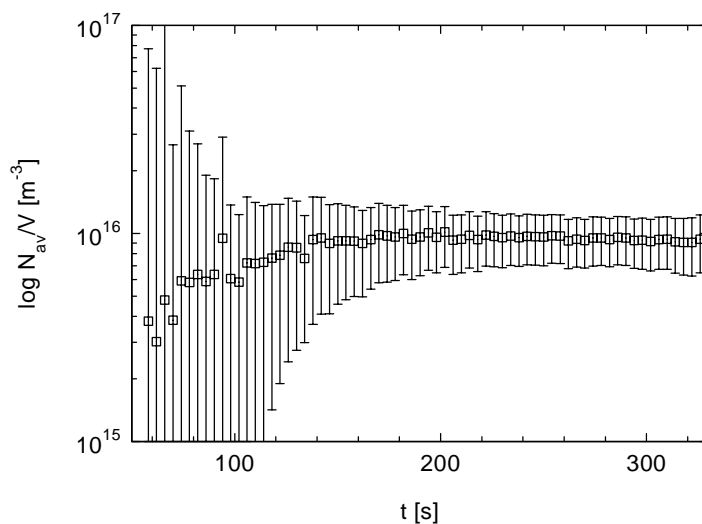


Abb. C.5 Fehler der mittleren Teilchenzahldichte N_{av}/V . Aus Gründen der Ansicht wurde die Ordinatenachse logarithmisch dargestellt.

Zur Abschätzung des Fehlers bei der Ermittlung der Masse der gebildeten Polymerteilchen m_p wurde die Näherungsformel nach Penndorf (Kerker 1969) für den Streuquerschnitt C_{SCA} verwendet. Die Näherungsformel ist für den Größenparameter $\alpha (= \pi\sigma n_0/\lambda_0)$ kleiner 1,4 und kleine relative Brechungsindices ($m < 1,5$) eine gute Näherung für den Streuquerschnitt.

$$C_{sca} = \frac{2\pi \cdot \sigma_\tau^6}{3} \left(\frac{n_0 \pi}{\lambda_0^4} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \left[1 + \frac{6\pi^2 n_0^2 \sigma_\tau^2}{5\lambda_0^2} \cdot \left(\frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right) + \frac{\pi^4 n_0^4 \sigma_\tau^4}{\lambda_0^4} \cdot (k(m)) \right]$$

Hier ist $k(m)$ eine Funktion des relativen Brechungsindex. Da der Größenparameter α in den Untersuchungen kleiner als 0,5 und $m \approx 1,1$ ist, wurde der letzte Term für die Abschätzung des Fehlers vernachlässigt. Aus dem Produkt des mittleren Teilchendurchmessers und der mittleren Teilchenzahldichte wurde die gebildete Teilchenmasse bestimmt. Eingesetzt in die Gleichungen 5.11 und 5.12 berechnet sich m_p folgendermassen:

$$m_p = \frac{a \cdot \tau_0}{4 \cdot \sigma_\tau^3 \cdot \left(\frac{n_0 \pi}{\lambda_0^4} \right)^4 \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \left[1 + \frac{6\pi^2 n_0^2 \sigma_\tau^2}{5\lambda_0^2} \cdot \left(\frac{m^2 - 2}{m^2 + 2} \right) \right]}$$

Für a gilt: $1/6 \cdot \pi \cdot V / \Delta V \cdot \rho_{PMMA} \cdot 1/V_A$, wobei $\Delta V/V$ die Quellung der Teilchen und V_A das Volumen des Autoklaven ist. In der Abbildung C.6 ist der berechnete Fehler aufgrund des Fehlers im Teilchendurchmesser und der Turbidität dargestellt. Der Fehler beträgt ± 200 bis 18%. Der errechnete Fehler deckt sich gut mit den die Schwankungen der experimentellen Daten in der Abb. 5.16.

Der Fehler der Bruttopolymerisationskonstante k_{br} wurde aus den experimentellen Daten in Abb. 5.16 in Abschnitt V.3 ermittelt. Die Steigung von k_{br} wurde solange variiert, bis k_{br} außerhalb des Fehlerbereichs der experimentellen Daten lag. Aus der so angepaßten Größe wurde der Fehler abgeschätzt. Daraus ergibt sich für die Bestimmung der Bruttopolymerisationskonstante k_{br} ein Fehlerintervall von $\pm 35\%$.

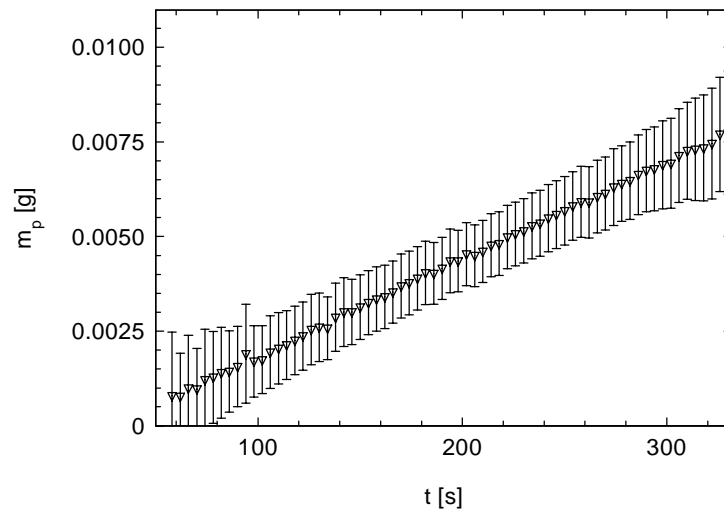


Abb. C.6 Fehlerintervalle der aus Teilchengröße und Teilchenzahldichte ermittelte Polymermasse der gebildeten Teilchen

Anhang D: Daten

Tab. D.1 Untersuchung der Phasengrenze: Trübungspunkte bei 60°C einer MMA/PDMS-MA-Lösung (93,5/6,5Gew.%) in CO₂. Das Mengenverhältnis von MMA zu PDMS-MA wurde konstant gehalten.

Temperatur [°C]	Konzentration MMA/PDMS [Gew.%]	Trübungsdruck [bar]
60	13,74	165
60	10,32	177
60	9,82	178,5
60	8,11	183
60	6,54	189
60	6,44	189,5
60	4,67	196

Tab. D.2 Wellenleiterspektroskopie: Schichtdicke l , Brechungsindex des PMMA-Filmes n_p und des Mediums n_0 für verschiedene MMA-Konzentrationen. Es wurde jeweils der CO₂-Druck variiert. L_0 ist die Schichtdicke des reinen PMMA-Filmes bei $P = 1$ bar.

a) Reines T [°C]	CO ₂ Druck [bar]	L ₀ = 1201 Dicke [nm]	n(Film)	n(Medium)
59,8	103	1400	1,453	1,071
59,7	130	1430	1,447	1,111
59,7	171	1466	1,442	1,152
59,7	201	1483	1,440	1,169
59,7	231	1501	1,438	1,178
59,8	270	1522	1,436	1,187
59,9	299	1537	1,434	1,192
59,9	330	1550	1,433	1,197
59,9	373	1569	1,431	1,203
59,9	401	1579	1,430	1,206

 b) $c(\text{MMA}) = 0,48 \text{ mol/l}$ $L_0 = 1163 \text{ nm}$

T [°C]	Druck [bar]	Dicke [nm]	n(Film)	n(Medium)
59,8	176	1481	1,436	1,173
59,8	200	1487	1,435	1,180
59,9	237	1501	1,433	1,191
60	278	1517	1,431	1,199
59,7	313	1530	1,430	1,204
59,8	339	1546	1,428	1,210
59,8	372	1549	1,428	1,212
59,8	409	1573	1,426	1,217
59,8	435	1586	1,425	1,220

 c) $c(\text{MMA}) = 0,96 \text{ Mol/l}$ $L_0 = 1170 \text{ nm}$

T [°C]	Druck [bar]	Dicke [nm]	n(Film)	n(Medium)
60	158	1500	1,437	1,168
60	204	1560	1,430	1,194
59,9	240	1570	1,428	1,200
60	293	1621	1,425	1,213
60	300	1611	1,425	1,213
59,7	331	1636	1,423	1,218
59,8	378	1655	1,421	1,222
59,8	418	1680	1,420	1,228

 d) $c(\text{MMA}) = 1,47 \text{ mol/l}$ $L_0 = 1085 \text{ nm}$

T [°C]	Druck [bar]	Dicke [nm]	n(Film)	n(Medium)
60,2	192	1582	1,421	1,217
60	215	1543	1,424	1,212
60,3	284	1572	1,420	1,223
60,1	309	1594	1,419	1,228
60,1	332	1598	1,419	1,229
60	375	1630	1,416	1,234
60	408	1640	1,415	1,237

e) reines CO ₂		L ₀ = 1188 nm		
T [°C]	Druck [bar]	Dicke [nm]	n(Film)	n(Medium)
60	332	1515	1,434	1,196
65	330	1510	1,433	1,190
69,5	329	1493	1,435	1,185

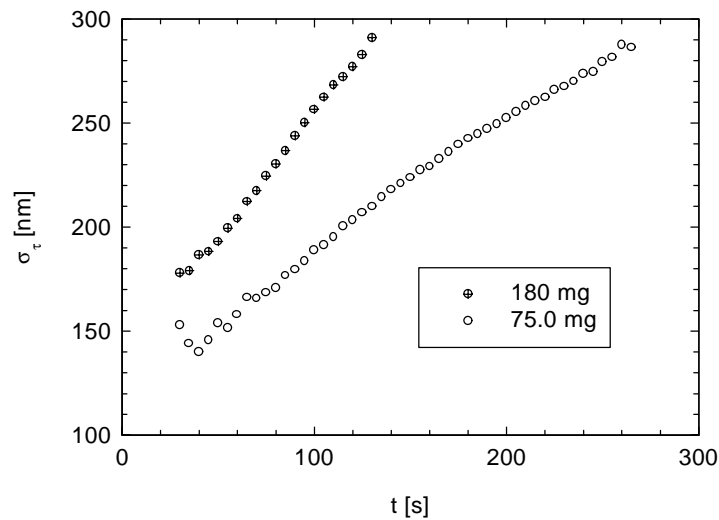


Abb. D.1 Trübungsmittel des Teilchendurchmessers σ_τ aufgetragen gegen die Reaktionszeit für zwei verschiedene AIBN-Mengen. Die Daten wurden aus den Turbiditäten bei $\lambda = 551$ und 699 nm bestimmt. Die Experimente wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

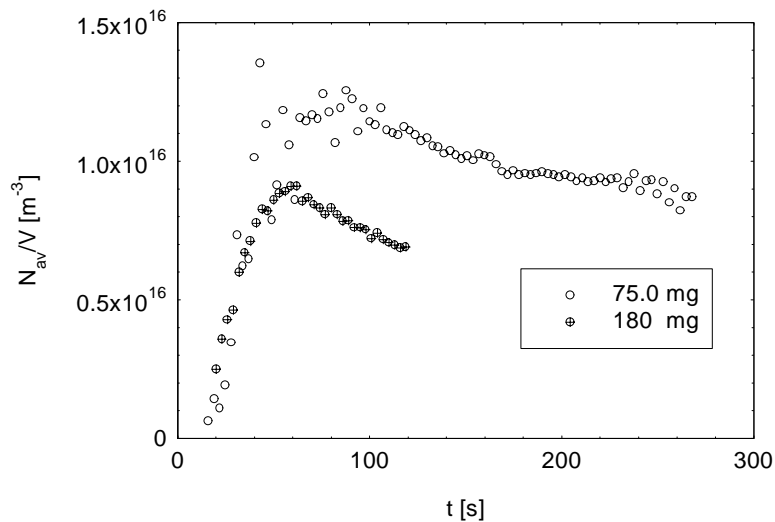


Abb. D.2 Mittlere Teilchenzahldichte aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t für zwei verschiedene AIBN-Einwaagen. Die Werte wurden aus dem mittleren Teilchendurchmesser (Abb. 5.20) und der Trübung bei 650 nm ermittelt.

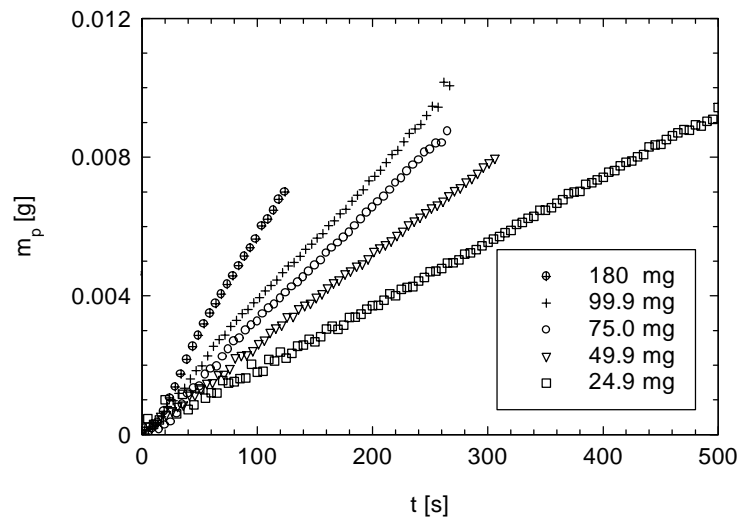


Abb. D.3 Die Masse der gebildeten PMMA-Teilchen für verschiedene Initiator Mengen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . Die Masse wurde aus der Teilchengröße und dem Teilchendurchmesser berechnet.

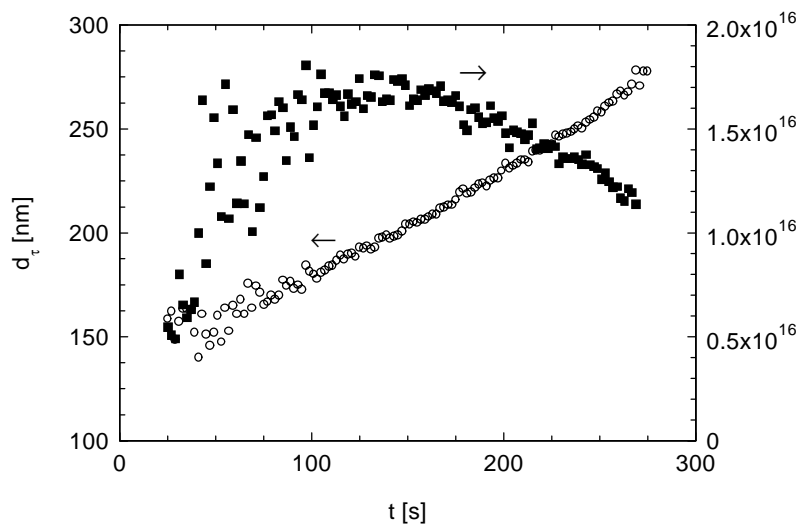


Abb. D.4 Turbiditätsmittel des Teilchendurchmessers σ_τ (\blacksquare) und der mittleren Teilchenzahldichte N_{av}/V (\circ) aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . $c(MMA) = 1,46 \text{ mol MMA/l}$

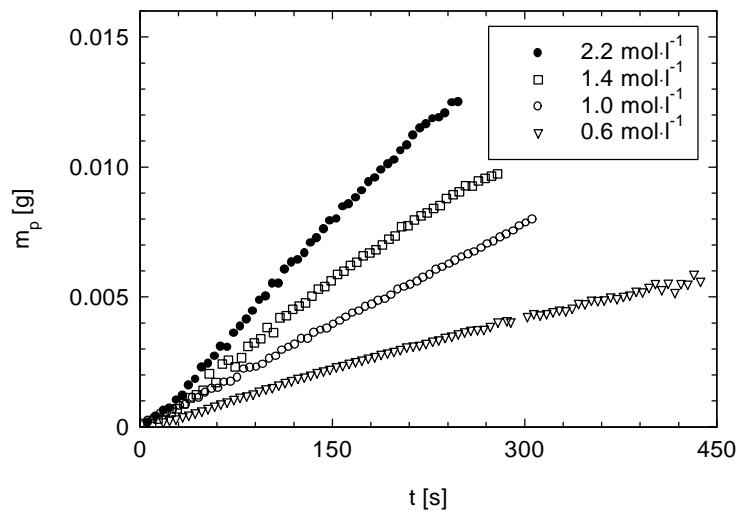


Abb. D.5 Die Masse der gebildeten PMMA-Teilchen für verschiedene Monomer-konzentrationen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . Die Masse wurde aus der Teilchengröße und dem Teilchendurchmesser berechnet.

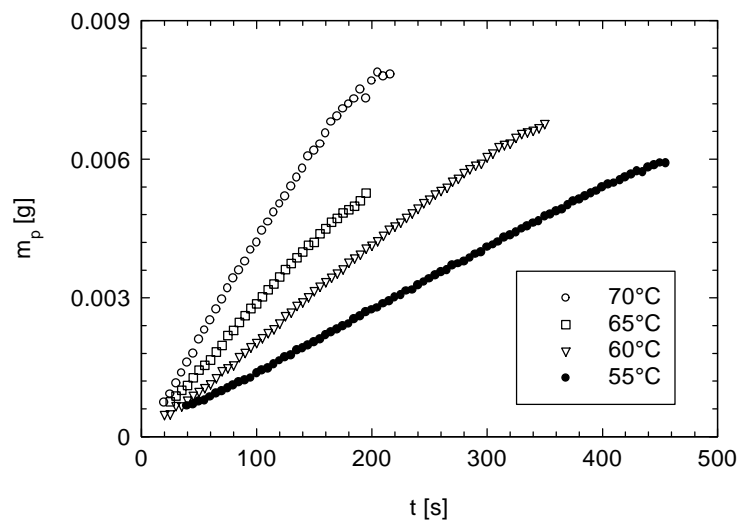


Abb. D.6 Die Masse der gebildeten PMMA-Teilchen für verschiedene Temperaturen aufgetragen gegen die Reaktionsdauer t . Die Masse wurde aus der Teilchengröße und dem Teilchendurchmesser berechnet.

Veröffentlichungen:

„The kinetics of the early stage of Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide as Monitored by Turbidimetry 1.Method“ U. Fehrenbacher, M. Ballauff, O. Muth, T. Hirth, Macromol. Chem. Phys. **2000**, 201(13), 1532.

„Investigation of Heterogeneous Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Polydimethylsiloxane as Stabilizing Agent in Supercritical CO₂ by Turbidimetry“ U. Fehrenbacher, M. Ballauff, O. Muth, T. Hirth, , Appl. Organomet. Chem., angenommen.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ulrich Fehrenbacher
Geboren am: 28.07.1968
Geburtsort: Bühl/Landkreis Rastatt
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1975 –1979 Grundschule Lauf
1979 –1985 Gymnasium Heimschule Lender
1985 –1988 Technisches Gymnasium Bühl
05/1988 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

10/1988 – 12/1989 Richtkreiskanonier, 3. Rakbtl. 102

Hochschulausbildung:

04/1990 - 03/1995 Chemiestudiums an der Universität Karlsruhe (TH)
07/1992 Prüfung - Vordiplom
07/1995 Prüfung - Diplom
08/1995- 03/1996 Diplomarbeit: "*Synthese und Charakterisierung von carboxylierten Latices*"
Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Prof. Dr. M. Ballauff

Promotion

seit 05/1996 "*Untersuchung der heterogenen Polymerisation von Vinylmonomeren in überkritischem Kohlendioxid mittels Turbidimetrie*"
Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Ballauff, wissenschaftlich Angestellter
07/1997- 07/2000 Gastwissenschaftler am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, 76327 Pfinztal

DRUCKEREI ERNST GRÄSSER
Humboldtstraße 1
76131 Karlsruhe

Tel. 07 21 / 61 50 50, Fax - 62 11 91
www.druckerei-graesser.com
Email: info@druckerei-graesser.com