

8 Dynamische Lichtstreuemessungen

Die Lichtstreuung ist eine Methode zur Bestimmung der Größe, Gestalt und Beweglichkeit von Polymeren, da die Eigenschaften der gestreuten Strahlung von der Struktur und den Eigenschaften der streuenden Moleküle abhängen. Die dynamische Lichtstreuung ermöglicht es, die Bewegungen von Makromolekülen in Lösung zu verfolgen, also Diffusionskoeffizienten und gegebenenfalls hydrodynamische Radien der Polymere zu bestimmen. Über die statische Lichtstreuung erhält man zusätzlich Informationen über die Molekülgeometrie.

Experimentelle Befunde zur radikalischen Polymerisation mehrerer Monomere, u.a. BA, MMA und Styrol, haben ergeben, daß die Kinetik von Polymerisationsreaktionen durch die Gegenwart von CO₂ stark beeinflusst werden kann [1,2,3,4,5,6]. Messungen zur dynamischen Lichtstreuung wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um zu klären, ob Änderungen in der Lösungsmittelqualität und der Molekülgröße einen Erklärungsansatz für den Einfluß von CO₂ auf die kinetischen Parameter liefern können.

Zur Durchführung der dynamischen Lichtstreuexperimente in Gegenwart von CO₂ stand eine von T. Berger und W. Steffen konstruierte und aufgebaute Hochdruckapparatur zur Verfügung (siehe Abschnitt 4.6), an der bereits erfolgreich Experimente mit Polydimethylsiloxan (PDMS) in CO₂ als Lösungsmittel durchgeführt werden konnten [7,8]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Lösungen von Polystyrol (1 Gew.%) in Toluol bzw. Toluol und CO₂ untersucht. Bei den Messungen in Gegenwart von CO₂ wurden zwei CO₂-Gehalte gewählt (15 und 30 Gew.% CO₂), und die Messungen wurden bei ca. 300 bar und etwa 80 °C durchgeführt. Aus apparativen Gründen konnte das Gemisch von PS in Toluol nur bei Atmosphärendruck vermessen werden, da der experimentelle Aufbau es nicht ermöglicht, einen höheren Druck einzustellen, ohne gleichzeitig ein Gas zuzudosieren. Die Temperatur bei diesen Messungen betrug ebenfalls ca. 80 °C. Zur Überprüfung der Daten wurde eine Messung von PS in Toluol bei 1 bar und 80 °C an einer Standardapparatur in einer Küvette durchgeführt. Die Ergebnisse aus dieser Messung sind im folgenden mit einem Stern gekennzeichnet.

8.1 Primäre Meßergebnisse

In Abbildung 8.1 ist der Verlauf der Zählrate gegen t für verschiedene Streuwinkel ϑ aufgetragen, der für eine Messung bei 270 bar, 74 °C und eine Mischung von 30 Gew.% CO₂ sowie 1 Gew.% PS erhalten wurde. Die Zählrate ist gegeben in Photonen pro Zeiteinheit (kHz). Sie ist der Intensität des Streulichts proportional und bewegt sich für jeden Winkel statistisch um einen bestimmten Mittelwert. Die Streuung der Daten um diesen Mittelwert enthält dabei die gesuchte dynamische Information. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 8.1 verdeutlicht die statistischen Fluktuationen der Zählrate um den Mittelwert.

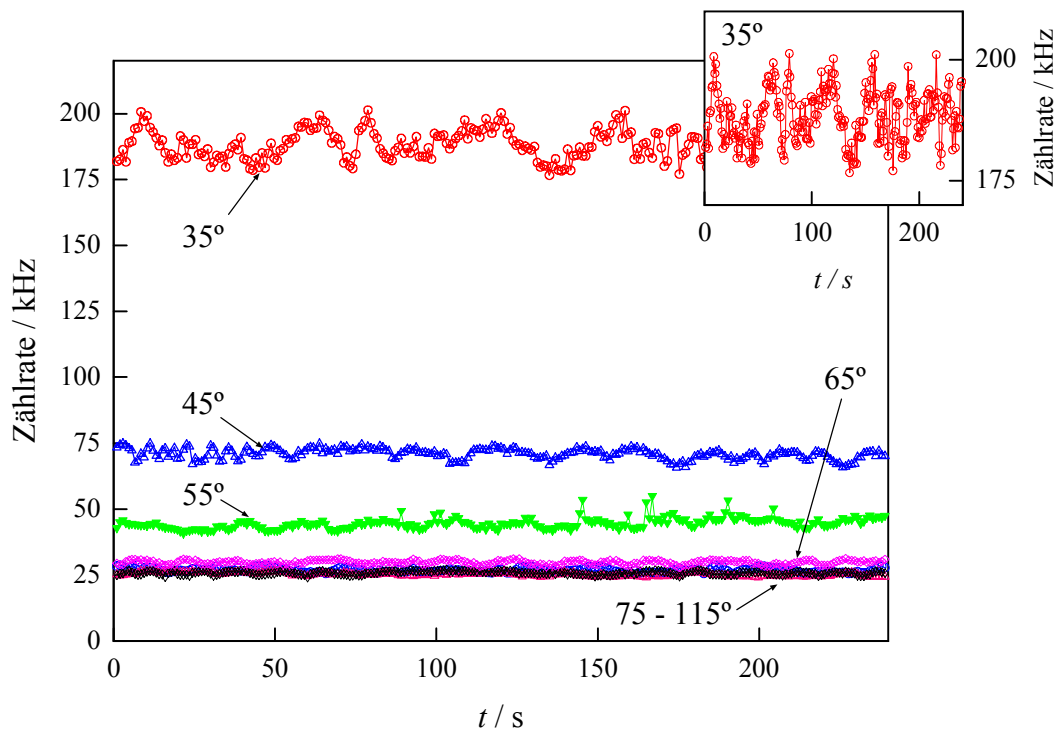


Abb. 8.1: Auftragung der Zählrate gegen die Zeit für eine Messung von 1 Gew.% PS in einem Gemisch von Toluol und CO₂ (30 Gew.%) bei 270 bar und 74 °C; der jeweilige Streuwinkel ϑ ist in Grad angegeben; die bei einem Winkel von 35° gemessene Kurve ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

Erwartungsgemäß nimmt der Mittelwert der Zählrate mit wachsendem Streuwinkel ϑ bis 90° ab, da sich mit wachsendem Winkel bis 90° das durch den Laserstrahl und den Strahl des gestreuten Lichts definierte Streuvolumen verkleinert. Bei Winkeln von $\vartheta > 90^\circ$ steigt der Mittelwert der Zählrate wieder an, da sich dann auch das Streuvolumen wieder vergrößert. Dieser

Sachverhalt ist in Abbildung 8.2 schematisch für einen Winkel von $\vartheta = 90^\circ$ (links) und einen Winkel von $\vartheta = 45^\circ$ (rechts) dargestellt.

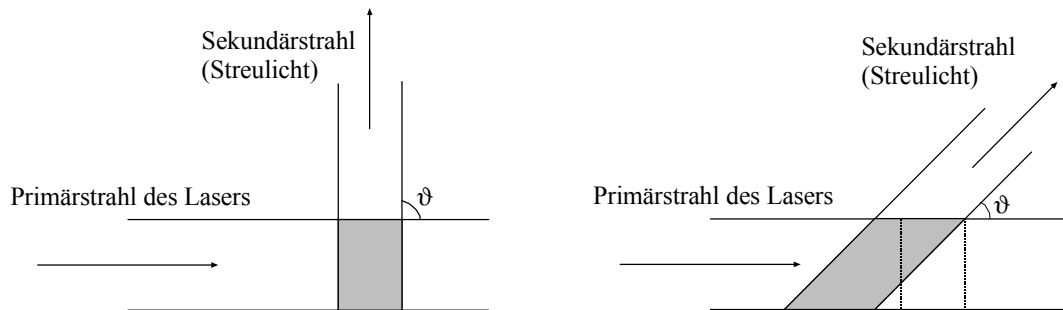


Abb. 8.2: Streuvolumen (grau) in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ

Kurven für $\vartheta > 115^\circ$ sind in Abbildung 8.1 nicht dargestellt, damit das Bild nicht zu unübersichtlich wird. Eine Abhängigkeit der mittleren Streuintensität vom Streuwinkel bei Korrektur des Beitrags durch das Streuvolumen, wie man sie aus statischen Lichtstreuemessungen erhalten würde, kann zusätzliche Informationen bezüglich der Molekülgeometrie liefern. Darauf soll aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen werden.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Zählrate wird die normierte Autokorrelationsfunktion der Intensität $g^{(2)}(t)$ berechnet. Die Bestimmung von $g^{(2)}(t)-1$ in Abhängigkeit von der Zeit liefert im Falle einer Diffusion und bei monodispersen Proben exponentiell abklingende Kurven, die in Abbildung 8.3 für unterschiedliche Winkel dargestellt sind. Die Daten stammen aus einer Messung von 1 Gew.% PS in einem Toluol/ CO_2 -Gemisch (30 Gew.% CO_2) bei 270 bar und 74°C . Die Kurven fallen bei linearer Auftragung gegen t für größere Winkel zunehmend steiler ab, da die Korrelationszeit τ_c umgekehrt proportional zum Quadrat des Betrages des Streuvektors \mathbf{q} und damit zum Streuwinkel ϑ ist (siehe Gleichungen 3.36, 3.37). Größere Streuwinkel führen daher zu kleineren Korrelationszeiten.

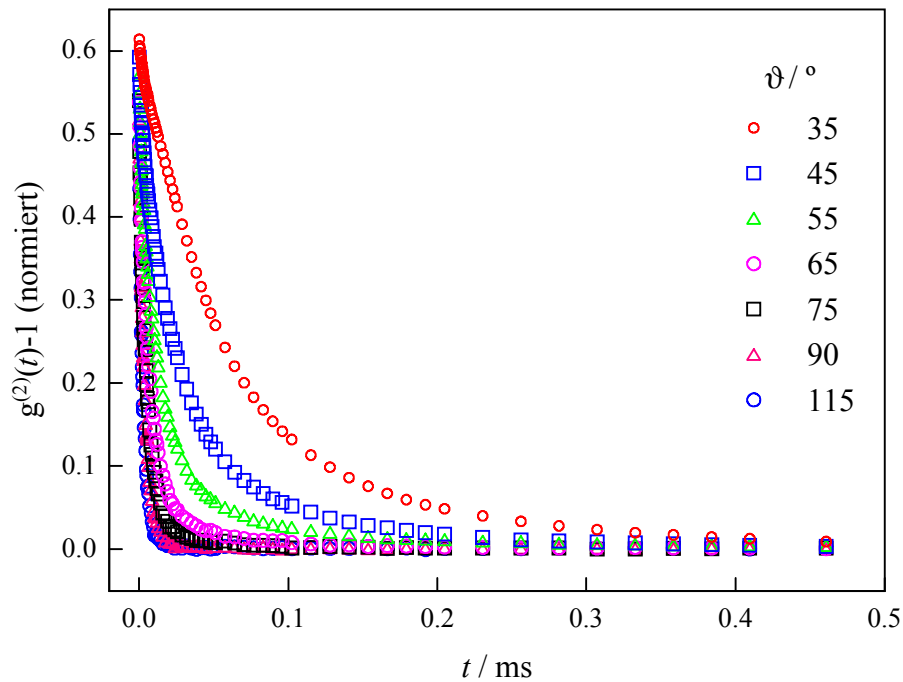


Abb. 8.3: Auftragung von $g^{(2)}(t)-1$ gegen t für eine Mischung von 1 Gew.% PS in einer Mischung von Toluol und CO_2 (30 Gew.%) bei 270 bar und 74 °C bei verschiedenen Streuwinkeln ϑ

8.2 Auswertung und Diskussion

Zur Bestimmung der Parameter β_{KWW} und der Korrelationszeiten τ_c (siehe Gleichungen 3.32, 3.33 und 3.35) wurden die Auftragungen von $g^{(2)}(t)-1$ gegen $\log t$ mit einem nichtlinearen Fit angepaßt. Die für verschiedene Streuwinkel ϑ erhaltenen Meßpunkte und die aus dem Fit erhaltenen Kurven sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Die Messung wurde bei 270 bar und 74 °C mit einer Lösung von 1 Gew.% PS in einer Mischung von Toluol und CO_2 (30 Gew.%) durchgeführt.

Die Kurven zeigen in der $f(\log t)$ -Darstellung einen sigmoidalen Verlauf und lassen sich durch die in Gleichung 3.35 angegebene Funktion sehr gut anpassen. Mit steigendem Streuwinkel verschieben sie sich zu kleineren Zeiten, weil mit wachsendem ϑ der Parameter τ_c absinkt (siehe Gleichungen 3.36 und 3.37 sowie Abb. 8.3). Für kleine Streuwinkel ϑ zeigt sich ein ausgeprägter Plateaubereich bei kleinen t -Werten, der für größere Winkel aufgrund der Verschiebung der Kurven nach links zunehmend verschwindet, da es nicht möglich ist, mit einer beliebigen Zeitauflösung zu messen.

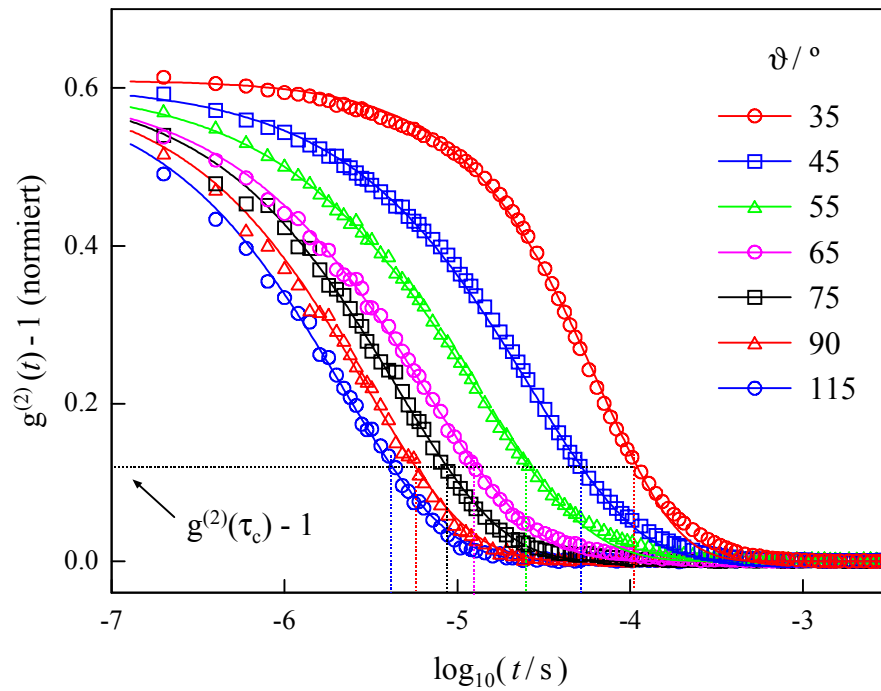


Abb. 8.4: Normierte Autokorrelationsfunktionen der Intensität, $g^{(2)}(t)-1$, in Abhängigkeit von $\log t$ für eine Lösung von 1 Gew.% PS in einem Gemisch von Toluol und CO_2 (30 Gew.%) bei 270 bar und 74 °C; der Streuwinkel ϑ ist in Grad angegeben; durchgezogene Linie: Fit gemäß Gleichung 3.35.

Um auch bei großen Streuwinkeln eine sinnvolle Anpassung der Meßdaten zu gewährleisten, wird die Amplitude bei kleinen ϑ -Werten ermittelt und für große Winkel übernommen. Ein nichtlinearer Fit der Meßdaten zu jedem einzelnen Streuwinkel ϑ gemäß Gleichung 3.35 liefert das Parameterpaar τ_c und β_{KWW} , mit dem man die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ berechnen kann (siehe Gleichung 3.33). Aus der Winkelabhängigkeit der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion (Abb. 8.4) erhält man somit die Winkelabhängigkeit von $\langle \tau_c \rangle$. Um aus dieser den Interdiffusionskoeffizienten D_{12} bestimmen zu können, benötigt man den Betrag des Streuvektors, q , und damit den mittleren Brechungsindex n der Lösung. Die Bestimmung von n soll im folgenden dargestellt werden.

8.2.1 Bestimmung des Brechungsindex der Lösungen

Zur Auswertung der Lichtstreuungsmessungen, insbesondere für die Bestimmung des Betrages q des Streuvektors ist der Brechungsindex n der Lösung erforderlich. Dieser hängt sowohl von Druck und Temperatur als auch von der Wellenlänge des Lichts ab. Die vorliegenden Lichtstreuungsmessungen wurden mit Laserlicht der Wellenlänge 532 nm durchgeführt. Es kann ange-

nommen werden, daß sich der Brechungsindex der Lösung nicht von dem des reinen Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches unterscheidet [7,8,9], zumal die Lösungen nur ca. 1 Gew.% PS enthalten. Es werden zunächst die Brechungsindizes der reinen Komponenten CO₂ und Toluol ermittelt.

Brechungsindex von CO₂:

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Brechungsindex einer Substanz kann allgemein über die Dichteabhängigkeit von n gemäß der auf der Basis der Maxwell-Gleichungen theoretisch begründeten Lorentz-Lorenz-Gleichung [10] beschrieben werden:

$$R_m = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R_{LL} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (8.1)$$

Dabei ist R_m die molare Refraktion, R_{LL} die Lorentz-Lorenz-Refraktion, α der Betrag der Polarisierbarkeit, M die Molmasse und ρ die Dichte. Der Zusammenhang von R_m mit der Dichte ist auch durch refraktive Virialentwicklung darstellbar [11]:

$$R_m = R_{LL} \cdot \frac{M}{\rho} = A_R^1 + A_R^2 \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right) + A_R^3 \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^2 + \dots \quad (8.2)$$

mit den refraktiven Virialkoeffizienten A_R^n . Bricht man diese Entwicklung nach dem ersten Glied A_R^1 ab, so erhält man eine lineare Abhängigkeit von R_{LL} von der Dichte. Obriot et al. [11] haben für CO₂ die Druckabhängigkeit von R_{LL} (bzw. von n) bei drei verschiedenen Temperaturen (35, 40, 50 °C) und einer Wellenlänge von 632 nm gemessen. In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse in Form einer Auftragung von R_{LL} gegen die Dichte wiedergegeben. Für die drei Temperaturen geben die Autoren einen gemittelten A_R^1 -Wert von 6.649 cm³·mol⁻¹ an. Aus der Abbildung wird deutlich, daß ein linearer Fit von R_{LL} in Abhängigkeit von ρ mit dem mittleren refraktiven Virialkoeffizienten die Daten sehr gut beschreibt. Abweichungen treten lediglich im Bereich der kritischen Dichte ($\rho_c = 0.469$ cm³·mol⁻¹) auf. Da die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei Dichten oberhalb von 0.6 g·cm⁻³ durchgeführt worden sind, ist diese Abweichung hier nicht relevant. Man kann daher davon ausgehen, daß sich mit einem refraktiven Virialkoeffizienten A_R^1 für 532 nm auch R_{LL} -Werte bzw. Brechungsindizes für 532 nm gut durch einen linearen Fit anpassen lassen.

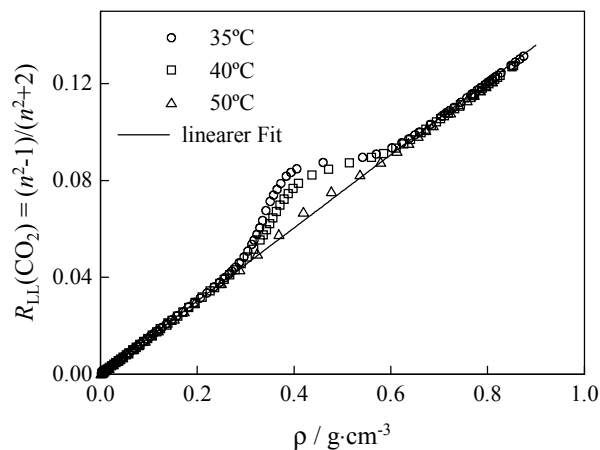


Abb. 8.5:

Dichteabhängigkeit von $R_{LL}(\text{CO}_2)$ bei drei verschiedenen Temperaturen und $\lambda = 632 \text{ nm}$ [11]; durchgezogene Linie: linearer Fit gemäß $R_{LL}(\text{CO}_2) = 6.649 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\rho/M)$

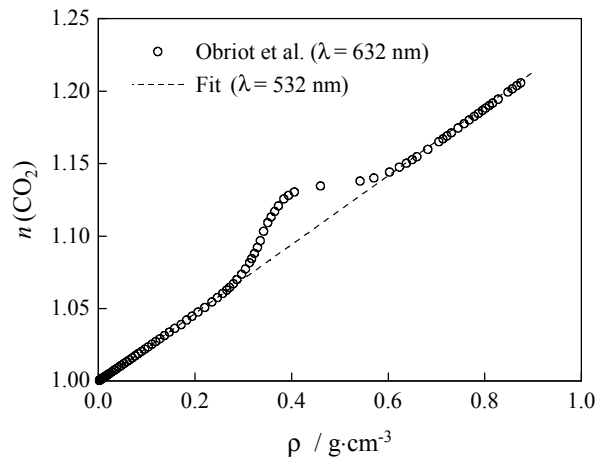


Abb. 8.6:

Dichteabhängigkeit von $n(\text{CO}_2)$ bei 35 °C und $\lambda = 632 \text{ nm}$ [11]; gestrichelte Linie: n -Werte berechnet aus einer linearen Dichteabhängigkeit von $R_{LL}(\text{CO}_2)$ mit $A_R^1 = 6.7065 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für 532 nm

In der Literatur finden sich Werte für den refraktiven Virialkoeffizienten A_R^1 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (632.8 - 457.9 nm) bei 30 °C [12,13]. Interpoliert man diese Daten auf 532 nm, so ergibt sich für diese Wellenlänge ein Wert von $A_R^1 = 6.7065 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. In Abbildung 8.6 sind die von Obriot et al. [11] bei 632 nm bestimmten Brechungsindizes gegen die Dichte aufgetragen. Als gestrichelte Linie sind die n -Werte dargestellt, die man erhält, wenn man von einer linearen Dichteabhängigkeit von R_{LL} ausgeht und den refraktiven Virialkoeffizienten $A_R^1 = 6.0765 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für 532 nm verwendet. Man erkennt, daß die Linearisierung von R_{LL} auch mit dem A_R^1 -Wert für 532 nm für die experimentellen Daten bei 632 nm eine ausreichend gute Näherung darstellt. Die Wellenlängenabhängigkeit von n ist offenbar für den betrachteten Dichtebereich nicht sehr stark ausgeprägt. Der Brechungsindex wird daher für die reine Komponente CO_2 bei Meßbedingungen nach der folgenden Formel berechnet:

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 6.7065 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \left(\frac{\rho}{M} \right) \quad (8.3)$$

Brechungsindex von Toluol:

Zur Berechnung des Brechungsindex von Toluol bei Meßbedingungen wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit von n verwendet. Für die Änderung von n mit der Temperatur werden in der Literatur Werte von $-56.2 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [14] und $-60 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [15] angegeben. Zur Auswertung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wird das Mittel aus diesen Werten verwendet:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p = -58.1 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \quad (8.4)$$

Für die Änderung des Brechungsindex von Toluol mit dem Druck bei konstanter Temperatur findet man den folgenden Ausdruck [14]:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T = 48.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1} = 4.86 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1} \quad (8.5)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 8.4 und 8.5 kann der Brechungsindex von Toluol bei dem jeweiligen Meßdruck und der Meßtemperatur berechnet werden. Referenzgröße ist dabei der Wert bei 1 bar und 20 °C: $n = 1.4961$ ($\lambda = 589 \text{ nm}$) [16].

Brechungsindex der Mischung:

Für die Mischung von Toluol und CO₂ wird der Brechungsindex aus den mit den obigen Formeln bestimmten Brechungsindizes der reinen Komponenten ermittelt. Dazu werden zunächst die R_{LL} -Werte von Toluol und CO₂ bei Meßbedingungen mit den jeweiligen Volumenanteilen gewichtet und addiert:

$$R_{LL}(p, T) = R_{LL, \text{CO}_2}(p, T) \cdot \text{Vol.}\%_{\text{CO}_2} + R_{LL, \text{Toluol}} \cdot \text{Vol.}\%_{\text{Toluol}} \quad (8.6)$$

Aus dem R_{LL} -Wert der Mischung kann man nach Gleichung 8.1 den Brechungsindex $n(p, T)$ der Mischung berechnen. In Tabelle 8.1 sind neben den Meßbedingungen (Druck p und Temperatur T) der CO₂-Gehalt in Gew.%, der Volumenanteil von CO₂ in Vol.%, die Brechungsindizes der reinen Lösungsmittel unter Meßbedingungen n_{CO_2} und n_{Toluol} sowie der Brechungsindex n der Mischung gemäß Gleichung 8.6 angegeben. Die zur Berechnung des CO₂-Gehalts

in Vol.% und der Brechungsindizes der reinen Komponenten nötigen Dichten von CO₂ und Toluol wurden der Literatur entnommen [17].

Exp.	p / bar	T / °C	Gew.% CO ₂	Vol.% CO ₂	n_{Toluol}	n_{CO_2}	n
1	294	75	30	32.2	1.479	1.180	1.376
2	270	74	30	32.7	1.478	1.175	1.372
3	280	79	30	33.6	1.475	1.172	1.368
4	290	74	15	16.3	1.479	1.181	1.426
5	304	78	15	16.4	1.477	1.180	1.424
6	1	73	0	0	1.465	-	1.465
7	1	73	0	0	1.465	-	1.465
8 ^{*)}	1	80	0	0	1.461	-	1.461

Tab. 8.1: Meßbedingungen und Auswerteparameter für die Experimente zur dynamischen Lichtstreuung von Polystyrol in Toluol/CO₂-Gemischen (Exp. 1-5) bzw. in reinem Toluol (Exp. 6-8): Druck p , Temperatur T , CO₂-Gehalt in Gew.%, CO₂-Gehalt in Vol.% und Brechungsindizes von Toluol (n_{Toluol}), CO₂ (n_{CO_2}) sowie von der Mischung (n);*: Küvettenmessung

8.2.2 Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten D_{12}

Der Interdiffusionskoeffizient D_{12} (in der Literatur häufig als „mutual diffusion coefficient“ bezeichnet) kann mittels dynamischer Lichtstreuung aus der Abhängigkeit der mittleren Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ vom Streuwinkel ϑ bzw. vom Betrag q des Streuvektors bestimmt werden. Dazu wird mit Hilfe der in Abschnitt 8.2.1 berechneten Brechungsindizes n der Mischung nach Gleichung 3.36 der Betrag des Streuvektors q bestimmt. Eine Auftragung von $\langle \tau_c \rangle^{-1}$ gegen q^2 liefert dann gemäß Gleichung 3.37 den Interdiffusionskoeffizienten D_{12} direkt aus der Steigung der erhaltenen Ursprungsgeraden. Abbildung 8.7 zeigt diese Auftragung für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen. Die Daten aus Experimenten mit PS in einer Mischung aus Toluol und CO₂ sind als offene Marker dargestellt. Die Drücke bei diesen Messungen lagen zwischen 270 und 304 bar, die Temperaturen zwischen 74 und 79 °C, und es wurde bei zwei verschiedenen CO₂-Gehalten (15 und 30 Gew.%) gemessen. Die

Ergebnisse der in Toluol bei 1 bar und Temperaturen von 73 bis 80 °C durchgeführten Experimente sind als gefüllte Marker dargestellt. Lichtstreuexperimente von Hammel et al. [18] mit Lösungen von PS in Toluol und *trans*-Dekalin zeigen, daß im Druckbereich von 1 bis 600 bar kein großer Einfluß des Druckes auf die Dimensionen des Polymerknäuels zu erwarten ist. Man kann daher davon ausgehen, daß die Ergebnisse der in Gegenwart von CO₂ durchgeführten Messungen im Druckbereich von 270 bis 304 bar sowohl untereinander als auch mit denen der Messungen in Toluol bei 1 bar vergleichbar sind.

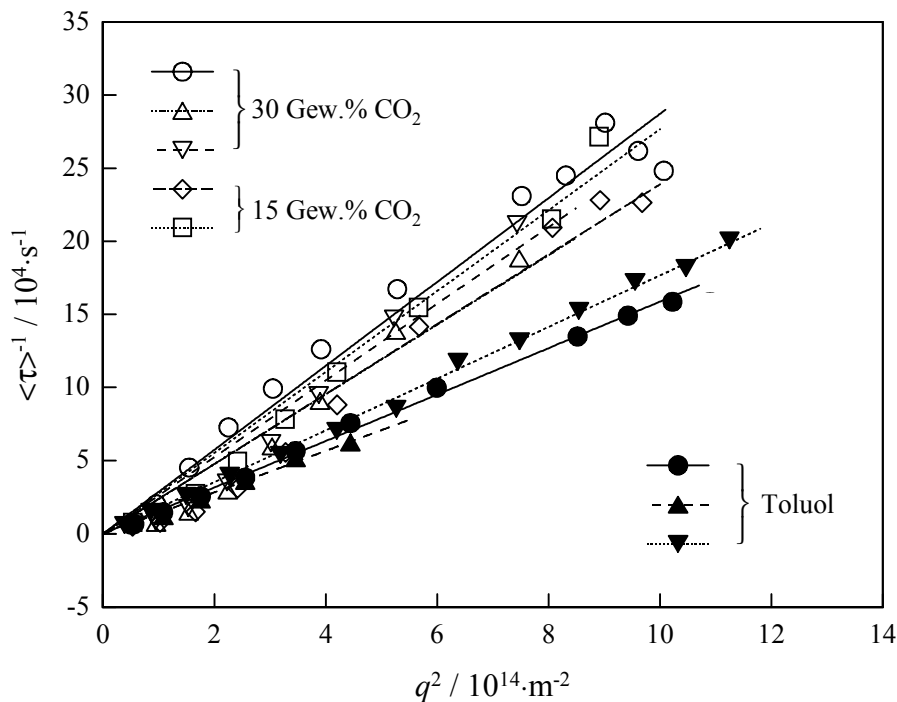


Abb. 8.7: Auftragung der mittleren Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ gegen q^2 für Messungen in Gegenwart von CO₂ (offene Marker) und ohne CO₂ (gefüllte Marker); umgekehrte Dreiecke: Küvettenmessung; die Geraden stellen eine lineare Anpassung der Datenpunkte gemäß Gleichung 3.37 dar.

Es wird deutlich, daß die Ursprungsgeraden den Verlauf der Datenpunkte gut beschreiben. Lediglich für einige Messungen in Gegenwart von CO₂ weichen die Punkte bei kleinen Winkeln und damit niedrigen Werten von q^2 etwas vom linearen Verlauf ab. Das kann man auf Probleme bei der Justierung der Hochdruckzelle und auf parasitäres Streulicht vom Primärstrahl des Lasers zurückführen. Beides kann zu Fehlern bei der Intensitätsmessung vor allem bei kleinen Streuwinkeln führen, da neben dem Streulicht auch noch Originalstrahlung detek-

tiert wird (Heterodyning). Eine sinnvolle Auswertbarkeit der vorliegenden Daten ist dennoch gewährleistet.

Die Ergebnisse der an der Standardapparatur in einer Küvette durchgeführten Messung von PS in Toluol stimmen gut mit den Ergebnissen der Experimente überein, die in der Hochdruckzelle ebenfalls in Toluol durchgeführt worden sind. Man kann daher davon ausgehen, daß die Hochdruckapparatur im Rahmen der experimentellen Genauigkeit verläßliche Daten liefert.

Die Geraden für Mischungen von PS in Toluol und CO₂ verlaufen deutlich steiler als diejenigen für Mischungen von PS in Toluol. Man erhält daher auch größere Interdiffusionskoeffizienten D_{12} in Gegenwart von CO₂, da die Viskosität der Lösungen durch Zugabe von CO₂ verringert und die Translationsbewegung der Polymermoleküle erleichtert wird. Aus der Abbildung wird zusätzlich deutlich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit kein systematischer Trend für die Geradensteigung in Abhängigkeit vom CO₂-Gehalt (15 und 30 Gew.%) zu erkennen ist.

Exp.	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	Gew.% CO ₂	$D_{12} /$ $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\bar{D}_{12} /$ $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta \bar{D}_{12} / \%$
1	294	75	30	2.87		
2	270	74	30	2.38		
3	280	79	30	2.62	2.61 ± 0.26	10
4	290	74	15	2.39		
5	304	78	15	2.77		
6	1	73	0	1.59		
7	1	73	0	1.42	1.59 ± 0.18	11
8 ^{*)}	1	80	0	1.77		

Tab. 8.2: Interdiffusionskoeffizienten D_{12} für Lösungen von PS in Toluol/CO₂ (Exp. 1-5) und in Toluol (Exp. 6-8) mit dem Druck p , der Temperatur T , dem CO₂-Gehalt in Gew.%, dem mittleren Interdiffusionskoeffizienten \bar{D}_{12} und dessen relativem Fehler $\Delta \bar{D}_{12}$; *: Küvettenmessung

In Tabelle 8.2 sind die aus der Geradensteigung erhaltenen D_{12} -Werte angegeben. Ebenfalls aufgeführt sind die mittleren Interdiffusionskoeffizienten \bar{D}_{12} für Messungen in Gegenwart von CO_2 bzw. ohne CO_2 . Als Fehler von \bar{D}_{12} ist die maximale Abweichung der Interdiffusionskoeffizienten vom Mittelwert ($\max |D_{12} - \bar{D}_{12}|$) bzw. deren relativer Wert ($\Delta \bar{D}_{12} = \max |D_{12} - \bar{D}_{12}| / \bar{D}_{12}$) in Prozent angegeben.

Man erkennt, daß der mittlere Interdiffusionskoeffizient von PS in Gegenwart von 15 bis 30 Gew.% CO_2 um etwa einen Faktor 1.7 größer ist der in Toluol. Dieser Effekt liegt deutlich außerhalb der experimentellen Ungenauigkeit. Die Makromoleküle sind also in einer Toluol/ CO_2 -Mischung in der Lage, schneller zu diffundieren. Diese Beobachtung kann einen besseren Einblick geben in die Rolle von CO_2 als Cosolvens bei Polymerisationsreaktionen und dessen Einfluß auf kinetische Parameter. Sie wird in den folgenden Kapiteln eingehender diskutiert werden.

8.2.3 Abschätzung des hydrodynamischen Radius

Neben dem Interdiffusionskoeffizienten D_{12} kann unter bestimmten Voraussetzungen auch der hydrodynamische Radius r_H der Polymere über die dynamische Lichtstreuung bestimmt werden. Geht man davon aus, daß in verdünnter Lösung eine ausgebildete Knäuelstatistik vorliegt, so kann man r_H für kugelförmige, lineare (d.h. unverzweigte) Polymerknäule nach Gleichung 3.38 berechnen. Benötigt werden dazu der Interdiffusionskoeffizient D_{12} und die Viskosität η der Lösungen. Letztere wird mit Hilfe der Viskositäten der reinen Komponenten Toluol und CO_2 bei Meßbedingungen bestimmt. Ein Beitrag von PS wird vernachlässigt. Das Vorgehen soll im folgenden beschrieben werden.

Viskosität von CO_2 :

Experimentell ermittelte Daten zur Viskosität von CO_2 finden sich in der Literatur über einen weiten Bereich von Druck und Temperatur [19]. Um die Viskositäten von Gasen auch bei Drücken und Temperaturen zu erhalten, bei denen keine experimentellen Daten vorliegen, wird die Methode von Reichenberg [20,21] angewandt. Sie ist bei Prausnitz et al. [22] beschrieben und liefert Werte für η von CO_2 , die im dort betrachteten Druck- und Temperaturbereich um weniger als 5 % von den experimentell bestimmten Werten abweichen. Mit dieser Methode konnten auch für Sauerstoff, Methan, Isobutan und *n*-Pentan erfolgreich Viskositäten

berechnet werden [22]. Nach Reichenberg wird die Viskosität eines Gases als Funktion von Druck und Temperatur auf der Grundlage der kritischen Daten des Gases berechnet. Es gilt:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Q \cdot \frac{A \cdot p_r^{1.5}}{B \cdot p_r + (1 + C \cdot p_r^D)^{-1}} \quad (8.7)$$

mit:

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{p}{p_c} & T_r &= \frac{T}{T_c} \\ Q &= 1 - 5.655 \cdot \mu_r & \mu_r &= 52.46 \cdot \frac{\mu^2 \cdot p_c}{T_c^2} \\ A &= \frac{\alpha_1}{T_r} \cdot \exp(\alpha_2 \cdot T_r^a) & B &= A \cdot (\beta_1 \cdot T_r - \beta_2) \\ C &= \frac{\gamma_1}{T_r} \cdot \exp(\gamma_2 \cdot T_r^c) & D &= \frac{\delta_1}{T_r} \cdot \exp(\delta_2 \cdot T_r^d) \\ \alpha_1 &= 1.9824 \cdot 10^{-3} & \beta_1 &= 1.6552 \\ \alpha_2 &= 5.2683 & \beta_2 &= 1.2760 \\ a &= -0.5767 \\ \gamma_1 &= 0.1319 & \delta_1 &= 2.9496 \\ \gamma_2 &= 3.7035 & \delta_2 &= 2.9190 \\ c &= -79.8678 & d &= -16.6169 \end{aligned}$$

Dabei ist η die gesuchte Viskosität bei Druck p und Temperatur T , η_0 die Niederdruck-Viskosität bei 1 bar und der Temperatur T , p_r und T_r sind der reduzierte Druck und die reduzierte Temperatur, p_c und T_c der kritische Druck und die kritische Temperatur, μ ist das Dipolmoment und μ_r das reduzierte Dipolmoment. A , B , C , D und Q sind Koeffizienten, die von der reduzierten Temperatur bzw. vom reduzierten Dipolmoment abhängen, während α_1 , α_2 , a , β_1 , β_2 , γ_1 , γ_2 , c , δ_1 , δ_2 und d konstante Parameter sind.

Viskosität von Toluol:

Um die Viskosität von Toluol bei Meßbedingungen zu bestimmen, wird zunächst ausgehend von Literaturdaten bei 1 bar [23] auf die entsprechende Temperatur extrapoliert. Die Aktivierungsenergie bei 1 bar ergibt sich aus den Literaturdaten als $E_A(\eta^\ominus/\mu\text{P}) = -8.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die anschließende Extrapolation auf den Meßdruck wird ein Aktivierungsvolumen verwendet, wie es von Ogo et al. [24] für Styrol-Viskositäten bestimmt wurde. Der Wert für die Steigung

der Geraden einer Auftragung von $\ln(\eta^e/\mu\text{P})$ gegen p beträgt $\Delta V^\#(\eta^e/\mu\text{P})/(RT) = 6.030 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$.

Viskosität der Mischung:

Zur Berechnung der Viskosität einer Mischung zweier Flüssigkeiten (scCO₂ und Toluol) konnte keine geeignete Mischungsregel gefunden werden. Die natürlichen Logarithmen der Viskositäten der reinen Komponenten werden daher mit den entsprechenden Anteilen der Lösungsmittel in Molprozent gewichtet und addiert:

$$\ln \eta(p, T) = \ln \eta_{\text{CO}_2}(p, T) \cdot \text{mol}\%_{\text{CO}_2} + \ln \eta_{\text{Toluol}}(p, T) \cdot \text{mol}\%_{\text{Toluol}} \quad (8.8)$$

Die so bestimmten Viskositäten sind neben den Viskositäten der reinen Komponenten in Tabelle 8.3 zusammengefaßt.

Exp.	p / bar	$T / ^\circ\text{C}$	mol% CO ₂	$\eta_{\text{Toluol}} /$ μP	$\eta_{\text{CO}_2} /$ μP	$\eta /$ μP
1	294	75	47.3	4033	674	1730
2	270	74	47.3	3995	633	1671
3	280	79	47.3	3851	607	1608
4	290	74	27.0	4044	667	2486
5	304	78	27.0	3940	655	2428
6	1	73	0	3427	-	3427
7	1	73	0	3427	-	3427
8 ^{*)}	1	80	0	3227	-	3227

Tab. 8.3: Viskositäten der reinen Lösungsmittel Toluol und CO₂ sowie der Toluol/CO₂-Mischungen bei Meßbedingungen; angegeben sind außerdem Druck p , Temperatur T und CO₂-Gehalt in mol%; *: Küvettenmessung

Hydrodynamischer Radius:

Der hydrodynamische Radius wird nun nach der Gleichung von Stokes-Einstein (Gleichung 3.38) berechnet. Dazu werden die aus der Auftragung von $\langle \tau_c \rangle^{-1}$ gegen q^2 bestimmten Diffu-

sionskoeffizienten D_{12} und die in Tabelle 8.3 aufgeführten Viskositäten η der Mischung verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.4 zusammengefaßt. Neben Druck p , Temperatur T und CO_2 -Gehalt sind der Interdiffusionskoeffizient D_{12} , die Viskosität η und der resultierende hydrodynamische Radius r_H aufgeführt.

Die berechneten hydrodynamischen Radien liegen erwartungsgemäß im Bereich von 10^{-9} m. Die Mittelung der in CO_2 erhaltenen Werte ergibt $r_H = (5.1 \pm 1.3)$ nm, ohne CO_2 berechnet man $r_H = (4.8 \pm 0.4)$ nm. Zum Vergleich findet man für PMMA der Molmasse $M_w = 52\,000$ in der Literatur einen Wert für den Trägheitsradius von 5.6 nm [25], für PDMS ($M_n = 113\,000$) wurden für den hydrodynamischen Radius Werte von 7 bis 11 nm erhalten [7].

Exp.	p / bar	T / °C	Gew.% CO_2	D_{12} / $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	η / μP	r_H / nm
1	294	75	30	2.87	1730	5.1
2	270	74	30	2.38	1671	6.4
3	280	79	30	2.62	1608	6.1
4	290	74	15	2.39	2486	4.3
5	304	78	15	2.77	2428	3.8
6	1	73	0	1.59	3427	4.7
7	1	73	0	1.42	3427	5.2
8	1	80	0	1.77	3227	4.5

Tab. 8.4: Ergebnisse der Abschätzung für den hydrodynamischen Radius r_H von PS mit Hilfe des Interdiffusionskoeffizienten D_{12} und der Viskosität η ; ebenfalls aufgelistet sind der Druck p , die Temperatur T und der CO_2 -Gehalt; *: Küvettenmessung

Man erkennt aufgrund der Streuung der Daten keinen systematischen Unterschied zwischen den in Gegenwart von CO_2 und ohne CO_2 bestimmten hydrodynamischen Radien von PS. Ein Einfluß des schlechten Lösungsmittels CO_2 auf die Knäuelgröße des Makromoleküls läßt sich anhand der vorliegenden Daten weder bestätigen noch ausschließen. Möglicherweise ist die Molmasse des verwendeten PS mit $M_w = 49\,340$ zu klein, um einen ausreichenden Meßeffect zu erzielen. Hammel et al. [18] haben über statische Lichtstreuung Trägheitsradien von PS in einem guten Lösungsmittel (Toluol) und in einem schlechten Lösungsmittel (*trans*-Dekalin)

bestimmt und eine deutliche Verringerung (um ca. 18 %) des Trägheitsradius in dem schlechten Lösungsmittel festgestellt. Für diese Experimente wurde allerdings Polymeres der Molmasse $M_w = 2.5 \cdot 10^6$ verwendet, die Molmasse lag also um etwa einen Faktor 50 über den Molmassen in den Experimenten der vorliegenden Arbeit. Bei der Bestimmung der hydrodynamischen Radien im Rahmen der vorliegenden Arbeit kommt hinzu, daß neben den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Brechungsindizes, die in D_{12} eingehen, auch die Viskositäten nur abgeschätzt werden konnten.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß die Voraussetzungen für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius eines Polymerknäuels nur begrenzt erfüllt sind. Untersuchungen zur Abhängigkeit des Trägheitsradius von PMMA in Abhängigkeit von der Molmasse haben ergeben, daß der Trägheitsradius bei Molmassen $M < 30\,000$ nicht mehr den bei voll ausgebildeter Knäuelstatistik geltenden Gesetzen gehorcht [25]. Bei sehr kleinen Molmassen kann sich das lineare Makromolekül noch wie ein Stäbchen oder ein ungestörtes Knäuel verhalten. Dieser Molmassenbereich ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trägheitsradien in dem betreffenden Lösungsmittel sich wie diejenigen verhalten, die im sogenannten Θ -Lösungsmittel (Lösungsmittel für eine scheinbar ideale, verdünnte Polymerlösung, bei der die Makromoleküle kugelförmig und ungestört vorliegen) erhalten wurden. Ähnliche Beobachtungen existieren auch für PS in Toluol und Cyclohexan (Θ -Lösungsmittel), dessen Trägheitsradien für Molmassen unterhalb von 40 000 in beiden Lösungsmitteln übereinstimmen [26]. Für die vorliegenden Messungen konnte wegen der relativ schlechten Löslichkeit von PS in CO_2 lediglich PS einer Molmasse knapp unterhalb von 50 000 verwendet werden. Es ist daher möglich, daß trotz des Vorliegens eines „echten“ Polymerknäuels die Unterschiede in den hydrodynamischen Radien so klein sind, daß auch ein Einfluß des Lösungsmittels nicht meßbar ist. Zukünftige Lichtstreuexperimente im Hinblick auf die Bestimmung von r_H sollten daher mit höhermolekularen Polymeren durchgeführt werden. Hierfür bietet es sich an, andere Substanzen, z.B. Polyacrylate, zu verwenden, die sich besser in CO_2 und damit auch in CO_2 /Lösungsmittel-Gemischen lösen.

Für die in den nachfolgenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit zu behandelnde Kinetik ist als wichtiges Resultat festzuhalten, daß sich der Interdiffusionskoeffizient D_{12} von PS in einem Toluol/ CO_2 -Gemisch mit ca. 15 bis 30 Gew.% CO_2 um etwa einen Faktor 1.7 gegenüber dem Wert in Toluol erhöht. Änderungen des hydrodynamischen Radius und damit der Knäuelgröße von PS aufgrund der Zugabe von CO_2 zum System können dagegen innerhalb der Genauigkeit der Messungen nicht festgestellt werden. Der mäßige Einfluß des CO_2 auf den

Interdiffusionskoeffizienten von PS kann sich über eine erleichterte Translationsbewegung der Makromoleküle in geringem Maß auf die kinetischen Koeffizienten auswirken. Der Einfluß einer in Gegenwart von CO₂ veränderten Knäuelgröße der Polymere kann dagegen für PS niedriger Molmassen weitgehend ausgeschlossen werden.

8.3 Literatur Kapitel 8

- [1] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [2] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules*, **31** (1999) 8069
- [3] M.A. Quadir, J.M. DeSimone, A.M. van Herk, A.M. German, *Macromolecules*, **31** (1998) 6481
- [4] A.M. van Herk, B.G. Manders, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **30** (1997) 4780
- [5] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *Macromol. Rapid Commun.*, **20** (1999) 26
- [6] S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, A. Wahl, *in Vorbereitung*
- [7] W. Steffen, T. Berger, „*Wissenschaftliche Berichte FZKA 6271*“, Karlsruhe 1999
- [8] T. Berger, W. Steffen, „*Characterization of Polydimethylsiloxane in scCO₂ by Light Scattering*“, Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham 1999
- [9] T. Berger, *Dissertation*, Mainz 1999
- [10] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel 1993
- [11] J. Obriot, J. Ge, T.K. Bose, J.-M. Arnaud, *Fluid Phase Equilibria*, **86** (1993) 315
- [12] R.C. Burns, *Mol. Phys.*, **59(1)** (1986) 41
- [13] M. Hohm, *Mol. Phys.*, **74(6)** (1991) 1233
- [14] M. Kerker, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York 1969
- [15] M.B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York 1972
- [16] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, eds., *Handbook of Chemistry and Physics*, 65. Auflage, CRC Press, Boca Raton 1984
- [17] H. Pöhler, E. Kiran, *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 482

- [18] G.L. Hammel, G.V. Schulz, M.D. Lechner, *Eur. Polm. J.*, **15** (1979) 209
- [19] K. Stephan, K. Lucas, *Viscosity of Dense Fluids*, Plenum, New York 1979
- [20] D. Reichenberg, *AIChE J.*, **19** (1973) 854
- [21] D. Reichenberg, *AIChE J.*, **21** (1975) 181
- [22] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Polling, *Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Inc., New York 1987
- [23] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th Ed., Boca Raton 1984
- [24] Y. Ogo, T. Kyotani, *Macromol. Chem.*, **179** (1978) 2407
- [25] R.G. Kirste, W. Wunderlich, *Z. Phys. Chem.*, **58(1-4)** (1968) 133
- [26] R.C. Hayward, W.W. Graessley, *Macromolecules*, **32** (1999) 3502