

# **Erforschung plasmachemischer Prozesse zur Polymerisation kolloidaler Systeme**

Teilvorhaben

## **Untersuchungen von plasmatechnischen Verfahren zur Polymerisation von micellaren Aggregaten**

Förderkennzeichen 13N7542/8

### **Abschlußbericht**

Berichtszeitraum 01.07.99 bis 31.12.02

**Bearbeitende Stelle:** Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V. Greifswald

**Projektleiter:** Dr. J. Ehlbeck

**Projektbearbeiter:** M. Maaß

## Inhalt:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>3</b>
1.1	AUFGABENSTELLUNG .....	3
1.2	VORAUSSETZUNG UND MITTEL.....	3
1.3	PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS.....	3
1.3.1	<i>Zeitplan, geplante Arbeitspakete</i> .....	4
1.3.2	<i>Meilenstein, Änderung der Zielsetzung</i> .....	4
1.4	WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND ZU BEGINN DES VORHABENS .....	5
<b>2</b>	<b>DURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE DES VORHABENS</b> .....	<b>7</b>
2.1	ERZEUGUNG FEINVERTEILTER AEROSOLE.....	7
2.1.1	<i>Test verschiedener Düsenkonzepte</i> .....	7
2.1.2	<i>Aufbau eines Kreislaufsystems</i> .....	9
2.1.3	<i>Adaption an die verschiedenen Plasmaquellen</i> .....	10
2.2	AUFBAU UND ERPROBUNG VERSCHIEDENER AEROSOL-ENTLADUNGSKONZEPTE .....	10
2.2.1	<i>DBE-Reaktoren</i> .....	10
2.2.2	<i>Mikrowellen-Reaktoren</i> .....	12
2.3	UNTERSUCHUNG ALTERNATIVER ENTLADUNGSKONZEPTE – FLÜSSIGKEITSFILMREAKTOREN .....	16
2.3.1	<i>Bürstenreaktor</i> .....	16
2.3.2	<i>Plattenreaktoren</i> .....	18
2.3.3	<i>Rotationsverdampfer-Reaktor</i> .....	18
2.3.4	<i>Vergleich und Zwischenbewertung der einzelnen Reaktorkonzepte</i> .....	20
2.3.5	<i>Optimierung des Rotationsreaktors</i> .....	21
2.4	PROZESSDIAGNOSTIK .....	26
2.4.1	<i>Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe</i> .....	27
2.4.2	<i>Messung des pH-Wertes der Probe</i> .....	28
2.4.3	<i>Messung der Viskosität</i> .....	29
2.4.4	<i>Messung der Oberflächenspannung</i> .....	30
2.4.5	<i>IR- und Raman-Spektroskopie</i> .....	30
2.4.6	<i>Messung der spektralen Leistungsdichte im VUV</i> .....	31
2.4.7	<i>Aufbau der Versuchsanordnung zur Markermethode</i> .....	39
2.4.8	<i>Massenspektroskopie</i> .....	40
2.5	PLASMACHEMISCHE POLYMERISATION DER PROBEN .....	41
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>47</b>
<b>4</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>49</b>
4.1	ZITIERTER LITERATUR .....	49
4.2	VERÖFFENTLICHTE BEITRÄGE INNERHALB DES PROJEKTZEITRAUMES.....	49

# **1 Einleitung**

## **1.1 Aufgabenstellung**

Im Teilvorhaben *Untersuchung von plasmatechnischen Verfahren zur Polymerisation von micellaren Aggregaten* des BMBF-Verbundprojektes *Erforschung plasmachemischer Prozesse zur Polymerisation kolloidaler Systeme* sollten jeweils zwei Ansätze sowohl bzgl. der Probenzuführung als auch der Anregung des Plasmas untersucht werden.

Dabei ging es zum einen um die Art in der die Probe, bestehend aus amphiphilen Molekülen in einem geeigneten Lösungsmittel (i. d. Regel Wasser), der Plasmabehandlung zugeführt werden sollte. Hierfür wurde als wesentlich erkannt, dass für eine effektive Wechselwirkung zwischen Probe und Plasma eine möglichst große Oberfläche erzeugt werden muss. Diese kann einerseits mittels Aerosolerzeugung andererseits mittels Erzeugung von dünnen, großflächigen Filmen erreicht werden. Zur effizienten Wechselwirkung mit dem Plasma soll insbesondere die selbstständige Anordnung der Probensubstanzen an der Grenzschicht Flüssigkeit/Gas(Plasma) aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften genutzt werden.

Zum anderen sollten zwei unterschiedliche Plasmaanregung hinsichtlich ihrer Eignung zur Polymerisation untersucht werden. Wichtig bei der Auswahl des Plasmaanregung war, dass der Druckbereich zu niedrigen Drücken hin durch den Dampfdruck des Lösungsmittels limitiert ist. Deshalb wurde von vornherein von einem Betrieb bei Atmosphärendruck ausgegangen. Für diesen Druckbereich sind insbesondere mikrowellenangeregte Plasmen sowie die dielektrisch behinderte Entladung (DBE) geeignet. Ferner hat man mit diesen Entladungstypen zwei sehr unterschiedlich Plasmen zur Verfügung. Zum einen mit der DBE ein sehr stark anisothermes Plasma mit hohen Elektronentemperaturen und niedriger Gastemperatur, andererseits mit der Mikrowellenentladung ein eher thermisches Plasma. Darüber hinaus war auch zu klären, welche Kombination aus Probenzuführung und Anregungsform des Plasmas die besten Resultate liefert.

## **1.2 Voraussetzung und Mittel**

Das Teilvorhaben wurde in der Abteilung Plasmastrahlung durchgeführt. Es war auf die Dauer von drei Jahren ausgelegt. Die für diesen Zeitraum bewilligten Mittel betragen 302 TDM und beinhalteten eine Wissenschaftlerstelle für die Projektdauer. Seitens der Abteilung wurde ein Wissenschaftler für die Betreuung und Leitung des Projektes sowie die Verbundkoordination abgestellt. Des weiteren stand dem Teilvorhaben ein Techniker sowie die Infrastruktur des Hauses zur Nutzung zur Verfügung.

## **1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Ablauf- sowie die Zeitplanung erfolgten in enger Abstimmung mit den anderen Teilvorhaben, insbesondere aufgrund der engen Verzahnung der jeweiligen Arbeitspakete mit



Schwächen. Die wesentlichen Probleme dieses Verfahrens waren: 1. im Aerosolbetrieb konnte eine Benetzung des Dielektrikums sowie der Innenelektrode nicht ausgeschlossen werden, somit konnte keine reine Aerosolbehandlung realisiert werden; 2. im Filmbetrieb war die Filmerzeugung, insbesondere die Filmdicke über dem Behandlungsraum nicht hinreichend konstant. Diese Probleme führten in Folge der polaren Eigenschaften des Lösungsmittels Wasser zu lokalen Kurzschlüssen und damit zu einer teilweisen Zersetzung der Proben. Daher wurden im Einvernehmen mit dem Projektbeirat verschiedenste neue Konzepte realisiert und auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Nach dem Meilenstein vom 30.04.2001 wurde sich dann mit modifizierter Zielsetzung auf das aussichtsreichste Konzept, dass des Rotationsreaktors, konzentriert, s. Tabelle 2.

	2000												2001												2002												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1 Optimierung des Rotationsreaktors																																					
2 Messung der spektralen Leistungsdichte im UV																																					
3 Aufbau der Versuchsapparatur zur Markermethode																																					
4 Massenspektrometrie																																					
5 Plasmabehandlung der Proben von IfOK und micromod																																					
	Meilenstein: 30.04.2001																								ZNV												

**Tabelle 2:** Überarbeitete Zeitplanung nach dem Meilenstein am 30.04.2001, unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse aus dem Projekt und der Empfehlung des Beirates

- Planung
- Erweiterung
- ZNV Zuwendungsneutrale Verlängerung

Bedingt durch die Konzeptstudie sowie die Änderung der Arbeitspakete entstand ein erhöhter Arbeitsaufwand, der innerhalb einer zuwendungsneutralen Verlängerung umgesetzt wurde.

#### 1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Der Einsatz von Niedertemperaturplasmen hat bereits heute eine große wirtschaftliche Bedeutung. Das Marktpotential wird mit einigen hundert Milliarden Mark pro Jahr eingeschätzt und ist stark wachstumsorientiert. Neben klassischen Produkten in der Energietechnik, der Materialbearbeitung oder Beleuchtungstechnik nehmen Prozessplasmen

einen immer stärkeren Raum ein. Für industrielle Zwecke von besonderem Interesse sind dabei Prozessplasmen mit hohen Stoffdurchsätzen. Dafür sind Plasmen, die bei Atmosphärendruck betrieben werden, prädestiniert, insbesondere dann, wenn die Reaktanden in fester oder flüssiger Form, wie in diesem Vorhaben vorgesehen, zugeführt werden. Die Polymerisation von kolloiden Systemen wird bereits seit langem mittels UV- und Gammastrahlung unter Zugabe von Aktivatoren untersucht. Die inakzeptablen Behandlungsdauern sowie die störenden Fragmente der Aktivatoren haben den Einsatz solcher Systeme bisher behindert. Mit der Plasmapolymerisation sollte nun durch dieses Verbundprojekt ein neuer erfolgversprechender Weg beschritten werden, um diesem Forschungsgebiet einen neuen Impuls zu geben.

Micellen und Vesikel spielen insbesondere in der pharmazeutischen Industrie bei Medikamenten und für Diagnostika, aber auch bei Netzmitteln und Schaumstabilisatoren in Waschmitteln, bei Kosmetika oder bei ölbindenden Detergenzien eine wichtige Rolle. Nachteilig wirkt sich dabei die geringe Stabilität der unpolymersierten Aggregate aus, so dass bereits in den 50-iger Jahren erste, allerdings erfolglose, Versuche zur Stabilisierung der Aggregate durch Polymerisation vorgenommen wurden.

Das zunehmende Interesse an diesen Prozessen, vor allem in den letzten Jahren, unterstreicht die Wichtigkeit dieses Vorhabens [1,2].

Bisherige Techniken verwenden UV-Bestrahlung unter Zuhilfenahme von Radikalbildnern. Neben den langen Behandlungszeiten sorgen die Radikalbildner für unerwünschte Fragmente in der polymerisierten micellaren Dispersion.

Flüssigkeiten im Plasma werden bereits seit einiger Zeit untersucht. So wurde von M. Higashi et al [3] 1992 Öl in eine dielektrisch behinderte Entladung eingetröpfelt, das durch die in der Entladung herrschenden Felder feinzerstäubt wurde und zu einer Homogenisierung der Entladung führte. M. Sato et al [4] erzeugte zur Abtötung von Mikroorganismen eine Corona-Entladung in Wasser.

Auf internationalen Tagungen, wie z. B. dem *International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*, wurde der zunehmenden Bedeutung der Plasma-Flüssigkeits-Wechselwirkung durch einen eigenen Themenkreis Rechnung getragen. Über die plasmachemischen Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Plasma ist trotzdem nur wenig bekannt.

## 2 Durchführung und Ergebnisse des Vorhabens

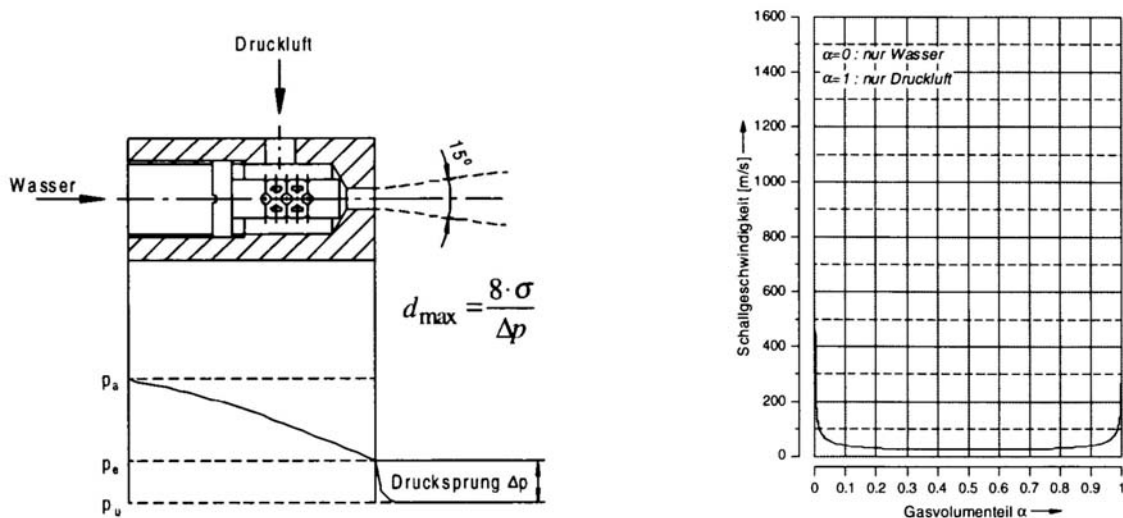
### 2.1 Erzeugung feinverteilter Aerosole

#### 2.1.1 Test verschiedener Düsenkonzepte

Als Konzepte zur Zerstäubung der Probenflüssigkeit standen 3 Systeme zur Verfügung: Einstoffdüsen, Zweistoffdüsen sowie ein Ultraschallzerstäuber.

Einstoffdüsen finden ein breites Anwendungsgebiet in der Verfahrenstechnik. Die Erzeugung der Tropfen erfolgt nur aufgrund der Druckenergie der Flüssigkeit. Die erzeugten Tropfen sind deutlich größer als bei typischen Zweistoffdüsen. Der Regelbereich der Düse ist aufgrund der Durchsatz-Druck-Abhängigkeit gering. Die Spaltmaße der Düse sind klein und daher verstopfungs- und verschleißanfällig. Eine solche Düse, mit einstellbaren Spaltmaßen, wurde im Bürstenreaktor eingesetzt. Sie brachte keine zufriedenstellenden Zerstäubungsergebnisse. Es wurden immer wieder auch größere Tropfen erzeugt, so dass dieser Düsentyp für die hier geschilderten Anwendungen ungeeignet ist.

Zweistoffdüsen zeichnen sich durch ein Zerstäubungsprinzip aus, bei dem bei relativ niedrigen Geschwindigkeiten Flüssigkeit und Prozessgas in einer Mischkammer zusammengeführt werden. In der Düsenbohrung wird das Gemisch bis auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt. Durch den am Düsenaustritt auftretenden Drucksprung wird das Gemisch fein zerstäubt.



**Abbildung 1:** a) Schema der Caldyn-Zweistoffdüse mit dazugehörigem Druckprofil.

- b) Verlauf der Schallgeschwindigkeit über dem Mischungsbruch für Wasser/Druckluft (aus: Caldyn Produktinformationen)

Hilfreich erweist sich dabei, dass die Schallgeschwindigkeit des Flüssigkeits-Gas-Gemisches deutlich geringer als die Schallgeschwindigkeit der einzelnen Phasen ist. Dadurch werden

Reibungs- und Beschleunigungsdruckverluste reduziert und der zur Zerstäubung benötigte Energieeintrag minimiert. Da das Flüssigkeits-Gas-Gemisch über einen weiten Bereich des Mischungsbruches nahezu konstant niedrige Schallgeschwindigkeit besitzt, erhält man einen großen Regelbereich, m. a. W. man kann in einem großen Bereich die zugeführte Flüssigkeitsmenge ändern. Zweistoffdüsen erzeugen ein definiertes enges Tropfenspektrum. Durch Variation des Eingangsdrucks und der Flüssigkeitsmenge lassen sich unterschiedliche Wurfweiten und Tröpfchengrößenverteilungen erzielen. Ein weiterer Vorteil der Zweistoffdüsen, insbesondere gegenüber den Einstoffdüsen sind die aufgrund des Zerstäubungsprinzips großen Spaltmaße und den damit verbundenen relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten. Daher können sowohl feststoffhaltige Flüssigkeiten als auch hochviskose Flüssigkeiten zerstäubt werden. Beide Eigenschaften sind für die in diesem Projekt zu behandelnden Proben von großer Bedeutung, da gerade die Versuche mit der Einstoffdüse gelegentliche Probleme durch Verstopfung mit im Plasmaprozess gebildeten Schwebstoffen als auch mit der Änderung der Viskosität einiger Proben während der Behandlungszeit aufzeigten.

Die für die hier durchgeführten Versuche eingesetzte Zweistoffdüse der Firma Caldyn stammt aus einem Produktspektrum, das Düsen zur Erzeugung von Aerosolen mit mittleren Partikelgrößen von 20 µm, 50 µm 100 µm und 200 µm beinhaltet. Bei Betriebsdrücken zwischen 3 und 5 bar werden mit unterschiedlichen Düsen Flüssigkeitsdurchsätze zwischen 0.7 und 4200 kg/h bei Gasverbräuchen zwischen 0.6 und 100 Nm<sup>3</sup>/h erreicht. Die Parameter der verwendeten Düse CSL 1.0 sind in Tabelle 3 dargestellt.

Zerstäubungsgüte	Druck [bar abs.]	Medien	CSL 1.0
Ultrafein Sauterdurchmesser d <sub>32</sub> = 20 µm	3,2	Wasser [kg/h]	1,5
		Druckluft [Nm <sup>3</sup> /h]	1,1
	4	Wasser [kg/h]	1,8
		Druckluft [Nm <sup>3</sup> /h]	1,4
	5	Wasser [kg/h]	2,3
		Druckluft [Nm <sup>3</sup> /h]	1,8

**Tabelle 3:** Daten der Caldyn Zweistoffdüse CSL 1.0 (aus: Caldyn Produktinformation)

Die Versuche mit dem Ultraschallzerstäuber zeigten zwar die kleinsten Tropfendurchmesser aller getesteten Verfahren auf, gleichzeitig sind aber die zerstäubten Probenmengen insbesondere aus technischer Sicht zu gering. Der Vorteil, dass sich diese kleinen Tröpfchen sehr gut durch Strömungen führen lassen, sich daher also gut in einen Plasmareaktor einbringen lassen, stellt sich aber als gravierender Nachteil bei der Abscheidung der Tröpfchen nach dem Plasmaprozess heraus, da die für solche Zwecke eingesetzten Zyklon-Filter nur Partikelgrößen bis zu einer unteren Grenze von 5 µm abscheiden. Da dies aber die



obere Grenze des typischen Arbeitsbereichs der Ultraschallzerstäuber darstellt, ist dieses Verfahren für den Einsatz in der Plasmapolymerisation nicht geeignet.

Daher wurde für die weiteren Versuche eine Zweistoffdüse für die Aerosolerzeugung eingesetzt.

### **2.1.2 Aufbau eines Kreislaufsystems**

Die Anforderungen, die an ein für die Laborversuche geeignetes Umwälzsystem gestellt werden müssen, sind ein Förderdruck von bis zu 6 bar, eine genau dosierbare Fördermenge im Bereich einiger ml/min bis etwa 100 ml/min, pulsationsarme Förderung, geringes Totvolumen, da nur kleine Probenmengen zur Verfügung stehen, chemische Beständigkeit, Förderbarkeit von abrasiven Medien, die teils als Füllstoffe in den Proben vorhanden sind, teils aber erst durch den Plasmaprozess gebildet werden, sowie eine gute Zugänglichkeit des Pumpenraums zur Reinigung. Dazu wurden verschiedene Konfigurationen eingesetzt.

Zunächst wurde eine einfache Membranpumpe verwendet, deren Druckaufbau, Regelungseigenschaften als auch Reinigungsmöglichkeiten auf Dauer nicht zufrieden stellen konnten, und somit höchstens zur Filmerzeugung eingesetzt werden kann.

Eine Pumpe, die den oben genannten Anforderungen weitestgehend entspricht, ist die zur Zeit eingesetzte Taumelkolbenpumpe. Ihre Pumpenkammer sowie die beweglichen Teile bestehen aus einem chemikalienfesten keramischen Werkstoff, der auch die Förderung abrasiver Partikel zulässt. Drehzahl als auch Kolbenhub lassen sich der entsprechenden Förderaufgabe anpassen und optimieren, z. B. um die Pulsation zu reduzieren. Hierzu kann zusätzlich ein Pulsationsdämpfer in den Kreislauf eingebaut werden. Ferner lassen sich die Fördermengen exakt einstellen.

Als weitere Möglichkeit der Flüssigkeitsförderung wurde die Druckförderung verwendet. Hierzu wurde die Probenflüssigkeit in einen Druckbehälter gegeben und mit Argon unter einen entsprechenden Druck gesetzt. Über einen in die Gaszuführung eingebauten Massflow-controller konnte die Fördermenge eingestellt werden. Dieses System arbeitet quasi pulsationsfrei, kann allerdings nur im Batch-Betrieb gefahren werden.

Als letzte Möglichkeit wurde eine Kombination aus Druckförderung und Taumelkolbenpumpe eingesetzt, die die Vorteile beider Verfahren kombiniert. Dieses Verfahren wurde für die Aerosolerzeugung in den beiden Mikrowellenreaktoren eingesetzt.

Das Aufsammeln bzw. das Rückführen der Probenflüssigkeit stellt im Fall der Filmreaktoren kein Problem dar. Anders sieht es bei den Aerosol-Reaktoren aus, bei denen das Aerosol aus einem Gasstrom abgeschieden werden muss. Hierbei spielt die Tröpfchengröße eine entscheidende Rolle. Für Tröpfchengrößen unter 5  $\mu\text{m}$ , wie sie von Ultraschallzerstäubern erreicht werden, kann eine effiziente Abscheidung nur über aktive Verfahren, sprich Nasselektrofilter, erfolgen. Dies erscheint uns unter den gegebenen Rahmenbedingungen als nicht wünschenswert. Für Tröpfchengrößen über 5  $\mu\text{m}$  können Zyklon-Filter verwendet werden, deren Baugröße von der jeweils abzuscheidenden Tropfengröße bestimmt wird.

Neben den klassischen Bauformen der Zyklon-Filter werden zunehmend auch sogenannte Packungen angeboten, die inline eine Verscherung bzw. Verwirbelung der Gasströmung zur Abscheidung ausnutzen. Für die hier durchgeführten Versuch wurde ein einfaches Wirbelrohr verwendet, das für die gewählte Partikelgröße von 20  $\mu\text{m}$  ein hinreichend hohes Abscheidevermögen hatte. Der erzielte Schlupf lag bei einem Trägergasanteil (Summe der Gasflüsse durch die Quelle und die Düse) von 70 slm bei 17% (Sairem) und bei einem Trägergasanteil von 145 slm bei 35% (Dornier) je Durchlauf. Diese Werte lassen sich durch Anpassung des Wirbelrohres (Reduzierung des Durchmessers) und Kühlung des Gasstroms noch weiter verbessern.

### **2.1.3 Adaption an die verschiedenen Plasmaquellen**

Die Details zu der Anpassung der Pumpsysteme an die jeweilige Plasmaquelle wird bei der Beschreibung der Plasmaquellen in den Abschnitten 2.2 und 2.3 gegeben. Die durchgeführten Versuche zeigen aber klar die Tendenz, dass für elektrodenbehaftete Entladung, wie z. B. die dielektrisch behinderte Entladung, Filme und für elektrodenlose Entladungen, wie z. B. die mikrowellenangeregten Plasmen, eher Aerosole geeignet sind.

## **2.2 Aufbau und Erprobung verschiedener Aerosol-Entladungskonzepte**

### **2.2.1 DBE-Reaktoren**

Die Versuche zur Einbringung eines Aerosols in einen DBE-Reaktor wurden ausschließlich in dem System Membranpumpe-Einstoffdüse-Bürstenreaktor gefahren. Dieser Reaktor ist in einer schematischen Darstellung in Abbildung 2 und Abbildung 3 zu sehen. Die Abbildung 3 zeigt ein Foto des Bürstenreaktors im Betrieb. Der Bürstenreaktor besteht aus einem zylindrischen Glasrohr, das sowohl als dielektrische Barriere als auch als Träger des als Außenelektrode benützten Edlestahlgitters dient (Abbildung 3).

Die zweite, auf Hochspannung liegende Elektrode wird durch eine im Glasrohr befindliche Edlestahlbürste gebildet. Die an den Spitzen der Bürste erzeugten hohen Feldstärken erleichtern das Zünden der unter Normaldruck betriebenen Entladung und helfen, die notwendige Betriebsspannung zu minimieren. Flansche an der Ober- und Unterseite der Konstruktion sorgen für eine exakte konzentrische Anordnung der Elektroden wie des Dielektrikums. Der obere Flansch beinhaltet neben der Hochspannungszuführung zur Innenelektrode auch die Einstoffdüse für die Flüssigkeitszuführung. Als Hochspannungsversorgungen kamen zwei Systeme zum Einsatz. Zu Beginn des Projektes wurde die Spannung eines Sinusgenerators durch einen Audio-Verstärker verstärkt und über einen Zeilentransformator dem Reaktor zugeführt.

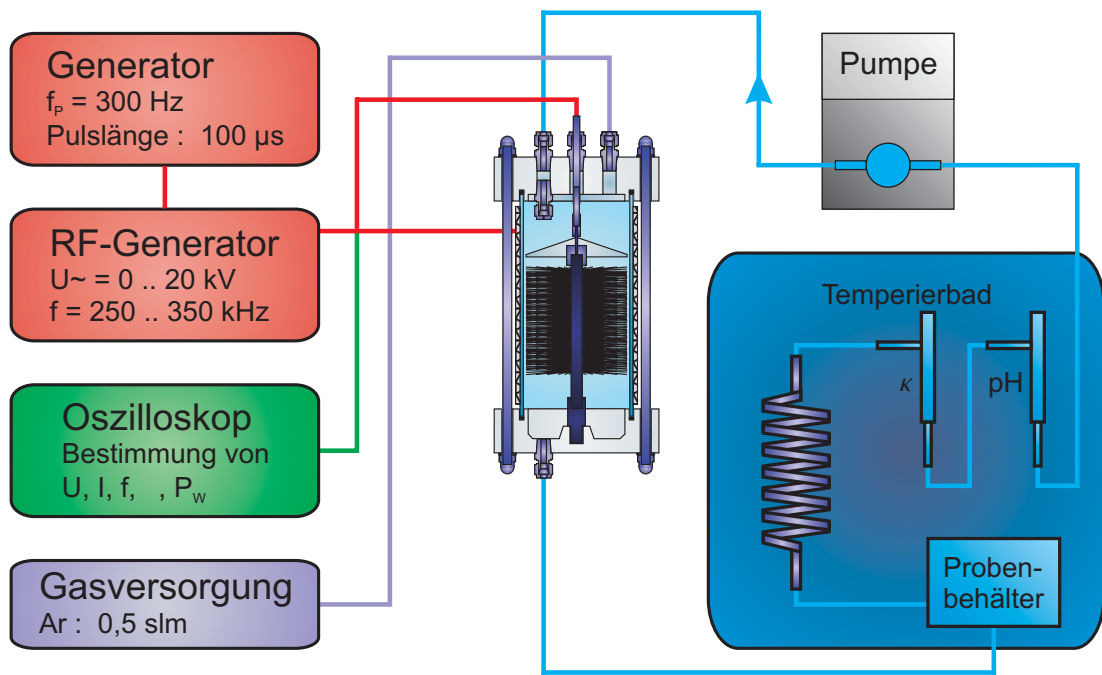


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum Bürstenreaktor

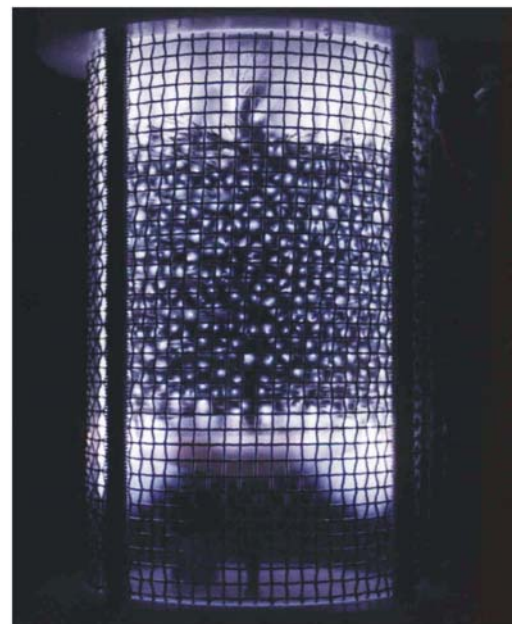
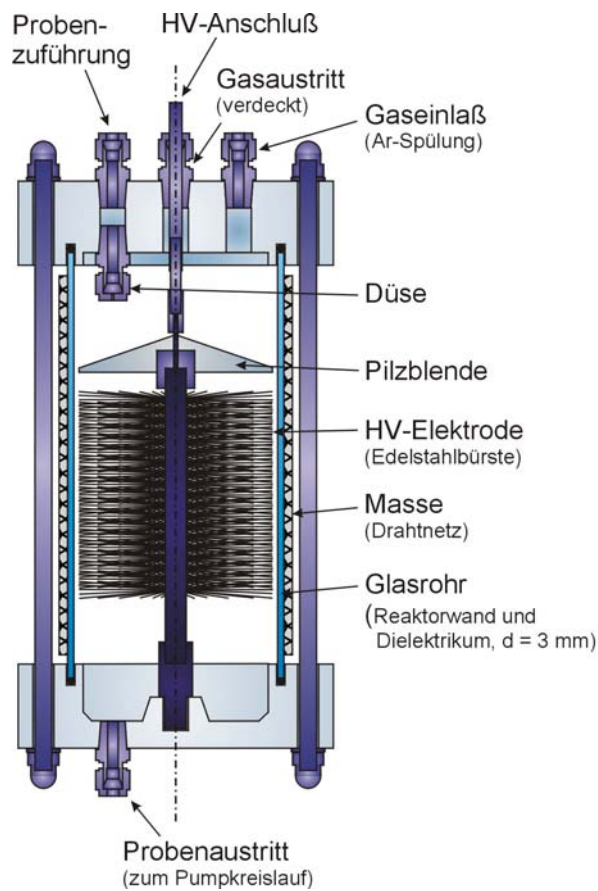


Abbildung 3: Bürstenreaktor

Die Arbeitsfrequenzen lagen im Bereich von 10 bis 20 kHz bei Spannungen um 10 kV. Diese Betriebsweise des Reaktors stellte sich als ungünstig heraus. Die niedrigen Anregungsfrequenzen führten zum Anziehen des Flüssigkeitsfilms bzw. der Aerosoltröpfchen hin zu den Elektroden. In dem sich dann ausbildenden "Kurzschluss" wurde der entsprechende Anteil der Probe stark zersetzt und durch die Ablagerung der Zersetzungsprodukte eine dauerhafte Ansatzstelle für das Plasma geschaffen, die erst durch mechanische Reinigung des Reaktors zu beseitigen war. Abhilfe kann durch einen gehoppten Betrieb des Hochspannungsnetzteils erzielt werden. Dazu war aber, bedingt durch die niedrige Anregungsfrequenz der HV-Versorgung, die in den Reaktor eingekoppelte Leistung zu gering. Hierzu wurde für die weiteren Experimente ein Mittelfrequenzgenerator angeschafft, der bei Frequenzen von 300 kHz die notwendige Leistungseinkopplung für einen gehoppten Betrieb erzielt. Standardversuchsbedingungen sind eine Repetitionsrate der Sinuspakete von 300 Hz, eine Paketlänge von 100  $\mu$ s und eine Frequenz der Sinusschwingung von 300 kHz.

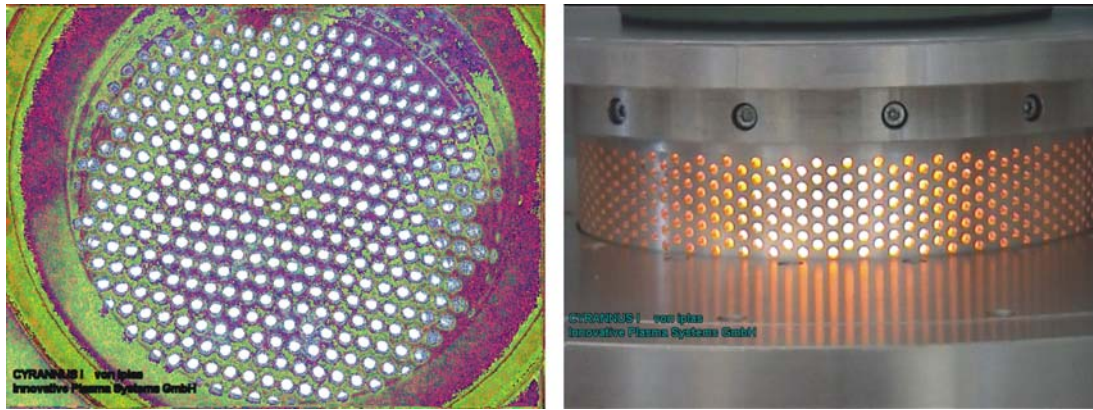
Langzeitversuche wurden bis zu 8 h ohne Verschlechterung der Versuchsbedingungen gefahren. Die Masse der Versuche beschränkt sich aufgrund der raschen Polymerisation im Plasma auf Behandlungszeiten von 0,5 bis 1 h.

Aufgrund der schlechten Zerstäubungseigenschaften sowie der ungenügenden Anpassung des Spritzkegels der Düse an den Entladungsraum ergab sich eine Benetzung der Elektroden bzw. des Dielektrikums, so dass in diesem Reaktortyp in dieser Konfiguration immer simultan Aerosol und Flüssigkeitsfilm behandelt wurden. Daher wurde dieser Reaktor auf den Filmbetrieb umgerüstet (s. Abschnitt 2.3.1).

### **2.2.2 Mikrowellen-Reaktoren**

In diesem Arbeitspaket wurden drei Mikrowellen-Reaktoren auf ihre Eignung für die Plasmapolymersation untersucht. Dabei sind zwei Betriebsarten zu unterscheiden. Zum einen wurde ein Vollstromverfahren getestet, bei dem das Aerosol als auch das Prozessgas in die Plasmaquelle eingespeist wurden. Für diese Versuche wurde die Cyrannus Quelle der Firma iplas eingesetzt. Die Versuche zeigten aber, dass aufgrund der starken Mikrowellenabsorption des Lösungsmittels Wassers nur sehr geringe Probenflüsse realisiert werden konnten. Als Fördersystem wurde die Druckförderung in Verbindung mit einer Einstoffdüse eingesetzt. Größere Flüsse führten zu einem Verlöschen des Plasmas. Ein Blick in die Plasmaquelle ist in Abbildung 4 zu sehen.

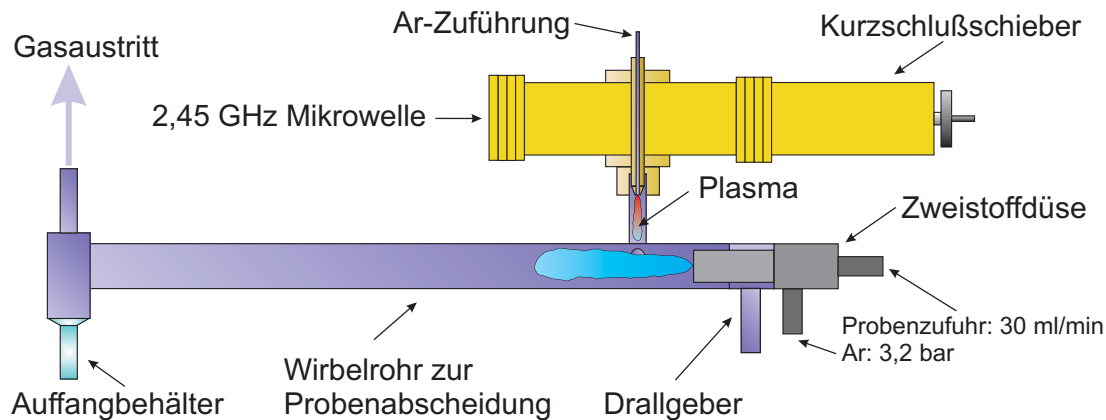
Zum anderen wurde zwei Remote-Verfahren eingesetzt, bei denen Plasmaerzeugung und Aerosoleintrag räumlich voneinander getrennt sind. Hierbei treten keine Probleme mit der Mikrowellenabsorption des Lösungsmittels auf. Auch werden unnötige Temperaturbelastungen der Probe vermieden. Durch eine Variation des Einspeisungsortes in das Plasma können die Bedingungen an den jeweiligen Prozess angepasst werden. Ferner kann das Plasma vor Zusammentreffen mit dem Aerosolstrom durch eine Zusatzgasströmung



**Abbildung 4:** Cyranus 1-6" Quelle in Drauf- und Seitenansicht. Prozessparameter: Arbeitsgas: Luft, Druck: 100 mbar, Aerosol: dem. Wasser (mit freundlicher Genehmigung der Firma iplas)

gequenchet werden, so dass auch in einem mikrowellenangeregten Normaldruck-Plasma nichtthermische Anregungszustände realisiert werden können.

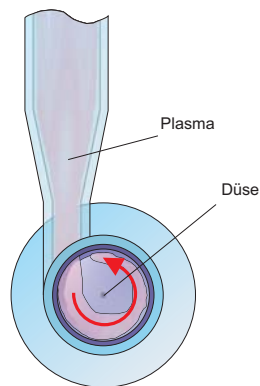
Diese nichtthermisch besetzten Zustände sind in vielen Fällen, wie z. B. der Abgasreinigung, von entscheidender Bedeutung für die ablaufenden chemischen Reaktionen. Für diese Versuche wurde zum einen auf eine kommerzielle Plasmaquelle der Firma Sairem, zum anderen auf eine Quelle zurückgegriffen, die freundlicherweise von der Firma EADS Dornier GmbH zur Verfügung gestellt wurde.



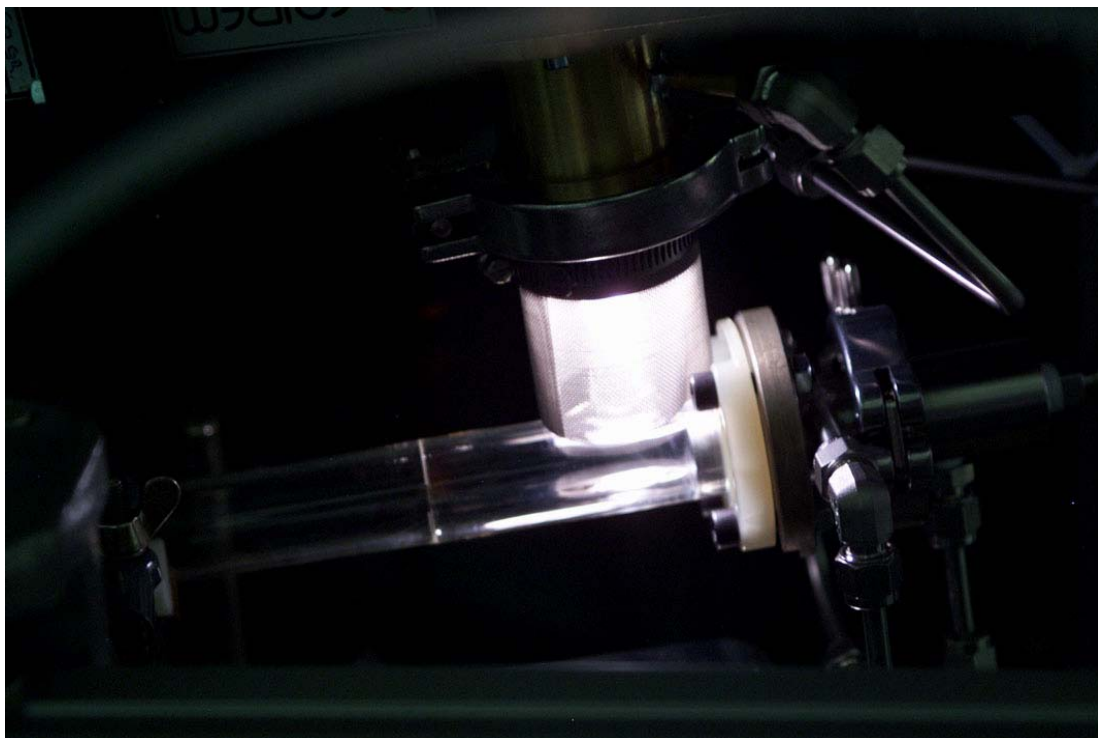
**Abbildung 5:** Versuchsaufbau für den Sairem-Plasmajet

Der Sairem-Plasmajet, der in Abbildung 5 und Abbildung 6 als Schema und in der Abbildung 7 als Foto dargestellt ist, basiert auf einer Transformation des Mikrowellenhohlleiters auf einen Koaxialleiter an dessen Ende aufgrund der Feldüberhöhung ein Plasma an dem als Gaszuführung ausgelegten Innenleiters entsteht. Dieses mit Argon betriebene Normaldruck-Plasma wird über einen kurzen Glasflansch tangential in ein Wurzelrohr gegeben und bildet dort eine helikal strömende Grenzschicht aus (Abbildung 6). Der zentral in axialer Richtung eingespeiste Aerosolstrom wird durch die im Wurzelrohr herrschende Drallströmung in tangentialer Richtung beschleunigt, wodurch sich die Aerosolpartikel aufgrund der Zentrifugalbeschleunigung durch die Plasmaprozesszone zur Wand bewegen und dort

abgeschieden werden (Abbildung 5 und Abbildung 6). Ein nachgeschalteter Behälter sammelt die Probe auf. Die typischen Betriebsbedingungen sind etwa 400 W Mikrowellenleistung und ein Argon-Verbrauch von 20 slm.

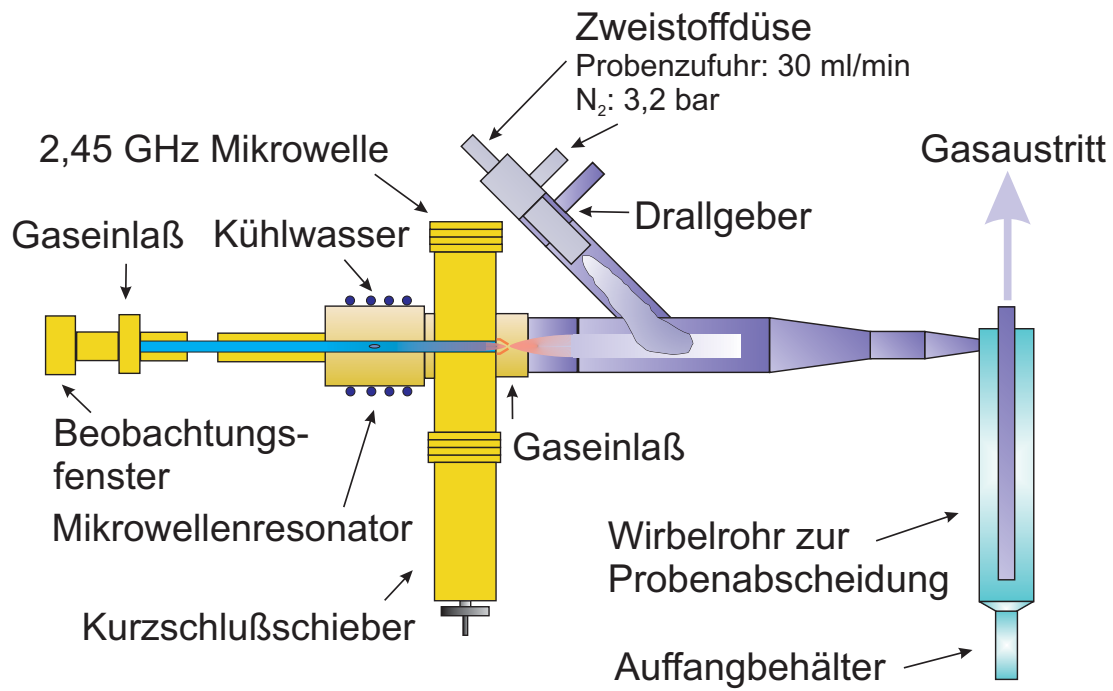


**Abbildung 6:** Schnittzeichnung der Reaktionszone des Sairem-Plasmajet

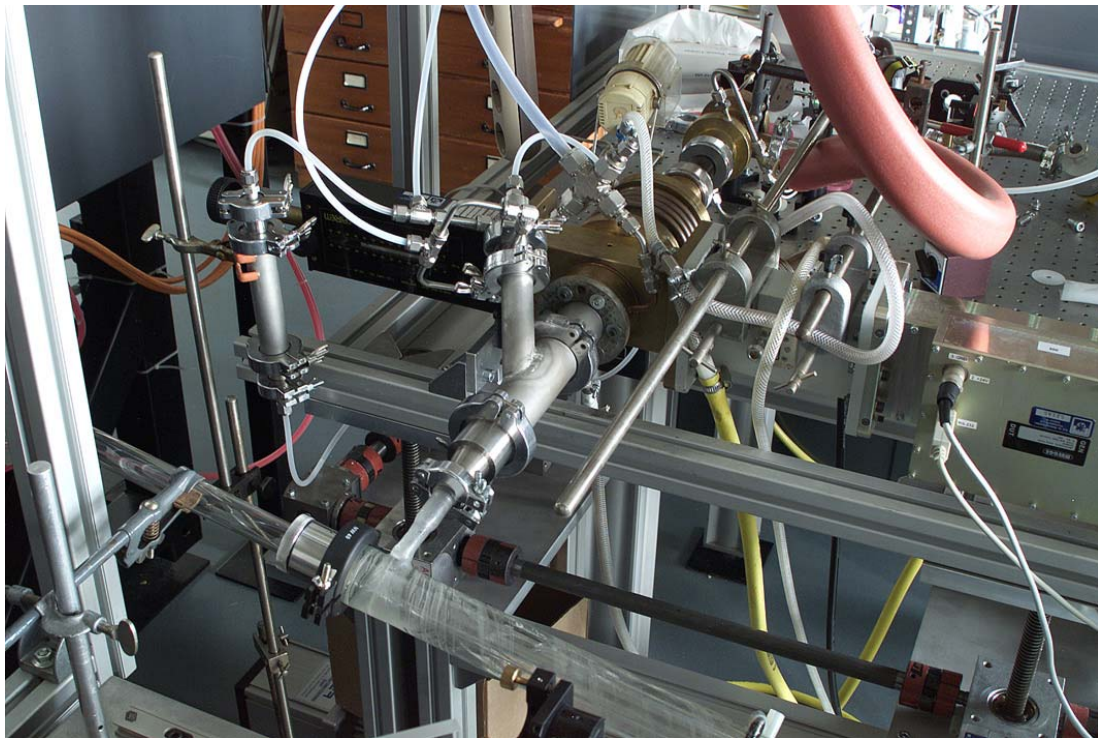


**Abbildung 7:** Foto des Sairem-Plasmajets, Betriebsparameter: eingekoppelte Leistung 400 W, Normaldruck, Prozessgas Argon, 20 slm

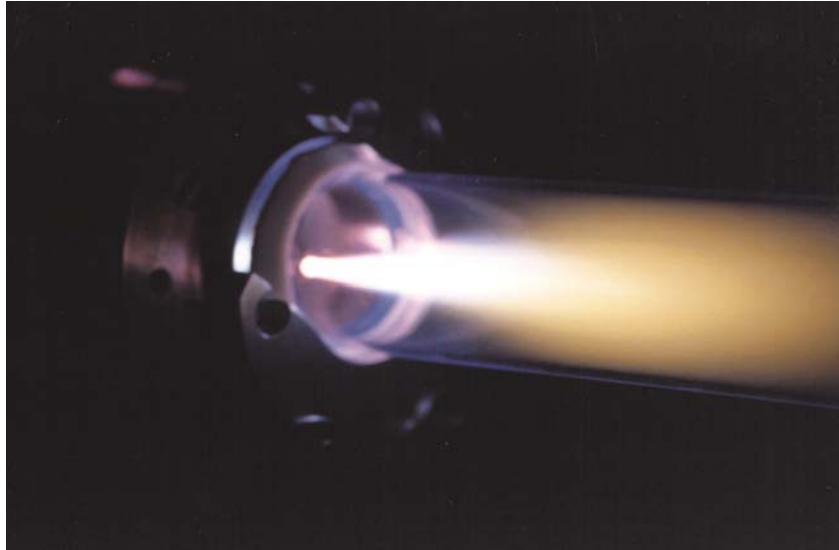
Der Dornier-Plasmajet beruht auf einem an den Mikrowellenhohlleiter angeflanschten Mikrowellenresonator. Bei entsprechender Güte und Abstimmung auf die Sendefrequenz des Magnetrons wird hier die zur Zündung des Plasmas benötigte Feldstärke erreicht. Sobald die im Resonatorplasma freigesetzten Ladungsträger den Hohlleiter erreichen, zündet das Plasma durch. Da sich durch das Zünden des Plasmas die Resonanzbedingung im Resonator



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung des Dornier-Plasmajets, eingekoppelte Leistung typ. 700 W, Stickstoff Fluss durch die Quelle 45 slm



**Abbildung 9:** Foto des Aufbaus zum Dornier-Plasmajet. Im Vordergrund ist das Wirbelrohr zur Abscheidung des Aerosols zu sehen.



**Abbildung 10:** Foto des Plasmas des Dornier-Plasmajet, das aus einer Düse mit dem Durchmesser von 2,3 mm ausströmt. Im Experiment wurde eine Düse mit Durchmesser 26 mm verwendet.

verändert hat, wird die größte Leistung im Hohlleiter absorbiert, so dass hier die höchsten Temperaturen erzielt werden können. Im Gegensatz zum Sairem-Plasmajet wird hier das Plasma in der Quelle erzeugt und durch den Gasstrom durch eine Düse ausgetrieben. Zum Betrieb der Quelle in Stickstoff werden typisch 0,5 bis 2 kW Mikrowellenleistung eingesetzt bei Gasflüssen von typisch 45 slm. Für die Aerosolexperiment wurde ausschließlich mit kleinen Leistung von ca. 700 W gearbeitet.

Für beide Plasmajetverfahren wurde zur Aerosolerzeugung eine modifizierte Zweistoffdüse in Verbindung mit der kombinierten Druck-Taumelkolben-Förderung eingesetzt.

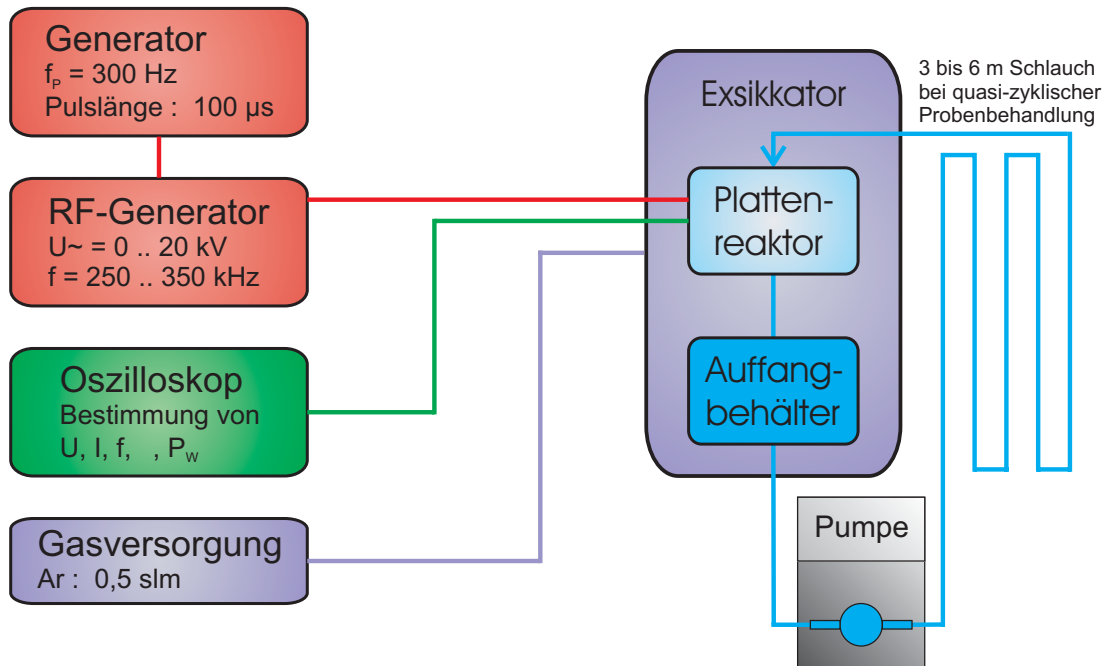
## **2.3 Untersuchung alternativer Entladungskonzepte – Flüssigkeitsfilmreaktoren**

Für die Flüssigkeitsfilmreaktoren wurden drei unterschiedliche auf der dielektrisch behinderten Entladung beruhende Konzepte untersucht: der modifizierte Bürstenreaktor, der Plattenreaktor sowie der Rotationsverdampfer-Reaktor.

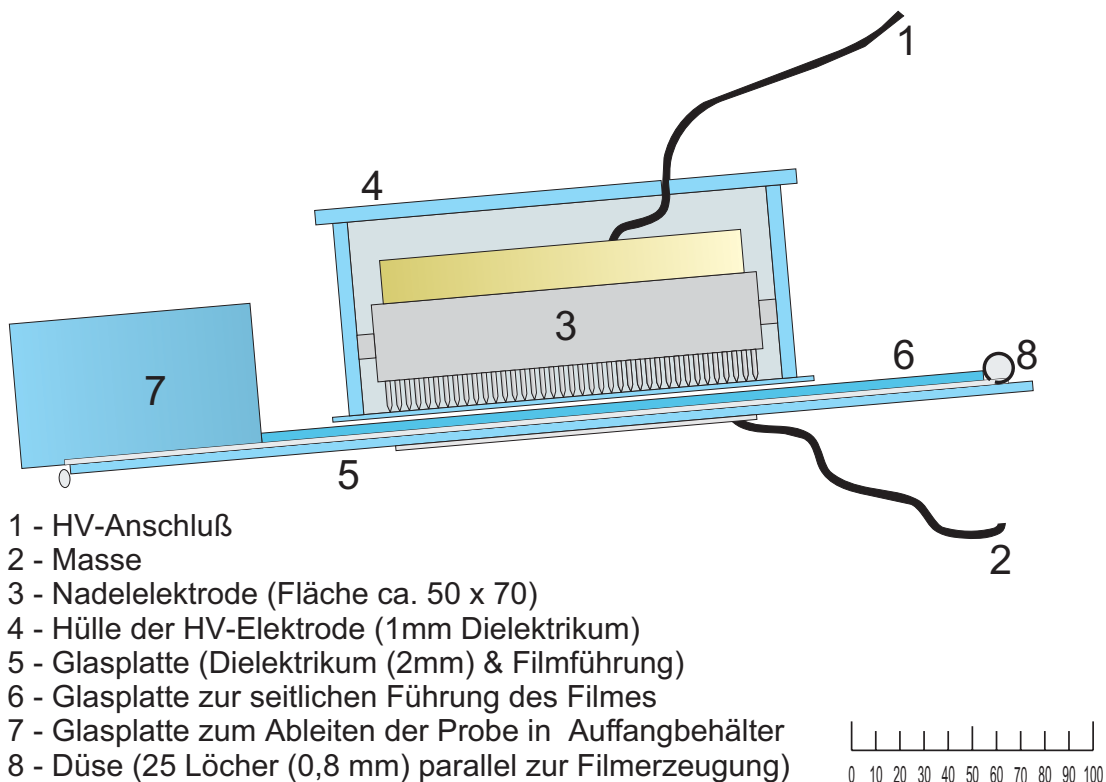
### **2.3.1 Bürstenreaktor**

Zur Umrüstung des Bürstenreaktors auf einen Filmreaktor wurde die in Abbildung 3 dargestellte Pilzblende zwischen Düse und Elektrode eingebracht, so dass zwischen Blende und Dielektrikum ein Ringspalt entsteht, durch den ein Flüssigkeitsfilm erzeugt wird, der am Dielektrikum abläuft. Die typische, in den Reaktor eingekoppelte Leistung beträgt 20 bis 30 W bei einem Gasstrom von 0,5 slm. In dieser Konfiguration wurden die meisten Experimente durchgeführt. (s. auch Abschnitt 2.5)





**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum Betrieb des Plattenreaktors

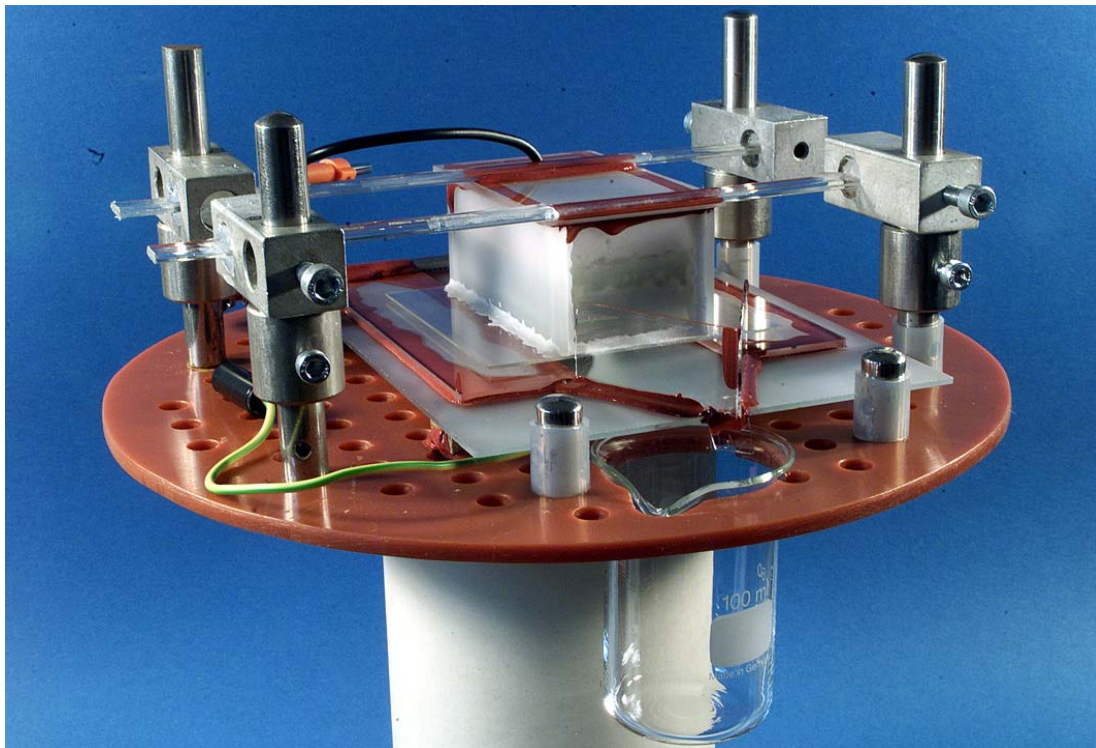


**Abbildung 12:** Details des Plattenreaktors (Maße in mm). Die Nadelelektrode besteht aus insgesamt 290 einzelnen Nadeln.

### 2.3.2 Plattenreaktoren

Der Plattenreaktor, der in Abbildung 11, Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt ist, besteht aus einer rechteckigen, planaren Elektrode sowie einer Gegenelektrode bestehend aus vielen einzelnen in einem Rechteck angeordneten Metallspitzen (290 Stück). Beide Elektroden sind durch eine dielektrische Barriere vom Entladungsraum getrennt. Der Entladungsspalt beträgt 4 mm. Der Flüssigkeitsfilm wird durch ein im Innendurchmesser 4 mm großes Edelstahlrohr, in das 25 in einer Fluchtlinie befindliche kleine Bohrungen eingebracht sind, aufgetragen. Damit lässt sich der Entladungsbereich auf der gesamten Breite von 50 mm benetzen.

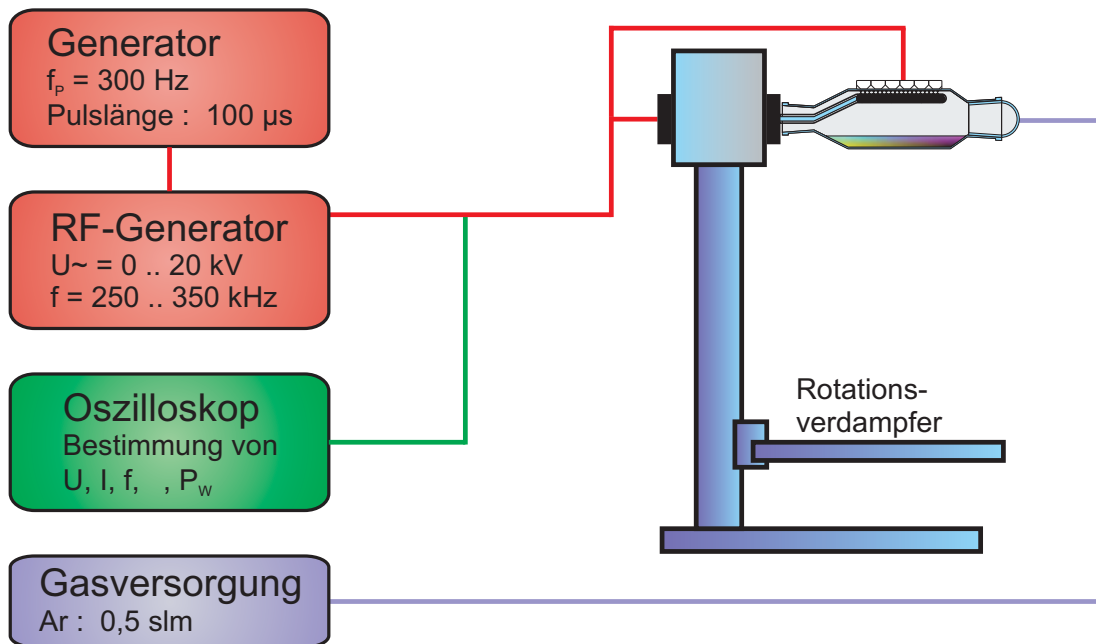
Das Ablufen des Flüssigkeitsfilms im laminaren Bereich kann durch die Neigung des Reaktors den Fließeigenschaften der Proben angepasst werden. Der gesamte Reaktor wird in einem Exsikkator in einer Argon-Atmosphäre betrieben und mit einem Argon-Fluss von 0,5 slm gespült.



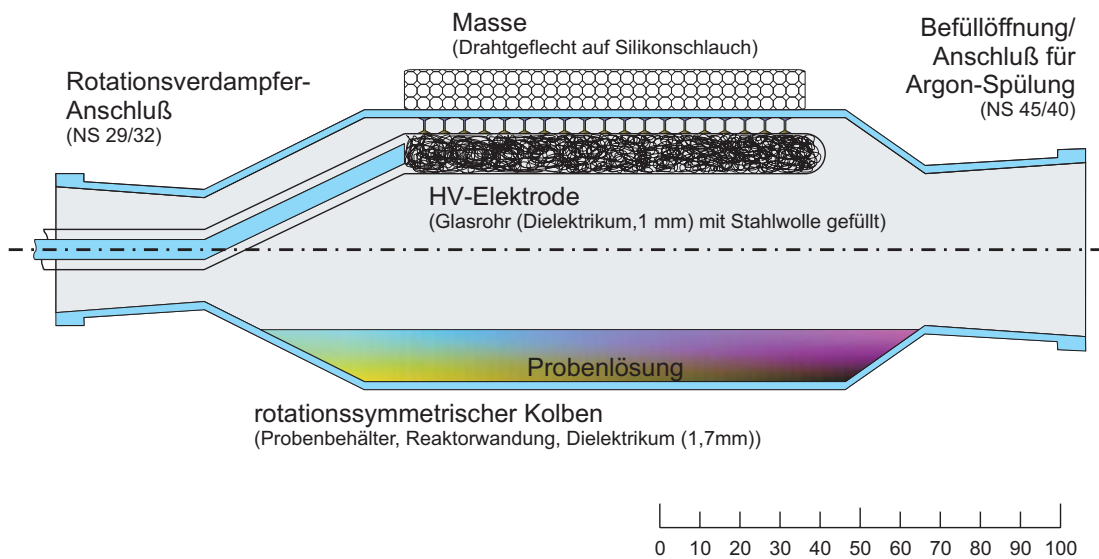
**Abbildung 13:** Foto des Plattenreaktors ohne Exsikkator. Im Vordergrund ist der Auffangbehälter für die Probe zu sehen.

### 2.3.3 Rotationsverdampfer-Reaktor

Der Rotationsverdampfer-Reaktor basiert, wie der Name bereits vermuten lässt, im Kern auf einem klassischen Rotationsverdampfer der chemikalischen Laborpraxis, der für den Einsatz als Plasmareaktor modifiziert wurde (s. Abbildung 14, Abbildung 15 und Abbildung 16). Dazu wurde die Rotationsachse horizontal ausgerichtet und ein zylindrischer Kolben mit minimalem Höhenschlag angefertigt. Eine glasummantelte Elektrode wurde durch den Motorkopf des Rotationsverdampfers in den Kolben eingebracht. Die Elektrode ist so



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum Betrieb des Rotationsverdampfer-Reaktors. Die Drehgeschwindigkeit des Kolbens kann variiert werden.



**Abbildung 15:** Detaildarstellung des Rotationsverdampfer-Reaktors (Maßstab in mm)

geformt, dass sich zwischen Elektrode und Kolbenwand ein Spalt von 4 mm Dicke und 120 mm Länge einstellt. Eine Feinjustage des Spaltmaßes kann über die aus zwei Exzenterringen bestehende Halterung der Elektrode ausgeführt werden. Die geerdete Außenelektrode wird über einen elastischen Schleifkontakt realisiert. Der Reaktor wird im Gasdurchstrom (Ar 0,5 slm) betrieben. Die zu behandelnde Probe befindet sich bei diesem Reaktorkonzept vollständig im Reaktorkolben. Durch die Rotation des Kolbens wird an der Innenseite ein sehr gleichmäßiger Film erzeugt. Durch Variation der Rotations-

geschwindigkeit kann die Filmdicke variiert oder der Reaktor an die Viskosität und Benetzungseigenschaften der Probe angepasst werden.

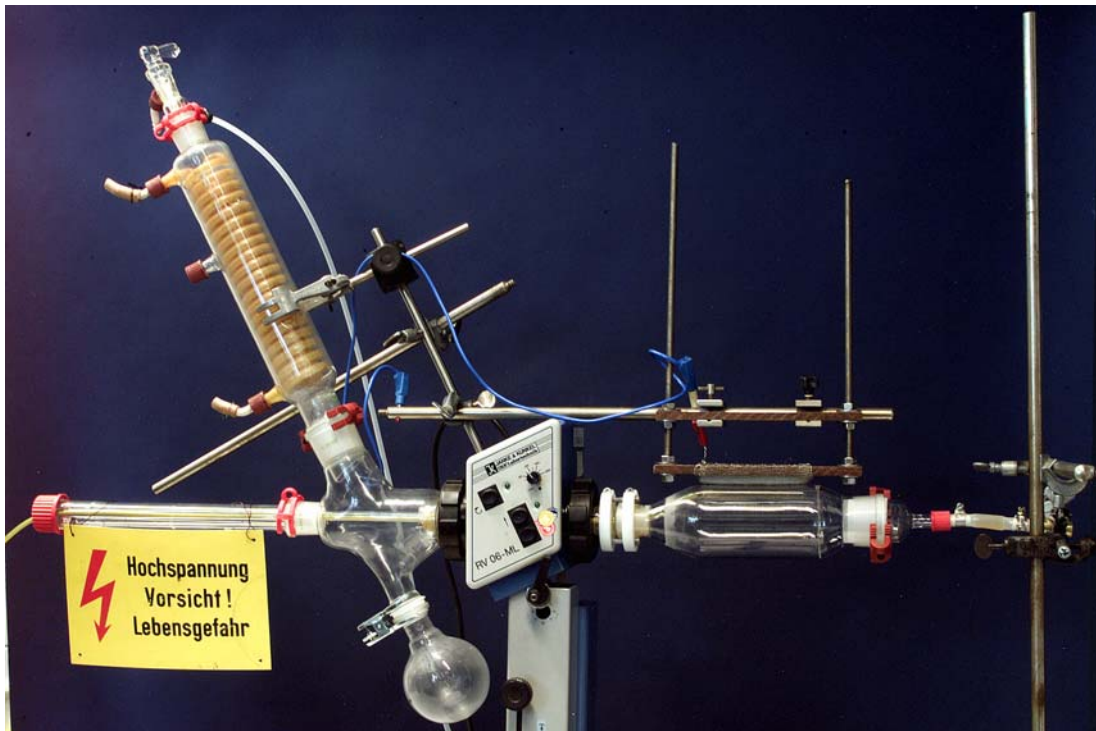


Abbildung 16: Foto des Rotationsverdampfer-Reaktors

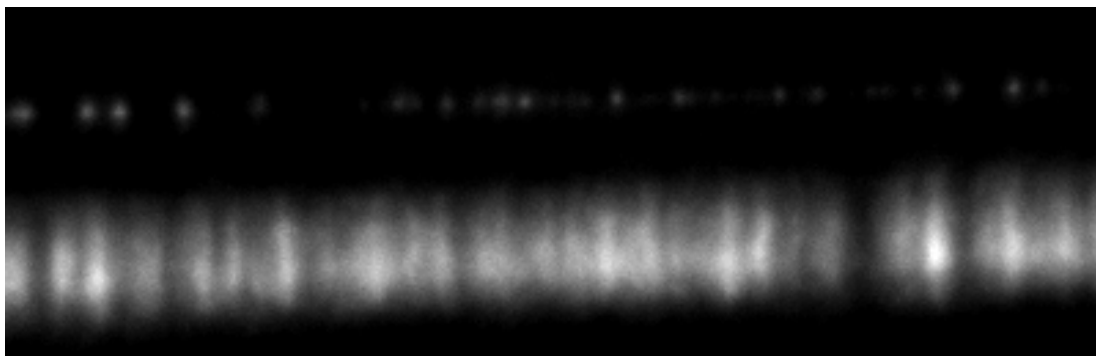


Abbildung 17: Foto der dielektrisch behinderten Entladung im Rotationsverdampfer-Reaktor

### 2.3.4 Vergleich und Zwischenbewertung der einzelnen Reaktorkonzepte

Tabelle 4 soll einen ersten Vergleich der einzelnen Reaktortypen untereinander als auch mit der UV-Polymerisation aufzeigen. Auffällig sind hier die geringen Energieeinträge der Plasmareaktoren, die im Extremfall um einen Faktor 200 kleiner als bei den UV-Reaktoren ist. Demgegenüber stehen bei einigen Proben die z. Z. noch kleineren Umsätze bzw. Ausbeuten bei den Plasmareaktoren. Die teilweise positive Fragmentierung der Monomere sowie der mögliche Verzicht auf Initiatoren stellen einen weiteren Vorteil der

Plasmareaktoren dar. Daraus resultiert, dass der Plasmareaktor bei deutlich niedrigerem Energieeinsatz mehr chemische Möglichkeiten offeriert. Diese müssen allerdings durch einen Optimierungsprozess auf die gewünschten Reaktionen eingeschränkt werden.

Reaktortyp	$P_p$ [W]	P [W]	t [h]	E [kWh]	Probe/ x•cmc/ V[ml]	Umsatz [%]	E/V [kWh/ml]	E/Mol <sub>M12/M20</sub> [kWh/mol]
UV(185 nm) mit Initiator	–	76	8,0	0,6	M12/ 3,3/ 30 ml	95	0,02	200
UV(254 nm) mit Initiator	–	400	8,0	3,2	M12/ 3,3/ 600 ml	100	0,0053	53
Plattenreaktor	260	7,8	1,0	0,008	M12/ 3,3/ 80 ml	27	0,0001	1
Rotations- verdampfer- Reaktor	300	9,0	1,0	0,009	M12/ 3,3 80 ml	23	0,00011	1,1
Bürstenreaktor mit Initiator	800	24	1,0	0,024	M12/ 2,0 80 ml	82	0,0003	5
Sairem- Plasmajet (Ar)	–	360	0,05	0,018	M20/ 7,2/ 80 ml	58	0,00023	2,3
Dornier- Plasmajet (N <sub>2</sub> )	–	700	0,1	0,07	M20/ 7,2/ 80 ml	79	0,00088	8,8

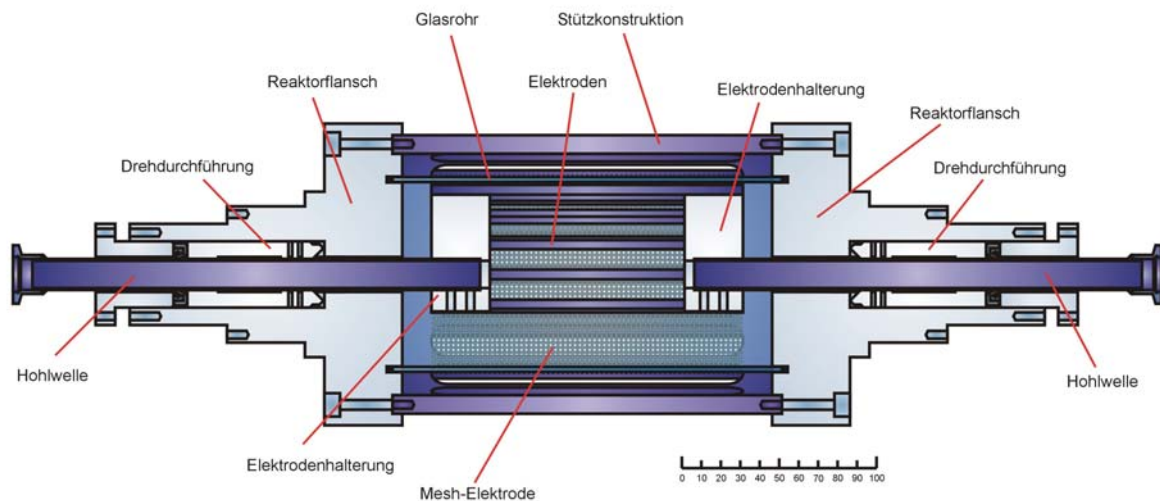
**Tabelle 4:** Vergleich der einzelnen Reaktortypen

$P_p$ [W]	- je Puls (100 $\mu$ s) in den Reaktor eingebrachte Leistung
P [W]	- im zeitlichen Mittel in den Reaktor eingebrachte Leistung
t [h]	- Behandlungszeit- beim Platten-, Walzenreaktor als auch bei den
E [kWh]	- im Reaktor aufgewandte Energie
Umsatz [%]	- Anteil der aufgebrochenen Doppelbindungen
E/V [kWh/ml]	- je Volumen 0,1 molarer Probenlösung aufgewandte Energie
E/Mol <sub>M12/M20</sub>	- je Mol des eingesetzten Monomers aufgewandte Energie

### 2.3.5 Optimierung des Rotationsreaktors

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Eigenschaften der einzelnen Reaktortypen sowie die in dem Kapitel 2.5 dargestellten Ergebnisse der Plasmabehandlungen zeigen auf, dass das erfolgversprechendste Konzept auf der Basis des Rotationsverdampfer-Reaktors beruht. Die Limitierungen dieses Konzeptes beruhen lediglich auf der Art der Umsetzung mittels der Verwendung eines kommerziellen Rotationsverdampfers als Plasmareaktor. Die Umsetzung der mit dem Rotationsverdampfer-Reaktors gewonnenen Ergebnisse und Erfahrung spiegelt sich im folgenden beschriebenen Konzept des Rotations-

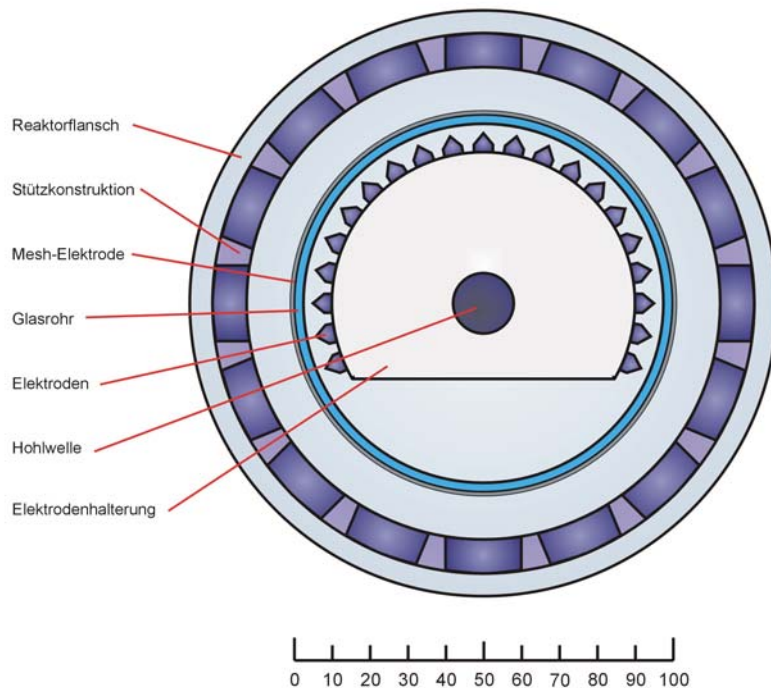
reaktors wieder. Die wesentlichen Vorteile dieses Konzeptes sind in der homogenen Filmerzeugung, die durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit auf die Eigenschaften des Filmes eingestellt werden kann, sowie der Evakuierbarkeit des Reaktors zu sehen. Jedoch zeigte der im wesentlichen auf einem standardmäßigen Rotationsverdampfer beruhende Versuchsträger konzeptionelle Schwächen auf. Diese beruhen zum einen auf den fertigungstechnischen Problemen des Reaktorkolbens. Da dieser gleichzeitig auch als Entladungsgefäß genutzt wird, kann unter den Randbedingungen einer DBE nur eine geringe Exzentrizität des Kolbens toleriert werden. Diese Anforderung wird schon vom Rotationsverdampfer nicht erreicht. Bei den durchgeführten Messungen konnte durch eine Exzentrizität am Reaktionskolben die des Rotationsverdampfers teilweise kompensiert werden. Zum anderen lässt sich die unbedingt erforderliche Vergrößerung der Elektrodenfläche in diesem Reaktor nicht realisieren (Buddelschiffproblematik).



**Abbildung 18:** Längsschnitt durch den Walzenreaktor

Das aus diesen Gründen entworfene neue Konzept ist als Schnittzeichnung in der Abbildung 18 sowie in der Abbildung 19 zu sehen. Die Umsetzung ist in Abbildung 20 dargestellt, die die beiden gefertigten Baugrößen des Reaktors zeigt.

Die dem neuen Konzept zugrunde liegende Idee ist es, nur einfache Drehteile und zylindrische Rohre zu verwenden. Daher fallen keine Glasbläserarbeiten mit denen ihnen typischen Fertigungsungenauigkeiten an. Die Genauigkeit der Drehteile ist in jedem Falle ausreichend für diese Anwendung, so dass die limitierenden Ungenauigkeiten nur aus der Herstellung des zylindrischen Glasrohres kommen. Diese sind aber deutlich geringer als die eines handgefertigten Kolbens bzw. des Rotationsverdampferflansches. Dies bedeutet, dass sich mit der neuen Konstruktion erheblich homogenere Entladungsbedingungen und auch ein größerer Parameterbereich für die einsetzbare mittlere Spaltbreite ergibt.



**Abbildung 19:** Querschnitt durch den Walzenreaktor

Der Reaktor besteht, wie in Abbildung 18, Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt aus zwei Reaktorflanschen, die über standardisierte Industrielager drehbar in einer gefederten Aufhängung gelagert sind. Diese Flansche tragen jeweils eine Hohlwelle mit KF-Anschluss, die über einen handelsüblichen Rührverschluss drehbar gedichtet ist. Die dem KF-Anschluss gegenüberliegende Seite der Welle trägt die Elektrodenhalterung mit der Elektrodenanordnung. Aus Abbildung 19 ist zu ersehen, dass bis auf einen kleinen Bereich, der als Reservoir für die Probenflüssigkeit dient, die gesamte zur Verfügung stehende Innenfläche mit Elektroden belegt ist. Damit wurde das Ziel der Vergrößerung der Elektrodenfläche voll erreicht. Das zylindrische Glasrohr ist auf beiden Seiten mittels O-Ringen gedichtet und erfolgreich auf Vakuum-Dichtigkeit getestet. Um eine höchst mögliche zentrische Rotation des Reaktors zu erreichen, wurden die beiden Reaktorflansche gegen eine Al-Stützkonstruktion verschraubt. Diese gewährleistet zudem die sichere Normverpressung der O-Ringdichtungen des Reaktorgefäßes, das somit schwimmend in den O-Ringen gelagert ist. Zur Wärmeabfuhr und visuellen Kontrolle des Prozessablaufes ist die Al-Stützkonstruktion mit Schlitzfenstern versehen (s. Abbildung 20). Die Rotation des Reaktors erfolgt über einen rechnergesteuerten Schrittmotor, der mittels eines Riemenantriebs den Reaktorflansch antreibt. Diese Variante wurde zum einen aufgrund ihrer Einfachheit, zum anderen aufgrund der galvanischen Entkopplung zwischen Motor und Reaktor, der Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Fehlanpassung sowie der Integration in eine Prozesssteuerung ausgewählt.



**Abbildung 20:** Foto der beiden Walzenreaktoren, deutlich ist die Al-Stützkonstruktion sowie die Lagerschalen zu sehen

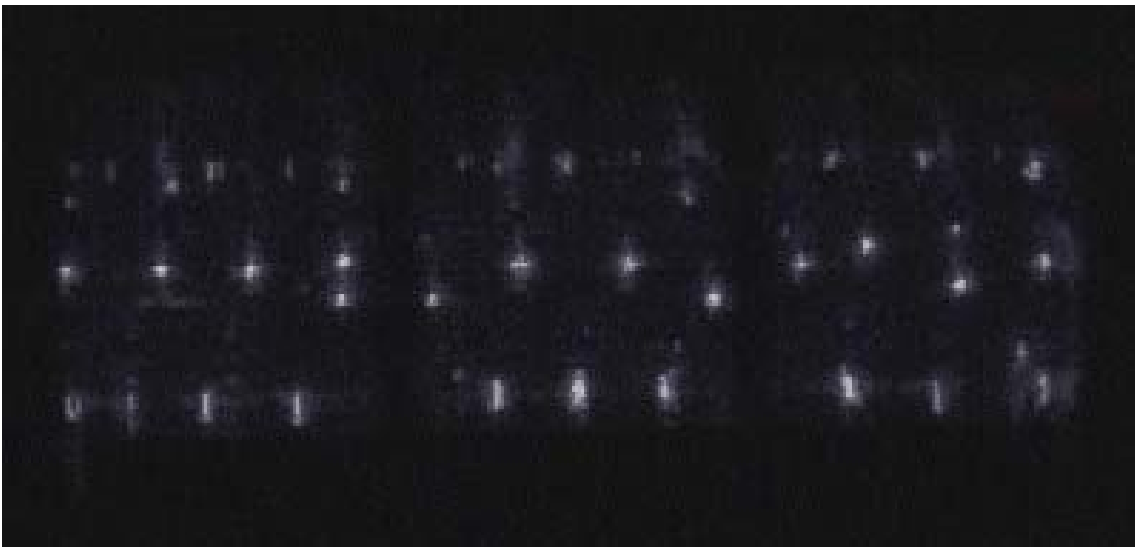


**Abbildung 21:** Elektrodenkonfiguration des Rotationsreaktors





**Abbildung 22:** Betriebsbereiter Rotationsreaktor



**Abbildung 23:** Entladungen im Rotationsreaktor (Betriebsbedingungen: Arbeitsgas: Ar, Druck: 1bar, Gasfluss: 0.2 slm, Probe 80 ml H<sub>2</sub>O, Repetitionsrate: 2 kHz)

## 2.4 Prozessdiagnostik

In diesem Arbeitspaket sollten neben den Standarddiagnostiken zur Charakterisierung der elektrischen Parameter der Plasmaquellen sowie der Untersuchung des Verhaltens der Aerosole bzw. der Filme im starken E-Feld der Elektroden weitere diagnostische Methoden nach Bedarf eingesetzt werden.

Bezüglich der elektrischen Vermessung der Reaktoren wurden für die DBE-Reaktoren standardmäßig schnelle Digitalspeicheroszilloskope (LeCroy LC584, 1GHz, 4x2GS/s) zum Monitoring der am Reaktor anliegenden Hochspannung bzw. der Entladungsströme in Verbindung mit entsprechend abgeglichenen HV-Tastköpfen (Tektronix 1000x) eingesetzt.

Für die mikrowellenangeregten Plasmaquellen wurde im Fall des Dornier-Plasmajets für die grundsätzliche Anpassung des Magnetron an den Mikrowellenresonator ein Frequenzanalysator (Rohde&Schwarz FSEA 9 kHz - 3,5 GHz) sowie ein Netzwerkanalysator (Rohde&Schwarz ZVRE 9 kHz - 4 GHz) eingesetzt. Zum Abgleich der Quelle im Betrieb wurde das computergestützte Mikrowellenanalysesystem Homer der Firma Mügge genutzt. Im Fall des Sairem-Plasmajet wurden die im System integrierten Anzeigen verwendet.

Die grundsätzliche Fragestellung des Verhaltens der Filme und Aerosole im elektrischen Feld der Elektroden ist nach wie vor von großer Bedeutung für eine Optimierung von auf dem Prinzip der DBE beruhenden Aerosol- oder Filmreaktoren, da sie einen limitierenden Faktor für das Reaktordesign setzt. Durch den Einsatz des Mittelfrequenzgenerators bzw. des Impulsnetzteils sowie des favorisierten Designs des Rotationsreaktors, der Filme mit hoher Konstanz in der Filmdicke erzeugt, spielt diese Problematik für diesen Reaktor jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Daher wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

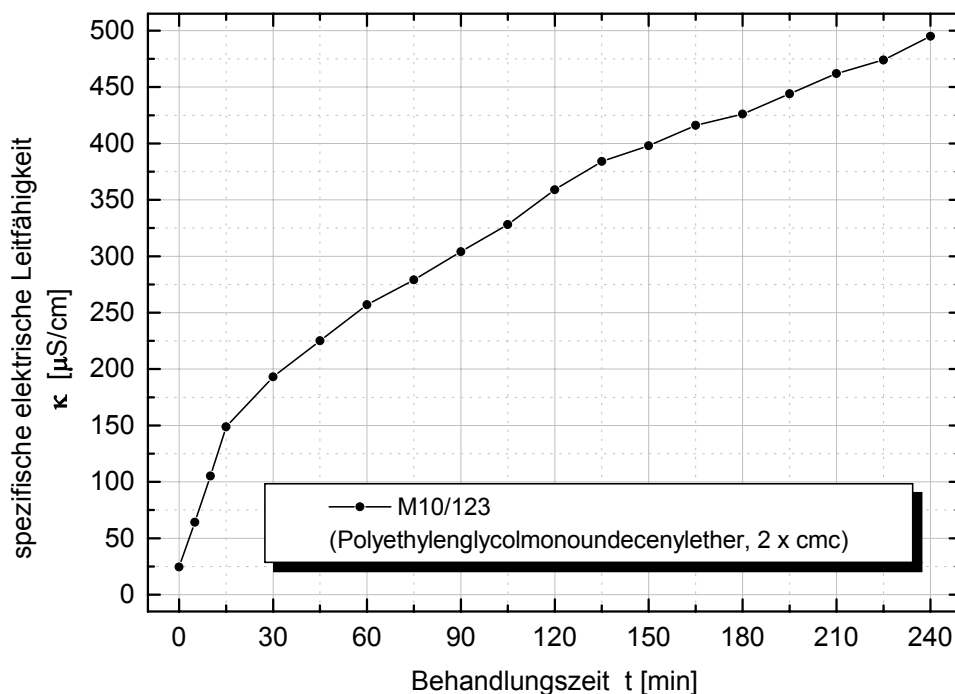
Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine online verfügbare Diagnostik zur Beurteilung des Polymerisierungsgrades von zentraler Bedeutung ist. Die detaillierten Untersuchungen des IfOKs als auch der micromod Partikeltechnologie GmbH sind essentiell zur Bestimmung der Ausbeute und der Beschaffenheit der Polymerisationsprodukte, können jedoch als Prozessgröße nicht verwandt werden, da der diagnostische Aufwand (auch hinsichtlich einer industriellen Anwendung des Verfahrens) zu hoch ist.

Die durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass es wichtig ist, vor Ort, möglichst sogar in Echtzeit, die Behandlungserfolge nachzuweisen, um so gezielt Einfluss auf die Parameter der Plasmabehandlung als auch auf das Reaktorkonzept nehmen zu können. Einerseits ist eine online-Diagnostik von immenser Bedeutung für eine Optimierung des Systems Amphiphil/Plasma, andererseits werden für einen großtechnischen Einsatz eines solchen Verfahrens Kontrollparameter benötigt, die einen unmittelbaren Eingriff in die Prozesssteuerung erlauben. In Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern wurde daher untersucht, inwiefern verschiedene Parameter Aufschluss über den Zustand der zu behandelnden Proben geben können.

### 2.4.1 Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Probe

In einer Serie von Messreihen wurde die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa$  der Probe bestimmt, da im Fall von geladenen Monomeren durch die in Folge der Polymerisation hervorgerufene Änderung der Mobilität sich ein Einfluss auf die Leitfähigkeit ergeben sollte. Die Leitfähigkeit an sich ist sehr leicht zugänglich, jedoch aufgrund der relativ geringen Mobilität der Monomer und insbesondere der Polymere ist dieser Beitrag nur schwer zu messen. Selbst die Verwendung der Impedanzspektroskopie führte zu unakzeptablen Messzeiten. Alternativ wurde mit einem kommerziellen Leitfähigkeitsmessgerät (testo<sup>®</sup> 240) bei fester Frequenz gemessen. Man hat so die Möglichkeit, z. B. in Salzlösungen Änderungen des Ladungsträgerhaushaltes sehr gut verfolgen zu können, und speziell bei diesen scheint dieser Ansatz erfolgversprechend. Hier jedoch ist einschränkend zu bemerken, dass das Verfahren bei Proben mit hohem Elektrolythintergrund (NaCl-Lösung oder auch Eisensalzlösung) versagt, da hier eine Detektierung des Monomers bzw. des entstehenden Polymerisates oder funktionellen Gruppen nicht mehr möglich ist.

In den ersten Messreihen gab Schwierigkeiten bei der Deutung der Messergebnisse, da die Messgröße eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist und zu diesem Zeitpunkt eine Temperierung der Proben noch nicht möglich war, um so die im Reaktor zugeführte Wärmeenergie wieder abgeben zu können.



**Abbildung 24:** Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an der Probe M10/123 über der Behandlungszeit (Bürsten-Film-Reaktor)

Um eine Abführung der von der Probenlösung im Reaktor aufgenommenen Wärmeenergie und eine Temperierung selbiger zu gewährleisten, wurde ab der zweiten Messreihe ein Thermostat hinzugenommen und in den Reaktorkreislauf zunächst ein Schlangenkühler eingebunden, der hinter dem Reaktor montiert wurde. In einem nächsten Schritt wurde zusätzlich ein temperierter Vorratsbehälter eingesetzt, der zum einen als Reservoir für die Pumpe dient und zum anderen das ständige Durchmischen der Probe gewährleisten soll. Dergestalt ist es möglich geworden, die Proben temperatur auf wenige zehntel K konstant zu halten (s. Abbildung 2).

In Abbildung 24 ist beispielhaft an der Probe M 10 der Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über der Behandlungszeit im Bürsten-Film-Reaktor dargestellt. Anhand des streng monotonen Verlaufs der Kurve ist kein Abbruchkriterium zu erkennen, insbesondere, wenn Kurven andere Messserien ebenfalls zur Identifizierung eines einheitlichen Merkmals herangezogen werden.

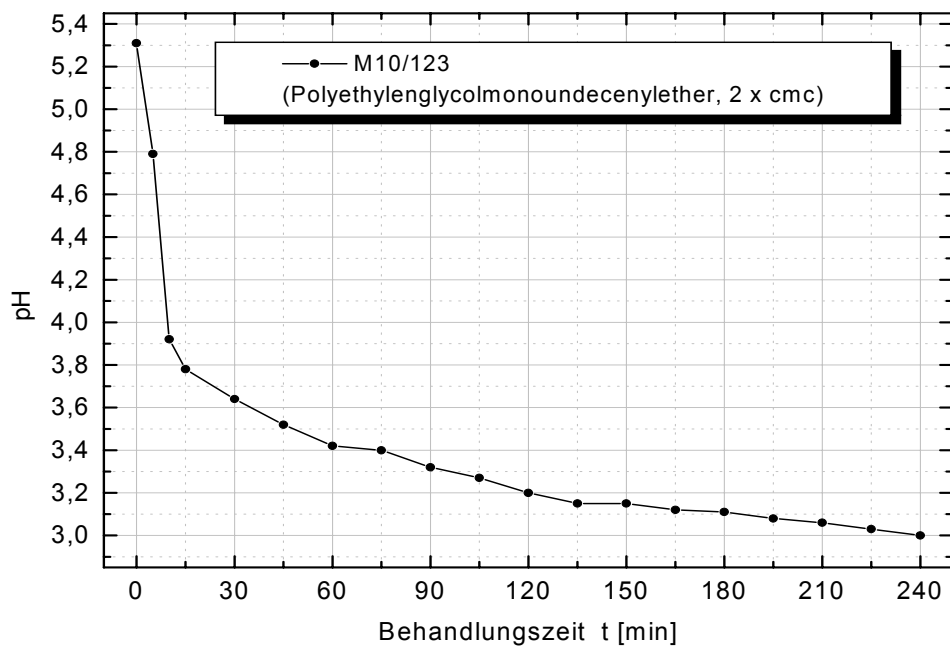
#### **2.4.2 Messung des pH-Wertes der Probe**

Die Fragmentierung von bestimmten, ausgewählten Monomeren durch das Plasma kann zu Bruchstücken führen, die in wässriger Lösung Säuren bilden. Diese sollten sich über eine Änderung des pH-Wertes messen lassen.

Bei der Messung des pH-Wertes wurden bei einigen Proben deutliche Veränderungen während der Behandlung herausgefunden, die uns Aufschluss über die plasmachemischen Prozesse geben könnten, so z. B. über die Abspaltung von funktionellen Gruppen. Bei der letzten Messreihe wurde daher zusätzlich ein pH-Meter (pH 196, WTW) eingesetzt. Für dieses wurde speziell eine neue Messkette (H 65, Schott) mit zugehöriger Durchflussmesszelle eingesetzt, die ebenfalls in das Temperiergefäß eingebunden werden konnte. Es ergaben sich bei Voruntersuchungen Probleme durch einen erheblichen KCl-Ausfluss aus der Messzelle durch den Unterdruck im Pumpenkreislauf, der die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit behinderte. Zur Behebung des Problems wurde ein Druckausgleich zwischen dem Pumpenkreislauf und dem Elektrodeninneren geschaffen, so dass für die Messungen korrekte Versuchsbedingungen garantiert werden konnten.

In Abbildung 25 ist exemplarisch eine Messkurve des pH-Wertes an der Beispielprobe M 10 dargestellt. Auffällig ist hier die starke Änderung des pH-Wertes im Anfangsbereich der Probenbehandlung. Leider ergibt sich auch für die Messung des pH-Wertes für jede Probensorte individuelle Kurven, teils ohne jegliche signifikante Änderung des pH-Wertes.

Die Messungen des pH-Wertes haben Hinweise darauf gegeben, dass durch die Plasmabehandlung OH-Radikale gebildet werden, die u. U. wesentlich für die Polymerisationsreaktionen sind.



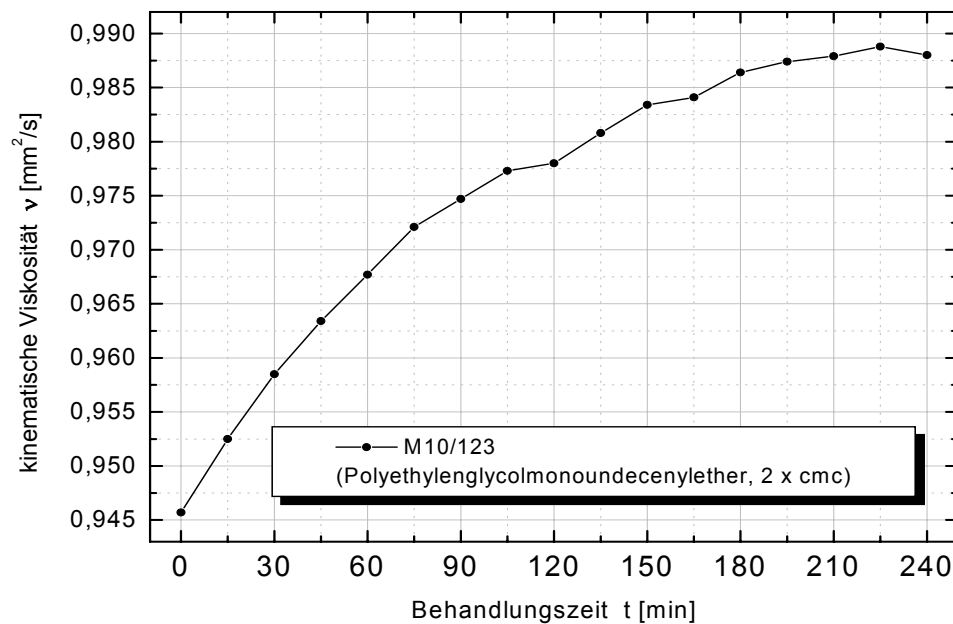
**Abbildung 25:** Messung des pH-Wertes an der Probe M10/123 über der Behandlungszeit (Bürsten-Film-Reaktor)

### 2.4.3 Messung der Viskosität

Im Rahmen einer Versuchsreihe wurde auch die Aussagekraft viskosimetrischer Messungen überprüft, da die Polymerisation einen deutlichen Einfluss auf diese Messgröße haben sollte. In den Versuchen hatte sich gezeigt, dass hoch konzentrierte Proben mit anfänglich wasserähnlicher Viskosität bis zu einer honigartigen Konsistenz polymerisiert werden konnten.

Zur Durchführung der Versuche wurde uns vom IfOK freundlicherweise ein Ubbelohde-Viskosimeter zur Verfügung gestellt, welches bei der Untersuchung einiger Proben Anwendung fand. Erste Messungen waren erfolgversprechend, sind aber in sofern fehlgeschlagen, als dass die untersuchten Proben schon nach kurzer Plasmabehandlung makroskopische Schwebeteilchen/Polymerisate aufwiesen, die die Messgenauigkeit erheblich beeinträchtigten. Probleme gab es auch hinsichtlich der starken Schaumbildungsneigung der untersuchten Proben. Eine solche Messung ist ebenfalls für die Beispielsubstanz M 10 in Abbildung 26 dargestellt. Weitere Analysen sollen klären, ob die Bestimmung der kinematischen Viskosität bei ausgesuchten Proben weitere Erkenntnisse bringen kann.

Hinsichtlich einer zukünftigen Prozessdiagnostik ist angewandte Ubbelohde-Viskosimetrie wegen des hohen Messaufwandes jedoch ungeeignet. Ferner wird die Messung dadurch erschwert, dass die Konzentration an Monomeren in der Proben i. d. R. sehr gering ist.



**Abbildung 26:** Messung der kinematischen Viskosität an der Probe M10/123 über der Behandlungszeit (Bürsten-Film-Reaktor)

#### 2.4.4 Messung der Oberflächenspannung

Da die Oberflächenspannung durch die Anordnung der amphiphilen Monomere an der Oberfläche stark herabgesetzt wird, sollte sobald die Monomere in den Micellen polymerisiert sind und damit der Oberfläche nicht mehr zur Verfügung stehen die Oberflächenspannung ansteigen. Dies konnte in der Form leider nicht beobachtet werden, da die erreichten Polymerausbeuten noch keinen Effekt auf die Monomerbesetzung der Oberfläche hatten.

#### 2.4.5 IR- und Raman-Spektroskopie

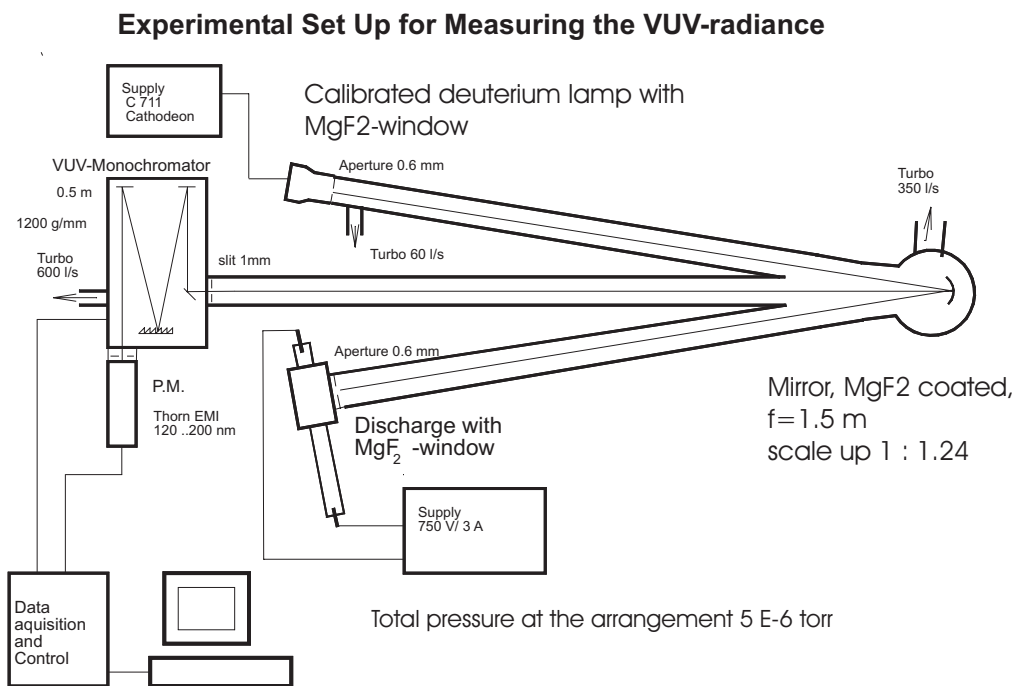
Weitere Vorversuche gab es hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten der IR- als auch der Raman-Spektroskopie. Die FTIR-Spektroskopie erwies sich bei Versuchen mit ungesättigten Amphiphilen, die eine C=C-Doppelbindung enthielten, als ungeeignet, da dem Signal der zu detektierenden C=C-Doppelbindung um  $1600\text{ cm}^{-1}$  die relativ starke Bande um  $1545\text{ cm}^{-1}$  des in allen Proben verwandten Lösungsmittels Wasser überlagert war. Auch ein Differenzverfahren brachte hier keine Erfolge. Als ein weiterer Grund ist die relativ geringe Konzentration des Monomers in den untersuchten Proben zu nennen, für die die Empfindlichkeit der FTIR-Spektroskopie ungenügend ist.

Dennoch erscheint es sinnvoll die Anwendbarkeit der FTIR-Spektroskopie bei höher konzentrierten Proben, die andere Bindungen enthalten, zu überprüfen, zumal sie ohne großen Aufwand als online-Diagnostik einsetzbar wäre.

Die Einsatzmöglichkeiten der angesprochenen Raman-Spektroskopie wurden am Experiment noch nicht untersucht, da ein am Institut im Aufbau befindlicher Messplatz noch nicht einsatzbereit ist. Literaturrecherchen ergaben jedoch auch hier das Problem, der oft zu geringen Monomerkonzentration in den Proben.

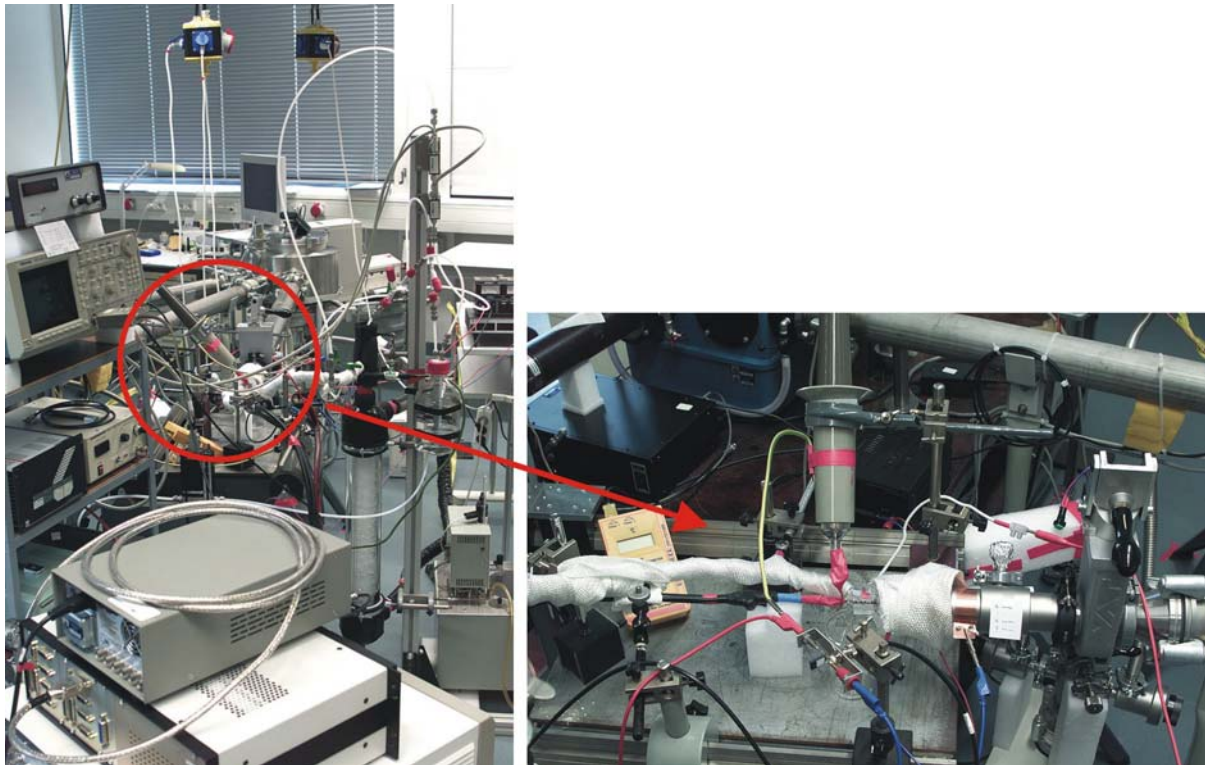
#### 2.4.6 Messung der spektralen Leistungsdichte im VUV

Zur Aufklärung der für die Polymerisation im Plasma verantwortlichen Prozesse wurde die UV- und VUV-Strahlung des Plasmas untersucht. Um den Einfluss der Strahlung auf die Polymerisation beurteilen zu können, benötigt man die absolute spektrale Leistungsdichte. Eine für diese Messungen geeignete Messapparatur steht am INP zur Verfügung und ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Apparatur besteht aus drei evakuierten Armen: am Ende des mittleren befindet sich der VUV-Monochromator (0.5 m, 1200 g/mm), am Ende des zweiten befindet sich eine kalibrierte Deuterium-Lampe und am Ende des dritten befindet sich schließlich die zu untersuchende Strahlungsquelle.



**Abbildung 27:** Aufbau der VUV-Strahlungsmessung

Eine Foto der gesamten Anordnung ist in Abbildung 28 zu sehen. Ein zusätzlicher Detailausschnitt zeigt die angeschlossene Plasmaquelle.



**Abbildung 28:** Vakuump-UV Spektrometer zur absolut kalibrierten Strahlungsdichtemessung

Der Aufbau der eigentlichen Plasmaquelle, die speziell für die Strahlungsdichtemessung konstruiert wurde, ist in Abbildung 29 im Schnitt und in einem Foto in Abbildung 30 zu sehen. Das wesentliche Konstruktionsmerkmal dieser Plasmaquelle ist, dass die Entladung das Fenster zum Vakuump-UV Spektrometer als Dielektrikum benutzt. So wird genau die Strahlungsmenge erfasst, die auch im Polymerisationsbetrieb auf ein bestimmtes Oberflächenelement einwirkt. Durch die filamentartige Struktur des Plasmas dient dieses selbst als Eintrittsblende und es kann auf eine mechanische Blende verzichtet werden. So können Einflüsse durch einen beweglichen Fußpunkt des Plasmas sowie der damit einhergehenden Dejustage zwischen Lochblende und Plasma ausgeschlossen werden.

Da die Strahlungsleistung des Plasmas insbesondere im VUV sehr stark von der Gaszusammensetzung abhängig ist, ist es wesentlich für die Messungen die Bedingungen des Polymerisationsreaktors zu simulieren. Als Prozessgas wird zur Polymerisation im wesentlichen Argon eingesetzt. Aufgrund der durch die Abwärme des Plasmas erhöhten Temperatur im Reaktor findet eine verstärkte Verdunstung des Lösungsmittels Wasser statt. Um nun den Wassergehalt des Prozessgases zu bestimmen, wurde der Lösungsmittelverlust in Abhängigkeit der Behandlungsdauer unter festgehaltenen Plasmabedingungen gemessen, s. Abbildung 31. Setzt man diesen mit der Reaktortemperatur sowie dem Spülgasfluss in Beziehung, so lässt sich der Wasserdampfdruck berechnen, s. Tabelle 5. Auffällig ist die gute Übereinstimmung mit dem Sättigungsdampfdruck für die im Reaktor herrschenden Bedingungen. Zur Simulation dieser Bedingungen muss also das Arbeitsgas Argon angefeuchtet werden. Für diesen Zweck wurde der in Abbildung 32 gezeigte Bubbler aufgebaut und eingesetzt.



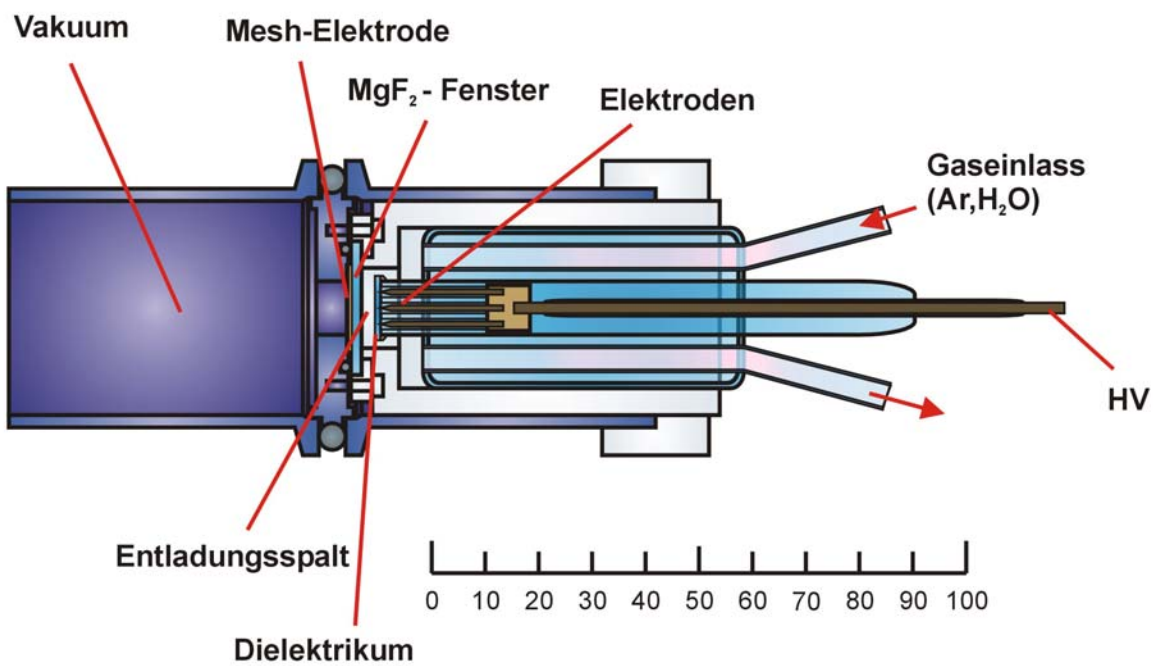
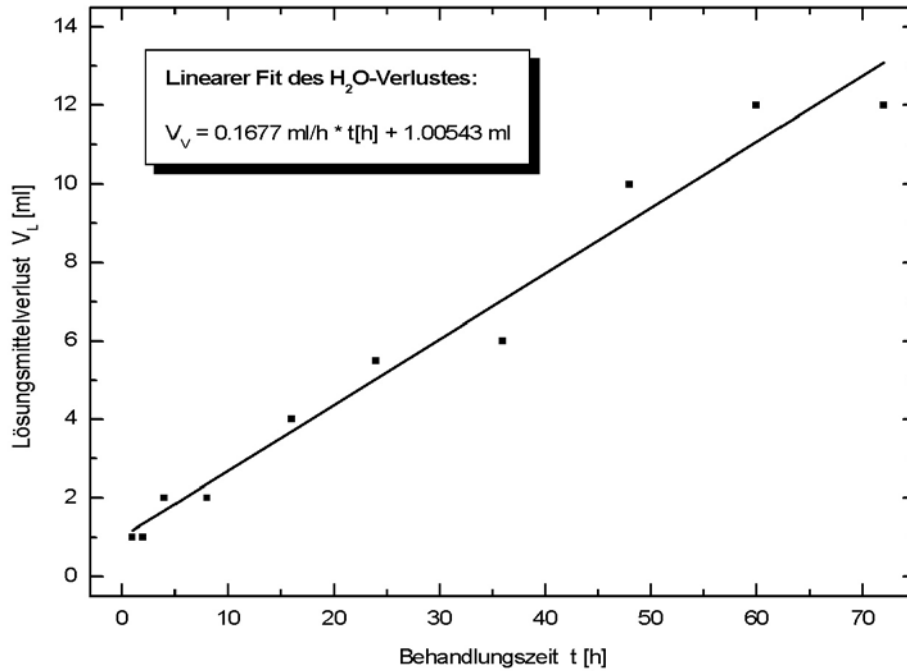


Abbildung 29: Schnittzeichnung des VUV-Strahlungsmessreaktors



Abbildung 30: Fotos des VUV-Strahlungsmessreaktors im zerlegten und zusammengebauten Zustand



**Abbildung 31:** Lösungsmittelverlust (Wasser) im Verlaufe der Behandlungszeit

Probe	$V_k$ [ml]	$T_k$ [°C]	$p_{H_2O}$ [Pa]	$p_{s,H_2O}$ [Pa]
G113	7	28,9	4085	3982,3
G114	8	29,6	4668	4146,5
G115	13	42,0	7003	40°C ⇒ 7375 45°C ⇒ 9583
G116	9	35,8	5252	5877,2

**Tabelle 5:** Wasserverlust für einige Proben und der daraus resultierende Wasserdampf-Partialdruck

- $V_k$ [ml] – korrigierter  $H_2O$ -Verlust (– 1 ml)
- $T_R$ [°C] – Temperatur im Zentrum des Reaktorkolbens
- $p_{H_2O}$ [Pa] – berechneter Wasserdampfdruck im Reaktorkolben
- $p_{s,H_2O}$ [Pa] – Sättigungsdampfdruck (Tabellenwerte)

Das VUV-Spektrum der Entladung in trockenem Argon zeigt neben dem Ar-Kontinuum bei 126 nm diverse Linien von Verunreinigungen auf, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff, s. Abbildung 33. Diese Verunreinigungen stammen überwiegend aus dem Entladungsgefäß und sind keine Folge der verwendeten Argon-Reinheit 5.0. Vergleiche mit Ar 6.0 führten zu den gleichen Spektren. In Abbildung 34 ist der Einfluss des Argon-Gasflusses auf das Verhältnis zwischen Kontinuums- und Linienstrahlung dargestellt. Dass dieses Verhältnis mit wachsendem Gasfluss größer wird, ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Verunreinigung von den Wänden des Entladungsgefäßes kommen.

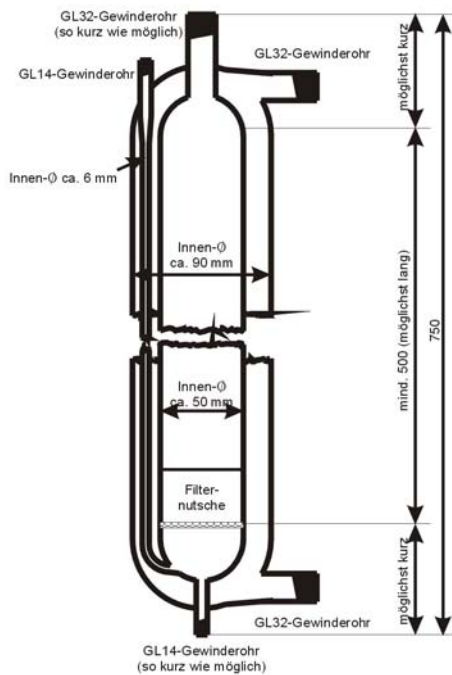


Abbildung 32: Schema des Bubblers, die Füllung des Bubblers besteht aus Wilson-Spiralen

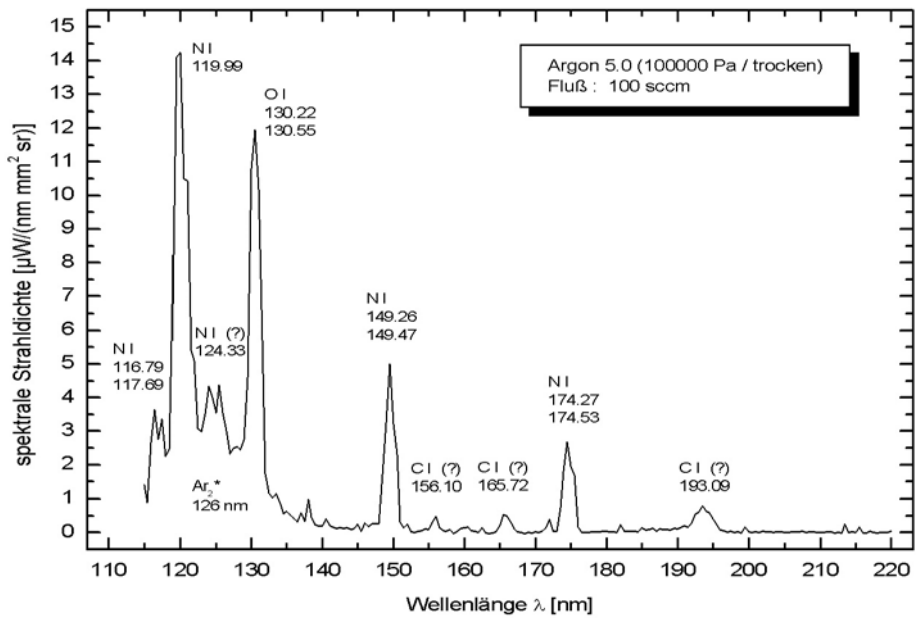


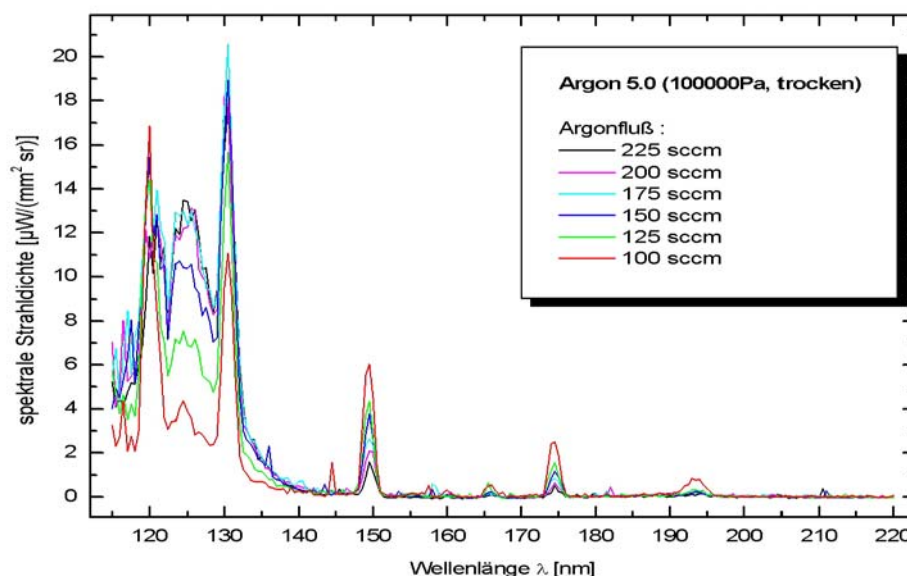
Abbildung 33: Identifizierung der Strahlungsanteile im VUV-Spektrum der trockenen Ar-Entladung

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die VUV-Strahlungsleistung ist in Abbildung 35 dargestellt. Hier wurden im Vergleich die Messkurven für trockenes und mit bis zu 256 Pa Wasserdampfdruck angefeuchtetes Argon dargestellt. Dieser Partialdruck stellt etwa 10 % des Sättigungsdampfdruckes (bei 21,5 °C) und somit des Wasserdampfpartialdruckes dar, der in

dem Polymerisationsreaktor herrscht. Die Messungen zeigen ein drastisches Absinken der Intensität sowohl des Kontinuums als auch der Linienstrahlung.

Abbildung 36 gibt einen guten Eindruck von den Verhältnissen im VUV-Messreaktor im Vergleich zu dem Polymerisationsreaktor. In den Messungen konnten die Bedingungen des Polymerisationsreaktors aufgrund zu geringer Strahlintensitäten nicht erreicht werden. Dieser Umstand geht auch aus Abbildung 36 durch Extrapolation sowohl des gesamten als auch des auf das Argon-Kontinuum eingeschränkten Spektralbereiches hervor.

Trägt man die integralen Strahldichten über dem Wasserpartialdruck auf und berücksichtigt man dabei das aufgrund der stark abnehmenden Intensität der VUV-Strahlung nur bis zu einem Wasserpartialdruck von 256 Pa gemessen werden konnte, der reale Partialdruck aber etwa den 10-fachen Wert annimmt und berücksichtigt ferner die 200-fach größere Gasaustauschrate, so wird ersichtlich, dass unter den realen Bedingungen der Polymerisation die VUV-Strahlungsausbeute des Plasmas verschwindend gering ist, s. Abbildung 37.



**Abbildung 34:** Einfluss des Argonflusses auf die Intensität des Ar-Kontinuums sowie der Linien der Verunreinigungen

Legt man diese Daten zugrunde, so lässt sich unter verschiedenen Vorbehalten die Strahlleistung des Plasmas, gerechnet für 100 Streamer, auf  $< 0,68$  mW abschätzen. Dem gegenüber stehen die klassischen UV-Brenner der UV-Reaktoren, die über typ. 400 W Brennerleistung verfügen. Berücksichtigt man die typische Ausbeute dieser effizienten Strahler ( $T_{\text{Hg}} = 40^\circ\text{C}$ : 0,3; aus *BMBF-Projekt 02-WA 9370/6, Abschlußbericht zum Teilprojekt: „Entwicklung geeigneter UV-Strahler“*), so erhält man eine UV-Leistung von 120 W. Dies ist ein Unterschied von rund 5 Größenordnungen.

Die Messungen in Verbindung mit der Abschätzung zeigen, dass der Einfluss der VUV-Strahlung des Plasmas zu vernachlässigen ist.

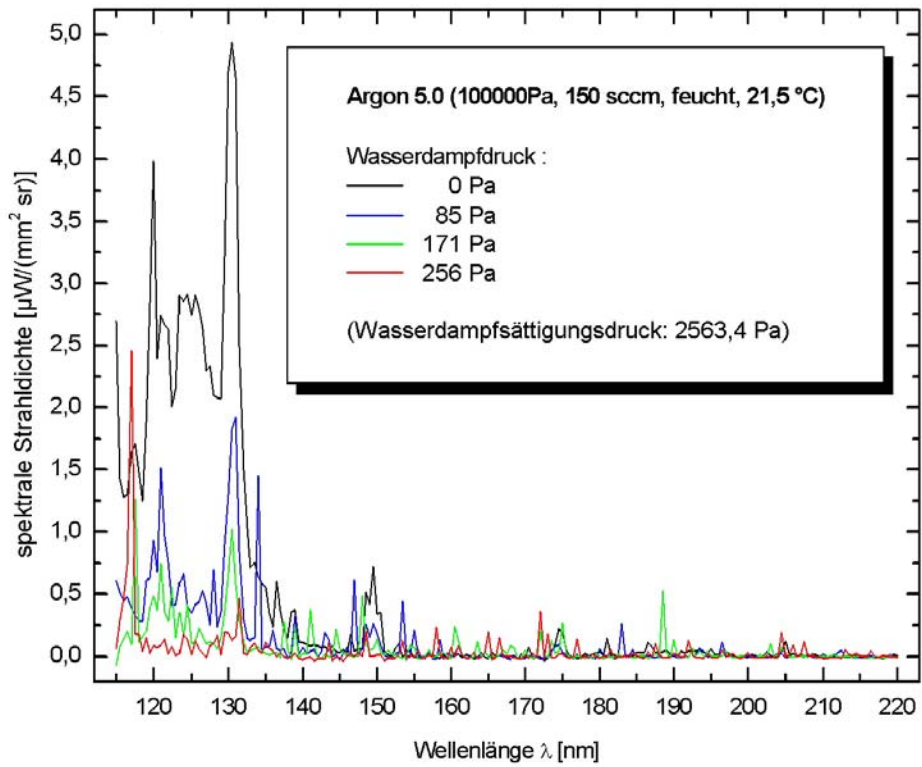


Abbildung 35: Einfluss des Wasseranteils auf die VUV-Strahlung der Entladung

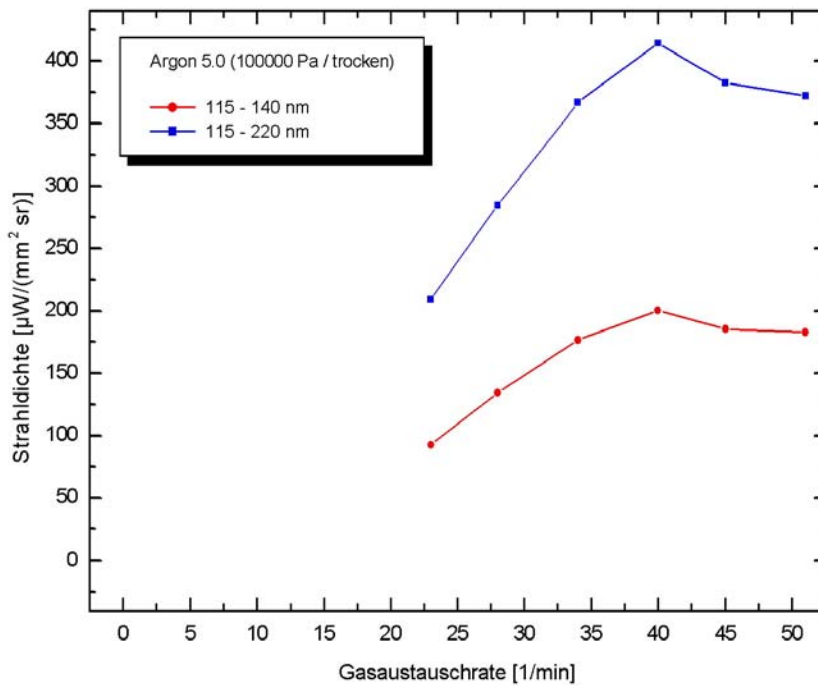
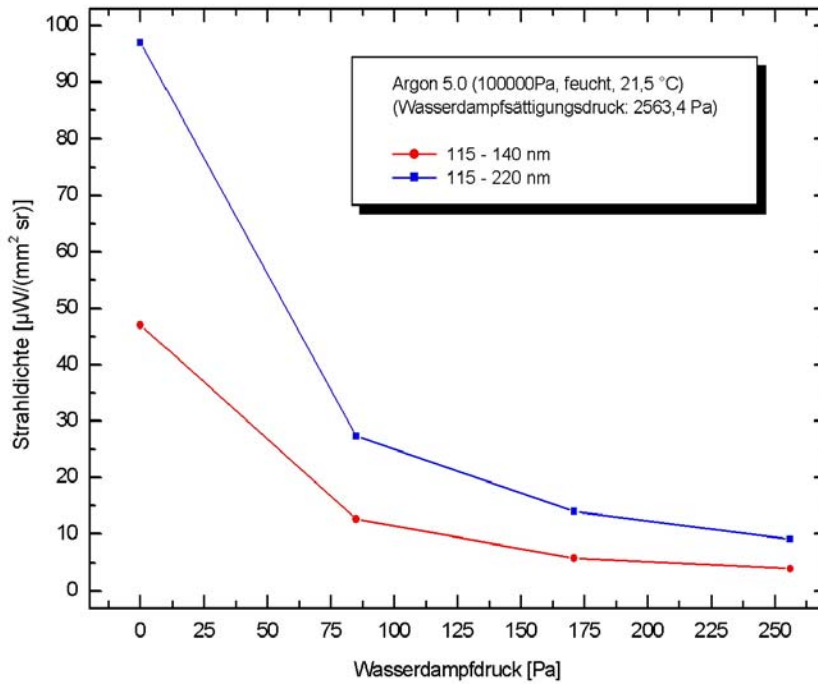
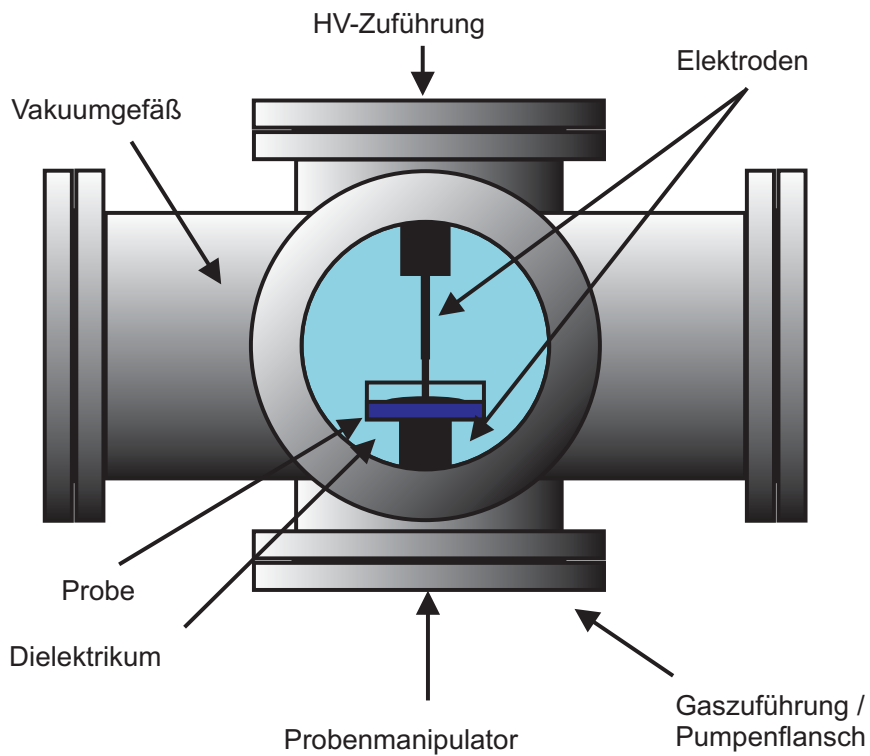


Abbildung 36: Darstellung der integralen Strahllichte für verschiedene Gasaustauschraten am VUV-Messreaktor in trockenem Argon; zum Vergleich: Gasaustauschrate im Polymerisationsreaktor:  $0,17 \text{ min}^{-1}$



**Abbildung 37:** Vergleich der integralen Strahlendichte in Abhängigkeit des Wasserpartialdruckes (Gasaustauschrate 34 min<sup>-1</sup>)



**Abbildung 38:** Zeichnung des Versuchsaufbaus zur Markermethode

### 2.4.7 Aufbau der Versuchsanordnung zur Markermethode

Die zugrunde liegende Idee dieser Methode ist, dass durch die Polymerisation ein Farbumschlag in der Probenflüssigkeit erzeugt wird und dieser mit optischen Methoden ortsaufgelöst detektiert wird. Um jedoch eine Ortsauflösung bezüglich der Entladungsstruktur zu erzielen, ist eine Messung am Einzelfilament notwendig. Hierfür wird eine spezielle Entladung mit den folgenden Eigenschaften benötigt:

1. Evakuierbarkeit: Ermöglicht andere Entladungsformen, erlaubt bei gleichen Spannungen größere Schlagweiten, ....
2. gute optische Zugänglichkeit zum Entladungsspalt
3. reproduzierbare Manipulation des Elektrodenabstandes von außen
4. Manipulierbarkeit der Probe von außen
5. Temperaturkontrolle des Reaktorgefäßes

Diese Eigenschaften werden von dem in Abbildung 38 dargestellten Reaktor erfüllt.

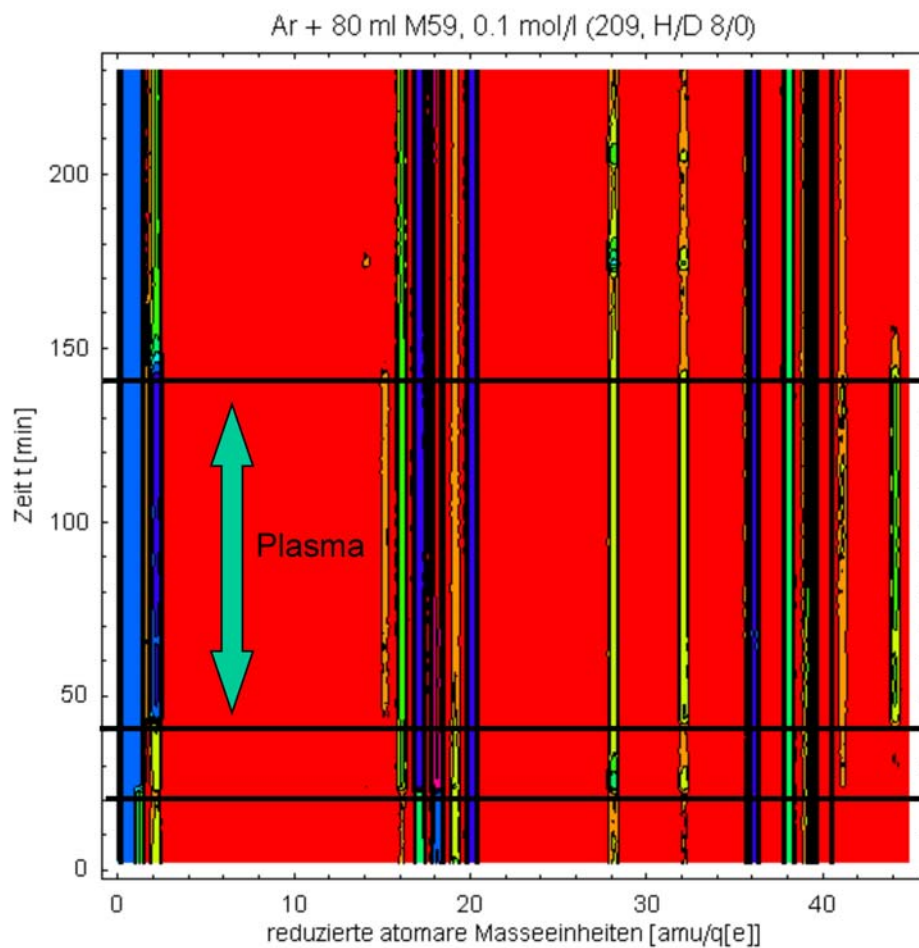
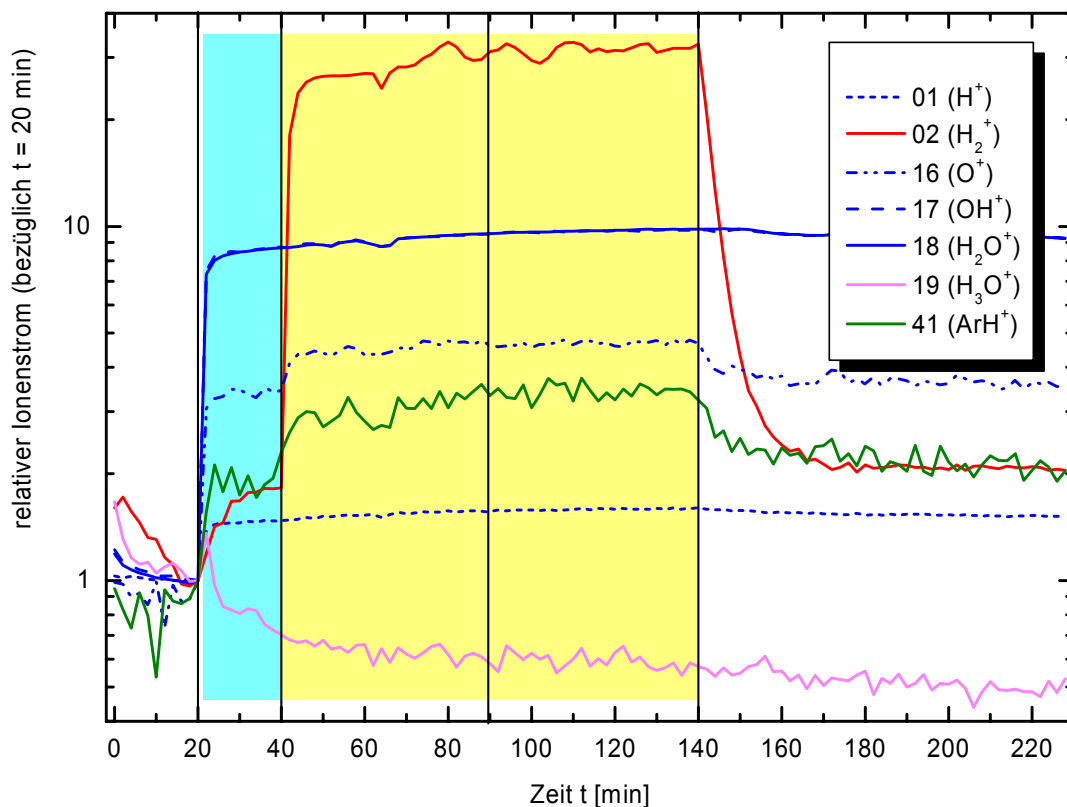


Abbildung 39: Übersichtsdarstellung des Massenspektrum des Versuches G209 (Probe M59)

## 2.4.8 Massenspektroskopie

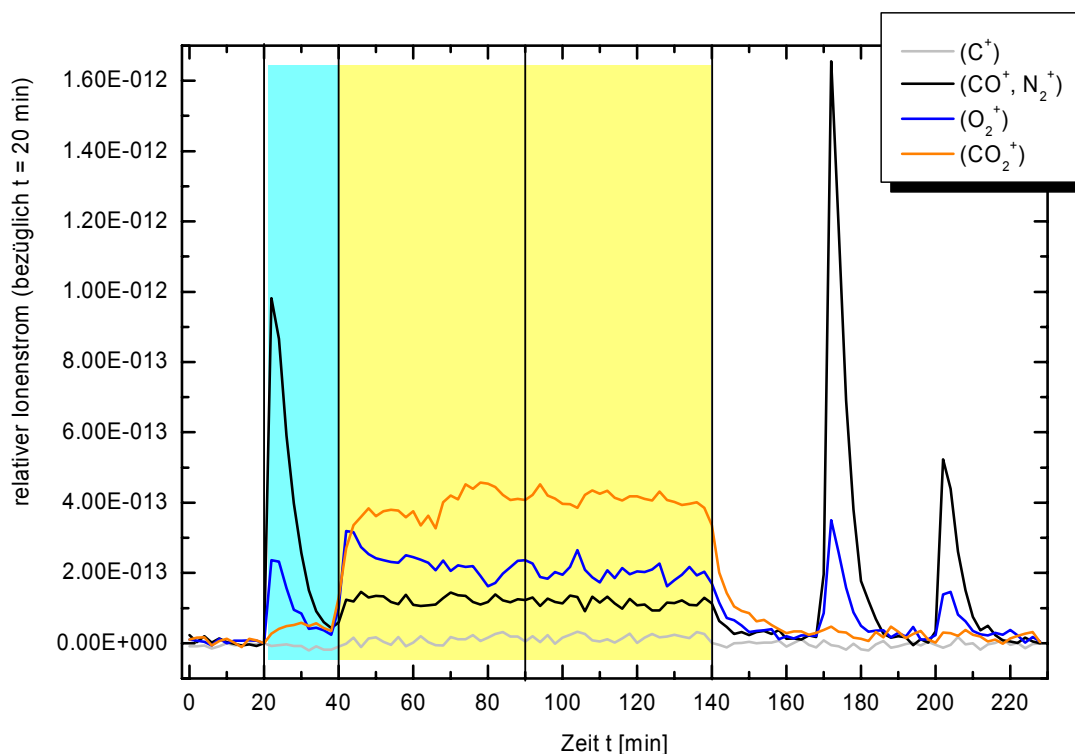
Die Massenspektrometrie wurde zur Analyse der Abgase eingesetzt. Durch die durch das Plasma initiierten Reaktionen bzw. Fragmentierungen werden auch gasförmige Produkte erzeugt, die sich dann im Abgas des Reaktors wiederfinden lassen müssten. Daher bekommt man über die Massenspektrometrie Hinweise auf die im Plasma ablaufenden Reaktionen. In Abbildung 39 ist ein solches Massenspektrum als Konturdarstellung für die Probe M59 (Undecencarbonsäure-Natrium Salz) gezeigt. Die waagerechten Linien kennzeichnen die Probeneinbringung sowie Behandlungsbeginn und -ende. Details lassen sich aber an den einzelnen Ionenstromkurven besser diskutieren. So ist aus Abbildung 40 zu ersehen, dass mit dem Einfüllen der Probe das Wassersignal ansteigt und bis auf einen geringen Anstieg über der Behandlungszeit bedingt durch die Temperaturerhöhung im Reaktor durch das Plasma konstant bleibt.



**Abbildung 40:** Darstellung des auf den Zeitpunkt  $t = 20$  min normierten zeitabhängigen Ionenstroms für verschiedene Massezahlen für die Probe M59 (Versuch G209). Bei  $t = 20$  min wurde die Probe in den Reaktor eingefüllt, bei  $t = 40$  min beginnt und bei  $t = 140$  min endet die Plasmabehandlung.

Auch das Signal des atomaren Sauerstoffs steigt mit dem Probeneinfüllen an, ist aber auf das Messprinzip des Massenspektrometers zurückzuführen. Der höhere Wert während der Behandlungszeit ist aber real und auf die Zersetzung des Wassers durch das Plasma zurückzuführen. Analoges gilt für die Kurve des protonisierten Argons.





**Abbildung 41:** Darstellung des auf den Zeitpunkt  $t = 20$  min normierten zeitabhängigen Ionenstroms für verschiedene Massezahlen für die Probe M59 (Versuch G209). Bei  $t = 20$  min wurde die Probe in den Reaktor eingefüllt, bei  $t = 40$  min beginnt und bei  $t = 140$  min endet die Plasmabehandlung.

Wie bereits erläutert wurde die Entstehung von  $\text{CO}_2$  durch die Fragmentierung der Probe bzw. der Zersetzung des Lösungsmittels Wasser vermutet. Erste Hinweise auf diesen Prozess wurden durch die pH-Wert Messung gegeben, die darauf schließen ließen, dass sich Kohlensäure bildet und so zum Anstieg des pH-Wertes während der Behandlungszeit beiträgt. Die Massenspektrometermessung in Abbildung 41 belegt nun eindeutig die Bildung von  $\text{CO}_2$  während der Plasmabehandlung. Die Spitzen in den Stickstoff- und Sauerstoffsignalen zu den Zeitpunkten  $t = 20$  min,  $t = 170$  min und  $t = 200$  min sind auf nicht zu vermeidende Lufteinträge bei der Befüllung und Leerung des Reaktors sowie den Spülprozessen zurückzuführen.

## 2.5 Plasmachemische Polymerisation der Proben

Zu Beginn des Vorhabens wurden diverse Probensubstanzen auf ihre Eignung zur Plasmapolymerisation untersucht. Diese Untersuchungen wurden fast ausschließlich am Bürsten- bzw. Bürsten-Film-Reaktor durchgeführt. Die Notwendigkeit der Bewertung unterschiedlicher Reaktorkonzepte machte es erforderlich die Zahl der unterschiedlichen Probensubstanzen deutlich einzuschränken. Hierzu wurden 3 Amphiphile ausgewählt:

1. M12: Undecenylsulfonsäure-Natriumsalz

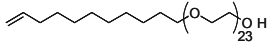
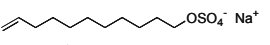
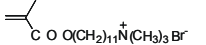
2. M20: Dodecyloxy-poly(ethylenglykol)<sub>10</sub>-methacrylat

3. M59: Undecencarbonsäure-Natriumsalz

Eine gewisse Ausnahme stellen hier lediglich die Proben der micromod GmbH dar, bei denen es z. T. um die Einbettung von Eisensalzen in die Vesikeln ging. Diese Proben waren durch eine sehr hohe Leitfähigkeit ausgezeichnet und konnten erst zufriedenstellend in den Rotationsreaktoren behandelt werden.

Ein Vergleich zwischen den ersten Versuchen im Bürsten-Reaktor und denen der UV-Polymerisation zeigt bei den vergleichsweise leicht zu polymerisierenden Proben, dass die Plasmapolymerisation im Gegensatz zur UV-Polymerisation auch ohne Initiatoren abläuft (s. Tabelle 1). Die Umsätze, d. h. das Aufbrechen der Doppelbindungen an denen die Vernetzung stattfindet sind bei der Plasmapolymerisation teilweise etwas geringer, die Behandlungszeiten aber mit z. B. 0.5 h erheblich geringer. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass die plasmapolymerisierten Micellen sowohl von ihrer Größe als auch von der Reaktivität des eingebetteten Katalysators für die Katalyse geeignet sind. Ein weiterer Unterschied zwischen Plasma- und UV-Polymerisation besteht darin, dass durch die Wechselwirkung mit dem Plasma das Amphiphil fragmentiert werden kann, d. h. bei gleichen Ausgangsstoffen können die Endprodukte bei Plasma- bzw. UV-Polymerisation unterschiedlich sein. Dies kann je nach verwendeter Substanz positive wie negative Auswirkungen haben.

#### Vergleich der Plasmapolymerisation mit der Photopolymerisation

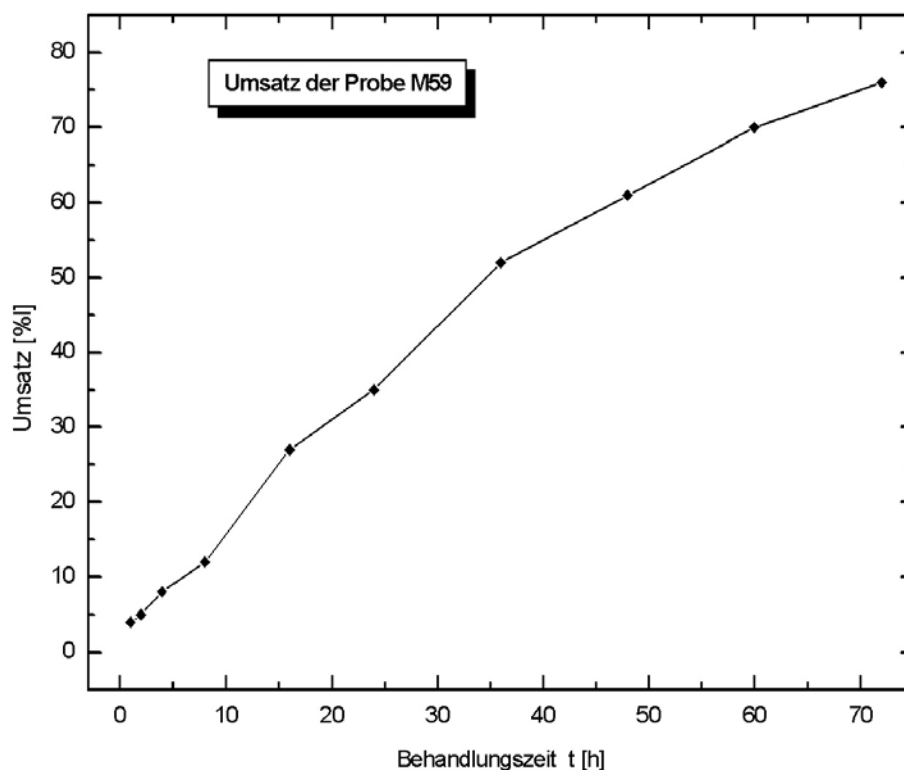
♦ Monomer	UV (185 nm) mit Initiator 8 h		UV (254 nm) mit Initiator 8 h		Plasma ohne Initiator		
	Umsatz [%]	MG [g mol <sup>-1</sup> ]	Umsatz [%]	MG [g mol <sup>-1</sup> ]	Umsatz [%]	MG [g mol <sup>-1</sup> ]	Zeit [h]
	100	17000	100	3900 - 16000	<b>90</b>	<b>12500</b>	<b>4</b>
	95	900 - 1900	100	4300	70	<b>10000</b>	<b>8</b>
	100	6100 - 8900	100	4000 - 31000	100	5000	<b>0.5</b>

**Tabelle 6:** Vergleich zwischen Plasma und Photopolymerisation (Quelle: G. Oehme, J. Fuhrmann, T. Dwars (IfOK))

Auch aus dem Vergleich der einzelnen Reaktortypen, der in Tabelle 4 dargestellt ist, geht hervor, dass die Plasmapolymerisation in allen Reaktoren unabhängig von der Anregungsart und der Probenzuführung auf Initiatoren verzichten kann. Ferner zeigt sich, dass bei den hier verwendeten Proben die UV-Behandlung bei 254 nm effektiver ist als die bei 185 nm.

Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass der Umsatz proportional zur eingesetzten Energiemenge / Mol Monomer ist (s. Abbildung 42), ergeben sich für den Platten- und den Rotationsverdampfer-Reaktor vergleichbare Werte wie für die UV-Behandlung bei 254 nm. Die Behandlungszeiten wären allerdings inakzeptabel lang.

Herausragend sind in Tabelle 4 die Werte des Bürstenreaktors, insbesondere, wenn berücksichtigt wird, dass aufgrund der Verwendung nur einer Düse nur etwa 25% des zur Verfügung stehenden Plasmas für die Behandlung ausgenutzt wird. Die Ergebnisse relativieren sich jedoch, wenn berücksichtigt wird, dass der Bürstenreaktor konstruktiv bedingt einen hohen Anteil an Fragmentierung hat. Diese führen auch zum Aufbrechen der Doppelbindungen und schlagen sich somit positiv in den Umsatzwerten nieder. Ob sie die Ausbeute an Polymeren oberhalb einer bestimmten Masse positiv beeinflussen ist fraglich, denn die Polymerausbeute liegt bei ca. 13%.



**Abbildung 42:** Umsatzes der Probe M59 über der Behandlungszeit im Rotationsverdampfer-Reaktor

Ferner muss berücksichtigt werden, dass bei der Konstruktion sowohl für den Platten- als auch für den Rotationsverdampfer-Reaktor die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Vordergrund standen. Hierzu war es erforderlich um eine Benetzung der Elektroden zu vermeiden, mit großer Schlagweite zu arbeiten. Dies hat u. U. ebenfalls einen Einfluss auf die Effektivität der Reaktoren.

Die Ergebnisse der Mikrowellenreaktoren in Tabelle 4 sehen zunächst sehr vielversprechend aus. Jedoch wird in den Werten der erhebliche Schlupf in der Abscheidung der Probe nach dem Plasmaprozess nicht berücksichtigt. Die erheblich aufwändigere Prozessführung in den derzeitigen Anlagen ist das eigentliche Kriterium zur Verwerfung des Konzeptes.

V	t	U	PA	PS	D	t <sub>p</sub>	f <sub>T</sub>	T	P	E
G108	36	52	12	23	0	100	300	-	10,5	0,378
G107	72	76	18	24	3	100	300	-	10,5	0,756
G113	36	47	10	21	4	150	300	28,9	15,75	0,567
G114	36	55	11	20	3	200	300	29,6	21,0	0,756
G115	36	98	40	41	5	100	600	42,0	16,8	0,605
G116	36	69	15	22	3	100	300	35,8	9,0	0,324

V	Versuchsnummer
t	Behandlungszeit in h
U	Umsatz laut olefinischen Doppelbindungen in %
PA	Polymerausbeute mit M>1000D in %
PS	Polymerselektivität = A/U in %
D	Abbau (Decomposition) in %
t <sub>p</sub>	Pulslänge in µs
f <sub>T</sub>	Tastfrequenz in Hz
T	Temperatur in °C
P	mittlere Leistung in W
E	Energieeintrag über die Zeit in kWh

**Tabelle 7:** Vergleich zwischen Plasmabehandlungen mit unterschiedlichem Pulsmuster

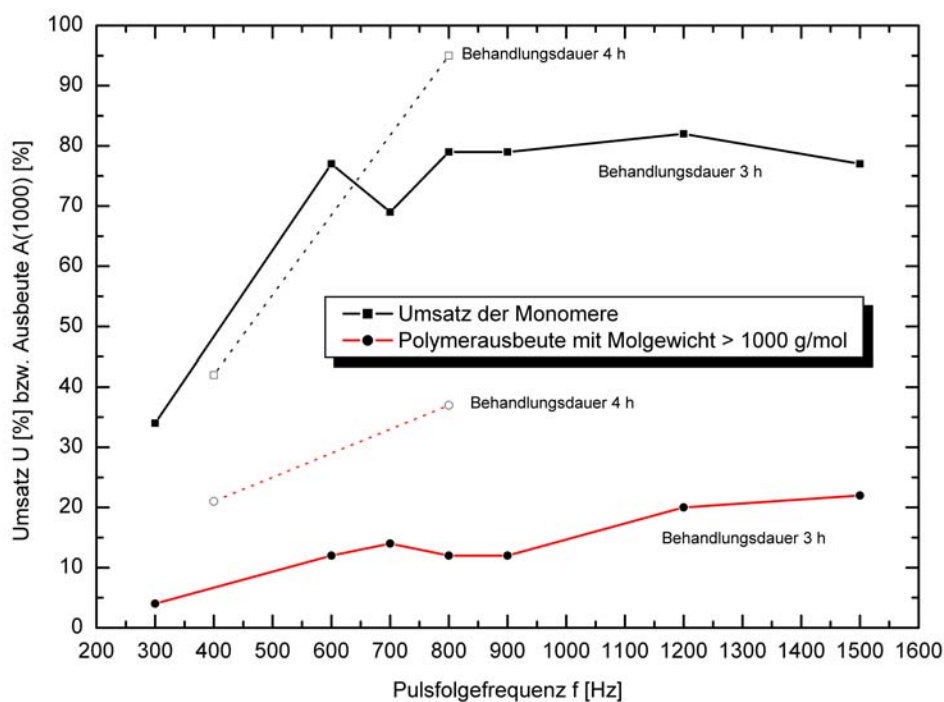
Vergleicht man die Resultate aus Tabelle 7 unter der Prämisse, dass die geringe Anzahl von Messung zu jeweils konstanten Versuchsbedingungen nur Tendenzen aufzeigen kann, so stellt man folgendes fest:

- i) Je länger die Behandlungsdauer, umso höher der Umsatz und die Polymerausbeute. Die Polymerselektivität bleibt unbeeinflusst. (G108/G107)
- ii) Die Verlängerung der Pulsdauer von 100 µs über 150 µs auf 200 µs ergibt keine signifikanten Änderungen in den Ergebnissen. (G108/G113/G114)
- iii) Die Verdopplung der Repetitionsrate bringt einen deutlichen Gewinn. Selbst bei vergleichbaren Energieeintrag zeigt sich nach 36 h ein fast vollständiger Umsatz und eine Polymerausbeute bzw. –selektivität von rund 40%. Die Polymerselektivität ist durchweg eine Faktor 2 höher als in den anderen Experimenten. (G114/G115)
- iv) Den Unterschied zwischen den Resultaten von G114 und G115 könnte man mit dem kurzen Bereich höherer Spannung im Anfang eines jeden Pulspaketes bedingt durch den Zündprozess des Plasmas in Verbindung mit der Trägheit der Leistungsregelung des Netzteiles sehen. Dagegen spricht, dass bei den versuchen G115 und G107 etwa gleiche Anzahlen an Pulsen verwendet wurden. Trotzdem sind die Ergebnisse stark unterschiedlich. Ein wichtiger Prozessparameter scheint daher die Pulsfolgezeit zu sein. Dies könnte mit charakteristischen Zeiten der Probensubstanz zusammenhängen, wie z. B. Reaktions-, Mobilitäts- und Ordnungszeiten.

In den Versuchen G204 und G205 in Tabelle 8 wurde motiviert durch die Versuche G114/G115 zur Pulsfrequenz/-länge-Variation ein neues Pulsnetzteil eingesetzt. Hiermit konnte die Pulsdauer von 100 µs auf ca. 0.1 µs reduziert werden. Aus diesen beiden Versuchen wird ebenfalls ersichtlich, dass für hohe Umsätze bzw. hohe Polymerausbeuten eine bestimmte Repetitionsrate erforderlich ist.

Versuch	c / mol/l	t / h	Pulsbreite / $\mu$ s	Rep. rate / Hz	A / %	U / %	PS / %	Abbau / %
G200	0.17	1	100	300	100	0	-	0
G201	0.17	0.7	100	300	100	3	-	0
G202	0.17	0.3	100	300	100	6	-	0
G203	0.17	0.2	100	300	100	3	-	0
G204	0.10	4	0.6	400	100	42	21	1
G205	0.10	4	0.6	800	100	95	37	3

**Tabelle 8:** Messungen im Rotationsreaktor



**Abbildung 43:** Abhängigkeit des Umsatzes und der Polymerausbeute von der Pulsfolgefrequenz, Messung im Rotationsreaktor mit Pulsnetzteil

Eine entsprechende Versuchsreihe zur Variation der Pulsfolgefrequenz ist in Abbildung 43 zu sehen. Hieraus wird ersichtlich, dass die Steigerung des Umsatzes bei einer Pulsfolgefrequenz von ca. 600 - 700 Hz in die Sättigung geht. Der Sättigungswert kann dann immer noch durch die Behandlungsdauer beeinflusst werden. Für die eigentlich wesentlichere Polymerausbeute ergibt sich in dem untersuchten Frequenzbereich im Rahmen der Fehlertoleranz annähernd einer linear ansteigendes Verhalten. Für Aussagen zur Sättigung der Polymerausbeute muss ein entsprechend größerer Frequenzbereich herangezogen werden. Auch hier lässt sich der zu erreichende Wert in der Polymerausbeute über die Behandlungszeit einstellen (s. Abbildung 43).

Versuch	c / mol/l	t / h	V / ml	P / W	PS / %	E / kWh/mol	Bemerkung
G205	0.1	4	80	160	37	216.2	bezogen auf den im Versuch erzielten realen Netzteilwirkungsgrad (<20%)
	0.1	4	80	30	37	40.5	bezogen auf die Ausgangsleistung des Netzteils
	0.1	4	80	37.5	37	50.7	bezogen auf den techn. realisierbaren Wirkungsgrad (80%)
UV 1	0.06	6	170	400	3	7843.1	bezogen auf die Aufnahmeleistung der Lampe
UV 2	0.12	7	170	400	13	1055.8	- " -
UV 3	0.12	12	170	400	22	1069.5	- " -
UV 2	0.12	7	170	120	13	316.7	bezogen auf die reine UV-Leistung

**Tabelle 9:** Vergleich bzgl. der erreichbaren Effizienzen zwischen UV- und Plasmopolymerisation

In dieser Tabelle werden die Resultate aus den Plasmaexperimenten mit denen von typischen UV-Reaktoren verglichen. Berücksichtigt man für die Polymerisationsrate lediglich die Polymerausbeute sowie die unterschiedlichen Probenmengen und Behandlungsdauern, so ergibt sich für das Plasmaverfahren eine rund 2.4 fach höhere Polymerisationsrate als für die UV-Reaktoren.

Für eine Betrachtung des Wirkungsgrades müssen die jeweiligen Versuchsbedingungen genau analysiert werden. Der energetische Wirkungsgrad in Tabelle 9 wird in kWh pro erzieltes Monomer im polymerisierten Zustand angegeben. Zunächst wurde der tatsächlich im Versuch aus dem Netz entnommene Energiebedarf bestimmt. Da aber das Pulsnetzteil für erheblich höhere Ausgangsleistungen ausgelegt war, ergibt sich lediglich ein Netzteilwirkungsgrad (Ausgangsleistung/Aufnahmeleistung) von 20%. Für die Ausgangsleistung, bestimmt durch die Messung des zeitabhängigen Ausgangsstroms und –spannung, ergibt sich einen Wert von 41 kWh/mol. Legt man einen mit einem an den tatsächlichen Leistungsbedarf der Entladung angepassten Netzteil leicht zu realisierenden Wirkungsgrad von 80% zu Grunde, erzielt man einen Wert von 51 kWh/mol.

Vergleicht man diesen Wert mit dem der besten UV-Resultate, so ergibt sich eine über 20 fach höhere Energieeffizienz für das Plasma. Auch wenn man über den Lampenwirkungsgrad auf die reine UV-Leistung umrechnet, ist das Plasma mindestens einen Faktor 8 effizienter.

D. h. das Plasma kann die Reaktionen zu Polymerisation erheblich schneller und effektiver initiieren als die herkömmlichen UV-Reaktoren. Ferner sind diese Ergebnisse ohne die ansonsten für den UV-Reaktor notwendigen Initiatoren erzielt worden. Letzteres ist sowohl ein Kosten- als auch ein Qualitätsvorteil des Plasmaverfahrens.

Für die micromod Partikeltechnologie GmbH wurden vor allem eisensalzhaltige Proben behandelt, die aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften von großer wirtschaftlicher

Bedeutung für das Unternehmen sind, sich aber leider in dem Bürsten-Film-Reaktor nicht behandeln ließen. Dies ist in den Rotationsreaktoren ohne weitere Probleme gelungen.

Ferner konnte gezeigt werden, dass mittels der Plasmapolymerisation eine monodisperse Vesikellösung langzeitstabilisieren war.

Details zu den Proben sowie der Probensynthese und -analysen ist den Berichten der jeweiligen Projektpartner zu entnehmen.

### **3 Zusammenfassung**

In diesem Teilvorhaben wurden diverse plasmagestützte Verfahren zur Polymerisation von Micellen und Vesikeln konzipiert und untersucht.

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten Plasmaverfahren zur Polymerisation führten und dies ohne die für die UV-Polymerisation notwendigen Initiatoren. Der Einsatz von Initiatoren ist ein schwerwiegender Nachteil der UV-Verfahren aufgrund der zusätzlichen Kosten sowohl für die Initiatoren als auch für die Abscheidung der Initiatoren nach dem Polymerisationsprozess.

Die Versuche haben gezeigt, dass aufgrund des verfahrenstechnischen Aufwands der Filmbehandlung der Vorzug gegenüber den Aerosolverfahren gegeben werden muss. Ein negativer Einfluss der geringeren spezifischen Oberfläche des Filmes gegenüber dem Aerosol konnte in den Polymerisationsergebnissen nicht nachgewiesen werden.

Die durch die Ergebnisse bedingte Konzentration auf das Prinzip des Rotationsreaktors hat zu einem Laborreaktor mit Demonstratorcharakter geführt, dessen Konstruktion das Potential zur Größenskalierung aufzeigt. Ferner ermöglicht er die stabile und reproduzierbare Behandlung aller im Bearbeitungszeitraum getesteter Probensubstanzen unter einer Vielzahl von Versuchsbedingungen bis hin zu vollautomatischen Proben- und Behandlungszyklen. Diese Arbeiten haben zur Anmeldung von 2 Patenten geführt (2), (3).

Eine detaillierte Analyse der Mechanismen der plasmainitierten Polymerisationsreaktion konnte aufgrund der Komplexität in der Projektlaufzeit nicht durchgeführt werden. Hierzu werden derzeit weitere Experimente durchgeführt.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich bei der hier durchgeführten Polymerisation um einen echten Plasmaeffekt handelt und nicht um eine Ausnutzung des durch das Plasma erzeugten UV-Strahlung.

Ferner haben die Versuche gezeigt, dass die Plasmabehandlung der UV-Behandlung in allen Bereichen überlegen ist. Neben dem bereits geschilderten möglichen Verzicht auf die Initiatoren sprechen für die Plasmabehandlung die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit, die höhere Polymerisationsausbeute sowie die größere Energieeffizienz. Damit wurden

wichtige Voraussetzungen geschaffen die polymerisierten Micellen und Vesikeln in eine industrielle Anwendung zu überführen.



## 4 Literatur

### 4.1 Zitierte Literatur

- [1] Polymers in Aqueous Media (Adv. Chem. Ser. 223), Ed.: J. E. Glass, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1989
- [2] Polymerisation in Organized Media, Ed.: C. M. Paleos, Gordon and Breach Sci. Publ. 1992
- [3] M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki, K. Fujii: *Soot Elimination and NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> Reduction in Diesel-Engine Exhaust by a Combination of Discharge Plasma and Oil Dynamics*, in: IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 20, No. 1, Feb. 1992
- [4] M. Sato, T. Ohgiyama, J. S. Clements: *Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water*, in: IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 32, No. 1, Jan./Feb. 1996

### 4.2 Veröffentlichte Beiträge innerhalb des Projektzeitraumes

#### Publikationen:

- (1) T. Dwars, H. Fuhrmann, J. Ehlbeck, M. Maaß, G. Oehme, *Surf. Coat. Technol.* **2002/03**; A new Low-temperature Plasma Discharge Reactor for polymerisation of unsaturated Compounds, im Druck.

#### Patente:

- (2) J. Conrads, J. Ehlbeck, M. Maaß, J. Teller, M. Frank, G. Oehme, H. Fuhrmann, T. Dwars, (Erfinder); INP, (Anmelder); *DE10102465A1*; 18.07.**2002**; Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von polymeren Amphiphilen.
- (3) J. Ehlbeck, M. Maaß, J. Teller, M. Frank, G. Oehme, H. Fuhrmann, T. Dwars, (Erfinder); INP (Anmelder), *AZ: 10254061.6*, **2002**, Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Flüssigkeitsfilmen mittels Plasmen, eingereicht.

#### Poster:

- (4) J. Ehlbeck, M. Maaß, G. Oehme, H. Fuhrmann, T. Dwars, *10. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Greifswald*, 28.02.-02.03.**2001**, Plasmapolymerisation von amphiphilen Aggregaten
- (5) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, *Controlled Polymer Synthesis Boston/MA USA*, 03.-04.12.**2001**, Plasma induced polymerization of unsaturated amphiphiles controlled by their self-organization in aqueous media.

- (6) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, *Statusseminar 2001 Berlin*, 23.-24.04.2002, Plasma induced polymerization of unsaturated amphiphiles controlled by their self-organization in aqueous media.
- (7) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, *DECHEMA-Jahrestagungen 2002 Wiesbaden*, 11.-13.06.2002, Plasma induced polymerization of unsaturated amphiphiles controlled by their self-organization in aqueous media.
- (8) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, *50. Jahre Katalyseforschung in Rostock*, 30.06.-02.07.2002, Plasma induced polymerization of unsaturated amphiphiles controlled by their self-organization in aqueous media.
- (9) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, *8<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering 2002 Garmisch-Partenkirchen*, 09.09.-13.09.2002, Plasma induced polymerization of unsaturated amphiphiles controlled by their self-organization in aqueous media.

Vorträge:

- (10) T. Dwars, H. Fuhrmann, G. Oehme, J. Ehlbeck, M. Maaß, J. Teller, M. Frank, *Kick-Off-Meeting-Projekt-14, Greifswald*, 27.02.2001, Erforschung plasmachemischer Prozesse zur Polymerisation kolloidaler Systeme.