

## 2 Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden überkritische Fluide verstärkt als Lösungsmittel für chemische Reaktionen genutzt [1]. Ihre Verwendung anstelle herkömmlicher organischer Lösungsmittel für verschiedene Reaktionen und technische Prozesse hat viele Vorteile. So erlaubt der ausgedehnte überkritische Druck- und Temperaturbereich die Auswahl optimaler Reaktionsbedingungen. Überkritische Fluide ermöglichen durch ihre hohe Diffusivität und geringe Viskosität hohe Flußraten und sind daher sehr geeignet für kontinuierliche Prozesse. Die Lösungsmittleigenschaften sind in weiten Bereichen kontinuierlich durchstimmbare. Durch eine Variation der Lösungsmittelqualität kann beispielsweise die Abtrennung der Reaktionsprodukte und die Kontrolle der Molmassen wachsender Polymerketten durch selektive Fällung erfolgen. Da viele überkritische Lösungsmittel leicht flüchtig sind, lassen sie sich mit geringem Energie- und Kostenaufwand vollständig von den Produkten abtrennen, so daß keine Lösungsmittelrückstände zurückbleiben. Das ist besonders wichtig für die Herstellung von Pharmazeutika und Lebensmittelzusatzstoffen. Nicht zuletzt sind die am häufigsten verwendeten überkritischen Lösungsmittel, Wasser ( $\text{scH}_2\text{O}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{scCO}_2$ ), umweltfreundlich, ungiftig, nicht entflammbar und preiswert [1].

Überkritisches  $\text{CO}_2$  ist ein interessantes Lösungsmittel, da es neben den bereits aufgezählten Eigenschaften eine kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  nahe Zimmertemperatur, einen nur mäßig hohen kritischen Druck  $p_{\text{krit}}$  und eine höhere kritische Dichte  $\rho_{\text{krit}}$  als die meisten anderen überkritischen Lösungsmittel hat ( $T_{\text{krit}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{krit}} = 74 \text{ bar}$ ,  $\rho_{\text{krit}} = 0.468 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [2]). Das bedeutet, daß sich mit relativ geringem Aufwand flüssigkeitsähnliche Dichten und Lösungsmittleigenschaften in überkritischem  $\text{CO}_2$  erzeugen lassen. Industrielle Anwendungen haben sich vor allem in den frühen 80er Jahren entwickelt. Es handelt sich dabei vorwiegend um Extraktionsverfahren. So wird  $\text{scCO}_2$  unter anderem zum Entkoffeinieren von Kaffee oder zur Extraktion natürlicher Aromastoffe, von Hopfen und von Gewürzen verwendet (siehe z.B. [3,4,5]). McHugh und Krukonis [3] geben einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen und Anwendungen der Extraktion mit überkritischen Fluiden. Erst seit einigen Jahren wird  $\text{scCO}_2$  auch in chemischen Synthesereaktionen als Lösungsmittel benutzt. Eine Zusammenstellung der möglichen Anwendungsbereiche findet sich bei Jessop und Leitner [1].

Aufgrund der großen Bedeutung polymerer Werkstoffe ist auch die Durchführung von Polymerisationen in  $\text{scCO}_2$  von steigendem anwendungstechnischen und wissenschaftlichen Interesse.  $\text{ScCO}_2$  ermöglicht durch die kontinuierliche Variation von Druck und Temperatur

eine außerordentliche Durchstimmbarekeit der Polymereigenschaften. Ein weiterer Vorteil gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln liegt in der sehr geringen Transferaktivität des  $\text{CO}_2$ . Es finden kaum Übertragungsreaktionen zum  $\text{CO}_2$  als unerwünschte Nebenreaktionen statt [6]. Durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel kann die bei Substanzpolymerisationen häufig auftretende Selbstbeschleunigung der Reaktion (Gel-Effekt) vermieden oder abgeschwächt werden, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit besser kontrollierbar ist als bei Polymerisationen in Substanz. Es scheint daher sehr vielversprechend, Polymerisationen in  $\text{scCO}_2$  durchzuführen, wobei allerdings einige Einschränkungen beachtet werden müssen. Aufgrund der besonderen Transporteigenschaften kann  $\text{CO}_2$  Einfluß auf kinetische Koeffizienten haben, vor allem auf solche, die diffusionskontrolliert sind. Ergebnisse aus Untersuchungen der Kinetik radikalischer Polymerisationen in anderen Lösungsmitteln lassen sich also nicht ohne weiteres auf Experimente in  $\text{CO}_2$  übertragen. Außerdem zeigen viele herkömmliche Polymere eine sehr begrenzte Löslichkeit in  $\text{CO}_2$  [3,7,8], und schließlich müssen für Reaktionen in  $\text{scCO}_2$  Hochdruckapparaturen zur Verfügung stehen.

Die meisten Untersuchungen von Polymerisationen in  $\text{scCO}_2$  wurden aufgrund der begrenzten Polymerlöslichkeit in heterogener Phase durchgeführt (siehe z.B. [1]). Sie konzentrierten sich dementsprechend auf die Herstellung geeigneter Stabilisatoren für Dispersions- und Fällungspolymerisationen in  $\text{CO}_2$ . Durch den Einsatz dieser Stabilisatoren ergeben sich jedoch erhöhte Kosten und möglicherweise unerwünschte Produkteigenschaften durch die im Polymer verbleibenden Zusätze. Es schien daher interessant, Bedingungen zu suchen, unter denen Polymerisationen in homogener Phase von  $\text{CO}_2$  durchführbar sind. DeSimone et al. [9] studierten hierzu fluorierte Monomere und Polysiloxane, da sie eine gute Löslichkeit in  $\text{CO}_2$  aufweisen und sich durch Entspannen des Reaktionsmediums leicht ausfällen lassen. Wichtige Polymere wie Polystyrol (PS), Polymethacrylate und Polyacrylate sind in homogener Phase in  $\text{CO}_2$  bisher kaum untersucht, obwohl es interessant wäre, die Vorteile des  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel auch für diese in großem Umfang technisch hergestellten Polymere zu nutzen. Lediglich für Butylacrylat (BA)-Homopolymerisationen in  $\text{CO}_2$  existieren kinetische Daten in einem weiten Druck-, Temperatur- und Umsatzbereich [10,11,12]. In geringem Umfang wurde auch Methylmethacrylat (MMA) bereits untersucht [10,13]. Bei BA-Polymerisationen konnte ein signifikanter Einfluß des  $\text{CO}_2$  auf den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  und ein starker Effekt auf den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_t$  festgestellt werden. Über Styrol als eines der wichtigsten Monomere existieren abgesehen von wenigen Werten für den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  [14] keine Informationen über Einflüsse

von CO<sub>2</sub> auf die Polymerisationskinetik. Anwendungstechnisch ebenfalls interessante Copolymerisationen wurden bislang in scCO<sub>2</sub> nicht untersucht. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich daher auf die Untersuchung von Styrol-Homo- und Copolymerisationen in CO<sub>2</sub>. Als Copolymerisationssystem wurde das System Styrol/BA ausgewählt, da Styrol/Acrylat-Copolymere von großer Bedeutung für die Papier- und graphische Industrie sind (siehe z.B. [15]) und zudem die Kinetik der BA-Homopolymerisation schon gut charakterisiert ist. Die kinetischen Experimente erlauben Rückschlüsse auf die den einzelnen Reaktionsschritten zugrundeliegenden Mechanismen und ermöglichen damit ein besseres Verständnis der Teilreaktionen der radikalischen Polymerisation. Einen zusätzlichen Einblick in die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmenden Faktoren können polymerphysikalische Untersuchungen wie Lichtstreuexperimente bieten. Die so gewonnenen mechanistischen Informationen sind sehr wichtig für die Modellierung und Optimierung technischer Prozesse, da die Eigenschaften makromolekularer Werkstoffe durch die Synthesebedingungen festgelegt sind.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst das Phasenverhalten von Polymer/Cosolvens/CO<sub>2</sub>-Mischungen untersucht, um geeignete Meßbedingungen für Polymerisationen und Lichtstreuexperimente in Gegenwart von CO<sub>2</sub> abschätzen zu können. Dynamische Lichtstremessungen ermöglichen es, die Bewegungen von Makromolekülen in Lösung zu verfolgen und Diffusionskoeffizienten sowie hydrodynamische Radien der Polymere in Cosolvens/CO<sub>2</sub>-Mischungen zu bestimmen. Informationen über diese Größen können Erkenntnisse über die Rolle des CO<sub>2</sub> im Mechanismus radikalischer Polymerisationen liefern. Die Bestimmung der kinetischen Koeffizienten für Styrol-Homopolymerisationen in CO<sub>2</sub> und für Styrol/BA-Copolymerisationen in Substanz und in CO<sub>2</sub> erfolgt unter Verwendung von PulsLasertechniken sowie über chemisch initiierte Experimente. Die PLP-SEC-Technik (Pulsed Laser Polymerization-Size Exclusion Chromatography) [16] ermöglicht die Bestimmung des individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_p$  der Wachstumsreaktion, während aus chemisch initiierten Experimenten der gekoppelte Parameter  $k_p \cdot k_t^{-0.5}$  erhalten wird. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung gekoppelter Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k_p \cdot k_t^{-1}$ ) stellt die SP-PLP-Methode (Single Pulse-Pulsed Laser Polymerization) [17] dar. Mit dem über die PLP-SEC-Technik erhaltenen  $k_p$ -Wert läßt sich aus den gekoppelten Parametern  $k_p \cdot k_t^{-0.5}$  bzw.  $k_p \cdot k_t^{-1}$  der individuelle Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierungsreaktion  $k_t$  bestimmen. Zur kinetischen Auswertung von Copolymerisationsexperimenten werden Copolymerisationsparameter benötigt, die über <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse der Styrol/BA-Copolymere erhalten werden. Die Ergebnisse aus den Copolymerisationen werden verwendet, um existie-

rende Copolymerisationsmodelle zur Beschreibung der Wachstums- und Terminierungskinetik zu testen. Mit den experimentell bestimmten kinetischen Koeffizienten kann zudem die Modellierung von Molmassenverteilungen mit dem kommerziell erhältlichen Programmpaket PREDICI<sup>®</sup> [18] erfolgen.

## 2.1 Literatur Kapitel 2

- [1] P.G. Jessop, W. Leitner, *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [2] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, Inc., New York 1987
- [3] M.A. McHugh, V.J. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction*, 2nd ed., Butterworths Publishers, Stoneham 1993
- [4] M. Gehrig, *Extraction of Natural Materials with Carbon Dioxide*, in *Proceedings of the Nato ASI Supercritical Fluids - Fundamentals and Applications*, July 12-24, Kemer, Turkey 1998
- [5] M. McCoy, in *C&EN*, page 11, Juni 1999
- [6] T.J. Romack, E.E. Maury, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **28** (1995) 912
- [7] F. Rindfleisch, T.P. DiNoia, M.A. McHugh, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15581
- [8] C.F. Kirby, M.A. McHugh, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 565
- [9] J.M. DeSimone, Z. Guan, C.S. Elsbernd, *Science*, **257** (1992) 945
- [10] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998) 1209
- [11] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Macromolecules*, **31** (1998) 8069
- [12] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 3338
- [13] M.A. Quadir, J.M. DeSimone, A.M. van Herk, A.L. German, *Macromolecules*, **31** (1998) 6481
- [14] A.M. van Herk, B.G. Manders, D.A. Canelas, M.A. Quadir, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, **30** (1997) 4780
- [15] M. Balsam, P. Barghoorn, U. Stebani, *Makromolekulare Chemie 1998*, in *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, Nr. 2, Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [16] O.F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **188** (1987) 1689

- [17] M. Buback, H. Hippler, J. Schweer, H.P. Vögele, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7** (1986) 261
- [18] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.*, **5** (1996) 393