

4 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Anordnungen vorgestellt werden. Zuerst erfolgt eine Beschreibung der Hochdruckmeßzelle (4.1), der Druckerzeugung (4.2), der Geräte zur Temperaturregelung (4.3) sowie der Spektrometer (4.4). Daran schließt sich ein Abschnitt über die zur Untersuchung des Phasenverhaltens genutzte Apparatur (4.5) und die Meßanordnung für Lichtstreuexperimente (4.6) an. In Abschnitt 4.7 wird die Meßanordnung für die PLP-SEC-Experimente bzw. die Experimente zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern vorgestellt. In Abschnitt 4.8 folgt die Beschreibung der Meßanordnung für die SP-PLP-Experimente.

4.1 Hochdruckmeßzellen

Spektroskopische Untersuchungen der laserinduzierten Polymerisation unter hohem Druck erfordern eine optische Durchstrahlzelle, deren Fenster eine hohe Transparenz im NIR-Bereich und bei der verwendeten Laserwellenlänge aufweisen und eine ausreichende mechanische Festigkeit besitzen.

Die verwendeten Hochdruckmeßzellen sind bis zu Drücken von 3500 bar und Temperaturen von 350 °C einsetzbar. Abbildung 4.1 zeigt ein Schnittbild durch eine der Zellen. Der hohlzylindrische Zellkörper (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 2.4668, Arbed Saarstahl) hat eine Länge von 100 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. Die Dichtung erfolgt durch konische Stempel (St) (Werkstoff RGT 12, Werkstoffnr. 2.4969), die durch Flansche (Fl) (Werkstoffnr. 2.4668) mit sechs Schrauben (S) (Werkstoffnr. 2.4969) an den Zellkörper gepreßt werden. Die Öffnungswinkel der Konen betragen 78°, die der Stempel 75°, so daß die Innenkante des Zellkörpers gegen die Fläche des Stempels dichtet. Durch Auswahl von unterschiedlich langen Stempeln kann die optische Schichtlänge variiert werden (bis maximal 20 mm). Die zentralen Bohrungen in den Stempeln haben einen Durchmesser von 10 mm.

Zum Anschluß von Hochdruckkapillaren (Außendurchmesser 1/4 Zoll, Nova Swiss) und zur Einführung eines Mantelthermoelements (MT) bis an die Meßschicht stehen vier Bohrungen (1.5 mm Durchmesser) zur Verfügung. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen. Um die Zelle im Spektrometer justieren zu können, ist an einem Flansch eine in der Mitte durchbohrte Metallplatte mit Holzgriff befestigt.

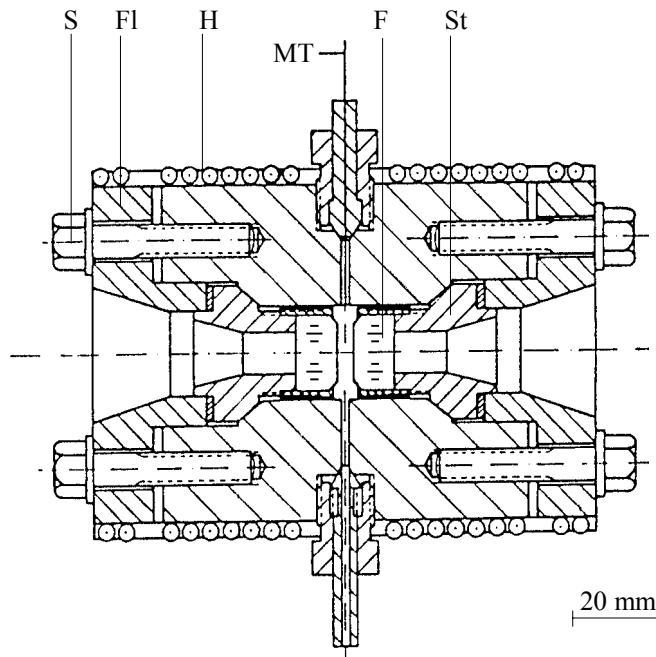


Abb. 4.1: Optische Hochdruckmeßzelle

(S) Schraube, (Fl) Flansch, (H) Heizschale, (MT) Mantelthermoelement, (F) optisches Fenster, (St) konischer Stempel

Die optischen Fenster (F) bestehen aus synthetischem Saphireinkristall (Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm, UV-grade, Roditi, Union Carbide), der nach dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen wird. Sie sind zwischen 200 und 5000 nm (50000 bis 2000 cm^{-1}) optisch transparent. Die optische Durchlässigkeit im UV-Bereich bleibt bei Bestrahlung durch den Laser unverändert und ist auch bei verschiedenen Meßtemperaturen konstant. Die beiderseits optisch polierten Fenster werden nach dem Poulter-Prinzip gegen die ebenfalls optisch polierten (Mikrodiamant, Körnung 4 bis 8 μm) Auflageflächen der Stempel gedichtet und mit Überwurfkappen fixiert. Eine 12 μm dicke Teflonfolie zwischen Saphir und Stempel dient zum Ausgleich von Oberflächenunebenheiten.

Die Zelle wird für die Polymerisationen in CO_2 mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen Druckerzeugungsanlage befüllt; bei Experimenten ohne CO_2 wird eine Innenzellentechnik verwendet, die einerseits eine vollständige Bestrahlung des Reaktionssystems gewährleistet und andererseits die aufwendige Reinigung der Hochdruckzellen erspart. Hierbei wird eine die Reaktionsmischung enthaltende Innenzelle in die Hochdruckzelle eingesetzt. Diese Innenzelle besteht aus einem Teflonschlauch (Innendurchmesser 9.0 mm, Außendurchmesser 10.0 mm, Länge ca. 12 mm), in den zwei optisch polierte Quarzfenster (Durchmesser 10 mm, Höhe je 5 mm, Heraeus Quarzglas, INFRASIL 301) eingesetzt werden. Diese sind im Bereich über

3000 cm⁻¹ lichtdurchlässig. Um die Dichtigkeit zwischen Teflonschlauch und Fenster zu gewährleisten, werden die zylindrischen Flächen der Fenster poliert (Mikrodiamant, Körnung 4 bis 8 µm). Bevor die Fenster in den Teflonschlauch eingesetzt werden, müssen die Schlauchenden etwas aufgeweitet werden. Die Innenzelle wird mit einem Teflonfüllkörper in der Mitte der Hochdruckzelle fixiert und die Hochdruckzelle über eine Druckerzeugungsanlage mit Spindelpresse auf Reaktionsdruck gebracht [1].

4.2 Druckerzeugung

Für die Herstellung der aus Monomer und CO₂ bestehenden Reaktionsmischung wurde von C. Schmaltz [2] ein Druckstand konzipiert und aufgebaut, der es erlaubt, ausgehend von einer Mischung eine Hochdruckzelle mehrmals zu befüllen. Abbildung 4.2 zeigt das Kernstück des Druckstands, einen bis 500 bar ausgelegten Hochdruckautoklaven, in dem die Mischung mit einem Magnetrührer gerührt wird. Der Autoklav wurde in der mechanischen Werkstatt des Instituts gefertigt. Sein Volumen ist variabel und beträgt maximal 100 cm³. Es kann mit einer angeschlossenen pneumatischen HPLC-Pumpe (Knauer) über einen Stempel variiert werden. Eine Packung dichtet den Stempel gegen den Autoklavenkörper. Unten befindet sich ein Flansch, der mit einem Teflonring gegen den Autoklavenkörper gedichtet wird. Ein Teil des Flansches ragt so weit in den Autoklavenkörper hinein, daß der Magnetrührstab noch frei beweglich bleibt, wenn der Stempel in seiner untersten Position ist. Eine von der Seite des Flansches bis in die Mitte führende Bohrung dient als Ein- und Auslaß. Außen am Autoklaven ist ein Kühlmantel angeschweißt, so daß die Mischung mit einem Kryostaten auf 0 °C gehalten werden kann, um eine vorzeitige Polymerisation, auch bei Standzeiten bis zu 40 Stunden, zu verhindern.

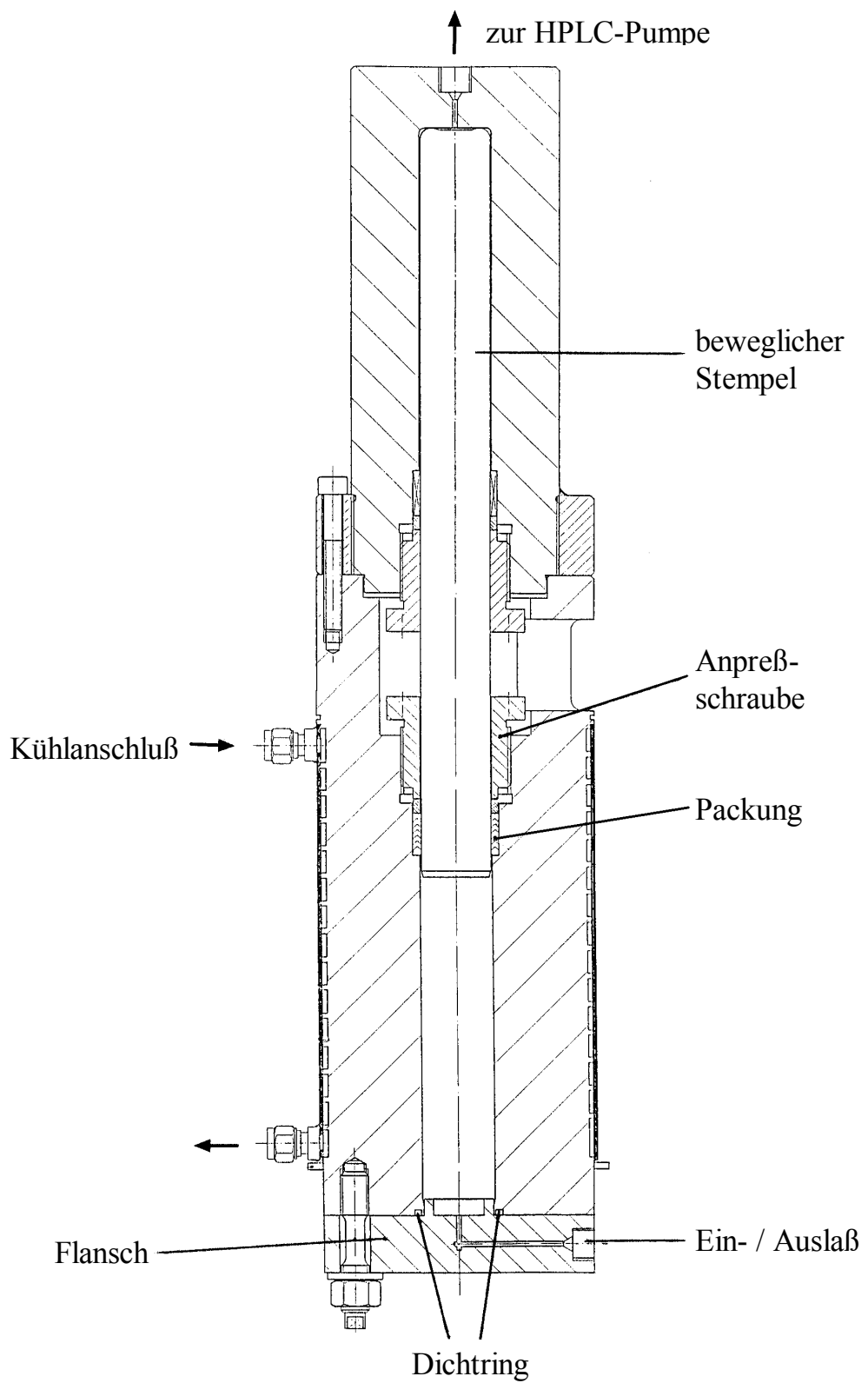


Abb. 4.2: Hochdruckmischautoklav

Der schematische Aufbau der kompletten Druckerzeugungsanlage ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Ein Glastrichter (G) dient zum Befüllen des Füllautoklaven (F), von dem aus das mit dem Initiator versetzte Monomere in den Mischautoklaven (M) gelangt. Über die Spindelpresse (SP) kann dann die gewünschte Menge CO_2 zudosiert werden. Die Spindelpresse wird hierbei mittels einer Pumpe, die in der mechanischen Werkstatt des Institutes für diesen Zweck gefertigt wurde, mit CO_2 gefüllt. Sie arbeitet analog einer HPLC-Pumpe, und ihr Pumpkopf wird mit einem Kryostaten auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, um CO_2 einzukondensieren. Am Ventil V1 kann entweder die zu befüllende Hochdruckzelle (HZ) angeschlossen werden oder eine Ölpumpe, um die Apparatur zu evakuieren.

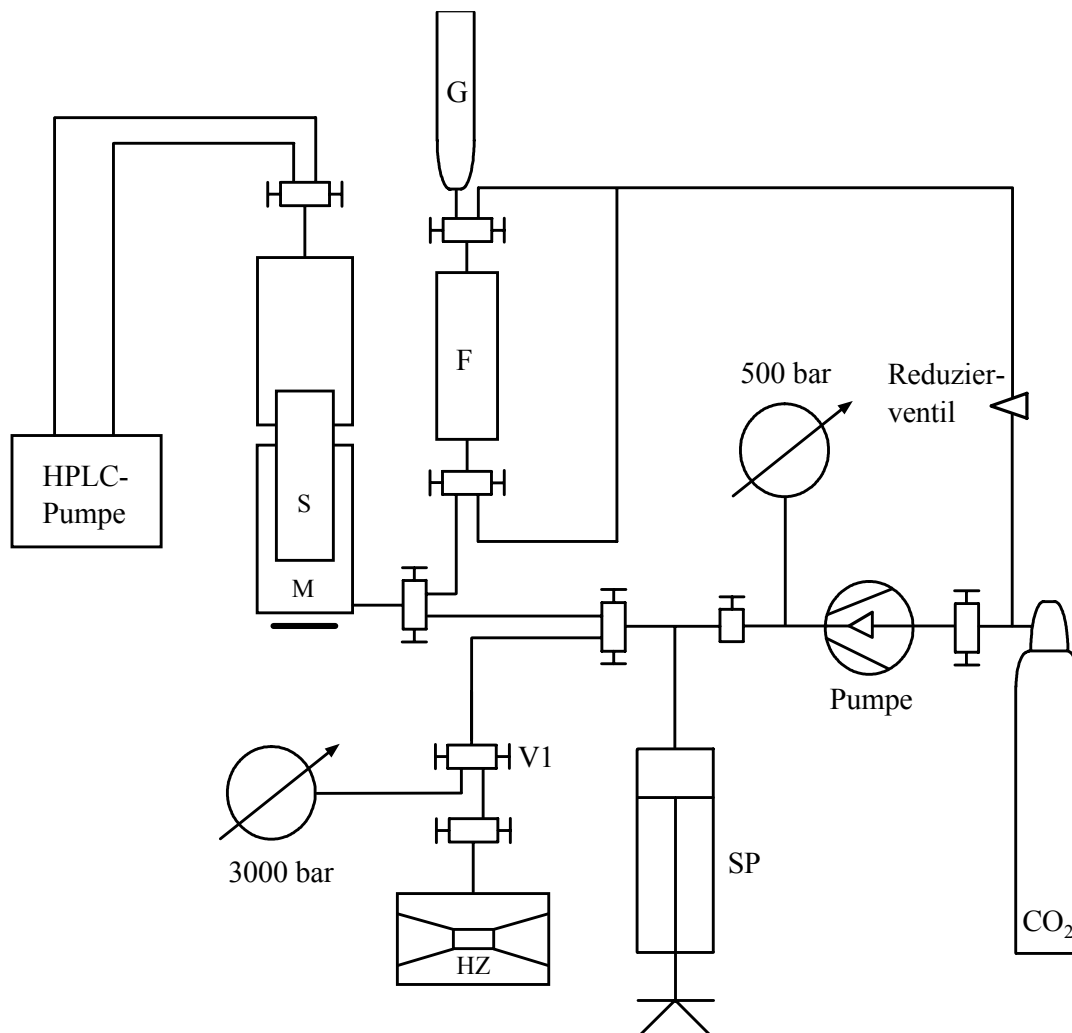


Abb. 4.3: Druckerzeugungsanlage

(G) Glastrichter, (F) Füllautoklav, (M) Mischautoklav, (S) beweglicher Stempel, (SP) Spindelpresse, (V1) Ventil, (HZ) Hochdruckzelle

4.3 Temperaturregelung

Die Beheizung der Hochdruckzelle erfolgt über Widerstandsmantelheizleiter (CGE Alsthom). Sie sind in Messingmatrizen eingelassen, die der Zelle angepaßt sind. Die Temperatur wird mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement (Philips) gemessen, welches in einen Blindstopfen hart eingelötet ist und direkt bis an die Meßschicht reicht. Die Temperaturregelung erfolgt durch einen PID-Regler (Eurotherm 815).

4.4 Spektrometer

4.4.1 IR/NIR-Spektrometer

Zur Aufnahme der Infrarot- und Nahinfrarotspektren steht ein Fourier-Transform-Spektrometer (IFS 88, Bruker) zur Verfügung. Der Probenraum hat gegenüber der Standardausführung eine vergrößerte Abdeckung und eine wärmeableitende Zellhalterung. Er wird kontinuierlich mit wasser- und kohlendioxidarmer Preßluft gespült. Die optische Konfiguration kann je nach gewünschtem Spektralbereich variiert werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgen mit einer Wolfram-Halogen-Quarzlampe als Strahlungsquelle, einem InSb-Detektor und einem siliciumbeschichteten Calciumfluorid-Strahlteiler.

Die Registrierung, Fourier-Transformation und Bearbeitung der Spektren erfolgt mit Hilfe der Software Opus 2.2 von Bruker. Für die Interferogramme werden mindestens 100 Scans bei einer Aufnahmegeschwindigkeit der Datenpunkte von 80 kHz coaddiert. Die Auflösung beträgt hierbei zwei Wellenzahlen, was mit einem Zerofilling von 2 einen Datenpunktabstand von einer Wellenzahl ergibt. Zur Berechnung der Spektren wird eine Blackman-Harris-3-Term-Apodisierung verwendet.

4.4.2 NMR-Spektrometer

Zur Bestimmung von Copolymerzusammensetzungen werden ^1H -NMR Spektren (300 MHz) aufgenommen. Diese Spektren werden auf einem Varian Unity 300 Spektrometer in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-D₂ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) bei 120 °C gemessen. Eine Signalreferenzierung erfolgt auf das Lösungsmittelsignal bei 5.98 ppm. Die Datenaufnahmezeit liegt im Bereich von 2-11 Minuten bei einer Probeneinwaage von ca. 1 Gew.%.

4.5 Gel-Permeations-Chromatograph für SEC-Analysen

Die SEC-Analysen wurden am Polymer-Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften (Bratislava) mit einem SEC-Gerät, bestehend aus einer Waters 515 Doppelkolbenpumpe, einem Rheodyne 7725i Injektor, einem Waters 410 Differential Refraktometer und einem Waters Inline-Degasser, durchgeführt. Es standen 4 Säulen der Firma PSS, Mainz zur Verfügung: (1) PSS SDV, 8x300 mm, 5 μ , 100 Å in THF und Toluol, (2) PSS SDV, 8x300 mm, 5 μ , 1000 Å in THF und Toluol, (3) PSS SDV, 8x300 mm, 5 μ , 10⁵ Å, (4) PSS SDV, 8x50 mm, 5 μ .

Die Molmassenverteilungen wurden bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Eluationsmittel gemessen. Eine Eichung erfolgte mit eng verteilten Polystyrol-Standards ($M = 400 - 3\,000\,000$) der Firma PSS, Mainz. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software „PSS WINGPC“ für Windows weiterverarbeitet.

4.6 Meßanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens

Die Experimente zur Messung des Phasenverhaltens von PS/S/CO₂-, PS/Toluol/CO₂- und PMMA/Methylisobutyrat/CO₂-Mischungen werden an der in Abbildung 4.4 gezeigten Apparatur durchgeführt. Sie besteht aus einer Hochdruckzelle (Werkstoff RGT 601, Werkstoffnr. 2.4668, Arbed Saarstahl) mit variablem Volumen und einem Endoskop mit Videoanschluß. Die Hochdruckmeßzelle ist bis zu Drücken von 3000 bar und Temperaturen von 300 °C einsetzbar. Das maximale Probenvolumen beträgt ca. 28 cm³. In der Zelle befindet sich ein beweglicher Stempel, der mit einem O-Ring (18.77 x 1.78 mm, Viton[®], DuPont) gedichtet wird. An einer Seite der Zelle erlaubt ein konischer Stempel mit einem Saphirfenster (Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm, UV-grade, Roditi, Union Carbide) die endoskopische Beobachtung der Mischung. An der anderen Seite der Zelle werden ein Manometer und eine Spindelpresse angeschlossen. Über die Spindelpresse kann mit Heptan als Druckmittel die Position des beweglichen Stempels variiert und so ein bestimmter Druck im untersuchten System eingestellt werden. Die Zelle ist seitlich mit vier Kapillarbohrungen versehen. An einer der Bohrungen ist ein Ventil angeschlossen, über das die Zelle mit CO₂ befüllt werden kann. Die übrigen Bohrungen dienen zur Einführung eines Mantelthermoelements und einer Berstscheibe. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen. Eine genauere Beschreibung der Zelle findet sich bei Dietzsch [3].

Die Zelle wird elektrisch über Widerstandsmantelheizleiter geheizt, die in einer über den Zellkörper geschobenen Messingmatrix eingelassen sind. Die Mischung in der Zelle wird mit einem Magnetrührstab über einen unter der Zelle drehbar angebrachten Magneten gerührt. Ein Endoskop mit Kamera und Lichtquelle, welches an einen Monitor angeschlossen ist, dient zur Beobachtung des Trübungspunkts in der Zelle.

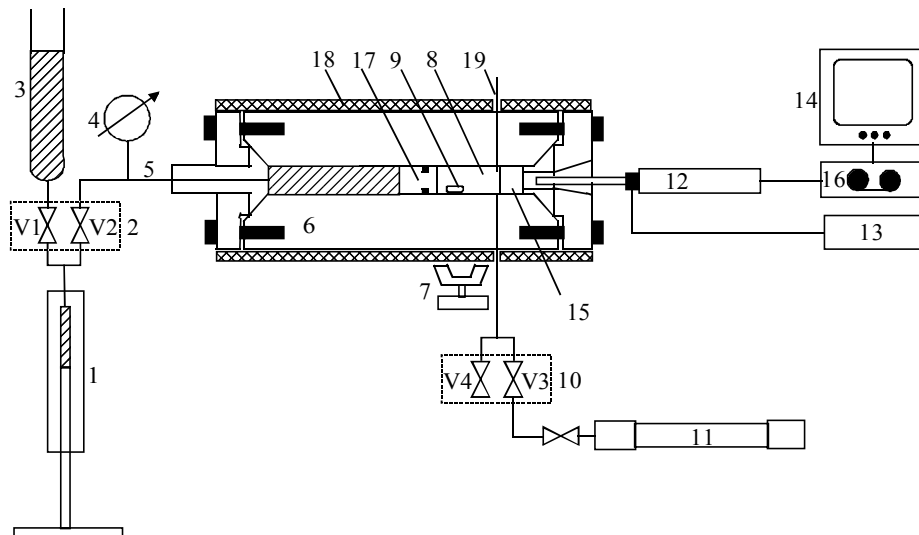


Abb. 4.4: Meßanordnung zur Bestimmung des Phasenverhaltens

(1) Spindelpresse, (2) Doppelspindelventil, (3) Vorratsgefäß für Heptan, (4) Manometer, (5) Anschlußkapillare, (6) Hochdruckzelle, (7) Magnetrührer, (8) Probenraum, (9) Magnetrührstab, (10) Doppelspindelventil, (11) Füllautoklav, (12) Endoskopkamera, (13) Halogenlichtquelle, (14) Monitor, (15) Saphirfenster, (16) Videorecorder, (17) Gleitkolben mit O-Ringdichtung, (18) Heizschalen, (19) Thermoelement

4.7 Meßanordnung für dynamische Lichtstreuexperimente

Die Lichtstreuexperimente werden an einer von Dr. W. Steffen und T. Berger konzipierten und aufgebauten Hochdruckapparatur am MPI für Polymerforschung in Mainz vorgenommen (siehe Abbildung 4.5). Sie besteht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Adlas), der bei einer Wellenlänge von 532 nm betrieben wird, sowie einem Linsensystem mit Polarisatoren und einer Hochdruck-Lichtstreu zelle. Das nach dem Durchgang durch die Hochdruck-Lichtstreu zelle gestreute Licht wird auf eine optische Faser fokussiert und über einen Single-Photon-Detektor (SO-SIPD, ALV, Langen) detektiert. Die Weiterverarbeitung der Daten er-

folgt mit einem PC. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die Polarisatoren parallel zueinander und vertikal zur optischen Achse ausgerichtet (VV-Geometrie), um Translationsdiffusionsvorgänge untersuchen zu können. Die optische Faser ist auf einem Goniometerstand angebracht, so daß das gestreute Licht bei unterschiedlichen Winkeln ϑ detektiert werden kann.

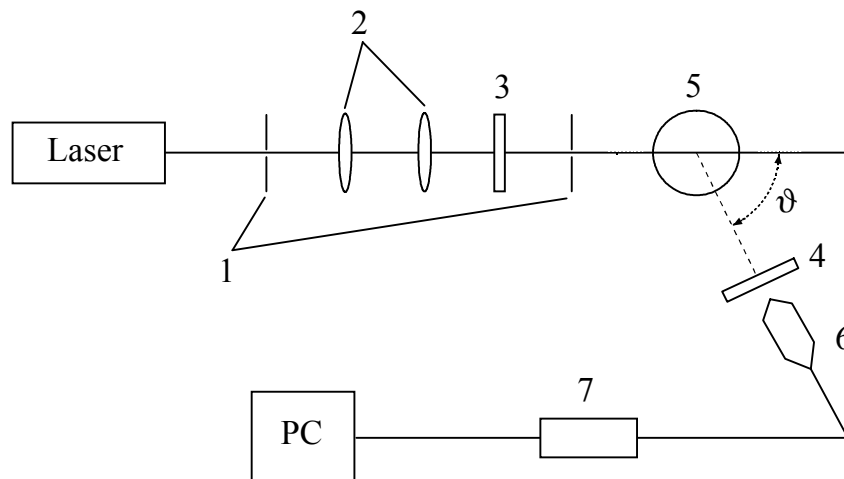


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Apparatur zur Durchführung von Lichtstreuexperimenten

(1) Blenden, (2) Linsen, (3) Polarisator, (4) Analysator, (5) Hochdruck-Lichtstreuzeile, (6) optische Faser, (7) Detektor

Die von T. Berger konzipierte Hochdruck-Lichtstreuzeile besteht aus einem zylindrischen Stahlkörper, der für Temperaturen bis 120 °C und Drücke bis 500 bar ausgelegt ist. Die Zelle wird an der Oberseite über einen Flansch mit O-Ring-Dichtung verschlossen und besitzt an der Ober- und Unterseite Ventile zum Befüllen und Entleeren der Zelle. Um den Durchtritt des Laserlichts und des gestreuten Lichts durch die Zelle und das zu untersuchende Gemisch zu gewährleisten, sind am Zellkörper horizontale Bohrungen angebracht. Im Inneren der Zelle befindet sich ein hohlzylindrischer Quarzkörper, der über zwei O-Ringe gegen die horizontalen Bohrungen im Zellkörper abgedichtet wird. Die Temperatur der Lichtstreuzeile kann über einen am MPI für Polymerforschung, Mainz konstruierten PID-Regler auf ± 0.2 °C konstant gehalten werden. Der gewünschte Druck bzw. die benötigte CO₂-Menge wird mit einer programmierbaren HPLC-Pumpe (Jasco, 880-HP, USA) eingestellt. Mit der beschriebenen Zelle ist es nicht möglich, einen bestimmten Druck einzustellen, ohne CO₂ oder ein anderes Gas zuzudosieren. Eine genauere Beschreibung der Lichtstreuzeile sowie des apparativen Aufbaus findet sich bei Berger und Steffen [4] und bei Berger [5].

Eine Messung wurde an einer kommerziell vertriebenen Standardapparatur (ALV, ALV GmbH Langen) vorgenommen. An dieser Apparatur können Lichtstreuexperimente bei Atmosphärendruck in einer beheizbaren Küvette durchgeführt werden. Der Aufbau mit Linsensystem, Polarisatoren und Goniometerstand wird ergänzt durch einen Ar⁺-Ionen Laser ($\lambda = 488$ nm, Spectra Physics) und einen ALV-5000e Korrelator. Die Streuwinkel werden über einen Schrittmotor eingestellt.

4.8 Meßanordnung für die PLP-SEC-Methode und die Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Die Laserbestrahlungsanordnung für die PLP-SEC-Experimente und für die Herstellung von Copolymeren zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern besteht aus einem Excimerlaser (LPX 210 i, bzw. EMG 102 MSC, Lambda Physik), der bei einer Wellenlänge von 351 nm betrieben wird, und einer Strahlenbank mit Zellhalterung und Linsensystem. Letzteres dient zur Aufweitung des Laserstrahls und zur Fokussierung des Strahls auf das Reaktionsvolumen. Die maximale Pulsfrequenz des Laser beträgt 100 Hz. Der Umsatz im Verlauf der Experimente wird mittels quantitativer FT-NIR-Spektroskopie kontrolliert (siehe auch Kapitel 5.1).

Die SEC-Analysen im Rahmen der PLP-SEC-Experimente wurden freundlicherweise von Dr. Igor Lacik am Polymer Institute, Bratislava durchgeführt. Die ¹H-NMR Spektren zur Analyse der Copolymerzusammensetzung zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden freundlicherweise von Herrn R. Machinek, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, gemessen.

4.9 Meßanordnung für PLP-Experimente mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion (SP-PLP-Experimente)

In Abbildung 4.6 ist die in dieser Arbeit verwendete Meßanordnung schematisch dargestellt. Die wichtigsten Komponenten der Apparatur sind ein Excimerlaser (Lextra 50, Lambda Physik), der bei einer Wellenlänge von 351 nm mit einer Pulsdauer von 20 ns betrieben wird, eine Wolfram-Halogen-Quarzlampe (75 W, General Electric) als Strahlungsquelle (La), ein Gitter-

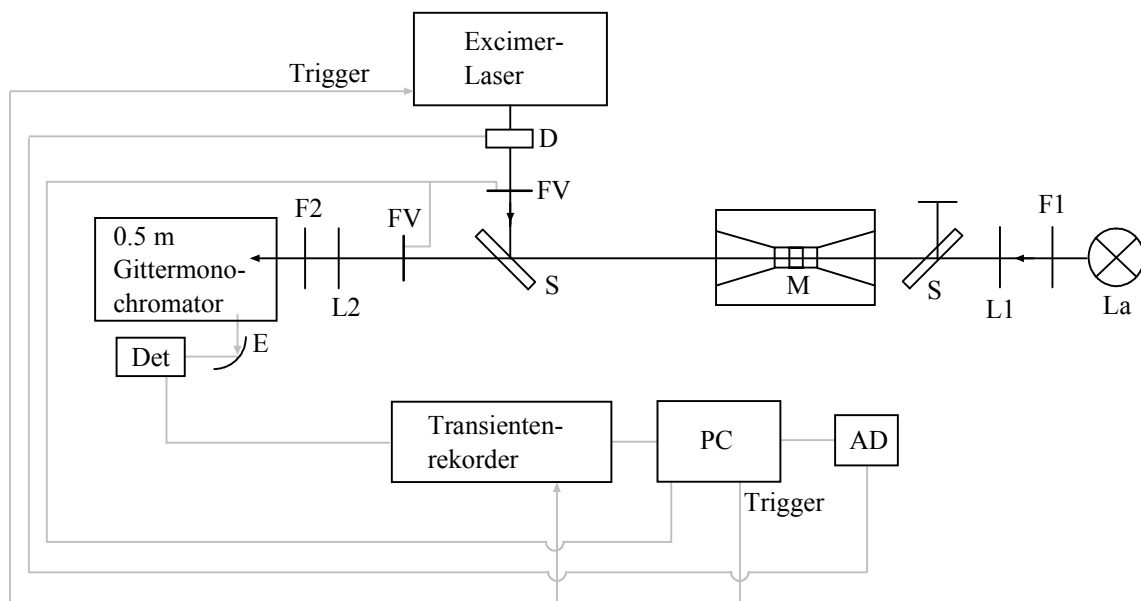


Abb. 4.6: Meßanordnung des SP-PLP Experimentes

(La) Strahlungsquelle, (F1, F2) Filter, (L1, L2) Linsen, (S) IR-durchlässiger UV-Spiegel, (M) Hochdruck-Meßzelle, (FV) Fotoverschluß, (D) UV-Energiedetektor, (E) Ellipsoidspiegel, (Det) NIR-Detektor (InAs)

monochromator (BM 50, 0.5 m, f/6.9, B & M Spektronik) und ein schneller InAs NIR-Detektor (EG & G Judson) mit einer zeitlichen Auflösung von $2 \mu\text{s}$ (Det). Die Abnahme der Monomerkonzentration wird über die NIR-Absorption des ersten Obertons der CH-Streckschwingung an der CC-Doppelbindung um 6145 cm^{-1} detektiert. Das analoge Detektorsignal wird mit einem Transientenrecorder (ADAM TC 210-1, Rene Maurer) aufgezeichnet und auf einem PC gespeichert und weiterverarbeitet. Eine nähere Beschreibung der Anlage und ihres elektronischen Aufbaus findet sich bei Schweer [6] und Schmalz [2].

4.10 Literatur Kapitel 4

- [1] C. Kurz, *Laserinduzierte radikalische Polymerisation von Methylacrylat und Dodecylacrylat in einem weiten Zustandsbereich*, Graphikum Verlag, Göttingen 1995
- [2] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohem Druck*, Klaus Bielefeld Verlag, Friedland 1998
- [3] H. Dietzsch, *Hochdruck-Copolymerisation von Ethen und (Meth)Acrylsäureestern*, Cuvillier Verlag, Göttingen 1999
- [4] T. Berger, W. Steffen, „*Wissenschaftliche Berichte FZKA 6271*“, Karlsruhe 1999
- [5] T. Berger, *Dissertation*, Mainz 1999
- [6] J. Schweer, *Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten radikalischer Polymerisationen aus Laserpulsexperimenten mit Infrarot-Spektroskopischer Umsatzdetektion im Mikrosekundenbereich*, Göttingen 1988