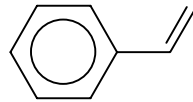


5 Durchführung der Experimente

5.1 Vorbereitung der Substanzen

Styrol (S)

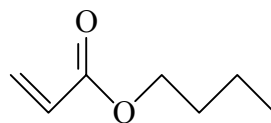


Styrol (Fluka, purum, >99 %, stabilisiert mit 0.005 % 4-*tert*-Butyl-brenzkatechin) wird zum Entfernen des Stabilisators mehrmals mit wässriger 10 %-iger Natriumhydroxidlösung ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase farblos erscheint. Anschließend wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation erfolgt unter Vakuum bei 10 bis 20 Torr und etwa 60 °C über eine Vigreuxkolonne.

Für Messungen mit der Innenzellentechnik wird das Monomere direkt vor der Messung durch mehrere Einfrier-Entgase-Auftau-Zyklen an einer Spiromolekularpumpe (Alcatel, Drytel 26 oder Edwards, E2M-1.5) von Sauerstoff befreit.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens von PS/S/CO₂-Mischungen wird das Styrol mit Inhibitor ohne jegliche Reinigung eingesetzt.

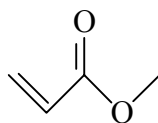
Butylacrylat (BA)



Butylacrylat (Fluka, purum >99 %, stabilisiert mit 0.0015 % Hydrochinonmonomethylether) wird zur Entfernung des Stabilisators mit einer Spatelspitze wasserfreiem Kaliumcarbonat (Fluka, 99 %) versetzt und über eine Vigreuxkolonne destilliert (~50 Torr, 50 °C).

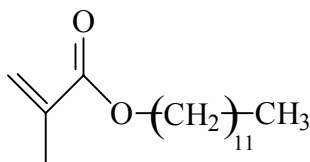
Für Messungen mit der Innenzellentechnik wird BA auf die gleiche Weise wie Styrol vom Sauerstoff befreit.

Methylacrylat (MA)



Methylacrylat (Fluka, purum >99.5 %, stabilisiert mit 0.02 % Hydrochinonmonomethylether) wird ebenso vorbehandelt wie BA (Destillation bei ~50 Torr und 47 °C) und bei Verwendung der Innenzellentechnik wie Styrol und BA vom Sauerstoff befreit.

Dodecylmethacrylat (DMA)



Dodecylmethacrylat (Aldrich, 96 %) wird ähnlich wie BA gereinigt und weiterbehandelt, allerdings wird DMA ohne Stabilisator geliefert, so daß die Behandlung mit Kaliumcarbonat entfällt. Die Destillation erfolgt bei ca. 1 Torr und 120 °C. Es muß auf die Verwendung einer Vigreuxkolonne verzichtet werden, da der Vakuumverlust innerhalb der Kolonne zu groß ist.

Polystyrol (PS)

Ein Teil des in den Untersuchungen zum Phasenverhalten eingesetzten Polystyrols wurde freundlicherweise vom MPI für Polymerforschung in Mainz zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Polymere zweier unterschiedlicher Molmassenmittelwerte mit einer Polydispersität D nahe eins (1: $M_w = 49\,340$, $M_n = 43\,286$, $D = 1.139$; 2: $M_w = 33\,783$, $M_n = 32\,958$, $D = 1.025$), welche ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

Einige Messungen werden mit durch chemische Initiierung mit AIBN hergestellten Polystyrolen ($M_w = 10\,800$, $8\,000$, $5\,900$) durchgeführt. Zur Kontrolle der Molmassen bei der Synthese dieser Polymere wurde CBr_4 als Transferreagenz zugesetzt. Die Polymerisationen wurden bei 80 °C und 1 bar in Toluol durchgeführt.

Bei einem ebenfalls verwendeten Polystyrolstandard ($M_w = 18\,550$, $M_n = 17\,500$, $D = 1.06$) handelt es sich um ein käufliches Produkt der Firma Knauer, Berlin.

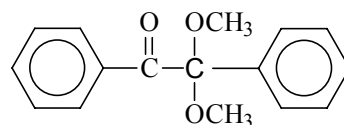
Polymethylmethacrylat (PMMA)

Das zum Studium des Phasenverhaltens verwendete PMMA ($M_w = 48\,221$, $M_n = 46\,031$, $D = 1.048$) wurde ebenfalls vom MPI für Polymerforschung in Mainz zur Verfügung gestellt. Es wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Inhibitoren

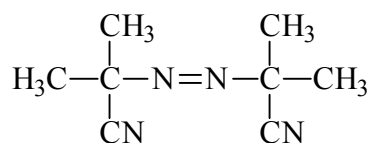
Der in den Untersuchungen zum Phasenverhalten genutzte Inhibitor 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (Merck-Schuchardt, 99 %) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt. Der bei der Aufarbeitung der Polymere aus PLP-SEC-Experimenten verwendete Inhibitor 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon, Merck-Schuchardt, 99 %) wird ebenfalls ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Initiatoren



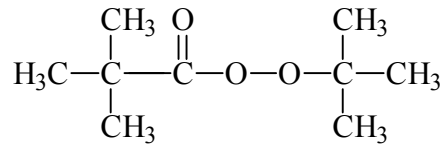
DMPA

Der Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) (Aldrich, 99 %) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.



AIBN

Für die chemische (thermische) Initiierung wird 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN, Aldrich, 98 %) nach Umkristallisieren aus Diisopropylether (Fluka, p.a.) verwendet.



tert-Butylperoxyvalat (TBPP)

Für einige chemisch initiierte Polymerisationen wird *tert*-Butylperoxyvalat (TBPP, Akzo Nobel, Deventer, Niederlande, 97.7 %) als Initiator verwendet.

CO₂

Für die Experimente zum Phasenverhalten, die Lichtstreuversuche und die kinetischen Experimente wird CO₂ 4.5 der Firma Messer Griessheim verwendet.

Transferreagenz

Als Transferreagenz für die chemisch initiierten Polymerisationen wird Tetrabrommethan (CBr₄, Aldrich, 99 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Experimente zum Phasenverhalten werden Toluol (Fluka, p.a.) und Methylisobutyrat (Fluka, >99 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zum Aufarbeiten der Polymerproben wird Methanol (Fluka, p.a.) und Dichlormethan (Fluka, >99 %) verwendet.

5.2 Auswahl der Meßbedingungen

5.2.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens

Experimente zum Phasenverhalten von Polymer/Cosolvens/CO₂-Mischungen wurden einerseits durchgeführt, um für thermisch initiierte Polymerisationen in scCO₂ den maximalen in homogener Phase erreichbaren Umsatz abschätzen zu können. Für diese Experimente wurde ein relativ hoher Polymergehalt gewählt (System: PS/S/CO₂). Andererseits sollte für einen geringen Polymergehalt der Einfluß des CO₂-Gehalts auf das Phasenverhalten studiert werden,

unter anderem, um geeignete Meßbedingungen für PLP-Experimente und Lichtstreuversuche zu erhalten (Systeme: PS/Toluol/CO₂ und PMMA/Methylisobutyrat/CO₂). Es wurde außerdem jeweils der Einfluß der Molmassen der Polymere auf die Trübungsdrücke untersucht.

Die Experimente zum Phasenverhalten von PS/S/CO₂-Mischungen wurden bei einem Polymergehalt von ca. 11-13 Gew.% durchgeführt. Der CO₂-Gehalt lag zwischen 43 und 51 Gew.%. Bei CO₂-Gehalten oberhalb von ca. 55 Gew.% konnten nur noch Trübungsdrücke über 2800 bar an der Grenze des zulässigen Maximaldrucks gemessen werden. Die Zelle verfügt über keine Kühlung, so daß die untere Temperaturgrenze bei ca. 25 °C liegt. Die höchsten für kinetische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit relevanten Temperaturen liegen bei etwa 100 °C, so daß dies auch die obere Temperaturgrenze für die Trübungspunktmessungen war. Zusätzlich ist für Temperaturen unterhalb von 100 °C gewährleistet, daß keine thermische Polymerisation durch das als Cosolvens verwendete Styrol einsetzt. Um auch bei Drücken unterhalb von 3000 bar eine homogene Mischung zu erhalten, wurde nur PS relativ geringer Molmassen ($M_w = 17\,500 - 5\,000$) verwendet, da bekannt ist, daß sich PS ($M > 1\,000$) in reinem CO₂ nicht löst [1,2].

Das Phasenverhalten von PS/Toluol/CO₂- und PMMA/Methylisobutyrat/CO₂-Mischungen wurde im Hinblick auf Lichtstreuexperimente untersucht. Die Messungen wurden bei Polymergehalten von ca. 2 Gew.% und CO₂-Gehalten von 39 bis 50 Gew.% vorgenommen. Um bei möglichst hohen CO₂-Gehalten und bei gleichzeitig niedrigen Drücken homogene Mischungen bei zu erhalten, wurden Polymere mit einer Molmasse unter 49 000 gewählt. Die Molmassen lagen jeweils oberhalb von 33 000.

5.2.2 Dynamische Lichtstreuexperimente

Ziel der Lichtstreuexperimente war es, den Einfluß des CO₂ auf den Interdiffusionskoeffizienten und die Knäueldimensionen von Polymeren einschätzen und damit bessere Aussagen über den Einfluß von CO₂ auf die Kinetik einer Polymerisation machen zu können. Da sich in Gegenwart einer Substanz geringer Lösungsmittelqualität die Knäueldimensionen von Polymeren verändern können (siehe z.B. [3]), erschien es vielversprechend, Experimente mit PS in CO₂ durchzuführen, um den Einfluß des schlechten Lösungsmittels CO₂ auf PS zu studieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente am System PS/Toluol mit und ohne CO₂ durchgeführt. Dabei mußten Polymere möglichst hoher Molmassen und geringer Polydispersitäten verwendet werden, um einen ausreichenden Meßeffect zu erzielen und um zu gewährleisten, daß tatsächlich eine Knäuelung des Makromoleküls stattfindet. In der Literatur wird

für PS eine Persistenzlänge (Maß für die Steifigkeit von Polymerketten; bei großer Persistenzlänge ist das Polymer weniger flexibel) von 9 Å angegeben [4], für PMMA findet man Werte von ca. 6-7 Å [5,6,7]. Das bedeutet, daß man für Molmassen < 30 000 keine ausgebildete Knäuelstruktur erwarten kann.

Für die Streulichtexperimente ist es unerlässlich, daß eine homogene Mischung vorliegt. Da die verwendete Hochdruck-Lichtstreuzele für Temperaturen von 25 bis 100 °C sowie für Drücke $p < 500$ bar ausgelegt ist, wurden Trübungspunktmessungen im Hinblick auf das Phasenverhalten der Mischungen durchgeführt (siehe auch Abschnitte 4.2.1 und 4.3.1). Diese haben gezeigt, daß 2 Gew.% PS ($M_w = 49\,340$) bei Drücken unterhalb von 300 bar und Temperaturen bis 100 °C in einer PS/Toluol/CO₂-Mischung löslich sind, wenn man CO₂-Gehalte unterhalb von 45 Gew.% wählt. Daher wurden die Lichtstreuexperimente mit der Hochdruckapparatur (siehe Abschnitt 3.6) mit 0, 15 und 30 Gew.% CO₂ und jeweils 1 Gew.% PS ($M_w = 49\,340$) durchgeführt. Zur Messung an der Standardapparatur (beschrieben in Abschnitt 3.6) bei 1 bar und 80 °C wurde eine Lösung von PS in Toluol mit ca. 1 Gew.% PS ($c_{PS} = 10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) verwendet. Beide Apparaturen ermöglichen die Messung der Streuintensität bei einer Wellenlänge und verschiedenen Streuwinkeln ϑ . Für die Messung in der Hochdruckzelle wurden Winkel von 35 bis 135°, für die Küvettenmessung an der Standardapparatur von 20 bis 150° eingestellt. Die Winkel sind durch die Güte der Zell- und Küvettenjustierung und die resultierende Streuung in den Autokorrelationsfunktionen begrenzt (näheres dazu findet sich in Abschnitt 8).

5.2.3 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Copolymerisationsparameter wurden für die Systeme Styrol/BA und Styrol/DMA bestimmt. Da der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Copolymerisationsparameter untersucht werden sollte, wurden Experimente in Substanz, in scCO₂ und in Toluol durchgeführt.

Experimente in scCO₂ und in Substanz

Um Polymerisationen in homogener Phase in CO₂ durchführen zu können, müssen Drücke und Temperaturen oberhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur von CO₂ ($p_{\text{krit}} = 74 \text{ bar}$, $T_{\text{krit}} = 30 \text{ °C}$) gewählt werden. Mit Rücksicht auf die relativ schlechte Löslichkeit von höhermolekularem PS in CO₂/Monomer-Mischungen wurden die Experimente mit einem CO₂-Gehalt von ca. 40 Gew.% durchgeführt. Copolymerisationsparameter in CO₂ und in Substanz wurden bei 300 bar und 80 °C gemessen.

Die Copolymere aus Reaktionen in CO₂ und in Substanz wurden über pulslaserinduzierte Polymerisationen hergestellt. Für die photochemische Anregung des Initiators DMPA eignet sich eine Wellenlänge von 351 nm. Der Initiator hat bei dieser Wellenlänge eine hohe, die Monomere und CO₂ haben dagegen fast keine UV-Absorbanz [8]. Die Messungen wurden bei einer weitgehend konstanten Laserenergie von ca. 3 mJ/Puls und bei einer Initiatorkonzentration von $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Um eine möglichst breite Verteilung der Molmassen zu erhalten, wurde eine Laserpulsfolgerate von 1 Hz gewählt.

Bei der Wahl der optischen Schichtlänge ist darauf zu achten, daß die NIR-Absorbanz in dem für die quantitative spektroskopische Auswertung betrachteten Spektralbereich um 6150 cm^{-1} in einem günstigen Bereich liegt. Wegen der Nichtlinearität des NIR-Detektors bei höheren Absorbanzen sollte das Maximum der zur Auswertung genutzten Bande nicht über 0.8 Absorbanzeinheiten liegen. Andererseits führt eine zu kleine Absorbanz zu größeren relativen Fehlern bei der Konzentrationsbestimmung. Eine gute Auswertbarkeit wird für die Polymerisationen in scCO₂ bei Schichtlängen um 2.5 mm erhalten. Bei Substanzpolymerisationen wurden Schichtlängen um 2.0 mm verwendet. Unter diesen Bedingungen stand genug Substanz für die weitere Aufarbeitung und die NMR-spektroskopische Analyse der Polymere zur Verfügung.

Experimente in Toluol

Copolymerisationen in Toluol wurden bei 80 °C und 1 bar im Glaskolben (50 mL Toluol, ca. 25 mL Monomer) durchgeführt. Als thermischer Initiator wurde AIBN mit einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bezogen auf die Monomermenge verwendet.

5.2.4 Chemisch initiierte Polymerisationen

Über chemisch mit AIBN initiierte Polymerisationen sollte der Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t für Styrol-Homopolymerisationen und Styrol/BA-Copolymerisationen in scCO₂ bestimmt werden.

Für die Styrol-Homopolymerisation wurden eine Druckvariation und eine Variation des CO₂-Gehalts bei 80 °C durchgeführt. Der CO₂-Gehalt bei der Druckvariation lag bei ca. 41 Gew.%. Die niedrigsten verwendeten Drücke lagen bei 150 bar. Um in der Nähe technisch relevanter Drücke zu bleiben, wurde lediglich bis zu Drücken von 1500 bar gemessen. Die Variation des CO₂-Gehalts fand bei 300 und 500 bar statt. Der CO₂-Gehalt wurde von 20 bis

50 Gew.% variiert. Bei CO₂-Gehalten oberhalb von 50 Gew.% konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Für die chemisch initiierten Styrol/BA-Copolymerisationen in scCO₂ wurde eine Variation der Monomerzusammensetzung bei 80 °C, 300 bar und ca. 41 Gew.% CO₂ durchgeführt.

Bei den meisten chemisch initiierten Polymerisationen wurde ca. 1 mol% CBr₄ (bezogen auf das/die Monomere) als Transferreagenz zugegeben, um die Molmassen zu begrenzen und so die Polymerlöslichkeit und den insgesamt erreichbaren Umsatz zu erhöhen. Die Initiatorkonzentration (AIBN) lag bei den Styrol-Homopolymerisationen zwischen $1.5 \cdot 10^{-2}$ und $4.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, für die Copolymerisationen bei $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die optische Schichtlänge betrug ca. 2.5 mm (vergl. Abschnitt 4.2.3).

Einige wenige chemisch initiierte Polymerisationen in Substanz von MA und BA wurden unter Verwendung des Initiators TBPP durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen finden sich in Kapitel 11.5.

5.2.5 PLP-SEC-Experimente

PLP-SEC-Experimente zur Bestimmung von k_p wurden sowohl für Styrol-Homopolymerisationen als auch für Styrol/BA-Copolymerisationen in scCO₂ und in Substanz durchgeführt. Dabei sollten Druck, Temperatur und Laserpulsfolgerate sowie zusätzlich bei den Copolymerisationen die Monomerzusammensetzung variiert werden.

Die Druckabhängigkeit der Styrol-Homopolymerisation in scCO₂ und in Substanz wurde ebenso wie die der Styrol/BA-Copolymerisation bei 80 °C in einem Druckbereich von 300 bis 1500 bar untersucht. Der für PLP-SEC-Experimente zugängliche Temperaturbereich lag zwischen 40 und 100 °C. Er ist nach oben hin begrenzt durch die bei höheren Temperaturen einsetzende thermische Polymerisation der Monomere und die fehlende PLP-Struktur in den Molmassenverteilungen, die nicht mehr durch die Laserpulsfrequenz bestimmt wird; nach unten ist der Temperaturbereich begrenzt durch die kritische Temperatur des CO₂. Experimente in scCO₂ wurden bei einem CO₂-Gehalt von ca. 41 Gew.% durchgeführt. Die Initiatorkonzentration (DMPA) betrug bei allen Experimenten $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die Laserenergie lag zwischen 2 und 4 mJ/Puls. Die optische Schichtlänge betrug wie bei den Experimenten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter ca. 2.5 mm für die Polymerisationen in scCO₂ und ca. 2.0 mm für die Polymerisationen in Substanz.

5.2.6 Laserinduzierte Polymerisationen mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion

Für Experimente mit zeitaufgelöster Umsatzdetektion müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Die laserinduzierte Änderung der Monomerkonzentration muß so groß sein, daß das Signal/Rausch-Verhältnis eine Auswertung der Signale erlaubt, und der Anteil an thermischer Untergrundreaktion muß vernachlässigbar klein sein.

In der Vergangenheit wurde angenommen, daß die Anwendung der SP-PLP-Methode auf schnell wachsende Monomere wie die Acrylate und Ethen (bei hohen Temperaturen) beschränkt ist. Allerdings konnten Buback und Kowollik [9] zeigen, daß eine k_t -Bestimmung über die Kombination von SP-PLP- und PLP-SEC-Technik auch für ein langsam wachsendes Monomer wie MMA möglich ist, wenn eine genügend große Zahl von Einzelpuls-Signalen koaddiert wird, um ein auswertbares Signal zu erhalten. SP-PLP-Experimente mit MMA wurden bei 40 °C und 1000 bar durchgeführt. Für Styrol mußten wegen des bei gleichen Bedingungen sehr kleinen k_p -Wertes ($k_{p,\text{Styrol}} \approx 1/3 k_{p,\text{MMA}}$) und der hohen Terminierungsgeschwindigkeit ($k_{t,\text{Styrol}} \approx 2k_{t,\text{MMA}}$) und des damit sehr geringen Umsatzes pro Laserpuls etwas extremere Bedingungen gewählt werden. Eine thermische Untergrundreaktion des Styrols konnte bei Temperaturen unterhalb von 100 °C und Drücken unter 2800 bar ausgeschlossen werden. Eine ausreichende Signalqualität und ein genügend großer Umsatz pro Laserpuls wurden in einem Temperaturbereich von 60 bis 100 °C bei 2200 bar und in einem Druckbereich von 1800 bis 2600 bar bei 80 °C erreicht. Bei diesen Meßbedingungen wurden eine Temperatur- und eine Druckvariation durchgeführt. Die Initiatorkonzentration lag bei $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die Laserenergie betrug 2 bis 3 mJ/Puls, und es wurde eine optische Schichtlänge von ca. 2.0 mm verwendet.

Um den Einfluß der Initiatorkonzentration auf k_t untersuchen zu können, wurde zusätzlich bei einer höheren Initiatorkonzentration von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen. Schließlich wurden einige Experimente in Gegenwart des Übertragungsreagenz CBr_4 durchgeführt. Dessen Konzentration betrug $2.5 \cdot 10^{-6}$ bzw. $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

SP-PLP-Experimente mit Styrol wurden ausschließlich in Substanz durchgeführt, weil man sich schon für Experimente in Substanz an der Grenze der Meßbarkeit bewegt. Die Anwesenheit von CO_2 führt zu einer Verringerung des Umsatzes pro Laserpuls und damit zu einer deutlichen Verminderung der Signalqualität. Man müßte dann zu viele Einzelpuls-Signale zu einem auswertbaren Signal addieren, so daß der Umsatz innerhalb der Serie von Einzelpulsen zu hoch wird. Es ist selbst bei hohen Drücken und Temperaturen kaum möglich, geeignete

Meßbedingungen für SP-PLP-Experimente von Styrol in CO₂ zu finden, da der zu beobachtende Meßeffect zu klein ist. Schmaltz beobachtete für BA, das eine sehr geeignete Substanz für SP-PLP-Messungen ist, eine starke Verschlechterung der Signalqualität in Gegenwart von CO₂ [8].

5.3 Durchführung der Experimente

5.3.1 Experimente zur Bestimmung des Phasenverhaltens

Bei den Messungen zur Bestimmung des Phasenverhaltens werden zunächst das Polymer und der Inhibitor abgewogen, in die Hochdruckzelle gefüllt und diese zugeschraubt. Die Zelle wird anschließend mehrfach mit CO₂ gespült und danach das Monomer, welches ca. 15 Minuten mit Stickstoff entgast wurde, mit einer Spritze über einen der Kapillaranschlüsse bei einem schwachen CO₂-Gegenstrom zugegeben. Eine für das Experiment ausreichende Menge CO₂ wird in einen auf ca. -10 °C gekühlten Autoklaven einkondensiert und durch langsames Erwärmen des Autoklaven in die Zelle umgefüllt. Die zudosierte Menge des CO₂ wird durch Differenzwägung des Autoklaven bestimmt.

Die Mischung in der Zelle wird auf die gewünschte Temperatur erhitzt und der Druck bis zur Einphasigkeit des Systems mit Hilfe der Spindelpresse erhöht. Anschließend wird die Temperatur für mindestens 15 Minuten konstant gehalten, um ein thermisches Gleichgewicht zu erreichen. Dann wird der Druck abgesenkt, bis der Trübungspunkt (der Punkt, an dem der Magnetührstab in der Lösung nicht mehr zu sehen ist) erreicht ist. Das System wird auf einen Druck von etwa 200 bar über dem Trübungsdruck gebracht und die Messung des Trübungspunkts mehrmals wiederholt, bevor die nächste Meßtemperatur eingestellt wird.

Sind die Messungen beendet, wird der Druck reduziert, die Zelle auf Zimmertemperatur abgekühlt und das CO₂ über das Ventil abgelassen. Die Zelle kann nun zerlegt und gereinigt werden.

5.3.2 Lichtstreuexperimente

Zur Befüllung der Hochdruck-Lichtstreuzeile werden zunächst die Dichtungsringe und der Quarzkörper in den Zellkörper eingesetzt. Eine abgewogene Menge an Polymer und Lösungsmittel werden in die Zelle gegeben und diese zugeschraubt. Die Zelle wird anschließend auf Reaktionstemperatur gebracht und währenddessen mehrfach mit CO₂ gespült. Anschlie-

ßend wird über eine HPLC-Pumpe CO_2 bis zum gewünschten Gesamtdruck im System (und zur gewünschten Mischungszusammensetzung) zudosiert. Die Mischung wird ca. eine Stunde gerührt, um thermisches Gleichgewicht zu erreichen. Bei Messungen in der Hochdruckzelle ohne CO_2 wird die Mischung nach Schließen der Zelle möglichst über Nacht gerührt, um zu gewährleisten, daß vorhandene Luftbläschen nach oben steigen und die Messung nicht stören. Die Lichtstreuzele wird im Strahlengang des Lasers fixiert, der Rührer ausgeschaltet und die Reaktionsmischung visuell auf Homogenität überprüft. Schließlich wird bei verschiedenen Streuwinkeln jeweils die Streuintensität gemessen. Die Daten werden vom PC zur Weiterverarbeitung aufgenommen.

Nach Beenden der Messung wird die Zelle auf Zimmertemperatur abgekühlt, der Druck reduziert und das CO_2 über ein Ventil abgelassen. Die Zelle wird zerlegt und gereinigt.

Für Messungen an der Standardapparatur wird eine Küvette durch sorgfältiges Spülen mit Aceton von Staub befreit. Die Lösung von PS in Toluol wird mehrmals gefiltert, in die Küvette gefüllt und diese verschlossen, um zu verhindern, daß Staub eindringt. Die Küvette wird in den Probenhalter der Apparatur eingesetzt und temperiert. Das Meßprogramm ermöglicht die Einstellung der Streuwinkel über einen Schrittmotor. Die Messung der Streuintensität erfolgt bei mehreren Streuwinkeln.

5.3.3 Herstellung der Reaktionsmischung für die Polymerisationsexperimente

Für die Experimente zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern, für chemisch initiierte Polymerisationen, PLP-SEC-Experimente und SP-PLP-Experimente werden die Monomer/Initiator(/ CO_2)-Gemische auf die gleiche Weise hergestellt. Das Vorgehen soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Bei den Polymerisationsexperimenten in CO_2 wird die Reaktionsmischung wie folgt hergestellt: Das/Die Monomere wird/werden mit dem Initiator gemischt und in den Glastrichter G des Druckstands (Abb. 4.3) gefüllt. Am Ventil V1 wird eine Ölpumpe angeschlossen und so die gesamte Apparatur evakuiert. Das Ventil vom Füllgefäß F zum Mischautoklaven wird geschlossen und das Monomer-Initiator-Gemisch in das evakuierte Füllgefäß gesaugt. Dort wird es durch mindestens 20-minütiges Durchleiten von CO_2 vom Sauerstoff befreit. Anschließend wird es in den evakuierten Mischautoklaven M gesaugt, die Ölpumpe wird abgetrennt und über die Spindelpresse die gewünschte Menge CO_2 zudosiert.

Die Mischung im Autoklaven wird mit der HPLC-Pumpe auf einen Druck von mindestens 200 bar gebracht und ca. eine Stunde lang gerührt, um Homogenität zu erreichen. Dann wird

die auf Meßtemperatur geheizte Hochdruckzelle über das Ventil V1 angeschlossen und mehrfach mit CO₂ gespült. Die Mischung wird nun unter einem Druck von ca. 300 bar in die Hochdruckzelle gefüllt und über die Spindelpresse bei geschlossenem Ventil zum Mischautoklaven auf den Enddruck komprimiert, bevor die Hochdruckzelle abgekoppelt wird.

Nach der Messung wird das Reaktionsgemisch über das Ventil der Hochdruckzelle abgelassen, die Zelle in ihre Einzelteile zerlegt und mit einem geeigneten Lösungsmittel (Aceton, Methylcyclohexan oder Toluol) gereinigt. Der Druckstand wird gereinigt, indem zunächst das restliche Monomer am Ventil V1 abgelassen und die gesamte Apparatur evakuiert wird. Danach wird sie mit Lösungsmittel gefüllt und unter einem Druck von ca. 100 bar meist über Nacht stehengelassen. Es wird das Lösungsmittel abgelassen, der Druckstand für mehrere Stunden evakuiert und anschließend mehrfach mit mindestens 50 bar technischem CO₂ gespült.

Bei Messungen ohne CO₂ wird die Innenzellentechnik verwendet. Hierzu werden bei Copolymerisationen die Monomere entweder zuerst gemischt und in der Mischung entgast, oder sie werden separat entgast und danach gemischt. In einem Handschuhkasten wird das gereinigte und entgaste Monomer bzw. Monomergemisch mit dem in einem 5 mL Meßkölbchen eingewogenen Initiator vermischt. Zum Befüllen der Innenzelle wird ein Quarzfenster in einen Teflonschlauch eingesetzt, die Stammlösung eingefüllt und das zweite Fenster mit einer Pinzette eingesetzt. Die Fenster werden in den Teflonschlauch eingedrückt, bis die gewünschte Schichtlänge erreicht ist. Mit Hilfe eines Teflonfüllkörpers wird die Innenzelle in der Mitte der vorgeheizten Hochdruckzelle fixiert, diese zugeschraubt und wieder auf Reaktionstemperatur gebracht. Der Reaktionsdruck wird mit Hilfe einer Spindelpresse und mit Heptan als Druckmedium eingestellt.

Vor oder während der Herstellung der Mischungen wird die leere Hochdruckzelle auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und gegebenenfalls der Excimerlaser gegen ein Joulemeter (Gentec) geeicht. Außerdem wird ein NIR-Referenz-Spektrum (3000 bis 7000 cm⁻¹) der leeren Zelle aufgenommen.

5.3.4 Experimente zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Experimente in scCO₂ und in Substanz

Nach dem Befüllen der Zelle wird zunächst ein NIR-Startspektrum der Probe gemessen. Danach wird die Zelle bis zu einem Monomerumsatz von maximal 3 % mit einer Laserpulsfolge-

rate von 1 Hz bestrahlt, wobei der Umsatz über NIR-Spektren kontrolliert wird. Der Umsatz darf nicht zu hoch sein, da sonst ein sogenannter „composition drift“ einsetzt, d.h. die Zusammensetzung des Monomergemisches ändert sich aufgrund des unterschiedlichen Einbauverhältnisses der Monomere in das Copolymer.

Bei Polymerisationen in CO₂ wird die Reaktionsmischung nun durch ein kurzes Kapillarsstück abgelassen, in einem Schnappdeckelglas aufgefangen, mit Methanol versetzt und durch Schwenken des Glases möglichst vollständig gefällt. Der Überstand an Lösung wird abgenommen und das erhaltene Polymer durch mehrmaliges Lösen in Dichlormethan und Ausfällen aus Methanol von Monomerresten befreit. Das so gereinigte Produkt wird über Nacht stehengelassen, so daß Reste der Lösungsmittel verdampfen können. Polymer aus Experimenten in Substanz mit der Innenzellentechnik wird analog behandelt, wobei das Reaktionsgemisch nach dem Aufschrauben der Zelle mit einer Spritze aus der Innenzelle entnommen wird.

Experimente in Toluol

Zur Herstellung der Copolymere in Toluol werden in einen 250 mL Kolben ca. 25 mL des Monomergemisches, der Initiator (AIBN) und 50 mL Toluol gegeben. Unter Rühren wird die Mischung auf 80 °C erhitzt. Wenn die Solltemperatur erreicht ist, wird etwa alle 5 bis 10 Minuten eine Probe des Gemisches entnommen und in ein mit Methanol gefülltes Schnappdeckelglas getropft, um zu überprüfen, ob schon Monomer umgesetzt wurde. Bei Auftreten einer Trübung gibt man unter Rühren soviel Methanol zu dem Reaktionsgemisch, bis das Polymer vollständig gefällt ist. Der Überstand wird verworfen und das Produkt mehrmals durch Lösen in Dichlormethan und Ausfällen aus Methanol gereinigt. Die Probe wird stehengelassen, bis Reste der Lösungsmittel verdampft sind. Eventuell erfolgt eine Trocknung im Vakuum.

¹H-NMR-Spektren wurden bei 120 °C gemessen. Die Polymerproben wurden dazu in ca. 0.6 mL C₂D₂Cl₄ gelöst.

5.3.5 Chemisch initiierte Polymerisationen

Bei den chemisch initiierten Polymerisationen wird die Zelle nach dem Befüllen in den Probenraum des IR-Spektrometers gestellt. Im Abstand von etwa 2.5 Minuten werden NIR-Spektren aufgenommen, um die Anfangsmonomerkonzentration und den Monomerumsatz in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen.

Darüber hinaus kann anhand der Verschiebung der Basislinie der Übergang von homogener zu heterogener Phase beobachtet werden. Die NIR-Spektren werden nur dann zur kinetischen Auswertung herangezogen, wenn noch keine Verschiebung der Basislinie zu erkennen ist.

5.3.6 PLP-SEC-Experimente

Das Befüllen der Hochdruckzelle erfolgt wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben. Die Zelle wird anschließend bis zu einem Monomerumsatz von ca. 3-4 % mit dem Laser bestrahlt, wobei der Umsatz über NIR-Spektren bestimmt wird. Die Anzahl der Pulse und die Laserpulsfrequenz richten sich nach den verwendeten Monomeren und den gewählten Reaktionstemperaturen und -drücken.

Die Aufarbeitung der Polymerproben erfolgt analog dem in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Verfahren, allerdings wird das Polymere nicht mehr durch mehrmaliges Lösen und Ausfällen gereinigt, sondern nach einmaligem Ausfällen aus einer Methanol-Hydrochinon-Lösung getrocknet.

Die SEC-Analysen wurden am Polymer-Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften (Bratislava) mit einem SEC-Gerät durchgeführt, das in Abschnitt 3.5 genauer beschrieben ist. Die Molmassenverteilungen wurden bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Eluatiionsmittel gemessen. Eine Eichung erfolgte mit eng verteilten Polystyrol-Standards ($M = 400 - 3\,000\,000$) der Firma PSS, Mainz.

5.3.7 SP-PLP-Experimente

Nach dem Befüllen der Hochdruckzelle wird ein NIR-Startspektrum der Reaktionsmischung aufgenommen. Danach wird der Monochromator auf das Maximum der Bande bei ca. 6145 cm^{-1} eingestellt und die Grundhelligkeit des Analysenlichts gemessen. Anschließend werden die Einstellungen am Transientenrecorder (Abtastrate, Spannungsbereich usw.) sowie die Anzahl der aufzusummierenden Einzelsignale am Rechner eingegeben und das Meßprogramm gestartet. Der Datenpunktabstand kann zwischen 1 und $10000\text{ }\mu\text{s}$ variiert werden. Die maximale Speichertiefe beträgt 4096 Datenpunkte bei Mittelung über mehrere Signale. Zur Messung der Polymerisationskinetik von Styrol sind Datenpunktabstände zwischen 45 und $300\text{ }\mu\text{s}$ geeignet, entsprechend einer Beobachtungszeit von ca. 140 bis 920 ms nach einem Laserpuls. Der Transientenrecorder speichert die Änderung der Lichtintensität nach Auftreffen eines Pulses als Signal und coaddiert die Signale eines Pulspaketes. Die Daten werden vom PC zur Weiterverarbeitung übernommen. In regelmäßigen Abständen werden

NIR-Spektren am FT-IR-Spektrometer aufgenommen, um den Gesamtmonomerumsatz zu bestimmen.

5.4 Literatur Kapitel 5

- [1] M.A. McHugh, V.J. Krukonis, „*Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*“, 2nd ed., Butterworths Publishers, Stoneham 1993
- [2] F. Rindfleisch, T.P. DeNoia, M.A. McHugh, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15581
- [3] G.L. Hammel, G.V. Schulz, M.D. Lechner, *Eur. Polym. J.*, **15** (1979) 209
- [4] E. Wada, K. Okano, *Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, **7** (1964) 19
- [5] R. Kirste, O. Kratky, *Z. Physikal. Chem. Neue Folge*, **31** (1962) 363
- [6] G.V. Schulz, R. Kirste, *Z. Physikal. Chem. Neue Folge*, **30** (1961) 171
- [7] R.G. Kirste, W. Wunderlich, *Z. Physikal. Chem. Neue Folge*, **58** (1968) 133
- [8] C. Schmaltz, *Radikalische Polymerisation von Butylacrylat in fluidem Kohlendioxid bis zu hohen Drücken*, Klaus Bielefeld Verlag, Göttingen 1998
- [9] M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules*, **31** (1998) 3211