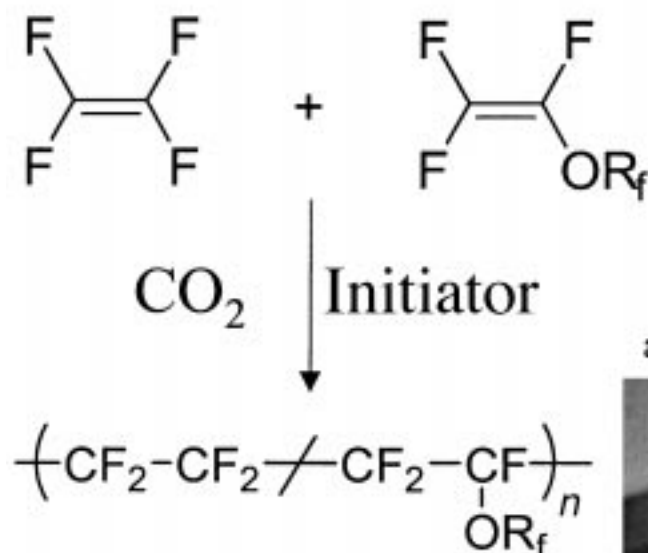
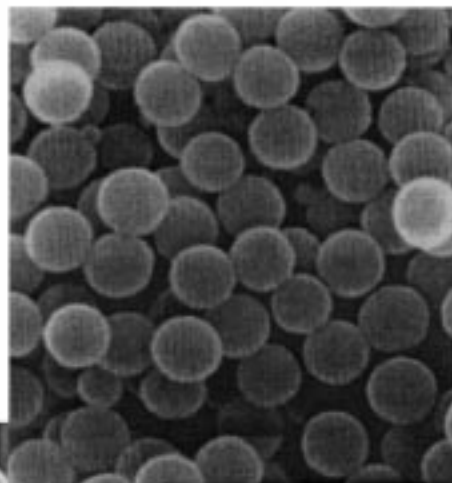


Die CO₂-Technologie

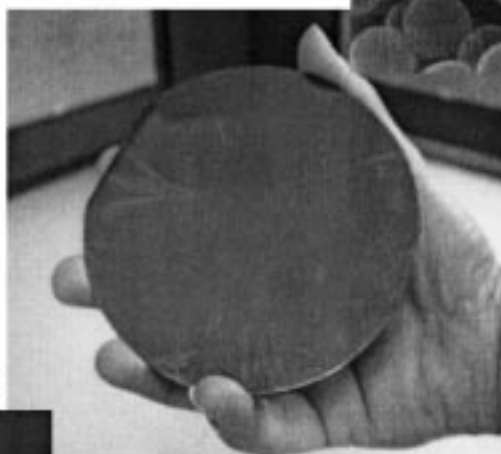
Synthese von Fluoropolymeren in scCO₂



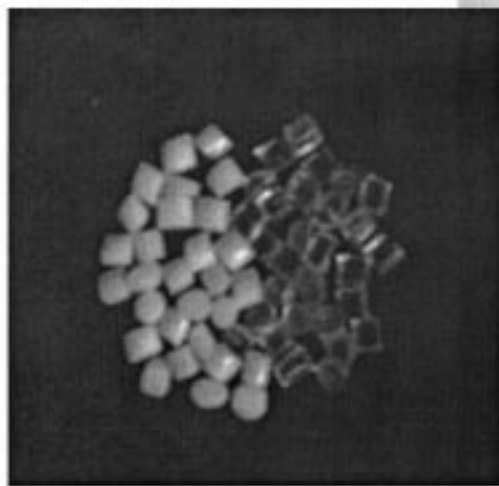
Dispersionspolymerisation in scCO₂



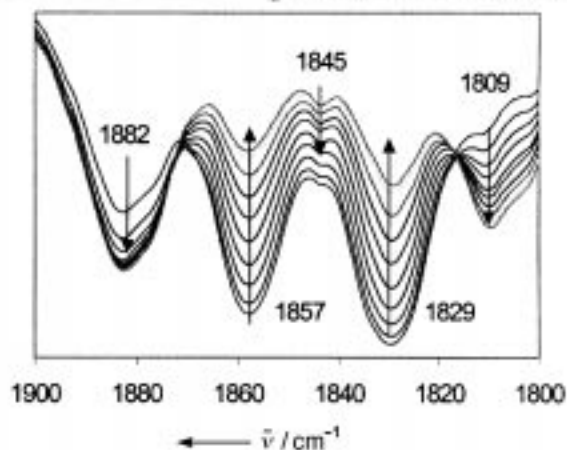
Spin-Coating
aus flüssigem CO₂



Kristallisation von
Polycarbonaten mit scCO₂



Die Kinetik der
Zersetzung von
Perfluoralkyldiacyl-
peroxiden in scCO₂



Verhinderung von Umweltverschmutzung

Die CO₂-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen**

Sharon L. Wells und Joseph M. DeSimone*

Komprimiert zu einer Flüssigkeit oder einem überkritischen Fluid ist CO₂ ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe. Oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks ($T_c = 31.1^\circ\text{C}$, $p_c = 73.8\text{ bar}$, siehe das CO₂-Phasendiagramm in Abbildung 1) hat CO₂ die Viskosität eines Gases und die Dichte einer Flüssigkeit. Dank der moderaten kritischen Bedingungen kann CO₂ unter kommerziellen und sicherheitstechnischen Gesichtspunk-

ten erfolgreich eingesetzt werden. Geringe Änderungen von Temperatur und Druck verursachen drastische Änderungen seiner Dichte, Viskosität und dielektrischen Eigenschaften. Als Lösungsmittel ist CO₂ damit auf den jeweiligen Verwendungszweck gut abstimbar und kann für zahlreiche Anwendungen maßgeschneidert eingesetzt werden. Seine einzigartigen Eigenschaften machen CO₂ alles in allem zu einem Lösungsmittel der Wahl für

das neue Jahrtausend. Wir wollen hier vor allem Nichtspezialisten einen allgemeinen Überblick über die derzeitigen Anwendungen von CO₂ und den Stand der Technik auf diesem Gebiet geben.

Stichwörter: Kohlendioxid • Micellen • Polymere • Tenside • Überkritische Flüssigkeiten

1. Einleitung

Der rasche Fortschritt der Technik in den vergangenen Jahrzehnten hat zu vielen komplexen ökologischen Problemen geführt. Schadstoffvermeidung und Abfallmanagement sind als Folge davon zwei der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Die ausufernde Verwendung von organischen Lösungsmitteln, halogenierten Lösungsmitteln und kostbarem Wasser in der Fertigungs- und weiterverarbei-

tenden Industrie (z. B. bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen, Pharmazeutika, Farben und Lacken) gibt inzwischen genügend Anreize für die Gestaltung und Entwicklung umweltverträglicher und energieeffizienter Prozesse. Im Laufe des vergangenen Jahrzehnts stellten sich Forschergruppen dieser Herausforderung unter anderem, indem sie sich der Erforschung von flüssigem und überkritischem Kohlendioxid (scCO₂, supercritical CO₂) als konkurrenzfähiger Lösungsmittelalternative widmeten. Ein Schadstoff vermeidendes, nachhaltiges Konzept auf CO₂-Basis ist den „End-of-Pipe“-Ansätzen vieler Abfallmanagementsysteme überlegen.

Kohlendioxid (Phasendiagramm in Abbildung 1) ist ein natürliches Lösungsmittel, das Wasser und andere Lösungsmittel in vielen Anwendungen ersetzen könnte. CO₂ ist billig, nicht brennbar, umweltverträglich, leicht zugänglich und lässt sich einfach und vollständig von den Reaktionsprodukten abtrennen.^[1] Natürliche Quellen machen CO₂ beliebig verfügbar, und außerdem entsteht es als Begleitprodukt bei der Herstellung von Ammoniak, Ethanol, Wasserstoff und Erdgas.^[2, 3] Druckfeste, tiefkühlbare Tanks für die Lagerung und Herstellung von flüssigem CO₂ und Zylinder für komprimiertes CO₂-Gas ermöglichen die routinemäßige Handhabung in großem Maßstab. Bei der Freisetzung in die Atmosphäre hinterlässt flüssiges CO₂ keinerlei für Mensch und Umwelt schädliche Rückstände.^[2]

Prozesse auf CO₂-Basis tragen nicht direkt zum Treibhauseffekt bei, sondern führen eher zu einer Verringerung der

[*] Prof. J. M. DeSimone,^[+] S. L. Wells
Department of Chemistry
CB 3290, Venable and Kenan Laboratories
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599 (USA)
Fax: (+1) 919-962-5467
E-mail: desimone@unc.edu

[+] Department of Chemical Engineering
North Carolina State University
P.O. Box 7905, Raleigh, NC 27695-7905 (USA)

[**] Liste der verwendeten Abkürzungen: sc: überkritisch, SSP: Festphasenpolymerisation; FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoff, TAN = 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorooctylacrylat, PTAN = Poly-TAN, PS = Polystyrol, PVAc = Polyvinylacetat, PFOA = Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylat), MMA = Methylmethacrylat, PMMA = Poly-MMA, FOMA = 1,1-Dihydroperfluorooctylmethacrylat, FOSEA = 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)ethylacrylat, FOSEMA = 2-(N-Ethylperfluorooctansulfonamido)ethylmethacrylat, PDMS = Polydimethylsiloxan

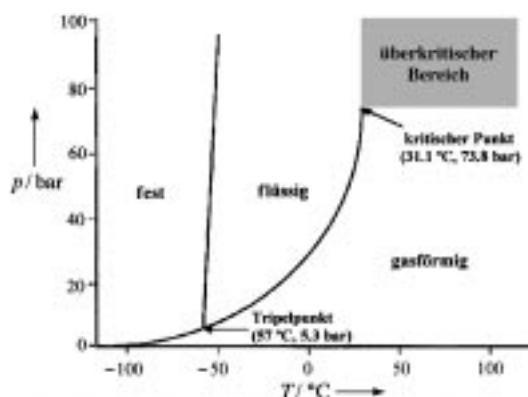


Abbildung 1. Einkomponenten-Phasendiagramm von CO₂.

CO₂-Emissionen, denn der größte Teil des heute vertriebenen CO₂ (82 %) fällt als Begleitprodukt in verschiedenen industriellen Bereichen an.^[4] Zu den ökologischen Vorteilen kommt hinzu, dass Prozesse auf CO₂-Basis energieeffizienter ausgelegt werden können als Prozesse, bei denen Wasser oder andere herkömmliche Lösungsmittel verwendet werden. Wegen der vergleichsweise niedrigen Verdampfungswärme von CO₂ reduzieren sich die insbesondere bei Wasser-intensiven industriellen Prozessen anfallenden Energiekosten erheblich. Außerdem werden die im Zusammenhang mit kontaminierten Abwässern unvermeidlich auftretenden Umweltprobleme beseitigt.

In zahlreichen industriellen Anwendungen hat man sich die vielseitige Natur von CO₂ bereits zu Nutze gemacht. CO₂ wird seit Jahrzehnten zum Gefrieren von Nahrungsmitteln und zur pH-Einstellung in der Textil- und Papierindustrie verwendet.^[2] In den siebziger Jahren wurde scCO₂ als „natürliches“ Extraktionsmittel für die Entkoffeinierung entdeckt und von der Kaffee-, Tee- und Gewürzindustrie als Ersatz für bis dahin verwendetes Dichlormethan und Ethylendichlorid eingesetzt.^[5] 1997 stellte die Ford Motor Company einige ihrer Produktionsabläufe in der Stoßfänger-Lackieranlage um und ersetzte die Verfahren, die auf lösungsmittelhaltigen Farben

und Grundierungen basierten, durch Prozesse auf CO₂-Basis.^[6] Inzwischen vermarktet die Firma Micell Technologies auch ein neuartiges Reinigungsverfahren, bei dem molekular maßgeschneiderte Tensidmoleküle in Kombination mit CO₂ eine umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen, gesundheitsschädigenden Lösungsmitteln wie Perchlorethylen bieten.^[7]

Das Auftreten immer neuer Verfahren führte dazu, dass sich CO₂ von einem potentiellen Alternativlösungsmittel in den frühen siebziger Jahren zu einem Solvens entwickelte, das heute in vielen industriellen Anwendungen etabliert ist. Jüngstes Beispiel ist die Ankündigung von DuPont, eine 275-Millionen-Dollar-Anlage zur Herstellung von Teflon und anderen Fluorpolymeren zu bauen, die auf CO₂-Basis arbeiten wird.^[8] In dieser Übersicht beschreiben wir die Technologieplattform, die CO₂ zu einem Instrument für Umweltproblemlösungen und für nachhaltiges wirtschaftliches Wachstum macht.

2. Von der Polymersynthese zum Tensid-Design

CO₂ ist ein gutes Lösungsmittel für viele kleine Moleküle, die meisten polymeren Materialien dagegen lösen sich in CO₂ nur schlecht.^[9] Was die Verwendungsmöglichkeiten von CO₂ für viele Prozesse limitiert. Herausgefordert durch diese Einschränkungen, beschäftigen sich Forschergruppen mit dem Design und der Synthese von Molekülen, die neue Anwendungsmöglichkeiten für CO₂ eröffnen.

2.1. Homogene Fluorpolymersynthese

Lediglich zwei Klassen von Polymeren sind unter normalen Betriebsbedingungen in CO₂ nennenswert löslich: amorphe (und niedrig schmelzende) Fluorpolymere und Polysiloxane.^[1, 10, 11] (Für ausführliche Untersuchungen zur Löslichkeit von Polymeren in CO₂ siehe Lit. [12, 13].) DeSimone et al.



Joseph M. DeSimone wurde 1964 in Norristown, Pennsylvania, geboren. Er erwarb seinen BSc in Chemie 1986 am Ursinus College in Collegeville, Pennsylvania, und promovierte 1990 am Virginia Polytechnic Institute und der State University bei Professor James E. McGrath. Im Juli 1990 wurde er am Department of Chemistry der University of North Carolina in Chapel Hill (UNC-CH) Assistant Professor und 1995 ebendort Mary Ann Smith Professor of Chemistry. Im gleichen Jahr erhielt er auch eine Professur am Department of Chemical Engineering der North Carolina State University (NCSU). Am 1. Juli 1999 wurde er an beiden Einrichtungen zum William R. Kenan Jr. Distinguished Professor ernannt (für Chemie an der UNC-CH, für Chemieingenieurwesen an der NCSU). Er wurde bereits mehrfach ausgezeichnet: 1992 mit einem National Science Foundation Young Investigator Award, 1993 als einer von nur 30 jungen Naturwissenschaftlern und Ingenieuren vom Weißen Haus mit dem Titel Presidential Faculty Fellow, 1997 mit dem Presidential Green Chemistry Award und 1999 mit dem Carl S. Marvel Creative Polymer Chemistry Award der American Chemical Society. An der UNC-CH

beschäftigt er sich mit der Entwicklung von Verfahren zur Synthese und Prozessierung von Polymeren in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid. Daneben war er 1996 Mitbegründer der MICELL Technologies Inc., eines Start-Up-Unternehmens, das sich auf den Einsatz von Tensid-modifiziertem Kohlendioxid als umweltverträgliche Alternative zu organischen und halogenierten Lösungsmitteln spezialisiert hat.

beschrieben als erste eine homogene Polymerisation über freie Radikale mit teilfluorierten Acrylat-Monomeren in scCO₂.^[11] Dieser Meilenstein führte zur Synthese vieler weiterer fluorierter Polymere wie Poly[2-(*N*-ethylperfluorotansulfonamido)ethylacrylat], Poly[1,1-dihydroperfluorooctylacrylat] und Poly(perfluorethylenoxymethylstyrol) in homogener Phase.^[14–17]

Von besonderer Bedeutung ist die Polymerisation von Tetrafluorethylen zu PTFE in CO₂, weil damit eine neue, sichere Route zu Fluorolefinpolymeren aufgezeigt wurde. Bei den bisher üblichen Verfahren zur Fluoropolymerherstellung wurden Lösungsmittel auf Wasser- oder FCKW-Basis verwendet, um vorzeitige Kettenabbrüche, ausgelöst durch leicht abstrahierbare Wasserstoffatome, zu vermeiden. Bei in Wasser durchgeführten Polymerisationen bilden sich im Allgemeinen unerwünschte Carbonsäure- und Säurefluorid-Endgruppen, die mit teuren und aufwändigen Verfahrensschritten wie Hochtemperaturhydrolyse oder Fluorierung entfernt werden müssen. Das Montreal-Protokoll wiederum verbietet die Verwendung von FCKWs wegen der verheerenden Auswirkungen auf die Ozonschicht der Erde.^[18] CO₂ bietet mehrere Vorteile: Es bilden sich keine instabilen Endgruppen, teure und energieintensive Heiz- und Fluorierungsschritte werden vermieden, und das Polymer lässt sich sehr einfach vom Lösungsmittel abtrennen. (Für eine detaillierte Übersicht über die Synthese von Fluoropolymeren in CO₂ siehe Lit. [16–18].)

2.2. Tensid-Design

Fluoropolymere und Polysiloxane sind nur ein kleiner Ausschnitt der industriell wichtigen Polymere; um die Anwendungsmöglichkeiten für flüssiges und überkritisches CO₂ vielfältiger gestalten zu können, benötigt man Tenside, die die heterogene Polymerisation zur Synthese anderer Polymere ermöglichen. Tenside sind nicht nur bei Prozessen auf Wasserbasis von großer Bedeutung, sondern auch beispielsweise bei Extraktionen, Beschichtungen, Reinigungsprozessen, der Freisetzung von Wirkstoffen und heterogenen Polymerisationen in CO₂. Das Fehlen von kommerziell erhältlichen CO₂-Tensiden führte zur Entwicklung von CO₂-löslichen amphiphilen Blockcopolymer-Tensiden mit "CO₂-philen" fluorierten oder Siloxananteilen und "CO₂-phoben" hydrophilen oder lipophilen Komponenten.

2.2.1. Polymere Tenside auf Fluoracrylat-Basis

Wegen der Inkompatibilität von Fluorkohlenstoffen mit gewöhnlichen Synthesetechniken wurde anfangs die kontrollierte radikalische Polymerisation für die Synthese dieser amphiphilen Blockcopolymere angewendet. Da die meisten Fluoropolymere in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und außerdem viele der Fluormonomere spezielle Eigenschaften aufweisen (1,1,2,2-Tetrahydroperfluorooctylacrylat (TAN) zum Beispiel hat zwei saure Wasserstoffatome an der zur Estergruppe benachbarten Methylengruppe), schien die radikalische Polymerisation die geeignetste Methode zu sein. In der Technik wurden für die Syn-

these der Blockcopolymere insbesondere die Inifer-^[19] und die Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)^[20] genutzt.

Mit der Inifer-Technik wurde eine große Auswahl hydrophiler, lipophiler und Fluorkohlenstoff-Monomere polymerisiert; auf diese Weise wurden unter anderem Poly((2-dimethylaminoethyl)methacrylat), Polystyrol (PS), Polyvinylacetat (PVAc), Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylat) (PFOA) und 1*H*,1*H*-Perfluorooctylmethacrylat (PFOMA) zugänglich gemacht.^[21, 22] Die ATRP ist zwar nicht so vielseitig einsetzbar wie die Inifer-Technik, führt aber zu besser einstellbaren und definierten Polymeren. Es wurde gezeigt, dass die ATRP sehr effektiv zur Polymerisation von Acrylaten, Methacrylaten, Styrolen und Fluorkohlenstoffen wie FOMA, FOSEA, FOSEMA, TM und TAN angewendet werden kann.^[22] Darüber hinaus beschrieben Xia et al. kürzlich die Synthese von PFOA mit ATRP in scCO₂.^[23] In Tabelle 1 sind einige der mit dieser Technik hergestellten Kohlenwasserstoff-Fluorkohlenstoff-Diblockcopolymere aufgelistet.

Tabelle 1. Kohlenwasserstoff-Fluorkohlenstoff-Diblockcopolymere.

Kohlenwasserstoffblock	M_n [kg mol ⁻¹]	PDI ^[a]	Fluorkohlenstoffblock	M_n [kg mol ⁻¹]	Techniken
PS	3.7	1.7	PFOA	39.8	Inifer
PS	6.6	1.8	PFOMA	42.3	Inifer
PVAc	4.4	1.6	PFOA	43.1	Inifer
PMMA	8.1	1.3	PFOMA	55.9	ATRP
P(<i>t</i> BuAc)	5.0	1.6	PFOMA	52.6	ATRP
HEMA	4.0	1.5	PFOMA	40.0	ATRP

[a] PDI = Polydispersitätsindex.

2.2.2. Charakterisierung polymerer Fluoracrylat-Tenside

Bringt man amphiphile Copolymere in ein Lösungsmittel, in dem sich einer der Blöcke gut, der andere aber überhaupt nicht löst, so bilden sich – durch Selbstorganisation – in der Lösung Micellen. Entsprechend sollten in einem CO₂-Medium Micellen aus einem CO₂-phoben Kern und einer CO₂-philen Korona, die in die Lösung hinein ragt, gebildet werden. Die niedrige Löslichkeit fluorierter Polymere in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln verhindert die Anwendung konventioneller Methoden zur Charakterisierung der Polymere; aus diesem Grund wurden die Copolymer-Micellen in Lösung mit Hochdruck-Streuung und NMR-Techniken untersucht.^[24–32] Wertvolle Informationen über die Struktur und Zusammensetzung polymerer Tenside in CO₂ lieferten Kleinwinkelneutronen- (SANS) und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). Umfangreiche SANS- und SAXS-Messungen über breite Temperatur- und Druckbereiche wurden insbesondere an Polyethylenoxid-*g*-PFOA- und PS-*b*-PFOA-Proben in CO₂ durchgeführt.^[24]

Messungen an einer PEO-*g*-PFOA-Probe in CO₂ in Gegenwart von Wasser (Verhältnis Wasser/Tensid 0.32/1) bei 60 °C und drei verschiedenen Drücken (470, 300 und 255 bar) lieferten oszillierende Streukurven, was auf die Bildung sphärischer Kern-Hülle-Micellen hinweist. Abbildung 2 zeigt

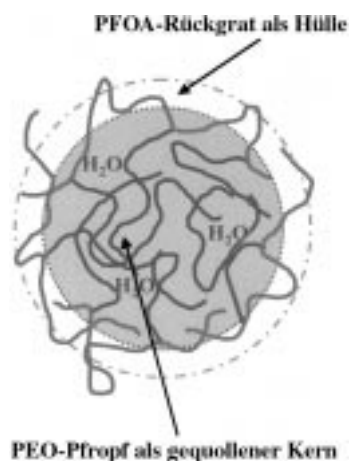


Abbildung 2. Strukturvorschlag für eine PFOA-g-PEO-Pfropfcopolymer-Micelle in überkritischem CO_2 .

eine sphärische PFOA-g-PEO-Micelle mit gefalteten PEO-Ketten und in den Kern eingelagerten Wassermolekülen. Wie aus dem Angleich von Kern-Hülle-Modellen an die Streukurven hervorgeht, betragen die Außenradien der Aggregate ungefähr 125 \AA , und die Polydispersität ist relativ niedrig. Messungen in wasserfreiem CO_2 ergaben, dass die Micellen dort kleiner sind: Der Trägheitsradius wuchs von ca. 56 \AA (kein H_2O -Zusatz) über 86 \AA (H_2O -gequollen) bis 136 \AA (D_2O -gequollen).

Die Streukurven belegen auch bei PS-*b*-PFOA, dass in CO_2 sphärische Kern-Hülle-Micellen gebildet werden. Die SANS-Charakterisierung von Micellen mit hydriertem und deuteriertem PS-Oligomer ergab, dass $>99\%$ des zugesetzten Oligomers im Kern der Micelle stabilisiert wird.^[27] Bei Oligomerzugabe erhöhte sich das Kernvolumen der Micelle als Funktion der Oligomerkonzentration (Abbildung 3); bei Zugabe von etwa 20 Gew.-% Oligomer wurde eine ungefähre Verachtfachung des Kernvolumens beobachtet.

Chu und Zhou^[30] sowie Buhler et al.^[25] verwendeten als erste Hochdruck-Lichtstreuung zur Untersuchung von Micellenbildung und „kritischer Micellendichte“ (CMD; damit ist die Solvensdichte gemeint, bei der eine Micellbildung möglich ist) polymerer Tenside in CO_2 . Die statische und die dynamische Lichtstreuung (DLS) mit Hochleistungslasern erwiesen sich ebenfalls als sehr brauchbare, zuverlässliche

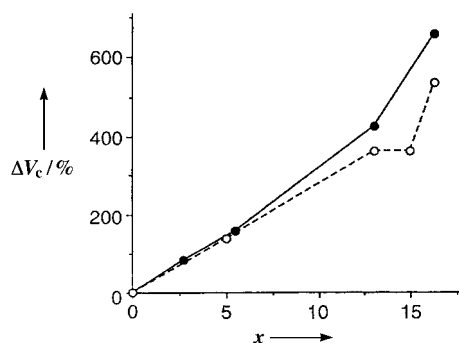


Abbildung 3. Aufquellen von 3.7^k - b - 39.8^k -Tensid-Micellen in CO_2 (65°C , 340 bar) durch PS-Oligomere. Tensid-Konzentration = 4% (w/v). ΔV_c = Kernvolumenänderung, x = PS-Oligomer-Konzentration; \bullet = H-Oligomer, \circ = D-Oligomer.

und leicht auszuwertende Methoden zur Charakterisierung von Polymeren in CO_2 . Über sehr detaillierte Untersuchungen an PVAc-*b*-PFOA- und PVAc-*b*-PTAN, bei denen jeweils ein CMD-Übergang auftritt, wurde kürzlich berichtet.^[30]

Abbildung 4 zeigt den hydrodynamischen Radius als Funktion der CO_2 -Dichte für 10.3^k PVAc-*b*- 60.4^k PTAN-Lösungen (die Zahlen geben die Molmasse des jeweiligen Blocks in 10^3 g mol^{-1} an). Im Bereich niedriger Dichte findet man

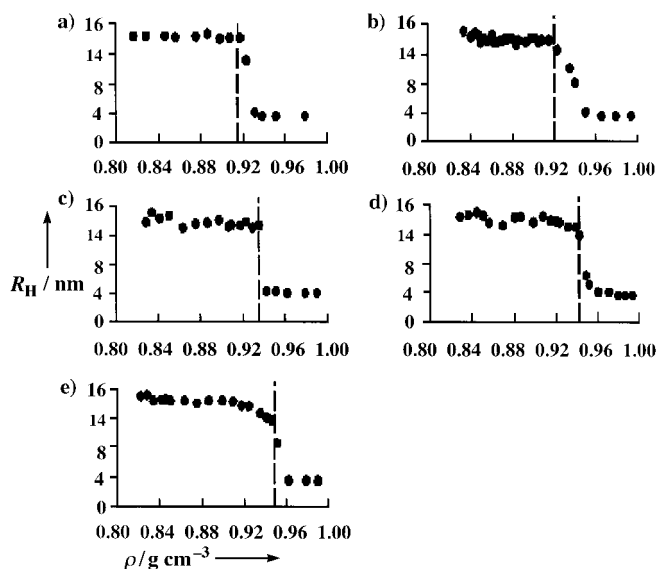


Abbildung 4. Einfluss der CO_2 -Dichte ρ bei 45°C auf den hydrodynamischen Radius R_H für verschiedene Copolymer-Konzentrationen c : a) $1.88 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, b) $3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, c) $6 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, d) $1.125 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$, e) $2 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$. Gestrichelte Linien markieren den beginnenden Übergang Micelle \rightarrow Unimer.

sphärische Micellen mit Radius 15 nm . Mit ansteigender Dichte gelangen die Micellen in die CMD-Übergangsregion und gehen schließlich in Unimere mit $3\text{--}4 \text{ nm}$ Radius über. Anhand von DLS-Befunden konnte geklärt werden, dass in der Übergangsregion nahe der CMD Unimere und Micellen koexistieren. In Abbildung 5 ist der Koexistenzbereich in einem binären Phasendiagramm für das System Copolymer-Tensid/ CO_2 wiedergegeben. Das Phasendiagramm lässt sich in drei Bereiche unterteilen: a) einen zweiphasigen Bereich bei CO_2 -Dichten unterhalb 0.82 g cm^{-3} , innerhalb dessen das Polymer unlöslich ist und Phasentrennung in eine mit Polymer und eine mit Lösungsmittel angereicherte Phase vorliegt, b) einen Bereich sphärischer Micellen bei mittleren CO_2 -Dichten und c) einen Unimer-Bereich bei hohen Dichten. Aus der Koexistenzlinie, die die Micellen- und Unimerphase verbindet, kann sowohl die CMD für eine gegebene Copolymerkonzentration als auch die kritische Micellbildungskonzentration (CMC) für eine gegebene CO_2 -Dichte abgelesen werden.

2.2.3. Tenside auf Polysiloxanbasis

Tenside auf Siliconbasis sind in der CO_2 -Technologie aus einer Reihe von Gründen fluoridierten Materialien vorzuzie-

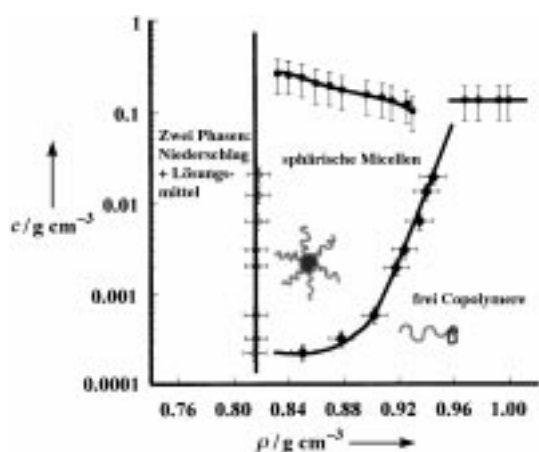


Abbildung 5. Phasendiagramm in der durch die Copolymer-Konzentration c und die CO₂-Dichte ρ bei konstanter Temperatur $T=45^\circ\text{C}$ definierten Ebene für das PVAc-*b*-PTAN-Tensid von Abbildung 4. ○: Trübungsgrenzlinie (Löslichkeitsgrenzlinie), ◆: Übergang zwischen sphärischen Micellen und Unimeren, ●: Überlappungskonzentration c^* .

hen. Stabilisatorsysteme auf Siloxanbasis sind billiger und in konventionellen Lösungsmitteln besser löslich, was die Charakterisierung erheblich vereinfacht. Darüber hinaus lassen sich diese Tenside durch anionische Polymerisation synthetisieren und weisen daher eine enge Molekülmassenverteilung auf. Mehrere Forschergruppen haben Polysiloxane in CO₂ untersucht und die gute Löslichkeit dieser Materialien beschrieben.^[33, 34] Hoefling et al. entwarfen und synthetisierten Amphiphile auf Siliconbasis und erforschten mit Experimenten zum Phasenverhalten dieser Verbindungen die Zusammenhänge von Struktur und Löslichkeit.^[35] Das Design und die Synthese Silicon-haltiger "beidhändiger" Tenside wurden kürzlich von Yates und Mitarbeitern beschrieben.^[36] Bei diesen Tensiden handelte es sich um eine Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly(methacrylsäure) und eine Poly(dimethylsiloxan)-*g*-Pyrrolidoncarbonsäure. Diese Tenside (siehe Diskussion in Abschnitt 3.2) zeigten, dass es möglich ist, organischen Latex in unpolaren Medien, in schwerflüssigem CO₂ (CO₂ mit einer Dichte $>1.0\text{ g cm}^{-3}$) und in Wasser zu stabilisieren.

2.2.4. Perfluoropolyether-Tenside

Bei Fraktionierungsexperimenten an einem handelsüblichen hochpolymeren Perfluoropolyether-Öl entdeckte Krukounis 1985 die Löslichkeit perfluorierter Polyether in Kohlendioxid.^[1] Das Polymer wurde bei 80 °C in einem Druckbereich von 82 bis 275 bar fraktioniert. Seitdem wurde viel am Design und an der Synthese Fluorether-funktionalisierter Tenside gearbeitet. Hoefling et al. berichteten über die hohe Löslichkeit zweier nichtionischer Perfluoropolyether-Tenside (Hydroxylaluminium-bis(poly(hexafluorpropylenoxid)carboxylat) und Poly(hexafluorpropylenoxid)carbonsäure) sowie eines anionischen Tensids (Natrium-poly(hexafluorpropylenoxid)carboxylat) in CO₂.^[37] Dieses doppelkettige Tensid war wegen seiner möglichen Verwendung als CO₂-Verdickungsmittel gewählt worden, doch im Experiment konnte keine nennenswerte Viskositätssteigerung beobachtet werden.

Fluorierte Polyether-Tenside wurden für CO₂-Anwendungen beispielsweise in der Schwermetall-extraktion, der Dispersionspolymerisation und der Proteinextraktion hergestellt.^[38] Ein für die Schwermetall-extraktion synthetisierter Perfluoropolyether mit endständiger Dithiolgruppe war bei Extraktionen mit CO₂ im Labormaßstab in der Lage, bis zu 98 % Quecksilber aus kontaminiertem Erdreich zu extrahieren. Dabei zeigte sich, dass über 90 % des Quecksilbers nach bereits einer Stunde extrahiert worden war. Der Einbau bestimmter funktioneller Gruppen in die Polymerketten ermöglicht die Verwendung als Chelatbildner; diese Materialien sind in einer Übersicht beschrieben.^[39] (Für weitere Einzelheiten zu Tensiden, Tensidsynthesen und -charakterisierungen in CO₂ siehe die Übersicht von Carson et al.^[40])

3. Tensid-unterstützte Polymerisationen

Ohne Tensid- oder Stabilisatorzusätze fallen CO₂-phobe Polymere während der Synthese bei einer kritischen Kettenlänge aus. Auf diese Weise werden viele Fällungspolymerisationen zur Herstellung technisch wichtiger extrudierbarer Polymere durchgeführt.^[41, 42] Bei amorphen Polymeren erhält man mit dieser Methode allerdings schlecht definierte Morphologien und niedrige Polymerisationsgrade.^[43] Als Alternative wurde daher die heterogene Polymerisation vieler Monomere in CO₂ in Gegenwart amphiphiler Copolymere mit den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Eigenschaften untersucht.

3.1. Dispersionspolymerisationen

Zur Herstellung einheitlicher Polymerpartikel mit Durchmessern zwischen 100 nm und 10 µm für Anwendungen im Bereich der Oberflächenbeschichtungen führt man Dispersionspolymerisationen durch. Dies sind heterogene Polymerisationen, bei denen in Gegenwart eines geeigneten Stabilisators Latexteilchen aus einem anfänglich homogenen Reaktionsgemisch gebildet^[44] und hohe Polymerisationsgrade erreicht werden, weil das Ausfällen verhindert wird, indem das unlösliche Polymer als Kolloid sterisch stabilisiert wird. Durch Verwendung CO₂-löslicher amphiphiler Stabilisatoren gelang DeSimone und Mitarbeitern 1994 die erste erfolgreiche Dispersionspolymerisation in scCO₂.^[45, 46] Diese radikalisch eingeleitete Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) war die erste einer Reihe von Dispersionspolymerisationen lipophiler Monomere mit PFOA als Stabilisator.^[47, 48] PFOA ähnelt im Aufbau insofern einem amphiphilen Blockcopolymer, als es aus einem CO₂-phoben, Polyacrylat-artigen Rückgrat, das als Verankerungseinheit entweder physikalisch oder chemisch an das wachsende Polymerteilchen gebunden wird, und CO₂-philen fluorierten Seitenketten besteht, die in die Dispersionsphase hineinragen und durch sterische Stabilisierung die Koagulation der Polymerteilchen verhindern (Abbildung 6).

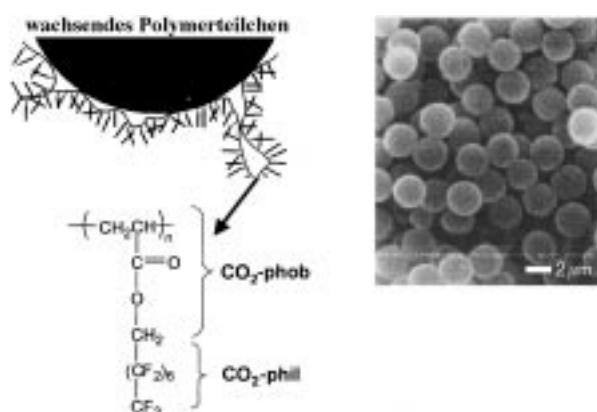


Abbildung 6. Links: Mechanismus der Dispersionspolymerisation und Partikelbildung in scCO₂. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von durch Polymerisation in CO₂ erhaltenen Teilchen.

Bis vor kurzem kannte man nur wenige Beispiele für die Synthese hydrophiler Polymere in CO₂ durch Dispersionspolymerisation. Carson et al. beschrieben jüngst die Dispersionspolymerisation eines hydrophilen Monomers, 1-Vinyl-2-pyrrolidon, in scCO₂ ebenfalls mit PFOA als Stabilisator,^[49] bei der sphärische und verhältnismäßig einheitliche Teilchen mit Durchmessern zwischen 0.56 und 2.89 µm erhalten wurden.

Handelsübliche und billigere Makromonomere auf Siloxanbasis erwiesen sich ebenfalls als effektive Stabilisatoren bei der MMA-Dispersion.^[50] Solche Makromonomere sind zwar nicht amphiphil, enthalten aber polymerisierbare funktionelle Endgruppen, die an das wachsende Polymerteilchen chemisch gebunden werden, wodurch dieses sterisch stabilisiert wird. Mit dieser Methode wurden wohldefinierte sphärische PMMA-Teilchen mit hoher relativer Molekülmasse und, abhängig von den Reaktionsbedingungen, Durchmessern von 1.1 bis 5.8 µm erhalten.

Auch die von Yates und Mitarbeitern entwickelten Tenside stabilisieren durch Dispersionspolymerisation von MMA in CO₂ gebildete PMMA-Teilchen; diese Stabilisierung kann sogar in Wasser erhalten bleiben, was zu wässrigem Latex führt.^[36] Zwei Tenside wurden untersucht: ein Blockcopolymer aus PDMS ($M_w = 5500 \text{ g mol}^{-1}$) und Methacrylsäure ($M_w = 900 \text{ g mol}^{-1}$) sowie ein Pfropfcopolymer aus PDMS und Pyrrolidoncarbonsäure ($M_{w, \text{gesamt}} = 8500 \text{ g mol}^{-1}$). Bei Verwendung des Pfropfcopolymers erhielt man kleinere und einheitlichere PMMA-Teilchen (ca. 3 µm), die in disperser wässriger Pufferlösung allerdings rasch koagulierten. Die mit der Blockcopolymervariante hergestellten Polymerteilchen bildeten dagegen in wässrigen Pufferlösungen von pH 8 und 11 bis zu Konzentrationen von 10 Gew.-% einen elektrostatisch stabilisierten Latex.

Auch amphiphile Diblockcopolymere mit fluorierten oder Siloxan-haltigen Segmenten wurden bei der Dispersionspolymerisation von Styrol, Vinylacetat, Vinylacetat-co-ethylen und 2,6-Dimethylphenol (zu Poly(2,6-dimethylphenylenoxid)) verwendet.^[47, 48, 51] Eine sterische Stabilisierung wird hier dadurch erreicht, dass der CO₂-phobe Block am wachsenden Polymerteilchen verankert wird und der CO₂-phile Block in das Lösungsmittel hineinragt. Das Verhältnis Ankerblock zu

Stabilisatorblock kann bei diesem Stabilisortyp außerdem systematisch variiert werden. Damit ist es möglich, Durchmesser und Größenverteilung der Teilchen gezielt einzustellen.

3.2. Emulsionspolymerisation

Adamsky und Beckman entwickelten ein Verfahren zur Invers-Emulsionspolymerisation von Acrylamid in CO₂ mit einem an den Enden mit Amidgruppen versehenen Polyhexafluorpropylenoxid-Tensid.^[37, 38] Die Polymerisationen wurden bei einem CO₂-Druck von 345 bar und einer Temperatur von 60 °C in Gegenwart von Wasser – als Cosolvens für das Monomer – und mit AIBN als Initiator durchgeführt. Ähnlich wie bei üblichen Invers-Emulsionspolymerisationen nahm die CO₂-Lösung bei Zugabe des Tensids ein milchig-weißes Aussehen an. Messungen der Strukturviskosität des entstehenden Polymers ergaben darüber hinaus eine im Vergleich zu üblichen Emulsionspolyacrylamiden bemerkenswert hohe Molekülmasse. Ohne Tensid dagegen ähnelte die Lösung einer bei den einfachen Dispersionspolymerisationen auftretenden wässrigen Lösung in CO₂. Nach Abstellen des Rührers trat eine sofortige Phasentrennung ein, und große Mengen des ausgefällten Polymers konnten gesammelt werden.

4. Die Lösung von Umweltproblemen mit Hilfe von CO₂

4.1. Polycarbonatsynthese

Widerstandsfähigkeit und optische Klarheit machen Polycarbonate zu einer wichtigen, vielfach verwendeten Polymerklasse, z. B. für Compactdiscs (CDs) und Digitale Videodiscs (DVDs), bei militärischen Schutzschilden und kugelsicheren Scheiben. Bislang wurden hochmolekulare Polycarbonate auf zwei Arten hergestellt: mit einer Grenzflächenmethode, bei der Phosgen mit 2,2-Bis(*p*-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) in einem zweiphasigen Reaktionssystem aus Dichlormethan und alkalischem Wasser umgesetzt wird, und in einer Schmelzphasen-Umesterung aus Bisphenol und Diarylcarbonaten.^[52] Obwohl man bei der Grenzphasentechnik große Mengen umweltschädigender Lösungsmittel benötigt, wird diese Methode überwiegend angewendet. Der umweltfreundlichere Schmelzphasenprozess hat erhebliche Nachteile: Seine Verwendung ist wegen der hohen Viskositäten auf die Herstellung von Verbindungen mit niedriger Molekülmasse beschränkt; außerdem bilden sich als Folge der hohen Prozesstemperaturen Farbkörper, die die optischen Eigenschaften des Materials deutlich verschlechtern, was nachteilig für die Verwendung in Datenspeichern ist. Kürzlich wurden zwei neue Polycarbonat-Syntheserouten vorgestellt: die Schmelzphasen-Umesterung in Gegenwart von scCO₂ und die Festphasenpolymerisation (solid-state polymerization, SSP) mit scCO₂ als Kristallisationsmedium.

4.1.1. Schmelzphasensynthese

Burke et al. haben gezeigt, dass die Reaktionskondensate, die bei der stufenweisen Schmelzphasenpolymerisation entstehen, durch Quellen oder Weichmachen der Polymerschmelze effektiv entfernt werden können.^[53] Weichmacher reduzieren die Viskosität, erhöhen die Kettenbeweglichkeit, das freie Volumen sowie die Diffusionsfähigkeit der Molekülkondensate und steuern dadurch den Polymerisationsprozess hin zu höheren Umsätzen und höheren Molekülmassen. Allerdings sind konventionelle Weichmacher üblicherweise teuer, giftig und schwierig von den Endprodukten abzutrennen, was die Verwendungsmöglichkeiten erheblich einschränkt. Dagegen erwies sich das ungiftige scCO₂ als ausgezeichneter, einfach abtrennbarer Weichmacher.^[54, 55] Gross et al. haben in einem eleganten Ansatz die vorteilhaften Eigenschaften von CO₂ bei der Quellung und der Schmelzphasenpolymerisation von Bisphenol-A-Poly(carbonat) genutzt.^[56] In zwei Experimenten mit Polycarbonaten niedriger Molekülmasse konnte das Polymer zu mehr als 50 % seines ursprünglichen Volumens gequollen werden (Abbildung 7).

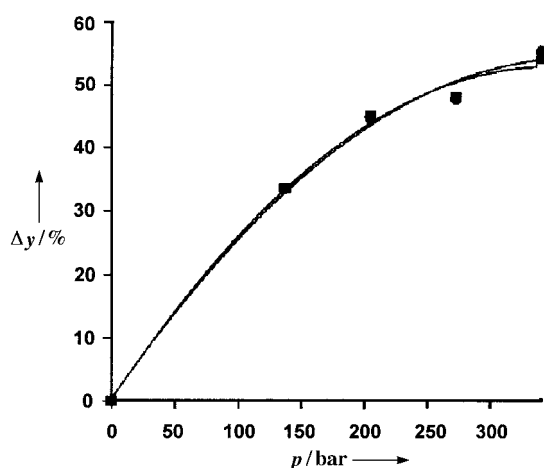


Abbildung 7. Quellen von Polycarbonaten ($M_n = 2500$ (■) und 5000 g mol^{-1} (●)) bei 235°C als Funktion des CO₂-Drucks.

CO₂ wurde bei Schmelzphasenreaktionen nicht nur als Quellmittel eingesetzt, sondern auch zum Erreichen höherer Umsätze, indem mit ihm das Begleitprodukt Phenol extrahiert wurde. Die Molekülmassen der Polymere, die im gequollenen Schmelzphasenpolymersystem in einem bestimmten Zeitraum entstehen, sind höher als die in Nicht-scCO₂-Systemen, was auf höhere Reaktionsgeschwindigkeiten hinweist. Dies war auch zu erwarten, da bei stufenweisen Schmelzphasenpolymerisationen oft die niedrige Diffusionsfähigkeit des Kondensats in viskosen Polymerschmelzen die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt.

4.1.2. Festphasenpolymerisation

Für die Anwendung der Schmelzphasenpolymerisation im industriellen Maßstab sind hohe Reaktionstemperaturen und aufwändige Vakuumtechniken erforderlich. Während die SSP für die großtechnische Synthese von stufenweise wachsenden Polymerisaten wie Polyethylenterephthalat die Methode der

Wahl ist, ist die SSP von Polycarbonat technisch nicht praktikabel. Bei der SSP muss zur Gewährleistung der Kettenbeweglichkeit die Reaktionstemperatur der vorkristallisierten Polymerpartikel oberhalb der Erweichungstemperatur T_g , aber – zur Vermeidung des Verklebens und der Koaleszenz von Partikeln – zugleich unterhalb der Fließtemperatur T_m liegen.

Die Kristallisation von Polycarbonaten wird üblicherweise durch organische Lösungsmittel und Keimbildner induziert, da die Polymere ohne Impfung nicht thermisch kristallisieren.^[57] Die Lösungsmittel, die die Kristallisation induzieren (z.B. Aceton und Dichlormethan), sind nicht nur umweltgefährdend, sondern zudem im großtechnischen Maßstab schwierig zu handhaben. Angeregt durch die Entdeckung von Beckman und Porter, dass dünne Polycarbonat-Filme in CO₂ bei höheren Temperaturen und Drücken kristallisieren,^[58] entwickelten Gross et al. ein Verfahren zur Kristallisation von Polycarbonatgranulat und -kügelchen niedriger Molekülmasse als Ausgangsmaterial für die SSP, bei dem auf organische Lösungsmittel verzichtet werden kann.^[59] Polycarbonate mit niedriger Molekülmasse wurden dazu scCO₂ ausgesetzt und wiesen anschließend – abhängig von den äußeren Bedingungen – Kristallinitäten von 19 bis 30 % auf. Beim Kontakt mit CO₂ verloren die Proben ihre Transparenz und wurden weiß und opak (Abbildung 8).

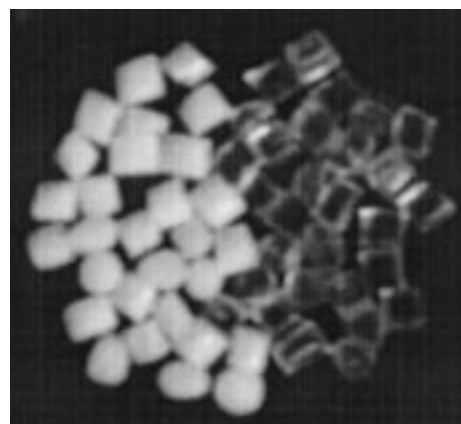


Abbildung 8. Kristallisation von Polycarbonatpellets mit Hilfe von scCO₂. Rechts: amorph, links: kristallin.

Die Ergebnisse der SSP-Versuche mit diesen vorkristallisierten Proben deuten darauf hin, dass je nach Reaktionsbedingungen die Molekülmasse des Endprodukts bis zum Siebenfachen gesteigert werden kann. Die Befunde demonstrieren eindrucksvoll die Effektivität von scCO₂ als Kristallbildner bei der SSP von Polycarbonaten.

4.2. Beschichtungen in CO₂

Perfluoropolyether sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ideale Materialien für Schutzüberzüge auf historischen Gebäuden und Denkmälern aus Stein.^[60, 61] Diese transparenten, farblosen Polymere sind wasserabweisend und verringern mindestens 30 Monate lang die Absorption

von Wasser durch das Gesteinsmaterial um 80 bis 90 %. Ihre Oberflächenenergie ist niedrig, und sie sind stabil gegen korrodierende Säuren, hohe Temperaturen, UV-Strahlung und Oxidationsmittel.^[62] Erste Erfahrungen mit Perfluoropolyethern beim Gesteinsschutz sind sehr ermutigend, allerdings sind Ozon abbauende FCKWs die einzigen bislang für diese Polymere gängigen Lösungsmittel. Hénon et al. zeigten kürzlich, dass bei der Anwendung von Gestein schützenden Polymermaterialien die CO₂-Technologie eine Reihe von Vorteilen gegenüber der bisherigen FCKW-Technologie bietet.^[63] Neben den bereits erläuterten Vorzügen und der Eigenschaft, Perfluoropolyether leicht zu lösen, ist vor allem der niedrige kritische Druck von CO₂ zu nennen, der das Aufsprühen von Polymerschichten auf Gesteinsoberflächen ermöglicht. Die Beschichtung kann mit dieser Methode schneller als durch Aufbürsten aufgetragen werden und ist außerdem homogener. Das Beschichtungsmaterial wird mit der RESS-Technik (RESS = rapid expansion of supercritical solution) zerstäubt; dabei wird eine verdünnte Lösung des Lacks in scCO₂ durch eine Düse expandiert. Das Polymer fällt aufgrund seiner bei gasartigen Lösungsmitteldichten geringeren Löslichkeit aus. Das Lösungsverhalten der Perfluoropolyether in CO₂ ist ein Schlüsselparameter bei der Auslegung von RESS-Prozessen.

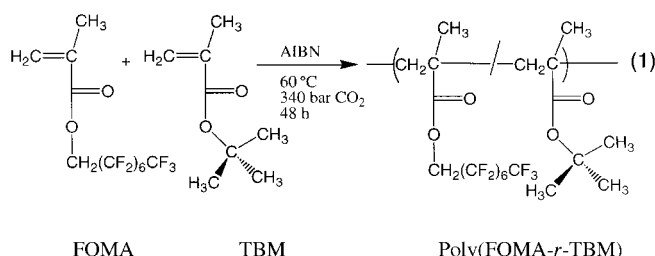
Wie Untersuchungen über Kristallisationsvorgänge und das Verhalten beim Aufsprühen mit einer Reihe perfluorierter Polymere zeigten, ist scCO₂ ein ausgezeichnetes Medium zum Auflösen und Versprühen fluorierter Polymere und eine gute Alternative zu den gegenwärtig verwendeten FCKWs.^[63, 64] (Für eine detaillierte Behandlung des RESS-Prozesses und dessen Anwendung beim Gesteinsschutz siehe Lit. [58–61, 65–68]).

4.3. Spin-Coating und Photolithographie

Die Halbleiterindustrie verzeichnete in den vergangenen 30 Jahren ein durchschnittliches jährliches Wachstum von 15 %. Ein so dauerhaftes Wachstum ist nur zu erreichen, wenn die Leistung der Mikrochips ständig erhöht und gleichzeitig die Produktionskosten gesenkt werden. Eine typische Halbleiterproduktionsanlage mit einer Kapazität von 5000 Wafern pro Tag erzeugt täglich 8000 Liter Lösungsmittelabfälle und 8000 Liter kontaminiertes Spülwasser. Kontaminierte organische und wässrige Lösungsmittel sind nicht nur umweltbelastend, sondern darüber hinaus teuer in der Wiederaufbereitung oder Entsorgung. Kohlendioxid bietet eine hervorragende Alternative, mit der umweltschädigende Abfallprodukte beim Spin-Coating und bei der Herstellung integrierter Schaltkreise vermieden werden können. Zu den Vorteilen von CO₂ zählen, dass es leicht abgetrennt, rückgewonnen und getrocknet werden kann, dass Belüftungseinrichtungen eingespart werden können und dass es dank seiner niedrigen Viskosität für das vollständige Benetzen der immer kleiner werdenden Bauteile und Zwischenräume hervorragend geeignet ist. Trotz all dieser Vorteile gilt es aber bei der Anwendung von CO₂ noch einige Probleme zu lösen. Die begrenzte Löslichkeit von Photoresist-Materialien für Leiterplatten erfordert die Entwicklung neuer, CO₂-kompatibler

Resiste, die auch in flüssigem CO₂ unter dem CO₂-Dampfdruck löslich sein müssen. Ferner werden Anlagen, in denen Hochdruck-Spin-Coating durchgeführt werden kann, benötigt. Einen Ansatz zur Problemlösung lieferten Hoggan et al. mit der Synthese eines geeigneten Resistmaterials und der Konstruktion einer Hochdruck-Spin-Coating-Apparatur.^[69]

Eine Reihe von statistischen Copolymeren aus FOMA und *tert*-Butylmethacrylat (TBM) sind hergestellt [Gl. (1)] und als Negativresiste für die Deep-UV-Lithographie verwendet



worden. In Gegenwart eines durch Bestrahlung aktivierbaren Säurebildners werden bei der Belichtung die säureempfindlichen Bindungen zu den *tert*-Butylgruppen gespalten, wodurch sich die Löslichkeit des Polymers in CO₂ erheblich verringert. Auf diese Weise funktioniert die Entwicklung von Leiterbildern für integrierte Schaltkreise. Mit der in Abbildung 9 gezeigten Flüssig-CO₂-Spin-Coating-Appara-

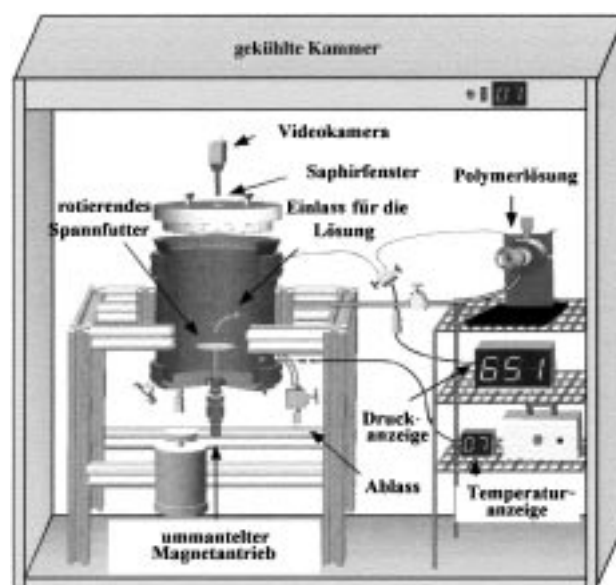


Abbildung 9. Flüssig-CO₂-Spin-Coating-Apparatur.

tur wurden diese Photoresistpolymere bei Temperaturen leicht unterhalb Raumtemperatur und erhöhten Drücken zu Filmen aufgetrocknet. Nach ersten Untersuchungen sind die aufgetrockneten Filme bei hoher Uniformität 1–10 µm dick. Die Experimente veranschaulichen eindrucksvoll, wie effektiv CO₂ in der Lithographie angewendet werden kann.

5. Hindernisse und Lösungsansätze

Obwohl die Nutzbarmachung von CO₂ in den letzten Jahren bedeutend vorangetrieben wurde, gibt es noch immer Nachteile, die den Einsatz von CO₂ in der Industrie einschränken. Hauptsächliche Hindernisse sind das Fehlen CO₂-kompatibler Reagentien und mangelnde Kenntnisse der physikochemischen Grundlagen. Neue Ansätze und Ideen werden für die Synthese CO₂-löslicher Materialien benötigt, mit dem Ziel, konventionelle Lösungsmittel und Wasser zu ersetzen, die Eigenschaften der gegenwärtig verfügbaren Materialien zu verbessern sowie Reaktions- und Trennschritte zu kombinieren. Grenzflächenerscheinungen in komprimierten Medien sind von entscheidender Bedeutung beim Lösen und Emulgieren von Stoffen in CO₂ – ein besseres Verständnis dieser Vorgänge ist daher unbedingt notwendig. Wenn wir mehr über die thermophysikalischen Eigenschaften von CO₂ wüssten, könnten wir auch Stofftransportphänomene sowie Phasengleichgewichte, Reaktionskinetiken und die Thermodynamik in Mehrkomponentensystemen besser verstehen. Weitere Aspekte, die sich negativ auf die Verwendung von CO₂ auswirken, sind hohe Kapitalkosten, fehlende Anreize für Umweltschutzmaßnahmen in der Industrie, mangelnde Kommunikation zwischen Industrie und Universitäten und ein Mangel an Forschern mit ausreichender Wissensbasis. Durch eine bessere Kooperation von Forschergruppen sollten viele dieser Hindernisse überwunden und einige der gegenwärtigen Probleme gelöst werden können. Eine zunehmende langfristige Unterstützung durch Industrie und Regierung wird dafür sorgen, dass Wissenschaftler und Ingenieure mit genügend Mitteln und Motivation ausgestattet werden, um die Forschung auf dem Gebiet der CO₂-Technologie fortzuführen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlendioxid als Lösungsmittel kann und wird im 21. Jahrhundert in vielen industriellen Bereichen eine große Rolle spielen. Denn es ist nicht nur ein umweltfreundliches Lösungsmittel, sondern durch seine Verwendung können auch viele der gegenwärtigen industriellen Prozesse verbessert werden. Jüngste Fortschritte auf den Gebieten Dispersionspolymerisation, Polycarbonatsynthese, Gesteinsschutz und Spin-Coating belegen die Nützlichkeit und das Potential der CO₂-Technologie. Bei zunehmender Zusammenarbeit, kreativer Forschung und stabilem Mittelfluss sind die Aussichten für eine breit angelegte Nutzung der CO₂-Technologie sehr gut.

Wir danken dem Kenan Center for the Utilization of Carbon Dioxide in Manufacturing und der National Science Foundation (NSF Science and Technology Center for Environmentally Responsible Solvents and Processes) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 25. Juni 2000 [A 390]
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Wald-Michelbach

- [1] M. McHugh, V. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction—Principles and Practice*, Butterworths, Boston, **1986**.
- [2] R. Steiner, *Chem. Eng.* **1993**, 100, 114.
- [3] S. Barer, K. Stern, *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, American Chemical Society, Washington, **1988**.
- [4] *CO₂ Dry Cleaning: Minimizing Environmental Impact*, Company Bulletin, MICELL Technologies, **2000**.
- [5] S. Moore, S. Samdani, G. Ondrey, G. Parkinson, *Chem. Eng.* **1994**, 101, 32.
- [6] D. Canelas, J. M. DeSimone, *Chem. Br.* **1998**, 38.
- [7] *Chem. Eng.* **1997**, 104, 66.
- [8] G. Parkinson, *Chem. Eng.* **1999**, 106, 17.
- [9] J. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5097.
- [10] W. Tuminello, G. Dee, M. McHugh, *Macromolecules* **1995**, 28, 1506.
- [11] J. M. DeSimone, Z. Guan, C. Eisbernd, *Science* **1992**, 257, 945.
- [12] F. Rindfleisch, T. DiNoia, M. McHugh, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15581.
- [13] M. O'Neill, Q. Fang, K. Johnston, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3067.
- [14] J. M. DeSimone, US-A 5496901, **1993**.
- [15] Z. Guan, J. Combes, C. Eisbernd, J. DeSimone, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1993**, 34, 446.
- [16] T. J. Romack, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 8429.
- [17] T. J. Romack, B. E. Kipp, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 1724.
- [18] S. A. Montzka, *Science* **1996**, 272, 1318.
- [19] T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 127.
- [20] T. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, 272, 866.
- [21] *High Pressure Chemical Engineering* (Hrsg.: D. Betts, J. B. McClain, J. M. DeSimone, C. Trepp), Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [22] D. Betts, T. Johnson, C. Anderson, J. M. DeSimone, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 760.
- [23] J. Xia, T. Johnson, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1999**, 32, 4802.
- [24] D. Chillura-Martino, R. Triolo, J. McClain, J. Combes, D. Betts, D. Canelas, J. M. DeSimone, E. Samulski, H. Cochran, J. Londono, G. Wignall, *J. Mol. Struct.* **1996**, 383, 3.
- [25] E. Buhler, A. V. Dobrynin, J. M. DeSimone, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1998**, 31, 7347.
- [26] J. Londono, R. Dharmapurikar, H. Cachran, G. Wignall, J. McClain, D. Betts, D. Canelas, J. DeSimone, E. Samulski, D. Chillura-Martino, R. Triolo, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 690.
- [27] J. B. McClain, D. E. Betts, D. A. Canelas, E. T. Samulski, J. M. DeSimone, J. D. Londono, H. D. Cochran, G. D. Wignall, D. Chillura-Martino, R. Triolo, *Science* **1996**, 274, 2049.
- [28] J. McClain, D. Londono, J. Combes, T. Romack, D. Canelas, D. Betts, G. Wignall, E. Samulski, J. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 917.
- [29] R. Triolo, J. Londono, G. Wignall, D. Betts, S. Wells, E. Samulski, J. DeSimone, *Langmuir* **2000**, 16, 416.
- [30] S. Zhou, B. Chu, *Macromolecules* **1998**, 31, 7746.
- [31] A. Dardin, J. McClain, J. M. DeSimone, C. S. Johnson, E. Samulski, *Macromolecules* **1997**, 30, 3593.
- [32] A. Dardin, J. M. DeSimone, E. Samulski, *Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1775.
- [33] X. Zhao, R. Watkins, S. Barton, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 773.
- [34] R. Mertsch, B. Wolf, *Macromolecules* **1994**, 27, 3289.
- [35] T. Hoeffling, D. Newman, R. Enick, E. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **1993**, 6, 165.
- [36] M. Yates, K. Lim, G. Li, J. Shim, S. Maniar, K. Johnston, S. Webber, *Macromolecules* **1999**, 32, 1018.
- [37] T. Hoeffling, D. Stofesky, M. Reid, E. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 6, 237.
- [38] A. Yazdi, C. Lepilleur, E. Singley, W. Lui, A. Adamsky, R. Enick, E. Beckman, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 117, 297.
- [39] A. Yazdi, E. Beckman, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 530.
- [40] T. Carson, S. Wells, J. M. DeSimone, *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, eingereicht.
- [41] T. Romack, E. Maury, J. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 912.
- [42] P. Odell, G. Hamer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 74, 404.
- [43] A. L. Cooper, J. M. DeSimone, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 74, 262.
- [44] K. E. Barrett, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, London, **1975**.

-
- [45] J. M. DeSimone, E. Maury, Y. Menciloglu, J. McClain, T. Romack, J. Combes, *Science* **1994**, 265, 356.
- [46] Y. Hsiao, E. Maury, J. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 8159.
- [47] D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1996**, 29, 2818.
- [48] K. Kapellen, C. Mistele, J. DeSimone, *Macromolecules* **1996**, 29, 495.
- [49] T. Carson, J. Lizotte, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **2000**, 33, 1917.
- [50] K. Shaffer, T. Jones, D. Canelas, J. DeSimone, *Macromolecules* **1996**, 29, 2704.
- [51] D. Canelas, D. Betts, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1998**, 31, 6794.
- [52] L. H. Tangle, F. R. Diaz, *Eur. Polym. J.* **1987**, 23, 109.
- [53] A. Burke, R. Givens, M. Jikei, J. M. DeSimone, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, 38, 387.
- [54] A. Garg, E. Gulari, C. Manke, *Macromolecules* **1994**, 27, 5643.
- [55] P. Condo, D. R. Paul, K. P. Johnston, *Macromolecules* **1994**, 27, 365.
- [56] S. Gross, R. Givens, M. Jikei, J. Royer, S. Khan, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1998**, 31, 9090.
- [57] J. P. Mercier, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1967**, 16, 2059.
- [58] E. Beckman, R. Porter, *J. Polym. Sci. Part B* **1987**, 25, 1511.
- [59] S. Gross, D. Flowers, G. Roberts, D. Kiserow, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1999**, 32, 3167.
- [60] A. Pasetti, G. Moggi, R. Ingoglia, U. Matteoli, *L'Edilizia* **1990**, 5, 329.
- [61] F. Piacenti, F. Ciampelli, A. Pasetti, I-A1135597, 4499146, **1981**.
- [62] L. Helmick, *Lubr. Eng.* **1994**, 50, 449.
- [63] F. Hénon, M. Camaiti, A. Burke, R. Carbonell, J. DeSimone, F. Paicenti, *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 15, 173.
- [64] F. E. Hénon, Dissertation, Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, Raleigh (USA), **1999**.
- [65] R. Carbonell, J. M. DeSimone, F. Henon, US-Patent, eingereicht im Oktober 1997.
- [66] D. Matson, J. Fulton, R. Petersen, R. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2298.
- [67] S. Mawson, K. Johnston, J. Combes, J. DeSimone, *Macromolecules* **1995**, 28, 3182.
- [68] S. Mohamed, P. Debenendetti, R. Prud'homme, *AIChE J.* **1989**, 35, 325.
- [69] E. Hoggan, J. M. DeSimone, R. G. Carbonell, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. Part 2*, 22. August 1999, 218.