

**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6585

**Überkritische Fluide zur Behandlung  
und Herstellung komplexer Werkstoffe  
und Oberflächenstrukturen**

**Abschlussbericht**

**zum wissenschaftlichen Verbundforschungsprojekt  
im Rahmen der "Zukunftsoffensive Junge Generation"  
des Landes Baden-Württemberg**

N. Dahmen, V. Plotter, F. Hierl\*, M. Roelse\*

Institut für Technische Chemie  
Institut für Materialforschung

\*Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Pfinztal

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2001

AZ.: 24-720.430-3-11/35 Land Baden Württemberg

durchgeführt von:



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie ITC-CPV

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung IMF III



**Fraunhofer** Gesellschaft

Fraunhofer Institut Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik Fh-IGB

Fraunhofer Institut Chemische Technologie Fh-ICT



**UNIVERSITÄT**  
**KARLSRUHE (TH)**

Universität Karlsruhe, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik ITTK

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffkunde IWK I

Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Technik ICT

unterstützt vom industriellen Begleitkreis:

OEL-HELD, Stuttgart

EMO Oberflächentechnik GmbH, Bretten-Gölshausen

FRIATEC AG FRIALIT DEGUSSIT, Mannheim

Robert BOSCH GmbH, Stuttgart

Progress-Werk Oberkirch AG, Oberkirch

## Projekträger

Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg

## Projektkoordinator

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie CPV,  
PF 3640, 76021 Karlsruhe

## Projektpartner

### Forschungseinrichtungen

Institut	Ansprechpartner	Adresse, Tel./Fax
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie ITC-CPV	Prof. Dr. E. Dinjus Dr. N. Dahmen	PF 3640, 76021 Karlsruhe (07247) 82-2401/2244 (07247) 82-2596/2244
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung III, IMF III	Prof. Dr. J. Haußelt Dr. R. Ruprecht Dr. V. Piotter	PF 3640, 76021 Karlsruhe (07247) 82-2756/2095 (07247) 82-2585/2095
Fraunhofer Institut Chemische Technologie Fh-ICT	Dr. T. Hirth F. Hierl M. Roelse	Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7 76327 Pfinztal (Berghausen) (0721) 4640-130/111 (0721) 4640-415/111
Fraunhofer Institut Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik Fh-IGB	Dr. U. Vohrer	Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart (0711) 970-4134/4200
Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, ITTK Universität Karlsruhe	Prof. Dr. K. Schaber Dr. M. Türk	Kaiserstr. 12 76128 Karlsruhe (0721) 608 2321/607102 (0721) 608 2330
Institut für Werkstoffkunde, IWK I Universität Karlsruhe	Prof. Dr. D. Löhe Dr.-Ing. V. Schulze	Kaiserstr. 12 76128 Karlsruhe (0721) 608 2345/691889 (0721) 608 2219/691889
Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe, ICT	Prof. Dr. H. Bockhorn Dr. A. Hornung	Kaiserstr. 12 76128 Karlsruhe (0721) 608 2120/4820 (0721) 608 4320

## Industrieller Begleitkreis

<b>Unternehmen</b>	<b>Ansprechpartner</b>	<b>Adresse, Tel./Fax.</b>
EMO Oberflächentechnik GmbH	P. Hösel	Gewerbestr. 38 75015 Bretten-Gölshausen (07252)9475-0 (07252)947-21
OEL-HELD	Dr. M. Storr	PF 131102, 70069 Stuttgart (0711)168-630/-6340
FRIATEC AG FRIALIT DEGUSSIT	H. Mayer	Steinzeugstraße 68229 Mannheim (0621) 486 1406/472776
Robert BOSCH GmbH	Dr. H. Schmidt	FV/PLO1 PF 300240, 70442 Stuttgart (0711) 811-8739/-8931
Progress-Werk Oberkirch AG	Frau K. Lau	Industriestr. 8 77704 Oberkirch (07802) 84-262/-285 (07802) 84-483

## Zusammenfassung

### Projektbericht "Überkritische Fluide zur Behandlung und Herstellung komplexer Werkstoffe und Oberflächenstrukturen"

Im Rahmen des wissenschaftlichen Verbundforschungsprojektes "Überkritische Fluide zur Behandlung und Herstellung komplexer Werkstoffe und Oberflächenstrukturen" sollten Grundlagen geschaffen werden, auf deren Basis zum einen die Möglichkeiten des Einsatzes von überkritischem Kohlendioxid in verschiedenen Bereichen der Technik erkundet werden sollten. Zum anderen sollten aber auch Methoden geschaffen werden, mit denen eine Datenbasis für die technische Realisierung von aussichtsreichen Verfahrensansätzen geschaffen werden kann. Die Anwendungsbeispiele Teilereinigung, Entbinderung und Imprägnierung bzw. Modifizierung von Polymeren, waren so gewählt, dass sie sowohl anwendungsnahe Perspektiven bieten, aber auch ein weiteres Anwendungspotenzial aufzeigen. Das Projekt wurde gefördert vom Land Baden-Württemberg im Rahmen der Zukunftsoffensive.

Damit CO<sub>2</sub> eine echte Alternative zu den brennbaren und chlorierten Kohlenwasserstoffreinigern darzustellen, muss das Anwendungsspektrum von CO<sub>2</sub> auf die Reinigung von Partikelschmutz und anderen schwer- bzw. unlöslichen Verunreinigungen erweitert werden. Im Rahmen des Teilprojektes "Teilereinigung" konnte gezeigt werden, dass hierzu erfolgversprechende Ansätze existieren. Bereits durch eine Bewegung des Reinigungsguts oder durch Erhöhung der hydrodynamischen Kräfte konnte eine deutliche Verbesserung des Reinigungseffektes beobachtet werden. Im Hinblick auf die Suche und Entwicklung chemischer Reinigungsverstärker wurde festgestellt, dass eine Reihe von kommerziell erhältlichen Tensiden eine für den technischen Einsatz genügend hohe Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid aufweist. Die Messung der Grenzflächenspannung als Maß für die Wirkung des Tensids zeigte eine drastische Erniedrigung auf Werte, bei denen die gewünschte Bildung von Mikroemulsionen möglich wird. Weiterhin wurde die Auflösungsgeschwindigkeit von Öltröpfen in CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht, um in dieser Hinsicht optimale Verfahrensbedingungen zu finden. Die Beurteilung der erzielten Reinheit spielt für die Verfahrensentwicklung und die Prozeßkontrolle eine besondere Rolle. Im Rahmen dieses Projektes konnte die prinzipielle Machbarkeit der Analyse von Verunreinigungen auf Metalloberflächen nicht nur über aufwändige spektroskopische Verfahren, sondern auch durch einfache, miniatur- und automatisierbare Verfahren gezeigt werden.

Im Rahmen des Teilprojektes Entbinderung sollte die grundsätzliche Eignung überkritischer Fluide zur Entbinderung von Grünkörpern, die durch Pulverspritzgießen hergestellt werden, untersucht werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Einsatzfähigkeit der Formmassen für die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile gelegt. Neben der grundsätzlichen Eignung für das (Mikro-)Pulverspritzgießen wurden auch Fragen bzgl. wirtschaftlicher Faktoren (z.B. Zykluszeit) und umfangreiche materialkundliche Untersuchungen angegangen. Es kamen drei verschiedene Gruppen von Formmassen zum Einsatz: Formmassen auf Basis niedermolekularer organischer Verbindungen, Compounds aus Wachsen und höhermolekularen Polymeren und Compounds aus Wachsen mit technischen Thermoplasten. Als Pulverkomponente wurde in allen Fällen Aluminiumoxid eingesetzt. Die Versuchsreihen selbst bestanden aus dem Durchlaufen der einzelnen Prozessschritte mit den jeweiligen Feedstockansätzen. Zunächst wurden die Formmassen durch Mischen hergestellt und dann im Form von Probekörpern spritzgegossen. Die so entstandenen Grünlinge wurden materialkundlich untersucht und charakterisiert. Sofern geeignet, wurden anschließend einige Proben mit CO<sub>2</sub> entbindert, die extrahierten Pre-Braunlinge wiederum untersucht, und anschließend

die Probekörper gesintert. Als Fazit ergab sich, dass Bindersysteme mit hohem niedermolekularem Anteil nach der Entbinderung mit CO<sub>2</sub> wegen des reduzierten Zusammenhalts der Pulverpartikel häufig zu Schäden neigten, jedoch problemlos gesintert werden konnten. Da der höhermolekulare Anteil nicht wesentlich durch CO<sub>2</sub> extrahiert wurde, bieten sich hier zweistufige Entbinderungsprozesse an. Für den zweiten Bindertyp, kombiniert mit konventioneller thermischer Entbinderung, ergaben sich in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung keine Vorteile gegenüber der katalytischen Entbinderung. Der dritte Bindertyp enthält Polymere, die bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in die Monomere zerfallen. Hier wäre ein günstigerer thermischer Entbinderungsschritt möglich, der zusätzlich eine Wiederverwendung der Monomere ermöglichen würde und zu einem wirtschaftlich attraktiven Prozess führen könnte.

Im Teilprojekt "Imprägnierung" wurden sowohl Grundlagen als auch beispielbezogene Anwendungsversuche zur Modifizierung von Polymeren unter Einwirkung von überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Dazu wurden Polymerfilme von handelsüblichen Polymeren zunächst mit einer Lösung von Vinylmonomeren und einem radikalischen Initiator in überkritischem Kohlendioxid imprägniert. Nach der Imprägnierung folgte ein Austausch der Imprägnierlösung durch reines CO<sub>2</sub> und mittels Temperaturerhöhung wurde dann eine radikalische Polymerisation in den imprägnierten Polymerfilmen eingeleitet. Als Ergebnis erhielt man neuartige Polymermischungen oder Polymerblends mit Mischungsgradienten, ohne die Ausgangssubstrate dabei thermisch zu belasten. Kohlendioxid wirkt bei diesem Verfahren als niedermolekularer Weichmacher und Transportmittel für die Monomere. Für diese Arbeiten mußten die Grundlagen zur Bestimmung der Absorption und Desorption des CO<sub>2</sub> in den Polymeren, zur Messung und Berechnung der Löslichkeit relevanter Monomere in CO<sub>2</sub> und zur Bestimmung optimaler Parameter sowie zur materialkundlichen Charakterisierung für dieses neuartige Verfahren geschaffen werden.

## Summary

### Project Report "Supercritical fluids for the treatment and production of complex materials and surface textures"

Within the joint research project "Supercritical fluids for the treatment and production of complex materials and surface textures", the potential of carbon dioxide as a supercritical fluid should be explored at the example of different applications. Therefore methods should be created, with which a database for the technical implementation can be provided for promising future process developments. The examples parts cleaning, debinding and modification of polymers by impregnation were selected in such a way that they offer close-to-application perspectives, but also point out the potential for further applications. The project had been supported financially by the federal state Baden-Württemberg.

To make CO<sub>2</sub> to be a genuine alternative to the conventional inflammable and chlorinated hydrocarbon cleaners, the range of applicability by CO<sub>2</sub> must be extended in view to the cleaning of particle dirt and other insoluble contaminants. In the context of the subproject "Parts Cleaning" it was shown that here promising beginnings exist. Already by moving the parts in a rotating drum or by increase of the hydrodynamic forces a clear improvement of the cleaning effect could be observed. In view to the application of surfactants it was found that a variety of commercially available surfactants show a sufficiently high solubility in supercritical CO<sub>2</sub>. The determination of the interfacial tension as a measure for the effect of a surfactant showed a drastic decrease to values, at which the desired formation of microemulsions becomes possible. Furthermore the dissolution rate of oil droplets in CO<sub>2</sub> as a function of pressure and temperature was examined, in order to find optimal process conditions. The evaluation of the achievable purity of the parts plays an important role for the process development. In the project the feasibility of an analysis could be shown not only by expensive spectroscopic methods, but also by more simple, miniaturised and automated methods.

Within the subproject "Debinding" the suitability of supercritical CO<sub>2</sub> for the debinding of green bodies should be examined, which were manufactured by powder injection moulding. Special attention was addressed to binder materials for the production of micro-structured components. Apart from the general suitability for (micro-)powder injection moulding also economic factors (e.g. cycle time) were discussed, and intensive material investigations were performed. Three groups of binders were used: materials based on low-molecular organic compounds (waxes), compounds of waxes with high-molecular polymers and compounds of waxes with technical thermoplastics. As the powder component in all cases alumina was used. The test series themselves consisted of the usual process steps of injection moulding. First the binder materials were manufactured by mixing and then moulded in form of test specimens. The green bodies developed in such a way were examined and characterised by material tests. If suitable, some samples were treated with CO<sub>2</sub> afterwards for debinding, the resulting brown bodies tested again, and subsequently the test specimens were sintered. As a general result it was observed that binders with a high low-molecular content leads to defective test specimens after debinding with CO<sub>2</sub> because of the reduced cohesion of the powder particles, but however this specimens could be sintered without problems. Since the high-molecular polymers were not extracted by CO<sub>2</sub>, two-stage debinding processes have to be applied. For the second type of binder, a combination with a conventional thermal debinding step showed no advantages compared with the conventional catalytic process. The third type of binder contained polymers, which already disintegrate at comparatively low temperatures into the monomers. Here a more favourable thermal debinding step is possible,

which would additionally enable a re-use of the monomers and leads to an economically attractive process.

In the subproject "Impregnation" both fundamentals and exemplary application attempts were performed for the modification of polymers utilising supercritical CO<sub>2</sub>. Polymer films first were impregnated with a solution of monomers and a radical initiator in supercritical CO<sub>2</sub>. Afterwards the impregnation solution was exchanged by pure CO<sub>2</sub> and at increased temperature a radical polymerisation in the impregnated polymer films was then initiated. As a result new polymer mixtures or polymer blends with mixture gradients were obtained. CO<sub>2</sub> in this procedure acts as a low-molecular softener and a transport medium for the monomers at the same time. Fundamentals had to be created for the determination of the absorption and desorption kinetics of the CO<sub>2</sub> in the polymer, for the measurement and calculation of the solubility of relevant monomers in CO<sub>2</sub>, for the determination of optimal process parameters and for the characterisation of these new materials.

# Inhalt

1 Grundlagen	1
1.1 Eigenschaften überkritischer Fluide	1
1.2 Neue Anwendungen überkritischer Fluide	3
2 Teilereinigung	4
2.1 Einleitung	4
2.2 Ziele des Teilprojekts "Teilereinigung"	4
2.3 Durchführung der Arbeiten und Ergebnisse	6
2.3.1 Verbesserung des Reinigungseffektes durch mechanische Bewegung	6
2.3.2 Untersuchungen zum Einfluß gezielter Oberflächenverunreinigungen	7
2.3.3 Untersuchungen CO <sub>2</sub> -löslicher Tenside	8
2.3.3.1 CO <sub>2</sub> -Tenside	8
2.3.3.2 Löslichkeitsuntersuchungen	9
2.3.3.3 Grenzflächenuntersuchungen	12
2.3.4. Stoffübergang von Squalan in CO <sub>2</sub>	17
2.3.5 Nachweis des Reinigungserfolges über Leitfähigkeitsmessung und spektroskopische Verfahren	20
2.3.5.1 Leitfähigkeitsmessung	20
2.3.5.2 Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)	23
2.3.5.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	26
2.3.5.4 Vereinfachtes optisches Detektionsprinzip	29
2.4 Zusammenfassung	30
2.5 Ausblick	32
2.6 Literatur	33
3 Entbinderung	34
3.1 Einleitung	34
3.2 Stand der Technik	34
3.3 Ziele des Teilprojekts "Entbinderung"	35
3.4 Projektdurchführung	35
3.4.1 Versuche mit Wachs-Bindersystemen	35
3.4.2 Versuche mit Wachs/PE-Bindersystemen	39
3.4.2.1 Zielsetzung	39
3.4.2.2 Verarbeitungsversuche	39
3.4.2.3 Untersuchung der Proben	41
3.4.2.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	53

3.4.3 Versuche mit PA- bzw. PS-basierten Bindersystemen	53
3.4.3.1 Formmassenherstellung	53
3.4.3.2 Spritzgießversuche	54
3.4.3.3 Entbinderungsversuche	55
3.4.3.4 Untersuchung des thermischen Entbinderungsverhalten	56
3.4.4 Löslichkeitsmessungen von Bindersystemen	60
3.5 Zusammenfassung	63
3.6 Ausblick	63
3.7 Literatur	64
4 Imprägnierung	65
4.1 Einleitung	65
4.2 Ziele	67
4.3 Versuchsdurchführung	69
4.3.1 Durchführung der Sorptionsversuche	70
4.3.2 Durchführung der Modifizierungsversuche	71
4.3.3 Messung der Diffusionskoeffizienten	73
4.4 Ergebnisse	76
4.4.1 Phasendiagramme der Monomere in CO <sub>2</sub>	76
4.4.2 Morphologie der Polymere nach CO <sub>2</sub> -Sorption	78
4.4.3 Sorptionsisothermen der Polymere	80
4.4.4 Desorption von CO <sub>2</sub> aus den Polymeren	81
4.4.5 Vergleich der Sorptions- und der Desorptionskinetik	83
4.5 Ergebnisse der Modifizierungsversuche	83
4.5.1 Massenzunahme und Morphologie	83
4.5.2 Untersuchung am Modellsystem PVC-PMAS	86
4.5.3 Charakterisierung der PVC-PMAS-Blends	87
4.6 Hochdruck-Diffusionsmessungen	91
4.7 Zusammenfassung	94
4.8 Ausblick	96
4.9 Literatur	97
5 Ausblick zum Gesamtprojekt	98
6 Publikationen aus dem Projekt	99
7 Danksagung	100

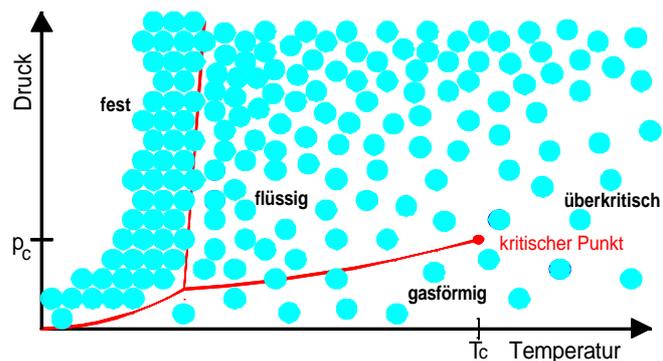
# 1 Grundlagen

## 1.1 Eigenschaften überkritischer Fluide

Ein reiner Stoff befindet sich im überkritischen Zustand, wenn Drücke und Temperaturen herrschen, die oberhalb des für jede Substanz charakteristischen kritischen Punktes liegen. Unter diesen Bedingungen wird auch von einem überkritischen Fluid (supercritical fluid) gesprochen. Abb. 1.1 zeigt schematisch das Druck-Temperatur-Diagramm von Kohlendioxid, dem bisher am häufigsten in technischen Prozessen eingesetzten Fluid. Der kritische Punkt, der durch den kritischen Druck  $p_c$ , die kritische Temperatur  $T_c$  und die kritische Dichte  $\rho_c$  definiert ist, markiert das Ende der Dampfdruckkurve, in deren Zustandsbereich Flüssigkeit und Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes gelingt es weder durch Temperatur- noch Druckabsenkung eine Phasentrennung in das Zweiphasengebiet gas-flüssig zu erreichen. In diesem homogenen Bereich ergibt sich eine für viele Prozesse interessante Kombination physikalisch-chemischen Eigenschaften sowohl des gasförmigen als auch des flüssigen Zustandes. Wesentlich ist die Erreichbarkeit hoher, mit konventionellen Lösungsmitteln vergleichbarer Dichten. Durch sie ergibt sich ein beträchtliches Lösevermögen für viele organische Substanzen. Ebenso können einige für Stofftrennungen wichtige molekulare Transporteigenschaften wie die Viskosität oder die Diffusion durch Druck- und Temperatur beeinflusst werden. Deren Werte nehmen in der Größenordnung einen Platz zwischen Gasen und Flüssigkeiten ein und besitzen deshalb bessere Stofftransporteigenschaften als in Flüssigkeiten. Deshalb und wegen des guten Lösevermögens aufgrund flüssigkeitsähnlicher Dichten eignen sich überkritische Fluide als Extraktionsmittel. In Tabelle 1.1 sind einige wesentliche Eigenschaften, wie Dichte, Viskosität, und Diffusion von Gas, Flüssigkeit und überkritischem Fluid gegenübergestellt. Überkritisches  $\text{CO}_2$  nimmt bei Drücken oberhalb von 100 bar Dichten an, die denen der konventionellen Lösemittel (z.B. Hexan:  $0,66 \text{ g/cm}^3$ , Toluol:  $0,87 \text{ g/cm}^3$ ) entsprechen, während die Viskosität um bis zu einer Größenordnung unter den Werte der konventionellen Lösemittel liegt (bei 100 bar,  $40^\circ\text{C}$ ; Wasser:  $653 \mu\text{Pa s}$ , Hexan:  $271 \mu\text{Pa s}$ ).

Zustand	Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	$D_{12} \cdot 10^9$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Viskosität [μPa s]
gasförmig	0,001	1000	10
flüssig	1	1	1000
überkritisch	0,2-0,9	10-100	10-50

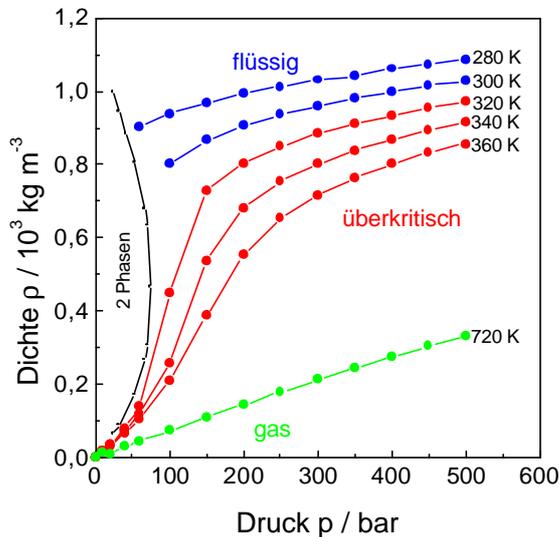
**Tabelle 1.1:** Vergleich von Gas, Flüssigkeit und überkritischem Fluid



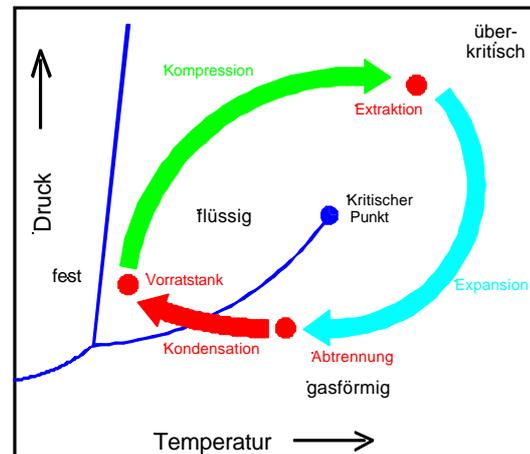
**Abb 1.1:** Schematisches Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  ( $p_c=31^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 74 \text{ bar}$ )

Darüber hinaus kann diese Lösekraft über Variation von Druck und Temperatur kontinuierlich verändert werden. Dadurch werden integrierte Trennprozesse ermöglicht, bei denen im ersten Schritt im hoch verdichteten Zustand des  $\text{CO}_2$  Stoffe gelöst werden können, um dann in einem zweiten Schritt in einen Zustandsbereich überführt werden, in dem die zuvor gelösten Stoffe wieder abgeschieden werden. Das  $\text{CO}_2$  kann dann im Kreislauf zurückgeführt werden und steht dem Prozess wieder zur Verfügung. Vorteilhaft für technische Anwendungen ist die einfache Abtrennung der Produkte vom Lösungsmittel. Nach Entspannung des komprimierten

Fluids auf normale Druck- und Temperaturverhältnisse entweicht dieses als leicht flüchtiges Gas vollständig aus dem Extrakt, der dadurch in konzentrierter Form einer weiteren Behandlung zugänglich wird. Abb. 1.2 zeigt, wie sich die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit dem Druck ändert. Die größten Änderungen werden bei Temperaturen von 30 bis 100°C und Drücken in der Nähe des kritischen Druckes oberhalb von 74 bar erhalten.



**Abb.1.2:** Abhängigkeit der Dichte von CO<sub>2</sub> von Druck und Temperatur



**Abb.1.3:** Verfahrensprinzip der überkritischen Extraktion

Derartige Trennverfahren werden als überkritische Extraktion oder Gasextraktion schon seit über 25 Jahren in der Naturstoffindustrie eingesetzt, um organische Inhaltsstoffe aus Naturprodukten abzutrennen. Die bekanntesten Beispiele sind die Entkoffeinierung von Kaffee und Tee, die Gewinnung von Hopfenextrakten sowie von Geschmacks- und Duftstoffen aus Kräutern und Gewürzen. Wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist hierbei, dass lösungsmittelfreie Extrakte erhalten werden, die den Anforderungen der Lebensmittelindustrie entsprechen. Das schematische Verfahrensprinzip ist in Abb. 1.3 gezeigt.

Kohlendioxid zeichnet sich neben den moderaten kritischen Bedingungen von etwa 31°C und 73 bar durch seine leichte und hohe Verfügbarkeit und die einfache technische Handhabung aufgrund der Nichtbrennbarkeit und Ungiftigkeit (MAK Wert: 5000 ppm, Zum Vergleich: Tri- und Perchlorethylen: 50 ppm) aus. CO<sub>2</sub> kann sowohl direkt als handelsübliches Flüssiggas im flüssigen Zustand als auch im stärker komprimiertem Zustand eingesetzt werden.

Der Einsatz von CO<sub>2</sub> zur lösungsmittelfreien Extraktion ist in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie schon seit vielen Jahren eine etablierte Technik. Aufgrund dieser langjährigen positiven Erfahrungen ist der Umgang mit überkritischem CO<sub>2</sub> heute Stand der Technik und der kommerzielle Markt für chemische Apparate verfügt über eine entsprechende Technologie mit entsprechenden Hochdruck-Armaturen, -pumpen und -behälter mit Nutzvolumina von wenigen Litern bis zu mehreren Kubikmetern.

## 1.2 Neue Anwendungen überkritischer Fluide

Bei der Extraktion von Naturstoffen werden sowohl die Fähigkeit zum Lösen von Stoffen, z.B. Koffein, als auch die gasähnlichen Transporteigenschaften z.B. beim Eindringen in die porösen Strukturen von Naturprodukten vorteilhaft ausgenutzt. Die Wertschöpfung liegt dabei in der Gewinnung oder Behandlung der hochwertigen Naturstoffe. Derzeit sind viele neue Anwendungen in der Entwicklung, bei denen ebenfalls die besonderen Eigenschaften des überkritischen Zustands ausgenutzt werden. Beispiele sind:

- Extraktion (Bodendekontamination, Entbinderung....)
- Waschen (Recycling von Schleifschlämmen, Textil- und Teilereinigung, Entfettung.. )
- Färben (Textilien, Kunststoffe...)
- Beschichtung (lösemittelfreie Lacke...)
- Mikronisierung (Partikel für Beschichtungen, Pharmazeutika, Kosmetika, Polymere, Keramiken, Nahrungsmittel....)
- Imprägnierung (Funktionalisierung und Modifizierung von Oberflächen...)
- Reaktionsmedium (Oxidation, Hydroformylierung, Enzymreaktionen,.....)

Die Motivation für die Entwicklung der verschiedenen Prozesse ist unterschiedlich. Bei der Extraktion, den Waschprozessen und Beschichtungen steht der Ersatz bedenklicher, konventioneller Lösungsmittel im Vordergrund, beim Färben die Verringerung der bisher üblichen Abwassermengen. Durch die Mikronisierung und Imprägnierung wird durch die Veränderung der Morphologie von Stoffen und Oberflächen die Entwicklung neuer Produkte und Werkstoffe ermöglicht. Hier liegt ein besonders hohes Potenzial zur Herstellung neuer funktionalisierter Produkte, die auf anderem Wege nicht herstellbar sind.

Die Evaluierung dieses Potenzials für aussichtsreiche neue Entwicklungen ist letztendlich Ziel des in diesem Bericht beschriebenen Verbundprojektes auf der Basis von grundlegenden Untersuchungen zu ausgewählten Beispielen. In der deutschen und internationalen Forschung werden durch eine Vielzahl von Einzelarbeiten die verschiedenen Entwicklungen bearbeitet. Insbesondere in Deutschland wurden Arbeiten vor allem zur Teilereinigung, Imprägnierung und Entbinderung praktisch nicht oder nur sporadisch durchgeführt.

Die Teilereinigung (Kapitel 2) ist ein Waschverfahren, bei dem Verunreinigungen verschiedenster Art von Metalloberflächen, aber auch anderen Materialien (Kunststoffe, Leiterplatten, Wafer) entfernt werden müssen. Die Entbinderung hat die Aufgabe, den Binder bei der Herstellung von Pulverspritzgussteilen vor dem Sinterprozess zu entfernen und ist ein Extraktionsprozess (Kapitel 3). Umgekehrt ist die Aufgabe bei der Imprägnierung, Stoffe in einen Festkörper hineinzutragen und zielgerichtet chemische und morphologische Veränderungen hervorzurufen (Kapitel 4).

Durch die systematische Bearbeitung dieser Themen im Rahmen eines Verbundforschungsprojektes sollte dieser Rückstand wettgemacht und ein Vorsprung ermöglicht werden, durch den die Aussicht auf erfolgreiche Verfahrensentwicklungen besteht.

## 2 Teilereinigung

### 2.1 Einleitung

Die Teilereinigung ist ein Prozessschritt in der Metallbe- und -verarbeitung, bei dem metallische Kleinteile nach ihrer Fertigung und vor einer Weiterverarbeitung von anhaftenden Kühlschmierstoffen und Schmutzresten anderer Art befreit werden. Entsprechend der Vielfalt verschiedener Bearbeitungsverfahren wie Drehen, Schleifen, Polieren, Tiefziehen oder Stanzen variiert auch Menge, Art und Zusammensetzung der Verunreinigungen. Dies sind neben Feststoffen wie Spänen und Abrieb vor allem Bearbeitungshilfsmittel wie Fette und Kühlschmierstoffe (KSS). Der Verwendungszweck und die nachfolgenden Bearbeitungsschritte bestimmen die Reinheitsanforderung an die Teile bzw. den Reinigungsprozess. Stand der Technik sind derzeit [1]:

- Chlorkohlenwasserstoff-(CKW)-Waschverfahren: Hierbei werden die Teile mit nicht-brennbaren Chlorkohlenwasserstoffen gereinigt. Die abgelösten Verunreinigungen werden anschließend durch Destillation vom Lösungsmittel abgetrennt, das wieder in das Reinigungsbad zurückgebracht werden kann. Probleme: MAK- und 2. BImSchV-Einhaltung, Sekundärabfall
- Kohlenwasserstoff-(KW)-Waschverfahren: Hierbei werden als Reinigungsmittel nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe und deren Gemische eingesetzt. Die Fettlöslichkeit ist ähnlich den CKW. Problem: Ex-Schutz, Sekundärabfall
- Wässrige Reinigungsmittel: Hier werden wässrige Lösungen mit einer teilweise sehr komplexen Rezeptur verwendet, die hinsichtlich der Zusammensetzung für das jeweilige Reinigungsproblem eingestellt werden kann. Unterschieden werden je nach verwendeten Chemikalien alkalische, neutrale oder saure Reiniger. Problem: Sekundärabfall, WhG-Einhaltung

Diese Verfahren decken derzeit etwa 90% aller Reinigungsfälle ab.

### 2.2 Ziele des Teilprojekts "Teilereinigung"

Das übergeordnete Ziel dieses Teilprojekts ist der Ersatz konventioneller Reinigungsmedien durch komprimiertes Kohlendioxid, mit den Vorteilen:

- der Verwendung eines nicht toxischen (MAK-Wert 9000 ppm), nicht brennbaren, und leicht verfügbaren Lösungsmittels, d.h. kein Emissions- und Explosionsschutz
- keine Sekundärabfälle, die aufwendig gereinigt oder entsorgt werden müssen, d.h. Vermeidung problematischer Stoffe
- der vollständigen Abtrennung des abgetragenen Öls, d.h. einfache Regeneration des CO<sub>2</sub>
- einfache Abtrennung des CO<sub>2</sub> den gereinigten Teilen durch einfaches Überführen des CO<sub>2</sub> in den Gaszustand, d.h. Trocknung entfällt; die beiden letzten Punkte bedeuten eine Prozeßvereinfachung.

Im Rahmen des wissenschaftlichen Verbundforschungsprojektes sollte eine wissenschaftlich/technische Basis geschaffen werden, um eine weitere erfolgreiche Verfahrensentwicklung zur industriellen Teilereinigung durchführen zu können. Die grundsätzliche Eignung dieses Mediums für die Reinigung war aus Vorarbeiten der Projektpartner und aus der Literatur bekannt. In Zusammenarbeit mit dem industriellen Begleitkreis wurde eine Matrix der für ein Reinigungsverfahren relevanten Parameter aufgestellt. Parameter wie Verschmutzungsmenge und andere Produktionsdaten sind für eine spätere apparatetechnische Verfahrensentwicklung relevant, sollten hier aber nicht berücksichtigt werden.

**Tabelle 2.1:** Festlegung der Randbedingungen für die Teilereinigung

Substratmaterialien	A		Verschmutzungsarten	A		Herstellungsprozess	A		Teilegeometrie	A	
	B			B			B			B	
Edelmetalle	+		Salze	-		Zerspanen	+	x	plane Flächen	+	
Edelstahl	+		Staub/Sand	+		Bohren		x	Sacklöcher	+	x
Baustahl	+		Fingerabdrücke	+		Drehen		x	Bohrungen	+	x
Buntmetalle	+		Späne <sup>1)</sup>	+	x	Schleifen		x	schöpfende Teile	+	x
Hartmetalle	+		Partikel <sup>1)</sup>	±	x	Läppen		x	Gewinde	+	x
Grauguss	+		Schleifmittel	±		Zerteilen	+	o	Hinterschneidung	+	x
Stahlguss	+		Poliermittel	±		Schneiden		o	Hohlkörper	+	x
Aluminium	+	o	Kühlemulsionen	+	x	Stanzen		o			
Nickel	+		Ziehöl	+	x	Umformen	±	x			
Zinn	+		Fette <sup>2)</sup>	+		Ziehen		o			
Zink	+		Harze <sup>2)</sup>	+		Walzen		o			
Kunststoffe	-		Flussmittel			Recken		o			
Keramik	+		Farbpigmente	-		Stauchen		o			
Glas	+		Wachse <sup>2)</sup>	+		Tiefziehen		x			
Teflon	-		Silikone <sup>2)</sup>	+	x	Strahlen	±				
Sintermetall	+	x	Klebstoffe <sup>3)</sup>	+							
16MnCA5	+	x	Pech/Teer	-							
AlMgSi1	+	x	Rost	-							
verzinkt	+	x	Farbe	-							
chromatiert	+	x	FeOH-Schlamm	-	o						
Feinkornbaust.	+	o	H <sub>2</sub> O-Gehalt	+							
Hartmetall TiC	+	o									

**A** für Reinigung mit CO<sub>2</sub> geeignet (+), nicht geeignet (-), mit unterstützenden Maßnahmen (±); **B** industrielle Anforderung sehr wichtig (x), wichtig (o)

1) fallen gegebenenfalls trocken herunter, 2) abhängig vom Molekulargewicht 3) abhängig von chem. Zusammensetzung

Aus Tabelle 2.1 wird deutlich, dass sowohl das Material des Substrats als auch dessen Geometrie keine grundsätzliche Einschränkung des Verfahrens bedeuten. Der Herstellungsprozess spielt insofern eine Rolle, als die dafür eingesetzten Bearbeitungsmittel und andere Stoffe sehr unterschiedlich sein können. In der Spalte der Verschmutzungsarten zeigt sich, dass das Lösevermögen von CO<sub>2</sub> vor allem für rein organische Stoffe von Vorteil ist. Um weitere typische Verschmutzungsarten abzureinigen zu können, sind unterstützende Maßnahmen notwendig, wie diese auch in der konventionellen Reinigungstechnik standardmäßig eingesetzt werden. Besonders polare Verunreinigungen zeigen eine starke Bindung an die Metalloberfläche, die nur durch zusätzlichen Energieeinsatz aufzuheben sind. In Reinigungsbädern übliche Verfahren des Energieeintrags sind mechanischer Art (Badumwälzung, Spritzen, Ultraschall u.a.), Erhöhung der Badtemperatur, und chemischer Art (Lösemittel, Dampffentfettung, Tensidreiniger). Erfahrungen für den CO<sub>2</sub>-Bereich liegen bisher kaum vor und sollten im Rahmen des Projektes bearbeitet werden. Die Eigenschaften des komprimierten CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel können massgeblich über eine Änderung von Druck und Temperatur variiert werden. So nimmt etwa die Löslichkeit von Ölen in CO<sub>2</sub> mit steigender Dichte zu [9]. Ob damit auch eine schnellere Reinigung erreicht wird, hängt vom Stoffübergang ab. Dies sollte anhand der Auflösung von Squalan als Modellöl überprüft werden.

Folgende Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes durchgeführt:

- Verbesserung des Reinigungseffektes durch mechanischer Bewegung der Teile in einer rotierenden Waschtrommel im halbertechnischen Maßstab und durch Zugabe spezieller, in CO<sub>2</sub> wirksamer Tenside. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Reinigungsversuche mit Originalproben aus der industriellen Fertigung, und mit eigens angefertigten Prüfkörpern in kleinen Laborapparaturen und in einer größeren Hochdruck-Reinigungstrommel durchgeführt (ITC-CPV). Kommerziell erhältliche Tensiden wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeit (Fh-ICT) und ihres Grenzflächenverhaltens (ITC-CPV) in komprimiertem CO<sub>2</sub> untersucht.
- Bestimmung des Stoffübergangs von Squalan in CO<sub>2</sub> als Modell für die Auflösung von Ölen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (ICT, ITC-CPV)
- Entwicklung eines geeigneten Analysesystems zur möglichst einfachen, aber ausreichend genauen Bestimmung der Restverunreinigung auf Oberflächen. Neben empfindlichen und aufwendigen Messmethoden zur Detailanalyse (ESCA, Mikroskopie: IGB) wurden für Routinemessungen die Oberflächenpotentiometrie (ITC-CPV) und eine infrarotspektroskopische Methode (IGB) getestet bzw. entwickelt. Der zweite Aspekt wurde als wesentlich betrachtet für eine objektive Aussage über den erreichten Reinigungsgrad an den vielfältigen Produkten und Herstellungsprozessen mit ihren unterschiedlichen Reinheitsanforderungen.

## **2.3 Durchführung der Arbeiten und Ergebnisse**

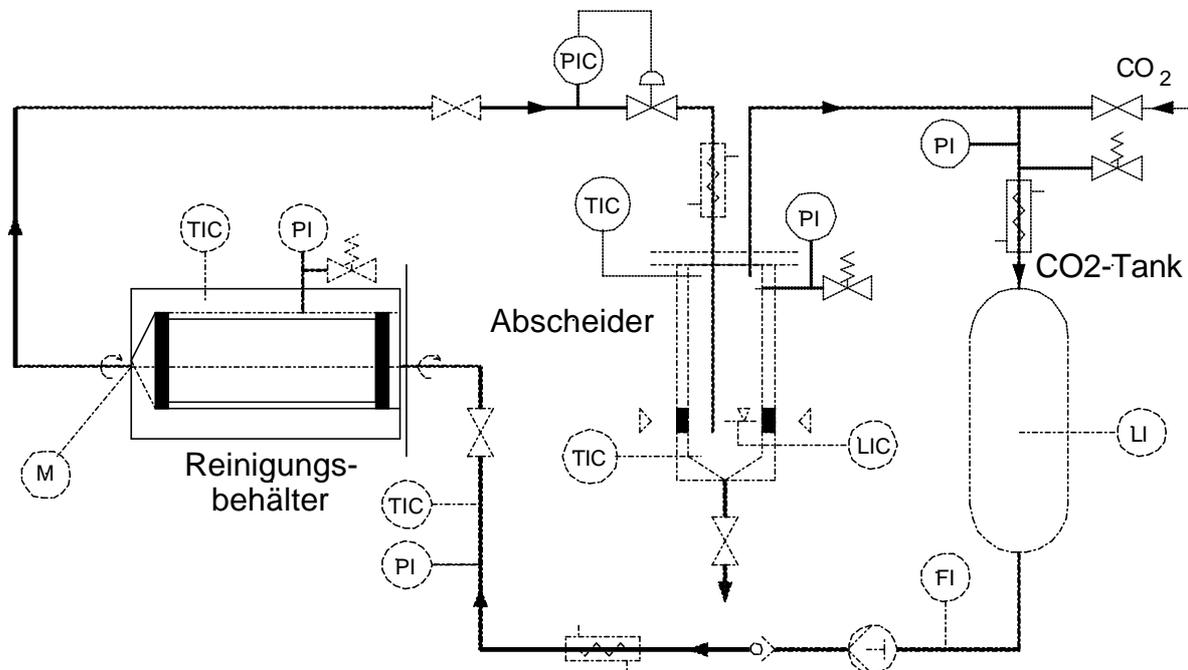
In den bisherigen Laborversuchen wurde gezeigt, dass reines CO<sub>2</sub> ein effektives Lösungsmittel für die Reinigung von Teilen aus Metallbearbeitungsprozessen, bei denen reine Öle und Fette eingesetzt werden, ist. Verglichen mit konventionellen Reinigungsmittel zeigt CO<sub>2</sub> eine niedrigere Viskosität und Grenzflächenspannung. Dies erlaubt das Reinigen von Teilen mit komplexer Geometrie und von Sintermetallteilen, erschwert aber die Entfernung von Partikelschmutz oder anderen nicht löslichen Stoffen. Dieser ist in Form von Spänen, Abrasivstoffen und anderen Verunreinigungen jedoch ein typisches Reinigungsproblem. Zur Verbesserung der Reinigungswirkung können konventionelle mechanische Methoden oder spezielle in CO<sub>2</sub> wirksame Tenside eingesetzt werden.

### **2.3.1 Verbesserung des Reinigungseffektes durch mechanische Bewegung**

Vor Projektbeginn war im ITC-CPV ein Rollautoklav mit 15 L Volumen angeschafft worden, mit dem in repräsentativen Mengen von Kleinteilen der Einfluss mechanischer Bewegung auf das Reinigungsgut untersucht werden konnte (vgl. Abb. 2.1). Dies ist bei Schüttgütern und bei bestimmten Geometrien der zu reinigenden Teile bereits für die Abreinigung von einfachen Kühlschmierstoffen unerlässlich, etwa bei Teilen mit planparallelen Flächen, die durch Öl oder Fett aneinander haften. Hier zeigte bereits eine mäßige Bewegung von wenigen Umdrehungen/Minute eine zufriedenstellende Wirkung. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass jeweils eine konstante Menge Kohlendioxid bei gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur durch den Drehautoklav gefahren wurden. Anschließend wurde der Reinheitsgrad der Teile optisch und durch einfache Tests (Tintentest) charakterisiert. Danach erfolgte eine weitere Reinigungszyklen bei den gleichen Bedingungen bis zur Konstanz des Ergebnisses.

Zudem war zu erwarten, dass auch das Ablösen von Partikelschmutz, der nicht in CO<sub>2</sub> löslich ist, unterstützt wird. Dies war aber zunächst nur in geringem Maße zu beobachten. Trotz des kontinuierlich durch den Reinigungsbehälter strömenden CO<sub>2</sub> ist auch in Kombination mit der Bewegung des Reinigungsgutes das Partikelabtragsverhalten im Vergleich zu konventionellen

Reinigungsmedien schlechter. Ursache sind zum einen niedrige Scherkräfte an der Teileoberfläche, bedingt durch die niedrige Viskosität des CO<sub>2</sub> (bei Reinigungsbedingungen von 50°C, Drücken bis 30 MPa, ca. Faktor 10 kleiner als vergleichbare konventionelle Reinigungsmedien) und die niedrige Strömungsgeschwindigkeit im Reinigungsbehälter. Analog dem Umfluten bei Reinigungsanlagen mit konventionellen Medien wurde eine Vorrichtung für den Behälter entworfen und gebaut, die ein Umlaufen des CO<sub>2</sub> bei hohen Fließgeschwindigkeiten erlaubt. Dies wurde zweckmäßigerweise bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, um möglichst hohe Werte der CO<sub>2</sub>-Dichte und -Viskosität einstellen zu können. Hierdurch konnte bereits eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Des Weiteren wurde für ein zylinderförmiges Produkt ein optimierter Reinigungsbehälter angefertigt, in dem das freie Volumen so klein war, dass das CO<sub>2</sub> mit sehr hoher Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche der Teile vorbei fließt und Partikel (gehobene Teile mit Abrieb der Honscheiben) mitreißt. Im Idealfall konnten Partikel bis zu wenige Mikrometern abgetragen werden. Der Reinheitsgrad wurde durch eine Bildauswertung hinsichtlich Zahl und Größe der Partikel anhand mikroskopischer Aufnahmen vorgenommen.



**Abb. 2.1:** Schema der Versuchsanlage bis 300 bar, 100°C und 30 kg/h CO<sub>2</sub>

### 2.3.2 Untersuchungen zum Einfluss gezielter Oberflächenverunreinigungen

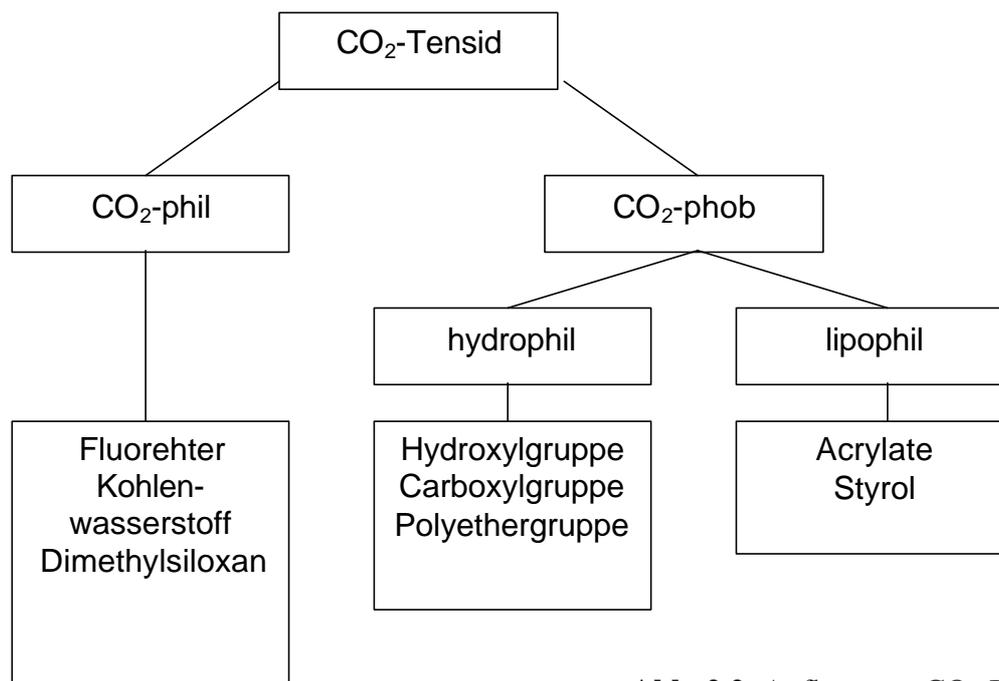
Das ursprünglich im Projektantrag vorgesehene Vorhaben, den Einfluss des Metallbearbeitungsprozesses auf die Oberflächenverunreinigungen wurde modifiziert, da praktisch zeitgleich ein ähnliches Projekt (AIF) bearbeitet wurde ("Einfluss von reaktionsschichtbildenden Inhaltstoffen in Kühlschmierstoffsystemen auf Wärmebehandlungs- und Beschichtungsverfahren", Universität Bremen). Statt dessen sollte eine systematische Untersuchung zum Unterschied bei der Reinigung künstlich verunreinigter und in der Fertigung verunreinigter Proben durchgeführt werden. An dieser Fragestellung sollte auch die entwickelte Analytik erprobt werden. Es wurden Flachproben (10 × 10 × 1 mm) aus dem hochfesten martensitischen Stahl X 20 CrMoV 12 1, aus dem korrosionsbeständigen austenitischen Stahl X 5 CrNi 18 10 (V2A) und aus der duktilen Aluminiumlegierung AlMg 3 hergestellt. Hierzu wurden Plättchen aus Blechmaterial durch Sägen herausgearbeitet und anschließend die Deckflächen

unter Verwendung einer Kühlschmierstoff-Emulsion geschliffen (IWK I). Sie wurden im Fertigungszustand (ITC-CPV) und in optimal gereinigten, anschließend definiert kontaminierten und schließlich mit CO<sub>2</sub> gereinigten Zustand untersucht und analysiert (IGB). Die Ergebnisse dazu finden sich in Kapitel 2.3.4.

## 2.3.3 Untersuchungen CO<sub>2</sub>-löslicher Tenside

### 2.3.3.1 CO<sub>2</sub>-Tenside

Tenside haben bei der Teilereinigung die Aufgabe, das Ablösen von Verunreinigungen von den Werkstücken zu unterstützen und zum anderen die abgelösten Stoffe als Dispersion in Lösung zu bringen und so ein Austragen aus dem Reinigungsbehälter ermöglichen. Tenside kommen konventionell vor allem in wässrigen Lösungen zu Einsatz. Die Verwendung in CO<sub>2</sub> macht besondere Eigenschaften notwendig. Ein Ansatz besteht darin, derartige Tenside zweckgebunden gezielt zu synthetisieren [2], ein anderer darin kommerziell erhältliche Tenside, die bisher organischen Lösungsmitteln zugesetzt wurden, auf ihre Eignung in CO<sub>2</sub> hin zu überprüfen, da CO<sub>2</sub> eher einem nicht polaren organischen Lösungsmittel vergleichbar ist. Dazu ist zum einen die Messung der Löslichkeit ausgewählter Tenside (Fh-ICT) als auch die Charakterisierung des Grenzflächenverhaltens notwendig (ITC-CPV). Grundsätzlich muss ein in CO<sub>2</sub> wirksames Tensid einen "CO<sub>2</sub>-phil" und einen "CO<sub>2</sub>-phob" Teil enthalten. Je nach abzulösender Verunreinigung kann letzterer eher hydrophil oder lipophil gestaltet sein. Dies ist in Abb. 2.2 dargestellt:



**Abb. 2.2:** Aufbau von CO<sub>2</sub>-Tensiden

Für die Untersuchungen wurden Stoffe in der Kombination "CO<sub>2</sub>-phil" "hydrophil" mit den in den unteren Kästen angegebenen chemischen Komponenten eingesetzt. Auf der Basis einer kurz zuvor durchgeführten Diplomarbeit [3] zur Löslichkeit wurden zunächst ein Siloxan und Krytox ausgewählt. Später wurden noch der Tensidrohstoff Polidocanol und Ölsäuretriethanolamin-Salz untersucht (vgl. Tabelle 2.2).

Das ausgewählte Siloxan 60 (interne Arbeitsbezeichnung) kombiniert als nichtionisches Tensid eine Dimethylsiloxankette mit einer Polyethergruppe an jedem Ende. Krytox ist ein Fluortensid (ionisch) und besteht aus einer Fluoretherkette und einer Carboxylgruppe. Der

Tensidrohstoff Polidocanol (nichtionisch) ist ein Polyethylenglycol-dodecylether mit im Mittel neun Ethylenoxid-Einheiten, der eine Kohlenwasserstoff- und eine Polyetherkette kombiniert. Ölsäure-Triethanolamin-Salz ist den ionischen Tensiden zuzuordnen, die als pigmentabtragend eingestuft werden und besteht aus einer Carboxylgruppe und einer Kohlenwasserstoffkette [Ölsäure:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ]. Das Triethanolamin besitzt komplexierende Eigenschaften für verschiedene Verunreinigungen. Weitere Angaben zu den Stoffen finden sich in Tabelle 2.2..

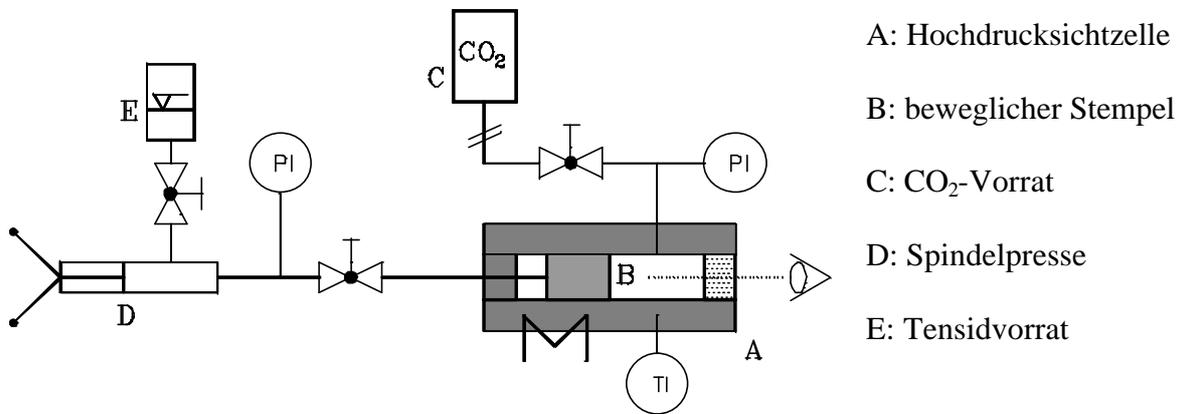
**Tabelle 2.2:** Eigenschaften und Struktur der untersuchten Tenside

Tensid	Eigenschaften	Struktur
Krytox <sup>®</sup> 157 FSL	M=2500 g/mol $\rho \approx 1.9 \text{ g/cm}^3 (25^\circ\text{C})$	$\text{F}-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ mit $n = 9-14$
Siloxan 60	M=5440 g/mol $\rho = 1 \text{ g/cm}^3 (20^\circ\text{C})$	$\text{H}-[\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6]_y-[\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4]_x-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_{60}-[\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}]_x-[\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}]_y-\text{H}$ mit $x = 1-2, y = 4-8, x/y \approx 1/4$
Polidocanol	M=591 g/mol $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_9-\text{OH}$	
Ölsäuretriethanolamin-Salz	M=434 g/mol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^- [\text{H}^+\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]$	

### 2.3.3.2 Löslichkeitsuntersuchungen

Voraussetzung für einen Einsatz in  $\text{CO}_2$  ist eine ausreichende Löslichkeit der Tenside, die für den relevanten Druck- und Temperaturbereich bestimmt werden muss. In eine Hochdrucksichtzelle mit variablem Volumen wird eine bestimmte Menge an Tensid injiziert. Danach wird aus einer  $\text{CO}_2$ -Druckgasflasche Kohlendioxid in die Zelle dosiert. Die Bestimmung der Menge erfolgt durch Differenzwägung der Flasche. Durch Bewegung eines Kolbens in der Meßzelle kann der Druck erhöht oder erniedrigt werden. Zu Beginn einer Messung wird nach Einstellung der gewünschten Temperatur der Druck in der Zelle solange erhöht, bis eine homogene Phase entstanden ist. Daraufhin wird der Druck langsam bis zum Auftreten einer zweiten Phase, erkennbar durch eine Trübung, abgesenkt. Die Versuche wurden bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen wiederholt. Oberhalb der daraus resultierenden Löslichkeitskurven liegt jeweils eine homogene Phase vor, unterhalb zerfällt das Gemisch in zwei nicht miteinander mischbare Phasen.

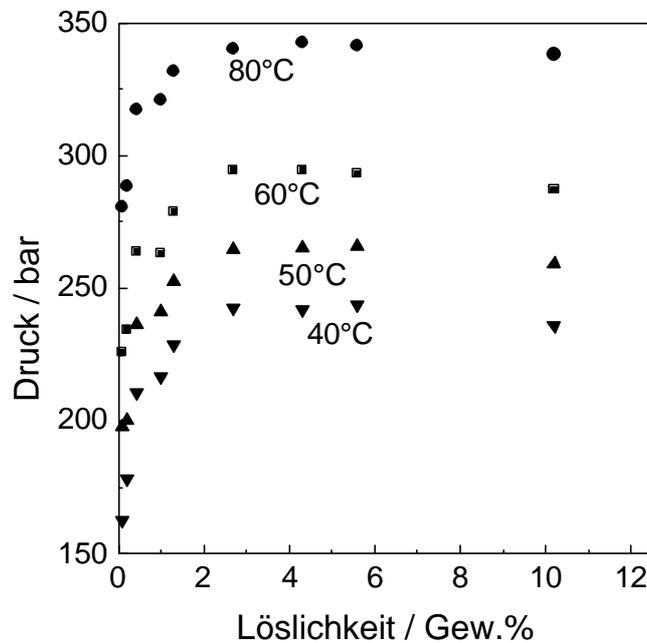
Die verwendete Apparatur besteht im wesentlichen aus der Hochdrucksichtzelle mit einem beweglichen Stempel zur Druckvariation, Heizung, magnetischer Rührvorrichtung, Druckerzeugung und Meß- und Regeleinrichtungen. Die Versuchsanlage wurde auch für Löslichkeitsmessungen und Quellungsversuche im Zusammenhang mit der Imprägnierung eingesetzt.



**Abb. 2.3:** Apparatur zur Bestimmung von Löslichkeiten in komprimiertem CO<sub>2</sub>

### Siloxan 60

Siloxane existieren in einer großen Strukturvielfalt, die maßgeblich die Löslichkeit beeinflusst [4]. Für Siloxan 60 konnten gute Löslichkeiten bestimmt werden, für andere Siloxane mit Kettenverzweigungen konnte trotz teilweise deutlich niedrigerer Molmassen keine merkliche Löslichkeit gemessen werden.

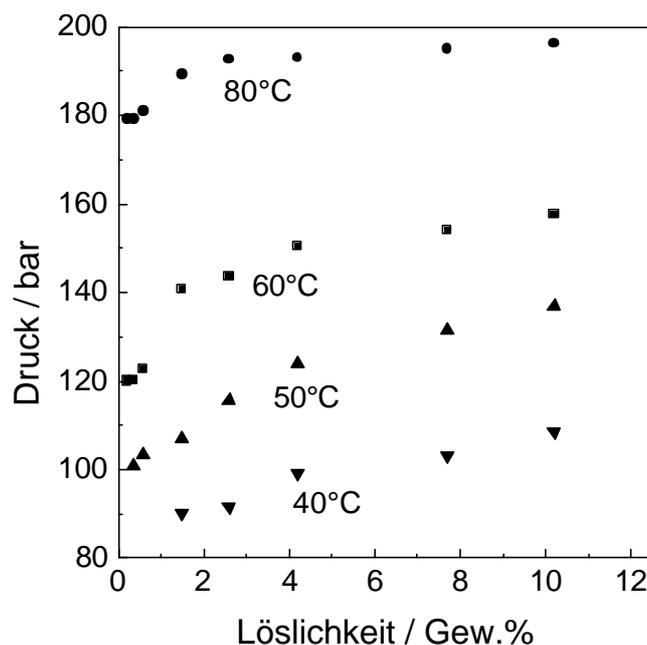


**Abb. 2.4:** Löslichkeit von Siloxan 60 in CO<sub>2</sub>

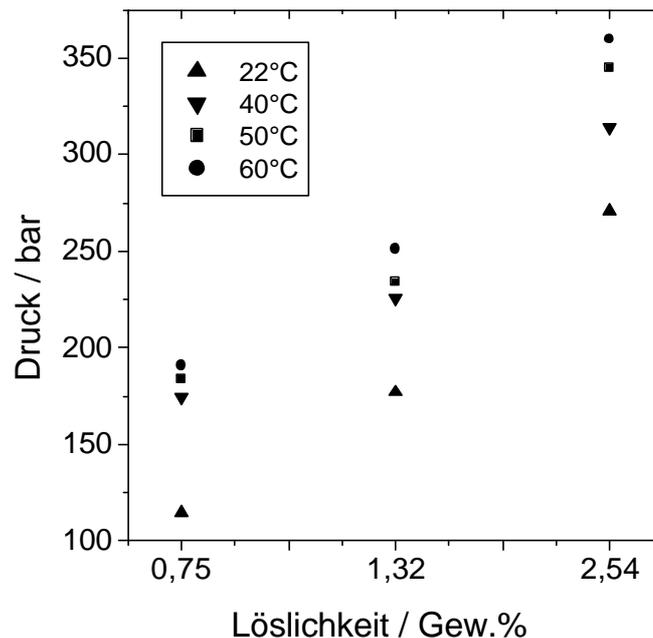
Bei konstanter Temperatur nimmt die Löslichkeit des Siloxans in CO<sub>2</sub> mit dem Druck zunächst stark zu und ändert sich bei höherem Druck bis zu einer Löslichkeit von etwa 10 Gew.% nur noch wenig (vgl. Abb. 2.4). Oberhalb dieser Konzentration waren die Messungen wegen einsetzender Gel-Bildung nicht mehr signifikant möglich. Die höchste Löslichkeit liegt bei 40°C vor, oberhalb von etwa 250 bar können bis zu 10 Gew.% Siloxan 60 gelöst werden. Niedrigere Konzentrationen können auch bei deutlich kleineren Drücken eingestellt werden. Der Kurvenverlauf ist für alle Temperaturen gleich, jedoch nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ständig ab. Bei 80°C werden bereits Drücke oberhalb von 350 bar benötigt, um größere Mengen des Tensids in Lösung zu bringen.

### Krytox® 157 FSL

Im System Krytox/CO<sub>2</sub> konnten wie auch beim Siloxan Löslichkeiten bis zu 10 Gew.% untersucht werden. Die Löslichkeits-Kurven nehmen den gleichen prinzipiellen Verlauf wie beim Siloxan 60 (vgl. Abb. 2.5). Sie liegen bei vergleichbaren Temperaturen aber bei deutlich niedrigeren Drücken und zeigen aber keine so starke Zunahme. Um bei 40°C 10 Gew.% Krytox in Lösung zu bringen, müssen 100 bar überschritten werden (bei 80°C über 200 bar), in flüssigem CO<sub>2</sub> (ca. 60 bar) sind bereits etwa 3 Gew.% des Tensids löslich. Grundsätzlich zeigen fluorierte Verbindungen deutliche höhere Löslichkeiten als die entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindungen [5].



**Abb. 2.5:** Löslichkeit von Krytox in CO<sub>2</sub>



**Abb. 2.6:** Löslichkeit von Polidocanol in CO<sub>2</sub>

### Polidocanol

Auch beim Polidocanol nimmt die Löslichkeit mit dem Druck zu und mit steigender Temperatur ab. Je niedriger die Temperatur ist, desto größer ist die Löslichkeit. So wird etwa bei 200 bar und Raumtemperatur eine Löslichkeit von ca. 1,5 Gew.% erreicht, während bei 40 bis 60°C nur eine Löslichkeit von 0,9 bzw. 0,7 Gew.% erreicht wird. Eine Steigerung des Druckes auf 300 bar führt zu Löslichkeiten von mehreren Gewichtsprozent (vgl. Abb. 2.6).

### Ölsäure-Triethanolamin-Salz

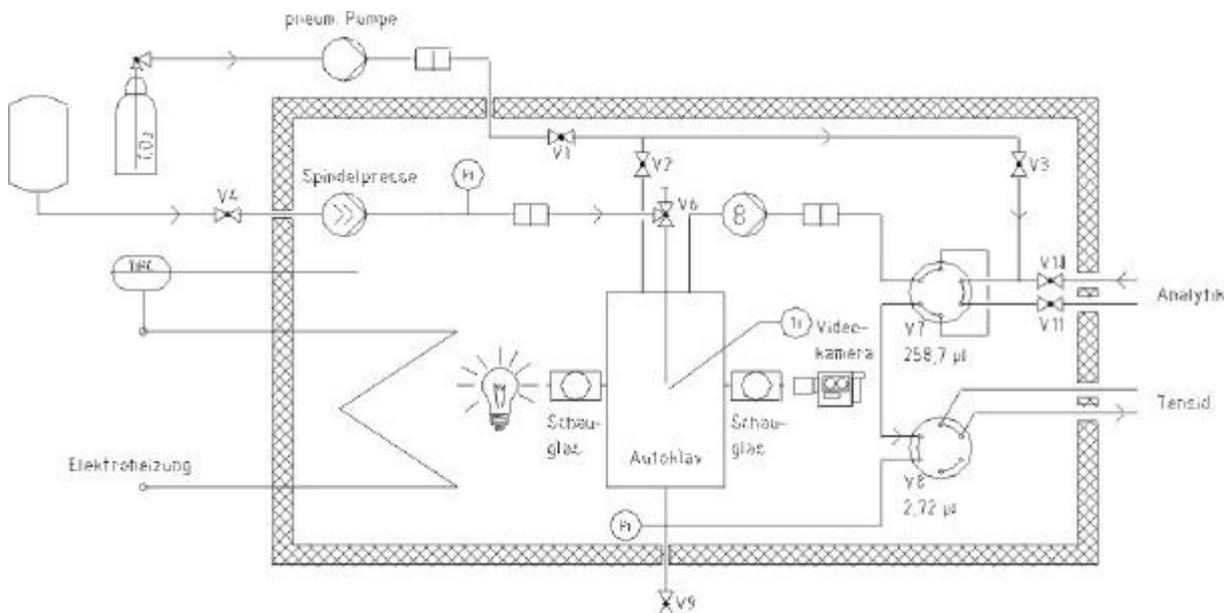
Die Messungen mit Ölsäure-Triethanolamin-Salz waren schwierig und führten zu eher qualitativen Resultaten. Vollständige Homogenität ist bei einer Tensidkonzentration kleiner als 1,5 Gew.%, einer Temperatur von 40°C und Drücken oberhalb von 450 bar gewährleistet. Kleinere Menge lösen sich bei entsprechend niedrigeren Drücken (Entmischungsdruck bei 1,3 Gew.% und 40°C: 360 bar). Bei 60°C und 3-4 Gew.% ist das Tensid selbst nach 30 min bei einem Druck von ≈505 bar nicht vollständig löslich.

### **2.3.3.3 Grenzflächenuntersuchungen**

Tenside haben bei einem Reinigungsprozess die Aufgabe, sowohl die Abreinigung schwerer löslicher Stoffe und von Partikeln zu unterstützen als auch die abgereinigten Stoffe als Dispersion bzw. Emulsion in Lösung zu halten [6], bis sie aus dem Waschgut ausgetragen wurden. Da die im Rahmen des Projektes untersuchten Tenside bisher nur in konventionellen Lösungsmitteln Verwendung fanden, sollten deren Grenzflächeneigenschaften in Systemen mit komprimiertem CO<sub>2</sub> untersucht werden. Als Modell für eine in CO<sub>2</sub> schwer lösliche polare Phase wurde Wasser eingesetzt, feste Partikel wurden zunächst nicht untersucht. Als charakteristische Größe wurde die Grenzflächenspannung gemessen, die ein Maß für die Bildung von Mikroemulsionen ist. Untersucht wurde der Einfluss von Tensiden auf die Grenzflächenspannung des Zwei-Phasen-Systems Wasser/Kohlendioxid bei Drücken von 70-300 bar und Temperaturen von 20-70°C. Mit der Apparatur PeDro (Abb. 2.7) wurden

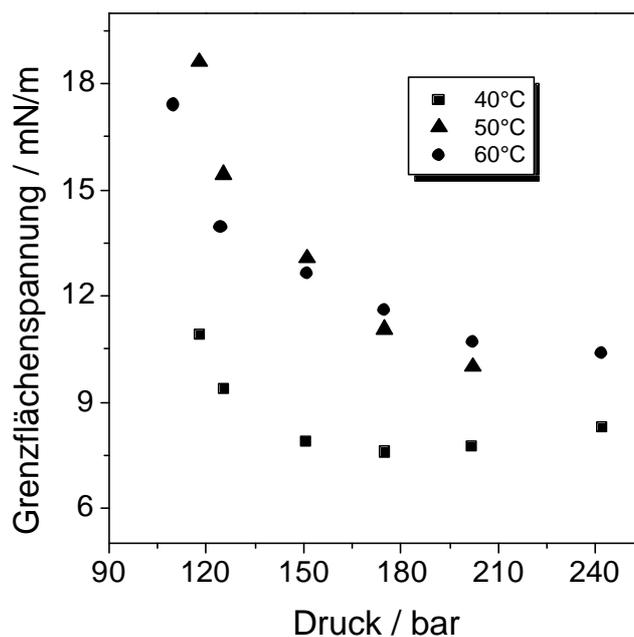
Systeme mit niedriger Grenzflächenspannung nach der Methode des hängenden Tropfens vermessen. Hierbei wird aus der Kontur eines Wassertropfens in einer CO<sub>2</sub>-Umgebung die Grenzflächenspannung bestimmt.

Kern der Apparatur ist ein Sichtautoklav mit zwei gegenüberliegenden Schaugläsern, so dass ein Tropfenbild im Gegenlicht mit einer Digitalkamera aufgenommen werden kann. Die Auswertungssoftware bestimmt aus dieser Aufnahme die Grenzflächenspannung und speichert das Messergebnis zusammen mit den anderen Messgrößen wie Druck und Temperatur in einer Datei ab. Während einer Messkampagne wird die Temperatur mit einem Luftwärmebad gehalten. Der Druck kann über eine pneumatische Pumpe erhöht werden. Mit einem 4-Wege-2-Positionsventil (V8) wird das Tensid dosiert. Zur Homogenisierung kann die Fluidphase mit einer Zahnradpumpe umgewälzt werden. Über V7 ist eine Probenahme möglich, um die genaue Tensidkonzentration in mittels HPLC bestimmen zu können. Die Messgenauigkeit hinsichtlich der Grenzflächenspannung wurde mit besser als 1,6 % ermittelt.



**Abb. 2.7:** Schema der Apparatur zur Bestimmung von Grenzflächenspannungen unter Druck

Im Rahmen des Projektes wurde die Apparatur aufgebaut, ihre Kenngrößen bestimmt sowie Messungen des Zweiphasensystem Wasser/Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In weiteren Untersuchungen wurde die Grenzflächenaktivität von Tensiden im System Tensid/Wasser/komprimiertes Kohlendioxid bestimmt. Dazu wurden jeweils eine definierte Menge in die Messzelle eingebracht und bei konstanter Temperatur und verschiedenen Drücken vermessen. Da zur Druckerhöhung jeweils zusätzliches CO<sub>2</sub> in die Zelle gefördert wird, ändert sich bei jeder Druckstufe die Konzentration. Diese sind in der Folge nicht explizit für jeden Druck angegeben worden.



**Abb. 2.8:** Grenzflächenspannung zwischen Wasser und CO<sub>2</sub> unter Zugabe von 65 µl Siloxan

### Siloxan 60

Durch Zugabe von Siloxan 60 (65µl im 40 ml Autoklaven) wird die Grenzflächenspannung von CO<sub>2</sub> gegenüber Wasser deutlich abgesenkt. Bei 40°C ist dieser Effekt am größten und es werden Werte bis hinunter zu 7 mN/m erreicht. Bei höheren Temperaturen von 50 und 60°C liegen die Werte über 10 mN/m und zeigen mit dem Druck eine fallende Tendenz (vgl. Abb. 2.8).

Siliconverbindungen zeigen generell eine hohe Affinität zu Metalloberflächen und können durch Verdrängung Verunreinigungen von den Oberflächen den Reinigungsprozess verbessern. Dies ist insbesondere ein gewünschter Mechanismus bei der Ablösung von festen Verunreinigungen. Eine derartige Hydrophobierung der Oberfläche wurde qualitativ auch bei Verwendung des Siloxan 60 festgestellt, indem Wasser als flüssige, polare Modellverunreinigung eingesetzt wurde [7]. Dies zeigte sich darin, dass in Abb. 2.9 b) nach Zugabe des Tensids das Wasser die Metallkapillare im Vergleich zum nicht tensidhaltigen System (Abb. 2.9 a)) nicht mehr benetzt. Gleichzeitig wird die Grenzflächenspannung erniedrigt. Dies führt wiederum zu einer Verkleinerung der Tropfen, die von der grenzflächenaktiven Substanz umnetzt werden, von der Oberfläche abrollen und in Lösung gehalten werden können. Misst man die Grenzflächenspannung bei 50°C zwischen überkritischem Kohlendioxid und Squalan als Modell-Öl, wird diese durch den Tensid-Zusatz nicht signifikant reduziert. (Abb.2.10). Erst gegenüber einer deutlich polaren Substanz zeigte sich eine deutliche Erniedrigung der Grenzflächenspannung.



Abb. 2.9 a)  
Wasser + Kohlendioxid

Abb. 2.9 b)  
Wasser + Kohlendioxid  
+ 1Gew.% Siloxan 60

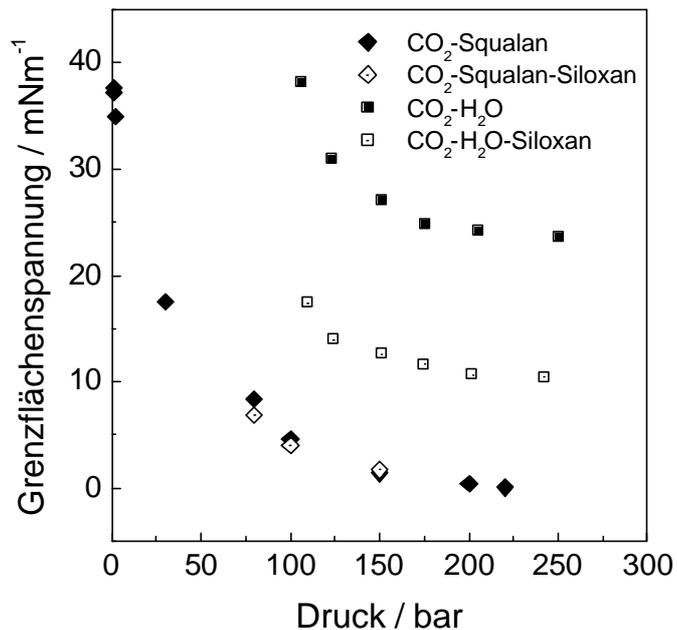


Abb. 2.10: Grenzflächenspannung in CO<sub>2</sub>/Wasser und CO<sub>2</sub>/Squalan mit und ohne Tensid (65  $\mu$ l) bei 50°C

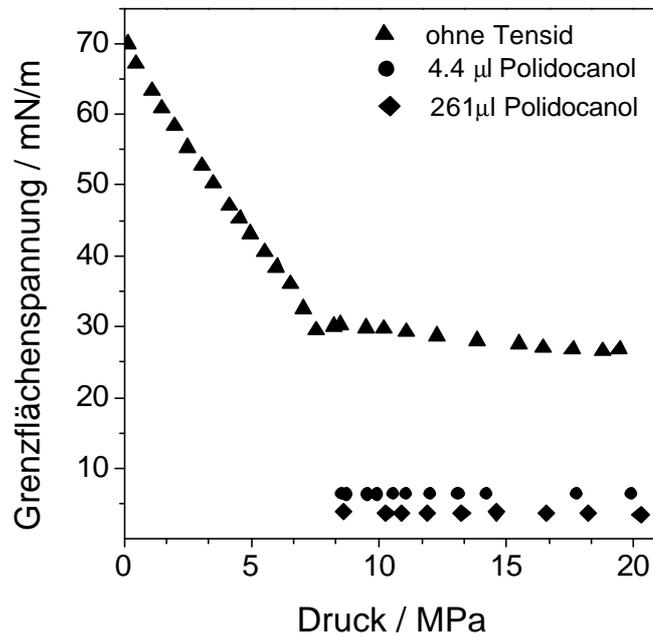
### Krytox

Für Krytox wurden, ebenfalls ausgehend von 65  $\mu$ l (in 40 ml), nahezu identische Werte wie beim Siloxan 60 gemessen. Deshalb wird hier auf eine ausführlichere Darstellung verzichtet.

### Polidocanol

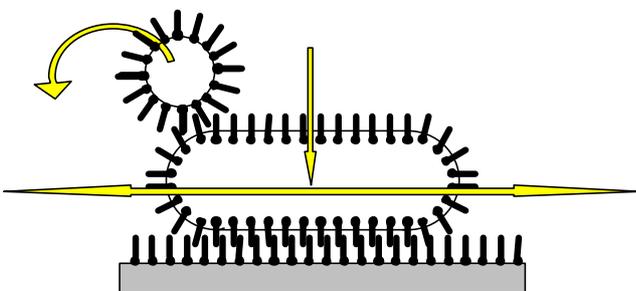
Für Polidocanol wurden Messungen bei 30°C und mit zwei Tensid-Mengen durchgeführt. Dies ist in Abb. 2.11 im Vergleich zu einer Messung ohne Tensidzugabe dargestellt. Bereits die Zugabe von 4,4  $\mu$ l (in 40ml) führt zu einer Verringerung der Grenzflächenspannung auf 7 mN/m. Eine weitere Zugabe auf 261  $\mu$ l führt nur noch zu einer vergleichsweise geringen weiteren Abnahme auf etwa 5 mN/m. Eine Druckabhängigkeit ist in dem untersuchten Bereich von 90-200 bar im Gegensatz zu den Messungen mit Siloxan 60 und Krytox nicht festzustellen.

Die Grenzflächenspannung des Ölsäure-triethanolamin-salzes konnte im Rahmen des Projektes nicht mehr vermessen werden. Ebenso wie beim Siloxan wird jedoch ein starker Verdrängungseffekt durch das kationenaktive Tensid erwartet. Um den Verdrängungseffekt charakterisieren zu können, ist die Messung der Grenzflächenspannung weniger geeignet. Hier kann die Messung von Kontaktwinkeln von Tropfen auf einer Metalloberfläche hilfreich sein (vgl. Abb.2.13). Um deren Eignung zur Untersuchung von Verdrängungseffekten zu erproben, wurden Randwinkel wässriger Tropfen auf einer Edelstahloberfläche untersucht. Dies jedoch nicht in einer CO<sub>2</sub>-Umgebung, da eine entsprechende Hochdruckvorrichtung noch nicht zur Verfügung stand, sondern in Heptan, das hinsichtlich seiner physiko-chemischen Eigenschaften CO<sub>2</sub> ähnelt.

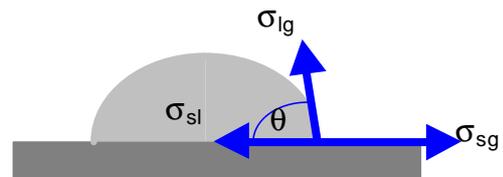


**Abb. 2.11:** Grenzflächenspannung im System CO<sub>2</sub>/Wasser mit und ohne Polidocanol bei 30°C

Ein Wassertropfen liegt stabil mit einem Randwinkel von ca. 126° auf der Unterlage. Durch Zugabe von Krytox wird der Kontaktwinkel auf etwa 133° vergrößert, bleibt aber zeitlich stabil. Ein Spreiten auf der Oberfläche bleibt, konform mit der Theorie, mit einem Kontaktwinkel von größer 90° aus. Bei Zusatz von Siloxan beginnt der Tropfen trotz weiterer Vergrößerung des Kontaktwinkels auf etwa 154° auseinander zu laufen, d.h. er spreitet, wobei der Kontaktwinkel gleich bleibt oder eher noch zunimmt. Nachfallende Wassertropfen springen von dem spreitenden Tropfen ab. Dies kann durch eine gleich große Affinität des Tensids sowohl zu der Metalloberfläche als auch der wässrigen Phase erklärt werden (Abb. 2.13). Sowohl Tropfen als auch Oberfläche sind vom Tensid umnetzt. Die CO<sub>2</sub>-phile Molekülteile des Tensids beider Phasen sind einander entgegengerichtet und bilden eine Schicht, auf der der aufliegende Wassertropfen spreiten kann.



**Abb. 5.12:** Spreiten bzw. Abspringen des Wassertropfen aufgrund der Ausbildung einer Tensidmizelle mit Siloxan

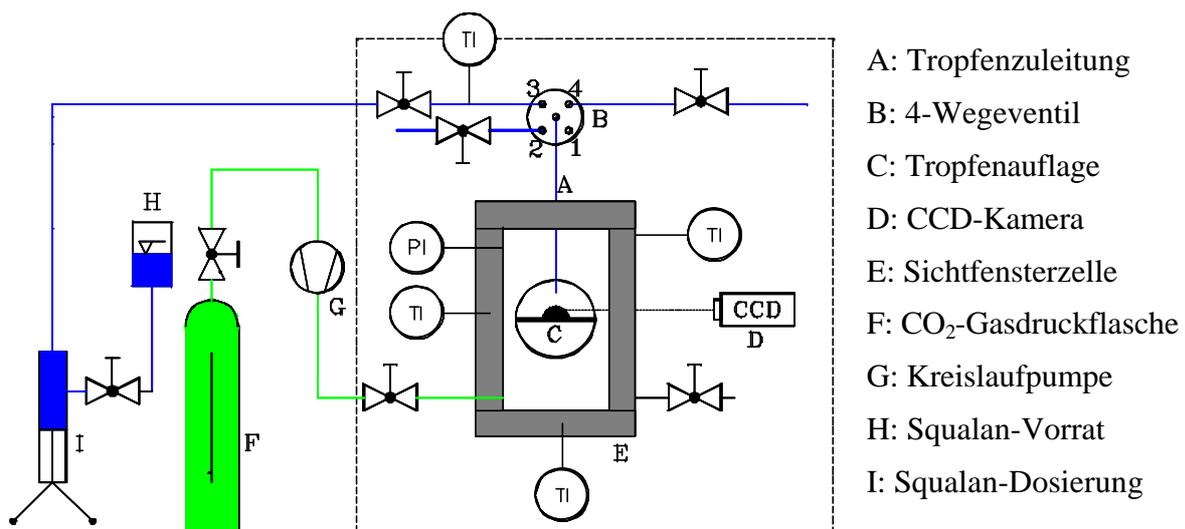


**Abb. 2.13:** Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannung bei der Benetzung einer festen Oberfläche

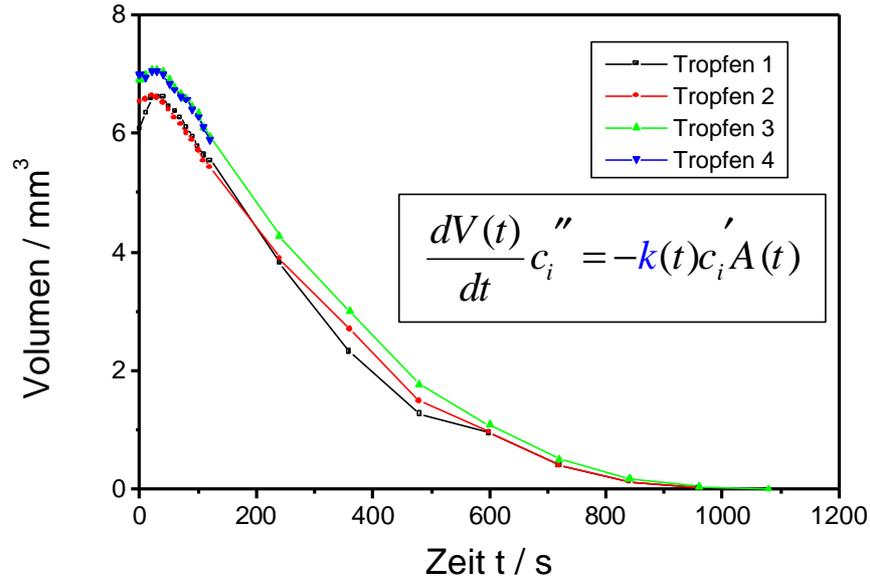
## 2.4 Stoffübergang von Squalan in CO<sub>2</sub>

Die Geschwindigkeit des Stoffübergangs von Öltröpfen in überkritisches CO<sub>2</sub> sollte bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und Dichten untersucht werden [8] (ICT, ITC-CPV). Hierzu wurden Messungen innerhalb eines Temperaturbereichs vorgenommen, der sich vom unterkritischen (25°C) bis in den überkritischen Bereich (50°C) erstreckte. Für die Berechnung der charakteristischen Stoffübergangskoeffizienten wurden zuvor die gegenseitigen Löslichkeiten von Öl und CO<sub>2</sub> mit Hilfe einer Phasengleichgewichtsapparatur bestimmt. Als Modellsubstanz für die in industriellen Prozessen verwendeten technischen Öle wurde Squalan (Alkan) verwendet, um für den Stoffübergang definierte Verhältnisse zu ermöglichen, da die genaue Zusammensetzung der technischen Ölmischungen meist nicht bekannt ist. Squalan, ein langkettiges und stark verzweigtes Alkan (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>), erschien besonders geeignet, da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, dass seine Löslichkeit der technischer Ölmischungen ähnelt [9].

Die Auflösungs geschwindigkeit wurde mittels der Methode des liegenden Tropfens bestimmt. Am Ende einer Kapillare (A in Abb. 2.14) wird ein Tropfen gebildet, der zum Abreißen gebracht wird und auf eine Unterlage fällt. Nun kann die zeitliche Änderung der Tropfenform und des Tropfenvolumens mit einer Kamera verfolgt und anschließend ausgewertet werden (vgl. Abb. 2.15). Im wesentlichen besteht die Apparatur aus einem Hochdruckautoklav mit zwei gegenüberliegenden Hochdruckfenstern aus Leukosaphir, sowie Zu- und Ableitungen zum Befüllen bzw. Ablassen. Der Autoklav mitsamt den Zu- und Ableitungen befindet sich in einer Plexiglasbox (gestrichelte Linien in Abb. 2.14), die mit einem Heißluftgebläse temperiert werden kann. Das CO<sub>2</sub> wird über eine pneumatische Pumpe (G) von unten in den Autoklav eingebracht, das Squalan über eine Spindelpresse (I). Die Schattenbilder des Tropfens werden mit einer CCD Videokamera mit einem Teleobjektiv aufgenommen (50 Halbbilder in der Sekunde). Die Bilder wurden mit einer Frame-Grabber-Karte (IML) echtzeit-digitalisiert und mit dem Bildverarbeitungsprogramm Optimas 5.1 ausgewertet.

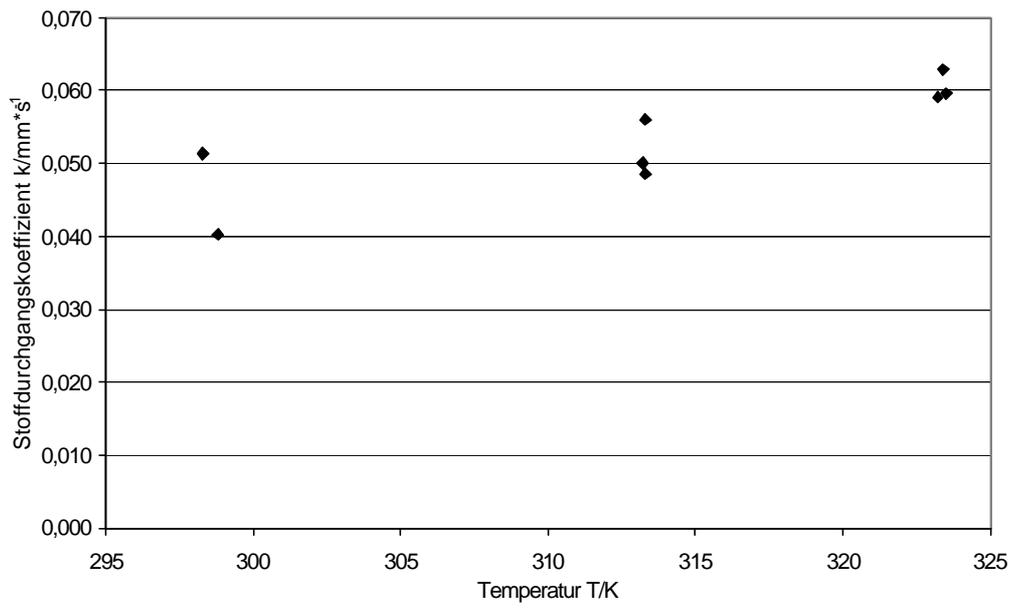


**Abb. 2.14:** Apparatur zur Untersuchung des Stoffübergangs



**Abb. 2.15:** Volumenänderung bei der Auflösung eines Squalan-Tropfens

Zur Berechnung von Stoffdurchgangskoeffizienten  $k$  im untersuchten Messbereich war es notwendig, die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{CO}_2$  in Squalan und von Squalan in  $\text{CO}_2$  zu ermitteln. Es zeigte sich, dass mit der verwendeten visuell-synthetischen Methode zumindest die Löslichkeiten von Squalan in  $\text{CO}_2$  mit hinreichender Genauigkeit messbar sind. Bei der Messung der Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{CO}_2$  in Squalan zeigten sich größere Ungenauigkeiten, die wahrscheinlich auf eine nichthomogene Durchmischung des Autoklavinhalts zurückgeführt werden müssen (Details in [8]). Die aus dem Volumen  $V$ , der Oberfläche  $A$  und den Konzentrationen des Squalans in den beiden Phasen berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten (vgl. Formel in Abb. 2.15) sind nach einer Anfangsperiode innerhalb des Fehlerbereichs bei zunehmendem Druck und gleichbleibender Temperatur konstant. Bei einigen Messungen, bei denen das letzte beobachtete Tropfenvolumen sehr klein ist, weicht der letzte Stoffdurchgangskoeffizient signifikant nach unten ab. Hierfür können zwei Erklärungsmöglichkeiten gegeben werden: eine Physisorption des Öls an der Oberfläche des Auflagematerials (Teflon) oder die unzulässige Mittelung der Austauschfläche (Oberfläche des Tropfens) im verwendeten Zeitintervall. Sowohl bei konstantem Druck als auch bei konstanter Dichte (Abb. 2.16) steigt der Stoffdurchgangskoeffizient mit der Temperatur an. Bei konstanter Temperatur kann ein leichter Abfall des Stoffdurchgangskoeffizienten mit steigendem Druck beobachtet werden. Die Werte liegen in der Größenordnung von Literaturwerten, die auf der Basis von Naturölen ermittelt wurden. Vergleiche mit früher durchgeführten Auflösungsversuchen mit technischen Ölen auf nativer, mineralischer und synthetischer Basis liegen in der gleichen Größenordnung.



**Abb. 2.16:** Stoffdurchgangskoeffizienten  $k$  bei konstanter Dichte (0,754 g/ml) in Abhängigkeit von der Temperatur

### 2.3.5 Nachweis des Reinigungserfolges über Leitfähigkeitsmessung und spektroskopische Verfahren

Überall, wo Werkstücke gereinigt werden, stellt sich die Frage nach der Bewertung des Reinigungserfolges. Ideal wäre ein Analyse- bzw. Testverfahren, das unabhängig vom zu reinigenden Gut, vom eingesetzten Reinigungsverfahren und von der gewünschten Reinigungsqualität schnell, kostengünstig und online eingesetzt werden kann. Diese Anforderungen können jedoch nicht gleichzeitig erfüllt werden. So müssen wenn z.B. sehr saubere Oberflächen gefordert werden auch entsprechend empfindliche Analyseverfahren eingesetzt werden wie z.B. Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA). Diese Methode ist weiterhin sehr hilfreich bei der Optimierung des Reinigungsverfahrens. Zur Prozesskontrolle aber ist diese Methode aufgrund der extrem hohen Investitionskosten, des Bedienungsaufwandes und der Anforderungen an das Probenmaterial nicht geeignet. In diesem Projekt wurden deshalb, neben den ESCA-Messungen zur Detailanalyse (IGB), der Fokus auf ein Gerät zur Bestimmung des Verschmutzungsgrades über Leitfähigkeitsmessung (ITC-CPV) und die IR-Spektroskopie (IGB) gelegt. Letztere kann, durch Miniaturisierung und Anpassung an ein definiertes Reinigungsproblem, auch zur on-line Prozesskontrolle weiterentwickelt werden.

#### 2.3.5.1 Leitfähigkeitsmessung

Im Rahmen des Projektes wurde ein neu auf dem Markt erschienenenes Gerät angeschafft (Spectra Cleaning Test CT 100) und systematisch auf seine Eignung zur Reinheitsprüfung von metallischen Oberflächen getestet. Die Charakterisierung der Verunreinigungen basiert auf der Messung der Polarisation eines Elektrolyten zwischen dem anodisch geschalteten, verunreinigten Werkstück, und einer Gegenelektrode gegenüber einem Bezugssystem Gegenelektrode/Referenzelektrode bei geringem Stromfluss von wenigen Mikroampere (vgl. Abb. 2.17). Die Verunreinigung soll durch eine von einer reinen Probe abweichenden typischen Potenzial-Zeit-Kurve sichtbar und durch die Anfangsspannung, die Endspannung und die Anfangssteigung der Kurve quantifiziert werden können.

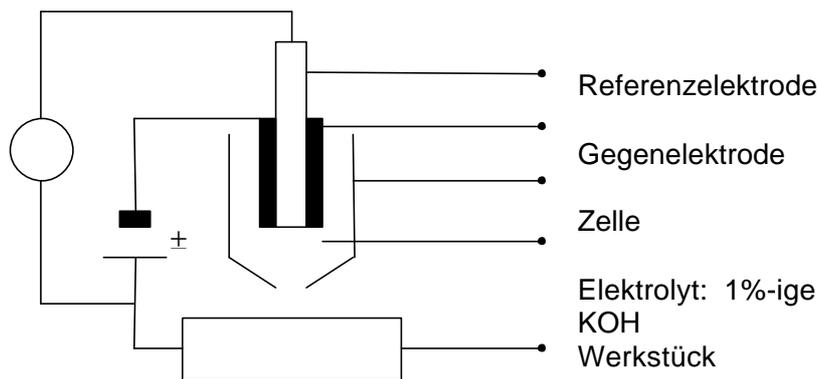


Abb. 2.17: Messprinzip des Cleaning Test CT-100

An Prüfkörpern mit verschiedenen Nuten und Edelstahlplättchen (IWK I) sollte geprüft werden,

- ob die einzelnen Messungen reproduzierbare Ergebnisse liefern (Nut-Körper)
- ob charakteristische Werte für eine Aussage des Kontaminationsgrades ermittelbar sind und außerdem dem Reinheitsgrad „sauber“ bzw. „verunreinigt“ eine charakteristische Potenzial-Zeit-Kurve zugeordnet werden kann (Plättchen)

#### Überprüfung des CT-100 auf repräsentative Messung

An acht gleichartigen Prüfkörper, in die verschiedene Nute eingefräst waren (vgl. Abb. 218), wurden an mehr Messstellen auf der Oberseite und in den Nuten die Potenzial-Zeit-Kurven rechnerunterstützt aufgezeichnet. Zusätzlich wurden die vom einem Rechner aufgezeichneten Messwerte Anfangsspannung, Endspannung und die Anfangssteigung der Potenzial-Zeit-Kurve ermittelt und die Häufigkeitsverteilung dieser Einzelparameter betrachtet. Die Details der Versuchsanordnung, Durchführung und Auswertung der Messungen sind in der dazu angefertigten Studienarbeit dargestellt [10].

Die Potenzial-Zeit-Kurven der Messungen zeigen zwar einen charakteristischen Verlauf (vgl. Abb. 2.18), aber die Messdaten liegen in einem sehr großen Streuband mit großen Standardabweichungen. Sie nehmen Werte bis zu 200% an. Die Endspannung bietet mit einer im Vergleich kleineren Standardabweichung am ehesten eine Grundlage, eine Charakterisierung über eine solche Polarisierungsspannungsmessung zu treffen. Sie liegen in diesen Versuchen in einem Bereich von 12-40 %.

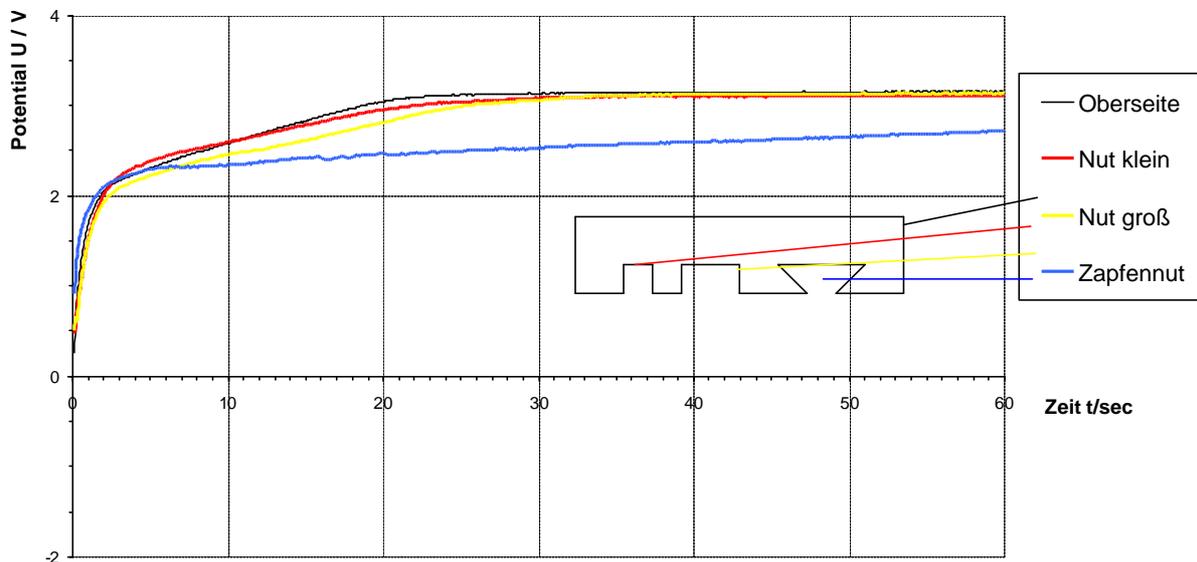


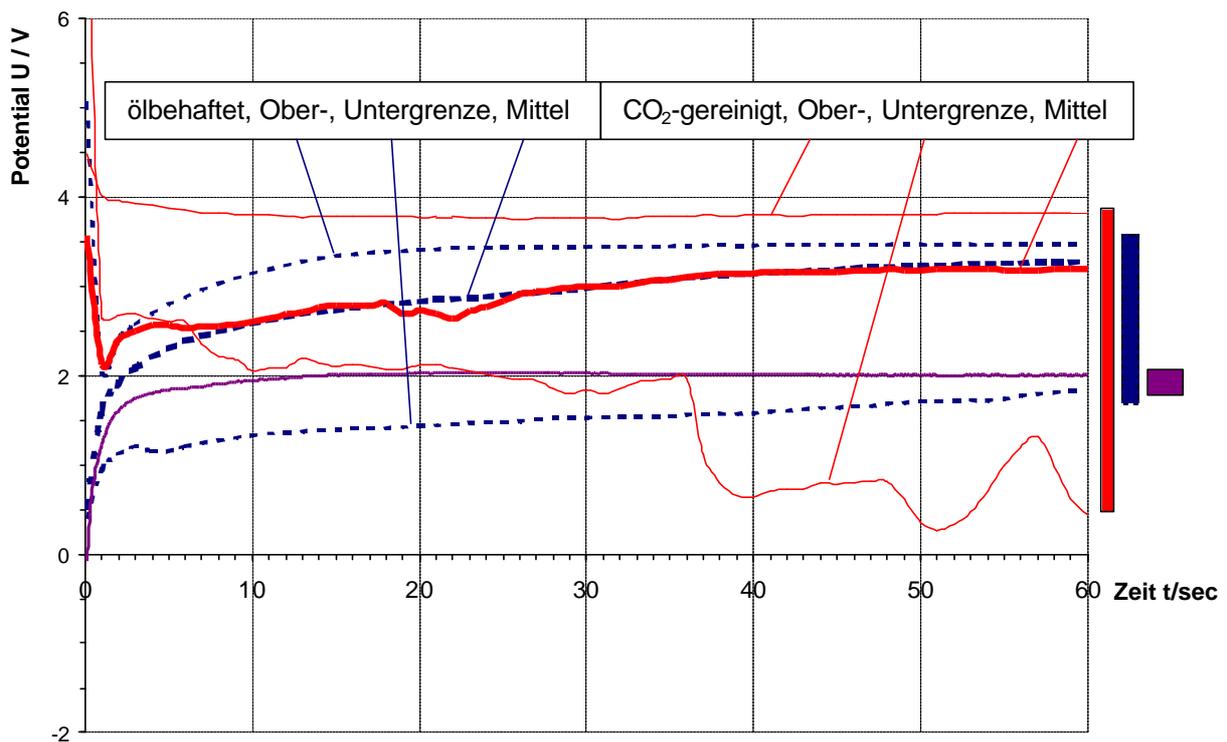
Abb.2.18. Charakteristische Potenzial-Zeit-Kurven in den einzelnen Messpositionen

Bei den Messungen in den gefräst Nuten fiel auf, dass das Potenzial durch die Rauigkeit der Oberfläche beeinflusst wird. Dieser Zusammenhang wurde anhand von Messungen an Proben mit definierter abgestufter Rauigkeit überprüft. Hierzu wurde bei fünf Metallblechen eine unterschiedlich rauhe Oberfläche von 1 bis 35  $\mu\text{m}$  durch Kugelstrahlen mit verschiedenen Strahlendrük-

ken ( 0 / 0,5 / 1 / 3 / 6 bar) erzeugt (IWK I). Die Proben wurden im ölfreien Zustand und mit einem Ölfilm überzogen untersucht. Die Messungen zeigten, dass die Potenziale sowohl bei gereinigter als auch bei verunreinigter Probe mit steigender Rauigkeit kleiner werden. Die Ursache hierfür ist in Kapillareffekten des Elektrolyten beim Aufsetzen der Messsonde auf die raue Oberfläche zu suchen.

Untersuchung zur Charakterisierung des Oberflächenzustandes „sauber“ und „verunreinigt“

Zehn Proben des Werkstoffes X 20 CrMoV 12 1 der Ausmaße 10mm × 10mm × 1mm wurden zunächst mit Ethanol und anschließend mit Hexan gereinigt. Von allen zehn Proben wurden die Potenzial-Zeit-Kurven aufgenommen und die Anfangsspannung, Endspannung und die Anfangssteigung innerhalb der ersten sechs Messsekunden ermittelt und ihre Häufigkeitsverteilung berechnet. Die Proben wurden anschließend durch Eintauchen in einen Hochleistungsschmierstoff (Fina Vulsol, BST-EPD 8051/2) und folgender ca. 12-stündiger Abtropfphase künstlich kontaminiert. Drei der Proben wurden in diesem kontaminierten Zustand vermessen. Drei weitere Proben wurden in CO<sub>2</sub> gereinigt und ebenfalls vermessen. Die anderen drei ebenfalls in CO<sub>2</sub> gereinigten Proben wurden im IGB detailliert analysiert (vgl Kap. 2.3.5.2 und 2.3.5.3).



**Abb. 2.19:** Grenzen und Mittelwerte der Potenzial-Zeit-Kurven zur Reinheitscharakterisierung

Bei den mit Lösungsmitteln gereinigten Proben bildet die Häufigkeitsverteilung der Endspannung mit vergleichsweise geringer Standardabweichung wieder am ehesten eine Grundlage für die Reinheitscharakterisierung. Die Messungen der mit Öl kontaminierten Proben weisen eine größere Streuung der Einzelparameter auf. Die Potenzial-Zeit-Kurven verhalten sich in ihrem

Verlauf und im Mittelwert der Endspannungen ähnlich denen der gereinigten Proben. Die in CO<sub>2</sub> gereinigten Proben weichen sowohl im Verlauf der Potenzial-Zeit-Kurven als auch in der Verteilung der Messwerte stark ab. In Abb. 2.19 wird jeweils die Mitte, die Ober- und Untergrenze der Messreihen dargestellt. Gezeigt ist die ölverunreinigte Probe, die mit CO<sub>2</sub> gereinigte Probe und der Mittelwert einer lösemittelgereinigten Probe. Die Balken am Rande des Diagramms geben jeweils die Streubreite der Kurvenscharen an. Die Streuung der CO<sub>2</sub>-gereinigten Proben ist größer als die der mit Öl verunreinigten Probe und deutlich größer als bei der standardgereinigten Probe. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass die Methode der Potenzialmessung, zumindest in der kommerziell angebotenen Form, nicht geeignet ist, die Reinheitsgrad einer Probe zuverlässig als ausreichend "sauber" oder "verunreinigt" zu charakterisieren. Enge Streubreiten konnten nur durch eine große Anzahl von Messungen erreicht werden.

### 2.3.5.2 Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA)

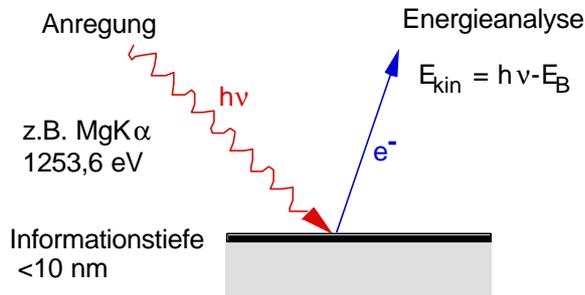
Die Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse (ESCA) ist ein vakuumgestütztes Analyseverfahren, das aufgrund der Informationstiefe von ca. 5-10 Atomlagen äußerst oberflächenempfindlich ist und daher ideal für die Analyse sehr sauberer Oberflächen eingesetzt werden kann. Aus den erhaltenen Informationen kann nicht nur auf die Restverschmutzung zurück geschlossen werden, sondern auch erkannt werden, ob Reinigungsmittel auf der Oberfläche zurückbleibt bzw. das Reinigungsmedium, in diesem Fall überkritisches CO<sub>2</sub>, die Oberfläche bzw. das nicht abgereinigte Bearbeitungsöl, chemisch verändert. Die Methode wurde eingesetzt, um den Reinigungserfolg zu bewerten und daraus das Verfahren zu optimieren. Zum Einsatz kam das Analysegerät AXIS Ultra der Fa. Kratos Ltd.

#### Prinzip der ESCA

Es wird die kinetische Energie von Photo- und Augerelektronen gemessen, die eine Substanz bei der Anregung mit Röntgenstrahlung emittiert (Abb. 2.20). Für die ausgelösten Photoelektronen gilt die Energiebilanz:

$$h\nu = E_B + E_{kin}$$

Hier ist  $h\nu$  die Photonenenergie der verwendeten Anregungsstrahlung,  $E_B$  die Bindungsenergie und  $E_{kin}$  die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen, die gemessen wird. Das Energiespektrum dieser Elektronen gestattet eine qualitative und quantitative chemische Analyse sowie Aussagen über den Bindungszustand der jeweiligen Elemente aufgrund der chemischen Verschiebung.



**Abb. 2.20:** Prinzip der Oberflächenanalysemethode ESCA



**Abb. 2.21:** Photo der Messapparatur

### Ergebnisse

Aus der Vielzahl möglicher Substrate und Bearbeitungshilfsstoffe (Kapitel 2.2) wurden Aluminium, Baustahl und Edelstahl als Substrate gewählt, diese Proben u.a. mit dem Schneidöl FINA VULSOL BST-EPD 8051/2 beaufschlagt und der Reinigung mittels überkritischem CO<sub>2</sub> unterworfen. Die ESCA-Analytik diente dazu, den Reinigungserfolg zu bewerten und zu prüfen, ob das Reinigungsergebnis optimiert werden kann und ob es zu einer Veränderung der „Chemie“ der Oberfläche kommt.

In einer ersten Probenserie wurde das Schneidöl als Referenz auf Aluminiumfolie vermessen, um das Spektrum des reinen Öls zu erhalten. Dieses Spektrum wurde verglichen mit Spektren, die an Baustahl bzw. Stahlproben (Plättchen 10 x 10 x 1 mm, IWK I) aufgenommen wurden, die nachdem sie mit Schneidöl beaufschlagt wurden, verschiedenen Reinigungsbedingungen der Reinigung mit überkritischen CO<sub>2</sub> unterworfen wurden. Aus diesen Untersuchungen konnten bereits zwei wichtige Ergebnisse ausgewertet werden. Erstens waren die Proben optisch nach der Reinigung vom Öl befreit, aus Sicht des ESCA-Spektrometers mit einer Analysentiefe von ca. 5-10 Atomlagen war die Kontaminationsschicht aber noch so dick, dass kaum Substratmaterial detektiert werden konnte. Zweitens konnte gezeigt werden, dass es zu einer geringen chemischen Veränderung der Zusammensetzung des Restschmutzes (Bearbeitungsöl) durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung kommt. Dies wird nachfolgend näher erläutert.

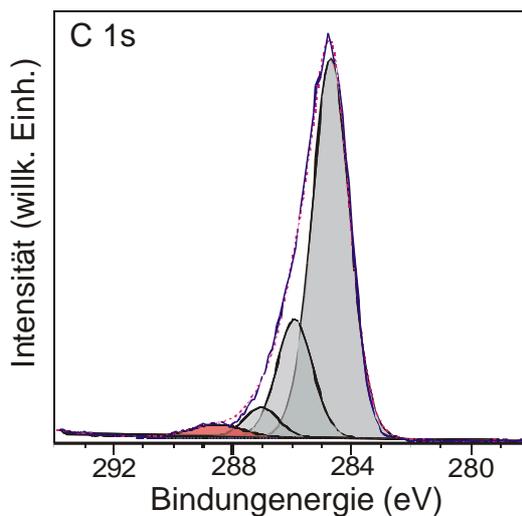
In Tabelle 2.3 ist die Elementzusammensetzung des ungereinigten Stahls verglichen mit einer durch ultraschallunterstützte Ethanolreinigung gesäuberten Probe und je zwei Baustahl- und Stahlproben, die zwei unterschiedliche Reinigungsvarianten während der CO<sub>2</sub>-Reinigung erfahren haben. Zusammengestellt ist die Elementzusammensetzung der Probenoberfläche in Atom% wie sie vom ESCA-Spektrometer erfasst wird. Es wird deutlich, dass die Laborreinigung mit Ethanol/US die Oberfläche sehr gut vom Öl befreit und das Substratmaterial (Fe) nachgewiesen werden kann, während die Teilereinigung mittels CO<sub>2</sub> zwar den größten Teil des Bearbeitungsöles entfernt, aber aus Sicht dieser empfindlichen Analysenmethode noch eine dünne Kontaminationsschicht zurück lässt.

**Tabelle 2.3:** Elementzusammensetzung der untersuchten Proben

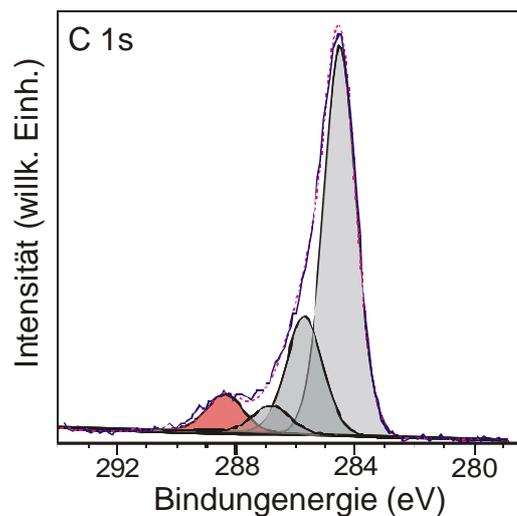
Proben	Element	C	O	N	Fe	Si	Cr	Al	F
		Elementzusammensetzung in Atom%							
Stahl ungereinigt		82,0	15,2	0,8	-	1,0	-	-	-
Stahl mit EtOH/US gereinigt		40,6	34,2	1,5	21,6	-	2,2	-	-
V2A CO <sub>2</sub> -gereinigt (Probe1)		92,9	5,2	-	0,4	0,9	-	0,4	0,3
V2A CO <sub>2</sub> -gereinigt (Probe2)		81,6	11,6	-	-	1,4	-	1,3	0,6
X20CrMoV12.1 CO <sub>2</sub> -gereinigt (Probe1)		72,8	17,6	-	0,4	8,8	-	-	0,3
X20CrMoV12.1 CO <sub>2</sub> -gereinigt (Probe2)		70,9	19,7	-	0,6	8,8	-	-	-

Diese Ergebnisse führten dann zu einer Veränderung der Reinigungsparameter und der Überlegung, den Reinigungserfolg durch den Einsatz von Tensiden während der CO<sub>2</sub>-Reinigung zu optimieren. Dadurch konnte der Reinigungserfolg verbessert werden. Als Analysemethode wurde ein Schwerpunkt auf die IR-Spektroskopie gesetzt, da die ESCA-Methode aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit auch an optisch sauberen Proben noch eine Restkontaminationsschicht nachweist. Für viele Anforderungen sind aber solch saubere Oberflächen gar nicht gefordert.

Als weiteres wichtiges Ergebnis konnte aus dem Detailspektrum des Kohlenstoffs erkannt werden, dass sich die chemische Zusammensetzung der Restverschmutzung (Bearbeitungsöl) durch die Reinigung geringfügig geändert hat. Dies wird aus den beiden Spektren, die in Abb. 2.22 und 2.23 zu sehen sind, deutlich. Gezeigt ist das C1s-Spektrum des reinen Schneidöls auf Aluminium und des gleichen Schneidöls nach der CO<sub>2</sub>-Behandlung. Klar ist zu sehen, dass der Peak bei ca. 288,6 eV Bindungsenergie nach der Behandlung des Schneidöls in überkritischem CO<sub>2</sub> an Intensität zugenommen hat. Dieser Peak, der Ester- bzw. Carboxylgruppen zugeordnet werden kann, deutet darauf hin, dass es während der Behandlung des Schneidöls FINA VULSOL BST-EPD 8051/2 zu einer Reaktion mit dem CO<sub>2</sub> kam und dadurch weitere Ester- bzw. Carboxylgruppen im Schneidöl gebildet wurden. In einer geringen Menge könnte eventuell auch gelöstes CO<sub>2</sub> im Öl für diese Beobachtung verantwortlich sein.



**Abb. 2.22:** C1s-Spektrum des Schneidöls vor der CO<sub>2</sub>-Reinigung



**Abb. 2.23:** C1s-Spektrum des Schneidöls nach der CO<sub>2</sub>-Reinigung

Von großer Bedeutung ist diese Beobachtung für den Fall, dass das Bearbeitungsöl nach der Teilereinigung im überkritischen CO<sub>2</sub> wieder gesammelt und in den Bearbeitungsprozess zurückgeführt wird. Hier gilt es zu Prüfen, ob sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Öles derart geändert haben, dass eine Rückführung in den Prozess nicht ohne weiteres möglich ist. Diese Prüfung sollte für jeden Bearbeitungshilfsstoff, der nach einer Teilereinigung gewonnen und rückgeführt werden soll, erfolgen. Eine systematische Untersuchung unterschiedlichster Bearbeitungshilfsstoffe umfangreiche experimentelle Arbeiten voraus und könnte Zielsetzung in einem weiterführenden Projekt darstellen.

### 2.3.5.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Messmethode eignet sich insbesondere zur Bestimmung von im UHV flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Dabei gibt es prinzipiell zwei Vorgehensweisen. Erstens kann man eine Kohlenwasserstoffschicht auf Metallen direkt in Reflexion bestimmen, oder man reinigt die Metalloberfläche mit einem wässrigen Reinigungsmittel oder einem anderem geeigneten Lösemittel und bestimmt anschließend die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Lösung. Der zweite Weg bedeutet aber einen weiteren Arbeitsschritt. Die Infrarotspektroskopie hat im Vergleich zur ESCA bei der direkten Analyse von Verunreinigungsschichten auf Materialoberflächen die Vorteile, dass die Informationstiefe im Mikrometerbereich liegt, so dass auch größere Proben direkt analysiert werden können, und dass die Methode billiger ist. Grenzen gibt es bei der Messung in Reflexion, wenn die Verschmutzungsschichten sehr dünn sind, da dann eventuell das Messsignal zu gering ist. Eine Erhöhung der Nachweisgrenze erhält man dann durch Messen mit streifendem Einfall des IR-Strahles.

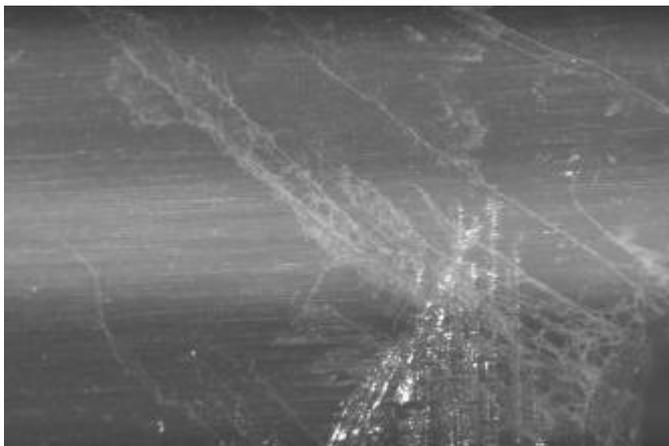
#### Prinzip der FT-IR

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Ihr Ziel ist die Bestimmung von Schwingungsfrequenzen von Molekülen und Festkörpern. Wechselwirkung mit dem eingestrahlenen Licht tritt auf, wenn während der Schwingungsbewegung eine Dipolmomentänderung erfolgt. Unter dieser Bedingung werden dem Licht durch das Molekül Energiebeträge, die den verschiedenen Schwingungsfrequenzen entsprechen,

entzogen bzw. absorbiert. Der Wellenlängenbereich des mittleren Infrarot, der die Frequenzen der meisten Molekülschwingungen enthält, liegt zwischen ca. 2,5  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ . Er kann mit Hilfe von Fourier-Spektrometern gemessen werden. Nach dem Michelson-Interferometer-Prinzip gelangt die Strahlung zunächst auf einen Strahlteiler. Die beiden Teilstrahlen interferieren nach der Reflexion an einem Spiegel. Die erhaltenen Interferogramme enthalten die gesamte Strahlungsabsorption einer Probe, die durch Fourier-Transformation in die Einzelinformationen der separaten Molekülschwingungen aufgetrennt wird. Allgemein besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl des Substrates in Transmission, Emission oder in Reflexion zu messen. Für die Messung von Verunreinigungsschichten auf Metallen bietet sich die Messung in Reflexion gegebenenfalls nach der Methode des streifenden Einfalls an. Gemessen wurde mit dem Spektrometer Paragon der Fa. Perkin Elmer.

### Ergebnisse

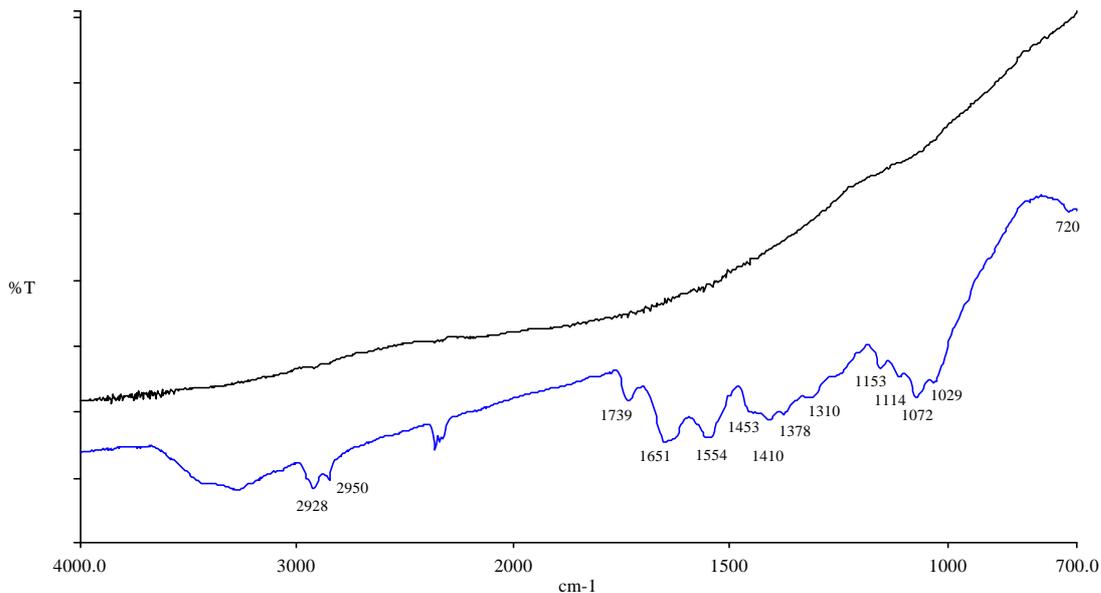
Zur Analyse gelangten u.a. Baustahlproben (X20CrMoV12.1), die mit Schneidöl beaufschlagt und der  $\text{CO}_2$ -Reinigung zugeführt wurden. Auf den so gereinigten Proben waren zum Teil noch helle, fadenförmige Flecken auf der Oberfläche zu sehen, wie Abb. 2.24 verdeutlicht.



**Abb. 2.24:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe nach der Reinigung mit  $\text{CO}_2$

Es wurde vermutet, dass diese hyphenförmigen Rückstände auf eine mikrobielle Kontamination zurückgeführt werden könnte. Eine mikrobiologische Prüfung auf Pilze und Bakterien, zeigte jedoch, dass keine vitalen Pilze oder Bakterien detektiert werden konnten. Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden dann sowohl an den optisch sauberen Stellen als auch direkt auf den „Flecken“ durchgeführt und mit dem Referenzspektrum des verwendeten Schneidöls auf Aluminium verglichen.

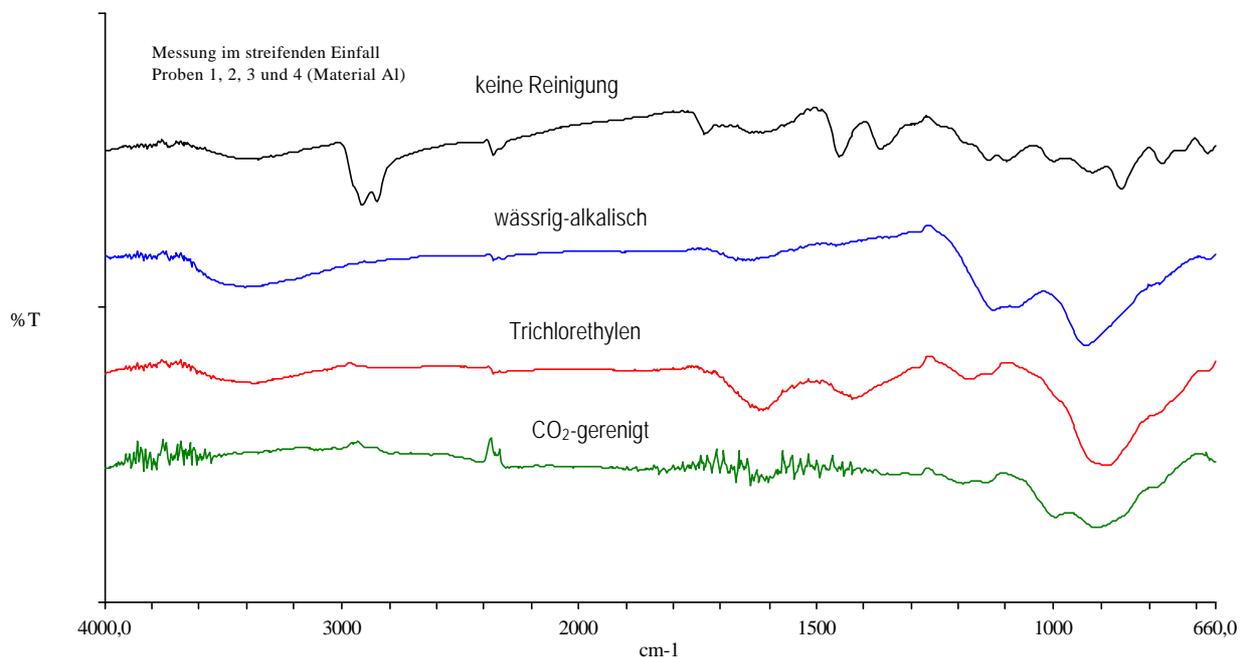
Die Referenzmessung zeigt ausschließlich die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Valenzbandschwingungen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Schneidöls. Die IR-Spektren einer mit  $\text{CO}_2$ -gereinigten Probe, einmal analysiert auf einer „optisch sauberen Stelle“ und einmal direkt auf den hyphenartigen Rückständen zeigt Abb. 2.25. Während auf der „sauberen“ Stelle nur eine sehr geringe Menge des Schneidöls (Peak bei ca.  $2928\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden werden kann (oberes Spektrum), zeichnet sich das Spektrum auf dem Rückstand durch mehrere deutliche Peaks aus (unteres Spektrum).



**Abb. 2.25:** IR-Spektren, gemessen an der mit CO<sub>2</sub>-gereinigten Probe. Oberes Spektrum: an optisch saubere Stelle gemessen; unteres Spektrum: auf den Flecken gemessen

So werden neben den Schwingungsbanden der aliphatischen Kohlenwasserstoffe auch Banden, die Carbonsäureestern zugeordnet werden können, gefunden. Dies deckt sich bereits mit den in der ESCA-Analyse gefundenen Ergebnissen. Weiterhin findet sich im Bereich 1540-1650 cm<sup>-1</sup> der charakteristische Doppelpack der Amidbande II, deren Herkunft auf proteinartige Rückstände schließen lässt. Dies unterstützt die Vermutung, dass es sich, zumindest zu einem Teil, um eine ursprünglich mikrobielle Verunreinigung handelt. Als wichtigstes Ergebnis kann jedoch festgehalten werden, dass mittels der IR-Spektroskopie die Sauberkeit der Probe analysiert und zwischen sauberen und nicht sauberen Proben unterschieden werden kann. Dies sollte nun auch an realen Proben gezeigt werden. Dazu wurden von der Firma PWO unterschiedlich vorgereinigte Bauteile zur Verfügung gestellt und geprüft, inwieweit die Bauteile zerstörungsfrei analysiert und ob Unterschiede mittels der IR-Spektroskopie ermittelt werden können. Dabei konnte gezeigt werden, dass im Gegensatz zur ESCA, bei der aus großen Proben die zu analysierenden Stücke ausgesägt werden müssen, die IR-Spektroskopie an nahezu jeder Probengröße durchgeführt werden kann. Im Vergleich der verschiedenen Messoptionen - Messen mit ATR-Kristall, Messen in Reflexion und Messen in Reflexion unter streifendem Einfall - hat sich gezeigt, dass letztere Variante am besten geeignet ist. Die Messung mit ATR-Kristall, was theoretisch die Empfindlichkeit erhöhen würde, scheitert meist daran, dass der Kristall nicht problemlos gegen das Werkstück gepresst werden kann, vor allem, wenn das Werkstück nicht eben ist.

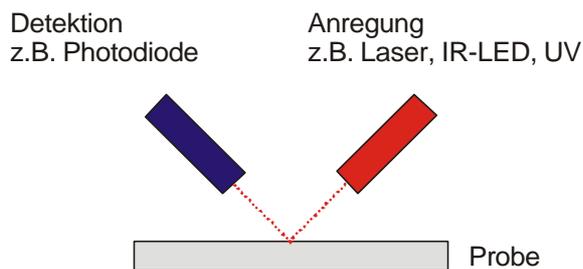
In Abb. 2.26 sind Spektren, gemessen im streifenden Einfall an Aluminiumwerkstücken mit unterschiedlicher Reinigung gezeigt. Daraus wird deutlich, dass aus Sicht der IR-Spektren, die Reinigung mittels CO<sub>2</sub> mit der alkalischen und der Trichlorethylenreinigung konkurrieren kann. Die Peaks bei ca. 2900cm<sup>-1</sup>, 1450cm<sup>-1</sup>, 1350cm<sup>-1</sup> und 850cm<sup>-1</sup>, die dem Bearbeitungsöl zuzuordnen sind finden sich bei den gereinigten Proben nicht mehr. Dafür wird bei ca. 900cm<sup>-1</sup> ein breiter Peak, der dem Aluminiumoxid der sauberen Werkstückoberfläche zugeordnet werden kann, sichtbar. Dies wurde durch Messungen an einer Aluminiumfolie nochmals verifiziert. Die CO<sub>2</sub>-Reinigung kann also für dieses Reinigungsproblem eingesetzt werden.



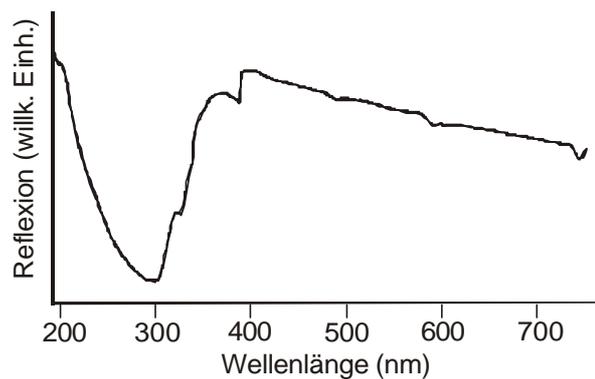
**Abb.: 2.26:** IR-Spektren, gemessen an Aluminiumwerkstücken vor und nach unterschiedlichen Reinigungsvarianten

### 2.3.5.4 Vereinfachtes optisches Detektionsprinzip

Da sich die Infrarotspektroskopie als geeignet herausgestellt hat, ein komplettes Spektrometer aber nicht in jedem Fall benötigt wird, um eine qualitative Aussage über saubere bzw. verunreinigte Proben zu bekommen, wurde geprüft, ob es möglich ist, auf der Basis eines einfachen Messaufbaus eine Bewertung zu realisieren. Die Idee ist dabei, dass mit einem „Lichtstrahl“, das kann Laserlicht, eine IR-LED oder UV-Licht sein, die zu analysierende Probe punktuell bestrahlt und das reflektierte Licht über eine Photodiode gemessen wird. Eine saubere Probe soll sich dabei von einer verunreinigten Probe durch eine Veränderung der Signalintensität auszeichnen. Das Messprinzip ist in Abb. 2.27 dargestellt. Ein solcher Messstand wurde am Fraunhofer IPA [11] für IR-Licht und Laserlichtanregung realisiert. Untersucht wurde die Proben der Firma PWO. Dabei konnte gezeigt werden, dass mittels der Anregung über IR-Licht zwischen der sauberen und der verunreinigten Probe unterschieden werden kann. Bei der Verwendung eines Lasers tritt das Problem in den Vordergrund, dass der Abstand zwischen Anregung/Detektion und Probe idealerweise auf 10 µm genau einjustiert werden muss. Dies ist für die Praxis sehr aufwändig.



**Abb. 2.27:** Prinzip eines einfachen Messaufbaus zur Detektion von Verunreinigungsschichten



**Abb. 2.28:** UV-Spektrum einer Aluminiumprobe die mit einem Schneidöl beaufschlagt wurde

Die Detektion von Verunreinigungsschichten über UV-Licht-Anregung ist ebenfalls geeignet, da viele Öle eine Adsorption im UV bei ca. 300 nm aufweisen. Abb. 2.28 zeigt ein typisches UV-Spektrum einer mit Schneidöl beaufschlagten Aluminiumprobe.

## 2.4 Zusammenfassung

Aus den Vorarbeiten zum Teilprojekt "Teilreinigung" mit komprimiertem Kohlendioxid war bereits bekannt, dass eine Anzahl von Reinigungsproblemen schon jetzt mit der CO<sub>2</sub>-Reinigung erfolgreich bearbeitet werden können. Um aber eine echte Alternative zu den brennbaren und chlorierten Kohlenwasserstoffreinigern darzustellen, muss das Anwendungsspektrum von CO<sub>2</sub> auf weitere typische Reinigungsfälle erweitert werden. Dies beinhaltet vor allem die Reinigung von Partikelschmutz und anderen schwer- bzw. unlöslichen Verunreinigungen. Dies wird in der konventionellen Reinigungstechnik mit mechanischer und chemischer Unterstützung, meist in einer Kombination beider, realisiert und wird auch für die Anwendung von Kohlendioxid erforderlich sein. Im Rahmen des Teilprojekts "Teilreinigung" konnte gezeigt werden, dass hierzu erfolgversprechende Ansätze existieren. Auf der mechanischen Seite kann bereits mit einer Bewegung des Reinigungsguts oder durch Erhöhung der hydrodynamischen Kräfte eine deutliche Verbesserung des Reinigungseffektes beobachtet werden. Damit steht der CO<sub>2</sub>-Reinigungstechnik die gesamte Vielfalt mechanischer Energieerzeugung durch Spritzen, Umfluten u.a. zur Verfügung, wie sie auch in der konventionellen Reinigungstechnik Verwendung findet. Interessant und bisher nur wenig untersucht ist der Einsatz von Ultraschall, der in flüssigem Kohlendioxid Verwendung finden kann.

Im Hinblick auf die Suche und Entwicklung chemischer Reinigungsverstärker ist festzustellen, dass eine Reihe von kommerziell erhältlichen Tensiden eine für den technischen Einsatz genügend hohe Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid aufweist. Dies ist typischerweise ein Bereich bis zu 3 Gew.%. Zum Abreinigen von Partikeln und anderen festen Verunreinigungen ist es sinnvoll, das CO<sub>2</sub> in der Kombination niedriger Drücke und Temperaturen einzusetzen, da hier die Dichte und die Viskosität des Mediums hoch sind. In diesem Bereich werden auch die größten Löslichkeiten für die Tenside gefunden. Um 1 Gew.% eines Tensids in Lösung zu bringen sind bei 40°C Drücke von 220 bar (Siloxan 60), 200 bar (Polidocanol) und 90 bar (Krytox) notwendig. Bei Raumtemperatur sind noch niedrigere Drücke zu erwarten, konnten aber

beim Siloxan 60 und Krytox wegen starker Schlierenbildung nicht quantitativ erfasst werden. Beim Polidocanol fällt der Entmischungsdruck bei wiederum 1 Gew.% von ca. 200 auf 150 bar ab. Da auch flüssiges CO<sub>2</sub> bei ca. 50-60 bar als zur Reinigung eingesetzt werden kann, ist es wünschenswert, auch bei diesen Bedingungen genügend hohe Löslichkeiten zu erhalten. Neben ergänzenden Messungen im Niedertemperaturbereich können weitere, kommerziell verfügbare Tensidklassen auf ihre Löslichkeit in CO<sub>2</sub> untersucht werden.

Krytox und Polidocanol können eher emulgierende Eigenschaften zugeschrieben werden, obwohl die Bildung einer Mikroemulsion nicht beobachtet werden konnte. In erster Näherung ist eine niedrige Grenzflächenspannung Voraussetzung für die Bildung einer Mikroemulsion. Aussichtsreich wäre hier die Suche nach weiteren Tensiden, die noch niedrigere Grenzflächenspannungen aufweisen. In dieser Hinsicht ist Polidocanol mit Grenzflächenspannungen unter 5 mN/m das erfolversprechendste Tensid. Fluor-Tenside wie Krytox sind allerdings wegen ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit und der Bedenken hinsichtlich einer gesundheitsbeeinträchtigenden Wirkung in jüngerer Zeit in die Diskussion geraten und werden voraussichtlich auch aufgrund des hohen Preises kaum einen sinnvolle Einsatz als Tensid mit großer Einsatzbreite im Bereich Teilereinigung finden.

Im Hinblick auf den Stoffübergang sind für den technischen Einsatz folgende Ergebnisse von Bedeutung: Der Stoffdurchgangskoeffizient nimmt vom unterkritischen (298 K) zum überkritischen (323 K) Bereich bei konstanter Dichte von 0,754 g/ml um den Faktor 1,5 zu. Gleichzeitig erhöht sich die Lösungskapazität von CO<sub>2</sub> um den Faktor 3. Während die Stoffdurchgangskoeffizienten mit zunehmendem Druck bei konstanter Temperatur nur um ca. ein Viertel sinken, steigt die Kapazität des Lösungsmittels auf das Vierfache. Vor dem Hintergrund eines Entölungsverfahrens für Metallteile mit CO<sub>2</sub> bedeutet dies, dass mit steigenden Druck- und Temperaturwerten kürzere Behandlungszeiten und damit ein größerer Durchsatz oder eine kleinere Reinigungsanlage erzielt werden könnte. Andererseits bedeuten höhere Drücke und/oder höhere Temperaturen sowohl höhere Investitionskosten als auch höhere laufende Kosten. Diese beiden Aspekte müssen bei der Auslegung und Optimierung einer Reinigungsanlage durch eine Kostenschätzung berücksichtigt werden.

Ein wesentliches Hemmnis bei der bisherigen Verfahrensentwicklung war die Uneinheitlichkeit bei der Bewertung des Reinigungserfolges. Dies resultiert aus der Vielfalt von Reinigungsproblemen und den damit verbundenen Kriterien. Im Rahmen dieses Projekts konnte die prinzipielle Machbarkeit der Analyse von Verunreinigungschichten auf Metalloberflächen nicht nur über aufwändige spektroskopische Verfahren, sondern auch durch einfache, miniatur- und automatisierbare Verfahren, gezeigt werden. Für den praktischen Einsatz der IR-Methode sind jedoch noch eine Reihe offener Fragen zu klären. Dazu gehört der Einfluss der Rauigkeit des Substrates, die Ausdehnung der Untersuchungen auf verschiedene Bearbeitungsöle, die Ermittlung der Nachweisgrenze bei verschiedenen Verschmutzungen, die Ermittlung von optimalen Wellenlängenbereichen, die Vermeidung von Einflüssen durch Streulicht aus der Umgebung, die Analyse an komplexen Oberflächen bis hin zum Aufbau von Prototypen, die in der industriellen Praxis getestet werden müssen.

## 2.5 Ausblick

Die Teilereinigung mit komprimiertem Kohlendioxid ist dann eine gleichwertige Alternative zur Reinigung mit brennbaren und chlorierten Kohlenwasserstoffen und auch wässrigen Medien, wenn es gelingt, Waschverstärker zu etablieren, die eine große Anwendungsbreite des Verfahrens sicherstellen kann. In einigen Nischen hat das Verfahren zwischenzeitlich bereits Anwendung gefunden, etwa in der Reinraumtechnik (Fa. S.R. Kaihatsu, Japan [12]), bei der die Verwendung von CO<sub>2</sub> keine im Reinraum unzulässigen zusätzlichen Emissionen verursacht, oder bei der Entölung von ölgetränkten Sintermetallen (Fa. Chematur, Schweden), wobei die niedrige Viskosität des CO<sub>2</sub> einen wesentlichen Vorteil gegenüber anderen Medien bedeutet.

Die Verbesserung der Reinigung durch mechanische Unterstützung ist Stand der Technik für eine Reihe konventioneller Reinigungsmedien und im wesentlichen auch auf CO<sub>2</sub> übertragbar. Entsprechend den hydrodynamischen Eigenschaften des Kohlendioxids mit seiner niedrigen Viskosität ist hier eine apparatebauliche Anpassung an den Hochdruckbereich erforderlich. Dies kann größtenteils durch bestehende Methoden der Anlagenauslegung erfolgen und erfordert keinen zusätzlichen Entwicklungsbedarf. Eine Ausnahme bildet der in der konventionellen Technik weit verbreitete Einsatz von Ultraschall vor allem zur Reinigung von Partikelschmutz. Aufgrund seiner niedrigen Grenzflächenspannung im flüssigen Zustand des CO<sub>2</sub> ist zu erwarten, dass hier die Wirkung im Vergleich zu anderen Medien kleiner ist. Im überkritischen Bereich ist keine reinigungsunterstützende Wirkung durch Ultraschall zu erwarten. Eine systematische Untersuchung hierzu existiert bislang nicht. Hier besteht sicherlich ein Forschungsbedarf, um die verschiedenen Wirkungseffekte von Ultraschall im Hinblick auf seinen Einsatz auch in CO<sub>2</sub> zu charakterisieren.

Der größte Bedarf ist in der Entwicklung einer in CO<sub>2</sub> wirksamen Tensidchemie zu sehen. Erfolgversprechende Ansätze sind vorhanden, bei denen eine Übertragung von Erkenntnissen aus dem Bereich der konventionellen Tensidchemie möglich scheint. Dabei kann auf Produkte zurückgegriffen werden, die entweder bereits kommerziell verfügbar sind, oder sich relativ leicht von solchen Produkten ableiten lassen. In systematischen Screening-Versuchen müssen diese Substanzen auf ihre Eignung und Wirksamkeit für eine repräsentative Auswahl typischer Verschmutzungen überprüft werden. Dies erfordert letztendlich auch das Vorhandensein einer möglichst objektiven Analytik zur Reinheitsbestimmung nicht nur des Entfettungsgrades, sondern auch zur Bewertung der Reinheit im Hinblick auf andere Verschmutzungsarten. Neben den bereits etablierten Verfahren existiert weiterhin ein Bedarf an möglichst einfacher, aber produkt- und fertigungsspezifischer Analytik. Das bedeutet eine Optimierung des Analysenverfahrens an eine vorgegebene Messaufgabe und kann nur spezifisch für jeden einzelnen Fall realisiert werden.

## 2.6 Literatur

- [1] R. Hermann, Substitution halogener Kohlenwasserstoffe in der Metallreinigung, T $\ddot{U}$  **33** (1992) 180-184
- [2] E.J. Singley, W. Liu, E.J. Beckman, Fluid Phase Equilibria 128 (1997) 199-219; A.V. Yazdi, C. Lepilleur, E.J. Singley, W. Liu, F.A. Adamsky, R.M. Enick. E.J. Beckman, Fluid Phase Equilibria, 117 (1996) 297-303
- [3] S. Veit, Diplomarbeit, L $\ddot{o}$ slichkeitsuntersuchungen von Tensiden in  $\ddot{u}$ berkritischem Kohlendioxid und deren Einfluss auf das L $\ddot{o}$ slichkeitsverhalten von Wasser in  $\ddot{u}$ berkritischem CO $_2$ , FH Mannheim, 1997
- [4] T.A. Hoefling, D.A. Newman, R.M. Enick, E.J. Beckmann, Effect of structure on the cloud point curves of silicone-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide, J. Supercritical Fluids **6** (1993) 165-171
- [5] A.V. Yazdi, C. Lepilleur, E.J. Singley, W. Liu, F.A. Adamsky, R.M. Encik, E.J. Beckmann, Highly carbon dioxide soluble surfactants, dispersants and chelating agents, Fluid Phase Equilibria **117** (1996) 297-303
- [6] Jackson, K., Fulton, J.L., in: Supercritical Fluid Cleaning, Noyes Publ., **1998**, 87
- [7] Dahmen, N., Sch $\ddot{o}$ n, J., Schmieder, H, Veith, S., Muth, O., Hirth, T., Solubility and interfacial phenomena of surfactants for use in cleaning processes with compressed carbon dioxide., Proceedings of the 5<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids, Nice, **1998**, 187
- [8] M. M $\ddot{u}$ ller-Hagedorn, Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten am liegenden Squalantropfen in Gegenwart von verdichtetem Kohlendioxid, Diplomarbeit, Universit $\ddot{a}$ t Karlsruhe (TH), 1998
- [9] N. Dahmen, H. Schmieder, J. Sch $\ddot{o}$ n, H. Wilde, Solubility of Technical Oils in Supercritical CO $_2$ , in: High Pressure Chemical Engineering, P. R. von Rohr, C. Trepp (Hrsg.), Elsevier, 1996, 515
- [10] C. Lietz, Praxissemester-Bericht, FH-Mannheim, 1999
- [11] K. Modrich, Aschenputtel der Ingenieure, Mediendienst der Fraunhofer-Gesellschaft, Nr. 3-2000, Thema 6 (<http://www.ghg.de/german/press/md>)
- [12] B.M. Kabyemela, A. Kanno, M. Kanno, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, Industrial Cleaning with near and supercritical CO $_2$ , Proceedings of the 5<sup>th</sup> Int. Symp. on Supercritical Fluids, Atlanta, 2000

## 3. Entbinderung

### 3.1 Einleitung und Motivation

Das Pulverspritzgießen (PIM) mit metall- (MIM) und keramikgefüllten (CIM) Feedstocks wird heute u.a. zur Herstellung von komplex geformten Makrobauteilen eingesetzt [1]. Durch die hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei Großserien und der endkonturnahen Produktherstellung gibt es sehr optimistische Wachstumsvoraussagen. Da praktisch alle bekannten metallischen und keramischen Werkstoffe auch in Pulverform erhältlich sind, steht außerdem eine sehr umfangreiche Materialpalette zur Verfügung. Die wichtigsten Einsatzgebiete der Pulverspritzgießtechnologie sind die Automobil- und Investitionsgüterindustrie sowie die Medizintechnik und chemische Industrie.

Ein nicht zu unterschätzender Nachteil des Verfahrens liegt allerdings in der Entbinderung der Grünlinge, die einen hohen Aufwand an Zeit, Energiekosten und Anlagenbelegung erfordert. Die Entbinderung ist ein Prozessschritt, der z.B. beim pulvermetallurgischen Pressintern komplett entfällt. Da hingegen beim Spritzgießen das Pulver nur in einer thermoplastgebundenen Bindermatrix verarbeitet werden kann, muss nach der Formgebung der Binderanteil vor dem Dichtsintern zu massiven Metall- und Keramikteilen entfernt werden. Die anwendungsorientierte Forschung zielt daher auf die Entwicklung neuer, wirtschaftlicher Entbinderungsverfahren sowie den zugehörigen Feedstocksystemen. Wichtigste Kriterien sind dabei die Reduzierung der Entbinderungszeit und die Vermeidung insbesondere umweltbelastender Rückstände. Für beide Intentionen bietet der Einsatz überkritischer Fluide gute Erfolgsaussichten, da diese eine herausragende Löslichkeit für bestimmte organische Materialien aufweisen und außerdem keine toxischen Abgase entstehen. Um mögliche Entwicklungserfolge mittel- bis langfristig leichter in die Anwendung zu überführen, wurden gegenüber dem etablierten Pulverspritzgießen die Forschungsarbeiten auf das neue Mikro-Pulverspritzgießen fokussiert.

Der weltweit festzustellende Trend zur Miniaturisierung erfordert die Verfügbarkeit entsprechender Produktionsverfahren [2]. Die prinzipielle Eignung des Pulverspritzgießens für die Herstellung kleinster Bauteile konnte bereits in verschiedenen Projekten nachgewiesen werden; allerdings traten dabei ähnliche Begrenzungen wie die oben geschilderten auf. Somit war eine Fokussierung der Entwicklungsarbeiten zum überkritischen Entbindern auf die Prozesstechnik mikrostrukturierter Bauteile naheliegend.

### 3.2 Stand der Technik

Im folgenden wird ein kurzer Abriss des derzeitigen Entwicklungsstandes sowohl bzgl. des Einsatzes überkritischer Fluide zum Entbindern als auch des Mikro-Pulverspritzgießens gegeben.

Der gegenwärtige Stand der konventionellen PIM-Technik (d.h. ohne die zusätzlichen Einrichtungen des Mikrospritzgießens) zur Herstellung filigraner Bauteile wird mit minimalen Strukturbreiten von 0,2 mm bei 2 mm Teilgröße angegeben. Die geringsten Formteilmassen liegen typischerweise bei ca. 1 g, doch werden in Sonderfällen auch Werte von nur 0,02 g für Aluminiumoxid-Keramik genannt [3]. Kantenradien erreichen minimale Werte von 0,05 mm, während 0,4 mm als kleinst mögliche Bohrungsdurchmesser angegeben werden [4]. Die bei den obigen Werten zugrunde gelegte Prozesstechnik entspricht dem Präzisionspritzgießen mit thermoplastischen Werkstoffen und beinhaltet noch keine typischen Zusatzfunktionen des Mikrospritzgießens. Letzteres wird jedoch bereits in verschiedenen Forschungseinrichtungen untersucht.

Arbeiten außerhalb des IMF III zur Adaption von Pulverspritzgießverfahren für die Fertigung von mikrostrukturierten Bauteilen sind vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) zum keramischen Pulverspritzgießen bekannt. Unter Einsatz fertig konfektionierter, kommerziell

erhältlicher Formmassen (Catamold der BASF) wurden Strukturen mit minimalen Breiten von 10µm und Aspektverhältnissen (Strukturhöhe zu -breite)  $\leq 2$  abgeformt [5].

Im Rahmen einer Doktorarbeit wurde am Fh-ICT die generelle Eignung der überkritischen Entbinderung an makroskopischen Bauteilen getestet. Dabei kamen überwiegend niedermolekulare organische Substanzen (Paraffin bzw. Stearinsäure) als Bindermaterialien zum Einsatz. Im Laufe der Prozessentwicklung konnten die Entbinderungszeiten z.T. drastisch gesenkt werden (80% Binderabnahme in 1 Stunde für ein 5 mm dickes Bauteil). Die Verfahrensführung erwies sich für die Anwendung in der konventionellen makroskopischen Pulverspritzgießtechnik als geeignet; Untersuchungen zur Abformung mikrostrukturierter Bauteile wurden nicht durchgeführt [6].

Am Mechanical Engineering Laboratory in Tsukuba, Japan, wurden Versuche durchgeführt, Mikrostrukturen aus rostfreiem Stahl (316L) durch Metallpulverspritzgießen in laserstrukturierte Formeinsätze herzustellen [7]. In jüngerer Zeit wurden statt Metallpulver auch PZT-Keramiken (mittlerer Partikeldurchmesser 0,3 µm) verwendet, mit denen Kammstrukturen in Dimensionen von 100 µm Höhe und 20 µm Breite abgeformt wurden [8]. Bisher beschränkten sich diese Experimente jedoch im Wesentlichen auf Abformungsstudien oder Demonstrations-Mikrostrukturen unter Verwendung kommerziell erhältlicher Materialien.

### **3.3 Ziel des Teilprojekts "Entbinderung"**

Das übergeordnete Ziel des Teilprojekts "Entbinderung" ist die Entwicklung eines neuartigen Prozesses zur Entbinderung von Grünlingen, die bisher einen hohen Aufwand an Zeit und Anlagenbelegung erfordern. Zu dem Entbinderungsverfahren mit CO<sub>2</sub> müssen passende Feedstocksysteme entwickelt werden. Spezielles Anliegen im Rahmen des Projektes war die Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen. Die Arbeiten im Rahmen des Projektes umfassen die:

- Herstellung ausgewählter Feedstocks (Fh-ICT, ICT-CPV)
- Untersuchung deren Löslichkeit in CO<sub>2</sub> (Fh-ICT, ITTK)
- Herstellung der zu entbindernden Bauteile über Pulverspritzgießtechnik (IMF III)
- Entbinderungsversuche mit den hergestellten Grünlingen (Fh-ICT, ICT)
- Charakterisierung der erzeugten Bauteile (IWK I)

Für den Fall, das frühzeitig ein geeignetes Feedstocksystem gefunden wird, würde sich an die genannten Arbeiten die Optimierung des Sinterprozesses anhand ausgewählter Mikrostrukturen und die Durchführung von Entbinderungsversuchen in größeren Chargen als Vorstufen einer Prozessentwicklung anschließen.

## **3.4 Projektdurchführung**

### **3.4.1 Versuche mit Wachs-Bindersystemen**

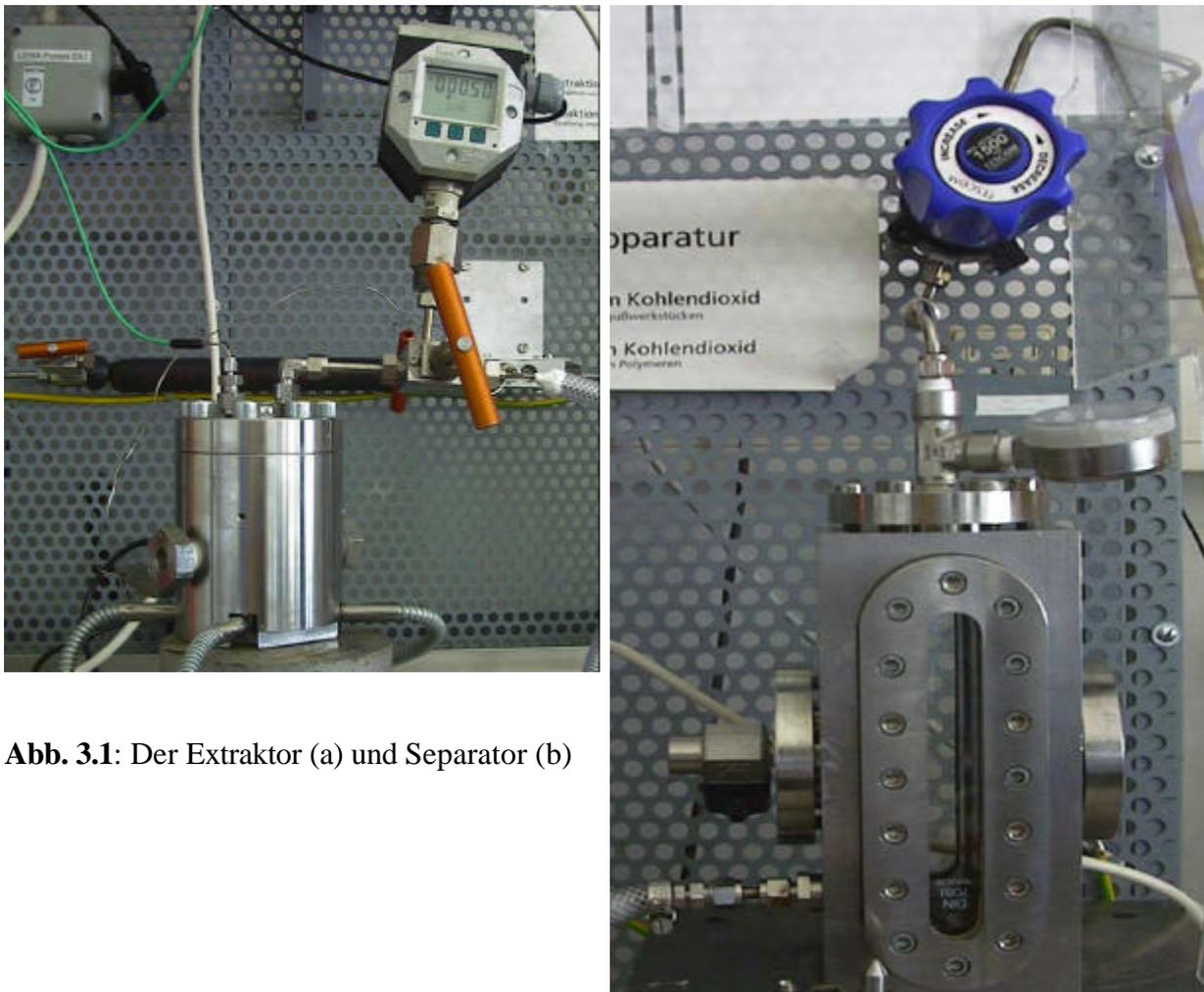
Bei der Abformung mikrostrukturierter Bauteile mit hohen Aspektverhältnissen entstehen relativ große Entformungskräfte, weshalb beim Mikro-Pulverspritzgießen mechanisch belastbare Bindersysteme möglichst auf Basis polymerer Materialien bevorzugt werden. Trotz dieser bereits früher erkannten Schwierigkeit, mikrostrukturierte Bauteile mit Formmassen auf reiner Wachs-Basis zu spritzgießen, ist das genaue Anwendungsspektrum derartiger Bindersysteme noch nicht ausreichend erforscht. Es waren daher für den Projektbeginn Untersuchungen im Bereich niedriger Aspektverhältnisse (Fließlängen- zu Wanddickenverhältnis) vorgesehen.

Verwendet wurden dazu Abmischungen aus 12 Gew.% Binder (Paraffin) mit 88 Gew.% Aluminiumoxid (entspricht einem Volumenanteil von 62 %). Die Substanzen waren die gleichen wie bei den anderen Feedstocks. Aufgrund der geringen Viskosität von Wachsschmelzen ist für

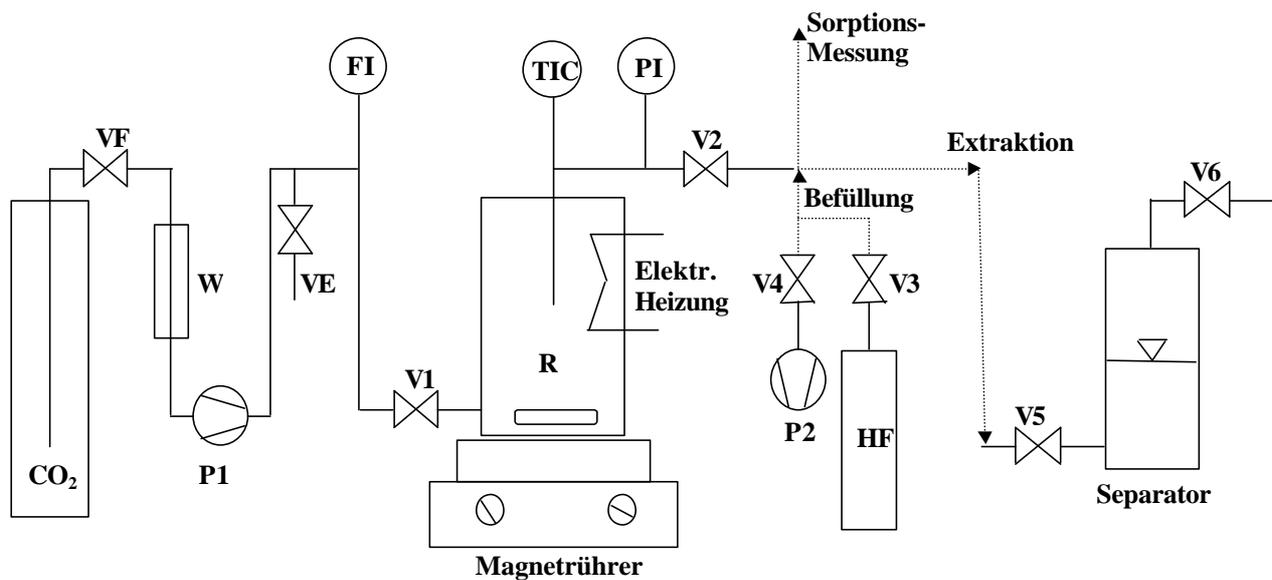
die Einarbeitung des Pulvers ein Mischer ausreichend. Aus dem gleichen Grund kam statt einer Spritzgießmaschine eine Heißgießanlage zum Einsatz. Als Formeinsätze wurden Teststrukturen mit Aspektverhältnissen von ca. 1 aus dem Inventar des IMF III verwendet. Die spritzgegossenen Grünlinge gingen dann weiter zur Entbinderung, welche am FhG-ICT durchgeführt wurde.

Da der Versuchsaufbau für die Entbinderung für alle untersuchten Feedstocksysteme der gleiche ist, wird nur an dieser Stelle näher darauf eingegangen.

Die Versuchsanlage enthält zwei Hauptkomponenten: den Extraktor (siehe Abb. 3.1 (a)) und den Separator (siehe Abb. 3.1 (b)). Der Gesamtaufbau ist in Abb. 3.2 dargestellt. Diese Apparatur wurde auch für Sorptionsmessungen im Rahmen des Teilprojekts "Imprägnierung" eingesetzt (vgl. Kap. 4.3).



**Abb. 3.1:** Der Extraktor (a) und Separator (b)



**Abb. 3.2:** Schematischer Aufbau der Messapparatur: VF = CO<sub>2</sub>-Flaschenventil, VE = Entnahmeventil, V1-V6 = Ventile, W = Wärmetauscher, FI = Massendurchflussmesser, R = Autoklav, TIC = Temperaturmessung und -regelung, PI = Druckaufnehmer, HF = Hochdruckdosierflasche, P1 = Hochdruckpumpe und P2 = Vakuumpumpe.

Der Extraktor ist ein 130 ml großer Edelstahllautoklav mit Konusdichtung. Dieser Autoklav kann mittels Heizpatronen auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht werden. Der Autoklav hat zwei Saphirfenster zur Prozesskontrolle. Um ein gutes Extraktionsergebnis zu erreichen, befindet sich die CO<sub>2</sub>-Zufuhr am unteren Ende des Autoklaven, während sich der Ausgang des Autoklaven im Deckel befindet. Dort befindet sich auch das Einführloch für ein Thermoelement. Der Druck, welcher im Autoklaven herrscht, wird mittels eines Drucksensors am Ausgang des Autoklaven gemessen.

Um konstante Bedingungen zu gewährleisten, kann der Autoklav mittels eines Zwei-Wege-Ventils (Eingang) und eines Drei-Wege-Ventils (Ausgang und Druckmessung) hermetisch abgeschlossen werden. Die Temperatur wird mittels eines Temperaturreglers konstant gehalten.

Der Separator ist ein Edelstahllautoklav mit zwei großen Borsilikat-Sichtfenstern, in dem mittels Druck- und Temperaturabsenkungen extrahierte Bestandteile des Entbinderungsprozesses aus dem Extraktionsmedium Kohlendioxid abgeschieden und anschließend analysiert werden. Da für eine Probenahme eine größere Menge an Substanz benötigt wird, kann dies nicht während der Entbinderungsversuche durchgeführt werden. Der Eingang des Separators befindet sich unten, während sich der Ausgang im Deckel befindet. Der Separator ist unbeheizt. Der Druck im Separator kann mittels des Feindosierventils am Ausgang beeinflusst werden.

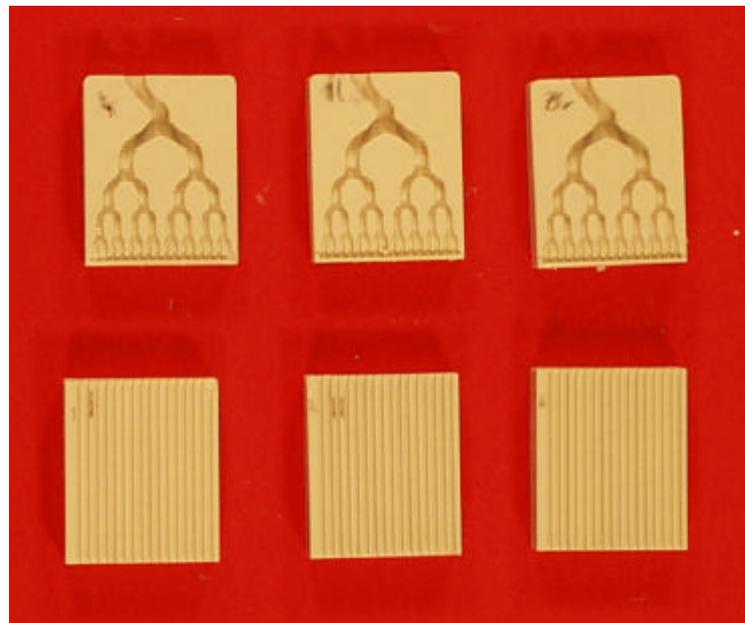
Die Parameter der Entbinderungsversuche sind in Tabelle 3.1 wiedergegeben; eine genaue Beschreibung des Prozesses findet sich in Kapitel 3.4.3.3.

**Tabelle 3.1:** Ein- und Auswaagen sowie eingestellte Drücke und Massenabnahme der Entbinderungsversuche

Probe	Einwaage (g)	Auswaage (g)	Differenz (g)	Differenz (%)	Druck (bar)
1	6,27	5,08	1,19	18,98	300
2	6,38	5,95	0,43	6,74	200
3	6,37	6,33	0,04	0,63	100
1'	6,90	6,08	0,82	11,88	300
2'	6,84	6,27	0,57	8,33	200
3'	6,83	6,76	0,07	1,02	100

Die Ergebnisse der Entbinderungsversuche sind in Abb. 3.3 und 3.4 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, weisen die nahezu vollständig entbindernten Proben 1 bzw. 1' einige Schäden auf, die darauf zurückgeführt werden können, dass praktisch kein Binder und damit kein Zusammenhalt zwischen den Pulverkörnern vorhanden ist. Dennoch erwiesen sich diese Proben als gut sinterbar, ohne das es zu weiteren Schädigungen kam.

**Abb. 3.3:**  
Probekörper vor der  
Extraktion (v.l.n.r.  
1,2,3, 1',2',3')



**Abb. 3.4:**  
Probekörper nach der  
Extraktion (v.l.n.r.  
1',2',3',1,2,3)



## 3.4.2 Versuche mit Wachs/PE-Bindersystemen

### 3.4.2.1 Zielsetzung

Wie die vorausgegangenen Untersuchungen an reinen Wachs-Bindersystemen zeigten, ist die Stabilität derartiger Formmassen für eine reproduzierbare Spritzgießfertigung von Mikrobau- teilen nicht ausreichend hoch. Daher wurde den Formmassen ein unterschiedlicher hoher Anteil an Polymeren, namentlich Polyethylenen, zugegeben. Da diese hochpolymeren Materialien jedoch nur sehr gering in überkritischem CO<sub>2</sub> löslich sind, wurde ein zweiteiliger Entbinderungsprozess skizziert, der aus einem überkritischen Teilschritt und einem thermischen Entbinderungsteilschritt besteht.

Da eine Binderneuentwicklung incl. der entsprechenden Prozessführung nur einen Sinn ergibt, wenn neben dem technischen Fortschritt auch ein Gewinn an Wirtschaftlichkeit erreicht wird, stellt sich die Frage, ob die Kombination der überkritischen und thermischen Entbinderung ökonomische Vorteile bringt, was insbesondere durch eine Verkürzung der Gesamtzykluszeit gegeben wäre. Ziel der Versuche war es daher, die einzelnen Verfahrensschritte möglichst zügig durchzuführen und den Zeitbedarf mit konkurrierenden Entbinderungsverfahren, z.B. der katalytischen Entbinderung, zu vergleichen.

### 3.4.2.2 Verarbeitungsversuche

Im Laufe des Berichtszeitraumes wurde mit zwei Chargen experimentiert, deren Zusammen- setzung in Tabelle 3.2 wiedergegeben ist:

**Tabelle 3.2:** Zusammensetzung der untersuchten Feedstocks und verfügbare Probenformen sowie -zustände

Feedstock	Pulver [Ma-%]	Binder [Ma-%]	Zusammensetzung des Binders	Plätt- chen	Zug- proben	Grün- linge	Pre- Braunlinge
FZK1	80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	75 Ma-% Hostamont 25 Ma-% LDPE <sup>1)</sup>	x	x	x	
FZK2	75 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	Acetal-Basis	x	x	x	
FhG1	80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	15 Ma-% LDPE 80 Ma-% Paraffin 5 Ma-% Stearinsäure	x	x	x	
FhG2	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15 Ma-% LDPE 80 Ma-% Paraffin 5 Ma-% Stearinsäure	x	x	x	
FhG3	85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15 Ma-% LDPE 80 Ma-% Paraffin 5 Ma-% Stearinsäure	x	x	x	
A, A´	80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	50 Ma-% LDPE 45 Ma-% Paraffin 5 Ma-% Stearinsäure	x		x	2 Varianten
B, B´	80 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	30 Ma-% LDPE 65 Ma-% Paraffin 5 Ma-% Stearinsäure	x		x	2 Varianten

1) Niederdruckpolyethylen

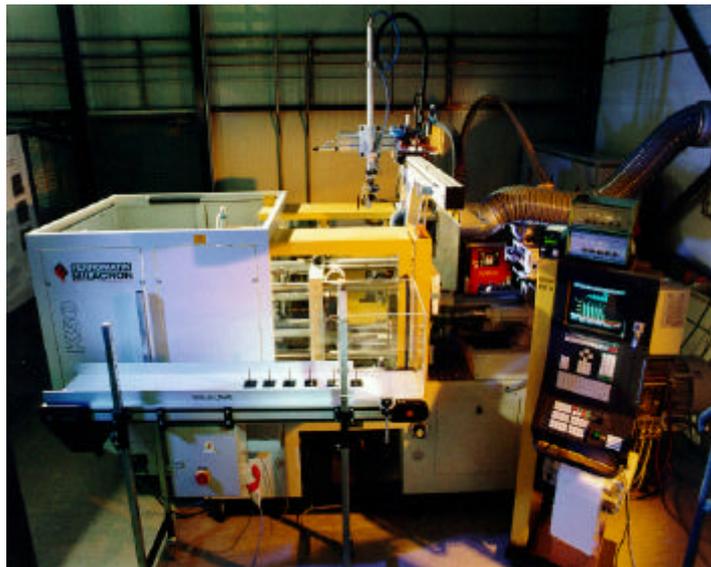
Der Compoundierprozess wurde zur Gewährleistung einer besseren Homogenität nicht mehr in einem Mischer, sondern am Fh-ICT auf einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder des Typs Leistritz Mikro 27 GL 36 vorgenommen.

Zur Herstellung der im Projektantrag vorgesehenen Probekörper und Mikrobauteile wurde auf eine am IMF III vorhandene Spritzgießmaschine vom Typ Ferromatik K50 S2F zurückgegriffen (Abb. 3.5). Diese ist mit allen zum Mikrospritzgießen notwendigen Zusatzeinrichtungen ausgestattet. Darüber hinaus ist die Maschine mit einer speziellen Hartmetall-Spritzeinheit ausgestattet, die auch die Verarbeitung hochabrasiver Materialien zulässt.

Das verwendete Formwerkzeug stammte ebenfalls aus dem Inventar des IMF III und wurde für die Versuche entsprechend den Bauteilanforderungen modifiziert. Eine Besonderheit des Werkzeuges besteht darin, dass die Mikrobauteile nicht direkt, sondern über eine Substratplatte, mit der sie fest verbunden sind, angespritzt werden. Diese Ausführung des Anguss- und Verteilersystems ist von der speziellen Geometrie der Formteile weitgehend unabhängig und daher sehr flexibel einsetzbar, bedingt aber andererseits die nachträgliche Abtrennung der Substratplatte vom eigentlichen Mikroteil.

In dieses Werkzeug können maximal zwei Formeinsätze mit einer Stirnfläche von  $66 \times 26 \text{ mm}^2$  implementiert werden. Diese Formeinsätze tragen die eigentlichen Mikrostrukturen und können durch verschiedene Verfahren hergestellt werden (LIGA, UV-LIGA, mikromechanische Bearbeitung, Silikon-Ätzen etc.).

**Abb. 3.5:** Hydraulische Mikro-Spritzgießmaschine Ferromatik K50 S2F mit Sonderausstattung für das Pulverspritzgießen



Als Feedstocks kamen zunächst kommerziell erhältliche Abmischungen zum Einsatz, die von der BASF als fertig konfektionierte Systeme (Catamold) angeboten werden und somit ein unverzüglicher Projektstart gewährleistet werden konnte. Bei diesen Feedstocks besteht der Binder überwiegend aus Polyacetal (Polyoxymethylen), welches mit diversen Additiven versehen ist. Die jeweiligen Pulverkomponenten umfassen Metall- wie Keramikfraktionen

Die spritzgegossenen Probekörper wurden anteilmäßig an die weiterführenden Projektpartner, d.h. ITC und Fh-ICT zur Entbinderung bzw. IWK I zur Charakterisierung übergeben.

Wie bereits in Kapitel 3.4.2.1 erwähnt, wurden die Entbinderungsversuche im Hinblick auf möglichst geringe Zykluszeiten durchgeführt, weshalb die Wahl der Parameter auf Werte fiel, die z.T. über den üblichen liegen. Beispielsweise wurden für die Entbinderung in überkritischem  $\text{CO}_2$  maximale Temperaturen von  $150^\circ\text{C}$  sowie Drücke von bis zu 350 bar gewählt. Die entsprechenden Einwirkzeiten betragen  $6 \times 20$  Minuten. Die erreichten

Extraktionsraten lagen bei ca. 8 %, so dass davon auszugehen ist, dass nur die Paraffinkomponente, nicht aber die hochpolymere Komponente extrahiert werden konnte. Dieses Ergebnis korreliert mit den früheren Entbinderungsversuchen bei niedrigeren Parametern.

Zur Entfernung des restlichen Binderanteils aus PE wurden Versuche zur thermischen Entbinderung mit ebenfalls relativ scharfen Parametern durchgeführt. Es zeigte sich jedoch sehr bald, dass unter derartigen Bedingungen mit Schädigungen an den Bauteilen zu rechnen ist, ohne dass nennenswerte Fortschritte hinsichtlich der Extraktionsraten erzielt werden konnten. Ein Absenken der Entbinderungsparameter auf übliche Werte führte wiederum zu erheblich längeren Verweilzeiten im Entbinderungssofen.

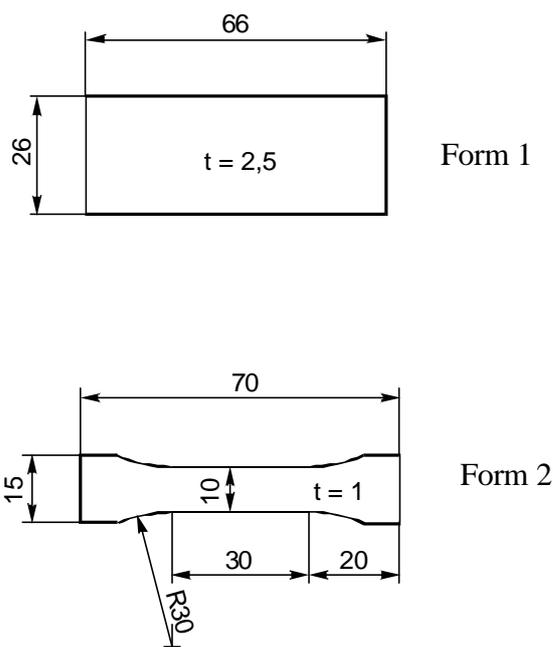
### 3.4.2.3 Untersuchung der Proben

#### Untersuchte Probenzustände

Proben aus den  $Al_2O_3$ -gefüllten Feedstocks FZK1, FZK2, FhG1, FhG2 und FhG3 wurden ausschließlich als spritzgegoessene Grünlinge untersucht. Die Proben aus den Feedstocks A und B standen dagegen als spritzgegoessene Grünlinge und als überkritisch entbinderte Pre-Braunlinge in zwei Varianten zur Verfügung. Der mittlere Entbinderungsgrad betrug für die erste Entbinderung beim Feedstock A 50 % und beim Feedstock B 69 % des theoretischen Werts (Paraffin+Stearinsäure). In der zweiten Entbinderungsvariante am Fh-ICT wurden 66% (A') bzw. 82% (B') erreicht. Zusätzlich konnten Grünlinge mit Carbonyleisen-Pulver untersucht werden.

Die Proben hatten die in Abb. 3.6 dargestellten Abmessungen. Für alle Untersuchungen außer der quasistatischen Werkstoffprüfung wurden quaderförmige Plättchen (Form 1) verwendet. Quasistatische Versuche an Grünlingen der Feedstocks FZK1, FZK2, FhG1, FhG2 und FhG3 erfolgten mit Proben der Form 2. Gleichartige Versuche an Grünlingen aus den Feedstocks A, B und Carbonyleisen sowie den Pre-Braunlingen aus den Feedstocks A und B wurden an Plättchen der Form 1 durchgeführt.

**Abb. 3.6:**  
Untersuchte Probenformen



## **Versuchsdurchführung**

### **Materialographie**

Die materialographischen Untersuchungen erfolgten an Querschliffen der Grünlinge und - soweit verfügbar - auch der Pre-Braunlinge im Lichtmikroskop (Bauart Leitz). Zusätzlich wurden die Oberflächen der Proben im Makroskop (Zeiss) betrachtet und dokumentiert. An Grünlingen und Pre-Braunlingen der Varianten A und B sowie den carbonyleisengefüllten Grünlingen wurden zudem rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen und von Bruchflächen erstellt.

### **Universalhärteprüfung**

Die Universalhärteprüfung erfolgte in einem Ultramikrohärteprüfgerät Fischerscope H100 (Fischer). Die Prüfung erfolgte in 60 Be- und Entlastungsschritten mit einer Haltezeit von 60 s zwischen den Schritten bis zur Maximallast von 300mN. Dabei wurden während der Prüfung die Last-Eindringtiefen-Zusammenhänge registriert und anschließend bezüglich der Universalhärte HU, der Vickers-Härte HV und der elastischen Rückverformungsmoduln  $E_{\text{Rück}}$  ausgewertet. Alle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen.

### **Topographievermessung**

Die Topographievermessung erfolgte mittels Laserabtastung in einem Topometer der Bauart UBM. Dabei wurde jeweils eine Fläche von 1 mm x 1 mm mit je 200 Punkte/mm abgetastet.

### **Quasistatische Werkstoffprüfung**

Die quasistatischen Verformungsexperimente erfolgten unter Zugbelastung in einer rechnergesteuerten elektromechanischen Kleinlastprüfmaschine (Zwicki, Bauart Zwick). Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 2mm/min, was einer Dehngeschwindigkeit von  $1 \cdot 10^{-3}$  m/s entspricht. Die Messung der Kraft erfolgte mit einer Kraftmessdose mit der Nennlast von 1000 N, die Verformung wurde aus der mit einem Glasmaßstab gemessenen Querhauptverschiebung berechnet, was anhand der großen Steifigkeit des Versuchsaufbaus im Vergleich zur Probensteifigkeit gerechtfertigt erschien.

## **Versuchsergebnisse**

### **Materialographie**

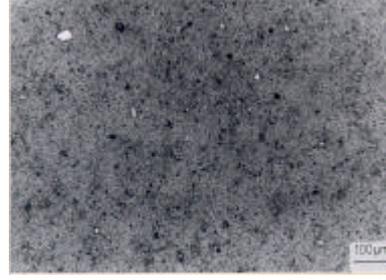
Die materialographischen Untersuchungen der Querschliffe von Grünlingen ergaben bei den FZK-Varianten homogenere Zusammensetzungen als bei den FhG-Varianten (vgl. Abb. 3.7 und 3.8). Die Variante B weist eine mit den FZK-Varianten vergleichbare Homogenität mit zahlreichen noch bindergefüllten kleinen Bereichen (im Schliffbild dunkel erscheinend) auf. Demgegenüber erscheint Variante A nochmals erheblich homogener (vgl. Abb. 3.9).

Die enthaltenen Einschlüsse sind bei den FZK-Varianten mit mittleren Durchmessern kleiner als 50  $\mu\text{m}$  deutlich kleiner als bei den FhG-Varianten, deren mittlere Durchmesser kleiner als 300  $\mu\text{m}$  sind. Diese Partikel sind bei Variante A im allgemeinen kleiner als 10  $\mu\text{m}$  und vereinzelt bis 50  $\mu\text{m}$  groß. Bei Variante B erscheint der Anteil der bis 50  $\mu\text{m}$  großen Partikel erhöht.

Die Homogenität der FZK-Varianten ist bei FZK2 etwas größer als bei FZK1. Die FhG-Varianten weisen alle eine unzulängliche Durchmischung der Ausgangsstoffe auf, die zu der großen Inhomogenität führt. Bei FhG2 fallen große Einschlüsse auf, bei FhG3 dagegen die hellen Grenzflächen zwischen den Partikeln.



FZK1

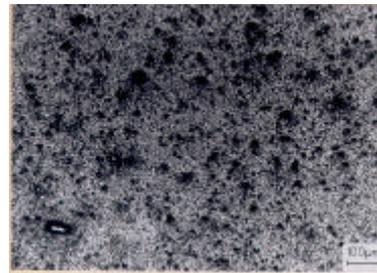


FZK2

**Abb. 3.7:** Querschliffe durch Grünlinge der FZK-Varianten



FhG1



FhG2

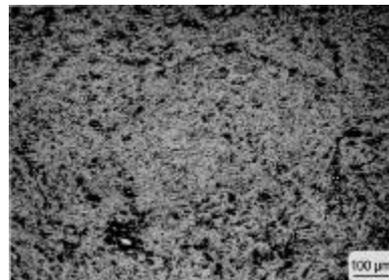


FhG3

**Abb. 3.8:** Querschliffe durch Grünlinge der FhG-Varianten



A

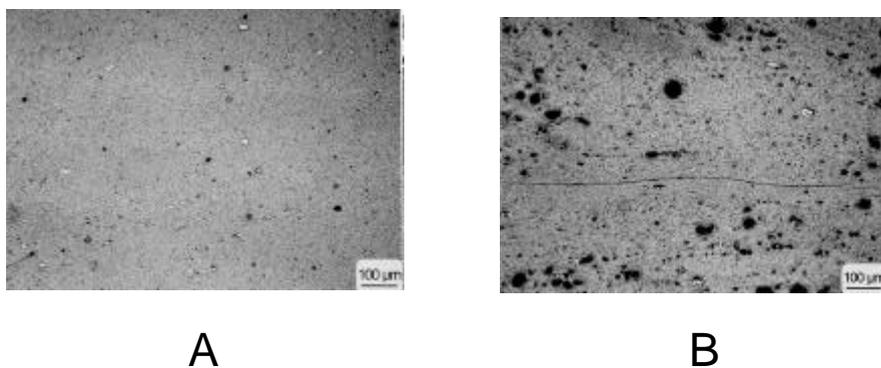


B

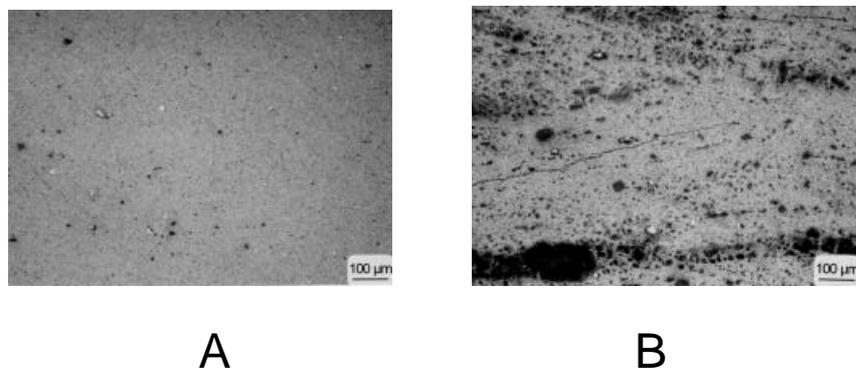
**Abb. 3.9:** Querschliffe durch Grünlinge der Varianten A und B

Die Pre-Braunlinge der Variante A weisen nach Abb. 3.10 und 3.11 unabhängig von der Entbinderungsart lichtmikroskopisch im Querschliff keinen signifikanten Unterschied gegenüber den Grünlingen auf. Bei den Grünlingen der Variante B (kleiner LDPE-Gehalt!) fällt dagegen auf, dass die Entbinderung zu zahlreichen Rissen führte und die größten der bereits im Grünzustand bindergefüllten Bereiche gefüllt blieben, während die kleineren entbindert wurden und daher porös erscheinen.

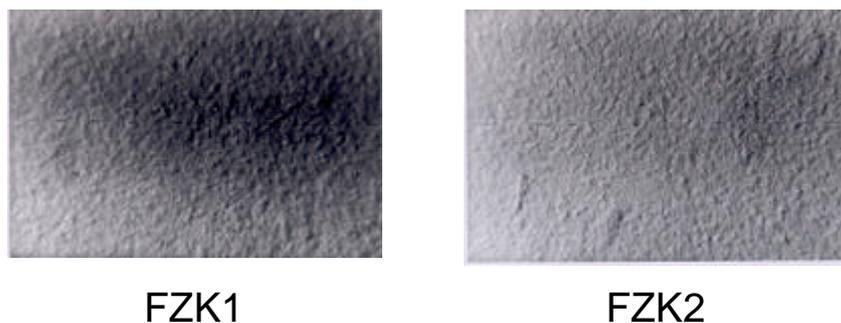
Die Beobachtungen der Oberflächen im Makroskop (vgl. Abb. 3.12 bis 3.14) ergaben bei den FZK-Varianten makroskopisch fehlerfreie Oberflächen mit kalottenförmig von der Idealkontur abweichenden Topographien, die bei Variante A ebenfalls auftreten. Dagegen weisen die FhG-Varianten furchenartige Oberflächenstrukturen auf, die auf Schwankungen in der Formwandhaftung während des Spritzgießens zurückzuführen sein dürften und auf unterschiedliche Verdichtungsgrade hindeuten. Diese Furchen werden mit verringerter Häufigkeit auch bei Variante B gefunden.



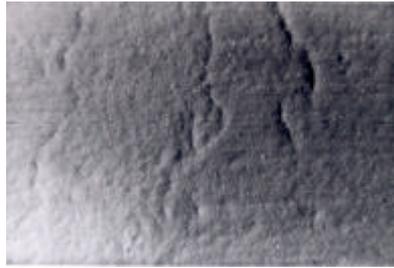
**Abb. 3.10:** Querschliffe durch Pre-Braunlinge der Varianten A und B



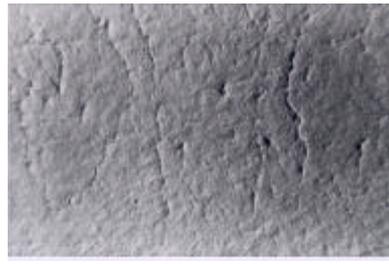
**Abb. 3.11:** Querschliffe durch Pre-Braunlinge der Varianten A und B (neu)



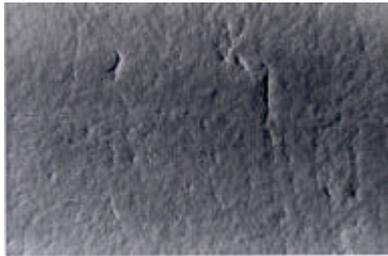
**Abb. 3.12:** Makroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Grünlingen der FZK-Varianten



FhG1

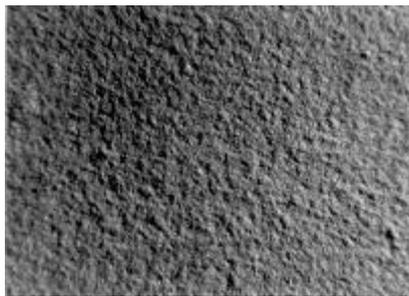


FhG2

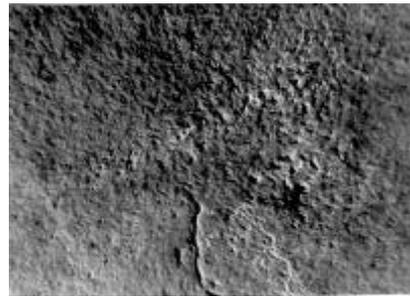


FhG3

**Abb. 13:** Makroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Grünlingen der FhG-Varianten



A

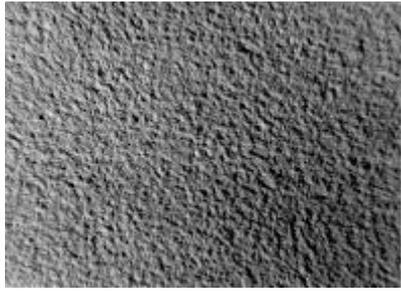


B

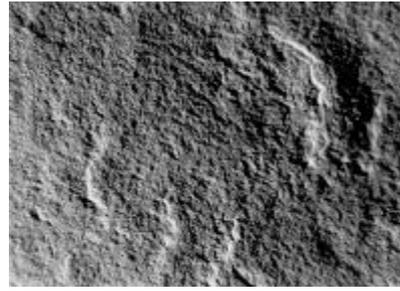
**Abb. 14:** Makroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Grünlingen der Varianten A und B

An den Pre-Braunlingen der Variante A werden keine Risse beobachtet (Abb. 3.15). Dagegen zeigt die Oberflächenaufnahme des Pre-Braunlings der Variante B, dass sich an den zuvor festgestellten Furchen während der Entbinderung Risse gebildet haben. Abb. 3.16 zeigt, dass dies insbesondere bei Feedstock B auch für die neue Entbinderungsvariante gilt.

Abb. 3.17 zeigt den mikroskopischen Querschliff, Abb. 3.18 eine makroskopische Oberflächenaufnahme eines Grünlings mit Carbonyleisenfüllung. Gegenüber den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gefüllten Grünlingen ist das Gefüge vergrößert. Bis auf einige besonders grobkörnige Bereiche erscheint es jedoch homogen und mit einer Vorzugsorientierung in Spritzgießrichtung.

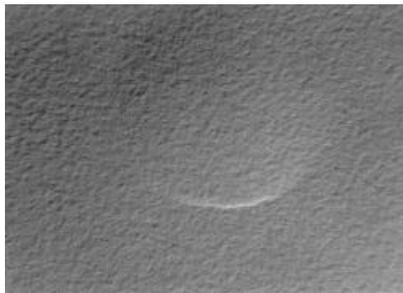


A

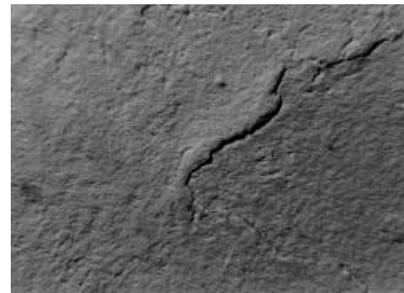


B

**Abb. 3.15:** Makroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Pre-Braunlingen der Varianten A und B

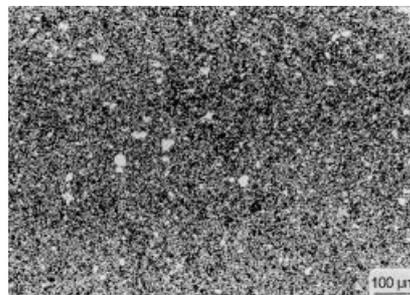


A'

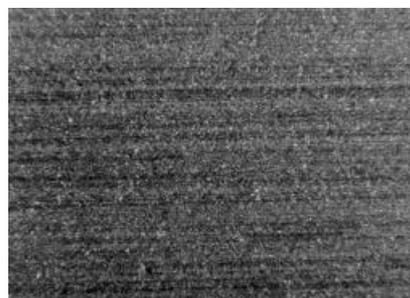


B'

**Abb. 3.16:** Makroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Pre-Braunlingen der Varianten A' und B'



**Abb. 3.17:** Querschliff durch einen Grünling aus Carbonylisen



**Abb. 3.18:** Makroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Grünlings aus Carbonylisen

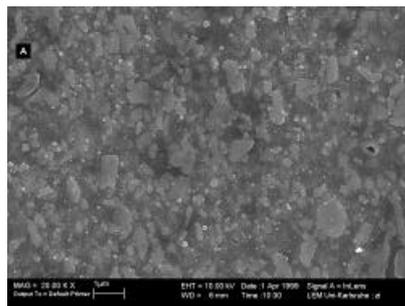
Ergänzend wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt. Die Oberflächenaufnahmen von Grünlingen und Pre-Braunlingen des Feedstocks A bestätigen lediglich die Befunde

der lichtmikroskopischen Untersuchungen (Abb. 3.19 und 3.20). Daher werden entsprechende Untersuchungen am Feedstock B nicht vorgestellt.

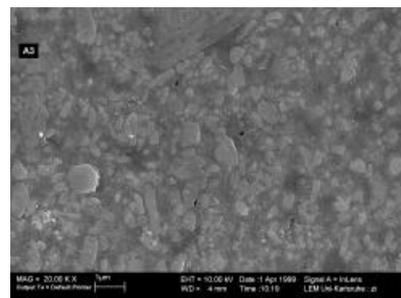
Die Aufnahmen von Bruchflächen in Abb. 3.21 zeigen an den Grünlingen des Feedstocks A, dass der hohe PE-Anteil zu Kontrastproblemen führt. Die Grünlinge des Feedstocks B sind dagegen kontrastreich darstellbar (vgl. Abb. 3.22) und zeigen den guten Verbund zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver und Binder sowie die Homogenität des Feedstocks im Mikrobereich.

Die Abb. 3.23 und 3.24 zeigen Bruchflächen der unterschiedlichen Varianten von Pre-Braunlingen des Feedstocks A. Durch die Entbinderung wurden die Pulverpartikel freigelegt. Sie werden durch ein grobes Netz stark verstreckter PE-Fibrillen zusammengehalten (Abb. 3.23). Die neue Entbinderungsvariante in Abb. 3.24 zeigt deutlich höhere Anteile von Binderresten um die Pulverpartikel, obwohl der Entbinderungsgrad höher ist. Entsprechende Bilder von Pre-Braunlingen des Feedstocks B gelangen aufgrund der papierartigen Bruchflächenstruktur nicht.

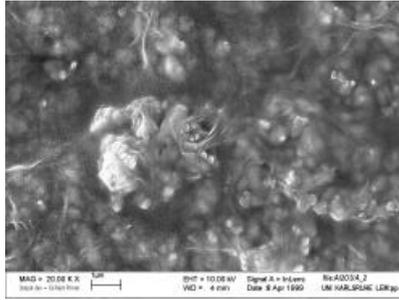
Auch von den Carbonyleisen haltigen Grünlingen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt. Abb. 3.25 zeigt anhand einer Oberflächenaufnahme die Homogenität des Gefüges sowie im Detail die verringerten Binderanteile entlang einer von links unten nach rechts oben verlaufenden Furche mit verringerter Verdichtung. Die Aufnahme einer Bruchfläche in Abb. 3.26 zeigt, dass die Anbindung zwischen Pulver und Binder gut und homogen eingestellt werden konnte.



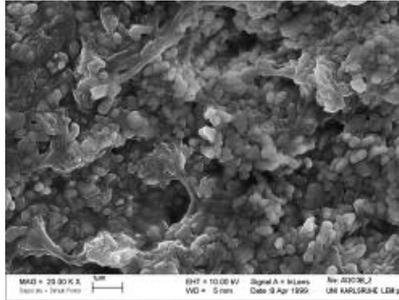
**Abb. 3.19:** REM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünlings der Variante A



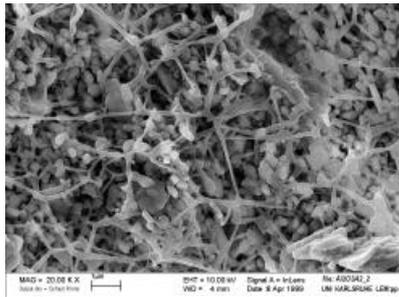
**Abb. 3.20:** REM-Aufnahme der Oberfläche eines Pre-Braunlings der Variante A



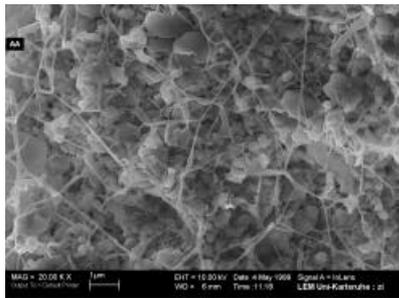
**Abb. 3.21:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Grünlings der Variante A



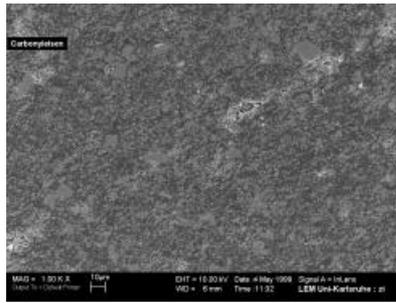
**Abb. 3.22:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Grünlings der Variante B



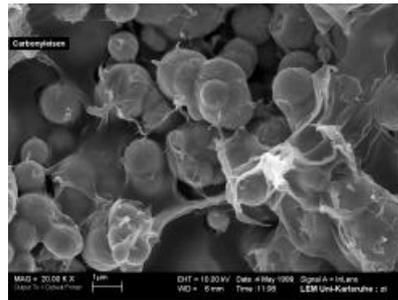
**Abb. 3.23:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Pre-Braunlings der Variante A



**Abb. 3.24:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Pre-Braunlings der Variante A'



**Abb. 3.25:** REM-Aufnahme der Oberfläche eines Grünlings aus Carbonyleisen



**Abb. 3.26:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Grünlings aus Carbonyleisen (vergrößert)

### Universalhärteprüfung

Die einzelnen Varianten der Grünlinge unterscheiden sich deutlich in ihren Härtewerten (vgl. Tab. 3.3). Für die betrachteten Zustände korrelieren die Universalhärte HU und die etwa um den Faktor 10 kleinere Vickershärte HV miteinander, während der elastische Rückverformungsmodul  $E_{\text{Rück}}$  abweichende Tendenzen zeigt, die einer weiteren Untersuchung bedürfen. Die Variante FZK2 weist die höchste Härte auf, gefolgt von Variante FZK1, die eine um etwa 50 % geringere Härte aufweist. Die Härten der Varianten FhG2, A und B sind nochmals etwas geringer und die der Variante FhG1 fällt deutlich ab. Offensichtlich machen sich hierbei die Inhomogenitäten in den FhG-Proben bemerkbar. Die erheblich geänderte Zusammensetzung des Binders in den Varianten A und B senkt offensichtlich die Grünhärte erheblich. Die Härtewerte der Pre-Braunlinge aus den Varianten A und B sind in Tab. 3.4 zusammengefasst und zeigen, dass beide Entbinderungsarten sowohl die Härte als auch den elastischen Rückverformungsmodul erheblich absenken. Die neue Entbinderungsvariante führt dabei jeweils auf etwas höhere Härtewerte. Der Carbonyleisen gefüllte Grünling zeigt mit 210 HU0.3 den maximalen Wert der Universalhärte und mit  $E_{\text{Rück}}=12770 \text{ N/mm}^2$  den maximalen Wert des Rückverformungsmoduls. Dies führt durch die zusätzlich auftretende Rißbildung insbesondere bei Variante B zu extrem kleinen Werten dieser Größen.

**Tabelle 3.3:** Kennwerte der Universalhärteprüfung an Grünlingen

Feedstock	HU 0.3	HV 0.3	$E_{\text{Rück}} [\text{N/mm}^2]$
FZK1	96	10	8500
FZK2	170	20	8770
FhG1	30	3	3710
FhG2	76	8	10480
FhG3	100	11	6950
A	66	7	8690
B	67	7	8350

**Tabelle 3.4:** Kennwerte der Universalhärteprüfung an Pre-Braunlingen

Feedstock	HU 0.3	HV 0.3	$E_{\text{Rück}} [\text{N/mm}^2]$
A	35	4	5890
A neu	43	4.5	4740
B	8	1	1005
B neu	11.7	1.2	1260

### 3.4.3.4 Topographievermessung

Die Unterschiede in den Rauheitskenngrößen der einzelnen Varianten sind den Tabellen 3.5 und 3.6 zu entnehmen. Während die Rauheitsunterschiede der Grünlinge nicht mit den Änderungen der Feedstockzusammensetzung korrelieren, ergeben sich durch die beiden Entbinderungen reduzierte Werte von  $R_z$  und  $R_t$ , nicht dagegen von  $R_a$ . Während die von den jeweils maximalen Abweichungen bestimmten Kennwerte also abnehmen, bleibt der Mittenrauhwert, der die mittleren Abweichungen stärker bewertet, etwa konstant.

**Tabelle 3.5:** Kennwerte der Topographievermessung an Grünlingen

Feedstock	$R_z [\mu\text{m}]$	$R_a [\mu\text{m}]$	$R_t [\mu\text{m}]$
FZK1	11.1	1.2	13.8
FZK2	10.4	1.2	11.4
FhG1	12	1.5	13.8
FhG2	9.8	1.1	11.1
FhG3	9.4	1	12.3
A	13.3	0.8	16.1
B	15.5	1.5	18.4

**Tabelle 3.6:** Kennwerte der Topographievermessung an Pre-Braunlingen

Feedstock	$R_z [\mu\text{m}]$	$R_a [\mu\text{m}]$	$R_t [\mu\text{m}]$
A	10.7	1.1	12.9
A neu	7.4	0.9	8.0
B	11.6	1.4	13.0
B neu	11.3	1.3	12.7

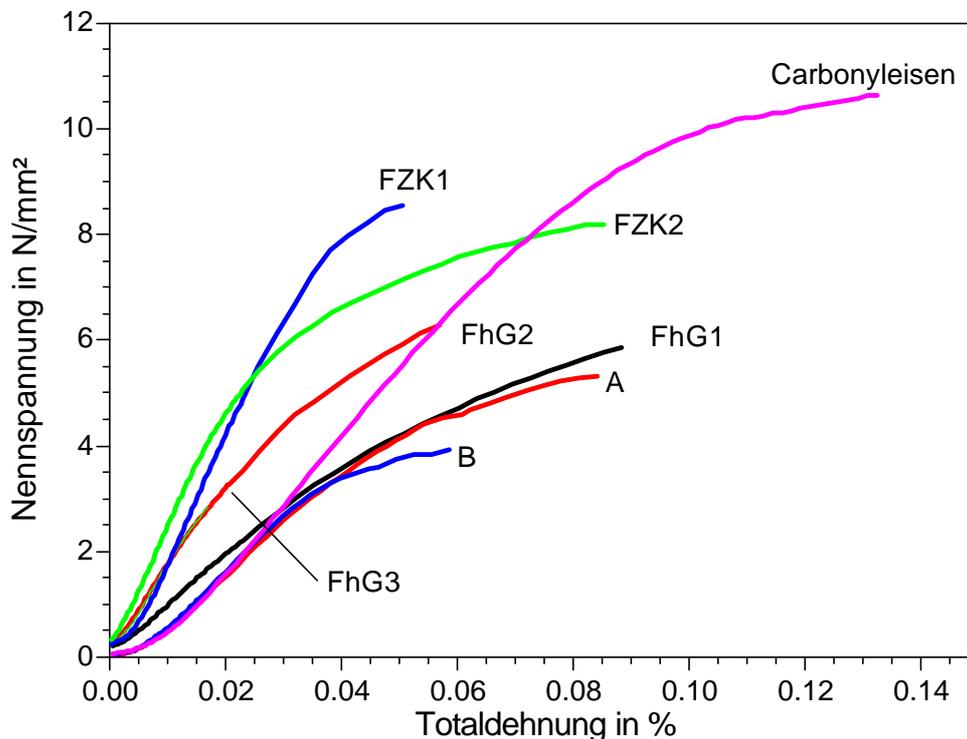
### Quasistatische Werkstoffprüfung

Tabelle 3.7 zeigt die Mittelwerte der gemessenen Zugfestigkeiten von den Varianten, für die Zugproben verfügbar waren. Während die Zugfestigkeiten der FhG-Varianten deutlich kleiner als die der FZK-Varianten sind, ähneln die Zugfestigkeiten der Varianten A und B denen der FZK-Varianten. Insbesondere die FhG-Varianten weisen untereinander nochmals erhebliche Unterschiede auf.

Abb. 3.27 zeigt anhand der in Einzelversuchen gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven, dass die einzelnen Varianten auch unterschiedliche Duktilitäten aufweisen. Während die FhG-Varianten bei geringer Steifigkeit kaum einen Bereich elastisch-plastischer Verformung zeigen, wird bei den FZK-Proben neben der deutlich gesteigerten Steifigkeit eine vergrößerte plastische Dehnung bis zum Probenbruch registriert. Die Varianten A und B zeigen ebenfalls geringe Steifigkeiten, Festigkeiten und Duktilitäten und liegen damit am unteren Ende der Kennwerte aller untersuchten Varianten. Am Carbonyleisen haltigen Grünling wurde bei mittlerer Steifigkeit die höchste Zugfestigkeit und Gesamtdehnung aller Varianten beobachtet.

**Tabelle 3.7:** Zugfestigkeiten der Grünlinge aus den untersuchten Varianten

Feedstock	$R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]
FZK1	7.9
FZK2	8.0
FhG1	5.7
FhG2	4.7
FhG3	2.5
A	5.3
B	3.9



**Abb. 3.27:** Zugverfestigungskurven der Grünlinge der untersuchten Varianten

### 3.4.2.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Entbinderungszeit hat einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit; zur Abschätzung der ökonomischen Relevanz des derzeit in Entwicklung befindlichen zweistufigen Entbinderungsprozesses soll dieser mit einem industriell eingeführten, nämlich der katalytischen Entbinderung verglichen werden:

**Beispiel:** plattenförmiger Probekörper  $26 \times 66 \times 2$  mm

#### Katalytische Entbinderung (Binder: Polyacetal )

Vorlauf	1 h
Haltezeit	3 h
Abkühlen	1,25 h
Gesamtzeit	<u>5,25 h</u>

#### Überkritische + thermische Entbinderung (Binder: 50 % PE / 50 % Paraffin)

Überkritische Entbinderung	2,5 - 4 h
Thermische Entbinderung	< 33 h
Gesamtzeit	<u>&lt; 36 h</u>

Wie aus dem Zeitvergleich zu entnehmen ist, kann auch bei gründlicher Optimierung der überkritisch/thermischen Entbinderung bezüglich der Entbinderungszeit kein Vorteil gegenüber dem katalytischen Prozess erwartet werden. Da auch bzgl. der Anlagentechnik keine geringeren Investitionen zu erwarten sind, würde als einziger Vorteil die Vermeidung gesundheitsschädlicher Abgase (die bei der katalytischen Entbinderung abgefackelt werden müssen) verbleiben. Ob dadurch eine erfolgreiche Markteinführung gewährleistet werden kann, ist z.Z. nicht definitiv festzustellen.

## 3.4.3 Versuche mit PA- bzw. PS-basierten Bindersystemen

### 3.4.3.1 Formmassenherstellung

Aufgrund der unter 3.4.2.4 identifizierten Bedenken hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit eines zweistufigen (überkritisch/thermischen) Entbinderungsprozesses wurde eine neue Vorgehensweise erarbeitet. Dabei wird als verstärkende Polymerkomponente nicht mehr auf Polyolefine, sondern auf Polyamid (PA) bzw. Polystyrol (PS) zurückgegriffen. Diese Materialien könnten nach der Behandlung mit überkritischem CO<sub>2</sub> in saurer Atmosphäre durch einen katalytischen Entbinderungsschritt eliminiert werden.

Die Compoundierung wurde am Fh-ICT auf einem Doppelschneckenextruder vorgenommen. Im Unterschied zu vorangegangenen Versuchen wurde zunächst durch eine 1 cm Lochdüse in ein Wasserbad extrudiert und dann mit einer Hammermühle das Granulat erzeugt. Die genauen Zusammensetzungen der vier verschiedenen Ansätze sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

**Tabellen 3.8-11:** Zusammensetzung der Feedstocks auf PA- bzw. PS-Basis

Feedstock E	wt. %	g	Dichte	cm <sup>3</sup>	vol.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79,3	5.000	2,25	2.222	61,1
PA	10,8	679	1,0	679	18,7
Paraffin	8,9	563	0,85	662	18,2
Stearinsäure	1	62	0,85	73	2
<b>Summe</b>	<b>100</b>	<b>6.304</b>		<b>3.636</b>	<b>100</b>

Verarbeitungsparameter: 6 kg/h bei 230°C

Feedstock F	wt. %	g	Dichte	cm <sup>3</sup>	vol.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	5.000	2,25	2.222	61,1
PA	22	1.414	1,0	1.414	38,9
<b>Summe</b>	<b>100</b>	<b>6.414</b>		<b>3.636</b>	<b>100</b>

Verarbeitungsparameter: 3 kg/h bei 270°C

Feedstock G	wt. %	g	Dichte	cm <sup>3</sup>	vol.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,5	4.000	2,25	1.778	61,1
PS	11,7	597	1,1	543	18,7
Paraffin	8,9	450	0,85	529	18,2
Stearinsäure	1	50	0,85	59	2
<b>Summe</b>	<b>100</b>	<b>5.097</b>		<b>2.909</b>	<b>100</b>

Verarbeitungsparameter: 9 kg/h bei 210°C

Feedstock H	wt. %	g	Dichte	cm <sup>3</sup>	vol.%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,2	4.000	2,25	1.778	61,1
PS	23,8	1.244	1,1	1.131	38,9
<b>Summe</b>	<b>100</b>	<b>5.244</b>		<b>2.909</b>	<b>100</b>

Verarbeitungsparameter: 9 kg/h bei 210°C

Nach erfolgter Compoundierung wurden die Ansätze an das IMF III, ITC-CPV und ICT weitergegeben.

### 3.4.3.2 Spritzgießversuche

Die Herstellung von Spritzgieß-Probekörpern aus den Feedstocks E-H erfolgte mit der bereits beschriebenen Anlagentechnik. Bedingt durch die höheren Schmelzpunkte der Polymerbestandteile mussten die Verarbeitungstemperaturen heraufgesetzt werden und betragen z.B. bei PA ca. 250°C. Bei den Systemen mit zusätzlichem Wachsanteil (E und G) erwies sich die große Differenz in den Schmelzpunkten der Binderkomponenten als schwerwiegender Nachteil: da der Feedstock bei der Verarbeitungstemperatur aus zwei flüssigen Komponenten mit unterschiedlicher Viskosität bestand, war eine stabile Prozessführung nur unter größten Schwierigkeiten zu erreichen. Dennoch konnten einige Probekörper hergestellt und zur Entbinderung weitergeleitet werden.

### 3.4.3.3 Entbinderungsversuche mit CO<sub>2</sub>

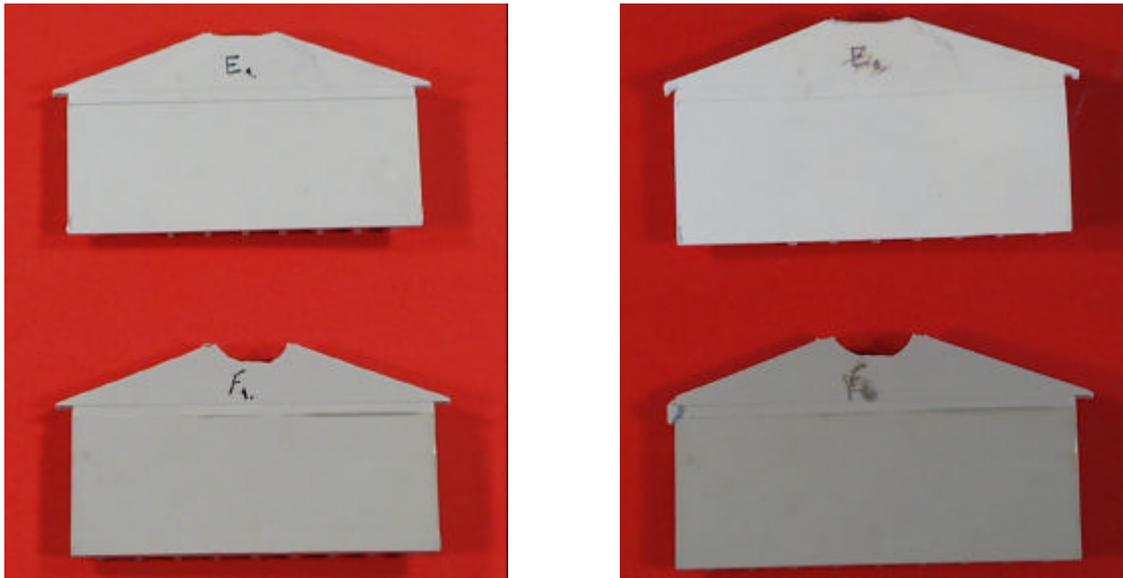
In einem 130 mL Autoklaven wurden die gewogenen Proben in Glaswolle gebettet, der Autoklav verschlossen und auf 70°C hochgeheizt. Durch CO<sub>2</sub>-Zugabe wurde ein Druck von 300 bar eingestellt. Nach einer bestimmten Einwirkzeit (15, 30, 45 oder 60 Minuten) erfolgte eine Extraktion unter oben genannten Bedingungen mit 500 g CO<sub>2</sub>. Dieser Vorgang wiederholte sich mehrmals. Insgesamt wurde bei jedem Versuch vier Mal extrahiert. Abschließend wurde dekomprimiert, abgekühlt und die Proben zurückgewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.12 aufgeführt.

**Tabelle 3.12:** Ein- und Auswaagen sowie Einwirkzeit und Massenabnahme

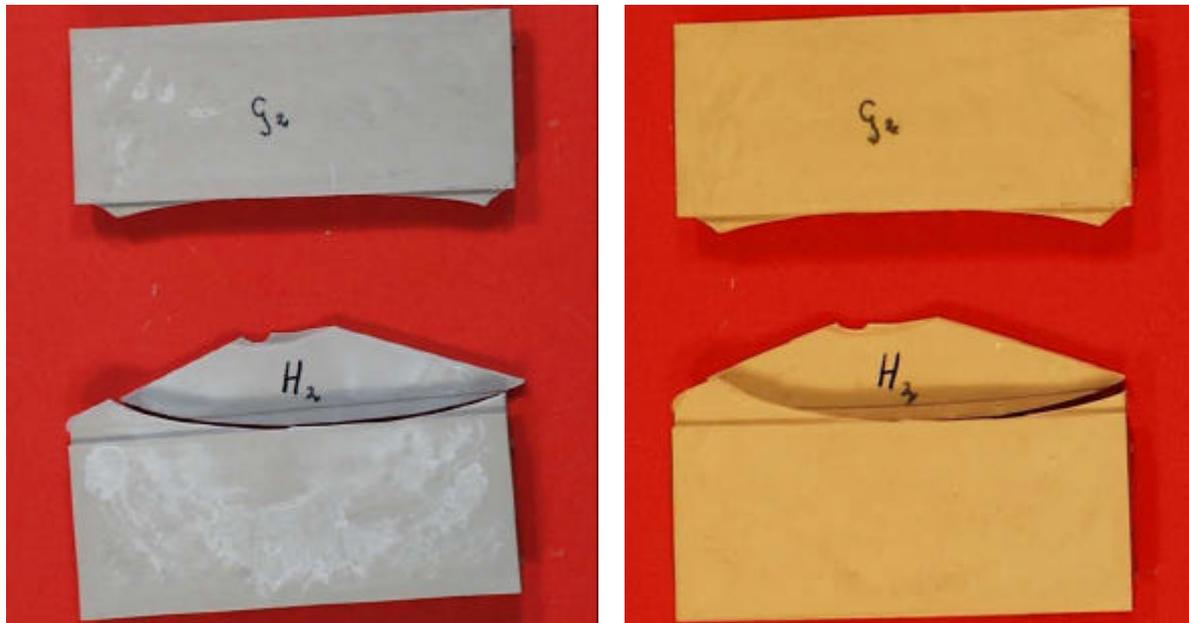
Probe	Einwaage (g)	Auswaage (g)	Differenz (g)	Differenz (%)	Einwirkzeit (min.)
E1	8,77	7,99	0,78	8,89	30
E2	8,86	8,08	0,78	8,80	15
E3	9,12	8,36	0,76	8,33	45
F1	13,16	13,17	-0,01	-0,08	30
F2	12,85	12,79	0,06	0,47	15
F3	11,33	11,30	0,03	0,26	45
F4	11,47	11,43	0,04	0,35	60
F5	16,44	16,24	0,20	1,22	60
F6	16,38	16,38	0,00	0,00	60
G1	11,55	10,52	1,03	8,92	30
G2	10,28	10,28	0,00	0,00	15
G3	12,13	11,05	1,08	8,90	45
G4	10,61	9,66	0,95	8,95	45
H1	12,26	12,25	0,01	0,08	30
H2	12,15	12,15	0,00	0,00	15

Aus Tabelle 3.12 geht hervor, dass nur aus den Probekörpern E1 bis E3, G1 und G3 + G4 extrahiert wird. Der Vergleich zu den anderen Proben läßt vermuten, daß nur der Paraffin-Anteil extrahiert wird, nicht jedoch PS bzw. PA. In den Abbildungen 3.29 und 3.30 sind die Proben vor und nach der Extraktion zu sehen (Abb.30 rechts wirkt gelblich durch andere Kameraeinstellungen). Die extrahierten Proben erscheinen heller, da durch die Extraktion noch anhaftende Verunreinigungen der Produktion entfernt worden sind. Darüber hinaus weisen die extrahierten Proben G1 und G3 kleinere Risse auf.

Ein höherer Einwirkungsdruck sorgt bei gleichbleibender Einwirkzeit für eine größere extrahierte Masse. Weil aber bei höheren Drücken die extrahierten Probekörper nicht mehr formfest sind, ist eine sehr genaue Auswaage nicht möglich. Eine Erklärung hierfür könnte darin bestehen, dass der im Bauteil verbliebene Binder nicht genügend Restfestigkeit besaß, um die Strukturen aufrecht zu erhalten.



**Abb. 3.29:** Feedstocks E und F vor (links) und nach (rechts) der Extraktion



**Abb. 3.30:** Feedstocks G und H vor (links) und nach (rechts) der Extraktion

#### 3.4.3.4 Untersuchung des thermischen Entbinderungsverhaltens

Im Rahmen des Teilprojekts Entbinderung beschäftigt sich das ICT mit der Ermittlung einer Formalkinetik für die Entbinderung von mikroporösen Werkstoffen (Grünlingen). Bei den vorher verwendeten Bindertypen (Tab. 3.2) ergab sich bei der überkritischen Extraktion mit Kohlendioxid, dass sich zwar der Paraffin- und Stearinsäureanteil entfernen lässt, nicht jedoch der Polymeranteil, ohne dabei die Struktur der Probe zu zerstören. Da Polymere nur eine sehr geringe Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid besitzen, werden neue Bindertypen benötigt, bzw. eine andere Entbinderungsmethode.

Es wurde festgestellt, dass sich die beiden Kunststoffe Polyamid und Polystyrol bei dynamischen Messungen unter Inertgas schon bei moderaten Temperaturen (350°C bis 450°C) fast vollständig in ihre Monomere zersetzen. Deshalb wurden die vier neuen Formmassenzusammensetzungen (siehe Tab. 3.8-11) entwickelt, die als Polymeranteil entweder

Polystyrol oder Polyamid enthalten. Der Binder kann nun entweder nur thermisch oder in einem Zweistufenprozess, d.h. CO<sub>2</sub>-Extraktion gefolgt von einer thermischen Restentbinderung, entfernt werden. Die dabei entstehenden Monomere können prinzipiell als Rohstoff für die Polymerherstellung zurückgewonnen werden.

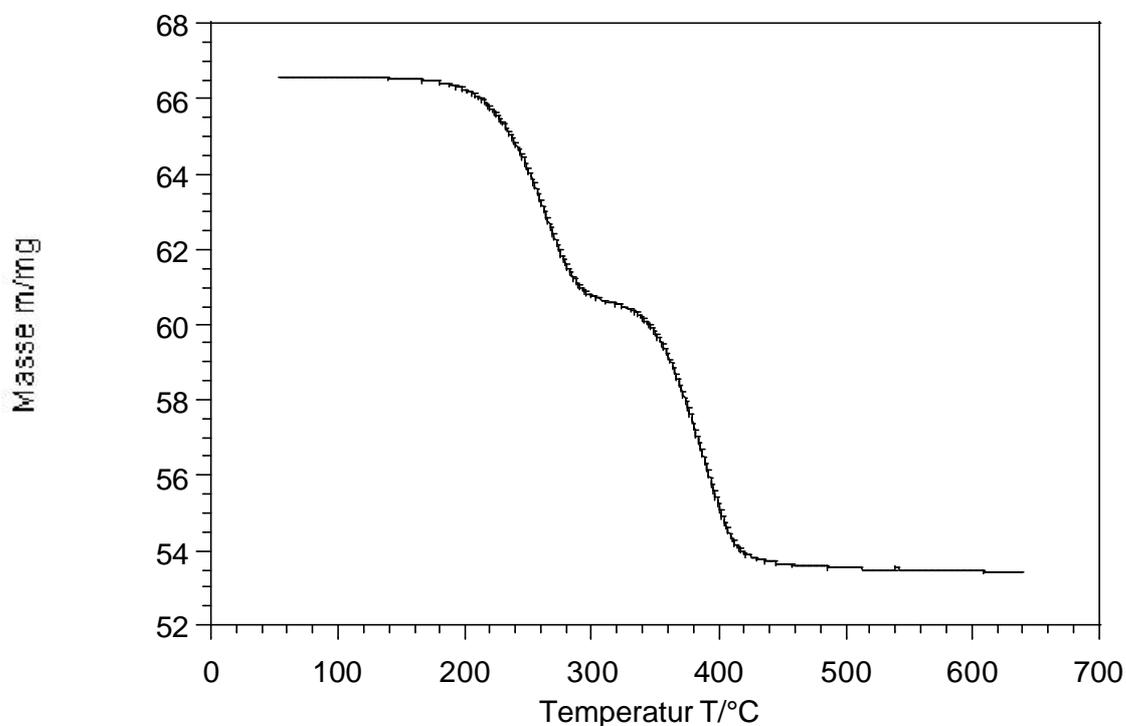
### Thermogravimetrische Untersuchung

Die Thermogravimetrie mit anschließender Massenspektrometrie der entstehenden gasförmigen Produkte stellt eine Methode dar, um den thermischen Abbau von Polymeren zu untersuchen. Dabei wird bei einer konstanten Heizrate die Massenabnahme der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Zusätzlich erlaubt das Massenspektrometer die Identifizierung einiger Pyrolyseprodukte. Die im Folgenden vorgestellten Versuche wurden mit einer Heizrate von 5 K/min und einem Inertgasstrom (He) von 100 ml/min durchgeführt.

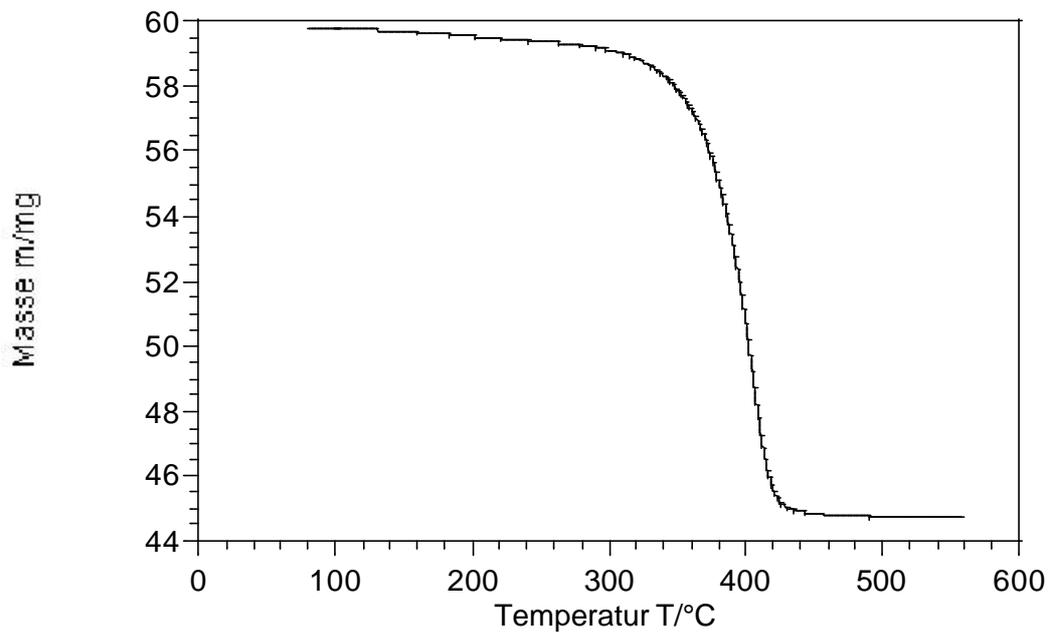
Da von den vier Formmassen noch keine Probekörper existierten, wurden – ohne weitere Vorbehandlung - jeweils mehrere kleine Granulatstückchen (Größe: 2-4 mm) für die Messungen verwendet.

### TG-MS Ergebnisse für die Formmasse E bis H

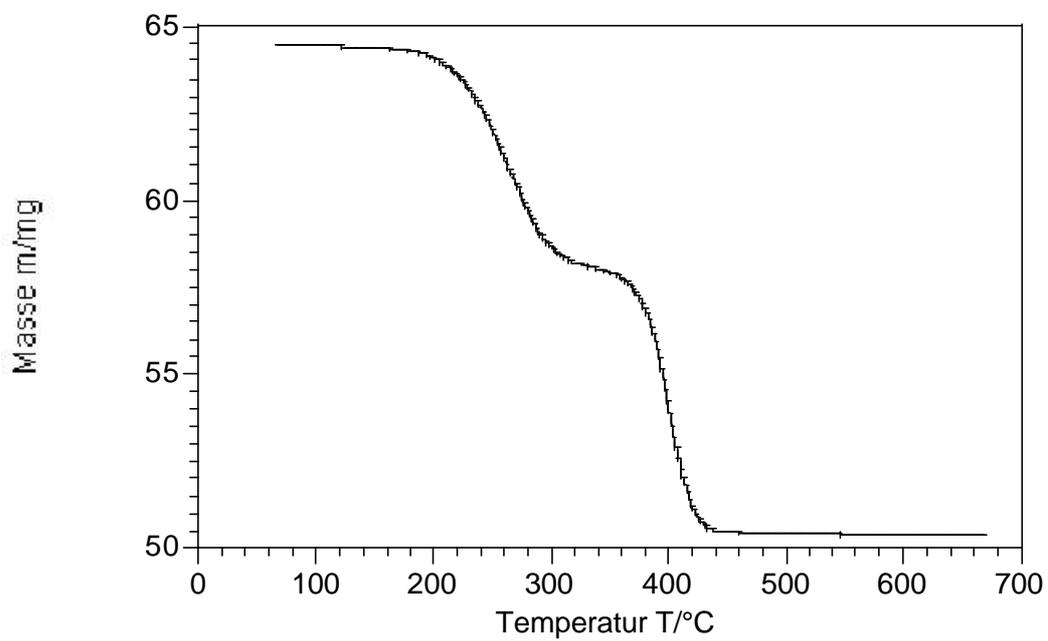
Die Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur ist für die jeweiligen Formmassen in Abb. 3.31 bis 3.34 dargestellt. Bei den Formmassen, die neben dem Polymeranteil auch noch Paraffin und Stearinsäure enthalten, wird ein zweistufiger Prozess beobachtet: Zunächst (im Temperaturintervall von 160°C bis 320°C) wird hauptsächlich der niedermolekulare Anteil des Binders (Paraffin und Stearinsäure) thermisch abgebaut und/oder verdampft; die thermische Zersetzung des Polymers findet danach im Temperaturintervall von 350°C bis 440°C statt. Bei den Proben F und H (nur Polyamid oder nur Polystyrol als Binder) zersetzt sich der Binder jeweils bei Temperaturen von 250°C bis 440°C.



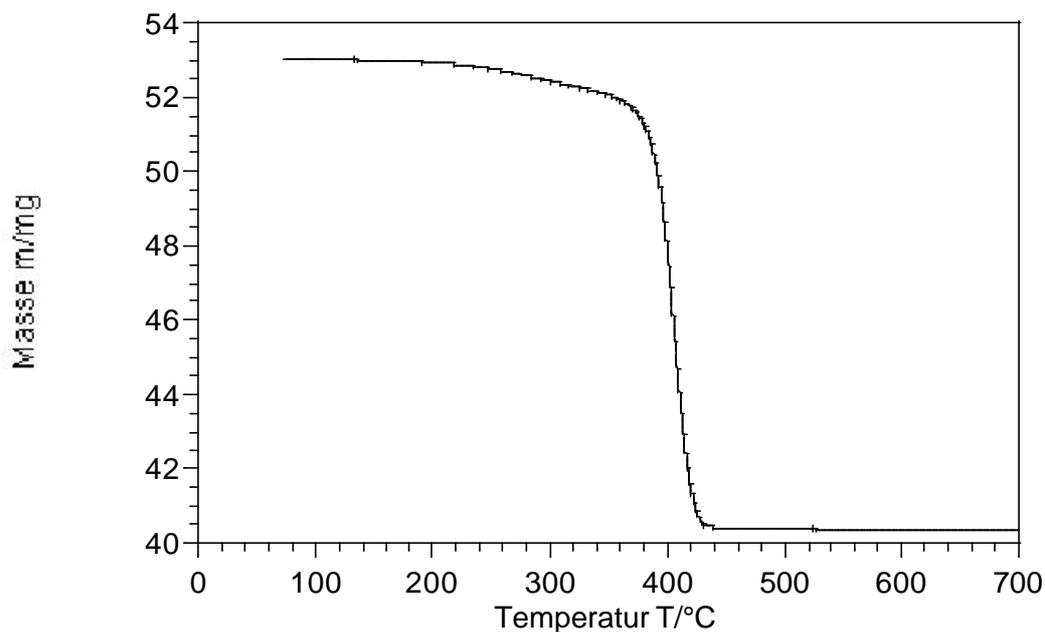
**Abb. 3.31:** Massenverlauf für die Formmasse E



**Abb. 3.32:** Massenverlauf für die Formmasse F



**Abb. 3.33:** Massenverlauf für die Formmasse G



**Abb. 3.34:** Massenverlauf für die Formmasse H

In Tabelle 3.13 ist für die vier unterschiedlichen Formmassen der prozentuale Umsatz der thermischen Entbinderung in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen angegeben. Es fällt auf, dass der Binderumsatz bei Versuchsende nicht genau bei 100% liegt, sondern im Fall der Formmasse E bei 95,7% und bei Formmasse F deutlich oberhalb von 100% (bei 114,3%) liegt. Dies kann entweder mit einer nicht vollständig homogenen Formmassenerzeugung erklärt werden, oder, wie bei der Erzeugung der Formmasse E beobachtet, mit einer zu hohen Verarbeitungstemperatur, bei der schon während des Mischungsprozesses gasförmige Zersetzungsprodukte austreten. Eine exakte Beurteilung, ob bei Versuchsende noch Binderanteile in der Probe vorhanden sind, ist daher aufgrund dieser Ergebnisse nicht möglich; materialgraphische Untersuchungen könnten dazu wichtige Hinweise liefern.

**Tabelle 3.13:** Entbinderungsumsätze der vier Formmassen

Form-masse	Einwaage /mg	Masse des Binderanteils /mg	Umsatz in % bei 450°C	Umsatz in % bei 550°C	Umsatz in % am Versuchsende
E	66,60	13,79	94,0	95,0	95,7
F	59,75	13,15	113,4	114,3	114,3
G	64,44	13,86	100,8	101,3	101,6
H	53,02	12,62	99,8	100,3	100,3

Aus Tab. 3.13 geht weiterhin hervor, dass der größte Anteil des Binders schon bei Temperaturen von 450°C entfernt ist. Daraus berechnet sich eine Entbinderungszeit von 85 min bei der Heizrate von 5 K/min. Ab 550°C erhöht sich der Umsatz nur noch sehr gering, so dass diese Temperatur als obere Grenze für die Entbinderung angesehen werden kann. Die Entbinderungszeit liegt dabei bei 105 min.

### Zustand der Proben nach der Entbinderung

Im Fall der Formmasse E, G und H werden nach der thermischen Behandlung formbeständige Proben erhalten, die – mit dem Auge beurteilt - ihre Form nicht verändert haben; die scharfen Bruchkanten sind während der Entbinderung erhalten geblieben. Bei der Formmasse F tritt beim Erhitzen ein Aufschäumen der Probe ein, bei der sich Form der Probe vollständig ändert. Daher ist diese Formmasse bei den angewendeten Bedingungen der Entbinderung nicht geeignet für die Herstellung von Sinterkeramiken. Die Braunlinge sind ausreichend hart, um sie mit den Fingern vorsichtig anfassen zu können; sie können jedoch alle zwischen den Fingern zerrieben werden.

Nach der Entbinderung ist die Probe E grau gefärbt, die Proben F, G und H sind weiß, wobei bei G und H eine leicht rötliche Verfärbung beobachtbar ist.

Nach diesen Untersuchungen erscheinen die Formmassen E, G und H für eine Anwendung aussichtsreich. Bevor jedoch eine genaue Ermittlung der formalkinetischen Daten mit und ohne vorherige überkritische Entbinderung erfolgt, sollten zunächst definierte Formteile angefertigt werden, die eine genaue Werkstoffprüfung der Grün- und Braunlinge ermöglichen.

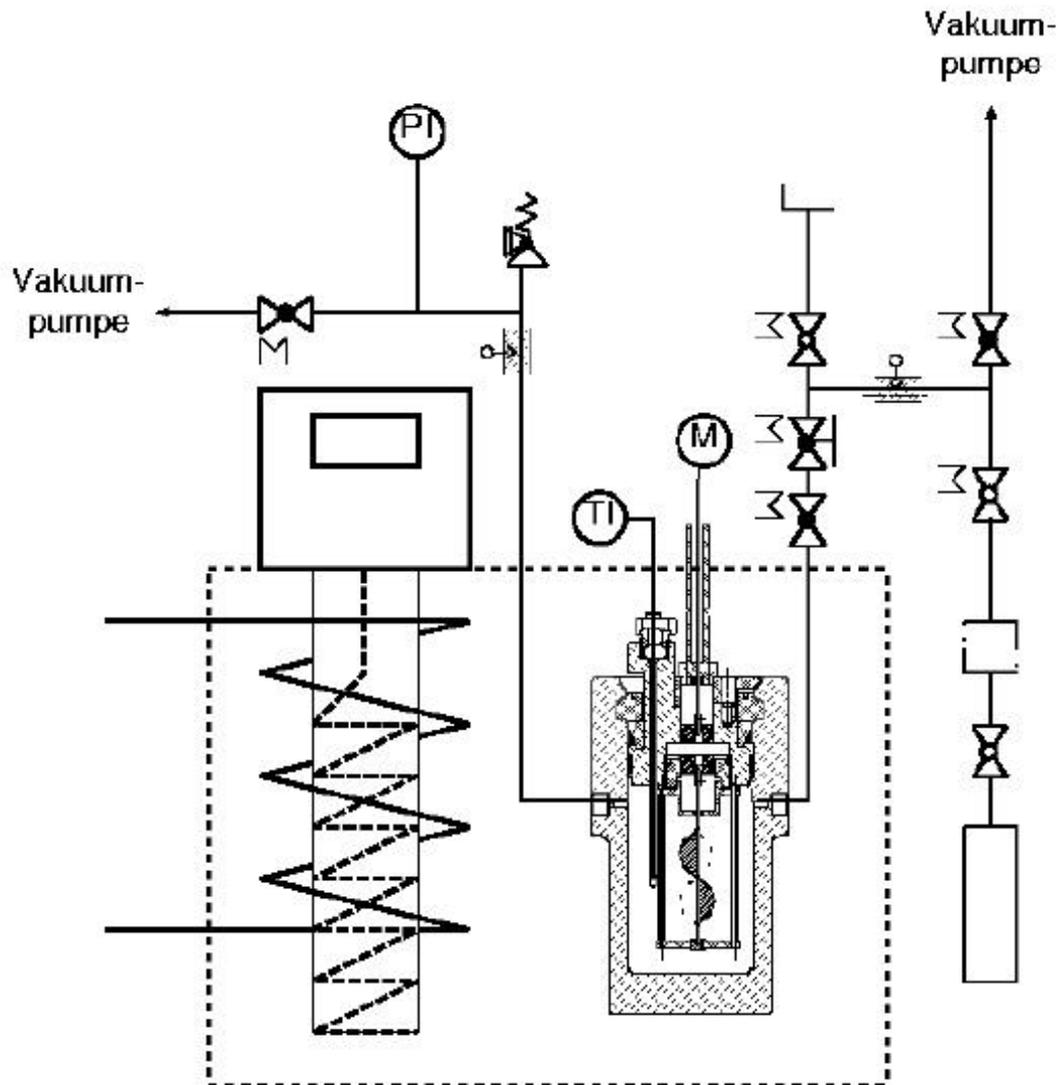
Diese drei Formmassen können bei relativ niedrigen Temperaturen mit einer sehr kurzen Entbinderungszeit von nur ca. 100 min, wobei diese Zeit sicher noch nicht das Optimum darstellt, entbindert werden. Hinzu kommt, dass durch die Verwendung von Polyamid und Polystyrol bei der Entbinderung hauptsächlich die Monomere erhalten werden, die wiederverwendet werden können. Industriell kann mit technisch reinen Inertgasen gearbeitet werden, die sogar Sauerstoffanteile besitzen, da geringe Mengen an Sauerstoff den thermischen Abbau von Polymeren beschleunigen, so dass die Entbinderungstemperaturen wahrscheinlich dadurch noch niedriger gehalten werden können, ohne dabei wesentlich die Recyclingfähigkeit der Polymere zu gefährden.

### **3.4.4 Löslichkeitsmessungen von Bindersystemen**

Um einen Entbinderungsprozess auf der Basis der CO<sub>2</sub>-Extraktion aufzubauen, sind spezielle Bindersysteme erforderlich. Dabei ist die Kenntnis der Löslichkeit des Bindersystems, sowohl seiner Einzelkomponenten als auch der Mischung, wesentlich für die Prozessgestaltung. Zur Untersuchung solcher Systeme wurde eine Apparatur konzipiert und aufgebaut (ITTK). Die in Abb. 3.35 schematisch dargestellte Gleichgewichtsapparatur zur statischen Messung der Löslichkeit von schwerflüchtigen Stoffen in überkritischen Fluiden wurde im Rahmen des Projekts aufgebaut und in Betrieb genommen und kann nicht nur zur Untersuchung der Löslichkeit von Bindersystemen in CO<sub>2</sub> verwendet werden, sondern auch zur Bestimmung von Löslichkeiten, z.B. von Tensiden oder Bearbeitungs Mitteln in der Teilereinigung, oder für Stoffsysteme im Zusammenhang mit der Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren eingesetzt werden.

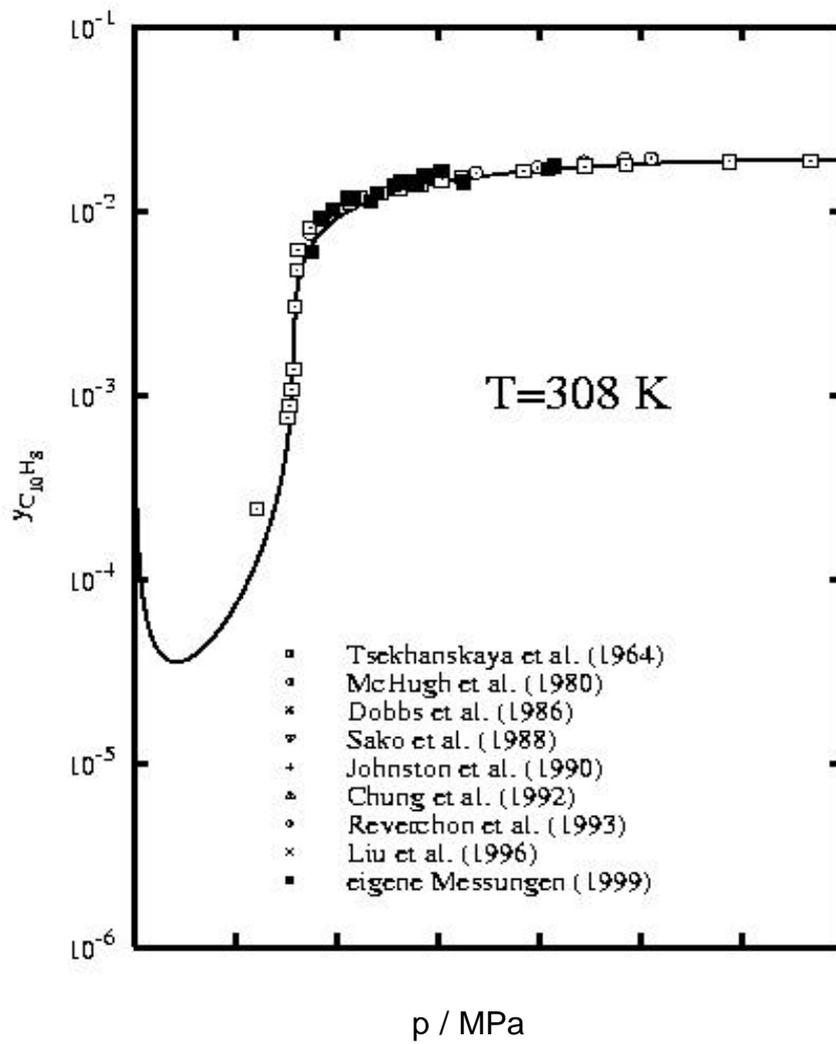
Die Apparatur ist für einen Druck bis maximal 50 MPa und für Temperaturen von 275 K bis 350 K ausgelegt. Bei dieser Versuchsanlage befindet sich die Hochdruckzelle (Volumen: 0.6 Liter) in einem Flüssigkeitsthermostat; dieser wird durch eine Regelheizung und Kühlung auf konstanter Temperatur gehalten. Eine Umwälzpumpe sorgt für eine ausreichende Durchmischung der Thermostatflüssigkeit und somit Temperierung der Messzelle. Die Kühlung erfolgt mit einer Kältemaschine wobei sich der Verdampfer im Flüssigthermostaten befindet. Bei Temperaturen über 40°C wird nur die Regelheizung zur Thermostatisierung verwendet. Auf diese Weise kann die Temperatur in der Messzelle über mehrere Stunden auf mindestens 10 mK konstant gehalten werden. Das zur Temperaturmessung verwendete Pt100-Widerstandsthermometer ist direkt in der Messzelle angebracht. Die Druckmessung erfolgt

direkt mit einem elektrischen Druckaufnehmer der Klasse 0,1%. Zur Bestimmung der Löslichkeit können aus der Messzelle Proben über eine beheizbare Schleuse entnommen werden. Dazu wird der Versuchsstoff über die Schleuse in Wägekondensatoren ausgefroren und der Feststoff- und Gasanteil durch mehrfache und sorgfältige Differenzwägung mit einer hochgenauen Analysenwaage bestimmt. Bei Untersuchungen mit Fluidgemischen wird die Zusammensetzung der Gasphase gaschromatographisch ermittelt. Die Funktionstüchtigkeit der Anlage wurde durch Vergleichsmessungen am Stoffsystem  $\text{CO}_2$ /Naphthalin geprüft.



**Abb. 3.35:** Schematische Darstellung der neu aufgebauten Versuchsanlage.

In der Abb. 3.36 sind für eine Temperatur von 308,15 K die eigenen Messungen für die Löslichkeit von Naphthalin in  $\text{CO}_2$  sowie zuverlässige experimentelle Werte verschiedener Autoren dargestellt.



**Abb.3.36:** Ergebnis der Vergleichsmessungen für das Stoffsystem CO<sub>2</sub>/Naphthalin

### 3.5 Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilprojektes Entbinderung sollte die grundsätzliche Eignung überkritischer Fluide zur Entbinderung von Grünkörpern, die durch Pulverspritzgießen hergestellt wurden, untersucht werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Einsatzfähigkeit der Formmassen für die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile gelegt. Neben der grundsätzlichen Eignung für das (Mikro-) Pulverspritzgießen wurden auch Fragen bzgl. wirtschaftlicher Faktoren (insb. Zykluszeit), materialkundliche Untersuchungen und stärker wissenschaftlich orientierte Forschungen zur Entbinderungskinetik angegangen. Es kamen drei verschiedene Gruppen von Formmassen zum Einsatz:

- Formmassen auf Basis niedermolekularer organischer Verbindungen (Wachse)
- Compounds von Wachsen mit höhermolekularen Polymeren (Polyethylen)
- Compounds von Wachsen mit technischen Thermoplasten (Polyamid und Polystyrol)

Als Pulverkomponente wurde in allen Fällen Aluminiumoxid mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $0,6\ \mu\text{m}$  eingesetzt. Die Versuchsreihen selbst bestanden aus dem Durchlaufen der einzelnen Prozessschritte mit den jeweiligen Feedstockansätzen. Zunächst wurden die Formmassen durch Mischen hergestellt und dann im Form von Probekörpern spritzgeossen. Die so entstandenen Grünlinge wurden materialkundlich untersucht und charakterisiert. Sofern geeignet, wurden anschließend einige Proben mit  $\text{CO}_2$  entbindert, die extrahierten Pre-Braunlinge wiederum untersucht, und anschließend die Probekörper gesintert.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Bindersystemen, die auf die Entbinderung mit  $\text{CO}_2$  optimiert sind, wurde eine dafür geeignete Apparatur aufgebaut und in Betrieb genommen und erste Messungen mit hoher Qualität am Referenzsystem  $\text{CO}_2$ -Naphtalin vorgenommen.

Wie die Untersuchungen ergaben, sind mit reinen Wachs- bzw. Paraffinsystemen gute Abformergebnisse und vergleichsweise kurze Zykluszeiten bei der Extraktion zu erreichen. Bei Drücken von 300 bar konnte eine vollständige Entbinderung bzgl. des Paraffins erreicht werden. Diese Proben zeigten eine nur geringe Festigkeit und damit verbundene Schäden, konnten jedoch gut gesintert werden, ohne dass es zu weiteren Schädigungen kam. Aufgrund der geringen Festigkeit der Formmassen sind jedoch die Aspektverhältnisse der herstellbaren Mikrobauteile auf Werte von ca. 1 begrenzt. Um eine größere Bandbreite an komplexen Strukturgeometrien abdecken zu können, wurde daher der Einsatz höhermolekularer Binderkomponenten im notwendig. Ein Teil des Binders bestand nun neben einem kleinen Anteil Stearinsäure aus Niederdruckpolyethylen LDPE. Da dieses nur schwer in überkritischen Fluiden löslich ist, wurde mit ersten Versuchen zur Entwicklung eines zweistufigen Einbinderungsprozesses begonnen. Nach der Extraktion des  $\text{CO}_2$ -löslichen Paraffinanteils wurden auch hier bei hohen Paraffin-Gehalten Schädigungen an den Grünlingen beobachtet. Anhand von REM-Aufnahmen konnte jedoch auch gezeigt werden, dass in den Grünlingen eine homogene Verteilung und Anbindung zwischen Pulver und Binder erreicht werden kann. Ein kombinierter Prozess aus  $\text{CO}_2$ -Extraktion zur Paraffin-Abtrennung und konventioneller thermischer Entbinderung zur Entfernung des LDPE-Gehaltes erwies sich im Vergleich zur katalytischen Entbinderung als wenig erfolgversprechend. In einem dritten Zyklus wurden nun Bindersysteme eingesetzt, die neben dem Paraffin-Anteil Polystyrol oder Polyamid enthielten, die nach dem  $\text{CO}_2$ -Entbinderungsschritt in saurer Atmosphäre katalytisch zersetzt werden können. Auch hier zeigte sich bei vollständiger Extraktion des Paraffin-Anteils, dass die Probekörper nicht mehr formstabil blieben. Im Hinblick auf den zweiten, Entbinderungsschritt konnte festgestellt werden, dass Polystyrol bzw. Polyamid bereits bei moderaten Bedingungen von etwa  $400^\circ\text{C}$  zu den Monomeren zersetzt werden können. Für die verwendeten Probekörper konnte die Zykluszeit des thermischen Schritts so auf etwa 1,5 Stunden reduziert und damit gegenüber der konventionellen thermischen Entbinderung deutlich verbessert werden. Der

kombinierte Prozess aus überkritischer Extraktion und thermischer Depolymerisation konnte allerdings nicht mehr demonstriert werden.

### 3.6 Ausblick

Die im Rahmen dieses Projektes erzielten Ergebnisse belegen das hohe Potenzial überkritischer Fluide als Entbinderungsmittel beim Pulverspritzgießen. Demzufolge wurden die durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse bereits auf verschiedenen Tagungen und Messen dem Fachpublikum im Zusammenhang mit ähnlichen Forschungsarbeiten vorgestellt [2,9,10,11,12].

Andererseits hat das Forschungsvorhaben sowohl den nach wie vor erforderlichen Entwicklungsbedarf als auch die Grenzen der Verfahrenstechnik aufgezeigt. Letztere sind für reine Wachssysteme durch Mikrostrukturen mit Aspektverhältnissen von ca. 1 gegeben; darüberhinaus muss mit Zusätzen an Polymeren gearbeitet werden. Dies wiederum stößt an wirtschaftliche Grenzen, wie durch die Entbinderungsversuche mit Wachs-/PE-Systemen gezeigt wurde.

Ein ganz neuer Weg ist der Einsatz von technischen Thermoplasten wie Polyamid und Polystyrol. Da diese in überkritischem Kohlendioxid unlöslich sind, läuft diese Entwicklungsrichtung auf einen mehrstufigen Entbinderungsprozess hinaus. Dabei würde die Eliminierung einer Komponente durch überkritische Fluide ein poröses Gefüge schaffen, welches folgenden Entbinderungsschritten günstigere Ausgangsbedingungen bietet.

### 3.7 Literatur

- [1] D.G. White: State-of-the-North-American P/M Industry; Proceedings of 1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas: S. XVII-XXIX.
- [2] V. Piotter et al.: Innovative molding technologies for the fabrication of components for microsystems, Proceedings of SPIE Conference on Design, Test and Microfabrication of MEMS and MOEMS; SPIE Vol. 3580, Paris, 1999, S. 456-463.
- [3] Datenblätter der Firma Moldinject Ltd.; 3250 Lyss, Schweiz.
- [4] R.M. German: A Rationalization of the Powder Injection Molded Process for Stainless Steels based on Component Features; Proceedings of 1998 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials; Las Vegas NV; S. 5-71 5-85.
- [5] M. Stadel, H. Freimuth, V. Hessel, M. Lacher: Abformung keramischer Mikrostrukturen durch die LIGA-Technik, Keramische Zeitschrift, **48** (12), (1996) 1112-1117
- [6] L. Merz: Untersuchungen zur Entwicklung eines Polymerbinders für das Pulverspritzgießverfahren und dessen Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid, Dissertation an der Universität Karlsruhe, 1997
- [7] T. Shimizu, Y. Murakoshi, Sano et al.: Fabrication of Micro Parts by High Aspect Ratio Structuring and Metal Injection Molding with Supercritical Debinding Method; Proceedings of Micro Mat 97; Berlin 1997, 518-522
- [8] T. Shimizu, Y. Murakoshi, Z. Wang et al.: Microfabrication technique for thick structure of metals and PZT; Proceedings of SPIE Conference on Design, Test and Microfabrication of MEMS/MOEMS; Paris; 472-477.
- [9] R. Ruprecht et al.: Fertigungstechnologien für Mikrokomponenten aus Kunststoff, Metall und Keramik, Tagungsunterlagen des FAKUMA Fachsymposiums, 1999

- [10] V. Piotter et al.: Development of Micro Powder Injection Molding, Proceedings of PIM 2000 International Conference, Penn State College, 2000
- [11] V. Piotter et al.: Micro Injection Molding of Components for Microsystems, Proceedings of 1<sup>st</sup> euspen Topical Conference, Copenhagen, 2000, 182-189
- [12] V. Piotter et al.: Micro Powder Injection Molding, Advanced Engineering Materials, Wiley-VCH, Weinheim, Oktober 2000

## 4 Imprägnierung

### 4.1 Einleitung

In nahezu allen Bereichen der Technik werden Polymere in vielfältigen Anwendungen eingesetzt. Um das Anwendungsspektrum von Polymeren zu erweitern oder Polymere verarbeitbar und haltbar zu machen, ist häufig deren Modifizierung notwendig [1]. Diese können entweder nur die Oberfläche betreffen oder vollständig im ganzen Volumen vorgenommen werden.

Die Veränderung von Oberflächen ist notwendig, um Polymere für nachfolgende Prozesse wie Farbdruck oder Kleben zu präparieren. Diese Veränderungen können auf chemische oder physikalische Weise geschehen. Bei der chemischen Modifizierungen werden durch polymeranaloge Reaktionen funktionelle Gruppen in oberflächennahen Bereichen substituiert oder eingeführt [2]. Dabei bleiben die mechanischen Eigenschaften des Polymers weitgehend unbeeinflusst, da die Veränderungen nur wenige Mikrometer tief im Substrat erfolgen. So wird z.B. Polypropylen einer Plasmabehandlung unterzogen, um die Adhäsion von Farbstoffen in Färbe- und Printverfahren zu verbessern [3]. Physikalische Modifizierungen umfassen meist Beschichtungen von Polymeren mit einer Vielzahl von Substanzen. So werden Acrylgläser, deren optische Eigenschaften oft Gläser auf Silikatbasis übertreffen, durch Beschichtungsverfahren kratzfester gemacht [4]. Diese Beschichtungen sind meist sehr aufwändig, wenn eine dünne und gleichmäßige Beschichtung gewünscht wird.

In vielen Fällen ist es jedoch notwendig, die Polymere auch in der Tiefe zu modifizieren. Dies wird häufig durch Mischen des zu verändernden Polymers mit der modifizierenden Substanz in der Schmelze im Extruder bzw. Knetter oder durch gemeinsames Vermahlen in einer Mühle erreicht. Je nach Zumischung werden die Produkte als Polymer-Composites oder Polymerblends bezeichnet. Bei Polymer-Composites handelt es sich meist um Mischungen von Polymeren mit Nicht-Polymeren wie Glas oder Metall, bei Polymerblends handelt es sich dagegen um Mischungen von Polymeren untereinander.

Schon bei der Produktion werden handelsübliche Polymere mit Additiven wie Weichmacher, UV-Stabilisatoren und Antioxidationsmittel versetzt, um die Produkteigenschaften zu verbessern. Viele Polymere werden durch Einbringen von Farbpigmenten in der Schmelze gefärbt oder durch Zugabe von Ruß elektrisch leitfähig (Tonerwalzen im Drucker bzw. Kopierer) gemacht [5]. Durch die Zumischung von Glasfasern können die mechanischen Eigenschaften von Polymeren deutlich verbessert werden. Um die Schlagzähigkeit von Polymeren zu verbessern, werden häufig Polymerblends mit Elastomeren hergestellt [6]. So reagiert reines Polystyrol relativ spröde auf mechanische Belastung. Durch Zumischung eines Elastomers wie Polybutadien kann die Schlagzähigkeit deutlich gesteigert werden. Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von Polymerblends sind das Mischen in der Schmelze (Melt-Mixing), das Mischen von Polymerlösungen (Solution-Blending), das Mischen von Latices (Latex-Blending) und die Copolymerisation [7]. Um eine homogene Polymermischung zu erzielen, ist es häufig notwendig, sogenannte Haftvermittler hinzuzugeben, welche niedermolekularer oder polymerer Natur sein können.

Den oben genannten Verfahren ist gemeinsam, dass sie mit einer Belastung des zu modifizierenden Polymers verbunden sind. Für thermisch labile Verbindungen gibt es nur die Möglichkeit, durch Imprägnierung eine Modifizierung zu erzielen. Selbst mit Lösungsmittel unterstützte Imprägnierungen sind entweder sehr zeitaufwändig oder führen zu unerwünschten Veränderungen des Substrates, so dass sie nur in reduzierten Maße durchgeführt werden.

Die Darstellung von Polymerblends durch Mischung von Polymerlösungen führen meist nicht zu homogenen Produkten. Die Lösungen thermodynamisch unverträglicher Polymere bilden keine homogene Phase, aus der sich ein homogenes Polymerblend darstellen ließe. Außerdem wäre bei diesem Verfahren immer noch die Entfernung des Lösungsmittelgemisches zu berücksichtigen, die nicht immer problemlos ist. Aus diesem Grunde erscheint es sinnvoll, Polymermodifizierungen mit Hilfe von CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand durchzuführen. Dies hätte folgende Vorteile:

- Thermisch schonende Behandlung der Polymere
- Darstellung neuer Polymerblends
- Polymerblends mit Mischungsgradienten.

Die thermisch schonende Behandlung ist insbesondere für pharmazeutische Zwecke interessant. Körperneutrale Polymere könnten mit pharmazeutischen Wirkstoffen imprägniert werden, um Medikamente mit einem sogenannten „slow drug release“ zu erzeugen. Die gleichmäßige Dosierung von Arzneimitteln ist insbesondere bei Langzeittherapien ein Problem. Hier könnte in bestimmten Fällen Abhilfe geschaffen werden. Eventuell verbleibende Reste des Schleppmittels CO<sub>2</sub> sind dabei toxikologisch unbedenklich.

Durch die CO<sub>2</sub>-unterstützte Imprägnierung von Polymeren mit Monomeren, gefolgt von einer Polymerisation im imprägnierten Substrat, lassen sich völlig neue Polymerblends darstellen. So wäre es denkbar, ein wasserlösliches Polymer in einer hydrophoben Polymermatrix zu erzeugen. Je nach Imprägnierungsbedingungen lassen sich auch Polymerblends mit Mischungsgradienten darstellen. So können Produkte hergestellt werden, die eine spröde Hülle und einen elastischen Kern besitzen. Solche Werkstoffe können in mechanisch beanspruchten Bauteilen Verwendung finden. Ein weiterer Vorteil wäre, dass dieser Prozess dazu dienen könnte, nachträglich an fertigen Bauteilen Modifizierungen vorzunehmen.

Der Grund für die beschleunigte Absorption von niedermolekularen Additiven und Monomeren bei Anwesenheit von komprimiertem Kohlendioxid liegt darin, dass CO<sub>2</sub> als niedermolekularer Weichmacher wirkt. Durch die Eindiffusion von CO<sub>2</sub> geht der Kunststoff (bei geeignetem Druck und geeigneter Temperatur) vom Glaszustand in den kautschukelastischen Zustand über (vgl. Abb. 4.1). Im Glaszustand weist der Diffusionskoeffizient des eingedrungenen Stoffes im Polymer eine extreme Abhängigkeit von der Molekülgröße auf (z. B. ist der Diffusionskoeffizient von Helium ca. zehn Größenordnungen größer als der von n-Hexan). Im Gegensatz dazu ist diese Abhängigkeit im kautschukelastischen Zustand nicht mehr so ausgeprägt. Für kleine Gasmoleküle erhöht sich der Diffusionskoeffizient während der Zustandsänderung des Kunststoffes nur gering, dagegen erhöht sich der Diffusionskoeffizient für größere Moleküle sehr stark (um bis zu 10<sup>6</sup> und wahrscheinlich für große Additive noch mehr). Dies erlaubt es, größere Moleküle als Gase in die Polymere einzulagern und damit zu imprägnieren. Durch eine Druckreduktion diffundiert das CO<sub>2</sub> schnell wieder aus dem Kunststoff heraus. Dadurch geht dieser wieder in den Glaszustand über und der Diffusionskoeffizient für die großen Moleküle fällt wieder stark ab [8]. Der gesamte Vorgang ist in Abb. 4.1 dargestellt.

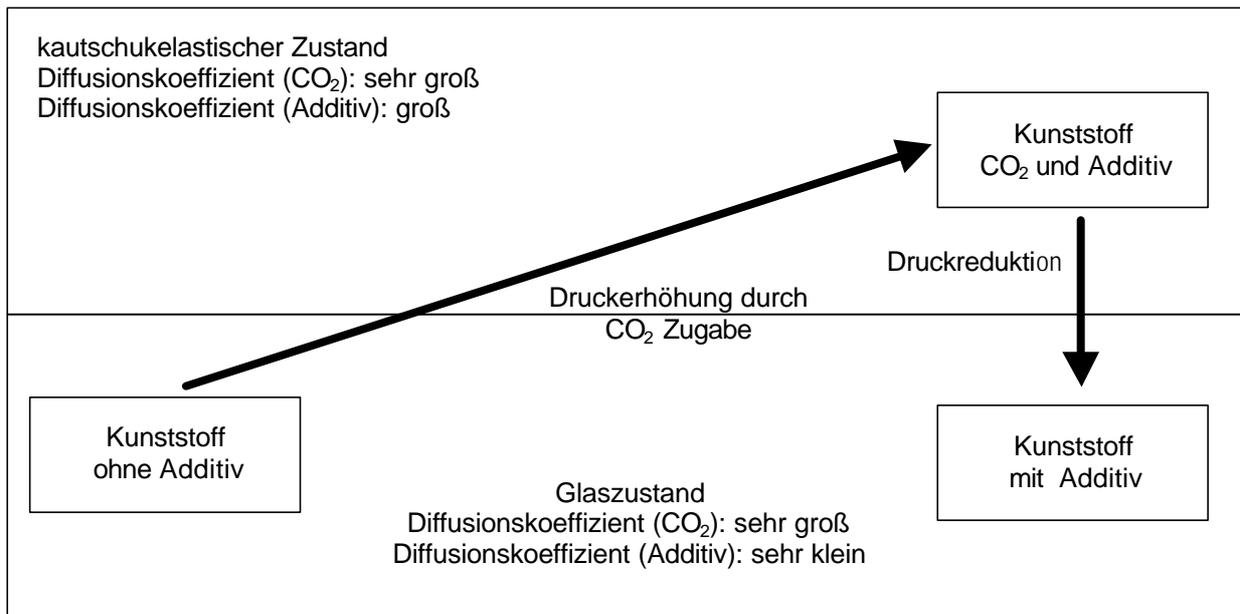


Abb. 4.1: Verfahrensschema der CO<sub>2</sub>-assistierten Imprägnierung

Beim Verfahren der CO<sub>2</sub>-assistierten Imprägnierung stellt das Eindiffundieren des CO<sub>2</sub> in das Polymer den wichtigsten Schritt dar, da erst danach größere Moleküle (Monomere oder Additive) eindiffundieren können. Für die Entwicklung und das Verständnis dieses Verfahrens ist die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> notwendig. Da in der Literatur bisher nur sehr wenige Daten von Diffusionskoeffizienten in Polymeren vorliegen, wurde im Rahmen dieses Verbundforschungsprojektes eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, einfacher und verlässlicher als mit bisher verwendeten Methoden derartige Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

## 4.2 Ziele

Das Ziel dieses Teilprojektes war, die CO<sub>2</sub>-assistierte Modifizierung von Polymeren durch Quellung und Imprägnierung zu untersuchen. Zum Verständnis und für eine spätere Prozessauslegung sollten grundlegende Untersuchungen, aber auch gezielte Modifizierungsversuche durchgeführt werden. Die Arbeiten bilden insofern eine Grundlage für zukünftige technische Anwendungen. Das Arbeitsprogramm hatte folgende Schwerpunkte:

- Löslichkeitsuntersuchungen mit ausgesuchten Monomeren in CO<sub>2</sub> (Fh-ICT, ITTK)
- Untersuchung der Sorption von CO<sub>2</sub> in ausgewählter Polymere (Fh-ICT)
- Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des CO<sub>2</sub> im Polymer (ICT)
- Durchführung von Imprägnierungsexperimenten zur Modifizierung von PVC (Fh-ICT)
- Charakterisierung der modifizierten Polymere (Fh-ICT, ICT)

Aus den Sorptionsuntersuchungen verschiedener Polymere sollten drei Materialien ausgewählt werden, die für Modifizierungsversuche in CO<sub>2</sub> geeignet erschienen und zugleich ein breites Anwendungsspektrum abdecken. Die Modifizierung der ausgewählten Polymersubstrate sollte mit den Monomeren Styrol (S), Methlmethacrylat (MMA) und Methacrylsäure (MAS) erfolgen. Diese Monomere lassen sich ohne Probleme radikalisch polymerisieren und decken einen weiten Polaritätsbereich ab. Dieser reicht von unpolar (Styrol) bis stark polar (MAS). Für eine erfolgreiche Modifizierung durch Imprägnierung in

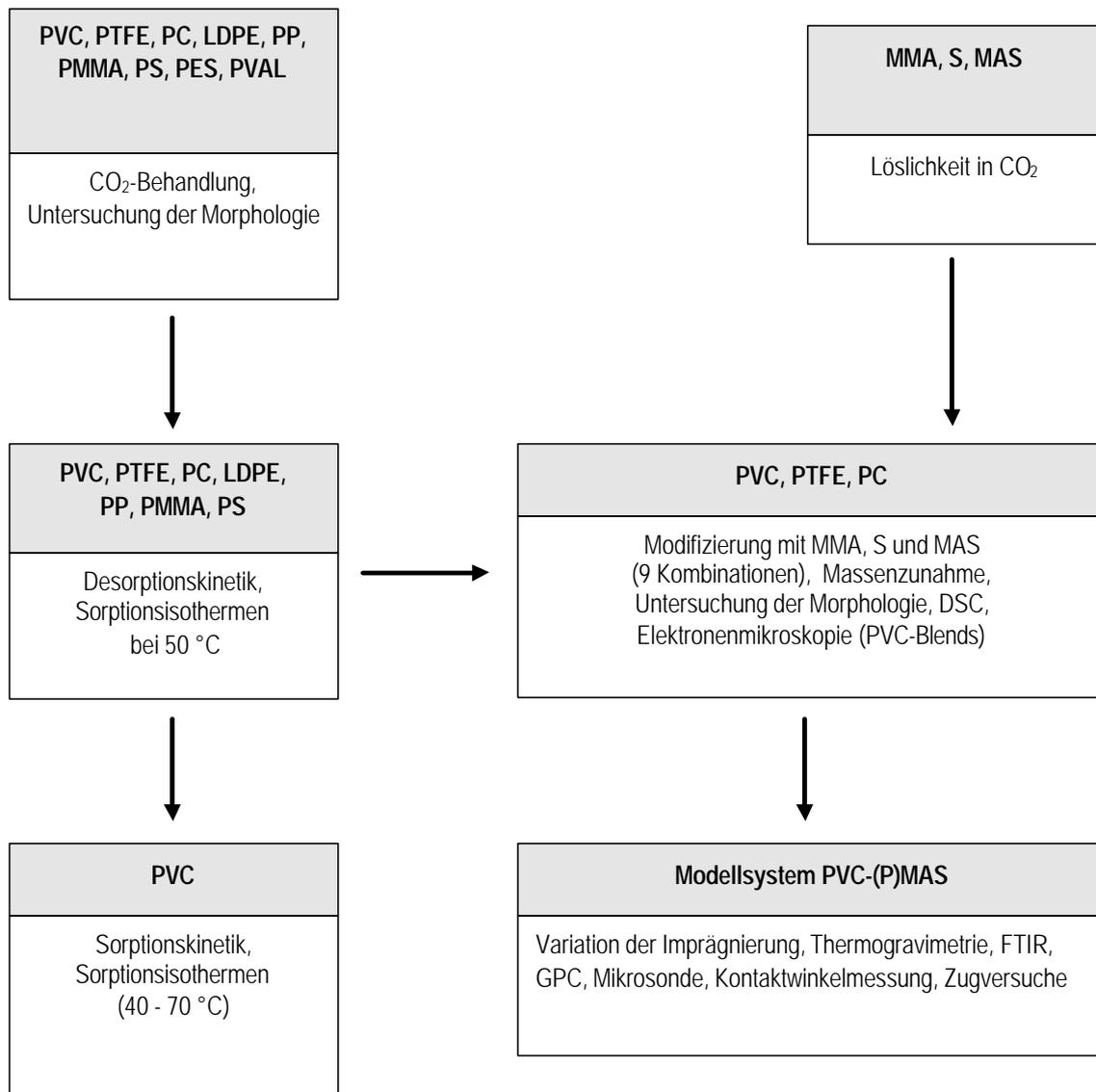
CO<sub>2</sub> war es nötig, das Löslichkeitsverhalten der drei ausgewählten Monomere in CO<sub>2</sub> zu untersuchen, um die Menge des über das CO<sub>2</sub> eingebrachte Monomers zu kennen. Die Sorptionsuntersuchungen einerseits und die Löslichkeitsuntersuchungen andererseits bildeten die Grundlage für die Modifizierungsversuche. Die Modifizierung von drei Polymer substraten mit drei Monomeren ergab neun Kombinationen, von denen eine als Modellsystem ausgewählt werden sollte. Dieses Modellsystem diente zur Vertiefung der wesentlichen Verfahrensmerkmale und der Ermittlung des Potenzials von CO<sub>2</sub> bei der Modifizierung von Polymeren. Dazu gehörte sowohl die Variation der Prozessparameter als auch die Charakterisierung der modifizierten Polymere bzw. Polymerblends.

**Tabelle 4.1:** Untersuchte Polymere

Name	Formel
Polyethylen, niedrige Dichte (LDPE)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylen (PP)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polytetrafluorethylen (PTFE)	$\left[ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$
Polycarbonat (PC)	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\    \end{array} \right]_n$
Polymethylmethacrylat (PMMA)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Polyvinylchlorid (PVC)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Polystyrol (PS)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Polyethersulfon (PES)	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 \right]_n$
Polyvinylalkohol (PVAL)	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$

### 4.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Arbeit war das Verhalten von technisch relevanten Polymeren in Gegenwart von CO<sub>2</sub> bei erhöhten Drücken und Temperaturen weitestgehend unbekannt. Das Gleiche galt für die Löslichkeit einiger Vinylmonomere in CO<sub>2</sub>. In Abb. 4.2 ist schematisch die generelle Vorgehensweise bei der Durchführung der Sorptions- und Modifizierungsversuche für die verschiedenen Materialien dargestellt, welche nachfolgend näher erläutert ist.



**Abb.4.2:** Schema zur Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche.

Zunächst wurden alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Polymere überkritischem CO<sub>2</sub> ausgesetzt und die Änderung der Morphologie untersucht. Übrig blieben sieben Polymere, mit denen weitere Untersuchungen zum Sorptions- bzw. Desorptionsverhalten durchgeführt werden konnten. Aus dieser Gruppe wurden die Polymere PVC, PTFE und PC für die Modifizierungsversuche mit den Monomeren Styrol, MAS und MMA ausgewählt. Von den neun

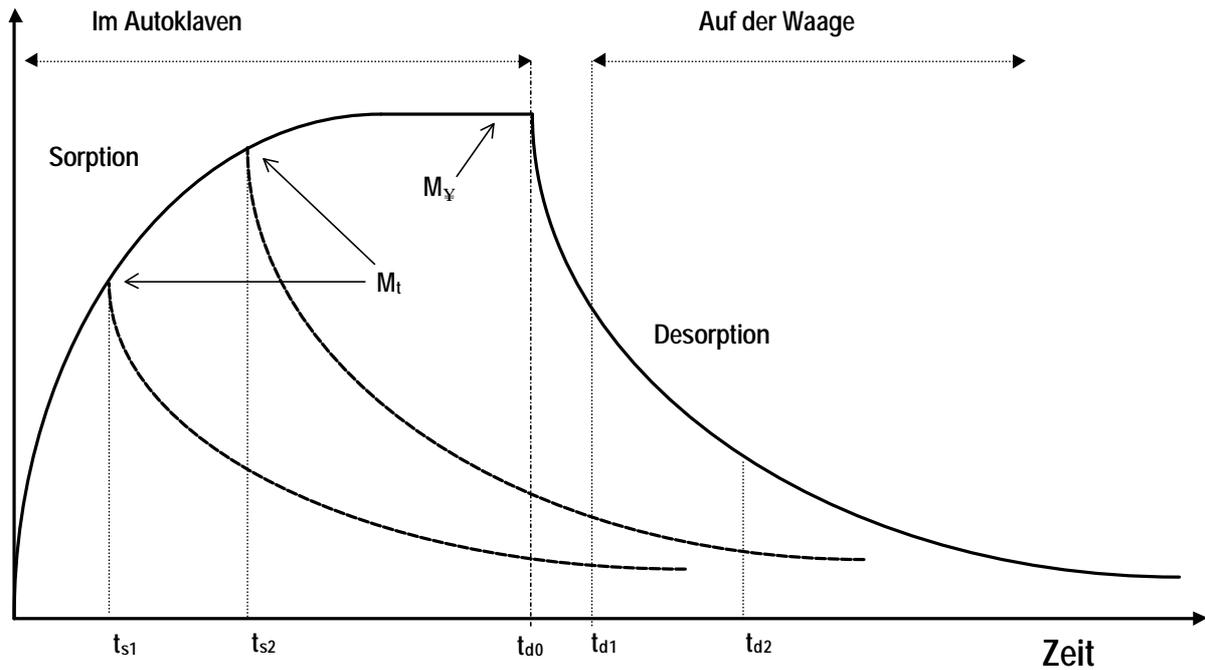
möglichen Kombinationen diene das System PVC-(P)MAS als Modellsystem, um die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens aufzuzeigen. Diese Polymermischung erschien aufgrund der Generierung eines wasserlöslichen Polymers in einer hydrophoben Matrix besonders interessant. Die erhaltenen Proben wurden mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden näher charakterisiert. Polyvinylchlorid eignete sich auch zugleich für vertiefende sorptionskinetische Messungen und elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Nachfolgend sind die Durchführung der Sorptions- und der Modifizierungsversuche sowie die Messung der Diffusionskoeffizienten im Detail erläutert.

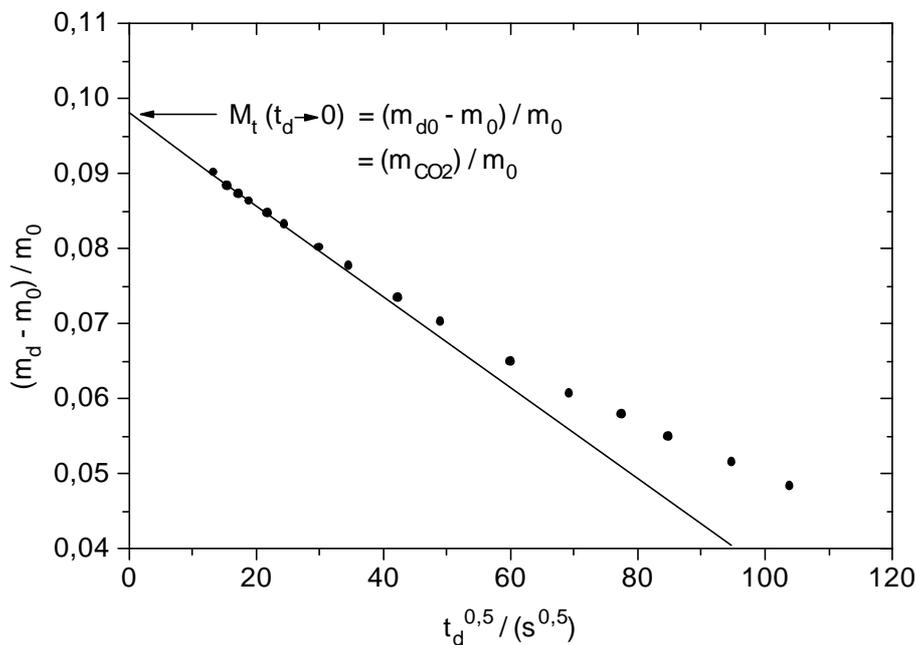
#### 4.3.1 Durchführung der Sorptionsversuche

Für die Untersuchungen wurde am Fh-ICT eine vergleichsweise einfache Methode [9] angewendet, die schematisch in Abb. 4.3 beschrieben ist. Das Prinzip ist die Ermittlung von Sorptionsdaten durch Extrapolation von in-situ gemessenen Desorptionsdaten.

Dazu werden die Polymere als Film in ca. 2 cm x 2 cm große Stücke geschnitten und an der Oberfläche mit einem geeigneten Lösungsmittel (Ethanol, Hexan) gereinigt. Zur Ermittlung der Trockenmasse  $m_0$  werden die Polymerproben mit einer Analysenwaage gewogen (Auflösung = 0,01 mg) und anschließend im Autoklaven plaziert. Nach Evakuieren und anschließendem Spülen des Autoklaven mit  $\text{CO}_2$  wird dieser mit  $\text{CO}_2$  befüllt und auf die gewünschte Sorptionstemperatur  $T_s$  vorgeheizt. Der endgültige Sorptionsdruck  $p_s$  wird durch weitere Zugabe von Kohlendioxid eingestellt und die Polymerprobe für eine bestimmte Sorptionszeit  $t_s$  unter den vorgegebenen Bedingungen behandelt. Die Aufheizphase beträgt ca. 30 Minuten im Temperaturbereich 40 bis 70°C. Kleinere Druckverluste durch die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  in das Polymere werden durch weitere Zugabe von Kohlendioxid ausgeglichen. Bei den Sorptionsexperimenten werden die Parameter Druck, Temperatur und Verweilzeit variiert. Nach beendeter Sorptionsphase wird der Autoklav rasch ( $< 15$  s) entspannt. Dies ist gleichzeitig der Nullpunkt der Desorptionszeit  $t_{d0}$ . Der Autoklav wird anschließend schnell geöffnet (ca. eine Minute), die Probe auf die Analysenwaage transferiert und die Masse  $m_d$  in Abhängigkeit der Desorptionszeit  $t_d$  aufgenommen. Aus einer Auftragung des Massequotienten  $(m_d - m_0) / m_0$  in Abhängigkeit der Quadratwurzel der Desorptionszeit  $\sqrt{t_d}$  kann die zur Zeit  $t$  sorbierte  $\text{CO}_2$ -Menge  $M_t$  erhalten werden. Unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der  $\text{CO}_2$ -Menge und der Quadratwurzel der Zeit über den Anfangszeitraum kann auf den Zeitpunkt  $t_d \rightarrow 0$  extrapoliert werden. Der Achsenabschnitt der Regressiongeraden ergibt  $M_t$ . Abbildung 4.4 zeigt eine typische Desorptionskurve von PVC. Für jede Sorptionsmessung wird auf diese Weise eine große Datenmenge für die Desorption erhalten, jedoch nur ein Datenpunkt für die Sorption. Durch Variation der Sorptionszeiten  $t_s$  wird schließlich die Ermittlung einer Sorptionskinetik möglich (vgl. Abb. 4.4,  $t_{s1}$  und  $t_{s2}$ ). Bei langen Sorptionszeiten  $t_s$  erfolgt keine Änderung der ermittelten sorbierten  $\text{CO}_2$ -Mengen und die  $M_t$ -Werte gehen in die Sättigungsmenge  $M_\infty$  über.



**Abb. 4.3:** Schematische Illustration der Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen von Polymeren bei hohen Drucken:  $M_t$  = Sorbierte  $\text{CO}_2$ -Menge zur Zeit  $t=1$  und  $t=2$ ,  $M_\infty$  = Sättigungsmenge,  $t_{s1}$  und  $t_{s2}$  = Sorptionszeiten,  $t_{d0}$  = Nullpunkt Desorptionszeit,  $t_{d1}$  und  $t_{d2}$  = Desorptionszeiten



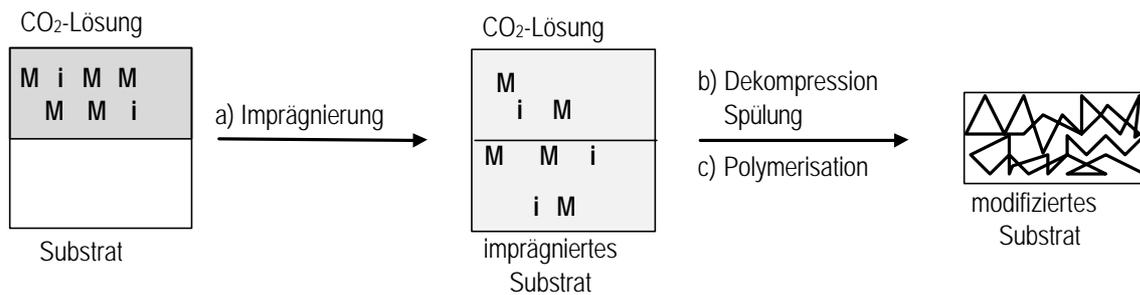
**Abb. 4.4:** Desorption von PVC; Sorption bei 200 bar und  $50^\circ\text{C}$ , Sorptionszeit 3h

#### 4.3.2 Durchführung der Modifizierungsversuche

Bei den Modifizierungsversuchen am Fh-ICT werden drei Arbeitsschritte benötigt (vgl. Abb. 4.5):

- a) Imprägnierung
- b) Dekompression / Spülung
- c) Polymerisation

In den nachfolgenden Abschnitten sind diese Arbeitsschritte näher erläutert.



**Abb. 4.5:** Schematische Darstellung der Arbeitsschritte zur Modifizierung von Polymeren mittels Imprägnierung in CO<sub>2</sub>; M = Monomer, i = radikalischer Initiator

### Imprägnierung

Zunächst werden Polymerproben (Dicke = 0,5 - 2 mm) in ca. 1,5 cm x 2 cm (oder 1,5 x 5 cm) große Stücke geschnitten und auf einer Analysenwaage gewogen (Auflösung = 0,01 mg). Bei den Imprägnierungsversuchen wurde die Auswahl auf die Polymere PVC, PC und PTFE beschränkt. Für die Behandlung der Proben mit CO<sub>2</sub> wurde die gleiche Apparatur wie für die Entbinderungsversuche (vgl. Kap. 3.1) eingesetzt, wobei für die erforderliche schnelle Entspannung über Ventil 2 direkt auf Umgebungsdruck geschaltet wurde (Abb.3.2). Nach Überführung der Proben in den Autoklaven wird dieser verschlossen, evakuiert und mit Kohlendioxid gespült. Die destillierten Monomere werden mit dem radikalischen Initiator (AIBN = Azoisobuttersäurenitril) versetzt und mit einer Kolbenspritze (15 cm Kanüle) über eine Bohrung des Autoklavendeckels unter leichtem Kohlendioxidgegenstrom in den Autoklaven injiziert. Die Einwaage des AIBN betrug, wie bei radikalischen Polymerisationen üblich, ca. 1,0 %<sup>1</sup> bei den Versuchen mit MMA und Styrol. Bei den Versuchen mit MAS wurde wegen vorzeitiger Polymerisation die Initiatorkonzentration auf ca. 0,2 % gesenkt. Dann wird der Hochdruckbehälter HF am Ventil VE (vgl. Abb. 3.2) mit Kohlendioxid befüllt, gewogen und wie in Abb. 3.2 zu sehen zur Befüllung des Autoklaven montiert.

Nachdem die Zuleitungen zwischen den Ventilen V2 und V4 evakuiert worden sind, wird der Autoklav über das Ventil V2 befüllt und der Hochdruckbehälter anschließend zurück gewogen. Aufgrund der Zuleitungen ergeben sich Spülverluste, so dass die CO<sub>2</sub>-Einwaage korrigiert werden muss.

Pro Versuch sind bis zu vier Einwaagen notwendig. Nach Aufheizen des Autoklaven auf die gewünschte Temperatur von 40°C stellte sich ein Druck von etwa 250 bar ein. Die Druck- und Temperaturbedingungen ergeben sich aus der Verwendung des Initiators und aus den Löslichkeitsuntersuchungen. Bei 40°C besitzt AIBN in Benzol bei Umgebungsdruck eine Zerfallskonstante von  $5,44 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  [11], was einer Halbwertszeit von 14,7 Tagen entspricht. Untersuchungen [12] zur Zerfallskinetik von AIBN in CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 60°C zeigen, dass die Zersetzung von AIBN in CO<sub>2</sub> im Vergleich zu Benzol um den Faktor 2,5 langsamer erfolgt. Für die Imprägnierung in CO<sub>2</sub> bedeutet das, dass die Zersetzung von AIBN für die Dauer der Imprägnierungen (< 4 h) zu vernachlässigen ist. Die Imprägnierung erfolgt unter Variation der Zeit zwischen einer und vier Stunden und einer Monomerkonzentration zwischen 20 und 45 %.

Mit dem Monomer MAS wurden auch Imprägnierungen unter Normaldruck durchgeführt. Dazu werden die Polymersubstrate in eine mit 1 % AIBN versetzte Monomerlösung gelegt und in einem handelsüblichen Trockenschrank über einen Zeitraum von 4 h bei 40 °C gelagert.

<sup>1</sup> Sofern nicht anders vermerkt, beziehen sich alle Prozentangaben auf Massenprozent %

### Dekompression und Spülung

Nach der Imprägnierungsphase wird die Imprägnierlösung durch eine Spülung mit frischem CO<sub>2</sub> ersetzt. Es wird je nach Versuch mit 60 - 80 g CO<sub>2</sub> bei einem Druck von ca. 250 bar und einer Temperatur von ca. 40°C mit einer Rate von 1 - 1,5 kg CO<sub>2</sub> / h gespült.

### Polymerisation

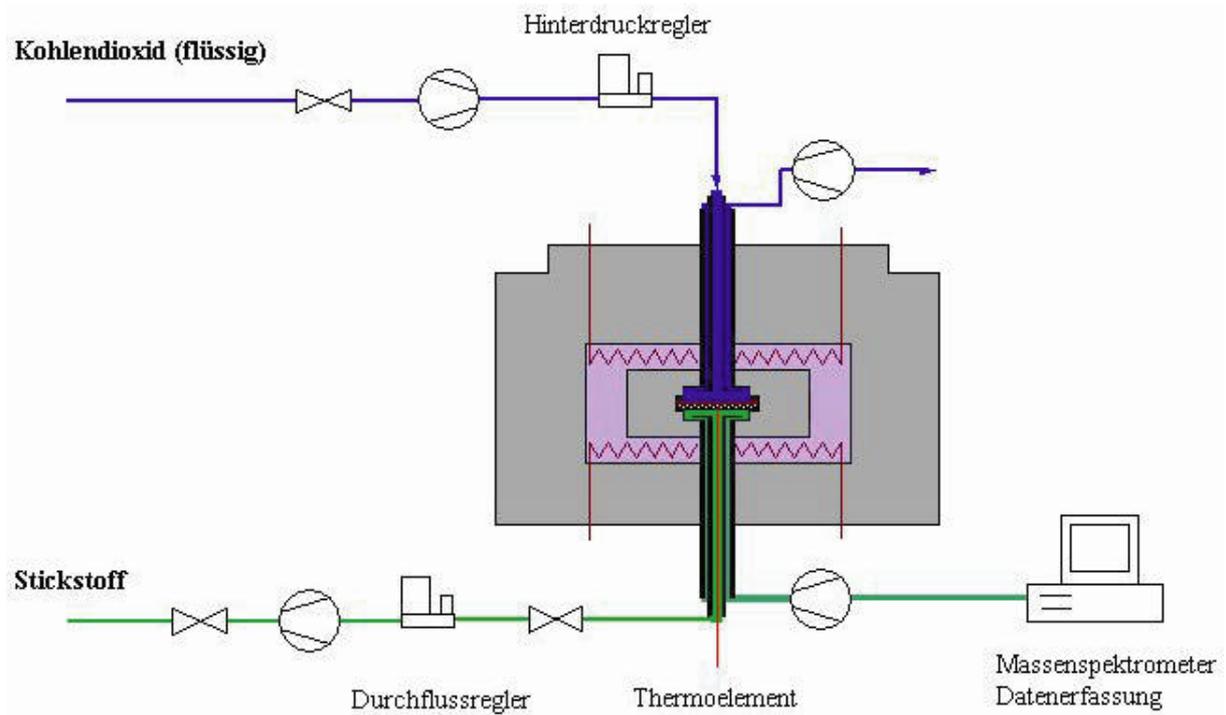
Die Polymerisation wird bei Drücken zwischen 1 und 80 bar und Temperaturen von 80°C vier Stunden lang durchgeführt. Dazu wird der Druck während der Aufheizphase auf den gewünschten Wert von 80 bar durch Ablassen oder Zugabe von CO<sub>2</sub> eingestellt. Die gewählte Temperatur ermöglicht Polymerisationen in technisch relevanten Zeiträumen. Der Druck ergibt sich wiederum unter Berücksichtigung der Löslichkeitsuntersuchungen (vgl. Kap. 4.4.1). Bei 80 bar ist das Polymer noch gequollen, aber eine Extraktion des zuvor eingebrachten Monomers ist wegen der bei diesem Druck geringen Löslichkeit weitestgehend ausgeschlossen. Die Polymerisationen bei 1 bar erfolgen in einem handelsüblichen Trockenschrank. Nach Beendigung der Versuche werden die Polymerproben aus dem Autoklaven genommen, im Vakuumtrockenschrank bei 70°C getrocknet und zurückgewogen.

#### **4.3.3 Messung der Diffusionskoeffizienten**

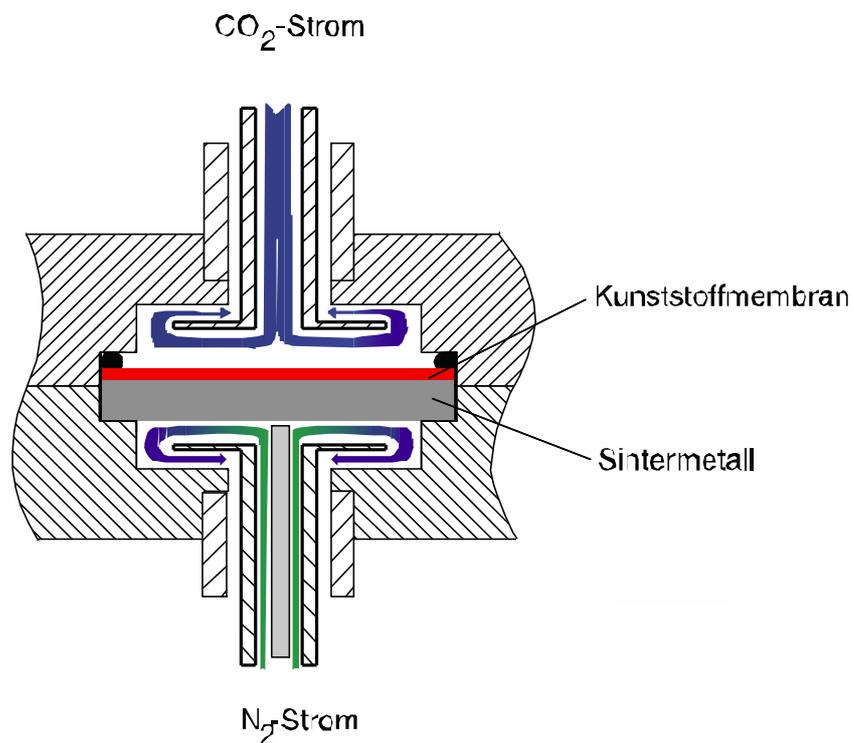
Übliche experimentelle Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in verdichtetem CO<sub>2</sub> basieren auf gravimetrisch bestimmten Sorptions- bzw. Desorptionskurven. Sie haben den Nachteil, dass entweder die sich mit der Volumenzunahme (Dichteänderung) ändernden Auftriebskräfte aufwändig korrigiert werden müssen, oder dass im Falle der indirekten gravimetrischen Methode die Anfangswerte nicht bestimmt werden können. Deshalb wurde am ICT eine Apparatur entwickelt und aufgebaut, mit der die Diffusionskoeffizienten direkt bestimmt werden können.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> in Polymeren nach der Time-Lag-Methode wird ein doppelschaliger Reaktor verwendet (siehe Abb. 4.6); die äußere Schale dient zur Druckaufnahme; die innere Schale beinhaltet den Reaktionsraum. Der Zwischenraum ist mit einem Wärmeträger, der elektrisch beheizt wird, gefüllt. Diese Anordnung ermöglicht äußerst geringe Temperaturgradienten im Reaktionsraum.

Der Reaktionsraum nimmt die Kunststoffolie auf und teilt ihn damit in zwei Bereiche (siehe Abb. 4.7). Im oberen Bereich wird die Probe mit reinem Kohlendioxid, im unteren Bereich mit reinem Stickstoff kontinuierlich angeströmt, so dass eine möglichst gradientenfreie Gasphase im Reaktorraum erzielt wird. Der Stickstoffstrom sorgt für einen sofortigen Abtransport des durch die Membran hindurch diffundierten Kohlendioxids, dessen Menge nach Expansion online mittels eines Massenspektrometers bestimmt wird. Die beiden Frischgasströme werden im Gegenstrom zu den Produktströmen auf Versuchstemperatur vorgewärmt.



**Abb. 4.6:** Schematisches Bild des Anlagenaufbaus



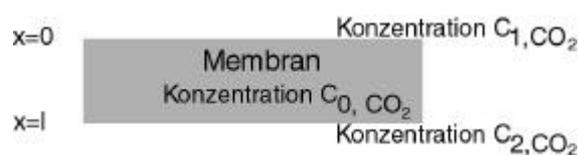
**Abb. 4.7:** Detailansicht der inneren Reaktorschale mit Kunststoffmembran

### Die Auswertemethode (Time-Lag-Methode)

Aufgrund der experimentellen Anordnung sind die Konzentrationen an CO<sub>2</sub> zu Beginn in der Membran (C<sub>0,CO2</sub>) sowie an der Stelle x=l (C<sub>2,CO2</sub>) (siehe Abb. 4.8) gleich Null. Dadurch vereinfacht sich die Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung für die Gesamtkohlendioxidmenge bis zur Zeit t (Q<sub>t</sub>), die durch die Folie hindurchdiffundiert ist, zu:

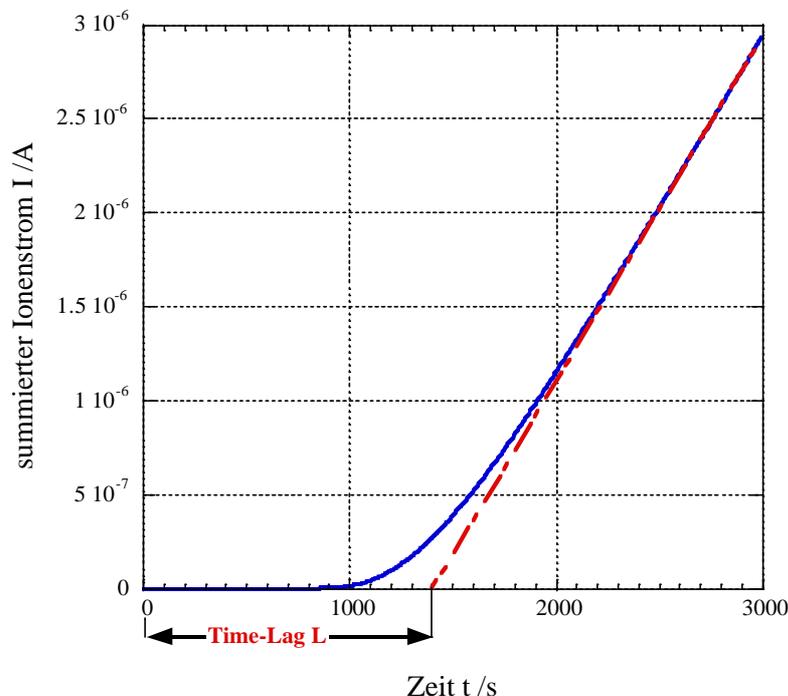
$$\frac{Q_t}{l \cdot C_1} = \frac{D \cdot t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{p^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2 p^2 t}{l^2}\right)$$

Die Auftragung von Q<sub>t</sub> gegen t liefert für t gegen Unendlich eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der x-Achse das sog. Time-Lag L ergibt (Abb. 4.9), wobei  $L=l^2/6D$  ist [18]. Hieraus kann der Diffusionskoeffizient D berechnet werden.



- C<sub>0,CO2</sub>: anfängliche einheitliche CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Membran
- C<sub>1,CO2</sub>: Konzentration an CO<sub>2</sub> an der Stelle x=0
- C<sub>2,CO2</sub>: Konzentration an CO<sub>2</sub> an der Stelle x=l
- l: Dicke der Membran
- Q<sub>t</sub>: Gesamtmenge an CO<sub>2</sub>, die bis zur Zeit t durch die Membran hindurchdiffundiert ist
- t: Zeit
- D: Diffusionskoeffizient von CO<sub>2</sub>

**Abb. 4.8:** Schematisches Bild der Membran



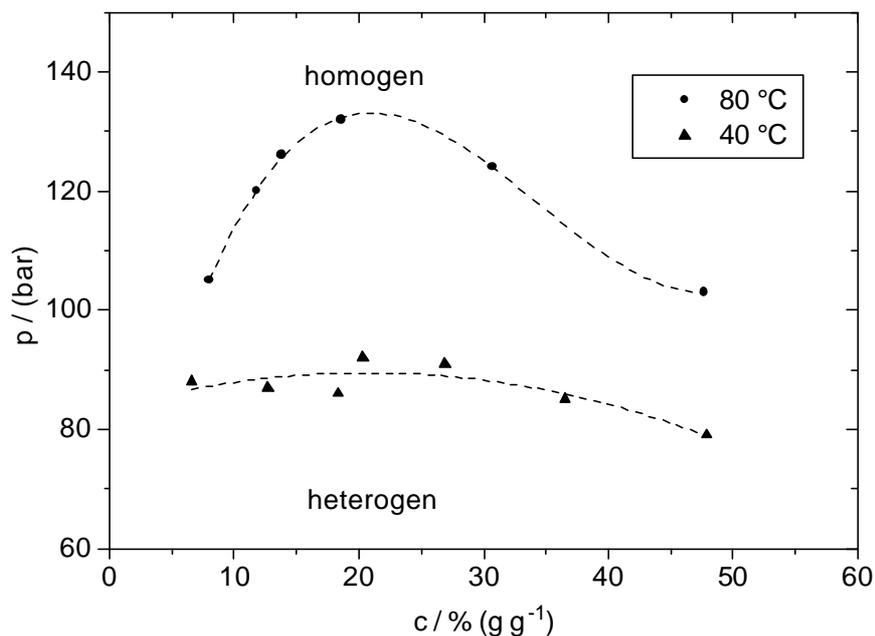
**Abb. 4.9:** Auftragung des summierten Partialionenstromes von CO<sub>2</sub> gegen die Zeit

## 4.4 Ergebnisse

### 4.4.1 Phasendiagramme der Monomere in CO<sub>2</sub>

Durch die Bestimmung der Löslichkeiten in Form von Phasendiagrammen bei 40 und 80°C sollten die für die Modifizierungsversuche erforderlichen Imprägnierungs- und Polymerisationsdrücke ermittelt werden. Hierbei war der Konzentrationsbereich 10 % bis 50 % von Interesse, da bei zu niedrigen Monomerkonzentrationen keine ausreichende Imprägnierung zu erwarten ist und zu hohe Konzentrationen zur Auflösung der Ausgangssubstrate führen können. Es wurden Daten der Systeme CO<sub>2</sub> - MMA und CO<sub>2</sub> - MAS bestimmt. Das binäre System CO<sub>2</sub> - Styrol wurde nicht vermessen, da die benötigten Daten aus der Literatur entnommen werden können [13].

Für die Messungen wurde die bereits in Kap. 2.3.3.2 beschriebene Apparatur (Abb. 2.3) eingesetzt (Fh-ICT). In den Abbildungen 4.10 und 4.11 sind die Phasengrenzlinien der Systeme CO<sub>2</sub> - MMA und CO<sub>2</sub> - MAS bei einer Temperatur von 40 bzw. 80°C dargestellt. Aufgetragen ist jeweils der Entmischungsdruck  $p$  des Systems in Abhängigkeit der Monomerkonzentration  $c$  in Gewichtsprozent. Die Kurven wurden rechnerisch hinzugefügt. Die Reproduzierbarkeit von  $p$  lag bei  $\pm 2$  bar. Oberhalb der Kurven ist das Monomer jeweils vollständig in CO<sub>2</sub> gelöst, unterhalb der Kurven bildet sich eine zweite monomerreiche Phase aus.



**Abb. 4.10:** Phasengrenzlinien des Systems CO<sub>2</sub> - MMA bei 40 und 80°C.

Bei höheren Temperaturen sind die Entmischungsdrücke eines jeden Systems größer, da die Dichte des CO<sub>2</sub> eine entscheidende Rolle bei der Löslichkeit eines Stoffes spielt. Bei höheren Temperaturen wird die Dichte und in diesem Fall die Löslichkeit kleiner. Ein Vergleich der 80°C-Daten der Monomere Styrol, MMA und MAS zeigt eine Proportionalität der Gleichgewichtsdrücke zur chemischen Zusammensetzung des Monomers (Abb. 4.12 b): Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge MMA → Styrol → MAS zu. Abb. 4.12 (a) zeigt die gemessene Löslichkeit von Styrol in CO<sub>2</sub> im Vergleich zu berechneten Werten. Diese wurden mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung ermittelt (ITTK). Links ist die sogenannte

kritische Linie dargestellt, die die Maxima aller Isothermen bei miteinander verbindet. Zwei davon, bei 55 und 80°C, sind rechts gezeigt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell (Punkte) und rechnerisch (Linien) ermittelten Daten. Dies ist eine wichtige Hilfe bei der Interpolation und in Grenzen auch für eine Extrapolation von Löslichkeitsdaten in Zustandsbereichen, in denen keine experimentellen Daten vorliegen. Darüber hinaus lassen die Berechnungen eine Interpretation der Wechselwirkungen zwischen den Mischungspartnern (CO<sub>2</sub>+Monomer) zu, aus denen z.B. Rückschlüsse auf andere, noch nicht untersuchte Systeme ermöglicht werden.

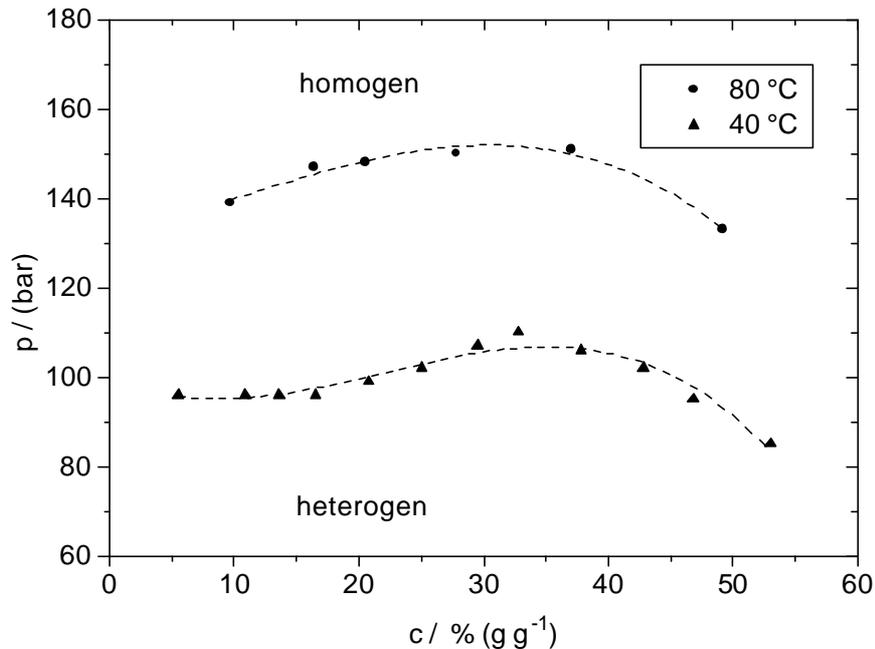


Abb. 4.11: Phasengrenzlinien des Systems CO<sub>2</sub> - MAS bei 40 und 80°C.

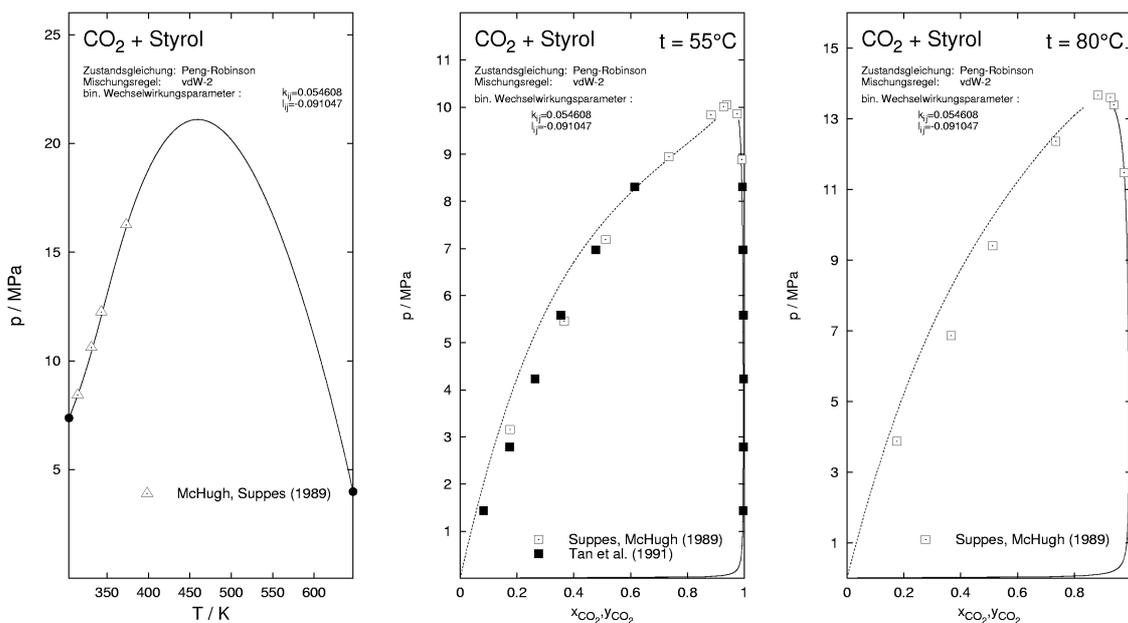
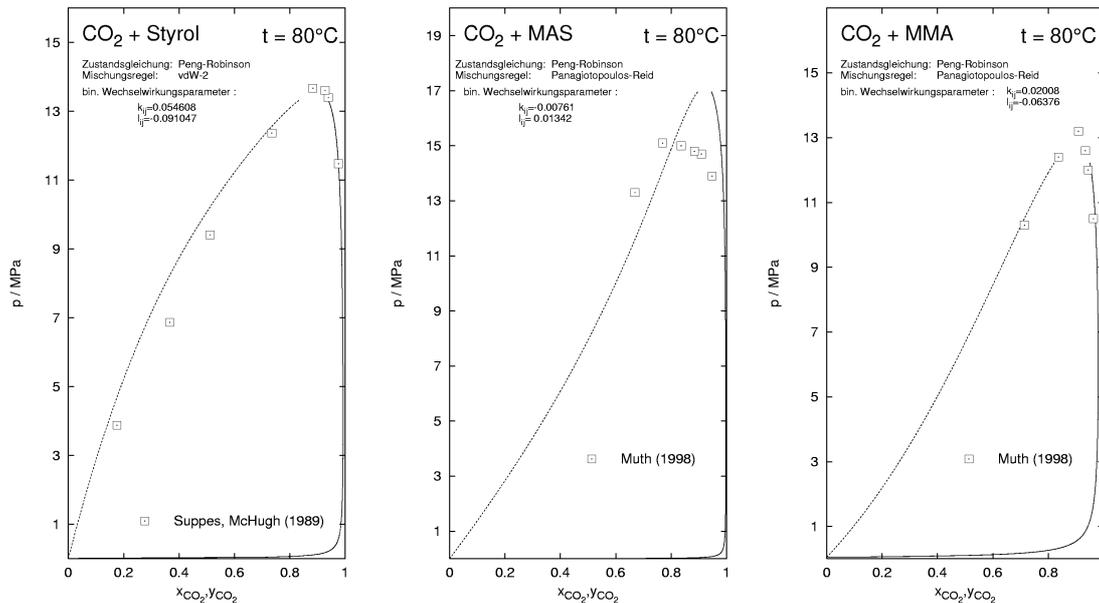


Abb. 4.12 (a): Gemessene und berechnete Phasengrenzlinien der Systeme CO<sub>2</sub> - Styrol; (Daten für das System CO<sub>2</sub> - Styrol aus [13])



**Abb. 4.12 (b):** Gemessene und berechnete Phasengrenzl意思en der Systeme CO<sub>2</sub> - Styrol, CO<sub>2</sub> - MMA und CO<sub>2</sub> - MAS bei 80°C; (Daten für das System CO<sub>2</sub> - Styrol aus [13]) x-Achse: Molanteil von CO<sub>2</sub>

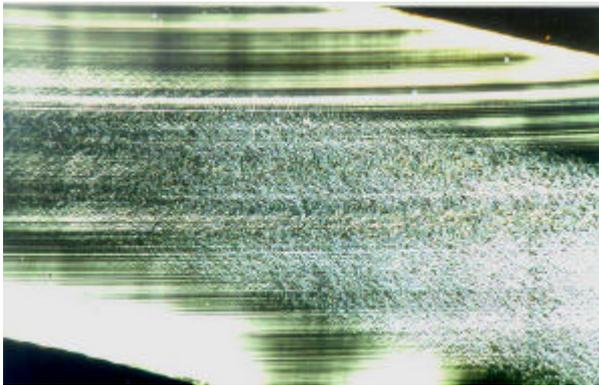
Für die Imprägnierungsbedingungen ergibt sich aus den Messungen und Berechnungen folgende Konsequenz: Bei einer Imprägnierungstemperatur von 40°C sollte der Druck mindestens 150 bar betragen, um eine homogene Phase mit den oben genannten Monomeren und CO<sub>2</sub> zu erhalten. Die Polymerisation bei einer Temperatur von 80°C sollte dagegen bei Drücken unter 100 bar erfolgen, um eine Extraktion des zuvor imprägnierten Monomers aus dem Substrat zu vermeiden.

#### 4.4.2 Morphologie der Polymere nach CO<sub>2</sub>-Sorption

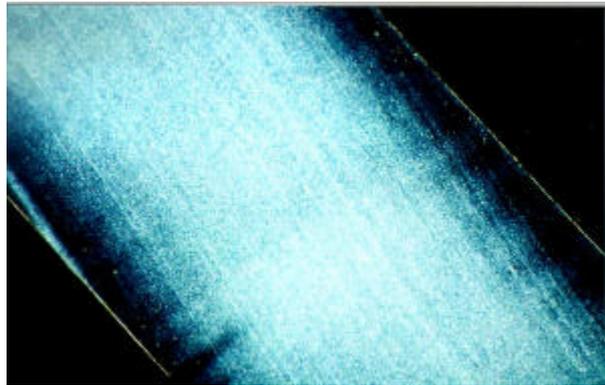
Bei den Polymeren PES und PVAL konnte auch nach 16-stündiger Behandlung mit CO<sub>2</sub> keine signifikante Massenzunahme beobachtet werden. Sie wurden deshalb bei weiteren Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt. Einige Proben, insbesondere PS, PMMA und PVC ließen sich direkt nach dem Öffnen des Autoklaven sehr leicht verformen. Die Plastizität nahm allerdings mit fortschreitender Desorptionszeit ab.

Alle untersuchten Polymere waren im Ausgangszustand mehr oder weniger transparente Filme. Die Polymere PTFE, PE, PP und PC zeigten nach einer CO<sub>2</sub>-Behandlung bei einer Temperatur von 50°C keine Veränderung. Die Polymere PVC, PS und insbesondere PMMA waren dagegen weiß eingetrübt. Diese Eintrübung wurde auch bei den PC-Proben bei einer Sorptionstemperatur von 70°C erhalten. Die Geometrie aller Proben blieb bei 50°C erhalten, bei höheren Temperaturen machten sich zunehmend Verformungen bemerkbar. Im Falle des PVC waren die Eintrübungen nach vollständiger Desorption des CO<sub>2</sub> wieder reversibel. Dazu mussten die Proben über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  erwärmt oder mechanischer Druck auf die Proben ausgeübt werden. Die temperierte Probe erscheint weniger transparent und leicht verfärbt, da nicht modifiziertes PVC keine große Temperaturbeständigkeit besitzt.

Um die Ursachen für die Eintrübungen zu untersuchen, wurden Sorptionsversuche in der Hochdrucksichtzelle (Abb. 2.3) vorgenommen, um den Zeitpunkt der Eintrübungen einzugrenzen. Bei einem Druck von 300 bar trübte sich die PC-Probe im Laufe der Untersuchung ein, während die PVC-Probe transparent blieb. Infolge des Druckabbaus verfärbten sich beide Proben weiß. Somit ist bei PVC diese Färbung nur ein Folge der Desorption, während bei PC bereits die Sorption von CO<sub>2</sub> eine Eintrübung hervorruft. Von CO<sub>2</sub>-vorbehandelten PVC und PC-Proben wurden Mikrotomschnitte von den Kanten der Polymerfilme angefertigt und im Lichtmikroskop betrachtet (Abb. 4.13 und 4.14).

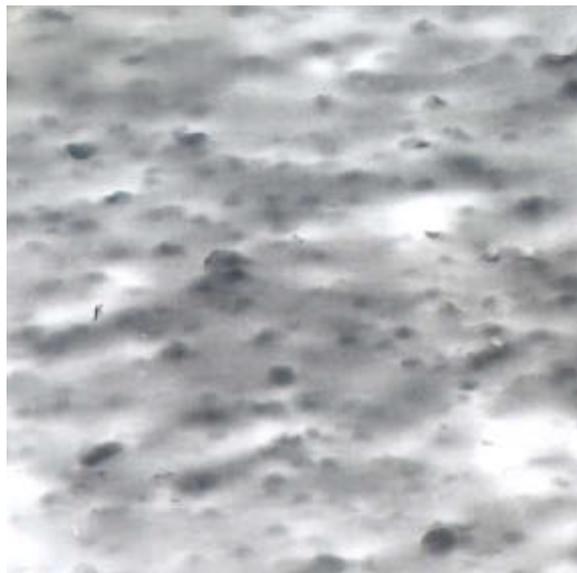


**Abb. 4.13:** Polarisationsaufnahme von PC (teilkristallin), Vergrößerung 162:1.



**Abb. 4.14:** Dunkelfeldaufnahme von PVC mit entstandenen Mikrolöchern, Vergrößerung 162:1

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die Eintrübung bei PC auf kristalline Bereiche zurückzuführen ist. Bei PVC dagegen scheint die Trübung auf Mikrolöcher zurückzuführen zu sein. Diese Mikrolöcher streuen sichtbares Licht, daher erscheinen PVC-Proben ebenfalls trübe. Zur Eingrenzung der Größe der in PVC vorhandenen oder entstandenen Mikrolöcher wurden elektromikroskopische (EM) Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.15 zeigt solche Aufnahmen von unbehandeltem PVC (a) und CO<sub>2</sub>-behandeltem PVC (b). Löcher machen sich in den Aufnahmen als helle Bereiche bemerkbar.



**Abb. 4.15:** Filmpositive von EM-Aufnahmen von unbehandeltem PVC (links) und CO<sub>2</sub>-behandeltem PVC (rechts), Hellfeldverfahren ohne Kontrastierung

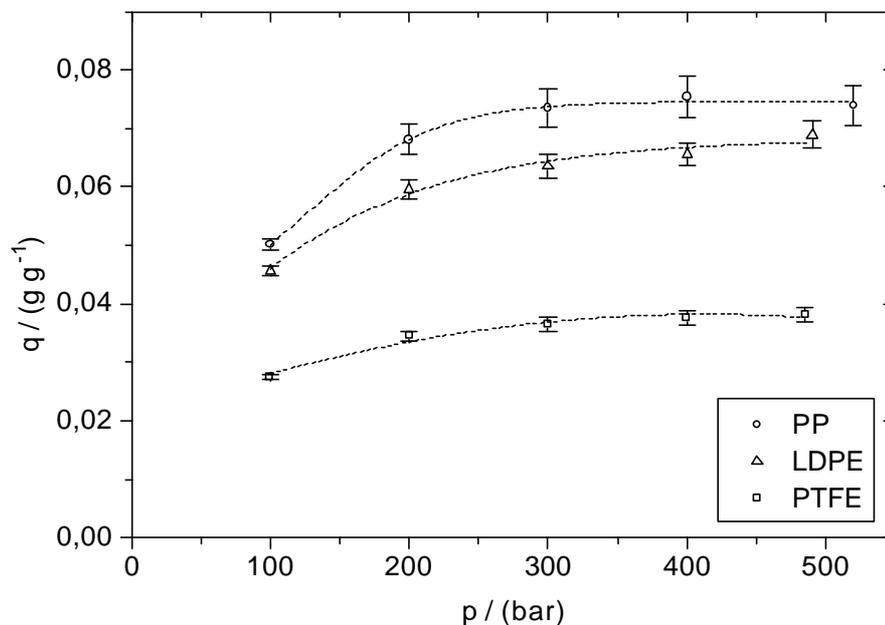
Die Aufweitung von PVC-Proben hat Auswirkungen auf die Dichte der Proben. In Tabelle 4.3 sind die Dichten von unbehandeltem und CO<sub>2</sub>-behandeltem PVC dargestellt. Die Dichte wird durch CO<sub>2</sub>-Behandlung erniedrigt. Eine Erhöhung der Sorptionstemperatur bei konstantem Druck führt zu einer größeren Aufweitung und damit auch zu einer geringeren Dichte des PVC.

**Tabelle 4.2:** Dichte  $\rho$  in Abhängigkeit der Sorptionsparameter von PVC.

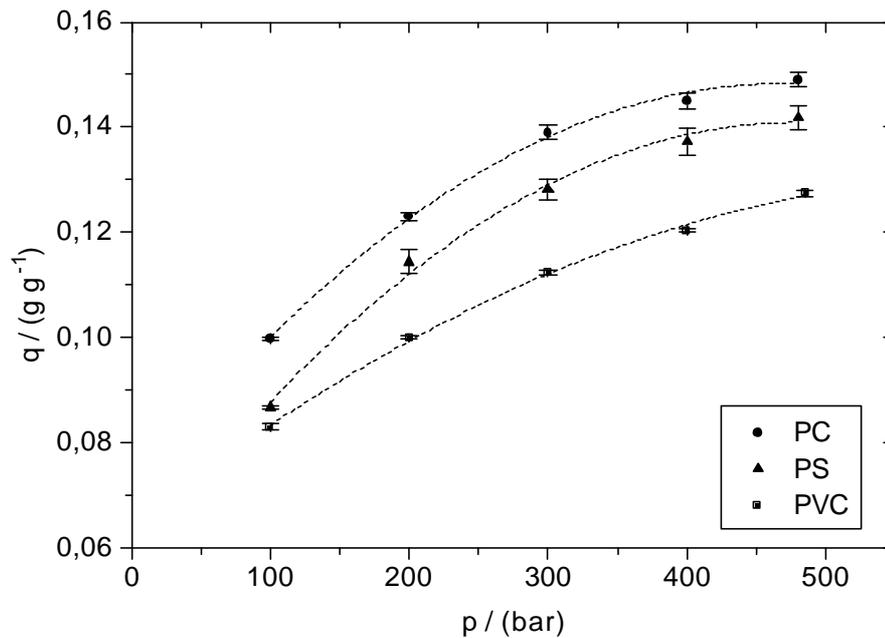
Bezeichnung	$p_s$ / (bar)	$T_s$ / (°C)	$t_s$ / (min)	$r$ / (g cm <sup>-3</sup> )
PVC 0	—	—	—	1,357
PVC 55	200	70	270	1,023
PVC 66	200	50	270	1,284

#### 4.4.3 Sorptionsisothermen an den Polymeren

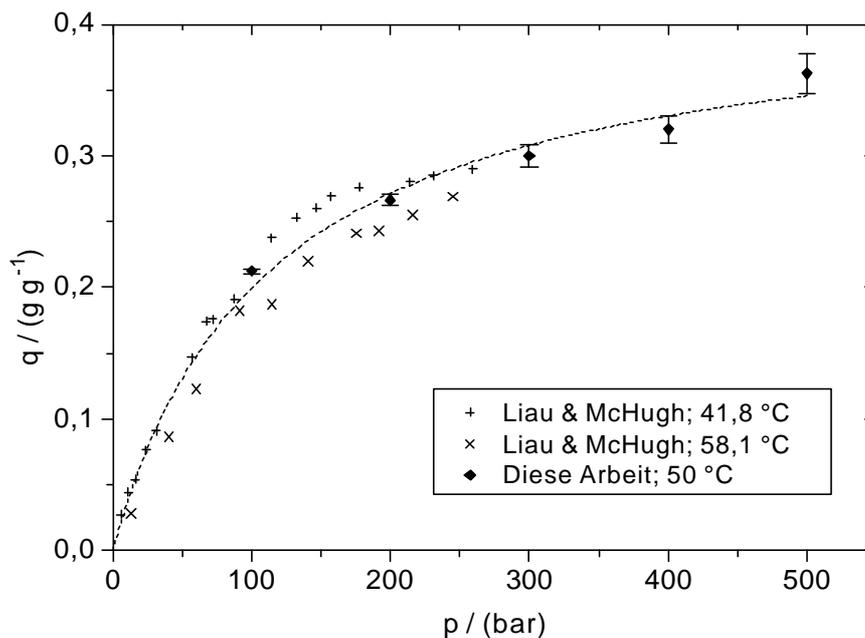
Es wurden Sorptionsisothermen der Polymere PTFE, LDPE, PP, PVC, PS, PC und PMMA bei einer Temperatur von 50°C aufgenommen, welche in den Abbildungen 4.16 und 4.17 zu sehen sind. Aufgetragen ist jeweils die Beladung  $q$  / (g<sub>CO<sub>2</sub></sub> / g<sub>Polymer</sub>) in Abhängigkeit des Druckes  $p$ . Die größten Beladungen wurden im System CO<sub>2</sub>-PMMA gemessen. Abb. 4.18 zeigt die 50°C-Sorptionsisotherme von PMMA im Vergleich mit Literaturdaten von Liau et al. [14]. Die Beladung im untersuchten Druckbereich verhält sich proportional zum Druck. Bei 500 bar konnten bis zu 36 % CO<sub>2</sub> im Polymer sorbiert werden. Die Folge dieses Sorptionsverhaltens waren zum Teil deutliche Verformungen der Polymerfilme infolge eines abgesenkten Glaspunktes.



**Abb. 4.16:** Sorptionsisothermen von PTFE, LDPE und PP bei 50°C



**Abb. 4.17:** Sorptionsisothermen von PVC, PS und PC bei 50°C



**Abb. 4.18:** Vergleich der 50°C-Sorptionsisotherme von PMMA mit Literaturdaten [14].

Bei eingehender Betrachtung der Sorptionsisothermen fallen die hohen  $\text{CO}_2$ -Beladungen der recht polaren Polymere wie PC, PS und PVC auf (Abb. 4.17). Die niedrigsten Beladungen werden bei den unpolaren Polymeren PP, LDPE und PTFE gemessen. Dies ist erstaunlich, da  $\text{CO}_2$  selbst als unpolar einzustufen ist.

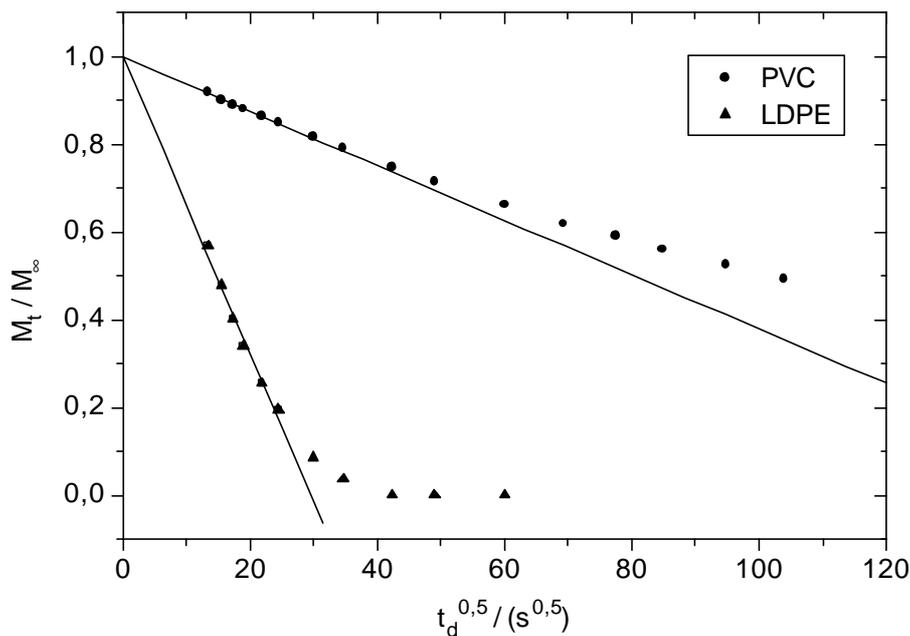
#### 4.4.4 Desorption von $\text{CO}_2$ aus den Polymeren

Die unterschiedliche Affinität von  $\text{CO}_2$  zu verschiedenen Polymeren macht sich nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch bemerkbar. Die bereits aufgeführten Sorptionsisothermen basieren auf einer Vielzahl von desorptionskinetischen Daten. Die Auswertung dieser

Daten ergeben auch die Diffusionskoeffizienten der Desorption  $D_d$ . In allen Fällen steigen diese Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Beladung an. Die größten Werte für  $D_d$  liegen ca. zwei Größenordnungen über den Werten der Desorption von organischen Dämpfen aus porösen Materialien und sind um drei Größenordnungen kleiner als die der Selbstdiffusion von  $\text{CO}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$  und ca. 200 bar [10]. Das bedeutet, dass die Beweglichkeit von  $\text{CO}_2$  in einem relativ dichten Polymer deutlich höher ist als die eines organischen Moleküls in einem porösen Material. Die wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu freiem überkritischem  $\text{CO}_2$  deuten darauf hin, dass es sich bei dem  $\text{CO}_2$  im Polymer nicht mehr um überkritisches  $\text{CO}_2$  handelt. Die sehr unterschiedliche Desorptionskinetik in verschiedenen Polymeren wird durch Abbildung 4.19 verdeutlicht. Die Desorption von  $\text{CO}_2$  aus PVC ist etwa um den Faktor 25 langsamer als die Desorption von  $\text{CO}_2$  aus LDPE.

**Tabelle 4.3:** Diffusionskoeffizient der Desorption  $D_d$  in Abhängigkeit von der Beladung

Polymer	Beladung / $\text{g g}^{-1}$	Diffusionskoeffizient der Desorption $D_d / 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
PTFE	0,028-0,038	2,9-3,8
LDPE	0,046-0,069	3,2-4,8
PP	0,050-0,074	3,6-6,9
PMMA	0,012-0,362	2,7-7,6
PC	0,100-0,149	1,2-3,1
PS	0,087-0,142	0,8-4,0
PVC	0,083-0,128	0,6-2,5



**Abb. 4. 19:** Vergleich der Desorption von PVC und LDPE, Sorption bei 200 bar und  $50^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.5 Vergleich der Sorptionskinetik mit der Desorptionskinetik

Am Beispiel von PVC wurden weitergehende Untersuchungen zur Sorptions- und Desorptionskinetik durchgeführt. Das Desorptionsverhalten unterscheidet sich deutlich vom Sorptionsverhalten. Während die Sorption im untersuchten Druck- und Temperaturbereich bereits nach wenigen Stunden die Sättigung erreicht, verläuft die vollständige Desorption des CO<sub>2</sub> aus dem PVC über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen. Dieses Verhalten hat direkte Auswirkungen auf die Diffusionskoeffizienten. Tabelle 4.4 gibt einen Vergleich der Diffusionskoeffizienten der Desorption  $D_d$  und der Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten der Sorption  $D_{mw}$  wieder [15,16]. Die Diffusionskoeffizienten der Desorption  $D_d$  sind um den Faktor 3 bis 25 kleiner als die Diffusionskoeffizienten der Sorption  $D_{mw}$ .

**Tabelle 4.4:** Diffusionskoeffizienten von PVC;  $p_s$  = Sorptionsdruck,  $T_s$  = Sorptionstemperatur,  $q$  = Beladung,  $D_d$  = Diffusionskoeffizient der Desorption und  $D_{mw}$  = Arithmetisches Mittel des Diffusionskoeffizienten der Sorption

$p_s$ / (bar)	$T_s$ / (°C)	$q$ / (g g <sup>-1</sup> )	$D_d$ / (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	$D_{mw}$ / (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)
200	40	0,109	0,24	0,70
200	50	0,101	0,19	1,01
200	60	0,101	0,19	1,67
200	70	0,092	0,08	2,51
400	50	0,120	0,24	1,36

#### 4.5 Ergebnisse der Modifizierungsversuche

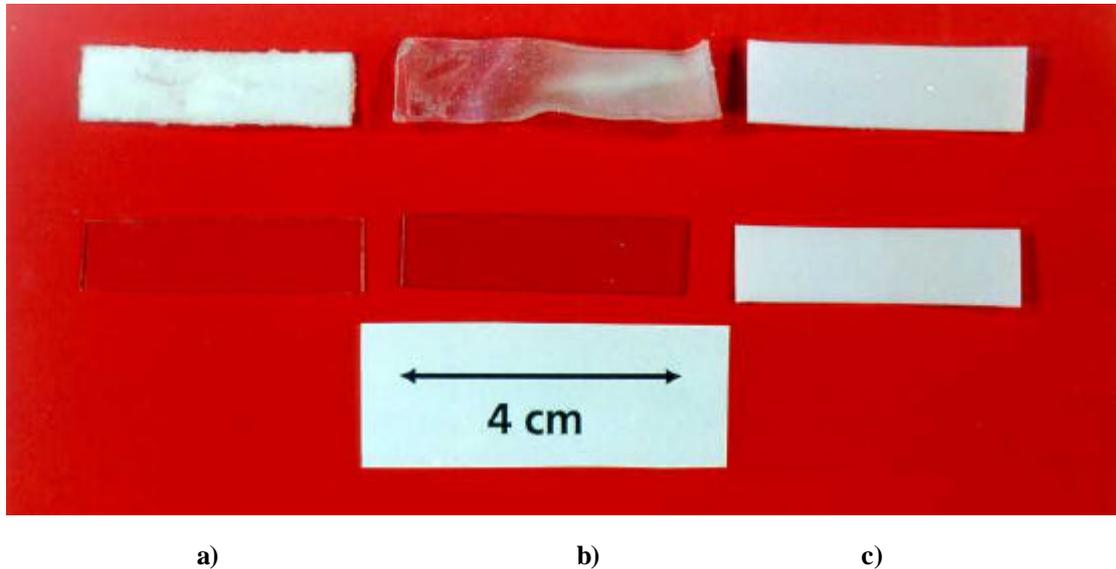
##### 4.5.1 Massenzunahme und Morphologie

Das erste Kriterium für eine Modifizierung ist die prozentuale Massenzunahme der Ausgangssubstrate. In Tabelle 4.5 ist die prozentuale Massenzunahme  $\Delta M$  der Ausgangssubstrate PC, PVC und PTFE nach Modifizierung mit den Monomeren MMA, Styrol und MAS aufgeführt.

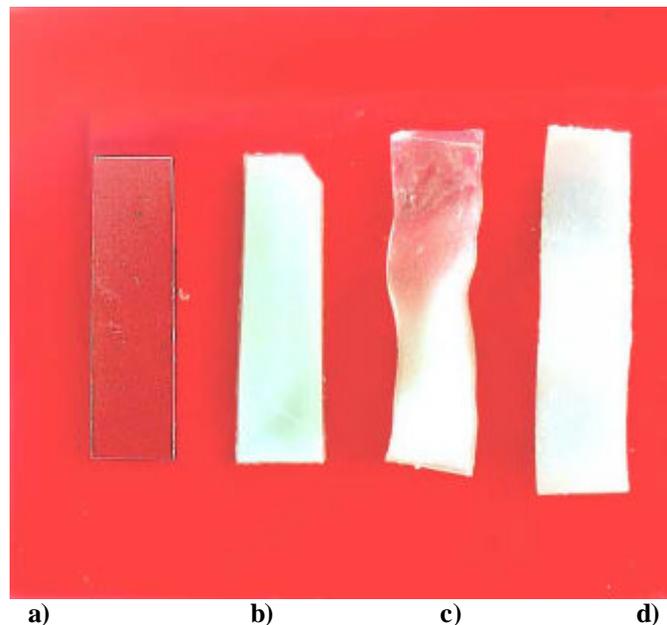
**Tabelle 4.5:** Prozentuale Massenzunahme  $\Delta M$  von PVC, PC und PTFE nach Modifizierung mit MMA, Styrol und MAS.

Monomere	Ausgangssubstrate		
	DM PC / (%)	DM PVC / (%)	DM PTFE / (%)
MMA	50,4	101,7	4,7
Styrol	117,4	76,7	4,0
MAS	8,3	11,1	< 0,1

Die Abbildung 4.20 belegt, wie unterschiedlich die Substrate PC, PVC und PTFE nach einer Modifizierung mit MMA aussehen. Die obere Reihe zeigt PC (a), PVC (b) und PTFE (c) nach, die untere Reihe vor der Modifizierung mit MMA bzw. PMMA (PC und PVC wie in Abb. 4.21 a). Es sind wie bereits bei der Sorption von reinem CO<sub>2</sub> Verformungen und Eintrübungen zu erkennen. Dies gilt auch für die Einwirkung von unterschiedlichen Monomeren bei der Modifizierung von PVC. Dies ist in Abb. 4.21 dargestellt und zeigt das Ergebnis der Modifizierung von PVC (a) mit MAS (b), MMA (c) und mit Styrol (d).



**Abb. 4.20:** Modifizierung von PC (a), PVC (b) und PTFE (c) mit MMA bzw. PMMA; untere Reihe: Vor der Modifizierung, obere Reihe: Nach der Modifizierung.



**Abb. 4.21:** Modifizierung von PVC: Ausgangszustand (a), PVC-PMAS (b), PVC-PMMA (c) und PVC-PS (d)

## DSC-Untersuchungen

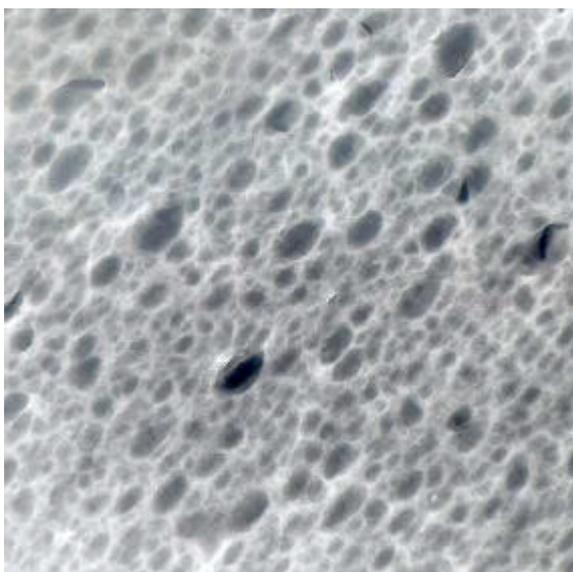
An den Polymermischungen (Tabelle 4.6) wurden DSC-Untersuchungen vorgenommen und daraus die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bestimmt (TA instruments DCS 2920, Mettler DSC). Der untersuchte Temperaturbereich richtete sich nach den zu erwartenden Werten für  $T_g$ . Bei machen Proben erhielt man zwei Glaspunkte, die in der nachfolgenden Tabelle durch ein Pluszeichen kenntlich gemacht sind. Das Auftreten zweier Glaspunkte lässt darauf schließen, dass in dem Polymerblend die beiden Polymere in zwei verschiedenen Phasen vorliegen. Beim PC wird eine Erniedrigung, bei PVC und PTFE eine Erhöhung von  $T_g$  beobachtet.

**Tabelle 4.6:**  $T_g$ -Werte der Ausgangspolymere und der modifizierten Polymere.

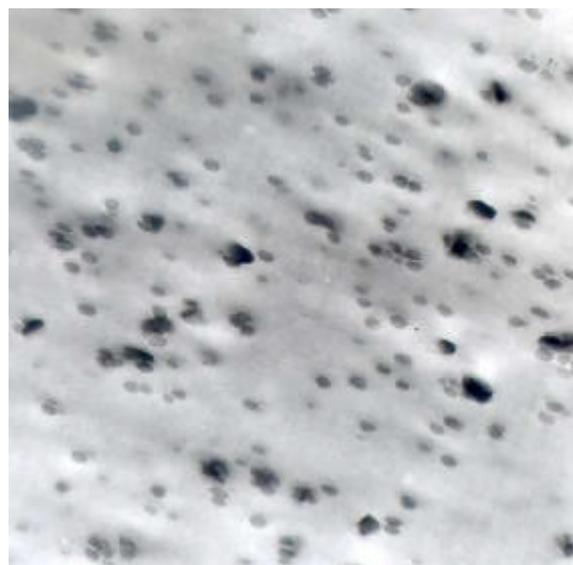
Modifizierung	Ausgangspolymer		
	PC / (°C)	PVC / (°C)	PTFE / (°C)
keine	145,8	74,9	16,6
(P)MMA	120,9 + 134,5	90,7	16,9
(P)S	106,7	75,5 + 96,5	17,0
(P)MAS	139,6	79,6	22,0

## Elektronenmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass insbesondere bei den PS- bzw. PMAS-enthaltenen Blends eine sehr feine Phasenverteilung vorliegen könnte. Diese Frage sollte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen geklärt werden. Als Proben wurden PVC-PS und PVC-PMAS-Blends näher untersucht, da sich PVC sehr gut im Elektronenmikroskop untersuchen lässt. Abbildung 4.22 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Hellfeldverfahren) des PVC-PS-Blends. Dunkle Bereiche sind elektronenabsorbierende Bereiche und helle Bereiche sind elektronendurchlässigere Bereiche. Auch für das PVC-PMAS werden derartige Bereiche gefunden (Abb. 4.23). Die Bestimmung zweier Glaspunkte mittels DSC war allerdings nicht eindeutig (vgl. Tab. 4.6).



**Abb. 4.22:** EM-Hellfeldaufnahmen von PVC-PS ohne Kontrastierung



**Abb.4.23:** EM - Hellfeldaufnahmen von PVC-PMAS mit  $\text{OsO}_4$ -Kontrastierung

#### 4.5.2 Untersuchungen am Modellsystem PVC-PMAS

Am Modellsystem PVC-PMAS sollten die charakteristischen Merkmale der CO<sub>2</sub>-unterstützten Modifizierung von PVC mit dem wasserlöslichen Vinylmonomer MAS herausgearbeitet werden.

##### Variation der Imprägnierung

Die Darstellung von Polymerblends unter Einwirkung von CO<sub>2</sub> lässt sich in die Schritte Imprägnierung, Spülen und anschließender Polymerisation unterteilen. Jeder dieser Schritte ist durch Prozessparameter wie Druck, Temperatur und Konzentration gekennzeichnet. Die Variation dieser Parameter hat Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Polymerblends. Der wichtigste Arbeitsschritt bei dem gesamten Modifizierungsprozess ist die Imprägnierung. Am Modellsystem PVC-PMAS wurden diese Auswirkungen unter Variation der Imprägnierungsparameter untersucht. Als Kriterium zur Beurteilung der Auswirkungen wurde die einfach zu bestimmende Massenzunahme  $\Delta M$  der Ausgangssubstrate gewählt. Die Tabelle 4.7 gibt die prozentuale Massenzunahme in Abhängigkeit der Imprägnierungsparameter der Versuche wieder. Temperatur und Druck wurden im wesentlichen durch die Monomerlöslichkeit vorgegeben und nur geringfügig variiert. Generell ist ein Anstieg von  $\Delta M$  mit der Imprägnierdauer festzustellen. Eine signifikante Abhängigkeit von der Monomerkonzentration ist nicht beobachtet worden. Die Reproduzierbarkeit der Massenzunahmen wurde hier, z.B. durch Teilpolymerisation bereits während der Imprägnierung, erschwert.

**Tabelle 4.7:** Prozentuale Massenzunahme  $\Delta M$  in Abhängigkeit der Imprägnierungsparameter Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Zeit  $t$  und Monomerkonzentration  $c$ ; Substratdicke 500  $\mu\text{m}$

Versuch Nr.	$p_{\text{imp}} / (\text{bar})$	$T_{\text{imp}} / (^\circ\text{C})$	$t_{\text{imp}} / (\text{h})$	$c / (\%)$	$DM / (\%)$
1	250	40	4	31,6	8,1
2	250	40	4	33,9	11,1
3	250	40	4	29,7	6,9
4	250	40	4	40,8	18,5
5	250	40	4	34,7	4,8
6	250	40	3	24,5	9,4
7	250	40	3	42,6	8,5
8	250	45	3	35,2	17,3
9	250	40	3	32,5	19,0
10	250	40	3	35,8	18,7
11	150	40	3	32,1	2,9
12	250	40	2	32,5	1,7
13	250	40	1,5	32,1	4,2
14	250	40	1	35,4	25,1

### Modifizierung unter Umgebungsdruck

Um die Wirkung der Imprägnierung in überkritischem CO<sub>2</sub> besser beurteilen zu können, wurden Modifizierungsversuche unter Umgebungsdruck durchgeführt. Dazu wurde entweder nur der Arbeitsschritt „Polymerisation“ oder alle Arbeitsschritte unter Umgebungsdruck durchgeführt. Das Kriterium für eine erfolgreiche Modifizierung war wiederum die Massenzunahme  $\Delta M$ . Tabelle 4.8 gibt die Ergebnisse wieder. Die Imprägnierungen wurden über vier Stunden bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt. Die Polymerisationen erfolgten bei 80°C und vier Stunden. Wird nur die Polymerisation bei Normaldruck durchgeführt, werden immerhin noch Massenzunahmen um 2 % erreicht. Ist zusätzlich auch die Imprägnierung bei 1 bar erfolgt, sinkt der Wert auf 0,2 %. Im Vergleich dazu werden bis zu 25 % bei Durchführung der Schritte unter erhöhten Drücken erreicht.

**Tabelle 4.8:** Massenzunahme  $\Delta M$  in Abhängigkeit des Imprägnierungsdruckes  $p_{imp}$ , der Monomerkonzentration  $c$  und des Polymerisationsdruckes  $p_{pol}$  bei Umgebungsdruck

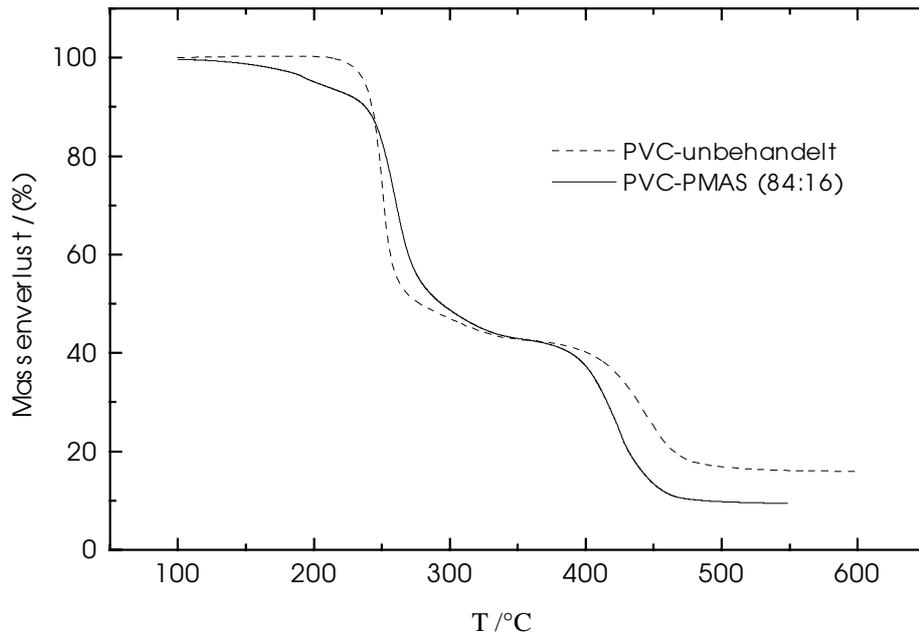
Versuch Nr.	$p_{imp}$ / (bar)	$c$ / (%)	$p_{pol}$ / (bar)	DM / (%)
15	250	29,5	1	1,8
16	250	34,9	1	2,1
17	1	100,0	1	0,2

### **4.5.3 Charakterisierung der PVC-PMAS-Blends**

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abb. 4.23) wurde PMAS im PVC-PMAS-Blend als separate Phase nachgewiesen. Mit thermischen, spektroskopischen und chromatographischen Methoden sollten die PVC-PMAS-Blends näher charakterisiert werden.

#### Thermogravimetrische Untersuchungen

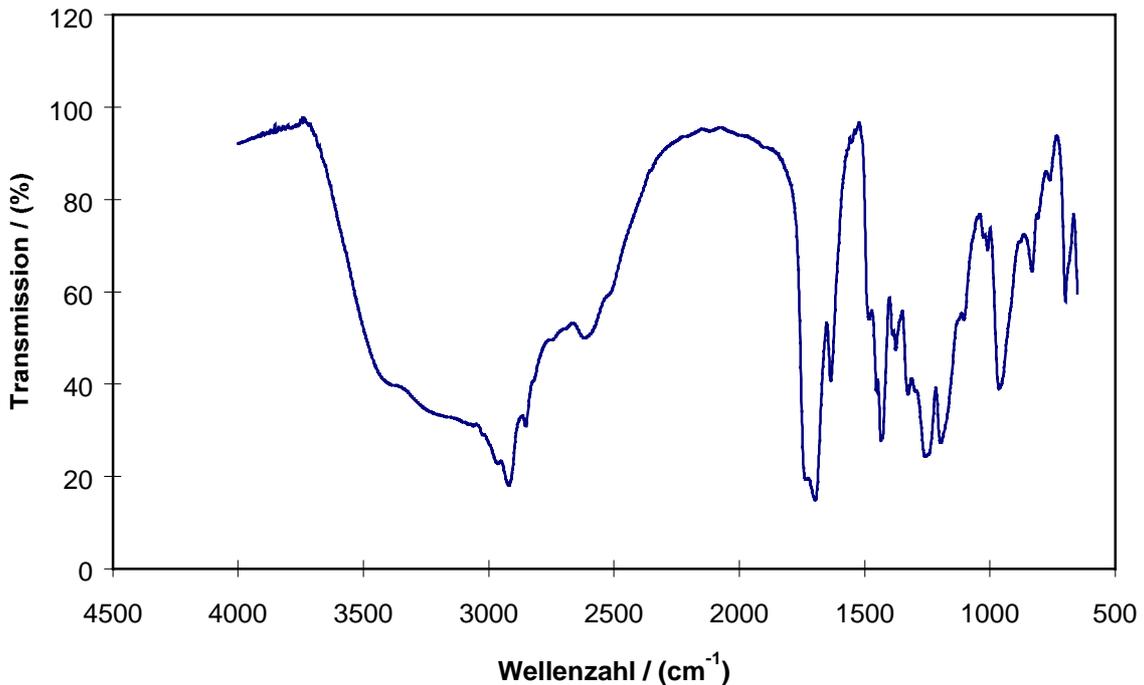
In thermogravimetrischen Messungen (ICT, TA-Instruments, Hi-Res TGA 2950) wurde das thermische Verhalten des Ausgangssubstrates PVC und eines PVC-PMAS-Blends untersucht. Das Blend hatte die Zusammensetzung von ca. 84% PVC und 16% PMAS. In Abb. 4.24 sind die thermogravimetrischen Kurven von PVC und PVC-PMAS abgebildet. Aufgetragen ist der prozentuale Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur.



**Abb. 4.24:** Thermogravimetrische Analyse von PVC und PVC-PMAS

#### FTIR-spektroskopische Untersuchungen

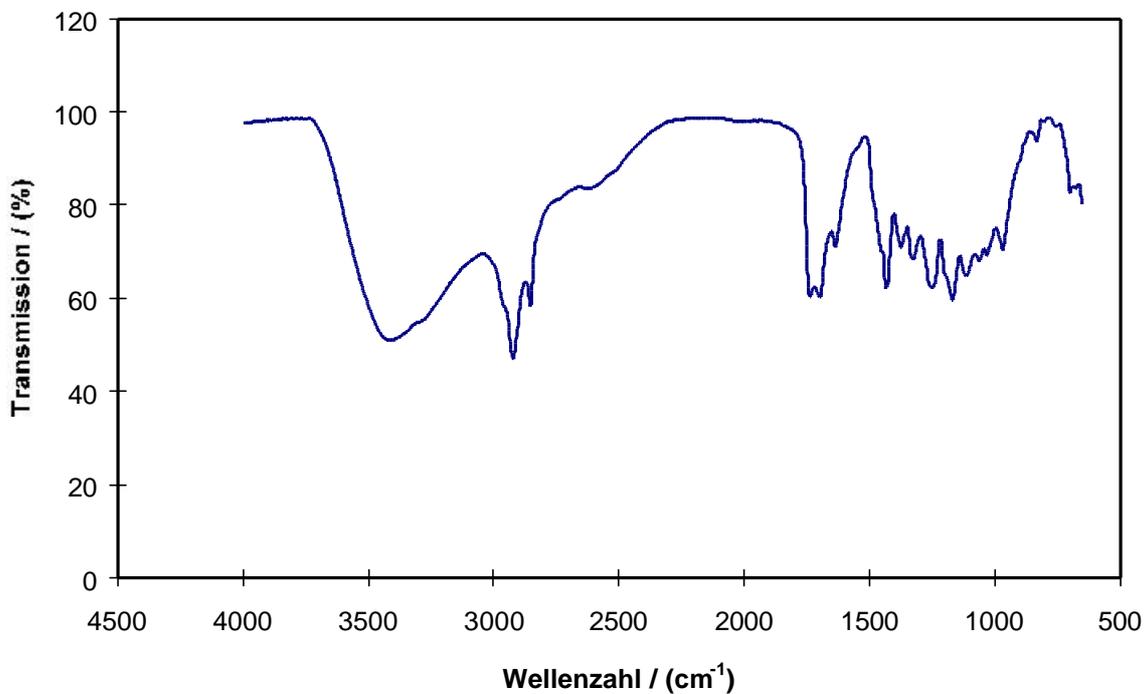
Da kein geeignetes Lösungsmittel für die PVC-PMAS-Blends gefunden wurde, welches eine  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung in Lösung ermöglicht hätte, wurden FTIR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Zur Untersuchung kamen PVC-PMAS-Blends mit mindestens 15% PMAS-Anteil. Abb. 4.25 zeigt das FTIR-Spektrum des PVC-PMAS-Blends.



**Abb. 4.25:** FTIR-Spektrum des Randbereichs von PVC-PMAS (84:16), KBr-Pressling im Durchlicht, Basislinienkorrektur

Das Spektrum wird von einer sehr ausgeprägten OH-Bande zwischen  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  dominiert, die zur COOH-Gruppe der Polymethacrylsäure gehört. Diese Gruppe macht sich auch in der sehr breiten Carbonylbande bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  finden sich die C-H-Schwingungen der  $\text{CH}_2$ - bzw  $\text{CH}_3$ -Gruppen wieder. Die C-Cl-Schwingungen des PVC-Anteils sind in einer scharfen Bande bei  $695\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

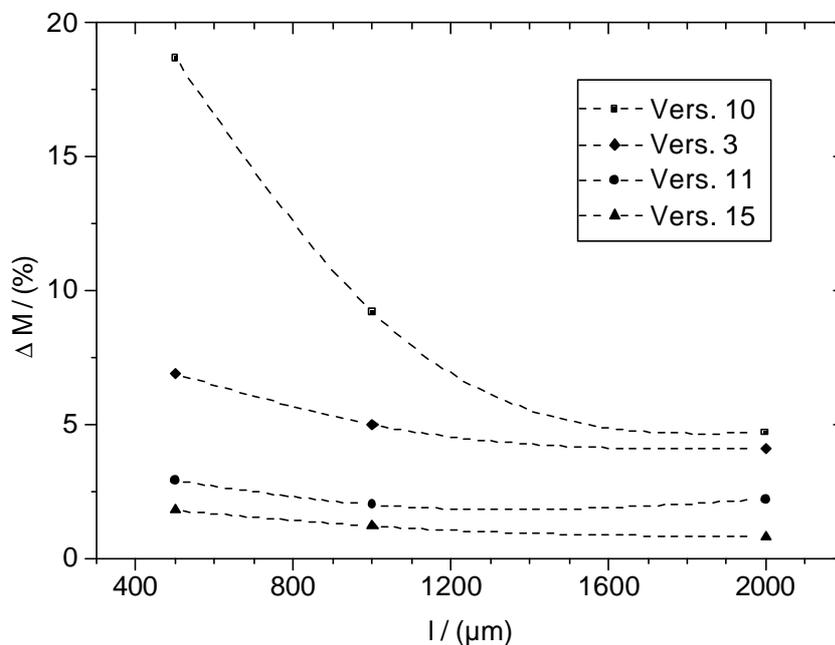
Da das wasserlösliche PMAS als separate Phase im Blend vorliegt, müsste sie sich mit Wasser aus dem Blend extrahieren lassen. Dazu zerkleinerte man die Proben in ca.  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  große Stücke und lagerte sie bei Raumtemperatur für mehrere Tage in deionisiertem Wasser. Nach dieser Zeit wurden die zerkleinerten Proben vom Extrakt abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank für drei Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet. Bis zur FTIR-Untersuchung lagerten die Proben im Exsikkator über Trockenmittel (Molsieb). Das FTIR-Spektrum in Abbildung 4.26 zeigt den Randbereich des extrahierten PVC-PMAS-Blends. Die OH-Bande ist im Vergleich zur nicht extrahierten Probe (vgl. Abb. 4.25) schwächer ausgebildet. Bereits mit einem Extraktionsschritt lässt sich ein bestimmter Anteil der Polymethacrylsäure wieder aus dem Blend herauslösen.



**Abb. 4.26:** FTIR-Spektrum des mit Wasser extrahierten Randbereiches von PVC-PMAS (84:16), KBr-Pressling im Durchblick, Basislinienkorrektur

## Untersuchungen zur PMAS-Verteilung in PVC-PMAS-Blends

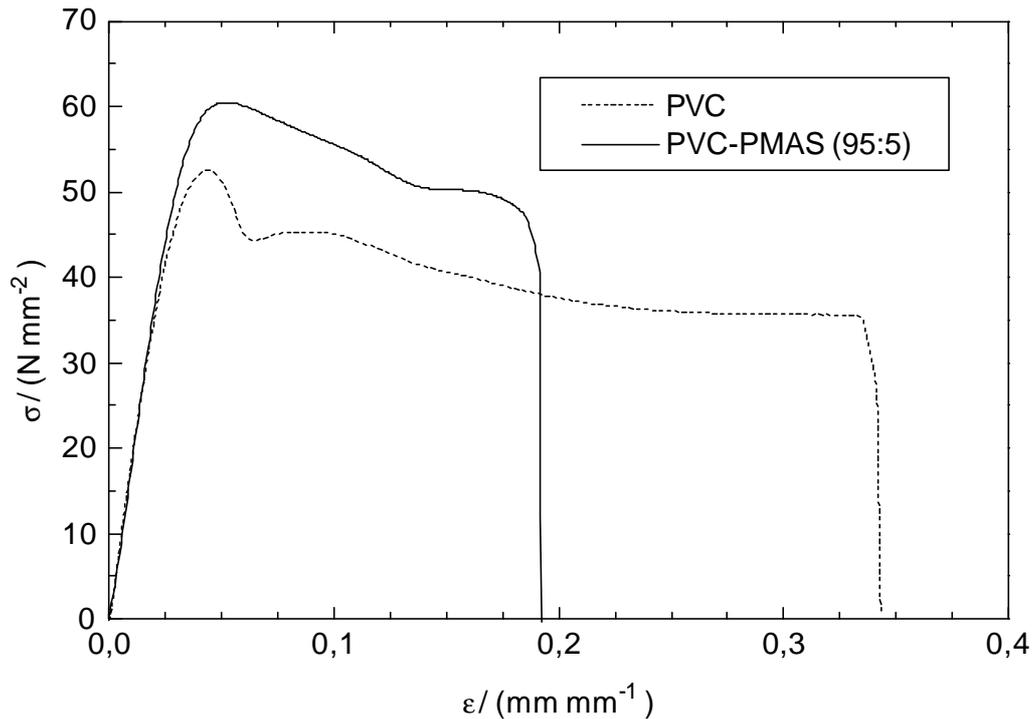
Die CO<sub>2</sub>-unterstützte Imprägnierung ermöglicht erstmals die Darstellung von PVC-PMAS-Blends. Ein besonderes Merkmal dieses Verfahrens ist die Imprägnierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid, bei dem die Eindringtiefe der Modifizierung in gewissen Grenzen durch Variation der Imprägnierungszeit gesteuert werden kann. Bereits die Massenzunahmen  $\Delta M$  können einen Hinweis geben, ob die gewählten Prozessparameter in einer endlichen Modifizierungstiefe resultieren und ob in den Blends eine ungleichmäßige Verteilung der Basiskomponenten vorliegt. Dazu wurden in den Versuchen 3, 10, 11 und 15 (vgl. Tab. 4.7 und 4.8) unterschiedlich dicke Substrate den jeweils gleichen Modifizierungsbedingungen unterworfen und die Massenzunahme  $\Delta M$  in Abhängigkeit der Substratdicke  $l$  untersucht. Abbildung 4.27 zeigt eine Auftragung der Massenzunahme  $\Delta M$  in Abhängigkeit der Substratdicke  $l$ . Bei großen Substratstärken unterscheidet sich  $\Delta M$  bei verschiedenen Versuchsbedingungen nur vergleichsweise wenig. Bei kleinen Stärken können je nach Bedingungen deutliche Unterschiede zwischen auftreten.



**Abb. 4.27:** Prozentuale Massenzunahme in Abhängigkeit der Substratdicke  $l$  der Versuche 3, 10, 11 und 15

## Mechanische Untersuchungen

Zum Schluss wurde die Sprödkheit der modifizierten Polymere untersucht. Abbildung 4.28 zeigt typische Zugdiagramme von PVC und PVC-PMAS-Proben. Abgebildet ist die Zugspannung  $\sigma$  in Abhängigkeit der relativen Ausdehnung  $\epsilon$  ( $\Delta L/L =$  Prüflänge). Die PVC-Probe hat eine Maximalzugspannung von ca. 52 N mm<sup>2</sup> und reißt nach 35 % relativer Ausdehnung. Das PVC-PMAS-Blend reagiert ähnlich, reißt aber nach Überschreiten einer höheren Maximalzugspannung bereits bei ca. 20 % seiner Ausdehnung ab. Dies ist typisch für eine größere Sprödkheit. Das PMAS verhält sich im PVC wie ein anorganisches, inertes Füllmaterial.



**Abb. 4.28:** Zugdiagramme von PVC und PVC-PMAS, Zugspannung  $\sigma$  in Abhängigkeit von  $\epsilon$ , Prüfquerschnitt =  $7,5 \text{ mm}^2$ , Prüflänge  $L = 30 \text{ mm}$ .

#### 4.6 Hochdruck-Diffusionsmessungen

Auslegungsdaten der Messapparatur für Diffusionsmessungen:

1. Maximaler Arbeitsdruck: 300 bar
2. Maximale Temperatur: oberhalb von  $150^\circ\text{C}$
3. Nachweisgrenze des Massenspektrometers für  $\text{CO}_2$ : 10 ppm
4. Maximale Messzeiten für Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$ : 10.000 s

Die Länge der Messzeit ergibt sich durch die Zeit, bei der noch kein Kohlendioxid durch die Dichtung zwischen Kunststofffolie und der inneren Reaktorschale (siehe Abb. 4.7) hindurchdiffundiert. Zu ihrer Bestimmung wurde anstatt einer Kunststoff- eine Metallfolie, die für  $\text{CO}_2$  undurchlässig ist, in den Reaktor eingespannt. Bei dieser Anordnung kann  $\text{CO}_2$  erst ab einer Zeit von 10.000 s (bei 150 bar und  $70^\circ\text{C}$ ) im Spülgasstrom detektiert werden. Die Dicke der Kunststofffolien ist bei den Experimenten deshalb so zu wählen, dass der Diffusionsprozess  $\text{CO}_2$  – Polymer innerhalb von 10.000 s den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  im Polymer wurde PVC gewählt, da hierfür aufgrund der Messungen des Fh-ICT die meisten Vergleichswerte zur Verfügung standen. Für PVC sind bisher nur Messungen bis 50 bar bei  $35^\circ\text{C}$  [17] oder bis 65 bar bei  $25^\circ\text{C}$  publiziert worden [21].

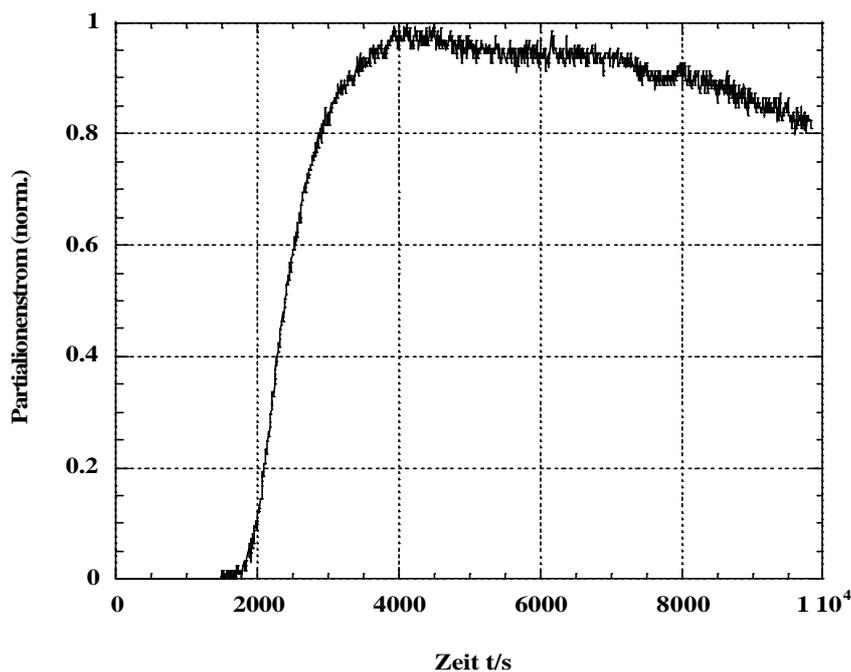
##### Einfluss der Additive; $\text{CO}_2$ -vorbehandelte Proben

Bereits aus der Literatur war bekannt, dass Additive einen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  haben können. Da die untersuchten PVC-Folien ebenfalls Additive

beinhalten, die in überkritischem  $\text{CO}_2$  löslich sind, wurde zunächst untersucht, ob eine Verschiebung der Diffusionskoeffizienten zu kleineren Werten im Laufe der Messungen mit derselben Folie auftritt.

In Abb. 4.29 ist der normierte Partialionenstrom von  $\text{CO}_2$  gegen die Messzeit  $t$  für eine unbeutzte Folie bei 170 bar und  $50^\circ\text{C}$  aufgetragen. Nach 4000 s hat der Partialionenstrom sein Maximum erreicht, bleibt aber nicht auf einem konstanten Niveau, sondern fällt kontinuierlich mit der Zeit ab. Dies ist ein Indiz dafür, dass das  $\text{CO}_2$  tatsächlich im Laufe der Zeit Additive aus dem PVC herauslöst. Durch den kleineren Diffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  in „reinem“ PVC sinkt der  $\text{CO}_2$ -Strom durch die Folie, so dass ein Absinken des Partialionenstroms des  $\text{CO}_2$  im MS zu beobachten ist. Erst ab der dritten Messung mit derselben Folie wird kein Abfallen des Partialionenstromes mehr festgestellt. Da weitere Messungen mit derselben Folie im Rahmen der Messgenauigkeit wieder gleiche Diffusionskoeffizienten liefern, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Folien (nachdem die Additive herausgelöst sind) nicht weiter verändern. Deshalb sind im Folgenden nur noch die Ergebnisse von  $\text{CO}_2$ -vorbehandelten Folien dargestellt.

Nach den Messungen von [17] sinkt der Glaspunkt von FPVC bei 22 bar  $\text{CO}_2$  auf  $35^\circ\text{C}$  und der von UPVC bei 40 bar  $\text{CO}_2$  ebenfalls auf  $35^\circ\text{C}$  ab. Die hier präsentierten Messungen wurden alle in Druckbereich von 140 bar bis 200 bar und bei Temperaturen von  $40^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach den Ergebnissen von [17] lagen die untersuchten PVC-Folien bei allen Messbedingungen im kautschukelastischen Zustand vor.



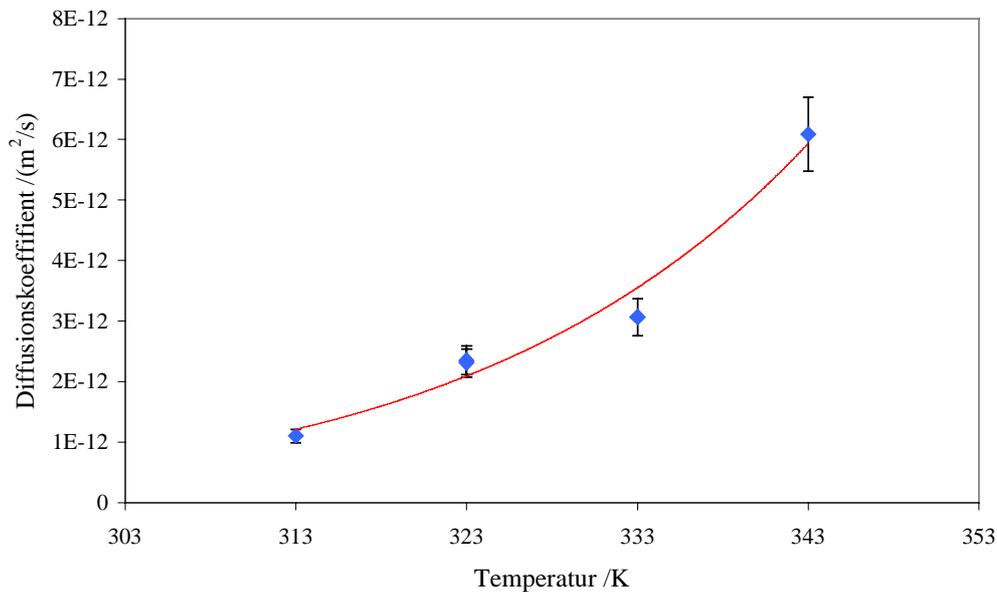
**Abb. 4.29:** Änderung des Partialionenstroms von  $\text{CO}_2$  im Laufe der Messung

Qualitativ zeigen die hier dargestellten Ergebnisse den gleichen Verlauf wie die des Fh-ICT. Durch die Vorbehandlung mit  $\text{CO}_2$  (Entfernung der Additive) sinken in beiden Fällen die Diffusionskoeffizienten deutlich. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist innerhalb der angegebenen Fehlerbereiche vergleichbar und ergibt eine Aktivierungsenergie von  $47 \pm 5$  kJ/mol verglichen mit  $53 \pm 3$  kJ/mol, die am Fh-ICT ermittelt wurden. Weiterhin konnte eine geringe Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Druck festgestellt werden. Die einzelnen Werte des Diffusionskoeffizienten sind jedoch nicht direkt miteinander vergleichbar, da aufgrund der oben angesprochenen Probleme mit den Additiven nur

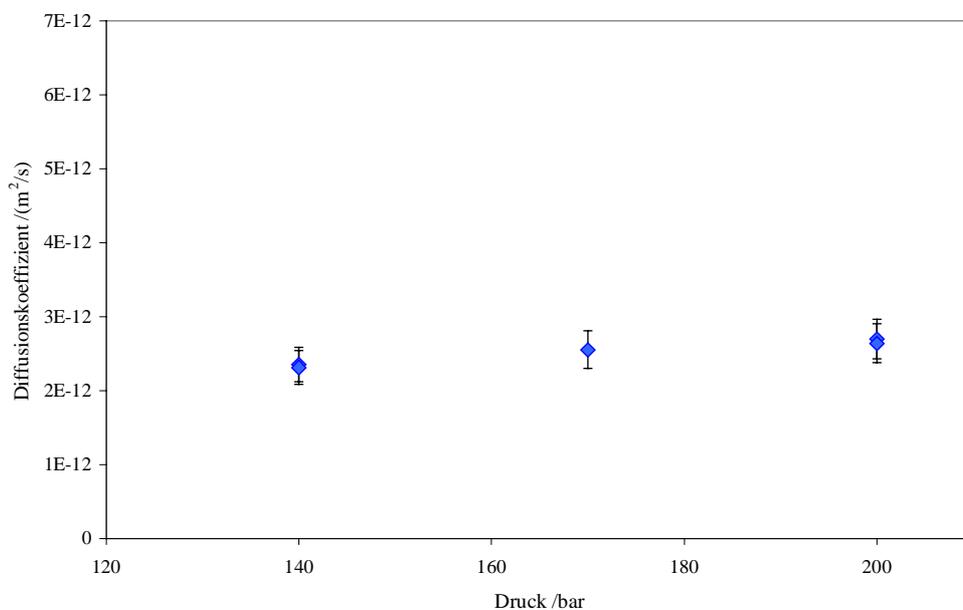
vorbehandelte Folien vermessen worden sind, beim Fh-ICT jedoch hauptsächlich unbehandelte Folien.

### Temperatur- und Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Der Einfluss der Temperatur bei 140 bar CO<sub>2</sub>-Druck ist in Abb. 4.30 angegeben. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann in Analogie zum Arrhenius-Gesetz angegeben werden [19], wobei sich aus der linearen Auftragung von  $-\ln D$  gegen  $1/\text{Temperatur}$  bei 140 bar eine Aktivierungsenergie der Diffusion von  $47 \pm 5$  kJ/mol ergibt. Nach den Untersuchungen von [20] steigt die Aktivierungsenergie der Diffusion von Gasen in PVC von 21 kJ/mol bei Helium proportional mit dem Quadrat der Molekülgröße bis auf 70 kJ/mol bei Methan. Der hier bestimmte Wert der Aktivierungsenergie liegt demnach im erwarteten Bereich.



**Abb. 4.30:** Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 140 bar



**Abb. 4.31:** Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 50°C

Die Diffusionskoeffizienten steigen bei 50°C im betrachteten Druckbereich von 140 bis 200 bar zwar leicht an (vgl. Abb. 4.31), dennoch ist dieser Trend aufgrund des Messfehlers nicht eindeutig. Das Fh-ICT hat bei 50°C einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten von  $8,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  auf  $9,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  bei einer Druckerhöhung von 200 bar auf 400 bar beobachtet. In der Literatur wird eine geringe Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei 25°C und bei 35°C im Druckbereich von 1 bis 65 bar angegeben. Bei anderen Kunststoffen wird ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von CO<sub>2</sub> gefunden, so sind z. B. beim Kunststoff PP die Diffusionskoeffizienten bei den untersuchten Temperaturen von 70°C und 90°C bis 180 bar druckunabhängig [21]. Die Frage der Druckabhängigkeit kann beim jetzigen Stand der Messtechnik nicht eindeutig geklärt werden. Für den Fall, dass sich in weiteren Messungen eine Druckabhängigkeit (= Konzentrationsabhängigkeit) zeigen sollte, wären die hier angegebenen Diffusionskoeffizienten integrale Diffusionskoeffizienten der Adsorption für das aus der Probe heraus diffundierende CO<sub>2</sub> beim jeweils angegebenen Druck (Konzentration) (vgl. [22]).

#### 4.7 Zusammenfassung

Im Teilprojekt "Imprägnierung" wurden sowohl Grundlagen als auch beispielbezogene Anwendungsversuche zur Modifizierung von Polymeren unter Einwirkung von überkritischem Kohlendioxid durchgeführt. Dazu wurden Polymerfilme von handelsüblichen Polymeren zunächst mit einer Lösung von Vinylmonomeren und einem radikalischen Initiator in überkritischem Kohlendioxid imprägniert. Nach der Imprägnierung folgte ein Austausch der Imprägnierlösung durch eine reine Kohlendioxidumgebung und mittels Temperaturerhöhung wurde eine radikalische Polymerisation in den imprägnierten Polymerfilmen eingeleitet. Als Ergebnis erhielt man neuartige Polymermischungen oder Polymerblends mit Mischungsgradienten, ohne die Ausgangssubstrate dabei thermisch zu belasten. Kohlendioxid wirkt bei diesem Verfahren als niedermolekularer Weichmacher und Transportmittel für die Monomere. Dazu mussten die Grundlagen für dieses neuartige Verfahren geschaffen werden.

Zunächst wurde das Sorptionsverhalten von Kohlendioxid in neun technisch relevante Polymere untersucht, um geeignete Substrate für eine Modifizierung in überkritischem Kohlendioxid zu finden. Polymere, deren Morphologie durch die Einwirkung von Kohlendioxid stark verändert wird, sind ebenso ungeeignet wie Polymere, die sich überhaupt nicht quellen lassen (Polyethersulfon und Polyvinylalkohol). Für die Sorptionsuntersuchungen wurden Polymerfilme überkritischem Kohlendioxid unter Variation von Temperatur (50°C bis 70°C), Druck (100 bar bis 500 bar) und Sorptionszeit (30 min bis 700 min) ausgesetzt. Nach der Sorptionsphase erfolgte eine rasche Dekompression und eine gravimetrische zeitaufgelöste Aufnahme der Desorption. Aus den *in-situ* gemessenen desorptionskinetischen Daten konnten mit einem Diffusionsmodell auch Aussagen über die Thermodynamik und Kinetik der Desorption getroffen werden.

Die Sorptionsuntersuchungen zeigten, dass die Polarität eines Polymers nicht unbedingt etwas über seine Affinität zu Kohlendioxid aussagt. Das unpolare Kohlendioxid geht die größten Wechselwirkungen mit mäßig polaren Polymeren wie Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Polycarbonat ein. Dieses Verhalten lässt sich über Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen erklären. Bei der Sorption von Kohlendioxid in Polycarbonat bei 70°C wird eine Kristallisation ausgelöst, wie sie auch bei der Einwirkung von organischen Dämpfen auf Polycarbonat bekannt ist.

Die schnelle Desorption führt bei Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid zu einer Änderung der Morphologie. Das Resultat sind Mikrolöcher, die sich makroskopisch als Eintrübung einer zuvor transparenten Probe und durch eine Erniedrigung der Dichte bemerkbar machen. Diese Eintrübung ist nach Überschreiten der Glaspunkttemperatur reversibel. Bei Polymethylmethacrylat wird zusätzlich noch eine Deformierung beobachtet, was dieses Polymer für Imprägnierungen in Kohlendioxid als nicht geeignet erscheinen lässt.

In Löslichkeitsuntersuchungen der Vinylmonomere in überkritischem Kohlendioxid wurden die Drücke und Temperaturen ermittelt, die einerseits eine Imprägnierung in homogener Phase ermöglichen, aber andererseits eine Extraktion während der Polymerisation vermeiden. Die Löslichkeitsuntersuchungen erfolgten mit den Monomeren Methylmethacrylat und Methacrylsäure, da von Styrol bereits Löslichkeitsdaten existierten. Diese drei Vinylmonomere decken bereits einen weiten Bereich der Polarität ab, welcher von stark polar (Methacrylsäure) bis wenig polar reicht (Methylmethacrylat). Bei einer Temperatur von 40 °C und Drücken > 120 bar sind die Monomere Styrol, Methylmethacrylat und Methacrylsäure im relevanten Konzentrationsbereich vollständig mit überkritischem Kohlendioxid mischbar und bilden eine homogene Phase aus. Für die Modifizierung bedeutete das, dass die Imprägnierung bei einer Temperatur von 40°C und Drücken größer 150 bar erfolgen musste, um noch in homogener Phase abzulaufen. Die Polymerisation wurde bei Drücken unterhalb von 80 bar durchgeführt, bei denen die Löslichkeit so niedrig ist, dass keine Extraktion der Monomere während der Polymerisation stattfindet. Die Messdaten wurden durch Berechnung mit einer Zustandsgleichung nachvollzogen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Dies ermöglicht einen Zugang zu Löslichkeitsdaten in Bereichen, in denen keine oder nur wenig experimentelle Daten vorliegen.

Die Modifizierungsexperimente führten zu neuen Polymermischungen, zu denen insbesondere die Mischungen von Polycarbonat und Polyvinylchlorid mit Polymethacrylsäure zu zählen sind. In den ursprünglich hydrophoben Polymeren konnte die hydrophile Polymethacrylsäure generiert werden. Diese Polymermischungen sind auf herkömmliche Weise nicht ohne weiteres darstellbar. Polytetrafluorethylen dagegen zeigte in allen Versuchen die geringste Tendenz zur Modifizierung.

Am Modellsystem Polyvinylchlorid-Polymethacrylsäure wurden die wesentlichen Verfahrensmerkmale des Modifizierungsprozesses und einige Charakteristika dieser neuen Polymermischungen erarbeitet. Der wichtigste Arbeitsschritt ist die CO<sub>2</sub>-unterstützte Imprägnierung. Allein die Variation der Imprägnierungsparameter Monomerkonzentration, Zeit und Druck hat entscheidenden Einfluss auf die Gestalt und Zusammensetzung der modifizierten Polymersubstrate. Die größten Veränderungen der Ausgangssubstrate werden bei Monomerkonzentrationen > 30 Gew.%, Drücken > 150 bar, Temperaturen von 40°C und Imprägnierungszeiten > 3 h erzielt. Ein Vergleich des neuen Verfahrens mit einer Imprägnierung und Modifizierung unter Umgebungsbedingungen ohne Kohlendioxid zeigt, dass überkritisches Kohlendioxid die Herstellung von Polyvinylchlorid-Polymethacrylsäure-Blends überhaupt erst möglich macht. Kohlendioxid erhöht nicht nur die Verträglichkeit der Polymere untereinander, sondern beschleunigt durch sein besonderes Massetransportverhalten den Imprägnierungsprozess.

Die in Polyvinylchlorid generierte Polymethacrylsäure konnte als separate Polymerphase in Bereichen < 150 nm nachgewiesen werden. Sie war zum Teil mit Wasser extrahierbar. Die Polyvinylchlorid-Polymethacrylsäure-Blends weisen einen Mischungsgradienten von der Oberfläche des Substrates nach innen auf. Die maximal nachgewiesene Eindringtiefe der Polymethacrylsäure beträgt unter den gewählten Bedingungen ca. 200 µm. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial reagieren diese Blends hydrophiler und weisen teilweise eine vollständige Benetzbarkeit mit Wasser auf. Sie reagieren mit zunehmendem Polymethacrylsäuregehalt spröde und lassen sich relativ leicht zerbrechen.

Qualitativ zeigen die nach der Time-Lag Methode gemessenen Diffusionsdaten den gleichen Verlauf wie die durch die Desorptionsmessungen ermittelten Daten. Durch die Vorbehandlung mit CO<sub>2</sub> (Entfernung der Additive) sinken in beiden Fällen die Diffusionskoeffizienten deutlich. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist innerhalb der angegebenen Fehlerbereiche vergleichbar und beträgt  $47 \pm 5$  kJ/mol verglichen mit  $53 \pm 3$  kJ/mol, die vom Fh-ICT ermittelt wurden. Weiterhin konnte eine geringe Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Druck festgestellt werden.

## 4.8 Ausblick

Das in diesem Teil vorgestellte Verfahren zur Modifizierung von Polymeren durch Imprägnierung mit Monomeren in überkritischem Kohlendioxid ist ein wirkungsvolles Verfahren zur Veredelung von polymeren Werkstoffen. Eine Voraussetzung für eine erfolgversprechende Anwendung ist eine ausreichende Quellbarkeit des Ausgangssubstrates. Ohne genügende Quellbarkeit ist auch keine befriedigende Imprägnierung zu erwarten. Es existieren z.Z. wenige experimentelle Daten über die Sorption von Kohlendioxid in Polymere bei Drücken und Temperaturen oberhalb von 200 bar bzw. 50°C. Diese hohen Drücke sind nötig, um eine ausreichende Löslichkeiten der einzubringenden Stoffe zu gewährleisten.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode liefert nur indirekte Daten über die Sorption von Kohlendioxid in Polymere und ist an eine bestimmte Probengeometrie gebunden. Aussagekräftiger wäre eine *In-situ*-Messung der Sorption. Die für derartige Messungen benötigte Apparatur wurde am ICT aufgebaut und es wurden bereits Vorversuche durchgeführt, um die Genauigkeit der Apparatur und der Methode zu überprüfen. Bei der Imprägnierung und Modifizierung ergeben sich mehrere Herausforderungen sowohl auf der wissenschaftlichen als auch auf der technischen Seite. Zu den wissenschaftlichen Herausforderungen ist die gezielte Darstellung neuer Polymermischungen und neuer Polymerblends zu zählen. Durch die Variation der Modifizierungsparameter sollten reproduzierbare Veränderungen der Ausgangssubstrate möglich sein. In diesem Teilprojekt konnten die Hochleistungspolymere Polyethersulfon und Polytetrafluorethylen nicht modifiziert werden, da sie keine bzw. nur eine geringe Quellbarkeit in Kohlendioxid besitzen. Nun wäre der umgekehrte Weg denkbar: Die Generierung eines Hochleistungspolymeren in einer Polymermatrix. So könnte durch die Darstellung von aromatischen Polyestern die Temperaturbeständigkeit des Polyvinylchlorids deutlich gesteigert werden. Solche Mischungen sind zur Zeit nicht darstellbar, da sich Polyvinylchlorid beim Mischen in der Schmelze mit den hochschmelzenden aromatischen Polyestern zersetzt.

Die technische Herausforderung stellt die Integration dieses im Labormaßstab durchgeführten Prozesses in die bereits bestehende Polymertechnik dar. Denkbar wäre hier eine Kopplung der Imprägnierung und der sich anschließenden Polymerisation mit Press- und Ausformungsprozessen. Am wirkungsvollsten dürfte diese Methode bei Polymerbauteilen mit großen Oberflächen sein. Eine mögliche Entwicklung basiert auf den Eigenschaften, komprimiertes Kohlendioxid als Lösemittel für reaktive Substanzen in der Aufbereitung von Kunststoffen zum Einsatz zu bringen. Diese Technologie zeichnet sich insbesondere durch diffusionsunterstützte Homogenisierung der reaktiven Substanzen im aufbereiteten Polymer aus. Das Lösemittel Kohlendioxid kann im Kreis geführt werden und bewirkt eine deutliche Absenkung der Polymerviskosität und der Erweichungstemperatur im Extruder. Verkürzte Reaktionszeiten und erhöhter Durchsatz, bei gleichzeitig niedrigeren Prozesstemperaturen sowie die Möglichkeit, mehrere Reaktionsschritte in einem Extruder aufeinander folgen zu lassen, reduzieren den Energiebedarf des Prozesses.

## 4.9 Literatur

- [1] H. Batzer; Polymere Werkstoffe, **Bd. II** (Technologie 1), Thieme-Verlag Stuttgart, 1990, 328
- [2] L.S. Penn, H. Wang; Polym. Adv. Technol. **5(12)** (1994) 809.
- [3] H. Urban, R. Emmerich; Mit Kunststoffen zu neuen Produkten, Symposium, 13.-15. Mai 1997, Karlsruhe, 23-1.
- [4] R. Vieweg, F. Esser; Kunststoff – Handbuch, **Bd. IX**, Hanser-Verlag München, 1975, 597
- [5] Ullmanns Encyclopädie der technische Chemie, **Bd. 15**, Chemie-Verlag Weinheim, 1978, 275
- [6] B. Vollmert; Grundriss der Makromolekularen Chemie, **Bd. IV**, Vollmert-Verlag Karlsruhe, 1985, 211
- [7] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **Vol. 10**, John Wiley, 1970, 694 ff.
- [8] A.R. Berens, G.H. Huvard, R.W. Kormsmeier, F.W. Kunig; Application of Compressed Carbon Dioxide in the Incorporation of Additives into Polymers, J. of Applied Polymer Science **46** (1992) 231.
- [9] A.R. Berens, G.H. Huvard, R.W. Kormsmeier; U.S. Patent 4 820 752 (1986).
- [10] O. Muth; Quellung, Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid, Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart, 1999.
- [11] J. Brandrup, E.H. Immergut; Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> Ed. John Wiley-Verlag, 1989, Vol. II, 3.
- [12] Zhibin Guan, J.R. Combes, Y.Z. Menciloglu and J.M. DeSimone; Macromolecules **26(11)** (1993) 2663.
- [13] G.J. Suppes, M.A. McHugh; J. Chem. Eng. Data **34** (1989) 310.
- [14] I.S. Liao and M. McHugh; Supercritical Fluid Technology, Elsevier science Publishers B.V., Amsterdam, 1985, 415.
- [15] R. Cartarius, H. Vogel; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101** (1997) 193.
- [16] W.L. Robb, H.G. Dreckamer; J. Chem. Phys. **19** (1951) 1504.
- [17] B. Wong, Z. Zhang, Y.P. Handa; High-Precision Gravimetric Technique for Determining the Solubility and Diffusivity of Gases in Polymers, J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics **36** (1998) 2025.
- [18] J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 2<sup>nd</sup> Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [19] W. R. Vieth; Diffusion In and Through Polymers: Principles and Applications, Carl Hanser Verlag, Munich, 1991, 15
- [20] B. P. Tikhomirov, H. B. Hopfenberg, V. Stannett, J. L. Williams; Permeation, Diffusion, and Solution of Gases and Water Vapor in Unplasticized Poly(Vinylchloride), Die Makromolekulare Chemie **118** (1968) 177
- [21] N. Faridi, S. K. Dey, A. Chawada; Measurement of solubility of gases in semi-crystalline polymers, Annu. Tech. Conf., **Vol. 2** 1997 2221
- [22] R. Ash, S. E. Espenhahn, D. E. G. Whiting; Transport through a slab membrane governed by a concentration-dependent diffusion coefficient, Part II, The four time-lags for some particular D(C), Journal of Membrane Science **166** (2000) 281

## 5 Ausblick

Im Rahmen des Verbundforschungsprojektes sollten Grundlagen geschaffen werden, auf deren Basis zum einen die Möglichkeiten des Einsatzes von Kohlendioxid in verschiedenen Bereichen der Technik erkundet werden sollten. Zum anderen sollten aber auch Methoden geschaffen werden, mit denen eine Datenbasis für die technische Realisierung von aussichtsreichen Verfahren geschaffen werden kann. Die Beispiele Teilereinigung, Entbinderung und Imprägnierung bzw. Modifizierung von Polymeren, waren so gewählt, dass sie sowohl anwendungsnahe Perspektiven bieten, aber auch ein nicht annähernd ausgeschöpftes Potenzial an weiteren Anwendungen aufzeigen.

Bei der Teilereinigung, für die bereits eine Reihe von Vorarbeiten existierte, ist man einer technischen Anwendung sicherlich am nächsten. Während des laufenden Projektes sind eine Reihe von Pilot- und im Ausland auch von kommerziellen Reinigungsanlagen in Anwendungsnischen in Betrieb genommen worden. Aufgrund des in diesem Projekt aufgezeigten weiteren Bedarfs an Entwicklungsarbeit insbesondere im Bereich chemische Reinigungsverstärkung ist eine breite Einführung des Verfahrens noch nicht absehbar. Zum Nachweis der Praxistauglichkeit des Verfahrens und zur Ermittlung verlässlicher Betriebskosten ist es aber sinnvoll, mit der Aufstellung und dem Betrieb von Demonstrationsanlagen zu beginnen. Hier sollten weitere Arbeiten ansetzen. Parallel dazu sind begleitende Maßnahmen, wie die Erstellung von Marktstudien und Bewertungen im Vergleich zu den konventionellen Reinigungsverfahren sinnvoll.

An einer effektiveren Entbinderung besteht ein großes Interesse in der Pulverspritzgießverarbeitung. Im Laufe der Projektarbeit hat sich gezeigt, dass hier noch weitere Entwicklungsarbeiten zur Herstellung und Verarbeitung maßgeschneiderter Feedstocks notwendig sind, um die Entbinderung mit CO<sub>2</sub> sinnvoll durchführen zu können. Es sind aber auch kombinierte mehrstufige Verfahren denkbar, die in der Summe zu kürzeren Behandlungszeiten und damit einer effektiveren Entbinderung führen können.

Die Arbeiten zur Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren haben deutlich das Potenzial dieser Methode, die zu völlig neuen Produkten führen kann, aber auch die Grenzen aufgezeigt. Gerade im Hinblick auf die derzeit aktuelle Funktionalisierung von Oberflächen und Fasern kann diesen Arbeiten besondere Bedeutung zukommen. Die potenzielle Anwendungsbreite überstreicht viele Bereiche, in denen Polymere und Fasern eingesetzt werden. Sie reicht von der Medizintechnik über verschiedene werkstofftechnische Anwendungen bis zu Spezialtextilien.

Über die einzelnen Teilprojekte hinaus hat sich gezeigt, dass das Anwendungspotenzial von komprimiertem Kohlendioxid über die reine Lösungsmittelsubstitution hinausgeht, wie sie etwa in der Teilereinigung maßgebliche Motivation ist. Bei der Entbinderung aber vor allem auch bei der Oberflächenmodifizierung können durch die Verwendung komprimierter Gase völlig neue Wege beschritten werden, die zu neuen Prozessen und Produkten führen können. Im Laufe des Projektes wurden neue Methoden und Apparaturen entwickelt, gebaut und betrieben, die für die weitere Entwicklung der Themen wertvolle Beiträge liefern können.

## 6 Veröffentlichungen zum Verbundvorhaben

1.	N. Dahmen, J. Schön, H. Schmieder, Teilereinigung mit komprimiertem Kohlendioxid, <i>mo Metalloberfläche</i> <b>52</b> (1998) 438-440
2.	A. Kögel, N. Dahmen, J. Schön, J. Schmieder, S. Veith, O. Muth, T. Hirth, Solubility and Interfacial Phenomena of Surfactants for Use in Degreasing Processes with Compressed Carbon Dioxide, Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, 23-25 March 1998, Nice, France
3.	N. Dahmen, J. Schön, E. Dinjus, Parts Cleaning Using Compressed Carbon Dioxide, Proceedings beim 5 <sup>th</sup> Int. Symp. on Supercritical Fluids ISSF 2000, 8.-10. April 2000, Atlanta, U.S.A.
4.	C. Lietz, Praxissemester-Bericht, Teil I: Untersuchung des Messgerätes Cleaning Test CT 100 auf die Tauglichkeit hinsichtlich einer Charakterisierung des Reinheitsgrades von metallenen Oberflächen, Teil II: Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Wassertropfen auf einer Metalloberfläche unter Zusatz verschiedener Tenside mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen am liegenden Tropfen, FH-Mannheim, 1999
5.	C. Lietz, Studienarbeit, Aufbau einer Apparatur zur Kontaktwinkelbestimmung am liegenden Tropfen unter erhöhten Drücken, FH Mannheim, 2000
6.	M. Roelse, Grenzflächenuntersuchungen mit in überkritischem Kohlendioxid wirksamen Tensiden, Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998
7.	M. Müller-Hagedorn, Bestimmung des Stoffdurchgangskoeffizienten am liegenden Squalantropfen in Gegenwart von verdichtetem Kohlendioxid, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (TH), 1998
8.	O. Muth, Th. Hirth, H. Vogel, Polymer modification by supercritical impregnation, <i>J. Supercritical Fluids</i> <b>17</b> (2000) 65-72
9.	O. Muth, Quellung, Imprägnierung und Modifizierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid, Dissertation, Wissenschaftliche Schriftenreihe des ICT, Band 17, Pfinztal, 1999
10.	V. Piötter, T. Benzler, R. Ruprecht, J. Hausselt: Manufacturing of Micro Sized Structures by MIM and CIM; Proceedings of PM <sup>2</sup> TEC'98 Conference, Las Vegas; Vol. 2; 5-161 – 5-169.
11.	V. Piötter et al.: Innovative molding technologies for the fabrication of components for microsystems; Proceedings of SPIE International Conference on Design, Test, and Microfabrication of MEMS and MOEMS, Paris; SPIE Volume <b>3680</b> , part 2; 1999; 456-463.
12.	V. Piötter et al.: Powder Injection Molding in Microfabrication; PM 2000 World Congress on Powder Metallurgy; Kyoto; 2000; to be published.

## **Danksagung**

Für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg sowie für die administrative Betreuung und Beratung durch die Mitarbeitenden des Ministeriums sprechen wir unseren herzlichen Dank aus.

Dem industriellen Begleitkreis danken wir für seine fachliche Unterstützung und Beratung vor allem in der Anfangsphase des Projekts, durch die eine praxisrelevante Forschungs- und Entwicklungsarbeit möglich war.