

Stefan Sims, Helfried Urban, Christian Stier

# **Deaktivierbare Klebstoffe zur Wiederverwertung von Wärmedämmverbundsystemen – WDVS-Deaktiv**

F 3165

Bei dieser Veröffentlichung handelt es sich um die Kopie des Abschlussberichtes einer vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR) im Rahmen der Forschungsinitiative »Zukunft Bau« geförderten Forschungsarbeit. Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2019

ISBN 978-3-7388-0423-2

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon 07 11 9 70 - 25 00

Telefax 07 11 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

[www.irb.fraunhofer.de/tauforschung](http://www.irb.fraunhofer.de/tauforschung)

# Abschlussbericht

bei Zukunft Bau

zum Projekt

## **„Deaktivierbare Klebstoffe zur Wiederverwertung von Wärmedämmverbundsystemen“ - WDVS-Deaktiv -**

Förderkennzeichen SWD-10.08.18.7-17.15

April 2019

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)  
76327 Pfinztal

Der Abschlussbericht beschreibt die im Zeitraum vom Mai 2017 bis April 2019 am Fraunhofer ICT durchgeführten Arbeiten.

Förderkennzeichen: SWD-10.08.18.7-17.15  
ICT-Projektnummer: 122696

**Ansprechpartner**

Stefan Sims

Tel.: +49(0)721 4640 554

Fax: +49(0)721 4640 111

E-Mail: stefan.sims@ict.fraunhofer.de

Christian Stier

+49(0)721 4640 225

+49(0)721 4640 111

christian.stier@ict.fraunhofer.de

Hon.-Prof. Dr. Helfried Urban

Tel.: +49(0)721 4640 640

Fax: +49(0)721 4640 111

E-Mail: helfried.urban@ict.fraunhofer.de

Der Forschungsbericht wurde mit Mitteln der Forschungsinitiative Zukunft Bau des Bundesinstitutes für Bau-, Stadt- und Raumforschung gefördert. (Aktenzeichen: SWD-10.08.18.7-17.15)

Die Verantwortung für den Inhalt des Berichtes liegt beim Autor.

## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung .....	5
2. Einleitung/ Motivation .....	6
3. Experimentelle Durchführung .....	8
3.1    Verwendete Chemikalien .....	8
3.2    Formulierungsarbeiten.....	9
3.2.1    Mischtechnologie.....	9
3.2.2    Darstellung difunktioneller ionischer Flüssigkeiten .....	10
3.3    Thermische Eigenschaften.....	12
3.3.1    Thermogravimetrische Analyse .....	12
3.3.2    Differential Scanning Calorimetry.....	12
3.3.3    Vorversuche im Konvektionsofen und Haushaltsmikrowelle .....	12
3.4    Bestimmung der Klebfestigkeiten.....	13
3.4.1    Shore-Härte.....	13
3.4.2    Zugscherfestigkeit .....	14
3.4.3    Haftzugfestigkeit.....	15
3.4.4    Feuchteregulierte Lagerung .....	17
3.5    Bestimmung der Mikrowelleneigenschaften .....	18
3.5.1    Dielektrische Eigenschaften.....	18
3.5.2    Bestimmung der Aufheizrate .....	20
3.5.3    Mikrowellen-Zugversuch .....	21
3.5.4    Mikrowellen-Array .....	22
3.6    Öko- und Energiebetrachtung .....	23
2.6.1    Untersuchungsrahmen LCA .....	24
2.6.2    Sachbilanz der LCA .....	25
4. Ergebnisse und Diskussion .....	27
4.1    Entwicklung eines lösbaren Klebstoffes.....	27
4.1.1    Eigenschaften PU-Klebstoff.....	28
4.1.2    Einfluss von Additiven auf die Stoffparameter von PU-Klebstoffen .....	37
4.1.3    Difunktioneller ionischer Flüssigkeiten .....	42
4.2    Mikrowelleneigenschaften eines lösbaren Klebstoffes.....	52
4.2.1    Dielektrische Eigenschaften der Einzelkomponenten .....	52
4.2.2    Erwärmung durch Mikrowellen .....	58

4.3	Herstellung eines mikrowellenaktiven WDVS-Klebstoffes.....	62
4.3.1	Auswahl der Einzelkomponenten.....	62
4.3.2	Aufschäumverhalten von thermoplastischen Klebstoffen.....	64
4.3.3	Vorversuche zum Entkleben von EPS-Platten in der Haushaltsmikrowelle .....	70
4.3.4	Messung der Haftzugfestigkeit auf verschiedenen Untergründen .....	71
4.3.5	Einfluss der Wasseraufnahme auf die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften .....	73
4.3.6	Mikrowellenzugversuch.....	75
4.3.7	Entkleben von großflächig verklebten Proben.....	77
4.4	Konzept Freistrahler .....	80
4.5	Öko- und Energiebilanz .....	82
5.	Abschlussarbeiten und Publikationen .....	85
6.	Abbildungsverzeichnis .....	86
7.	Tabellenverzeichnis .....	89
8.	Literaturverzeichnis .....	90

## 1. Zusammenfassung

Im Projekt „WDVS-Deaktiv“ sollte ein mikrowellenaktiver Klebstoff zum sicheren Entkleben von Wärmedämmverbundsystemen entwickelt werden. Dieser Klebstoff darf während des Produktlebenszykluses nicht ungewollt aktiviert werden, muss aber im Bedarfsfall möglichst schnell und kraftfrei ein sortenreines Recycling der Substrate gewährleisten.

Die Projektergebnisse zeigen, dass prinzipiell ein lösbarer Klebstoff für Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) entwickelt werden konnte. Die Klebfestigkeiten liegen deutlich über den Materialfestigkeiten des expandierten Polystyrols (EPS), was eine fundamentale Bedingung für eine Applikation darstellt. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass mittels Mikrowellenabsorber und einem Treibmittel sowie einem ionischen Liquid ein leicht zu aktivierender Klebstoff, der bei richtiger Mikrowelleneinstellung auch kraft- und nahezu rückstandsfrei lösbar, hergestellt werden kann.

In Versuchen mit großflächig verklebten Proben im Mikrowellen-Array konnten aufgedoppelte Proben sowie EPS-OSB-Verklebungen erfolgreich innerhalb 3 *min* getrennt werden, wobei das kraftfreie Entkleben nachgewiesen wurde. Auf den Substraten bleibt, abhängig vom Material, ein leicht abzutrennender Rückstand, welcher eine mechanische Nachbereitung bedarf.

Die erstellte Lifecycle-Analysis (LCA) zeigt auf, dass der entwickelte lösbare Klebstoff einen ökologischen Vorteil gegenüber kommerziellen organischen Klebstoffen besitzt, allerdings auch unter Berücksichtigung der Wiederverwendung der EPS-Platten, keinen Vorteil gegenüber einem mineralischen Klebstoff bietet.

Zusammenfassend konnte aufgezeigt werden, dass das Prinzip des lösbaren Klebstoffes auf dessen Wirksamkeit nachgewiesen werden konnte. Eine Übertragung der Ergebnisse auf mineralische Klebstoffe wäre von Vorteil.

## 2. Einleitung/ Motivation

Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) sind aus dem modernen Bauwesen nicht mehr wegzudenken. Sei es im Zuge der energetischen Sanierung oder beim Neubau von Gebäuden- in nahezu allen Szenarien werden Dämmstoffplatten an die Hauswand gebracht, um Heizkosten und Warmwasserverbrauch zu senken sowie die Belüftung zu optimieren. Auch gilt es gesetzliche Normen zu erfüllen, um die Energiebilanz und den CO<sub>2</sub>-Haushalt zu regulieren.

Den Großteil von knapp 80 % aller verwendeten Dämmstoffplatten wird dabei mit expandiertem Polystyrol (EPS) vollzogen, da EPS die bisher besten Dämmeigenschaften bei gleichzeitig niedrigem Preis bietet. So wurden zwischen 1960-2012 allein in Deutschland ca. 900 Mio m<sup>2</sup> WDVS an Gebäuden angebracht. Diese enorme Menge birgt am Ende des Produktlebenszykluses allerdings ein Entsorgungsproblem: Nach bisherigem Stand-der-Technik werden diese gemischten Bauabfälle (EPS + Armierung + Bauschutt) nur thermisch verwertet, was nicht im Sinne des §8 Kreislaufwirtschaftsgesetzes ist. Eine Trennung der einzelnen Materialien ist bislang nicht durchführbar, um ein sortenreines Recycling zu ermöglichen.

Aus diesem Grund soll in dem vorliegenden Projekt ein lösbarer Klebstoff entwickelt werden, welcher während der Lebensdauer des WDVS inert vorliegt und lediglich seine klebtechnischen Aufgaben erfüllt, allerdings im Zuge des Recyclings durch Mikrowellen aktiviert werden kann, wodurch die EPS-Platte vom Mauerwerk und Armierung getrennt werden kann.

Erreicht werden soll das Ziel durch den Einsatz von Additiven, die durch eine Strahlungsquelle zunächst erwärmt werden, damit die Aktivreagenzien miteinander wechselwirken und schließlich eine Aktivierung initiiert wird, die ein Entkleben ermöglicht, wie in Abbildung 1 dargestellt.

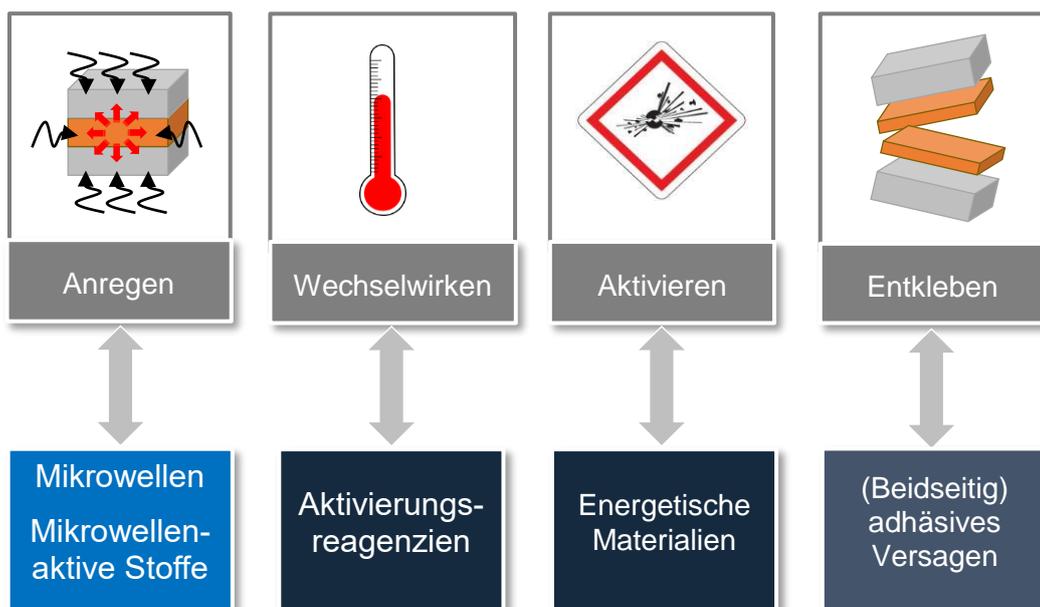


Abbildung 1: Grundprinzip des lösbaren Klebstoffes

Um dies zu ermöglichen, sollen Mikrowellenabsorber zum Einsatz kommen, welche die Strahlungsenergie direkt in der Klebnaht in Wärme umwandeln können. Die entstehende Wärme wird genutzt, um energetische Materialien, z.B. Oxidatoren, Treibmittel oder ionische Flüssigkeiten, zu aktivieren, die die Klebstoffmatrix thermisch schädigen, aber auch durch die entstehenden Gase mechanisch auseinander drücken.

Letztendlich soll durch diese thermomechanische Trennung ein sortenreines und kraftfreies Recycling ermöglicht werden.

## 3. Experimentelle Durchführung

### 3.1 Verwendete Chemikalien

Im Projekt wurden, bis auf die difunktionellen ionischen Flüssigkeiten, ausschließlich kommerziell erhältliche Produkte verwendet. Zu den angewendeten Stoffklassen gehören v.a. Klebstoff-Rohstoffe, Treibmittel sowie anorganische Füllstoffe, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien[2]

Name	chemische Basis	Hersteller
<b>Klebstoff-Rohstoffe</b>		
Acclaim® Polyol 4200	lineares Polyetherpolyol	Covestro
Desmophen® C 2200	lineares Polycarbonatdiol	Covestro
Desmophen® 2061 BD	lineares Polyetherpolyol	Covestro
Desmophen® 1380 BT	Polyetherpolyol	Covestro
Desmophen® 4050 E	Polyetherpolyol mit tertiärem Amin	Covestro
Desmodur® E 22	MDI-Prepolymer	Covestro
Desmodur® E XP 2762	MDI-Prepolymer	Covestro
Desmodur® N 3300	HDI-Prepolymer	Covestro
<b>Mikrowellenabsorber</b>		
Mechano-Lube 4G	Perlgraphit	H.C. Carbon
Bariumtitanat	Bariumtitanat	abcr
SiC 3000F	Siliciumcarbid	ESK-SiC
SiC 15M	Siliciumcarbid	ESK-SiC
<b>Ionische Flüssigkeiten</b>		
[EMIm]NO <sub>3</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium nitrat	IoLiTec
[EMIm](EtO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphat	IoLiTec
[EMIm]EtOSO <sub>3</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfat	IoLiTec
[EMIm]CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium methansulfonat	IoLiTec
[EMIm]MeOSO <sub>3</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfat	IoLiTec
[EMIm]HSO <sub>4</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfat	IoLiTec
[EMIm]CH <sub>3</sub> COO	1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat	IoLiTec
[EMIm]BF <sub>4</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat	IoLiTec
[HDMIm]BF <sub>4</sub>	1-Hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat	IoLiTec
[MMIm](MeO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	1,3-Dimethylimidazolium dimethyl phosphat	IoLiTec
<b>Treibmittel</b>		
Expancel® 031 DU 40	Thermoplast + Alkan	Akzonobel
Expancel® 461 DU 20	Thermoplast + Alkan	Akzonobel
Expancel® 950 DU 80	Thermoplast + Alkan	Akzonobel
Tracel® NC 135	Natriumhydrogencarbonat	Tramaco
Tracel® NCS 155	NaHCO <sub>3</sub> + Zitronensäure	Tramaco
Tracel® NCX 155 VP 62	Calciumoxid, NaHCO <sub>3</sub> , Zitronensäure	Tramaco
Tracel® NCS 175	Calciumoxid, NaHCO <sub>3</sub> , Zitronensäure	Tramaco

Porofor® ADC-M	Azodicarbonamid	Lanxess
Tracel® DBN 120 NER	Azodicarbonamid, 4,4'-Oxydibenzolsulfonohydrazid, Zinkoxid	Tramaco
Porofor® BSH	Benzolsulfonohydrazid	Lanxess
Porofor® TSH	p - Toluolsulfonylhydrazid	Lanxess
OBSH	4,4'-Oxydibenzolsulfonohydrazid	Tramaco
Unicell® 5 PT	5-Phenyltetrazol	Tramaco

### 3.2 Formulierungsarbeiten

Bei der Entwicklung eines lösbaren Klebstoffes für Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) wurde ein Ansatz verfolgt, in der ein 2-Komponenten- Polyurethan(PU)-Klebstoff gewählt, welcher mit aktivierbaren Komponenten additiviert wird. Hierfür wurden mikrowellenaktive Stoffe, sog. Mikrowellenabsorber, benutzt, welche die einzukoppelnde Strahlungsenergie in Wärme umwandeln sollen, wodurch ein Treibmittel zersetzt wird, der durch entstehende Gase den Klebstoff mechanisch sowie durch weiteren Wärmeeintrag die Klebstoffmatrix thermisch geschädigt wird.

Die Polyurethane wurden je nach ihrem Äquivalentgewicht leicht überstöchiometrisch mit einem  $R_f = 1,05$  berechnet, wobei alle Aktivkomponenten vorab im Polyol eingemischt wurde. Die Aushärtung erfolgt im Normalfall bei 40 °C für 1 d.

#### 3.2.1 Mischtechnologie

Die Aktivkomponenten wurden in einem kontaktlosen Planetenzentrifugalmischer ARV-310 der Fa. Thinky mit Ansatzgrößen von < 150 g hergestellt.



Abbildung 2: Thinky ARV-310 der Fa. Thinky [1]

Dieser Mischer nutzt Rotations- und Revolutionskräfte, um das Mischgut ohne Rührapparat zu homogenisieren. Dies wurde bei Drehzahlen von 1600 – 2000 *U/min* bei 20 °C durchgeführt, wobei der letzte Mischschritt unter Vakuum bei 7 *mbar* geführt wurde.

### 3.2.2 Darstellung difunktionaler ionischer Flüssigkeiten

Um eine Migration der eingebrachten ionischen Flüssigkeiten zu verhindern sowie in der Polymermatrix Sollbruchstellen einzubauen, sollen diese kovalent eingebunden werden. Dies kann erreicht werden, indem die IIs wenigstens 2 Hydroxygruppen im Molekül besitzen, um als Kettenverlängerer im Polyurethan zu wirken. Auf dem kommerziellen Markt sind aber bis dato nur monofunktionelle Substanzen vorhanden, weshalb im Rahmen des Projektes eigene dihydroxyfunktionalisierte Triazolium- und Ammoniumsalze synthetisiert wurden. Da Triazole einen höheren Energieinhalt bereitstellen, lag der Fokus zunächst auf deren Synthese.

Hierfür wurde ausgehend vom 3,5-Dimethyl-4H-1,2,4-Triazol eine dreistufige Synthesestrategie entwickelt (Abbildung 3), in der zunächst mit Natriummethoxid durch Deprotonierung das Natriumsalz zu erhalten, um anschließend mit Chlorethanol die Alkylierung vorzunehmen. Das erhaltene monofunktionelle Salz diente als Edukt für weitere Synthese, in denen verschiedene Alkylalkohole für die Umsetzung zur difunktionalen Substanz genutzt wurden.

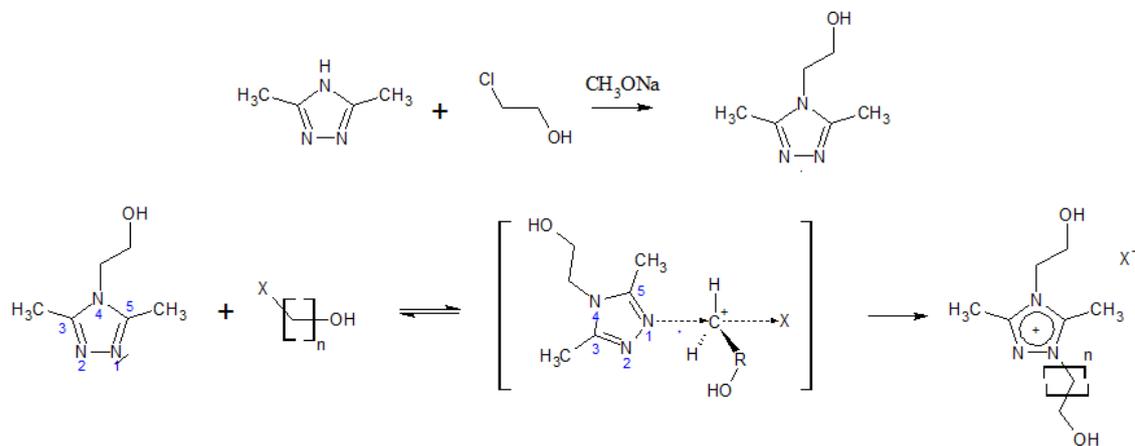


Abbildung 3: Synthesestrategie zur Darstellung von dihydroxyfunktionalisierten Triazoliumsalzen

Die hierfür verwendeten Chemikalien sind in der Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2: *Verwendete Chemikalien zur Darstellung von difunktionellen ionischen Flüssigkeiten*

Chemikalien	Hersteller
3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol	abcr
Natriummethoxid	Sigma Aldrich
Chlorethanol	Sigma Aldrich
Bromethanol	Sigma Aldrich
Methyliodid	Sigma Aldrich
Bromhexanol	abcr
Bromdecanol	abcr
Kaliumbromid	Sigma Aldrich
Ammoniumnitrat	abcr
Silbernitrat	abcr
Salpetersäure	Merck
Ethanol	abcr
Aceton	Merck
Ethylacetat	Merck
Acetonitril	abcr
Toluol	Merck
Ammoniaklösung (wässrig)	Merck
1-Ethoxy-3-Methylimidazolium Chlorid	lolitech
Hydroxyethylammoniumformiat	lolitech

Für die Identifikation und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen wurden spektroskopische Analysen, speziell Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie Kernspinresonanz-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR), aber auch Elementaranalyse sowie DSC und TGA genutzt.

### 3.3 Thermische Eigenschaften

Thermische Analysen wurden v.a. zur Bestimmung der Zersetzungseigenschaften der Klebstoffe, aber auch zur Messung der Glasübergangstemperatur der Polymere verwendet.

#### 3.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird der Massenverlust einer Probe bei einer isothermen zeitlichen Belastung oder bei einem Temperaturprofil erfasst. Im vorliegenden Projekt wurden Proben mit einer Masse von  $< 20 \text{ mg}$  im Temperaturbereich von  $20 - 600 \text{ °C}$  bei einer Heizrate von  $20 \text{ K/min}$  aufgeheizt und der Massenverlust detektiert. Dies erfolgte in der TGA Q5000 der Fa. TA Instruments unter Stickstoffatmosphäre. Standardgemäß wurde ein gelochter Platintiegel verwendet. Die 1. Ableitung des erhaltenen Graphs zeigt den Wendepunkt einzelner Verluststufen an, was die Indikation von mehreren aufeinander folgenden Zersetzungsstufen erleichtert.

#### 3.3.2 Differential Scanning Calorimetry

Ähnlich wie die TGA, wird bei der differential scanning calorimetry (DSC) die Probe einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Allerdings wird nicht der Massenverlust, sondern die Änderung des Wärmeflusses gegenüber einer Referenz gemessen. Dabei werden kalorische Effekte wie Schmelz- und Siedetemperatur, aber auch Phasenübergänge, Nachvernetzung oder Kristallisationen aufgeklärt.

Die Messungen wurden mit dem Gerät DSC Q2000 der Fa. TA Instruments im Temperaturbereich zwischen  $-150$  bis  $+110 \text{ °C}$  bei einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$  unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hier wurde ebenso ein gelochter Platintiegel verwendet, allerdings musste bei schäumenden Proben auf einen geschlossenen Tiegel zurückgegriffen werden.

#### 3.3.3 Vorversuche im Konvektionsofen und Haushaltsmikrowelle

Für erste Untersuchungen des Aufheizverhaltens von löslichen Klebstoffen, insbesondere des Zersetzungs- und Schäumungsverhaltens, wurden Proben in einer Aluminiumschale oder Keramiktiegel in einem Konvektionsofen oder einer Haushaltsmikrowelle untersucht.

Die Untersuchungen im Konvektionsofen wurden in einem Trockenschrank der Fa. Thermo Scientific Heraeus, Modell HERATHERM UGN AP 180L durchgeführt, welcher die Proben von Umgebungstemperatur bis  $+250 \text{ °C}$  temperieren kann.

Für eine erste Beurteilung der Mikrowelleneigenschaften wurde eine Haushaltsmikrowelle der Fa. Whirlpool, Modell JT379 verwendet. Hierbei wurde der Drehteller entfernt und empirisch mit einer Wasserschale die Raumkoordinate gesucht, an der die höchste Mikrowellenstrahlung herrscht. Diese Stelle wurde markiert, um eine zumindest geringe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Die Proben wurden bei einer Nennleistung von 1000 W bestrahlt, wobei entweder eine bestimmte Zeit oder die Expansion der Probe als Abbruchkriterium herangezogen wurde.

### 3.4 Bestimmung der Klebfestigkeiten

Elementare Voraussetzung für den Einsatz eines lösbaren Klebstoffes ist seine Fähigkeit während des Produktlebenszykluses, die Füge Teile sicher miteinander zu verbinden. Hierbei muss eine ausreichend hohe Klebfestigkeit gewährleistet sein, um die Sicherheit für Mensch und Material zu gewährleisten.

#### 3.4.1 Shore-Härte

Die Messung der Shore-Härte stellt ein einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung der Härte von Kunststoffen dar. Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Kegelstumpf durch eine Feder in den Prüfkörper eingedrückt wird. Für weiche Polymere wie Thermoplaste wird nach Shore-A gemessen und Shore D bei härteren Kunststoffen (Abbildung 4). Die Skala der Shore-Härte reicht von 0 bis 100, wobei eine Shore-Härte von 0 (2,5 mm Eindringtiefe) einem vollständigen Eindringen des Kegelstumpfes in den Prüfkörper entspricht [2].

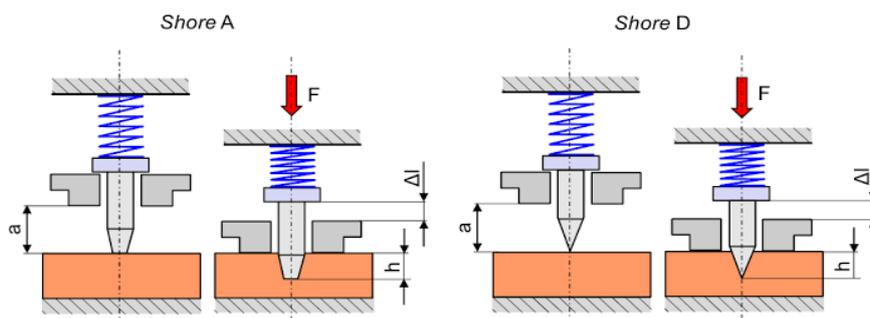


Abbildung 4: Härteprüfung nach Shore A und Shore D [3]

Da stark vernetzte Klebstoffe dem Kegelstumpf einen größeren Widerstand gegen das Eindringen entgegensetzen (hohe Shore-Härte), als nicht vernetzte, linear aufgebaute Klebstoffe (geringe Shore-Härte), kann eine Korrelation zwischen Shore-Härte und der Kohäsion im Klebstoff hergestellt werden.

Die Messung der Shore-Härte erfolgt mit einem Handhärteprüfer Modell HPE II der Firma Bareiss Prüfgerätebau GmbH.

Zur Ermittlung der Shore-Härte der Klebstoffe wird an 5 verschiedenen Stellen des Klebstoffes jeweils für ca. 3 s gemessen, bis ein Signalton ertönt und die Messung abgeschlossen ist. Aus den 5 gemessenen Einzelwerten wird ein Mittelwert gebildet, welcher in den Ergebnissen berücksichtigt wird.

Die Dicke der Proben beträgt für die Messung mindestens 6 mm, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Ab einem Shore-D-Wert von unter 10 wird die Klebstoffprobe mittels Messung der Shore-A Härte erneut geprüft [2].

### 3.4.2 Zugscherfestigkeit

In der Prüftechnik nimmt der Zugscherversuch eine dominierende Rolle ein, wenn es gilt, Klebstoffe hinsichtlich ihrer Klebfestigkeit zu untersuchen. Der größte Teil der klebtechnischen Publikationen beruht auf Ergebnissen aus dem Zugscherversuch, was einen Vergleich der Prüfungen untereinander erleichtert [2,4].

In Abbildung 5 sind die Probenmaße für die Verklebung und die Fügeile dargestellt. Die Probenbreite der Fügeile beträgt 25 mm mit einer Überlappungslänge von 12,5 mm. Die Fläche der Klebschicht beträgt somit 12,5 x 25 mm. Eine definierte Schichtdicke der Klebverbindung wird in der Norm DIN EN 1465 nicht beschrieben.

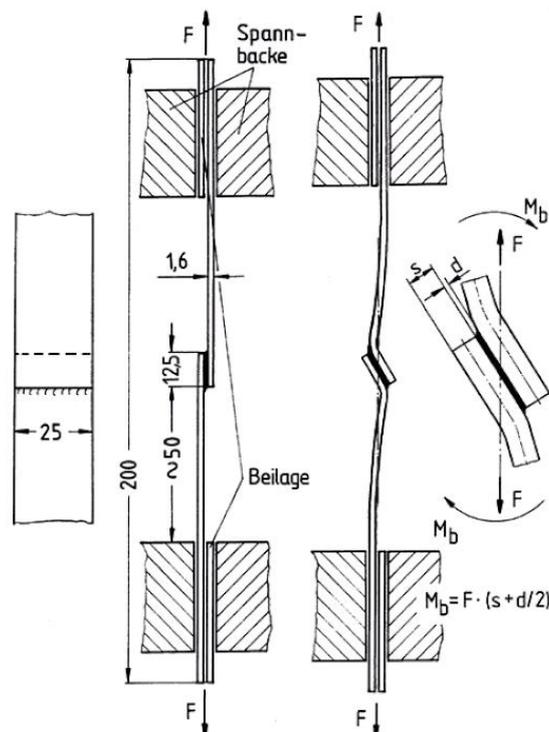


Abbildung 5: Probenanordnung, Probenverformung und Probenmaße beim Zugscherversuch, nach DIN EN 1465 [4]

Während des Versuchs wird die Probe gleichmäßig mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zum Bruch der Klebverbindung beansprucht. Um den Wert der Klebfestigkeit zu erhalten, wird die maximal auftretende Kraft durch die verklebte Fläche dividiert. Der dadurch ermittelte Wert stellt nach Definition der DIN EN 1465 die Klebfestigkeit dar. Da es noch weitere Prüfverfahren gibt, nach denen die ermittelten Werte nach Norm Klebfestigkeiten sind, wird zur Abgrenzung zu anderen Prüfmethoden der ermittelte Wert häufig als Zugscherfestigkeit bezeichnet [2,4].

Die Zugscherfestigkeit der Klebstoffe wird mit einer Universalprüfmaschine des Herstellers Zwick/Roell der Baureihe Z100 aufgenommen. Die Zugscherproben werden nach DIN EN 1465 hergestellt. Da in der Norm die Schichtdicke des Klebstoffes nicht geregelt ist, werden für die Versuche Proben mit Klebstoffschichtdicken von 70 bis 350  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Schichtdicke wird über Glaskugeln mit dem entsprechenden Durchmesser eingestellt, wobei pro verklebte Fläche, 6 - 7 Glaskugeln auf die Klebstoffschicht aufgebracht werden. Um sicher zu gehen, dass die Klebstoffe vollständig ausgehärtet sind, werden die verklebten Füge Teile 14 Tage gelagert bevor sie der Prüfung unterzogen werden [2].

Die Messungen wurden standardgemäß bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Die Probekörper wurden mit 3 N Vorspannung versehen und mit 5 mm/min geprüft, wobei die Kraft über eine 10 kN Messdose aufgenommen wurde.

### 3.4.3 Haftzugfestigkeit

Eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Verklebung eines Füge teils ist, dass die Haftfestigkeit zwischen Klebstoff und Substratoberfläche, für den jeweiligen Anwendungsbereich ausreichend groß ist. Die Haftfestigkeit ist als Kraft definiert, welche sich aus der mechanischen und der spezifischen Adhäsionskraft zwischen dem Klebstoff und der Substratoberfläche zusammensetzt [5].

Die Haftfestigkeit kann relativ einfach ohne großen apparativen Aufwand durch den sogenannten Stirnabzugsversuch (Abbildung 6) ermittelt werden.

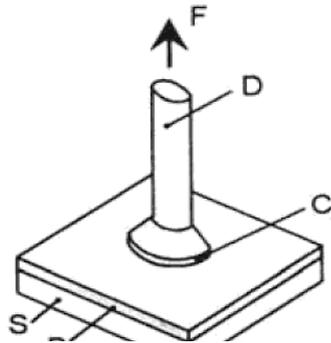


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Stirnabzugsversuchs

F: Zugkraft

D: Zugstift für Stirnabzugsversuch

C: Klebstoff zur Befestigung des Zugstiftes

B: Prüfschicht

S: Substrat

Dabei wird ein Zugstift auf das beschichtete Substrat senkrecht auf die Oberfläche geklebt. Der Zugstift wird anschließend mit einer zunehmenden Kraft von dem beschichteten Substrat abgezogen. Die ermittelte Haftfestigkeit ergibt sich aus folgender Beziehung [2,6]:

$$\sigma_H = \frac{F_H}{A}$$

$$\sigma_H = \text{Haftfestigkeit} \left[ \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right]$$

$F_H$  = Maximallast beim Bruch [N]

$A$  = Kontaktfläche des Zugstifts [ $\text{mm}^2$ ]

Für den Versuch muss vorausgesetzt werden, dass die Haftfestigkeit der Prüfschicht unterhalb der Zugfestigkeit des Klebstoffes liegt, welcher den Zugstift mit der Prüfschicht verbindet [2,5].

Zur Messung der Adhäsionskräfte wird der PosiTest® AT-Automatic der Firma DeFelsko verwendet. Das Messprinzip des Gerätes wird in Abbildung 7 dargestellt.

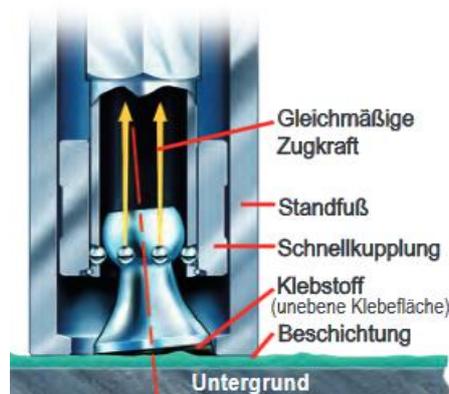


Abbildung 7: Messprinzip PosiTest® [67]

In den Versuchen wird der Klebstoff auf verschiedenen Untergründen wie EPS, Holz, Beton oder Kalksandstein aufgetragen. Die Prüfschichtdicke von 2 mm wird über Teflonstreifen eingestellt [2].

Nach Auftragen des Klebstoffes beträgt die Aushärtezeit 2 Wochen, bevor mit einem 2K-Epoxidharzklebestoff, pro zu messender Schichtdicke, 4 Dollys auf den zu untersuchenden Klebstoff geklebt werden. Nachdem der 2K-Epoxidharzklebstoff ausgehärtet ist, wird der Dolly mittels einer händischen Lochsäge oder einem Schneidewerkzeug vorsichtig von dem umgebenden Substrat getrennt, um Randeffekte zu eliminieren [2].

Während der Messung wird die Zugkraft gleichmäßig um 0,25 MPa/s erhöht, bis ein adhäsives oder kohäsives Versagen der Prüfschicht bzw. des Untergrunds eintritt.

In Abbildung 8 ist die Prüfung der Zughaftfestigkeit eines modifizierten Klebstoffes auf EPS mit dem PosiTest® dargestellt.



Abbildung 8: Prüfung der Zughaftfestigkeit eines modifizierten Klebstoffes auf EPS

Für die Messungen wurden neben EPS auch Beton, OSB sowie Kalksandstein als Untergrund gewählt. Die Klebschichtdicke betrug 2 mm, wobei für die Prüfung ein Dolly mit 20 mm Durchmesser bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,25 MPa/s genutzt wurde. Zum Verkleben des Dolly's wurde der UHU® plus endfest

#### 3.4.4 Feuchteregulierte Lagerung

Die feuchteregulierte Lagerung wurde im Projekt in zwei Teilaspekten verwendet: Zum einen sind Polymere und ionische Flüssigkeiten dafür bekannt Wasser aufzunehmen, was u.U. negative Effekte auf die eigenen Stoffeigenschaften wie Aggregatzustand haben kann, aber auch nach Verarbeitung im Klebstoff das eingelagert Wasser Klebfestigkeiten und Mikrowellenabsorption beeinflusst.

Zum anderen wurden Proben zur Beurteilung von Witterungseinflüssen bei erhöhter Feuchtigkeit gelagert, um die Alterungsbeständigkeit zu beurteilen.

Für beide Varianten wurden die Proben in einem Exsikkatorschrank gelagert, welcher durch eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung bei einer Temperatur von 23 °C konstant bei 70 %rF gehalten werden kann.

Die Wasseraufnahme einer Probe ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\text{Wasseraufnahme [\%]} = \left( \frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \cdot 100 \%$$

$m_0$  = Masse der Probe vor der Lagerung [g]

$m_t$  = Masse der Probe nach der Lagerung [g]

### 3.5 Bestimmung der Mikrowelleneigenschaften

Neben den thermischen und klebtechnischen Eigenschaften des lösbaren Klebstoffes sind die Mikrowelleneigenschaften elementarer Bestandteil des Eigenschaftsprofils. Neben den eigentlichen dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes oder Gemischen wurden ebenso die Aufheizung im Mikrowellenfeld sowie in einem gekoppelten Mikrowellen-Zugscherversuch untersucht.

Abschließend wurde ein Demonstrator im Mikrowellen-Array bestrahlt, in der eine komplette EPS-Platte mit den Maßen 0,5 x 1,0 m untersucht werden konnte.

#### 3.5.1 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes oder Gemischen beschreiben das Verhalten von Werkstoffen in elektromagnetischen Feldern. Hierbei treten die Moleküle in Wechselwirkung mit dem Feld, wobei Atome oder Moleküle in Rotation und/ oder Schwingung gebracht werden, was Polarisierungseffekte hervorruft.

Ausgedrückt wird dies in der Permittivität  $\epsilon$ , welche die Summe aus der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  und die Permittivitätszahl eines Stoffes  $\epsilon_r$  besteht. Die stoffspezifische Permittivitätszahl wird durch die komplexe Zahl

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i \cdot \epsilon_r''$$

ausgedrückt [8]. Der Realteil  $\epsilon_r'$  wird als dielektrischer Speicher,  $\epsilon_r''$  als dielektrischer Verlust bezeichnet. Letzterer ist ein Maß für den Wärmeverlust da Wechselfelder isolierte Materialien schnell umpolarisieren, wodurch die Feldenergie in Wärme umgewandelt wird [8].

Die Ermittlung der dielektrischen Eigenschaften erfolgte hauptsächlich durch das Resonanzverfahren. Hierbei wird in einem engen Frequenzbereich von ca. 2,45 GHz eine stehende elektromagnetische Welle erzeugt, welche durch einen hohlen Resonanzkörper läuft. Die durchgeführte Nullmessung gibt die Resonanzfrequenz  $f_0$  sowie die Güte  $Q_0$  (Abbildung 9). Wird in den Resonatorraum eine Probe mit bekanntem Volumen  $V_s$  gegeben, wird das elektromagnetische Feld verstimmt und es kommt zu einer Verschiebung der Frequenz  $f_L$  sowie der Güte  $Q_L$ .

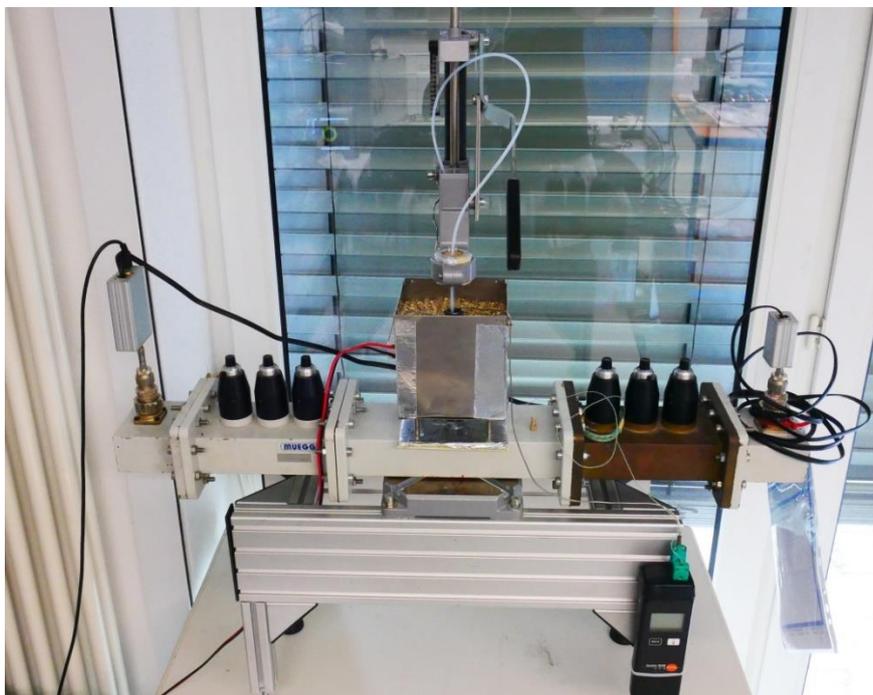


Abbildung 9: Aufbau zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften nach dem Resonanzverfahren

Die Berechnung der dielektrischen Kenngrößen ergibt sich nach:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{V_c}{2V_s} \cdot \frac{f_0 - f_L}{f_L}$$

$$\varepsilon'' = \frac{V_c}{4V_s} \left( \frac{1}{Q_L} - \frac{1}{Q_0} \right)$$

$f_0$  = Resonanzfrequenz ohne Probe [Hz]

$f_L$  = Resonanzfrequenz mit Probe [Hz]

$V_c$  = Resonatorvolumen [ $\text{mm}^3$ ]

$V_s = \text{Volumen der Probe [mm}^3\text{]}$

$Q_0 = \text{Güte des Resonators ohne Probe}$

$Q_L = \text{Güte des Resonators mit Probe}$

Für die Messung wurden die aushärtenden Klebstoffe und Pulver in einen PTFE-Schlauch mit 2 mm Innendurchmesser gegeben, wobei unbedingt auf Blasenfreiheit zu achten ist. Die Messungen im Resonanzverfahren können durch einen aufgesetzten Widerstandsofen auch temperaturabhängig bis +450 °C durchgeführt werden.

Flüssige Proben wurden mittels einer offenen Koaxialleitung vermessen. Diese ermöglicht die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften im Frequenzbereich von 500-6000 MHz, wobei eine Corbino-Sonde in das zu messende Medium eingetaucht bzw. aufgesetzt wurde. Die Kalibrierung erfolgt über 3 Punkte: Zunächst eine Nullprobe an Luft, Messung auf einem Kupferblech zur Ermittlung der Impedanz und schließlich mit Wasser.

### 3.5.2 Bestimmung der Aufheizrate

Realitätsnahe Klebstoffproben wurden im am Fraunhofer ICT entwickelten Mikrowellen-Portal auf deren Aufheizrate bestimmt. Dabei wurde die Probe mit einem Rundstrahler bei 2,45 GHz und 1000 W Nennleistung bestrahlt, wobei die Oberflächentemperatur von einer IR-Kamera aufgenommen wurde. Der Messaufbau ist in Abbildung 10 gezeigt. Der Abstand zwischen Strahler und Probe betrug 21 cm, wobei die Bestrahlung beim Erreichen von 160 °C abgebrochen wurde.

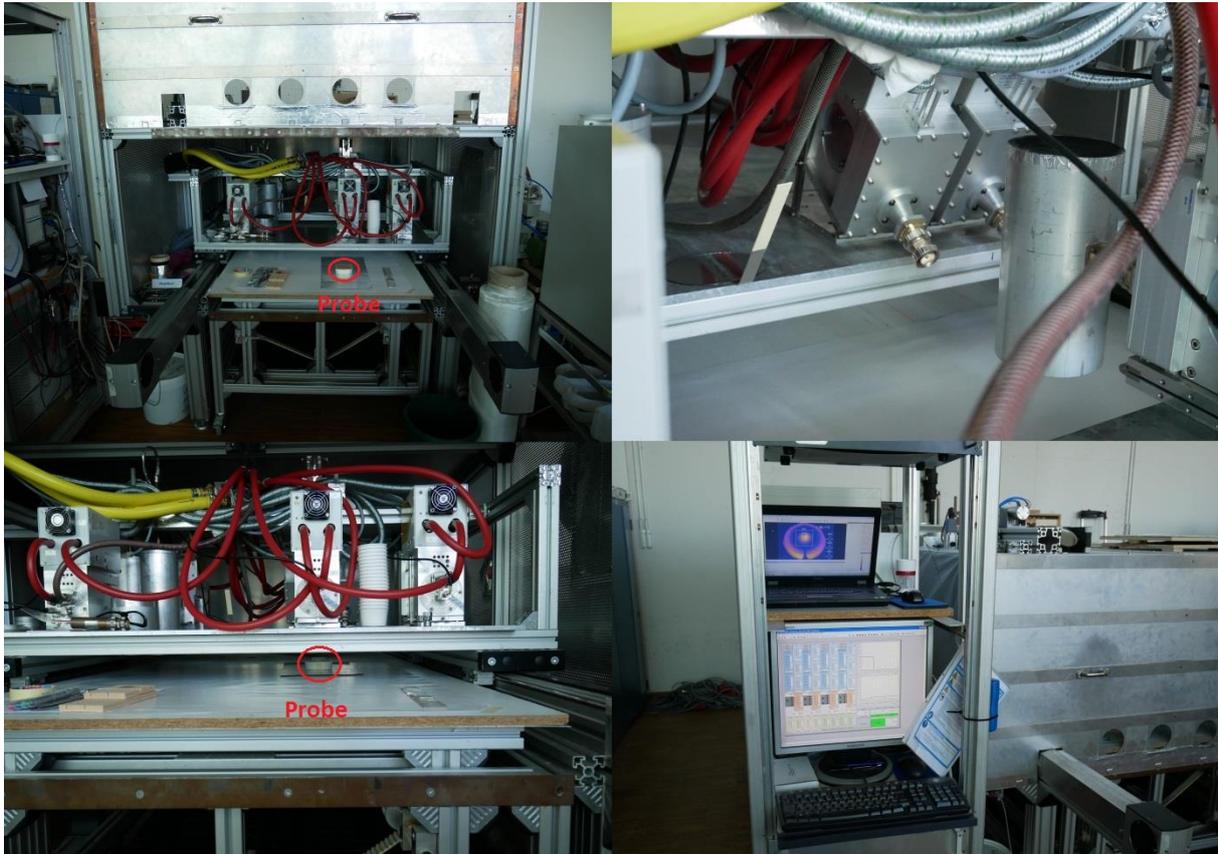


Abbildung 10: Messaufbau Mikrowellenportal zur Bestimmung der Aufheizrate

Durch Auswertung der Kamera-Video wurde die Aufheizrate der Proben in  $K/min$  bestimmt.

### 3.5.3 Mikrowellen-Zugversuch

Der Mikrowellenzugversuch stellt eine Kombination aus standardmäßigem Zugscherversuch bei gleichzeitiger Mikrowellenbestrahlung dar.

Hierfür wurde am Fraunhofer ICT ein MW-Hohlleiter inkl. Strahlschutzgehäuse konstruiert, der an die Prüfmaschine gekoppelt werden kann. Als Probengeometrie wurde die dünne Zugscherprobe gewählt, wobei mittels eines Schnabelstrahlers die eingehende Mikrowellenenergie ausschließlich in die Klebnaht eingekoppelt wird (Abbildung 11).



Abbildung 11: Aufbau Mikrowellenzugversuch

Während des Versuchs wurden die Proben mit einer statischen Last von 30 bzw. 100 N belastet, während die elektromagnetische Energie bei 2,45 GHz und 500 bzw. 1000 W Nennleistung eingebracht wurde. Über den Traversenweg wurde die Dehnung der Probe aufgenommen, wobei ein exponentieller Anstieg als Indikator für das Versagen der Probe diente. Eine längere Exposition der Probe bei erhöhter Gasfreisetzung ist aus sicherheitstechnischen Gründen nicht gewünscht, da es sonst zur Zündung eines Plasmas kommt.

Als Probenmaterial wurden die temperaturbeständigeren Polyamid 6 (PA 6) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) dem Polystyrol vorgezogen. Die Klebschichtdicke wurde wie beim Zugversuch auf 250  $\mu\text{m}$  eingestellt.

#### 3.5.4 Mikrowellen-Array

Großflächig verklebte Proben mit Maßen von 0,5 x 1,0 m wurden im MAC-RTM, einem Eigenbau des Fraunhofer ICT, durchgeführt. Dieses MW-Array verfügt über 16 Hornstrahler, welche von 8 Magnetrons mit einer Gesamtleistung von 16 kW versorgt werden. Die Probe kann in einem Rahmen befestigt werden, welche durch ein Seilzugsystem keine Ortsänderungen ermöglicht, um eine homogene Bestrahlung zu gewährleisten. Der Aufbau des MW-Arrays mit einer EPS-EPS-Klebung ist in Abbildung 12 aufgezeigt.



Abbildung 12: MW-Array mit verklebten EPS-Platten

Bei den EPS-Platten wurde in die obere Platte einige Löcher geschnitten, um mittels IR-Kamera den Temperaturverlauf in der Klebnaht zu verfolgen. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn eine Klebstofftemperatur von 80 °C erreicht wurde.

In einem weiteren Versuch, in dem eine EPS-Platte auf OSB verklebt und mit Armierung versehen wurde, wurde auf die Löcher verzichtet und durch ein Schaugitter die Expansion betrachtet, wobei die Bestrahlung manuell sensorisch abgebrochen wurde.

### 3.6 Öko- und Energiebetrachtung

Mit Hilfe einer Ökobilanz nach DIN EN ISO 14040 2009 und DIN EN ISO 14044 2006, auch als Life Cycle Assessment (LCA) bezeichnet, soll ein Dämmsystem, welches mittels eines eigens entwickelten mikrowellenaktiven Klebstoffes an einer Gebäudehülle angebracht wird, von der Herstellung, über den Transport bis hin zur Entsorgung hinsichtlich der potentiellen Umweltwirkungen bewertet werden. Ziel ist zum einen, Handlungsempfehlungen zur Verbesserung der ökologischen Produkteigenschaften des mikrowellenaktiven Klebstoffes abzuleiten und diese in den Produktentwicklungsprozess einfließen zu lassen. Zum anderen soll

ein geeigneter Vergleich mit dem bisherigen Stand der Technik sichergestellt werden. Hierbei handelt es sich um ein Dämmsystem, welches mit einem mineralischen oder einem organischen Klebstoff fixiert wird.

### 2.6.1 Untersuchungsrahmen LCA

Für die Beurteilung wurde das gesamte System WDVS von der Herstellung bis zum End-of-Life, wie in Abbildung 13 abgebildet, betrachtet.

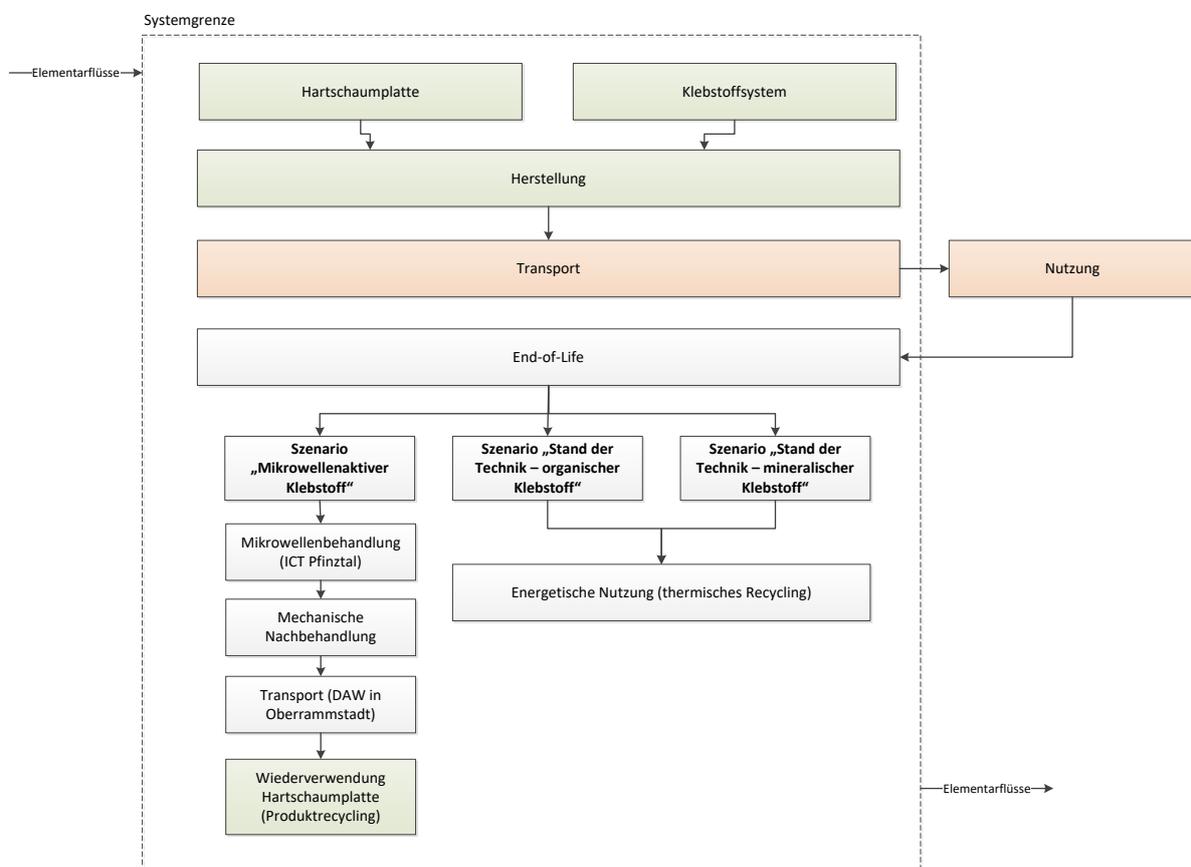


Abbildung 13: Produktsystem inkl. Systemgrenzen der LCA

Für die LCA wurden einige Grundvoraussetzungen getroffen:

Die funktionelle Einheit wurde wie folgt gewählt: „1m<sup>3</sup> zusätzliche (aufgedoppelte) thermische Dämmung einer Gebäudehülle mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,035 W/mK und einer Dichte von 16,6kg/m<sup>3</sup> nach [EPD-IVH-20140137-IBB2-DE] über eine Lebensdauer von 50a.“

Es wird keine Allokation angewendet, da alle Belastungen direkt dem jeweiligen Dämmsystem zugerechnet werden. Gutschriften für Produkte, wie Nutzenergie und Sekundärrohstoffe werden über die Methode der Systemerweiterung realisiert.

Für die Quantifizierung der potentiellen Umweltwirkungen wurde in Tabelle 3 eine Auswahl an Wirkungskategorien in Anlehnung an die Umweltproduktdeklarationen für Bauprodukte nach DIN EN 15804 getroffen.

*Tabelle 3: Auswahl der betrachteten Wirkungskategorien*

Wirkungsindikator	Einheit	Methodik
Treibhauspotential (GWP 100)	kg CO <sub>2</sub> -eq.	CML2001 – Jan. 2016, Global Warming Potential
Versauerungspotential (AP)	kg SO <sub>2</sub> -eq.	CML2001 – Jan. 2016, Acidification Potential
Eutrophierungspotential (EP)	kg Phosphate- eq.	CML2001 – Jan. 2016, Eutrophication Potential
Ozonbildungspotential (POPC)	kg Ethene-eq.	CML2001 – Jan. 2016, Photochem. Ozone Creation Potential
Fossiles Ressourcenabbaupotential (ADP fossil)	MJ	CML2001 – Jan. 2016, Abiotic Depletion

Die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung werden in vollaggregierter Form (Berechnung eines ökologischen Single-Score Indikators je Szenario) ausgewertet. Hierzu werden die seitens der Europäischen Kommission [EU-PEFCR 2018] definierten Methoden zur Normierung und Gewichtung genutzt.

## 2.6.2 Sachbilanz der LCA

Gemäß dem eingangs definierten Untersuchungsrahmen werden nachfolgend relevante Einzelheiten zur Datensammlung entlang des gesamten Produktlebenszyklus – von der Wiege bis zur Bahre - angeführt.

### 2.6.2.1 Herstellung

**Hartschaumplatte.** Die Sekundärdaten für die Herstellung der Hartschaumplatte wurden aus der Umweltproduktdeklaration EPD-IVH-20140137-IBB2-DE für A1 – Rohstoffversorgung bis A3 – Herstellung bezogen und mittels Rucksackmethode im Gesamtmodell hinterlegt. Je Kubikmeter Fläche werden ca. 33 Dämmplatten benötigt.

**Mikrowellenaktiver Klebstoff.** Die Primärdaten für den mikrowellenaktiven Klebstoff wurden seitens Fraunhofer ICT erhoben. Die Umweltwirkungen für die Bereitstellung der jeweiligen

Grundsubstanzen wurde durch Sekundärdatensätze aus den LCA-Datenbanken Gabi und ecoinvent 3.5 abgebildet. Je Kubikmeter Fläche werden ca. 27 kg Klebstoff benötigt.

**Organischer Klebstoff.** Für einen geeigneten Vergleich würde sich das Klebstoffsystem „Sto-Turbofix“ eignen. Entsprechende Daten liegen derzeit jedoch nicht vor. Dementsprechend wird im Zuge dieser vereinfachten Auswertung die Annahme getroffen, dass die potentiellen Umweltwirkungen für die Herstellung denen des mikrowellenaktiven Klebstoffsystems entsprechen.

**Mineralischer Klebstoff.** Die Sekundärdaten für die Herstellung des mineralischen Klebstoffsystems (Sto-Baukleber) wurden es der Umweltproduktdeklaration EPD-STO-2008111-D für A1 – Rohstoffversorgung bis A3 – Herstellung bezogen und ebenfalls mittels Rucksackmethode im Gesamtmodell hinterlegt. Je Kubikmeter Fläche werden ca. 71 kg Klebstoff benötigt.

#### *2.6.2.2 Transport und Nutzung*

Das LKW-Transportszenario wird über eine Distanz von 100 km für alle zu betrachtenden Dämmsysteme mittels Sekundärdatensatz aus der LCA-Datenbank Gabi abgebildet. Mögliche ökologische Vorteile der Dämmwirkung im Zuge der Nutzungsphase für sämtliche zu betrachtende Systeme im Rahmen dieser vereinfachten Studie bleiben unberücksichtigt.

#### *2.6.2.3 Entsorgung*

Für das Recycling ist das jeweilige Dämmsystem zunächst von der Gebäudehülle zu entfernen.

**Szenario „Mikrowellenaktiver Klebstoff“.** Für das seitens Fraunhofer ICT entwickelte Szenario wurden Primärdaten für den energetischen Aufwand mittels Mikrowellenbehandlung und mechanischer Nachbearbeitung erhoben. Den Aufwänden für das Recycling stehen ökologische Gutschriften für das erneute Inverkehrbringen der Hartschaumplatten gegenüber. Im Zuge der vereinfachten ökobilanziellen Bewertung wird eine theoretische Wiederverwendungsquote von 80 % angenommen, was ca. 26 Platten entspricht.

**Szenario „Stand der Technik“.** Im Zuge des Produktlebensendes wird für das Dämmsystem, welches mittels organischem- und mineralischem Klebstoff an der Gebäudehülle fixiert wird, eine Entsorgung mittels energetischer Verwertung berücksichtigt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Entwicklung eines lösbaren Klebstoffes

Ein lösbarer Klebstoff zum Entkleben von expandiertem Polystyrol (EPS)-Platten soll über eine Zersetzung der Klebstoffmatrix erreicht werden. Dafür sind Additive notwendig, die im Klebstoff vorliegen und bei Aktivierung zur Zersetzung gebracht werden, was die Klebstoffmatrix schädigt und die Klebkraft verloren geht. Als Aktivierungsmedium soll eine Mikrowellenquelle genutzt werden, da Kunststoffe Mikrowellenstrahlung nur sehr wenig absorbieren. Dem Klebstoff hingegen werden mikrowellenaktive Substanzen hinzugefügt, die sich deutlich schneller erhitzen lassen als das Substrat selbst und so die eingetragene Energie nur in der Klebenaht wirken kann.

Die Arbeiten an einem lösbaren Klebstoff umfassen den Einsatz folgender Stoffgruppen und Funktionen:

- Polyole und Isocyanate → Polyurethanmatrix
- Ionische Flüssigkeiten → Mikrowellenabsorption + Energieträger
- Treibmittel → Aufblähung des Klebstoffes
- Mikrowellenabsorber → Erhöhung Energieeintrag

Begonnen wurden die Arbeiten zur Entwicklung eines mikrowellenaktivierbaren Klebstoffes mit der Auswahl einer geeigneten Polymermatrix für die Verklebung von Platten aus expandiertem Polystyrol (EPS). Da kommerzielle Systeme häufig unbekannte Additive in unbekanntem Mengen enthalten, welche für die Entklebereaktion störend wirken können, muss selbst eine Klebstoffmatrix aufgebaut werden, um Störreaktionen auszuschließen und Eigenschaften der Polymermatrix einzustellen. Hierfür wurden verschiedene Polyole sowie Isocyanate von der Covestro AG speziell für Klebstoffformulierungen beschafft, welche in Tabelle 4 aufgelistet sind.

Tabelle 4: Verwendete kommerzielle Polyole und Isocyanate

Produktname	Funktionalität	chemische Basis	Äquivalentgewicht [-OH] [-NCO] [g]
<b>Polyole</b>			
Acclaim® Polyol 4200	2	lineares Polyetherpolyol	2000
Desmophen® C 2200	2	lineares Polycarbonatdiol	1000
Desmophen® 2061 BD	2	lineares Polyetherpolyol	1000
Desmophen® 1380 BT	3	Polyetherpolyol	146
Desmophen® 4050 E	4	Polyetherpolyol mit tertiärem Amin	91
<b>Isocyanate</b>			
Desmodur® E 22	2	MDI-Prepolymer	472 - 506
Desmodur® E XP 2762	2	MDI-Prepolymer	265
Desmodur® N 3300	3	HDI-Prepolymer	193

Hieraus wurde eine Matrix erstellt, woraus verschiedene duroplastische und thermoplastische Klebstoffe hergestellt werden konnte.

Diese dienten als Grundlage für die weitere Formulierungsarbeit, bei der die Additive eingemischt wurden.

#### 4.1.1 Eigenschaften PU-Klebstoff

Im Folgenden werden die Stoffeigenschaften der Polyurethan-Matrices betrachtet, um eine Basis für einen lösbaren Klebstoff zu eruiieren.

##### 4.1.1.1 Thermische Eigenschaften PU-Klebstoffe

Die in Tabelle 4 aufgezeigten Rohstoffe wurden leicht überstöchiometrisch miteinander vermischt, deren Ergebnisse in der Tabelle 5 aufgezeigt ist.

Tabelle 5: Screening PU-Klebstoffe ohne Additive

	<b>Desmodur® E 22</b>	<b>Desmodur® E XP 2762</b>	<b>Desmodur® N 3300</b>
<b>Desmophen® 2061 BD</b>	<b>Probenname:</b> DÄDE 1 <b>Aushärteverhalten:</b> nicht ausgehärtet	<b>Probenname:</b> DÄDE 6 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-A: 11,9 TGA [°C]: 378 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 11 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-A: 34,4 TGA [°C]: *
<b>Desmophen® 1380 BT</b>	<b>Probenname:</b> DÄDE 2 <b>Aushärteverhalten:</b> geringe Topfzeit, leichte Blasenbildung <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 15,7 TGA [°C]: 311 °C; 372 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 7 <b>Aushärteverhalten:</b> geringe Topfzeit, leichte Blasenbildung <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 51,7 TGA [°C]: 322 °C; 370 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 12 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 45,5 TGA [°C]: 345 °C; 476 °C
<b>Acclaim® Polyol 4200</b>	<b>Probenname:</b> DÄDE 3 <b>Aushärteverhalten:</b> nicht ausgehärtet	<b>Probenname:</b> DÄDE 8 <b>Aushärteverhalten:</b> nicht ausgehärtet	<b>Probenname:</b> DÄDE 13 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-A: 28,4 TGA [°C]: *
<b>Desmophen® C 2200</b>	<b>Probenname:</b> DÄDE 4 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 6,1 /-A: 30,6 TGA [°C]: 338 °C; 399 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 9 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 7,5 /-A: 32,3 TGA [°C]: 323 °C; 404 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 14 <b>Aushärteverhalten:</b> lange Topfzeit, keine Bläschen <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 18,9 /-A: 64,0 TGA [°C]: *
<b>Desmophen® 4050 E</b>	<b>Probenname:</b> DÄDE 5 <b>Aushärteverhalten:</b> beim Mischen ausgehärtet <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 33,4 TGA [°C]: 296 °C; 402 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 10 <b>Aushärteverhalten:</b> beim Mischen ausgehärtet <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 55,8 TGA [°C]: 303 °C; 375 °C	<b>Probenname:</b> DÄDE 15 <b>Aushärteverhalten:</b> mittlere Topfzeit, leichte Blasenbildung <b>Ergebnisse:</b> Shore-D: 66,8 TGA [°C]: 316 °C; 474 °C

(\*) Messung aufgrund von Wartung temporär nicht möglich, später nicht weiterverfolgt

Besonders die Zersetzungstemperatur spielt für eine spätere Applikation eine wichtige Rolle, da das EPS nicht geschädigt werden darf. Die Abbildung 14 zeigt die Zersetzungstemperaturen via TGA grafisch, wobei kein Zusammenhang zwischen verwendeten Polyol und erhaltener Kunststoff-Art (duroplastisch/ thermoplastisch) erkennbar ist.

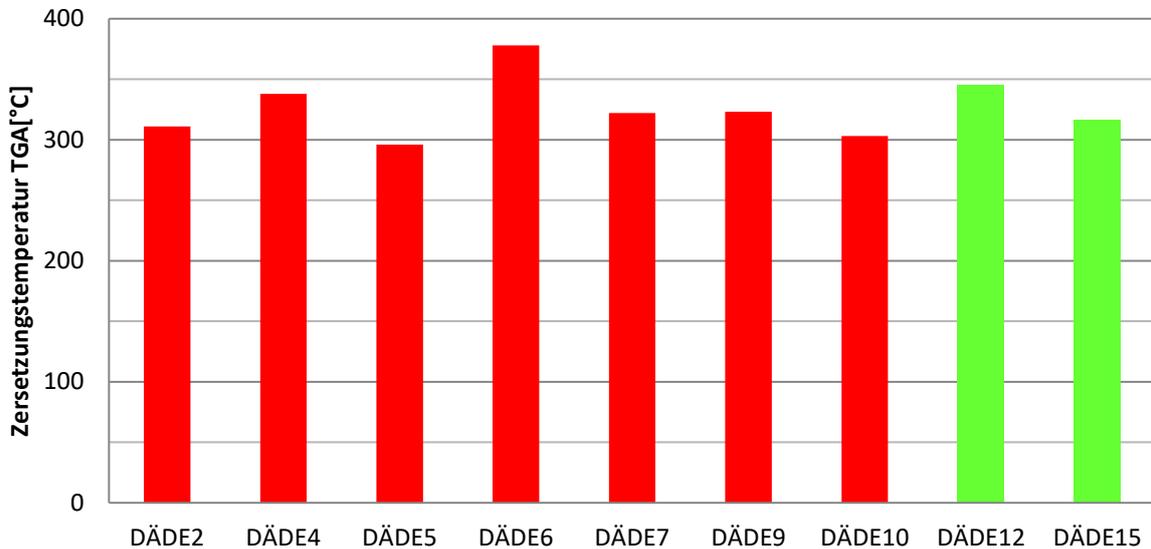


Abbildung 14: Vergleich der Zersetzungstemperatur (Beginn) von 2K-PU-Klebstoffen auf Basis aromatischer MDI (rot) und aliphatischer HDI (grün) Isocyanate

Die auf MDI-basierenden Klebstoffe (rot) weisen keinen signifikanten Unterschied bezüglich ihres Zersetzungsbeginns im Vergleich zu den HDI-basierenden Klebstoffe (grün) auf.

Der Zersetzungsbeginn bezieht sich auf die erste Massenverluststufe, welche in der TGA eines Klebstoffes gemessen wird. Am Beispiel der TGA des Klebstoffes DÄDE 15 (Abbildung 15) wird der Unterschied zwischen Zersetzungsbeginn und der maximalen Zersetzungstemperatur näher erläutert [2].

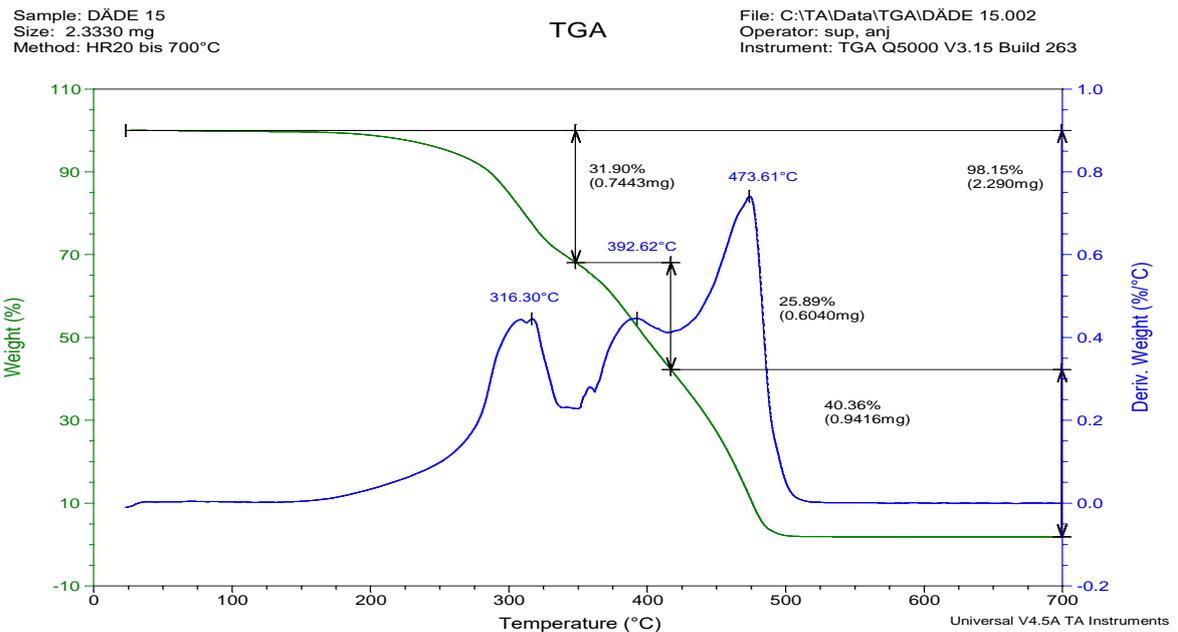


Abbildung 15: TGA von DÄDE15 mit Heizrate von 20 K/min

Die erste Massenverluststufe kann bei 316 °C gemessen werden. Dieser Wert stellt den Zersetzungsbeginn dar. Die letzte Massenverluststufe ist bei einer Temperatur von 473 °C zu verzeichnen. Oberhalb dieser Temperatur wird die Probe vollständig zersetzt (maximale Zersetzungstemperatur). Die maximale Zersetzungstemperatur der Klebstoffe wird in dargestellt.

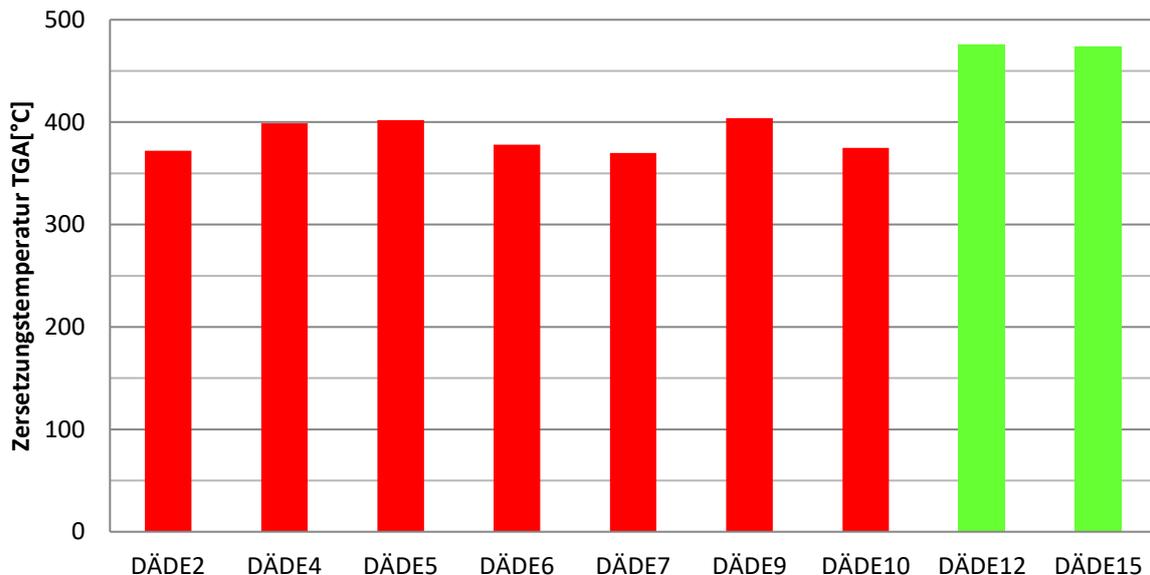


Abbildung 16: Vergleich der maximalen Zersetzungstemperatur (vollständige Zersetzung) von 2K-PU-Klebstoffen auf Basis aromatischer MDI (rot) und aliphatischer HDI (grün) Isocyanate

Ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Zersetzungstemperatur kann bei der Betrachtung der maximalen Zersetzungstemperatur beobachtet werden. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, zersetzen sich die aromatischen, MDI-basierenden 2K-PU-Klebstoffe bei einer Temperatur von 404 °C vollständig. Bei den aliphatischen, HDI-basierenden Klebstoffen liegt die maximale Zersetzungstemperatur bei ca. 475 °C.

Aus den Versuchen wird ersichtlich, dass es erst ab einer Temperatur von 300 °C möglich ist, die 2K-PU-Klebstoffe zu zersetzen. Damit scheidet das bisherige Vorgehen für den WDVS-Klebstoff, pyrotechnische Klebstoffe mittels Mikrowellen bis zu ihrer Zersetzungstemperatur zu erhitzen aus, da das EPS bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur des Klebstoffes geschädigt wird.

#### 4.1.1.2 Shore-Härte von PU-Klebstoffen

Durch die freie Einstellbarkeit der Netzwerkichte der Polyurethan-Matrix können verschiedene Eigenschaften generiert werden, die im lösbaren Klebstoff verschiedene Funktionen erfüllen. So können nicht- oder schwachvernetzte Thermoplaste leicht aufgeschäumt werden, wogegen harte Duromere v.a. hohe Klebfestigkeiten versprechen. Die Shore-Härten der in Tabelle 5 aufgezeigten

Klebstoffe wurden je nach Vernetzungsgrad nach Shore-A oder Shore-D bestimmt, welche in Abbildung 17 abgebildet sind.

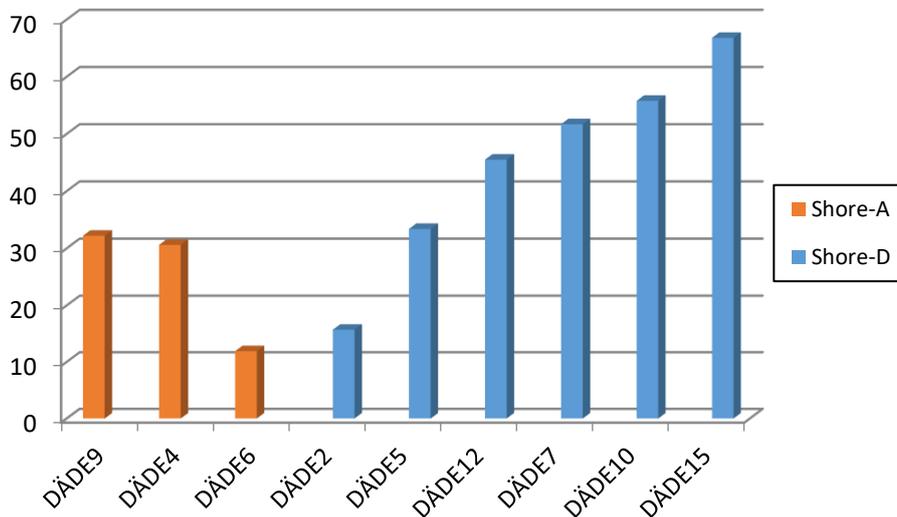


Abbildung 17: Shore-Härten von 2K-PU-Klebstoffen

Eine deutliche Korrelation der Shore-Härte ist am Beispiel der Messung der Duromere, in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades und der Kettenlänge der Polymere zu erkennen (Abbildung 18).

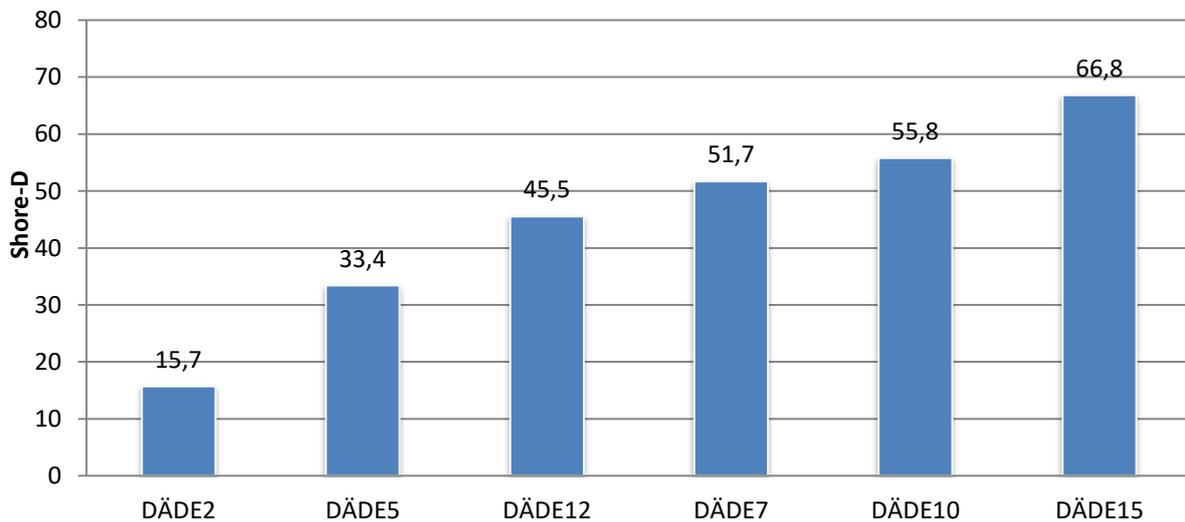


Abbildung 18: Shore-D von duroplastischen 2K-PU-Klebstoffen

So führt die Kombination des tetrafunktionellen Polyols Desmophen® 4050E mit den beiden difunktionellen MDI-Isocyanaten Desmodur® E 22 (Shore-D: 33,4) und Desmodur® E XP 2762 (Shore-D: 55,8) zu erkennbaren Unterschieden in der Shore-Härte. Begründet werden kann dieses Verhalten dadurch, dass die Kettenlänge von Desmodur® E 22 mit einem EQ-Gewicht von 489 g fast doppelt so lang, wie bei Desmodur® E XP 2762 mit einem EQ-Gewicht von 265 g ist.

Aufgrund der längeren Ketten zwischen den Vernetzungsstellen ist die Polymermatrix flexibler und gibt dem Eindringen des Kegelstumpfes weniger Widerstand entgegen. Wird das Polyol Desmophen® 4050E mit einem trifunktionellen Isocyanat Desmodur® N 3300 vernetzt, so steigt der Wert von Shore-D, aufgrund der noch stärkeren Vernetzung, bis auf 66,8 Shore-D an.

#### 4.1.1.3 Wasseraufnahme von 2K-PU-Klebstoffen

Klebstoffnähte sind häufig äußeren Umwelteinflüssen ausgesetzt, welche die Eigenschaften der Klebstoffe beeinflussen können. Ein wichtiger Faktor stellt dabei die Wasseraufnahme der Klebstoffe durch Wechselwirkung mit der Umgebungsluft dar. Zur Untersuchung der Wasseraufnahme werden jeweils drei thermoplastische und drei duroplastische Klebstoffe nach dem Aushärten jeweils für bis zu 840 h in einem Exsikkatorschrank mit einer relativen Luftfeuchte von 70 % bei Raumtemperatur gelagert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 19 dargestellt. Die duroplastischen Klebstoffe sind dabei in Blautönen und die thermoplastischen Klebstoffe in Ockertönen abgebildet.

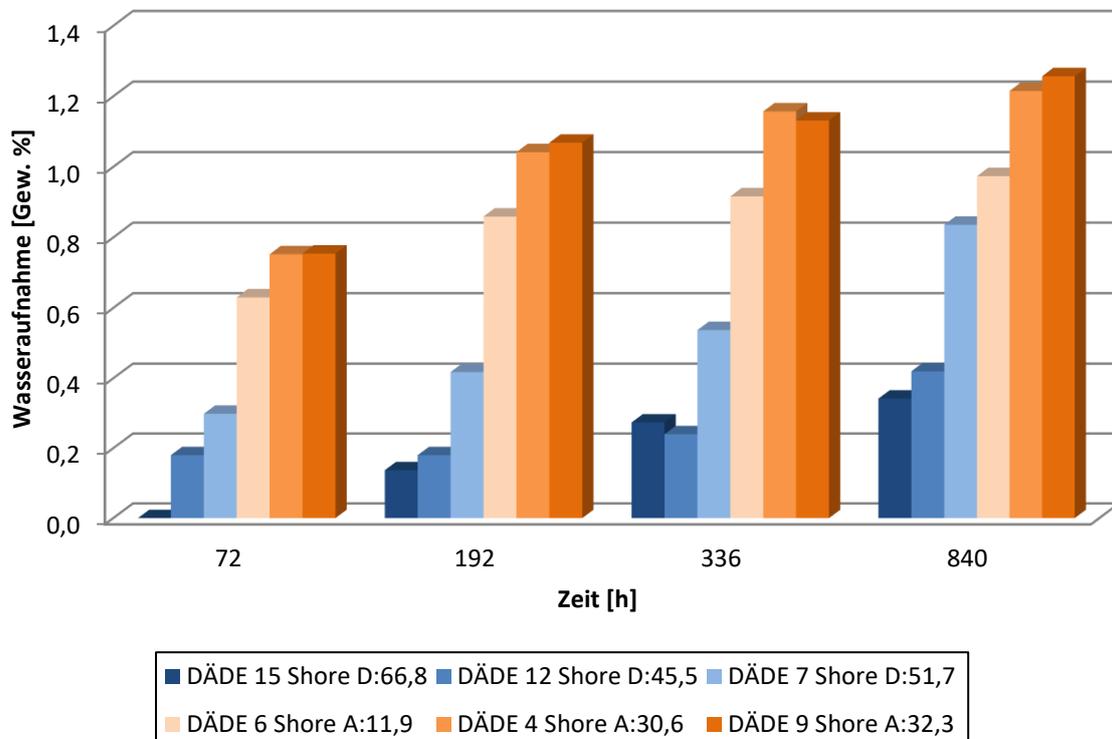


Abbildung 19: Wasseraufnahme von 2K-PU-Klebstoffen bei 70 % rF

Die Messungen ergeben, dass thermoplastische 2K-PU-Klebstoffe bis zu drei Mal mehr Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen, als es bei duroplastischen Klebstoffen der Fall ist. Dies kann man auf die erhöhte Kettenbeweglichkeit der Polymermatrix zurückführen.

Eine Korrelation zwischen Wasseraufnahme und Shore-Härte kann unter den einzelnen Polymerklassen nicht festgestellt werden. So weist DÄDE 9 mit einer Shore A-Härte von 32,3 eine Wasseraufnahme von 1,25 wt% nach 840 h auf, während diese bei DÄDE 6 (Shore A: 11,9) nur 0,97 wt% beträgt. Aufgrund der geringeren Shore-Härte bei DÄDE 6 und der damit verbundenen geringen Kohäsionskräfte im Klebstoff, hätte hierbei eine erhöhte Wasseraufnahme vermutet werden können. Das gleiche Verhalten kann bei den Duromeren beobachtet werden. So weist DÄDE 7 mit einer Shore D-Härte von 51,7 eine Wasseraufnahme von 0,83 wt% nach 840 h auf, während diese bei DÄDE 12 (Shore D: 45,5) nur 0,42 wt% beträgt. Die Shore-Härte bzw. die Kohäsionskraft eines Klebstoffes liefert somit nur bedingt eine Aussage über die zu erwartende Wasseraufnahme. Dies könnte dadurch begründet werden, dass die räumliche Struktur der ausgehärteten Klebstoffmatrix sich bei jeder Kombination aus Polyolen und Isocyanaten, aufgrund unterschiedlicher Funktionalitäten und Netzbogenlängen zwischen den Vernetzungsstellen, unterscheidet. So wäre es möglich, dass das Wasser besser in Klebstoffe eindringen kann, in denen aufgrund der Kettenanordnung ein größeres freies Volumen zwischen den Polymerketten zur Verfügung steht.

Durch den Versuch kann gezeigt werden, dass auch stark vernetzte duroplastische Klebstoffe wie DÄDE 15 eine Wasseraufnahme von 0,3 wt% nach 35 Tagen aufweisen. Für die End Eigenschaften eines Produktes muss die Wasseraufnahme sowohl bei thermoplastischen, als auch bei duroplastischen Klebstoffen berücksichtigt werden.

#### *4.1.1.4 Mechanische Eigenschaften von 2K-PU-Klebstoffen*

Zur Ermittlung der Zugscherfestigkeiten der einzelnen Klebstoffe, insbesondere für die WDVS-Applikation, wird die Messung auf Fügeteilen aus Polystyrol durchgeführt. Eine Messung mit Fügeteilen aus EPS würde durch dessen geringe mechanische Zugfestigkeit lediglich zum Fügeteilbruch führen und somit kein verwertbares Ergebnis liefern, weshalb auf unexpandiertes Polystyrol zurückgegriffen wird, um einen quantitativen Vergleich des Klebstoffes zu garantieren. Die hergestellten 2K-PU-Klebstoffe werden mit einem kommerziellen organischen Dispersionsklebstoff verglichen, welcher häufig zur Anbringung von EPS-Platten an Hauswänden verwendet wird.

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeit der Grundklebstoffe auf Polystyrol werden in Abbildung 20 dargestellt. Dabei werden die thermoplastischen Klebstoffe in Ockertönen und die duroplastischen Klebstoffe in Blautönen abgebildet.

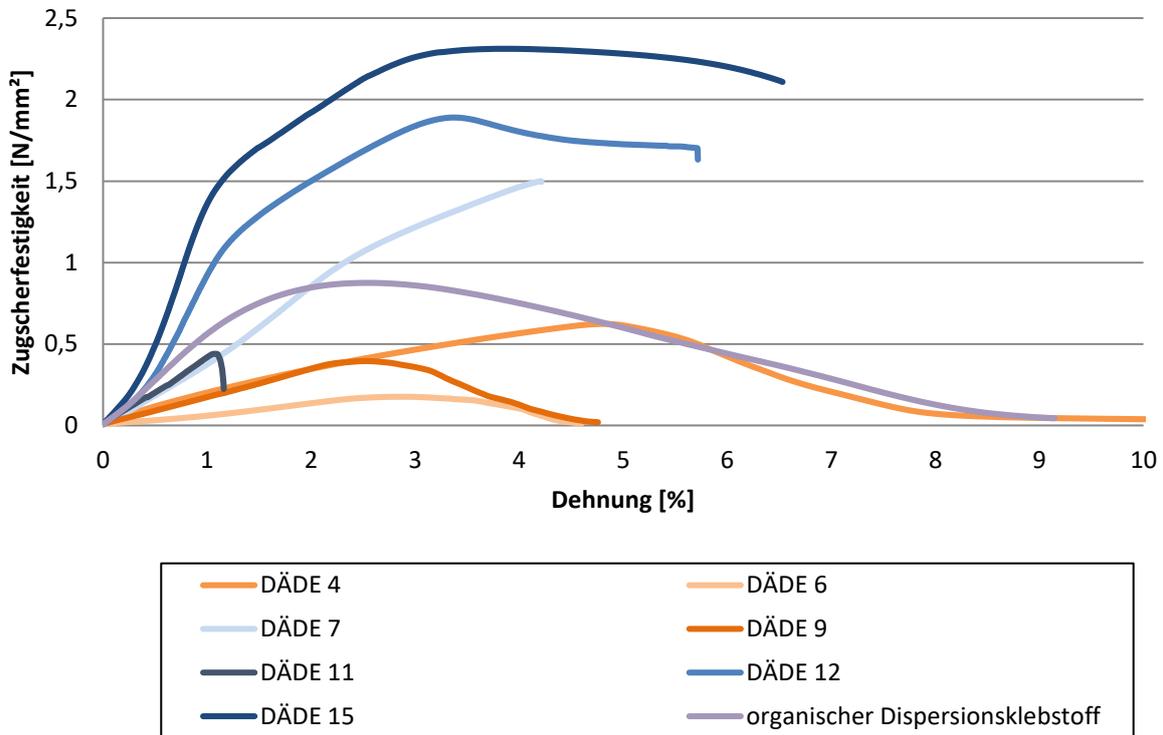


Abbildung 20: Zugscherfestigkeit von 2K-PU-Klebstoffen auf PS mit 250  $\mu\text{m}$  Klebstoffschichtdicke bei Raumtemperatur

Wie zu erwarten, liegen die Werte der Zugscherfestigkeit (bei  $F_{\text{max}}$ ) bei den stark vernetzten Strukturklebstoffen auf Polystyrol mit 1,47 bis 2,31  $\text{N/mm}^2$  deutlich über denen die Thermoplaste mit Werten von 0,17 bis 0,65  $\text{N/mm}^2$ . Dies ist vor allem auf die erhöhte Kohäsionskraft der Strukturklebstoffe zurückzuführen. Der kommerziell erhältliche organische Dispersionsklebstoff liegt mit 0,87  $\text{N/mm}^2$  zwischen den Thermoplasten und Duromeren. Auffällig ist, dass die Dehnung der Strukturklebstoffe DÄDE 12 und DÄDE 15 zum Teil größere Werte im Vergleich zu den thermoplastischen Klebstoffen aufweisen (vgl. Abbildung 58). Die hohe Dehnung von DÄDE 12 und DÄDE 15 kann dadurch erklärt werden, dass sich hierbei nicht der Klebstoff plastisch verformt, sondern das Füge teil sich aufgrund der hohen mechanischen Belastung zu dehnen beginnt.

In folgender Abbildung ist der Vergleich der zwischen DÄDE 15 (höchste Zugscherfestigkeit) und DÄDE 6 (niedrigste Zugscherfestigkeit) dargestellt. Bei DÄDE 15 kommt es zu einem Füge teilbruch, während es bei dem thermoplastischen Klebstoff DÄDE 6 zu einem Adhäsionsbruch kommt.

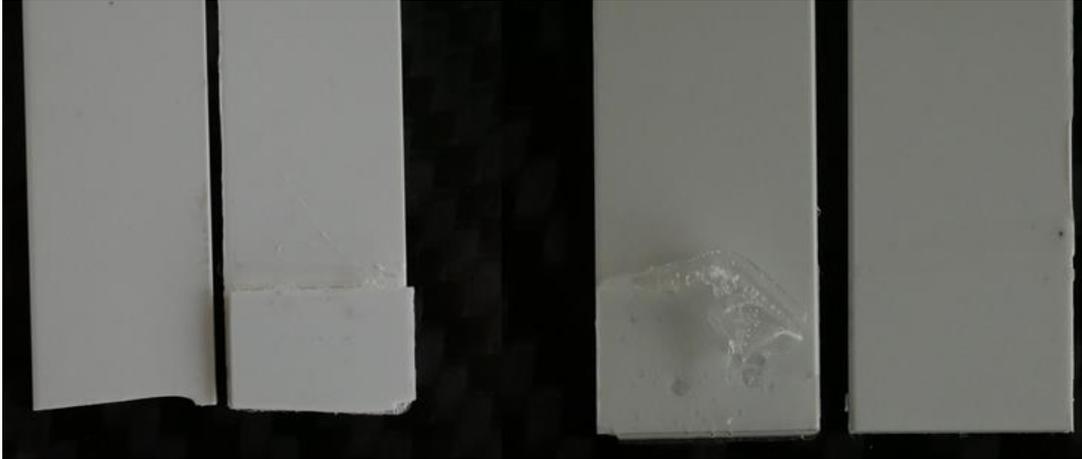


Abbildung 21: Bruchbild von DÄDE15 (links) und DÄDE6 (rechts)

Da DÄDE 15 für weitere Untersuchungen als Basis eines Strukturklebstoffes dient, wird zudem die Zugscherfestigkeit auf unterschiedlichen Substraten gemessen. Dazu werden Fügeteile aus Polystyrol, Polyamid 6, Polymethylmethacrylat und unlegiertem Stahl mit dem Klebstoff verklebt. Die Ergebnisse der Messungen werden in Abbildung 22 dargestellt.

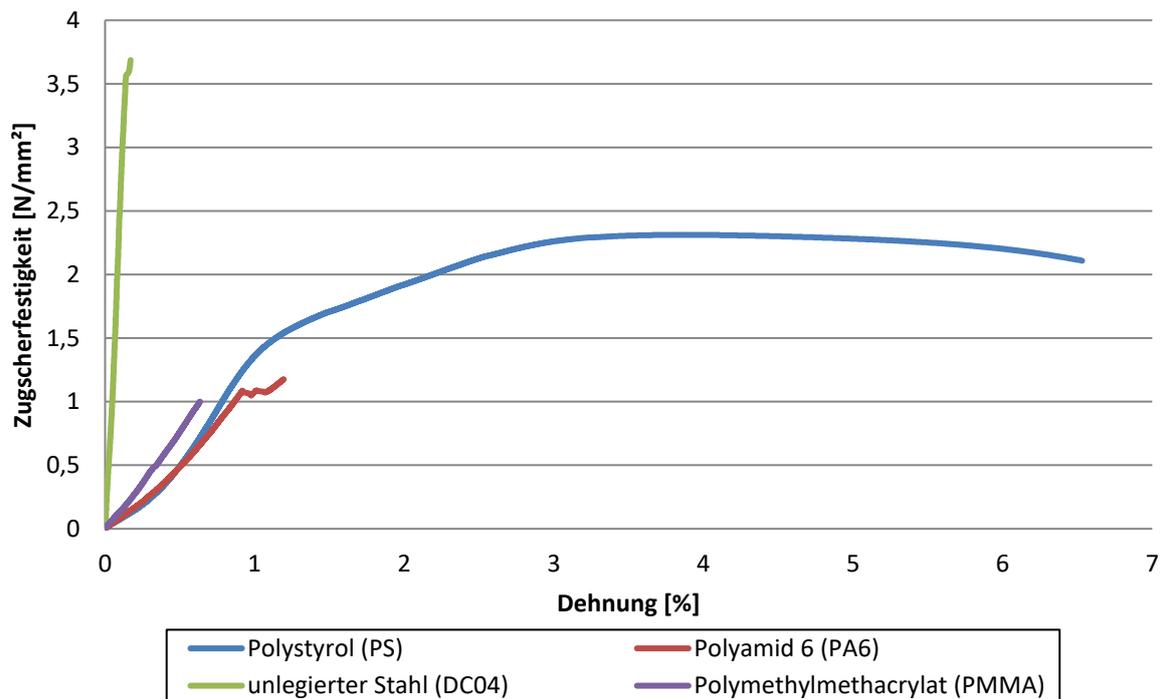


Abbildung 22: Zugscherfestigkeit von DÄDE 15 auf verschiedenen Substraten, Klebstoffschichtdicke 250 µm bei Raumtemperatur

Bei der Messung der Zugscherfestigkeit des Strukturklebstoffes auf verschiedenen Substraten, ergibt sich wie erwartet die höchste Zugscherfestigkeit auf dem unlegierten Stahl. Dies ist auf die

erhöhte Oberflächenenergie des Stahls gegenüber den Füge­teilen aus organischen Polymeren zurückzuführen. Beim Vergleich von PS, PA 6 und PMMA liefert das Polystyrol die höchste Zugscherfestigkeit, wobei es zu einem Füge­teilbruch kommt. Aufgrund der höheren Oberflächenenergie von PA 6 hätte hierbei eine höhere Zugscherfestigkeit im Vergleich zu PS und PMMA erwartet werden können. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Füge­teile aus Polystyrol eine leicht raue Oberfläche besitzen, woraus die erhöhte Zugscherkraft, im Vergleich zu PA 6 und PMMA, resultieren könnte. Eine mechanische Vorbehandlung der PA 6 und PMMA Füge­teile könnte die Zugscherfestigkeit erhöhen.

Hinsichtlich der Dehnung zeigt sich, dass ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen verklebten Substraten besteht. Diese abweichenden Werte sind dadurch zu erklären, dass der unlegierte Stahl eine höhere Festigkeit aufweist, als die Füge­teile aus PS, PA 6 oder PMMA. Die gemessenen Unterschiede der Dehnung sind somit rein auf die Füge­teile und nicht auf den Klebstoff zurückzuführen.

## 4.1.2 Einfluss von Additiven auf die Stoffparameter von PU-Klebstoffen

### 4.1.2.1 Wasseraufnahme von Additiven

Ionische Flüssigkeiten sind aufgrund ihrer Salzstruktur bekannt für ihre teilweise sehr hohe Hygroskopizität. Daher wurden die Stoffe zunächst ohne Binder­matrix untersucht (Abbildung 23).

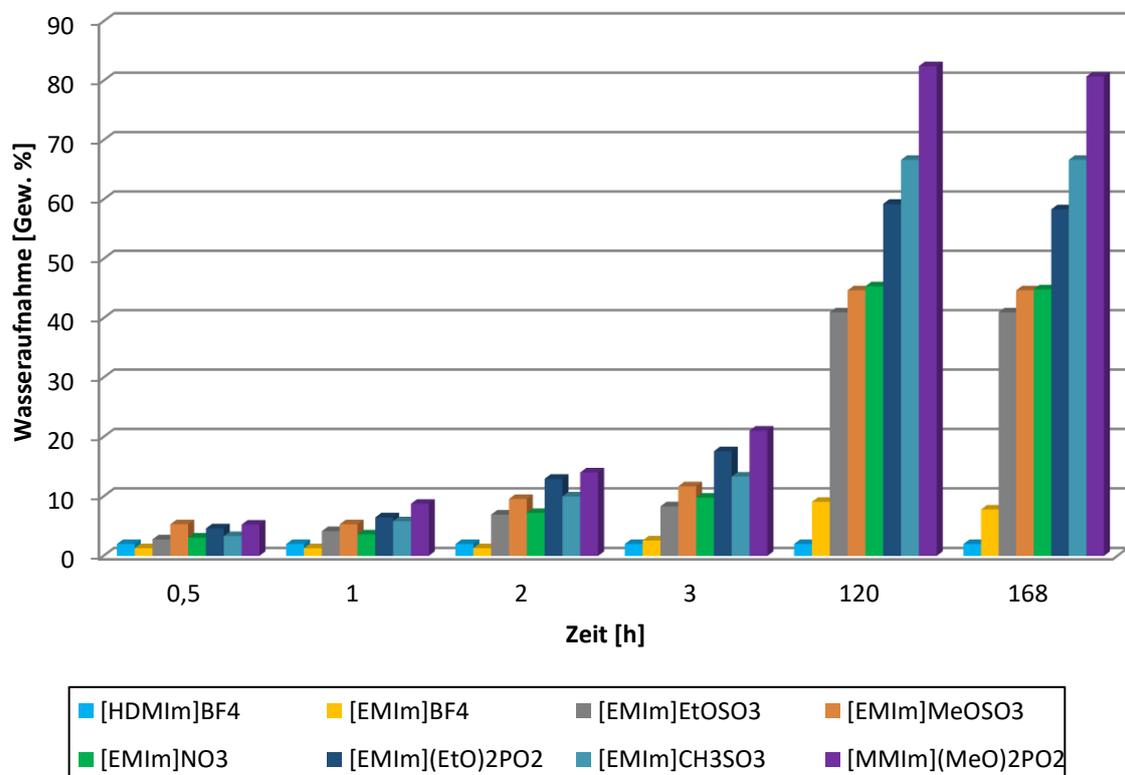


Abbildung 23: Wasseraufnahme ionische Flüssigkeiten bei 70 % rF bei Raumtemperatur

Die ionischen Liquide [MMIM](MeO)2PO2, [EMIM]CH3SO3 und [EMIM](EtO)2PO2 zeigen die höchste Wasseraufnahme von bis zu 80 wt% auf, was durchaus kritisch zu betrachten ist. Allerdings kann im Klebstoff die Wassereinlagerung gehemmt sein, weshalb die ILs im duroplastischen DÄDE15 mit 10 wt% IL auf deren Wasseraufnahme untersucht wurden, deren Ergebnisse in Abbildung 24 dargestellt sind.

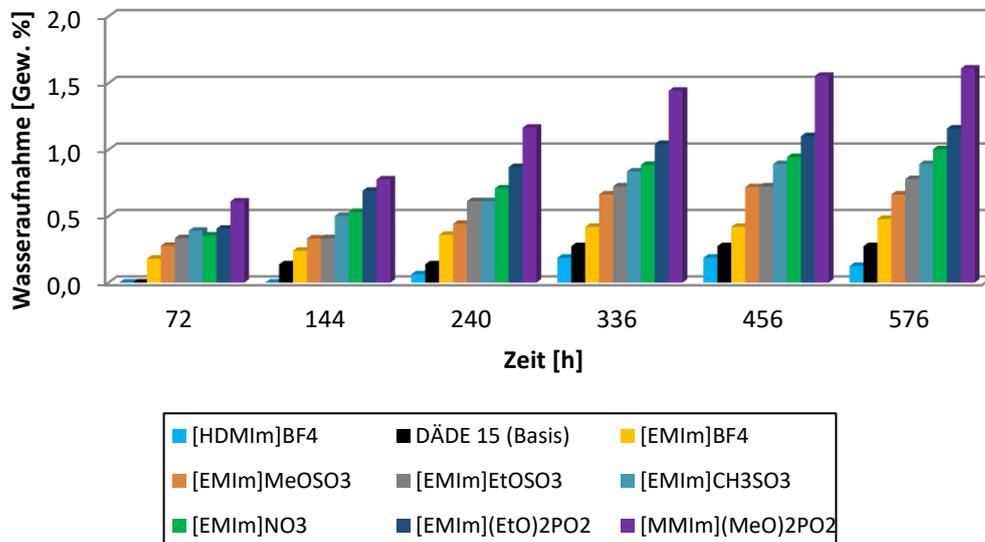


Abbildung 24: Wasseraufnahme von DÄDE15 mit 10 wt% IL bei 70% rF bei 23 °C

Die Wasseraufnahme der untersuchten Proben befindet sich im Bereich zwischen 0,12 wt% bis 1,53 wt%, was deutlich unter dem Erwartungswert liegt. Kleine Mengen an Wasser können problemlos im Klebstoff abgefangen werden, da gewöhnlich mit einem Überschuss an Isocyanat gearbeitet wird. Dennoch werden [MMIM](MeO)2PO2 und [EMIM](EtO)2PO2 für Formulierungsarbeiten nicht in Betracht gezogen.

#### 4.1.2.2 Verträglichkeit der Additive mit der PU-Matrix

Eine Grundvoraussetzung für den Einsatz eines Additivs ist die chemische Kompatibilität mit dem Bindemittel. Hier darf es zu keiner Beeinträchtigung der Aushärtereaktion oder zu Eigenschaftsänderungen des Polymers kommen. Diese Untersuchungen wurden zum einen manuell sensorisch bei der Formulierung von Klebstoffen vorgenommen, zum anderen wurden 1:1-Mischungen von im Verdacht stehenden kritischen Substanzen hergestellt und auf deren thermisches Verhalten durch eine Wärmetönung untersucht. Letzteres wurde mit allen Mikrowellenabsorbieren sowie den Tracel-Treibmitteln durchgeführt, ergab jedoch keine Inkompatibilitäten.

Die Abbildung 25 zeigt zwei ionische Liquide in der Polymermatrix DÄDE15. Zu Beginn der Versuche wurde der Strukturklebstoff DÄDE 15 mit jeweils 10 wt% IL versetzt. Nach 3 Tage Aushärtezeit wurde überprüft, ob sich die IL's vom Klebstoff separiert haben und der Klebstoff ausgehärtet ist.

Von den zu untersuchenden IL's sind das 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat ([EMIm]CH<sub>3</sub>COO) und das 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfat ([EMIm]HSO<sub>4</sub>) nicht mit dem Klebstoff verträglich. Das [EMIm]CH<sub>3</sub>COO härtet unter einer stark exothermen Reaktion schon während des

Mischvorgang aus. Bei dem  $[EMIm]HSO_4$  fallen Agglomerate in dem Klebstoff auf. Zudem bildet sich keine vernetzte Polymerstruktur aus und der Klebstoff härtet nicht aus.

Beide ionischen Flüssigkeiten werden daher für die weiteren Versuche nicht berücksichtigt.



Abbildung 25: Verträglichkeit IL's:  $[EMIm]CH_3COO$  (links) und  $[EMIm]HSO_4$  (rechts)

Bei den Treibmitteln auf Basis von Sulfonylhydrazid, sowie bei Tracel® NCS 175 mit einem hohen Anteil an Zitronensäure, kann kein Aushärten des Klebstoffes nach 14 Tagen festgestellt werden (Abbildung 26). Die Klebstoffe ziehen Fäden und weisen eine hohe Restklebrigkeit auf.



Abbildung 26: 2K-PU-Klebstoff mit 5 Gew. % Benzensulfonyl hydrazid (BSH) nach 14 Tagen Aushärtezeit

Treibmittel auf Basis von Sulfonylhydrazid sind in dem Klebstoff nicht verträglich. Der Klebstoff weist nach 14 Tagen keine ausreichende Aushärtung auf. Das gleiche Verhalten zeigt das

Treibmittel Tracel® NCS 175 mit einem hohen Anteil an Zitronensäure (> 50 %). Begründet werden kann die Beobachtung dadurch, dass sowohl Carbonsäuren, als auch Amine und Hydrazide mit dem Isocyanat reagieren können und dadurch die NCO-Gruppe der Reaktion mit der Hydroxyl-Gruppe des Alkohols nicht mehr zur Verfügung steht. Infolge dessen liegt ein Überschuss des Alkohols in dem flüssigen Klebstoff vor. Das für die Aushärtung benötigte Verhältnis von 1:1 NCO/OH ist nicht mehr gegeben. Das nötige Verhältnis könnte jedoch mit einem Überschuss an NCO eingestellt werden. Dabei wäre allerdings zu überprüfen, ob das Treibmittel aufgrund der Reaktion mit der NCO-Gruppe noch eine Treibwirkung unter thermischer Einwirkung besitzt.

#### 4.1.2.3 Einfluss von Additiven auf die Glasübergangstemperatur des Polyurethans

Aus der Literatur ist bekannt, dass ionische Flüssigkeiten weichmachende Eigenschaften bei Polymeren zeigen. Daher wurden die Glasübergangstemperaturen von DÄDE15 mit 10 wt% der ionischen Flüssigkeit via DSC bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Veränderung der Glasübergangstemperatur von DÄDE 15 + 10 wt% verschiedener IL

Probe	Glasübergangstemperatur [°C]	Differenz T <sub>g</sub> [K]
DÄDE 15	64	-
[EMIm]NO <sub>3</sub>	52	-12
[EMIm](EtO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	66	+2
[EMIm]EtOSO <sub>3</sub>	57	-7
[EMIm]CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	59	-5
[EMIm]MeOSO <sub>3</sub>	55	-9
[EMIm]BF <sub>4</sub>	56	-8
[HDMIm]BF <sub>4</sub>	50	-14
[MMIm](MeO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	52	-12

Wie zu erwarten, führt die Beimengung von 10 wt% IL in den Strukturklebstoff zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur. Dies ist mit der Einlagerung der IL's zwischen die Polymerketten zu erklären. Dort fungieren sie als Weichmacher und setzen somit die Glasübergangstemperatur des Klebstoffes herab. Lediglich die ionische Flüssigkeit [EMIm](EtO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> führt zu einer erhöhten T<sub>g</sub>, was zumindest ein ungewöhnliches Verhalten für ein IL darstellt. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das IL eine katalytische Wirkung auf den Klebstoff während des Aushärtevorgangs besitzt und dieser dadurch höhere Kohäsionskräfte aufweist. Diese Vermutung muss allerdings in weiteren Versuchen bestätigt werden.

### 4.1.3 Difunktionaler ionischer Flüssigkeiten

#### 4.1.3.1 Darstellung difunktionaler ionischer Flüssigkeiten

Die N-Hydroxylierung des erworbenen Triazolderivats wurde als Eintopfreaktion durchgeführt, ohne Isolierung des Zwischenprodukts und verlief mit guten Ausbeuten, bei Raumtemperatur, mit einer Gesamtreaktionszeit von 13 h.

Das 3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol wurde mit Salpetersäure zu einer ionischen Flüssigkeit, mit Nitratanion, protoniert werden. Da diese Synthese erfolgreich und mit hoher Ausbeute verlief, wurde eine doppelte Funktionalisierung, mit 2-Chlorethanol, durchgeführt. Die Analytik zeigte allerdings, dass das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte:

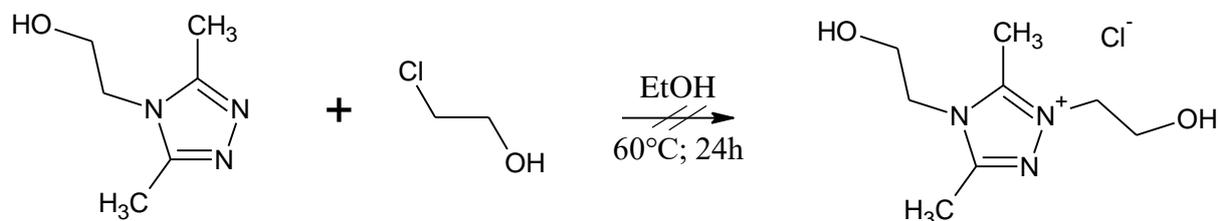
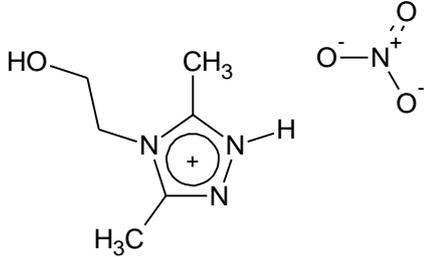
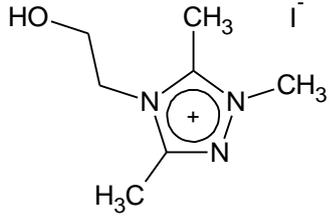
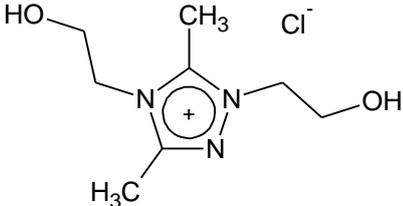
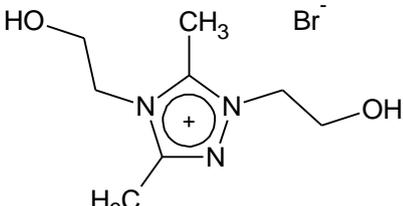
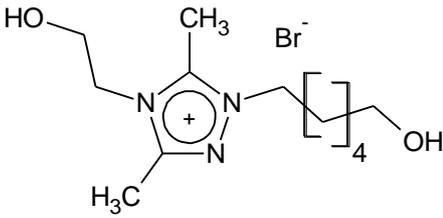
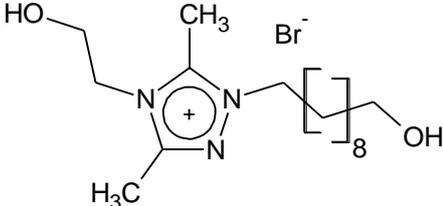


Abbildung 27: Reaktionsgleichung von DMDE-Triazolium Chlorid

Der Versuch wurde mit erhöhter Temperatur in Acetonitril wiederholt. Um den Einfluss eines Katalysatorsalzes sichtbar zu machen, wurde parallel dazu der Versuch, unter Zugabe von Kaliumbromid als Katalysator, durchgeführt. Zudem konnte das entsprechende Kation mit Bromethanol als Alkylierungsmittel synthetisiert werden. Alle weiteren difunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten wurden dann, nach den gleichen Bedingungen hergestellt. Dabei sollte der Einfluss der Länge der Alkylketten der Substituenten aufgezeigt werden. Aus diesem Grund wurde das Edukt mit 6-Bromhexan-1-ol und 10-Bromdecan-1-ol umgesetzt.

Die Tabelle 7 zeigt die Übersicht aller synthetisierten Substanzen basierend auf 4-Hydroxyethyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol.

Tabelle 7: Übersicht der dargestellten ionischen Flüssigkeiten

Produkt	Temperatur	Dauer	Ausbeute
	20 °C	8 h	78 %
	20 °C	17 h	34 %
	80 °C	958 h	89 %
	80 °C	900 h	76 %
	80 °C	669 h	81 %
	80 °C	624 h	70 %

Die Charakterisierung der Triazoliumsalze erfolgt exemplarisch am Beispiel von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-triazoliumchlorid.

Alle synthetisierten Salze wurden durch  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopisch charakterisiert. Dabei zeigten alle untersuchten Verbindungen in der  $^1\text{H-NMR}$  gleiche Verschiebungen im Bereich

von 4,1-4,4 ppm, 3,75-3,9 ppm, sowie 2,35, 2,25, 2,16 ppm, die dem 3,5-Dimethyl-4-ethoxy-triazol-Grundgerüst zuzuordnen sind.

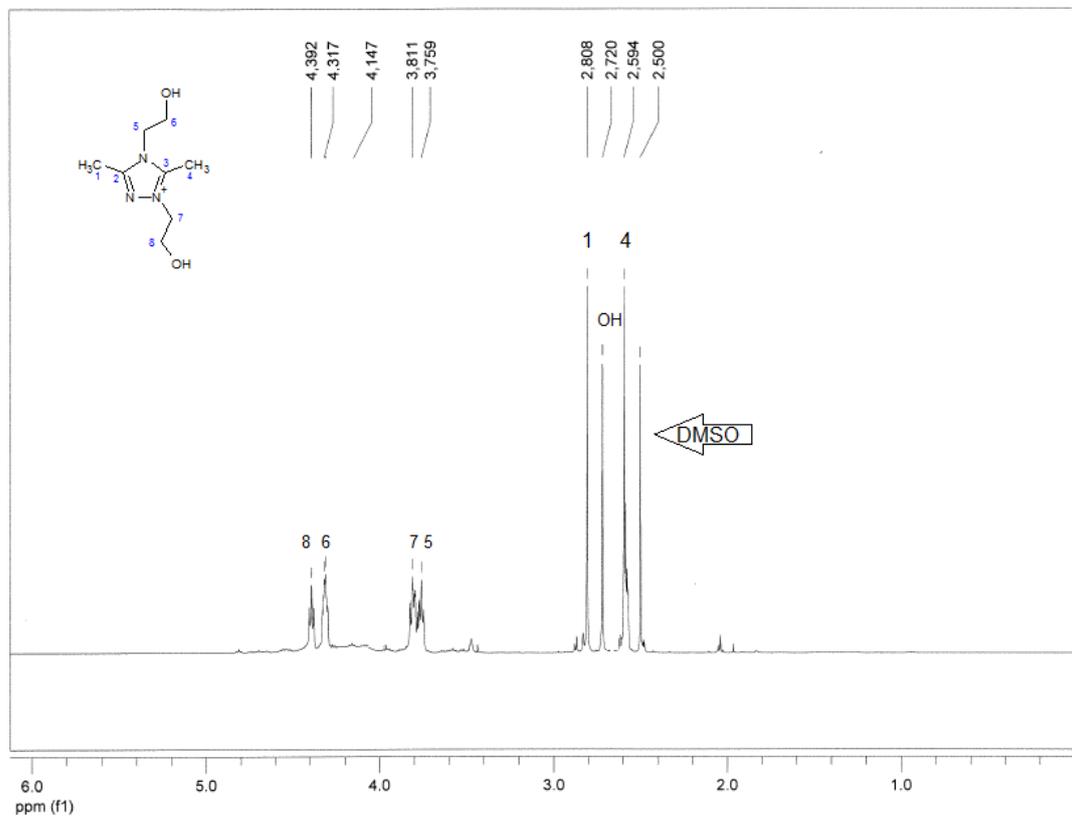


Abbildung 28: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumchlorid

Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen sich charakteristische Verschiebungen des 3,5-Dimethyl-4-hydroxyethyl-1,2,4-triazol-Grundgerüsts in Bereich von 2,49-2,59, 2,69-2,75, 2,79-2,82 3,75-3,8 und 4,3-4,37 ppm.

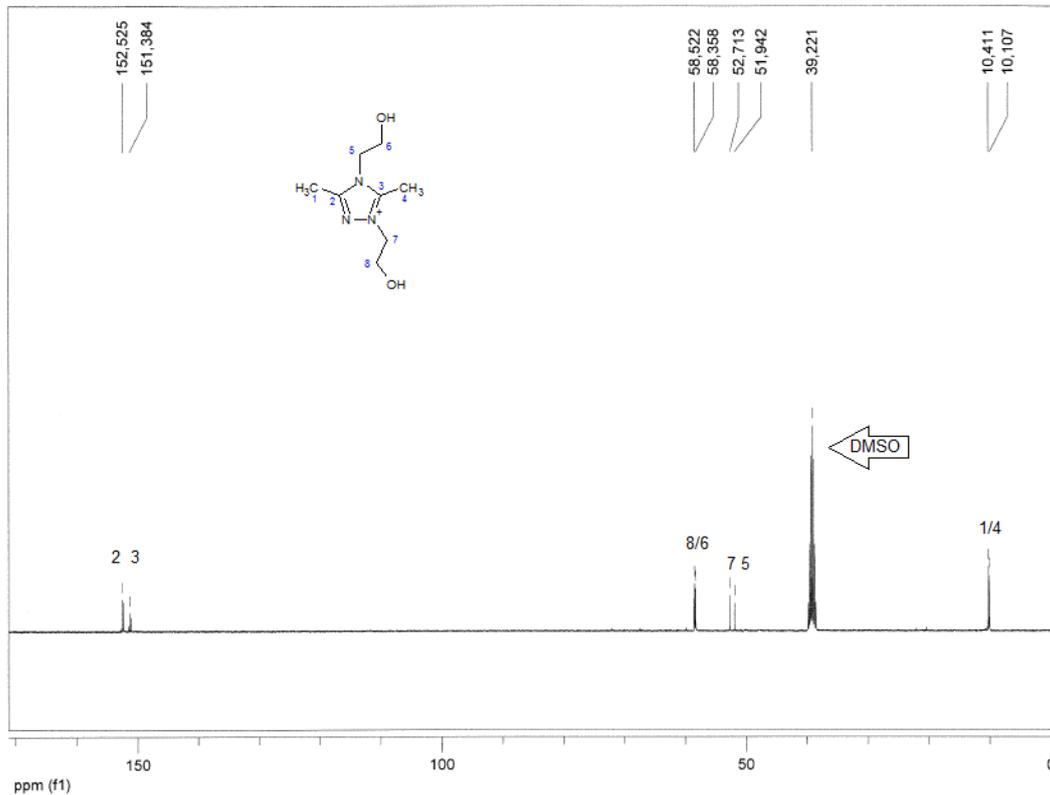


Abbildung 29: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumchlorid

Anhand des nachfolgenden IR-Spektrums von 1,4-Diethoxy-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumchlorid können die funktionellen Gruppen der Verbindung aufgezeigt werden. Charakteristisch für alle Produkte mit 3,5-Dimethyl-4-ethoxy-1,2,4-triazolgrundgerüst ist zum Beispiel der Peak in einem Wellenlängenbereich von  $3200-3000\text{ cm}^{-1}$  weist auf die OH-Gruppen an den Substituenten auf, was im Zusammenspiel mit dem Peak im Bereich von  $1080-1030\text{ cm}^{-1}$  bestätigt wird. Durch die Intensität der Peaks im Bereich von  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  lässt sich auf die Länge der Alkylkette schließen. Der Peak bei der Wellenzahl um  $1600\text{ cm}^{-1}$  verweist auf die beiden Kohlenstoffatome im Triazol, die über eine Einfach- und Doppelbindung mit den Stickstoffatomen verbunden sind. Um  $1500\text{ cm}^{-1}$  erscheint im Spektrum der typische Peak der C=N-Verbindung des Heterozyklus und um  $1100\text{ cm}^{-1}$  weist jede Verbindung die charakteristische IR-Bande für das tertiäre Amin auf.

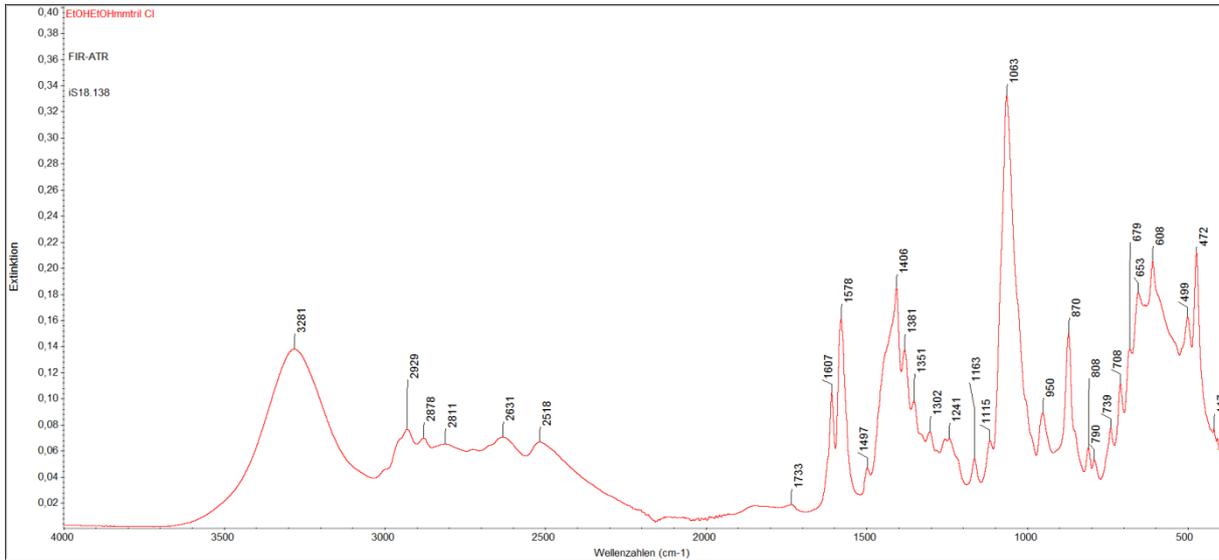


Abbildung 30: Infrarot-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumchlorid

Die folgende Abbildung zeigt das RAMAN-Spektrum der Verbindung. Ähnlich wie bei der IR-Spektroskopie gelingt auch hier die Zuordnung der funktionellen Gruppen im Molekül. Im Wellenlängenbereich um  $3050\text{ cm}^{-1}$  erscheint die charakteristische Bande für das Ammoniumion. Ergänzend dazu zeigt der Wellenzahlenbereich von  $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  die Absorption des Iminiumions an und der Wellenzahlenbereich von  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  die des konjugierten zyklischen Imins. Hinzu kommt der Bromid-Peak bei ungefähr  $650\text{ cm}^{-1}$ .

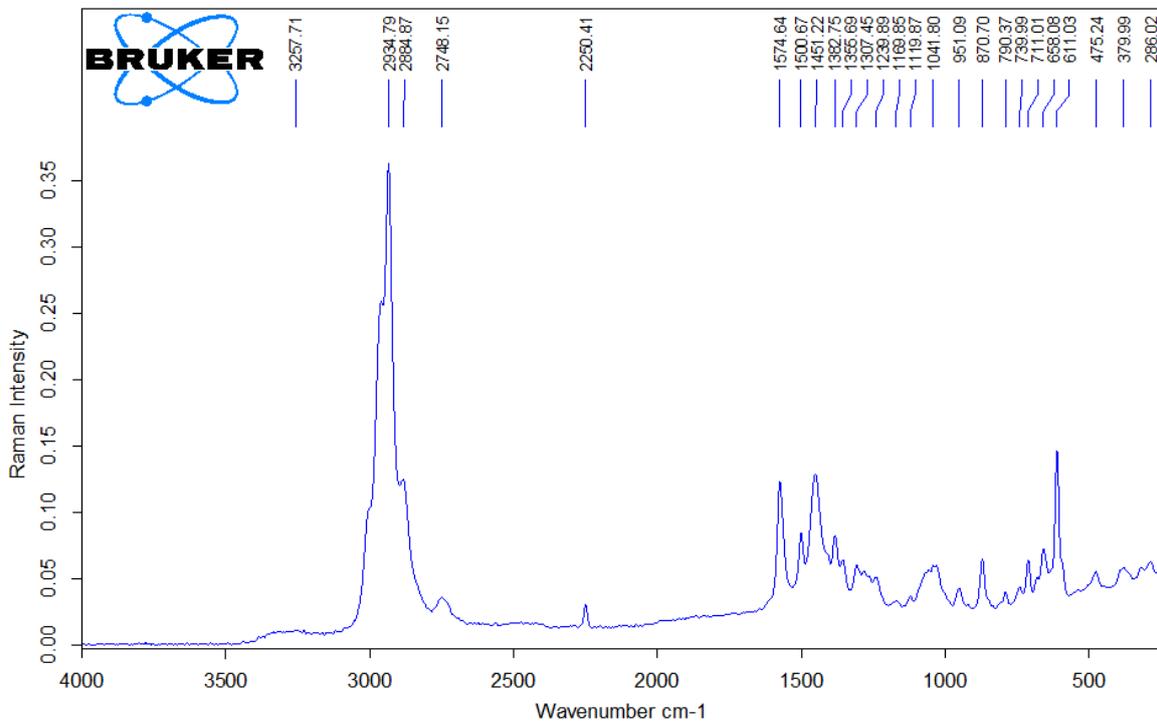
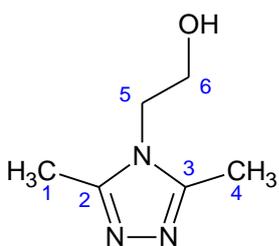
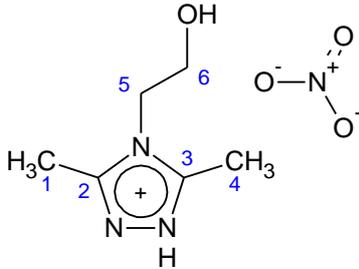
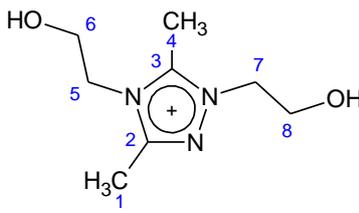
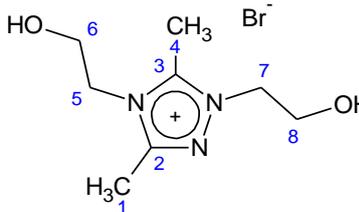
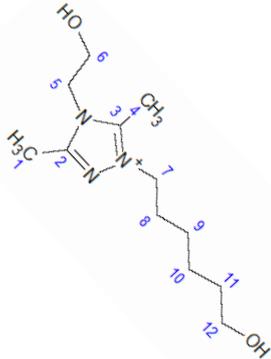
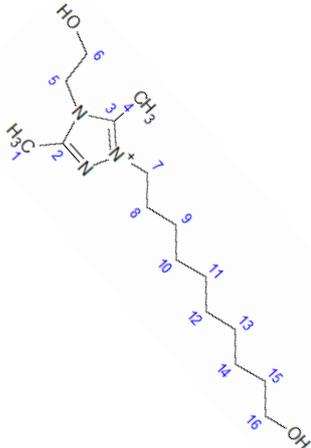


Abbildung 31: RAMAN-Spektrum von [C2OHC2OHmm]Cl

Eine Zusammenfassung der dargestellten Substanzen mit deren spektroskopischen Analysen zeigt die Tabelle 8.

Tabelle 8: Spektroskopische Analysen der dargestellten difunktionellen IIs

Substanz	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	FT-IR
	(400MHz; Aceton-6d) $\delta$ /ppm = 4,057 (m; 2H; Pos.6), 3,808 (m; 2H; Pos.5), 2,317 (s; 3H; Pos.1), 2,112 (s; 3H; Pos.4), 2,017 (m; 1H; OH)	(100MHz, Acetone-6d) $\delta$ /ppm = 159,14 (m; 1C; Pos.3) 153,92 (m; 1C; Pos.2), 60,89 (s; 1C; Pos.6), 51,38 (s; 1C; Pos.5), 18,94 (s; 1C; Pos.4), 13,78 (s; 1C; 1)	ATR; $\nu$ /cm <sup>-1</sup> = 3218 (m), 2994 (m), 2932 (m), 2664 (m), 1665 (w), 1568 (w), 1522 (s), 1420 (s), 1381 (s), 1342 (s), 1301 (m), 1268 (s), 1219 (s), 1135 (m), 1073 (s), 1011 (m), 985 (m), 956 (w), 870 (m), 830 (w), 794 (m), 703 (s)
	(300MHz, Aceton-6d) $\delta$ /ppm = 4,418 (s; 2H; Pos5), 3,964 (m; 2H; Pos6), 2,818 (s; 3H; Pos1), 2,521 (s; 3H; Pos4), 2,067 (s; OH), 2,064 (s; NH)	(100MHz, Aceton-6d) $\delta$ /ppm = 152,94 (m; Pos3), 152,65 (s; Pos2), 60,298 (s; Pos6), 53,32 (s; Pos5), 11,1 (s; Pos4), 10,36 (s; Pos1)	ATR; $\nu$ /cm <sup>-1</sup> = 3394 (w), 3113 (w), 2947 (w), 2837 (w), 2677 (w), 1614 (m), 1569 (w), 1406 (s), 1378 (s), 1317 (s), 1119 (m), 1055 (m), 1026 (m), 951 (m), 869 (m), 825 (m), 785 (m), 716 (m), 678 (m)
	(300MHz; DMSO) $\delta$ /ppm = 4,392 (w; 2H; Pos.8); 4,317 (w; 2H; Pos.6); 3,811 (w; 2H; Pos.7); 3,759 (w; 2H; Pos.5); 2,808 (s; 3H; Pos.4); 2,72 (m; 2H; OH/OH); 2,594 (s; 3H; Pos.1)	(100MHz; DMSO) $\delta$ /ppm = 152,52 (w; Pos.2); 151,384(w; Pos.3); 58,52 (w; Pos.8); 58,35 (w; Pos.6); 52,71 (w; Pos.7); 51,945 (w; Pos.5); 10,411 (w; Pos.4); 10,107 (w; Pos.1)	ATR; $\nu$ /cm <sup>-1</sup> = 3281 (m), 2929 (m), 2878 (m), 2811 (m), 2633 (m), 2518 (m), 1607 (m), 1578 (m), 1497 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1351 (m), 1302 (m), 1241 (w), 1163 (w), 1115 (m), 1063 (s), 950 (m), 870 (m), 808 (m), 790 (w), 738 (w), 708 (w), 678 (m), 653 (m), 608 (m), 489 (m), 472 (m)
	(300MHz; DMSO) $\delta$ /ppm = 4,392 (w; 2H; Pos.8); 4,31 (w; 2H; Pos.6); 3,811 (w; 2H; Pos.7); 3,79 (w; 2H; Pos.5); 2,80 (s; 3H; Pos.4); 2,72 (m; 2H; OH/OH);	(100MHz; DMSO) $\delta$ /ppm = 152,52 (w; Pos.2); 151,34(w; Pos.3); 58,52 (w; Pos.8); 58,35 (w; Pos.6); 52,71 (w; Pos.7); 51,95 (w; Pos.5);	ATR; $\nu$ /cm <sup>-1</sup> = 3281 (m), 2929 (m), 2878 (m), 2811 (m), 2633 (m), 2518 (m), 1607 (m), 1578 (m), 1497 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1351 (m), 1302 (m), 1241 (w), 1163 (w), 1115 (m), 1063 (s), 950 (m), 870 (m), 808 (m), 790 (w), 738 (w), 708 (w), 678 (m), 653 (m), 608 (m), 489 (m), 472 (m)

	2,594 (s; 3H; Pos.1)	Pos.5); 10,411 (w; Pos.4); 10,17 (w; Pos.1)	
	(300MHz; D2O) $\delta$ /ppm = 4,47(m; 4H; Pos.5&7); 4,376 (m; 2H; Pos.8); 4,04 (m; 2H; Pos.9); 3,93 (m; 2H; Pos.11); 3,564 (m; 2H; Pos.6&12); 2,831(m; 3H; Pos.1); 2,768 (m; 2H; OH/OH); 2,63 (m; 3H; Pos.4); 2,106 (m; 2H; Pos.9)	(100MHz; D2O) $\delta$ /ppm = 149,812 (Pos.2); 148,915 (Pos.3); 58,1 (Pos.12&6); 55,16 (Pos.11); 48,818 (Pos.5&7); 44,11(Pos.8&9) ; 31,216 (Pos.4); 6,41(Pos.1); 6,12 (Pos.4)	ATR; $\nu$ /cm-1 = 3286 (w), 2926 (s), 2854 (s), 2795 (w), 2623 (w), 2510 (w), 1604 (m), 1579 (m), 1496 (w), 1463 (m), 1406 (m), 1372 (m), 1300 (w), 1241 (s), 1112 (m), 1046 (s), 956 (w), 870 (w), 847 (w), 787 (w), 732 (m), 698 (w)
	(300MHz; Aceton-6d) $\delta$ /ppm = 4,315 (w; 2H; Pos.5); 3,933 (w; 2H; Pos.6); 3,793 (w; 2H; Pos.16); 3,43 (w; 2H; Pos.7); 3,356 (w; 2H; Pos.15); 3,21 (w; 2H; Pos.4); 2,98 (w; 2H; Pos.8); 2,49 (w; 2H; Pos.14); 2,35 (m; 3H; Pos.1); 2,342 (w; 2H; OH/OH); 2,29 (m; 3H; 4); 1,934 (w; 2H; 12); 1,736 (w; 2H; 13)	(100MHz; Aceton-6d) $\delta$ /ppm = 153,94 (Pos2), 153,015 (Pos.3), 71,852 (Pos16), 60,614 (Pos.15), 59,98 (Pos.6), 53,248 (Pos.7), 47,55 (Pos.5), 34,21 (Pos.8), 30,461 (Pos.13), 29,5 (Pos.14), 29,307 (Pos. 9), 27,604 (Pos.12), 21,368 (Pos.11), 15,039 (Pos.10), 11,545 (Pos.1), 11,14 (Pos4)	ATR; $\nu$ /cm-1 = 3286 (w), 2926 (s), 2854 (s), 2795 (w), 2623 (w), 2510 (w), 1604 (m), 1579 (m), 1496 (w), 1463 (m), 1406 (m), 1372 (m), 1300 (w), 1241 (s), 1112 (m), 1046 (s), 956 (w), 870 (w), 847 (w), 787 (w), 732 (m), 698 (w)

Die Substanzen wurden auf deren Zersetzungstemperatur via TGA untersucht, welche folgend zusammengefasst sind.

Tabelle 9: Zersetzungstemperatur difunktionaler ILs

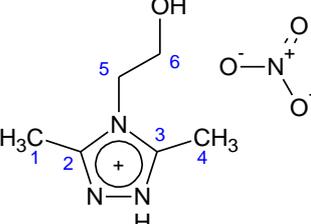
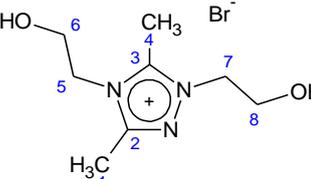
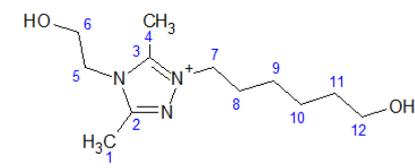
Produkt	T <sub>z</sub> [°C]	Massenverlust [%]
4-Hydroxyethyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazol	138	81
4-Hydroxyethyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-Triazoliumnitrat	173	90
1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumchlorid	266	54
1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumbromid	265	55
4-Hydroxyethyl-1-hydroxyhexyl-3,5-Dimethyl -1,2,4-Triazoliumbromid	232	57
4-Hydroxyethyl-1-hydroxydecyl-3,5-Dimethyl -1,2,4-Triazoliumbromid	227	68

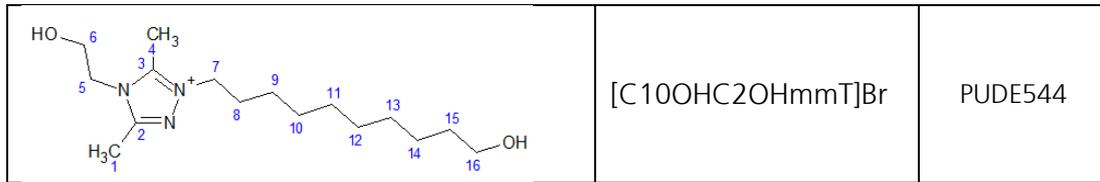
#### 4.1.3.2 Charakterisierung der difunktionalen ILs im PU-Klebstoff

Die synthetisierten ILs wurden auf deren Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften im PU-Klebstoff untersucht. Hierbei wurden zunächst die Shore-Härte und die Zersetzungstemperatur betrachtet. Dabei wurden dem Klebstoff 10 wt% des jeweiligen IL zugegeben und die stöchiometrische Aushärtung entsprechend angepasst.

Für die Untersuchungen gilt folgende Probebezeichnung:

Tabelle 10: Probenbezeichnung zur Charakterisierung der ILs im PU-Klebstoff

Substanz	Akronym	Probenname
PU-Klebstoff ohne ILs (duroplastisch)		PUDE5
	[HC2OHmmT]NO <sub>3</sub>	PUDE53
	[C2OHC2OHmmT]Br	PUDE529
	[C6OHC2OHmmT]Br	PUDE539



Aufgrund der kovalenten Einbindung in die Polymermatrix ist nicht mit einer signifikanten Herabsetzung der Shore-Härte zu rechnen. Die Messungen wurden analog der Bestimmung der sonstigen Klebstoffproben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 32 dargestellt.



Abbildung 32: Shore-D von difunktionellen ILs im PU-Klebstoff

Die Shore-Härte steigt bei Zugabe der difunktionellen ILs, was auf eine Erhöhung der Netzwerkdichte zurückschließt. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um die Klebfestigkeit zu erhöhen.

Weiterhin wurden die Zersetzungstemperaturen der Proben ermittelt, was in folgender Abbildung aufgelistet ist.

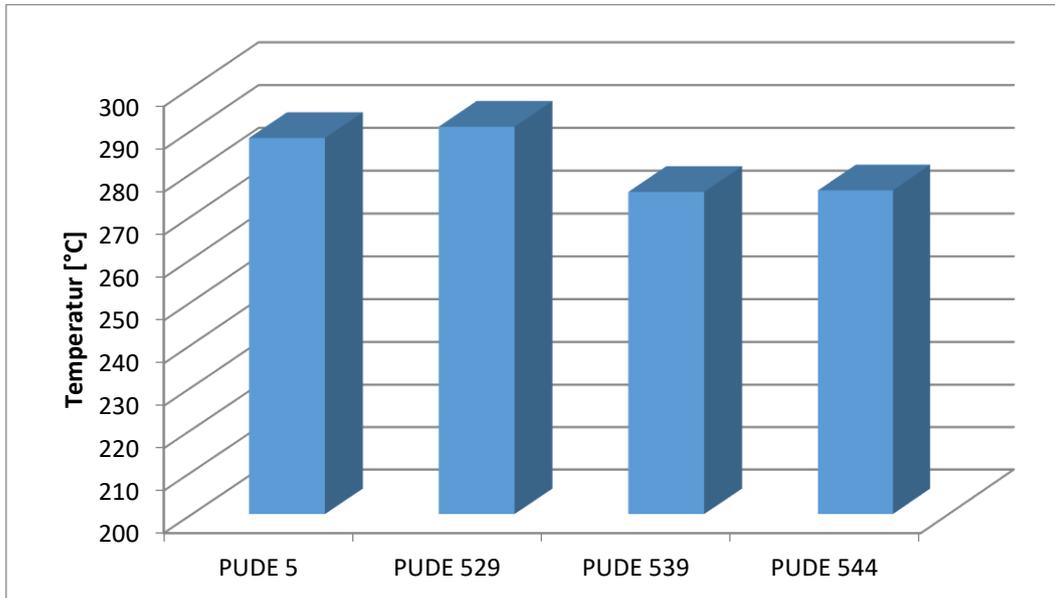


Abbildung 33: Zersetzungstemperaturen von difunktionellen ILs in der PU-Matrix

Die gewünschte signifikante Erniedrigung der Zersetzungstemperatur konnte nur teilweise erfüllt werden. PUDE544 zeigte mit einer Erniedrigung um 13 K den größten Einfluss. Da dies nicht der Erwartung entsprach, wurde ein Klebstoff hergestellt, bei dem ausschließlich das difunktionelle IL [C10OHC2OHmmT]Br als Polyol verwendet wurde mit anschließender Bestimmung der Zersetzungstemperatur (Probenname: PUDE13).

Abbildung 34 zeigt den Massenverlust des ILs sowie des daraus hergestellten Klebstoffes PUDE13

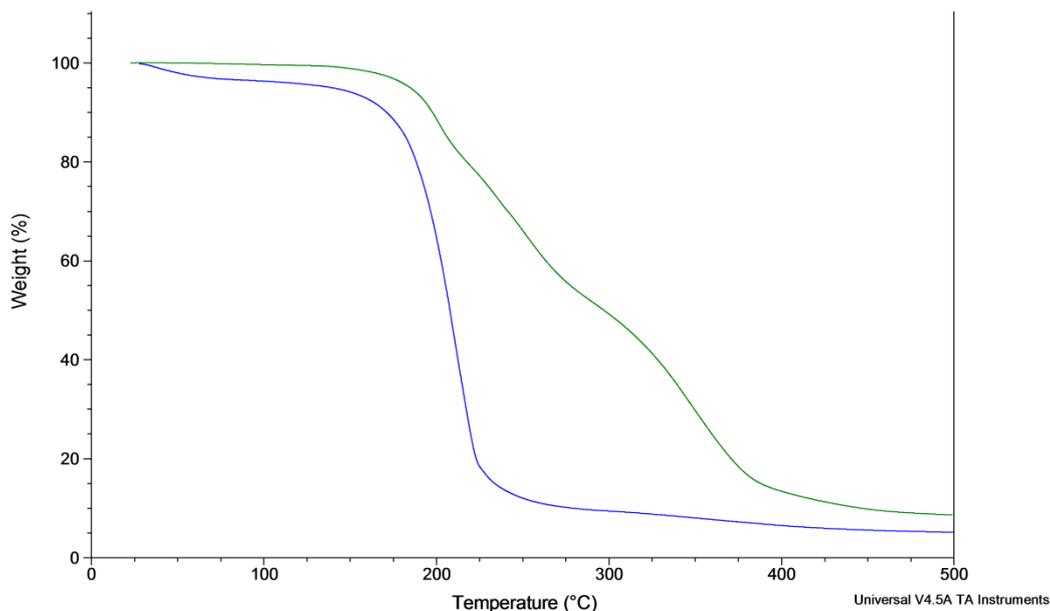


Abbildung 34: Massenverlust von PUDE13 (grün) und [C10OHC2OHmmT]Br (blau)

Der Klebstoff, welcher ausschließlich IL als Polyol enthält, nähert sich der Zersetzungstemperatur des reinen ILs an, erreicht diesen aber nicht.

Dies lässt den Rückschluss zu, dass womöglich die thermische Stabilität des Triazol-Heterocycluses zu groß ist, um als Sollbruchstelle in Polyurethanen zu dienen.

Eine Erhöhung der Energiedichte z.B. durch die Verwendung von Tetrazolen sowie energetischen Anionen konnte im Rahmen des Projektes nicht bearbeitet werden.

## 4.2 Mikrowelleneigenschaften eines lösbaren Klebstoffes

### 4.2.1 Dielektrische Eigenschaften der Einzelkomponenten

#### *4.2.1.1 Dielektrische Eigenschaften des PU-Klebstoffs*

Durch Messung der dielektrischen Eigenschaften der Grundklebstoffe sollen Korrelationen zwischen Aufbau der Polymermatrix und dem Aufheizverhalten unter Mikrowellenbestrahlung aufgezeigt werden. Dazu werden die dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der Resonanzmethode gemessen. Von besonderem Interesse ist dabei das Verlustmodul  $\epsilon''$ , da dieser die Fähigkeit beschreibt, eingekoppelte Energie aus den Mikrowellen in Wärme umzuwandeln.

Die Ergebnisse der Messungen des Verlustmoduls der Grundklebstoffe aus Tabelle 5 werden in Abbildung 35 dargestellt. Dabei sind die duroplastischen Klebstoffe in Blautönen und die thermoplastischen Klebstoffe in Ockertönen dargestellt.

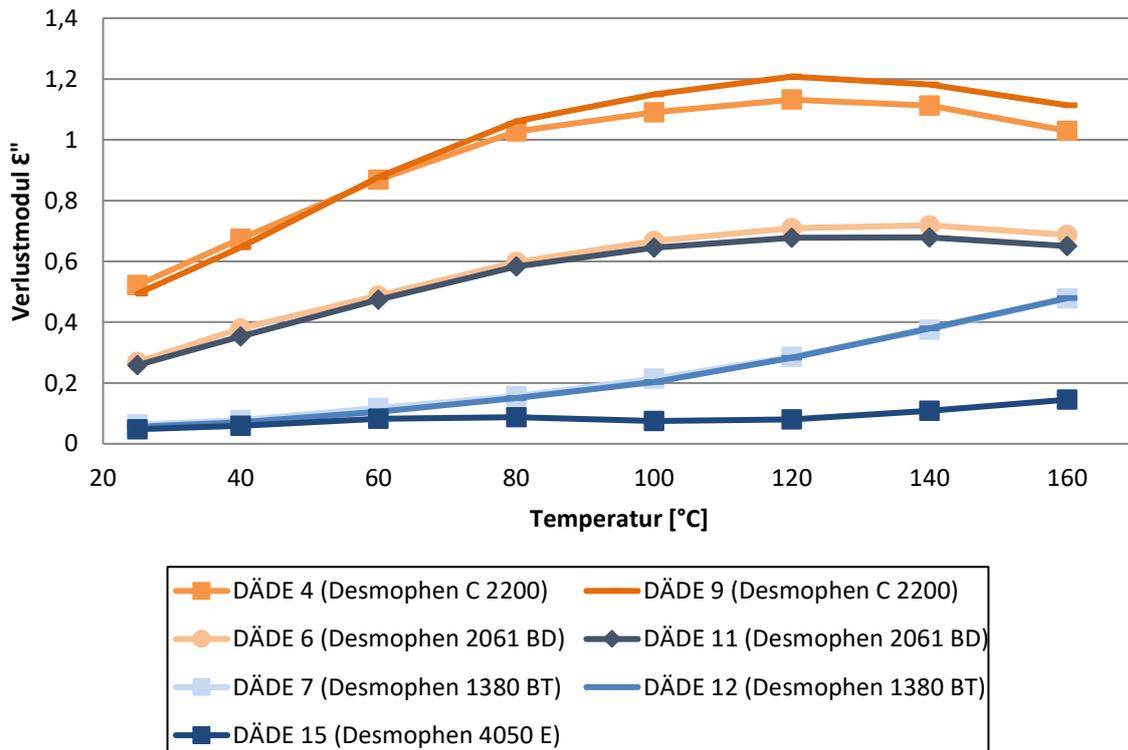


Abbildung 35: Verlustmodul  $\epsilon''$  in Abhängigkeit der Temperatur von 2K-PU-Klebstoffen bei 2,45 GHz

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass das Verlustmodul der duroplastischen Klebstoffe deutlich unter denen der thermoplastischen Klebstoffe liegt. Die Kurven von DÄDE 6 und DÄDE 11 ähneln sich nahezu vollständig, obwohl verschiedene Isocyanate, welche sich in ihrer Funktionalität und Aufbau unterscheiden, für die Herstellung des Klebstoffes verwendet werden. Dieses Verhalten ist ebenfalls zwischen DÄDE 4 & 9 und DÄDE 7 & 12 zu beobachten. Die Beobachtung kann auf die verwendete Polyol-Basis der Klebstoffe zurückgeführt werden. Bei den jeweiligen Klebstoffpaaren, welche einen identischen Kurvenverlauf des Verlustmoduls aufweisen, wird stets das gleiche Polyol verwendet. Dabei zeigt sich das Klebstoffe, welche aus längererkettigen, difunktionellen Polyolen aufgebaut sind, ein hohes Verlustmodul aufweisen. Bei Klebstoffen, welche mit kurzkettigen, tri- bzw. tetrafunktionellen Polyolen umgesetzt werden, ist ein deutlich geringeres Verlustmodul zu verzeichnen. Somit scheint es eine Korrelation zwischen der Länge der Polyolketten und dem Verlustmodul zu geben. Je länger die Ketten zwischen den Vernetzungsstellen sind, desto flexibler ist die Polymermatrix und umso stärker kann die Mikrowellenenergie im Klebstoff in Wärme umgewandelt werden.

Durch den Versuch kann gezeigt werden, dass sich thermoplastische Klebstoffe, aufgrund des hohen Verlustmoduls, deutlich schneller durch Mikrowellen erwärmen lassen als es bei stark vernetzten Duromeren der Fall ist.

#### 4.2.1.2 Dielektrische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten

Das wichtigste Kriterium für die Auswahl einer ionischen Flüssigkeit stellt ein möglichst hoher dielektrischer Verlust über einen breiten Temperaturbereich dar. Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wird der Strukturklebstoff DÄDE 15 jeweils mit 10 wt% IL versetzt und die Werte mittels der Resonanzkavitätsmethode bestimmt.

In Folgender Abbildung sind die Ergebnisse des Verlustmoduls  $\epsilon''$  verschiedener ionischer Flüssigkeiten im Vergleich dargestellt.

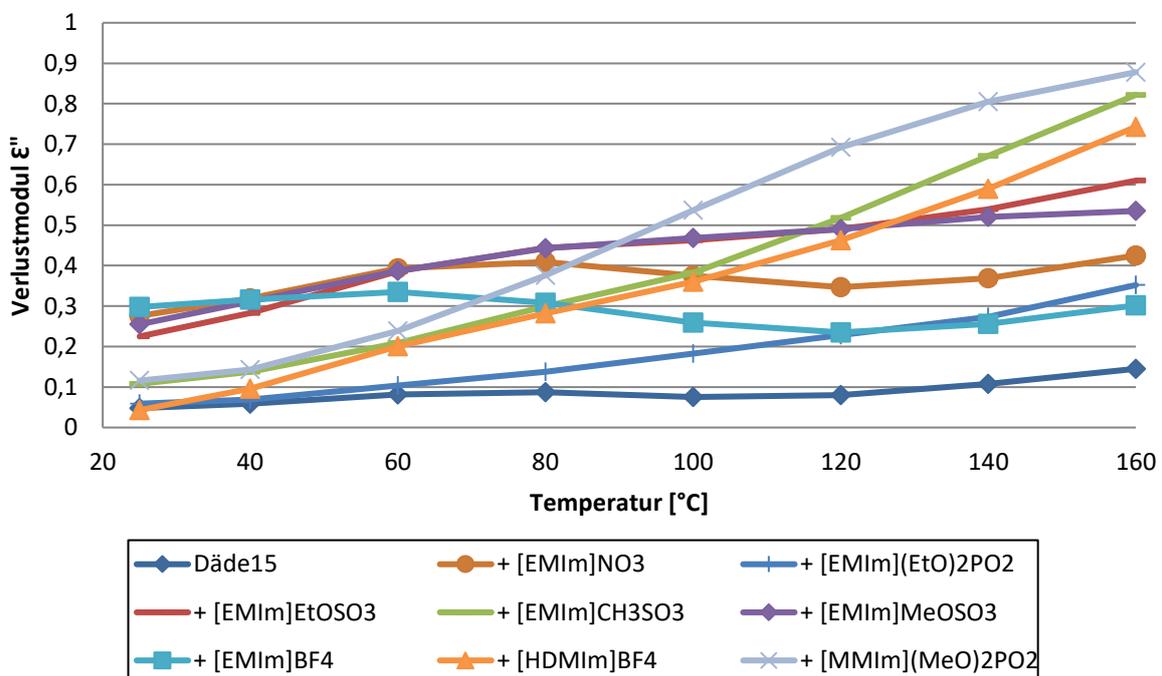


Abbildung 36: Verlustmodul  $\epsilon''$  in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (10 wt%) bei 2,45 GHz

Die ionischen Flüssigkeiten zeigen ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich des gemessenen Verlustmoduls  $\epsilon''$  über den Temperaturbereich von RT bis 160 °C. Das dielektrische Verhalten kann dabei in drei Gruppen eingeteilt werden. Die IL's [HDMIm]BF<sub>4</sub>, [EMIm]CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und [MMIm](MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> weisen bei RT ein niedriges Verlustmodul von 0,043 bis 0,116 auf. Dieser Wert steigt mit ansteigender Temperatur jedoch sehr stark, bis zu Werten von 0,743 bis 0,878, an. Auffällig hierbei ist, dass bei zwei zu dieser Gruppe gehörenden IL's ([HDMIm]BF<sub>4</sub> und [MMIm](MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>), sich die beiden Seitenketten im Imidazolium-Kation, hinsichtlich ihrer Symmetrie unterscheiden. Im Fall von [MMIm](MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> sind beide Seitenketten absolut symmetrisch, während sie bei [HDMIm]BF<sub>4</sub> extrem unsymmetrisch sind. Um das Verhalten von niedrigem Verlustmodul hin zu sehr hohen Werten bei höheren Temperaturen den Seitenketten des Imidazolium-Kations zuzuordnen, sind weitere Versuche mit vergleichbaren IL's nötig. Eine

weitere Gruppe mit  $[\text{EMIm}]\text{MeOSO}_3$ ,  $[\text{EMIm}]\text{NO}_3$  und  $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$  weist über den gemessenen Temperaturbereich ein relativ konstantes Verlustmodul auf, wobei das  $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$  mit Werten um 0,3, im Gegensatz zu den anderen beiden IL's, deutlich niedrigere Werte aufweist und somit für den Einsatz in einem mikrowellenaktivierbaren Klebstoff ungeeignet ist. Das Verhalten von  $[\text{EMIm}](\text{EtO})_2\text{PO}_2$  gleicht dabei den IL's der 1. Gruppe, allerdings werden hierbei deutlich niedrigere Werte gemessen. Aufgrund des geringen Verlustmoduls über den gemessenen Temperaturbereich ist auch dieses IL ungeeignet für den Einsatz in mikrowellenaktivierbaren Klebstoffen.

Die beiden IL's  $[\text{EMIm}](\text{EtO})_2\text{PO}_2$  und  $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$  sind aufgrund ihres niedrigen Verlustmoduls für einen Einsatz in mikrowellenaktivierbaren Klebstoffen ungeeignet. Um einen Klebstoff schnell von RT bis zur Pyrolyse mittels Mikrowellen aufzuheizen, wäre eine Kombination von IL's mit stark ansteigendem Verlustmodul, mit einem IL, welches ein konstantes Verlustmodul aufweist, denkbar. Somit würde der mit IL's modifizierte Klebstoff sowohl bei niedrigen Temperaturen, als auch bei sehr hohen Temperaturen, ein hohes Verlustmodul aufweisen. Der Vorteil einer Kombination dieser IL's, im Gegensatz zu dem Einsatz einer ionischen Flüssigkeit der 2. Gruppe, welche über einen Temperaturbereich von RT bis 160 °C ein stark ansteigendes Verlustmodul aufweist, muss durch weitere Messungen der Aufheizrate und des dielektrischen Verlustes überprüft werden. Die Messungen müssen dabei bis zur Zersetzungstemperatur von etwa 300 °C durchgeführt werden, um festzustellen, ob der thermal runaway der IL's mit stark ansteigendem Verlustmodul, zu einer schnelleren Zersetzung des Klebstoffes führt und eine Kombination von IL's somit wenig zielführend wäre.

#### *4.2.1.3 Dielektrische Eigenschaften der Treibmittel*

Treibmittel werden primär zur Gasbildung im Inneren des mikrowellenaktivierbaren Klebstoffes genutzt. Durch Messung des dielektrischen Verlusts soll geklärt werden, ob diese auch verstärkt durch Mikrowellen angeregt werden und somit die Aufheizrate des Klebstoffes steigern können. Dazu werden die mit dem 2K-PU-Klebstoff kompatiblen Treibmittel zu je 10 wt% in den Strukturklebstoff eingearbeitet und mittels der Resonanzkavitätzmethode vermessen.

Der Verlauf des Verlustmoduls über die Temperatur, in Abhängigkeit des gewählten Treibmittels, wird in Abbildung 37 dargestellt.

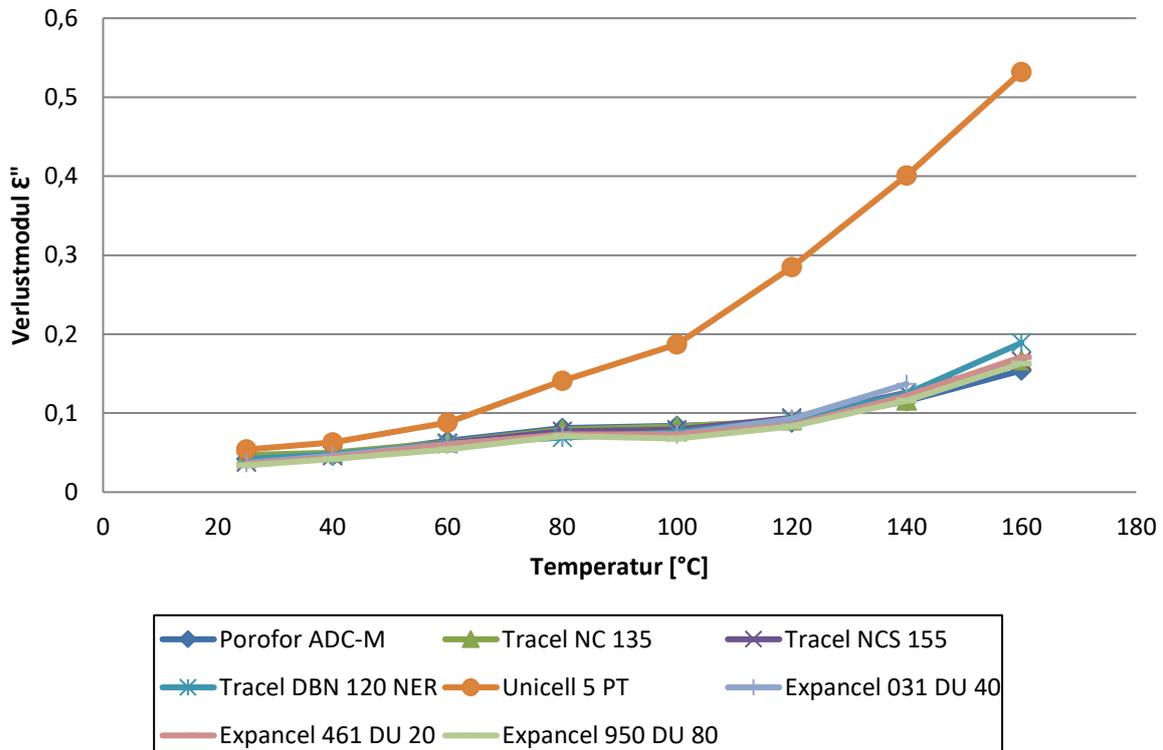


Abbildung 37: Verlustmodul  $\epsilon''$  in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen Treibmitteln (10 wt%) bei 2,45 GHz

Wie zu sehen ist, weisen alle Treibmittel hinsichtlich des Verlustmoduls, bis auf das Unicell® 5 PT, nahezu identische Werte auf. Das Verlustmodul liegt bei Unicell® 5 PT mit 0,532 (160 °C) deutlich über den Werten der anderen Treibmittel, welche sich bei 160 °C zwischen 0,150 – 0,200 bewegen.

#### 4.2.1.4 Dielektrische Eigenschaften der Mikrowellenabsorber

Pulverförmige Füllstoffe wie Graphit oder Siliciumcarbid sind in großen Mengen verfügbar und aktuell zu deutlich niedrigeren Kosten als ionische Flüssigkeiten erhältlich. Durch die Messung des Verlustmoduls soll die Eignung von verschiedenen Füllstoffen, für eine Steigerung des Verlustmoduls in Klebstoffen, untereinander verglichen werden. Dazu wird der Strukturklebstoff DÄDE 15 mit jeweils 10 wt% Füllstoff versetzt und das Verlustmodul durch die Resonanzmessung ermittelt.

Das Ergebnis des Vergleiches der Resonanzmessung der einzelnen Füllstoffe mit dem Grundklebstoff ist in Abbildung 38 abgebildet.

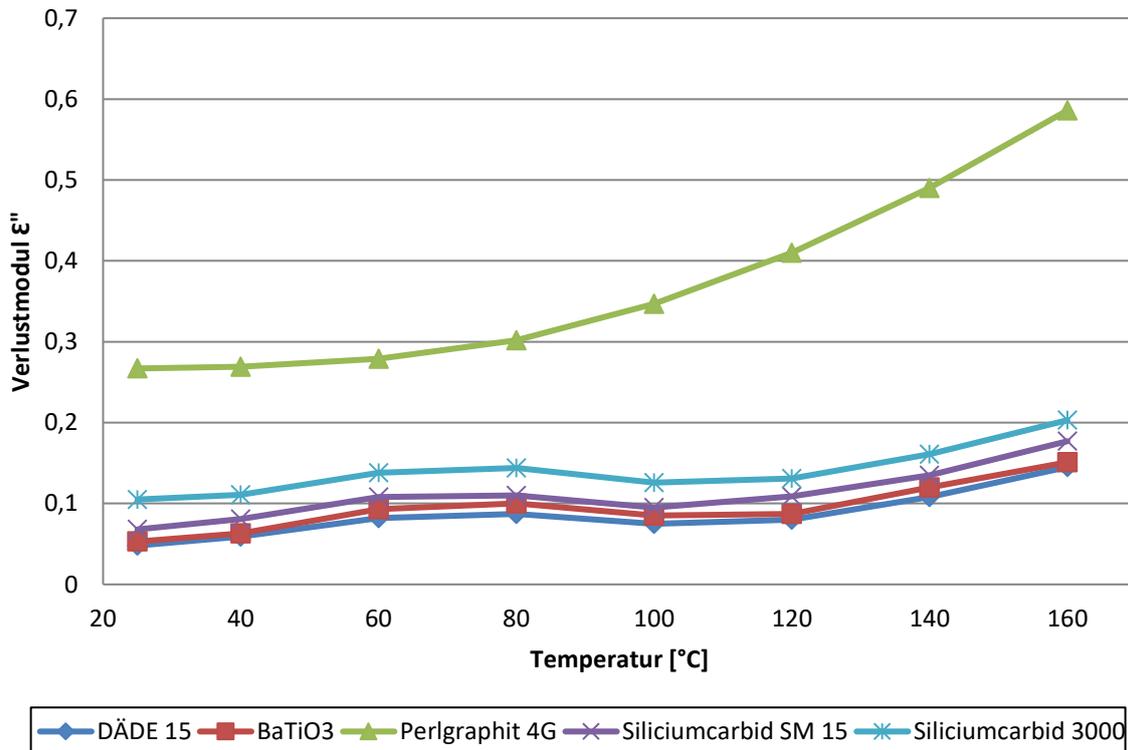


Abbildung 38: Verlustmodul  $\epsilon''$  in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen Füllstoffen (10 wt%) bei 2,45 GHz

Das niedrigste Verlustmodul weist das Bariumtitanat über den Temperaturbereich von 25 – 160 °C auf. Der Wert von 0,151 bei 160 °C unterscheidet sich nur marginal von dem Grundklebstoff mit einem Verlustmodul von 0,145. Ein möglicher Grund für die geringen Werte, könnte in der Richtung des angelegten elektrischen Feldes gefunden werden. Die Richtung des elektrischen Feldes ist entscheidend für die dielektrischen Eigenschaften des Bariumtitanats. Eine Änderung der Richtung des elektrischen Feldes wird in den Versuchen allerdings nicht vorgenommen. Die beiden Siliciumcarbid-Typen liegen bei 160 °C mit Werten von 0,177 (SM 15) und 0,203 (SM 3000) etwas über dem Grundklebstoff und Bariumtitanat. Die höchsten Werte weist der Perlgraphit 4G mit einem Verlustmodul von 0,586 bei 160 °C auf. Dies ist auf die deutlich bessere elektrische Leitfähigkeit gegenüber den anderen Füllstoffen zurückzuführen.

Da die Mikrowellenabsorber keine thermische Zersetzung im Temperaturbereich der geplanten Applikation aufzeigen, wurde auf die Bestimmung der Aufheizrate im Mikrowellenportal verzichtet und einzig das Verlustmodul als Kriterium der Auswahl herangezogen.

Für weitere Versuche wird aufgrund des deutlich höheren Verlustmoduls der Perlgraphit 4G verwendet.

## 4.2.2 Erwärmung durch Mikrowellen

### 4.2.2.1 Aufheizrate der PU-Klebstoffe

Zum Vergleich der Ergebnisse aus der Resonanzmessung, werden an einer bauteilnahen Probe die Grundklebstoffe im Mikrowellenportal mit einem Rundstrahler mit 1 kW Leistung erhitzt und der zeitliche Temperaturverlauf, von 20 bis 160 °C, der Oberfläche mittels Infrarot-Kamera aufgezeichnet. Die Messungen werden dabei nur bis 160 °C durchgeführt, um eine Exposition des Anlagenbedienpersonals durch gasförmige Emissionsprodukte zu verhindern.

Die Ergebnisse der Aufheizrate von 2K-PU-Klebstoffen sind in Abbildung 39 zu sehen.

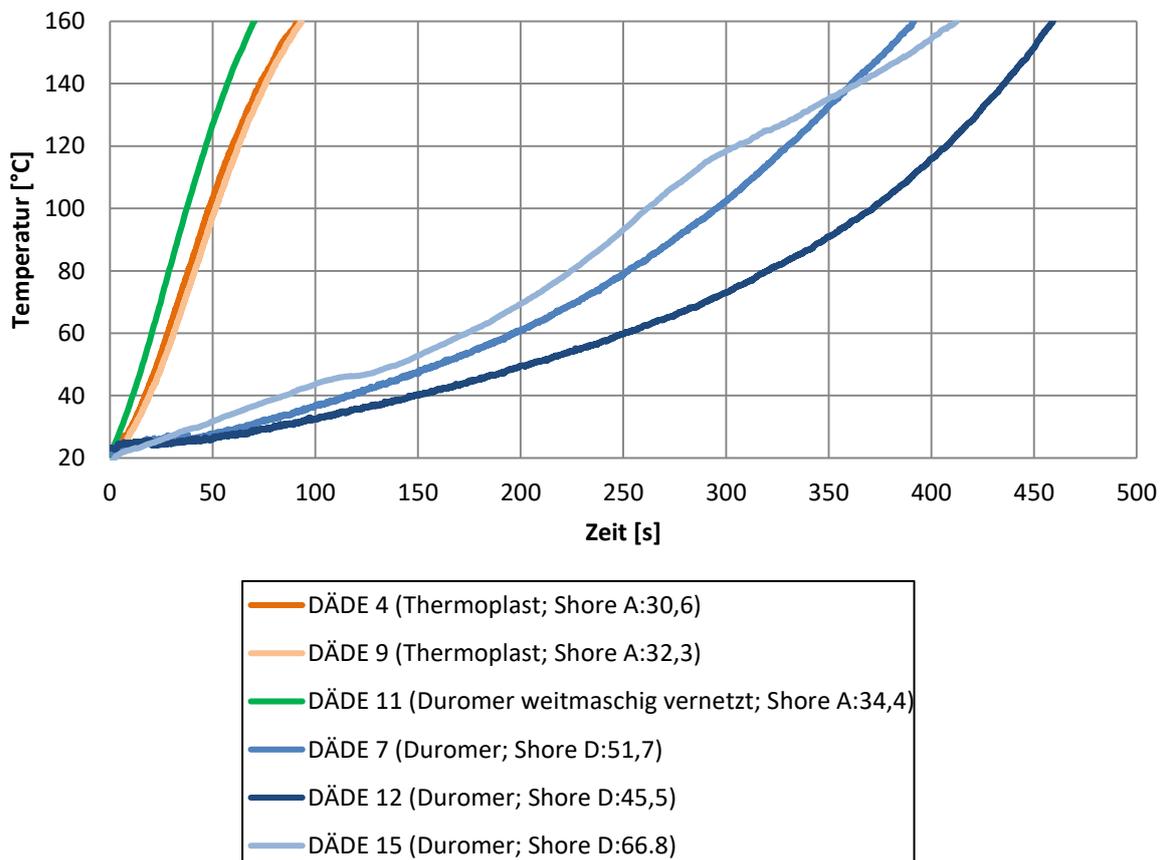


Abbildung 39: Aufheizrate von 2K-PU-Klebstoffen im Mikrowellenportal bei 1 kW Leistung

Aufgrund der Messungen des Verlustmoduls ist zu erwarten, dass sich die Klebstoffe DÄDE 4, DÄDE 9 und DÄDE 11 wegen ihres hohen Verlustmoduls schneller auf 160 °C erhitzen lassen, als es bei den Proben DÄDE 7, DÄDE 12 und DÄDE 15 (niedriges Verlustmodul) der Fall ist. Die Messung der Aufheizrate bestätigt diese Erwartung. Es ist zu sehen, dass die Zieltemperatur von 160 °C bei den Klebstoffen mit langkettigen Polyolen (DÄDE 4, DÄDE 9 und DÄDE 11) bis zu 6

Mal schneller erreicht wird (unter 100 s), als bei den Klebstoffen mit kurzkettigen Polyolen (DÄDE 7, DÄDE 12 und DÄDE 15). Die Aufheizzeit beträgt hierbei im Fall von DÄDE 12 458 s.

Der Abstand der Aufheizrate innerhalb der einzelnen Polymerklassen fällt aber deutlich geringer aus, als es die Werte der Resonanzmessung vermuten lassen.

#### 4.2.2.2 Aufheizrate von ionischen Flüssigkeiten

Zum Vergleich der Ergebnisse aus dem gemessenen dielektrischen Verlustmodul der ionischen Flüssigkeiten, wird die Aufheizrate des mit den verschiedenen IL's modifizierten Strukturklebstoffs im Mikrowellenportal aufgezeichnet.

In Abbildung 40 ist der Vergleich der Aufheizrate des nicht gefüllten Strukturklebstoffes DÄDE 15, mit dem jeweils um 10 wt% IL versetzten Klebstoffes abgebildet.

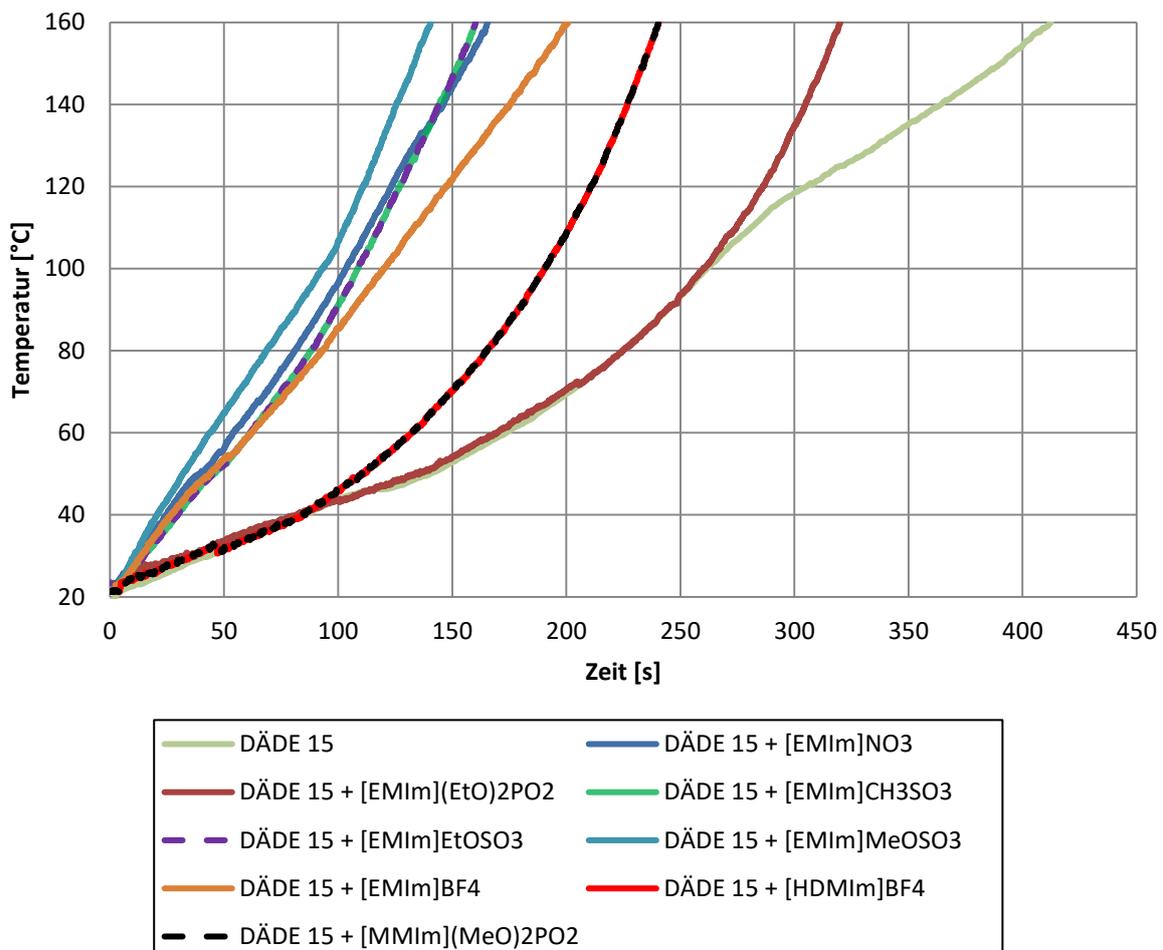


Abbildung 40: Aufheizrate des Strukturklebstoffs mit IL's (10 wt%) im Mikrowellenportal

Die Ergebnisse spiegeln die gemessenen Werte des Verlustmoduls gut wieder. Der nicht modifizierte Klebstoff benötigt 412 s bis er eine Oberflächentemperatur von 160 °C erreicht hat. Auch der von niedrigem Verlustmodul ausgehende starke Anstieg von  $[\text{HDMIIm}]\text{BF}_4$  und  $[\text{MMIm}](\text{MeO})_2\text{PO}_2$  wird durch die Aufheizrate sehr gut wiedergegeben. Beide Kurven (rot und schwarz) liegen nahezu identisch aufeinander und weisen bei niedrigen Temperaturen eine geringe Aufheizrate auf, welche bei hohen Temperaturen sehr stark ansteigt. Nach 240 s wird hierbei eine Oberflächentemperatur von 160 °C erreicht. Die benötigte Zeit liegt über dem der IL's, welche über den gesamten Temperaturbereich ein konstantes Verlustmodul aufweisen. Der mit diesen IL's modifizierte Strukturklebstoff erreicht die Oberflächentemperatur von 160 °C bereits nach 140 – 160 s. Würde die Messung mit einer höheren Endtemperatur von beispielsweise 300 °C durchgeführt, wäre die Endtemperatur von 300 °C bei IL's mit einem stark ansteigenden Verlustmodul, aufgrund des thermal runaway, eventuell schneller erreicht. Um diese Vermutung zu bestätigen eine Messung der Oberflächentemperatur bis in den Zersetzungsbereich des Klebstoffes durchgeführt werden.

#### *4.2.2.3 Aufheizrate der Treibmittel*

Aufgrund des deutlichen Abweichens des Treibmittels Unicell® 5 PT hinsichtlich seines Verlustmoduls über den gemessenen Temperaturbereich, wird dieses Ergebnis durch eine Vergleichsmessung der Aufheizrate mit Porofor® ADC-M verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt.

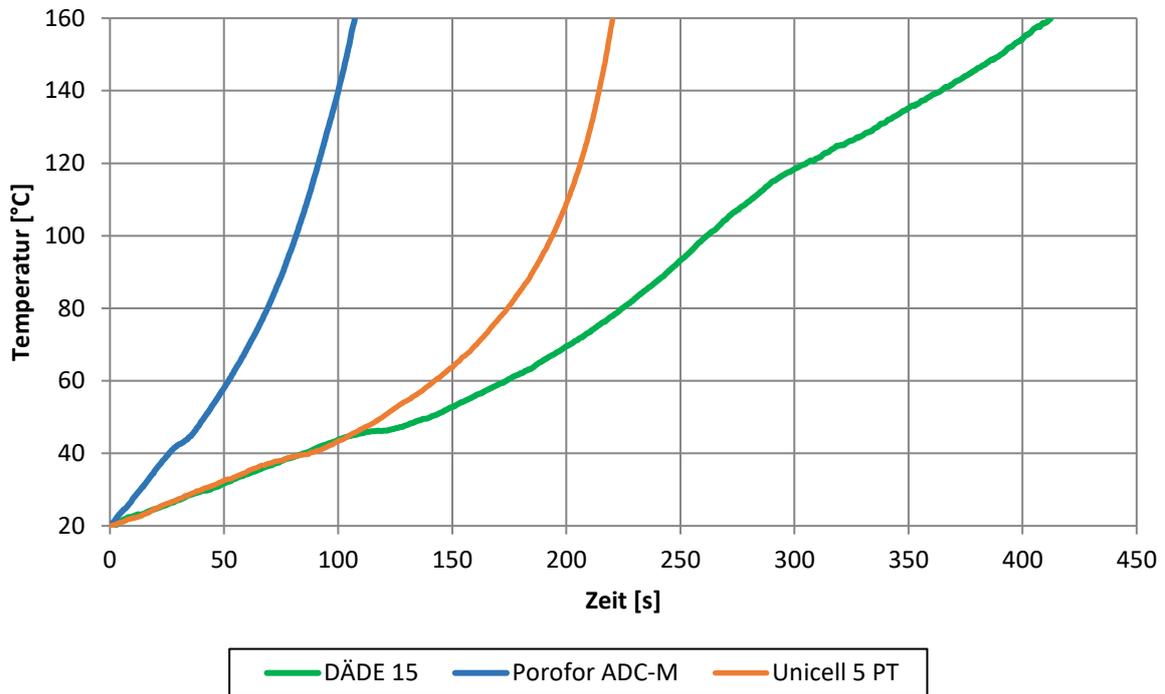


Abbildung 41: Aufheizrate des Strukturklebstoffs mit verschiedenen Treibmitteln (10 wt %) im Mikrowellenportal

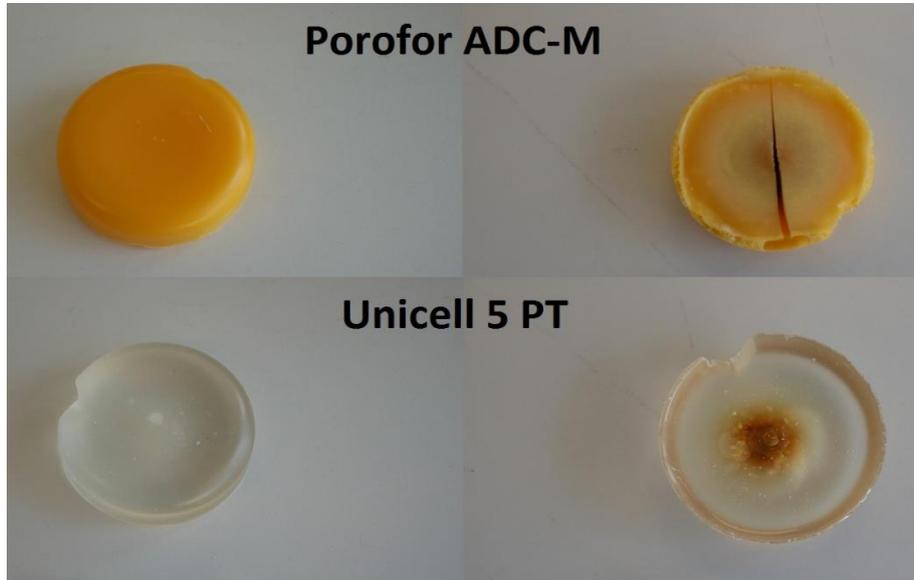


Abbildung 42: Modifizierter Strukturklebstoff vor und nach Messung der Aufheizrate auf 160 °C im Mikrowellenportal

Die zur Überprüfung der Ergebnisse eingesetzte Vergleichsmessung (vgl. Abbildung 68), zeigt ein abweichendes Verhalten hinsichtlich der Aufheizrate des mit Treibmitteln versetzten Klebstoffes auf. Der Strukturklebstoff mit 10 Gew. % Porofor® ADC-M erreicht nach 107 s eine Oberflächentemperatur von 160 °C, während das mit Unicell® 5 PT versetzte Klebstoffsystem mit

220 s die doppelte Zeit benötigt. Der Grundklebstoff benötigt 412 s bis zum Erreichen der Oberflächentemperatur von 160 °C.

Eine mögliche Erklärung für die gesteigerte Aufheizrate von Porofor® ADC-M gegenüber Unicell® 5 PT kann bei Betrachtung der Abbildung 69 gefunden werden. Es ist zu erkennen, dass sich das Porofor® ADC-M bereits bei einer Oberflächentemperatur von 160 °C zersetzt hat. Der mit Unicell® 5 PT versetzte Klebstoff weißt nur eine innere Verfärbung auf, zeigt aber keinerlei Zeichen einer Gasfreisetzung an. Eine zusätzliche Wärmefreisetzung durch Zersetzung des Treibmittels kann somit ausgeschlossen werden. Die gesteigerte Aufheizrate gegenüber dem Grundklebstoff ist somit nur auf das erhöhte Verlustmodul des Treibmittels zurückzuführen und die Ergebnisse aus der Resonanzmessung somit plausibel.

Die gesteigerte Aufheizrate des mit Porofor® ADC-M versetzten Systems ist auf die Energiefreisetzung bei der Zersetzung des Azodicarbonamid zurückzuführen. Somit spielt hinsichtlich der Steigerung der Aufheizrate durch Treibmittel, nicht nur das Verlustmodul eine Rolle, sondern bei exothermen Treibmitteln auch die Zersetzungstemperatur im Klebstoff. Ein frühzeitiges Zersetzen des Treibmittels steigert dabei die Aufheizrate.

## 4.3 Herstellung eines mikrowellenaktiven WDVS-Klebstoffes

### 4.3.1 Auswahl der Einzelkomponenten

Aus dem Screening der 2K-PU-Klebstoffe wird ersichtlich, dass ein Lösen des Klebstoffes durch Zersetzung, unterhalb von 300 °C, nicht möglich ist. Da das EPS bereits ab 100 °C thermisch geschädigt wird, sind in den vergangenen Versuchen, bei denen ein Lösen der Klebverbindung durch Zersetzung forciert wurde, das EPS deutlich geschädigt worden, noch bevor eine Reaktion des Klebstoffes eingetreten ist.

Dieser Sachverhalt macht eine neue Herangehensweise an die Problematik des Lösens der EPS-Platte durch Mikrowellen nötig.

In den folgenden Versuchen soll untersucht werden, inwiefern ein Lösen der EPS-Platte durch einen aufschäumbaren, mikrowellenaktivierbaren Klebstoff möglich ist. Dabei soll das Treibmittel, einen nicht bzw. wenig vernetzten Klebstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen nahe 100 °C aufschäumen und somit die Adhäsionskräfte zwischen Klebstoff und EPS-Platte lösen.

Als Grundklebstoff für die Versuche wird zu Beginn ein thermoplastischer Klebstoff mit der Bezeichnung DÄDE 6 gewählt, da bei Diesem geringe Kohäsionskräfte zu erwarten sind, welche ein Aufschäumen durch das Treibgas ermöglichen sollen. Dieser Klebstoff wird jeweils mit 5 wt% [EMIm]NO<sub>3</sub> versetzt und mit vier verschiedenen chemischen Treibmitteln kombiniert, welche einen niedrigen Zersetzungsbereich aufweisen. Anschließend werden die modifizierten Klebstoffe für

jeweils 10 *min* bei 100 °C und 130 °C in den Konvektionsofen gestellt und beobachtet, ob der Klebstoff aufschäumt.

Der ausgehärtete thermoplastische Klebstoff DÄDE 6 weist in Kombination mit 5 wt% [EMIm]NO<sub>3</sub> eine erhebliche Klebrigkeit gegenüber dem nicht modifizierten Klebstoff auf. Dies ist in Abbildung 43 dargestellt.

In Abbildung 44 sind die Klebstoffproben mit variierenden Treibmitteln, bei verschiedenen Temperaturen im Konvektionsofen zu sehen.

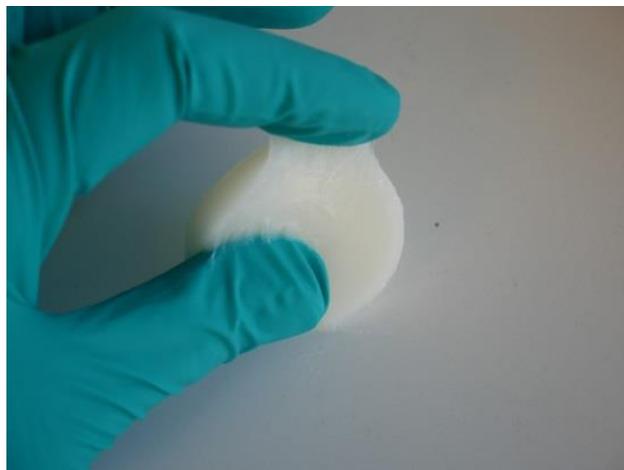


Abbildung 43: Thermoplastischer Klebstoff DÄDE 6 + 5 wt% [EMIm]NO<sub>3</sub> + 10 wt% Tracel® NCS 155

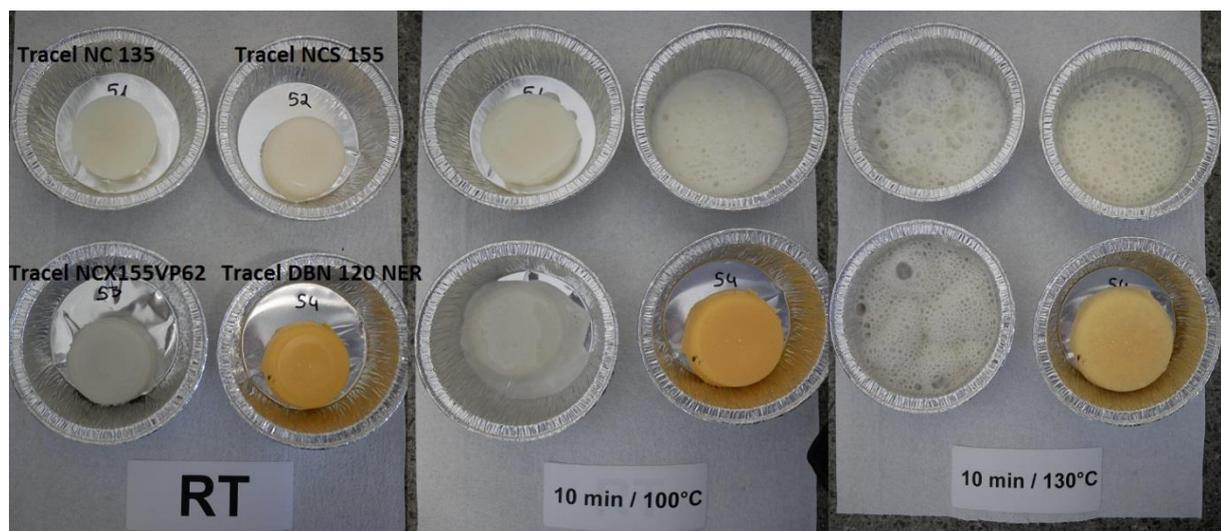


Abbildung 44: Thermoplastischer Klebstoff DÄDE 6 + 5 wt% [EMIm]NO<sub>3</sub> + 10 wt% Treibmittel im Konvektionsofen

Das IL wirkt im thermoplastischen Klebstoff sehr stark als Weichmacher und führt dazu, dass der Klebstoff nach dem Aushärten noch sehr weich und klebrig ist. Aufgrund dessen werden IL's für weitere Versuche zur Herstellung des WDVS-Klebstoffes nicht berücksichtigt.

Die hergestellten Klebstoffproben beginnen bereits ab 100 °C zu fließen und liegen ab 130 °C, mit Ausnahme des mit Tracel® DBN 120 NER versetzten Klebstoff, im flüssigen Zustand vor. Dies ist für die Anwendung eines lösbaren WDVS-Klebstoffs nicht gewünscht, da der flüssige Klebstoff nach dem Entfügen weiterhin auf der Oberfläche der EPS-Platte verbleibt und beim Abkühlen wieder erhärtet. Es wäre möglich, den flüssigen Klebstoff mechanisch abzuscheiden, allerdings würde noch ein Rest des Klebstoffes in der rauen Oberfläche des EPS verbleiben. In weiteren Versuchen wird der thermoplastische Klebstoff mit einem trifunktionellen Isocyanat kombiniert, um ein Fließen bei höheren Temperaturen, durch die zusätzlichen Quervernetzung zu verhindern und eine stabile Schaumstruktur auch bei Temperaturen oberhalb von 100 °C auszubilden.

#### 4.3.2 Aufschäumverhalten von thermoplastischen Klebstoffen

Die Ergebnisse aus dem Vorversuch zeigen, dass ein thermoplastischer Klebstoff bei höheren Temperaturen nicht schäumbar ist, da er oberhalb der  $T_g$  zu fließen beginnt. Durch folgende Versuche soll geklärt werden, ob durch eine zusätzliche Quervernetzung ein Fließen des Klebstoffes verhindert werden kann und durch die zusätzliche Stabilität der Vernetzungsstellen ein Aufschäumen möglich ist.

Das Einbringen von Quervernetzungen in den thermoplastischen Klebstoff erfolgt dadurch, dass das verwendete difunktionelle Isocyanat Desmodur® E XP 2762 durch einen variierenden Anteil (25; 50 und 75 wt%) des trifunktionellen Isocyanats Desmodur® N3300 ersetzt wird. Dadurch entsteht eine weitmaschig vernetzte Polymerstruktur innerhalb des Klebstoffs. Die Anzahl der Quervernetzungen steigt dabei mit einem höheren Anteil von Desmodur® N 3300 an.

Die Auswahl der Treibmittel erfolgt aufgrund einer möglichst niedrigen Zersetzungstemperatur und Verträglichkeit mit dem Klebstoffsystem. Für die Versuche werden die Tracel®-Typen NCS 155 (endotherm) und DBN 120 NER (exotherm) verwendet.

Die gemessenen Volumenänderungen in Abhängigkeit des Anteils an Desmodur® N3300 und dem Treibmittel wird in den folgenden Abbildungen dargestellt.

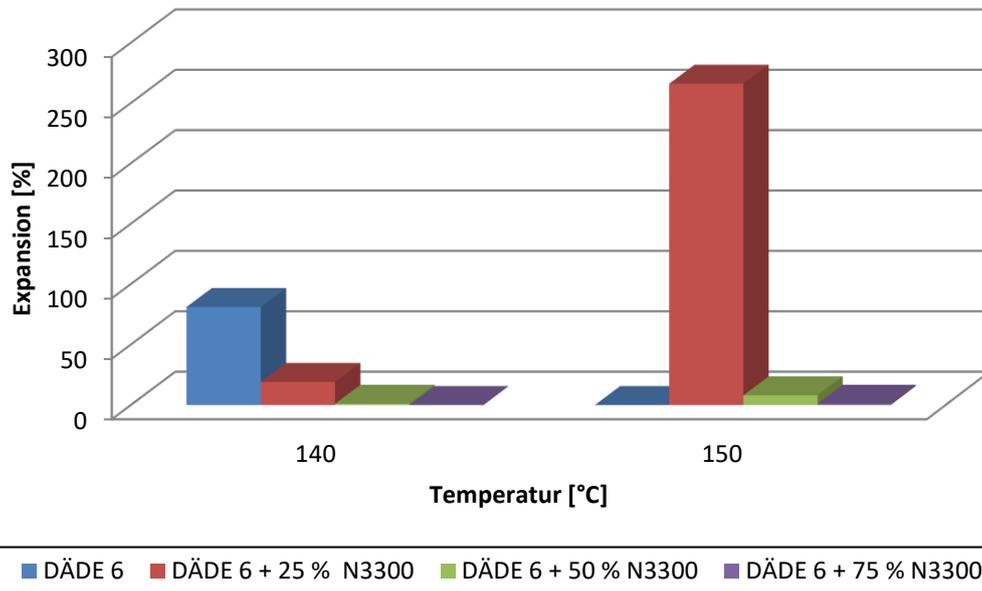


Abbildung 45: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® NCS 155 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 140 °C/150 °C im Konvektionsofen

Die Kombination des thermoplastischen Klebstoffes DÄDE 6 mit dem endothermen Treibmittel Tracel NCS 155 zeigt, dass ein Fließen bei höheren Temperaturen durch eine geringe Quervernetzung, verhindert werden kann. Dies wird in Abbildung 46 deutlich, wenn die Expansionsrate nach 10 min bei 150 °C betrachtet wird. Bei einem Anteil von 0 wt% N 3300 beginnt der Klebstoff zu fließen und liegt nach der thermischen Belastung als Flüssigkeit vor. Durch eine Zugabe von 25 wt% Desmodur® N 3300 wird ein Fließen verhindert und der Klebstoff expandiert um 266 %. Wird der Anteil von Desmodur® N 3300 auf 50 wt% bzw. 75 wt% gesteigert, wird einem Fließen ebenfalls entgegengesteuert, allerdings verhindern nun die hohen Kohäsionskräfte innerhalb des Klebstoffes ein Aufschäumen durch das Treibmittel.

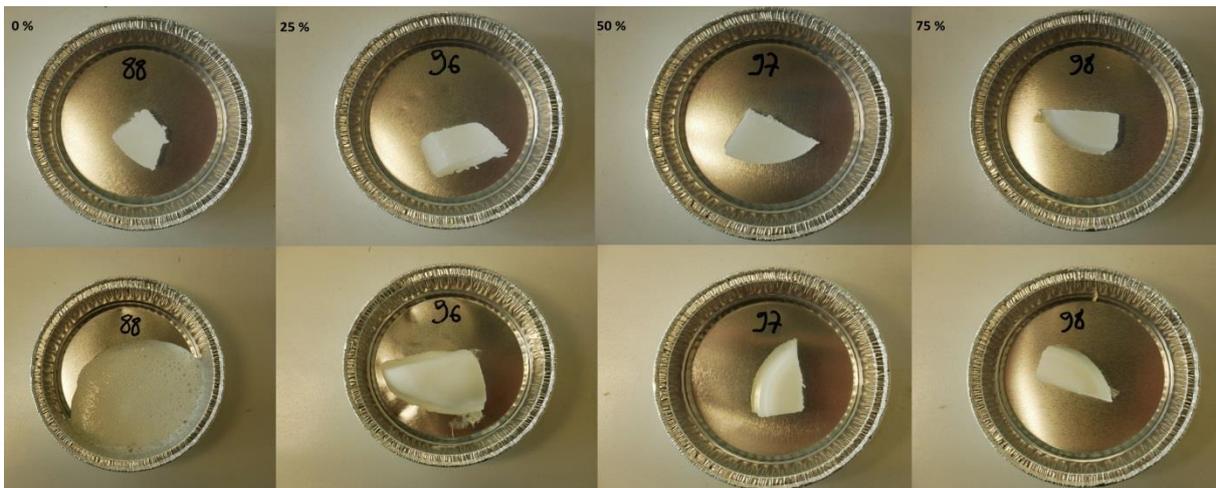


Abbildung 46: DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® NCS 155 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 150 °C

In Abbildung 47 sind die gemessenen Volumenänderungen in Abhängigkeit des Anteils an Desmodur® N3300 mit dem exothermen Treibmittel Tracel DBN 120 NER dargestellt.

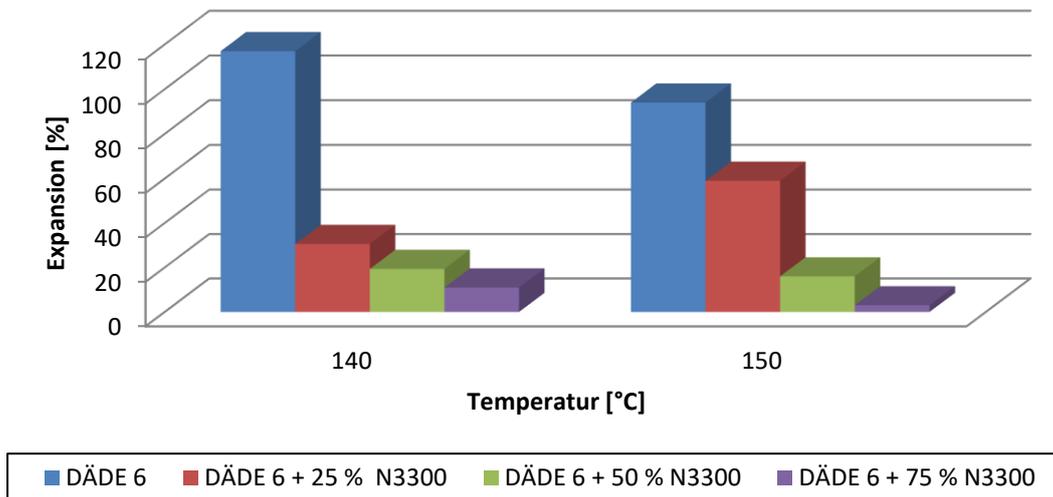


Abbildung 47: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Tracel DBN 120 NER mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 140 °C/150 °C im Konvektionsofen

Ein ähnliches Verhalten, wie bei dem Treibmittel Tracel® NCS 155, zeigt sich bei dem Einsatz des exothermen Treibmittels Tracel® DBN 120 NER. Hierbei besitzt der thermoplastische Klebstoff ohne Quervernetzung noch eine gewisse Stabilität nach der thermischen Beanspruchung bei 150 °C (Abbildung 48), welche auf eine Erhöhung der Kohäsionskräfte durch das ADC zurückgeführt werden kann. Die Volumenzunahme beträgt hierbei 94 % und nimmt mit einem zunehmenden Anteil an Desmodur® N3300 aufgrund der steigenden Kohäsionskräfte innerhalb des Klebstoffes weiter ab.

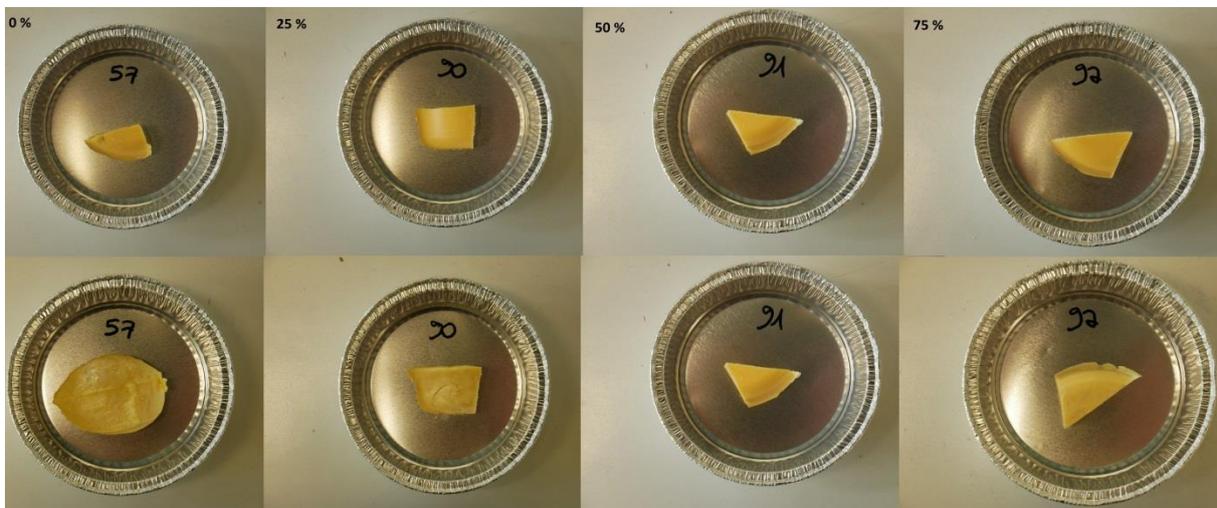


Abbildung 48: DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® DBN 120 NER mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 150 °C

Ein Aufschäumen eines Klebstoffes durch chemische Treibmittel funktioniert somit nur in einem schmalen Bereich, in dem die Anzahl der Vernetzungsstellen eine Stabilität der Schaumstruktur gewährleisten. Diese dürfen jedoch die Kohäsionskräfte nicht derart stark erhöhen, dass der Gasdruck des freigesetzten Gases nicht ausreichend ist, um die Kohäsionskräfte zu überwinden. Ein guter Kompromiss zwischen Stabilität und Expansionsvermögen stellt eine Kombination aus DÄDE 6 mit 25 wt% Desmodur® N 3300 in Bezug auf den Anteil des Isocyanats dar. Die Initiierungstemperatur des mit chemischen Treibmitteln modifizierten Klebstoffes beträgt mindestens 140 °C und ist somit für eine Applikation in einem lösbaren WDVS-System noch zu hoch, da hierbei das EPS bereits ab 100 °C geschädigt wird.

Wie die Messungen der TGA bereits ergeben haben, liegt der Zersetzungsbereich von chemischen Treibmitteln zu hoch, um ein Lösen des Klebstoffes nahe 100 °C zu ermöglichen. Eine deutlich niedrigere Initiierungstemperatur bieten physikalische Treibmittel bei denen keine chemische Zersetzung stattfindet, sondern das meist flüssige Medium eine Zustandsänderung durch eine Temperaturerhöhung erfährt und somit sein Volumen vergrößert. Eine Möglichkeit diese Treibmittel in Klebstoffen zu nutzen, bieten sogenannte Expancel®-Mikrosphären. Laut TGA werden bei dem Typ Expancel® 031 DU 40 die Polymerkugeln bereits in einem Temperaturbereich von 80 – 114 °C, aufgrund der Erwärmung des Gases, expandiert. Angesichts der niedrigen Initiierungstemperatur der Volumenexpansion des Expancel® 031 DU 40, werden mit diesem die Versuche aus dem vorherigen Kapitel wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt. Aufgrund des niedrigen Temperaturbereichs indem eine Treibwirkung zu erwarten ist, wird die Versuchsreihe zusätzlich um eine Messung bei 10 *min* und 100 °C erweitert.

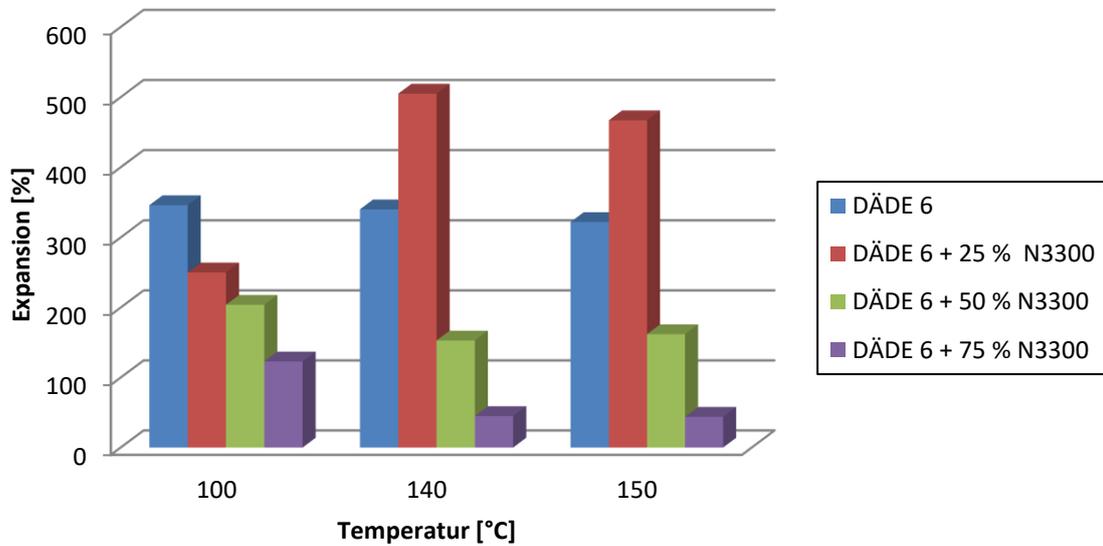


Abbildung 49: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Expancel® 031 DU 40 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 100 °C/140 °C und 150 °C im Konvektionsofen

Die Ergebnisse zeigen, dass bei dem Einsatz von Expancel® 031 DU 40 bereits ab 100 °C eine deutliche Expansion des Klebstoffes zu verzeichnen ist. Die Volumenänderung beträgt bei 100 °C mit dem unvernetzten Klebstoff 346 % und sinkt mit zunehmendem Anteil an Desmodur® N 3300. In Abbildung 50 ist zu sehen, dass der Klebstoff selbst bei einem hohen Anteil von Desmodur® N 3300 noch Expansionswerte von 204 % bzw. 123 % aufweist.

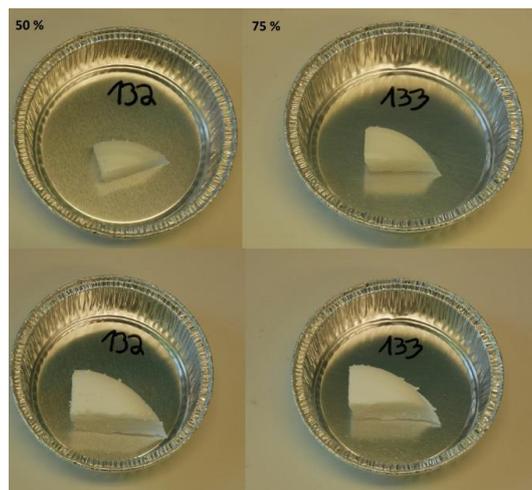


Abbildung 50: DÄDE 6 + 10 wt% Expancel® 031 DU 40 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 100 °C

Zum Vergleich des Expansionsvermögens des mit dem physikalischen Treibmittel modifizierten Klebstoffes gegenüber den chemischen Treibmitteln, wird in Abbildung 51 die gemessene Expansion des Klebstoffes DÄDE 6 + 25 Gew. % Desmodur® N 3300 gegenübergestellt.

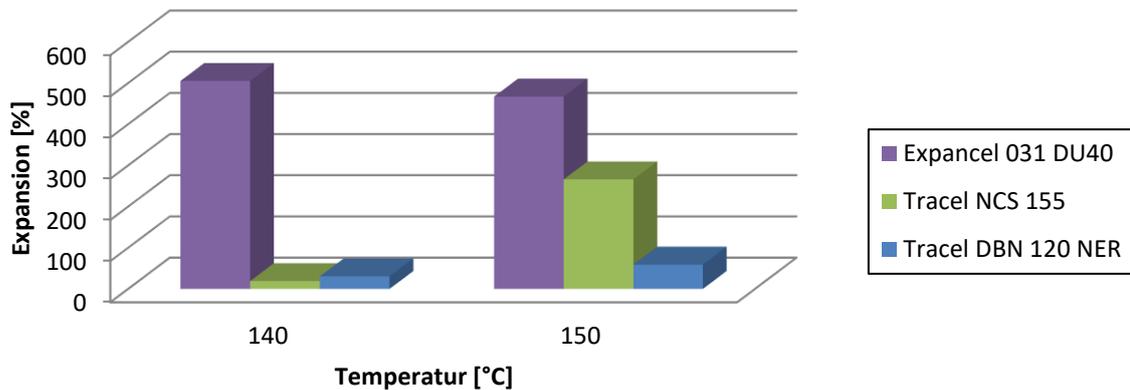


Abbildung 51: Expansion DÄDE 6 + 25 wt % Desmodur® N 3300 mit variierendem Treibmittel nach 10 min bei 140 °C und 150 °C im Konvektionsofen

Wird der Vergleich der einzelnen Treibmittel bei 140 °C und 150 °C in dem Klebstoff DÄDE 6 + 25 wt% Desmodur® N 3300 betrachtet, so sieht man die Vorteile des physikalischen Treibmittels bei niedrigeren Initiierungstemperaturen. Bei 140 °C liegt die Expansion des mit Expancel® 031 DU 40 modifizierten Klebstoffes bei 505 %, während sie bei den chemischen Treibmitteln nur 19 % bzw. 31 % beträgt.

Die Kombination des Klebstoffes DÄDE 6 + 25 wt% Desmodur® N 3300 mit dem Treibmittel Expancel® 031 DU 40 bietet die Basis für weitere Versuche. Durch die leichte Vernetzung wird eine Stabilität des Schaumes auch bei höheren Temperaturen gewährleistet und somit auch hohe Expansionswerte. Zudem kann dieser modifizierte Klebstoff bereits ab 100 °C eine deutliche Volumenzunahme verzeichnen und stellt somit eine aussichtsreiche Möglichkeit dar, verklebte EPS-Platten ohne Beschädigung voneinander zu trennen.

### 4.3.3 Vorversuche zum Entkleben von EPS-Platten in der Haushaltsmikrowelle

Vorversuche mit verklebten EPS-Platten sollen klären, ob ein Lösen der Platten ohne deren Beschädigung in der Mikrowelle möglich ist. Die aus den Vorversuchen vielversprechende Kombination des Klebstoffes DÄDE 6 + 25 wt% Desmodur® N3300 stellt für weitere Versuche den nicht modifizierten Basis-WDVS-Klebstoff dar. Dieser wird mit 5 wt% Expancel® 031 DU 40 und 3 wt% Perlgraphit 4G zur Steigerung der Mikrowellenabsorption versetzt. Um ein Auftragen von Schichtdicken mit bis zu 3 mm auf dem EPS zu ermöglichen, wird der Klebstoff mittels 5 wt% Aerosil® 150 thixotropiert, um auch in der Senkrechten ein Abfließen des Klebstoffes zu verhindern.

Der modifizierte WDVS-Klebstoff wird zwischen zwei EPS-Platten mit den Abmessungen von ca. 3 x 3 cm und einer Schichtdicke von 3 mm aufgetragen. Die Schichtdicke des Klebstoffes wird mittels zweier Teflonstreifen eingestellt, welche zwischen den EPS-Platten aufgeklebt werden. Die verklebte Probe wird nach einer Aushärtezeit von 14 Tagen in einer Haushaltsmikrowelle bei 1000 W bestrahlt.

Nach 35 s beginnt der Klebstoff in der Haushaltsmikrowelle zu expandieren und löst dabei die Verbindung zwischen den beiden Platten kraftfrei. Der Klebstoff löst sich dabei rückstandslos von der Oberfläche des EPS ab. Die Initiierungstemperatur ist dabei niedrig genug, um das EPS während des Bestrahleens mittels Mikrowellen nicht zu zerstören. Das Ergebnis ist in Abbildung 52 dargestellt.

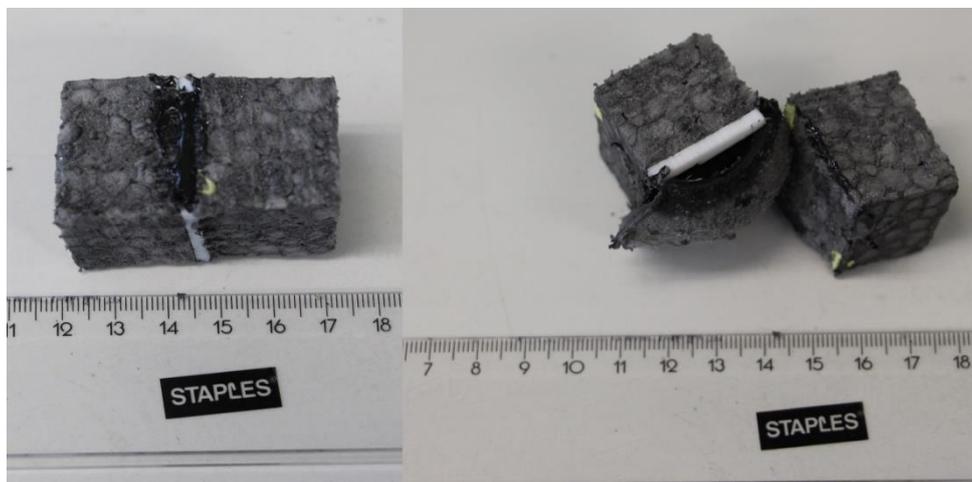


Abbildung 52: Verklebte EPS-Platte mit modifiziertem WDVS-Klebstoff vor und nach 1000 W in der Mikrowelle

Durch den hergestellten modifizierten WDVS-Klebstoff gelingt es, die Verklebung der beiden EPS-Platten ohne Kraftaufwand und rückstandslos in der Haushaltsmikrowelle bei 1000 W zu trennen. Aufgrund der Expansion des Klebstoffes werden die Adhäsionskräfte vollständig gelöst und angesichts der niedrigen Initiierungstemperatur die Oberfläche des EPS nicht beschädigt.

Bevor ein Scale-Up Versuch auf einer Standardplatte aus EPS mit den Maßen 1 x 0,5 m durchgeführt wird, muss zuerst ermittelt werden, ob die Haftzugfestigkeit des Klebstoffes auf der

Oberfläche des EPS ausreichend ist und ob die Klebeverbindung, auch für längere Zeit bei erhöhter Temperatur, keine ungewollte Reaktion auslöst.

#### 4.3.4 Messung der Haftzugfestigkeit auf verschiedenen Untergründen

Um zu überprüfen, ob der modifizierte WDVS-Klebstoff eine ausreichende Haftzugfestigkeit auf verschiedenen Untergründen wie EPS, Kalksandstein, Beton oder OSB aufweist, wird dieser mit einer Schichtdicke von 2 mm auf die Untergründe aufgetragen und nach 14 Tagen Aushärtezeit die Haftzugfestigkeit mittels der Stirnabzugsprüfung bestimmt.

Die Ergebnisse der Stirnabzugsprüfung werden in Tabelle 11 dargestellt. Den Referenzwert stellt dabei die gemessene Haftzugfestigkeit auf EPS dar.

*Tabelle 11: Haftzugfestigkeit des modifizierten WDVS-Klebstoffs auf versch. Oberflächen, 2 mm Prüfschichtdicke*

Untergrund	Haftzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]				Mittelwert Haftzugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
EPS	0,37	0,4	0,36	0,38	0,38
Beton	0,53	0,56	0,49	0,55	0,53
OSB	0,54	0,52	0,54	0,51	0,53
Kalksandstein	0,52	0,53	0,47	0,48	0,5

Die Messung zeigt, dass das EPS eine Haftzugfestigkeit von 0,38 N/mm<sup>2</sup> aufweist. Ab diesem Wert tritt bei allen 4 Messungen ein Fügebruch des EPS ein. Das Bruchbild nach der Messung ist in Abbildung 53 zu sehen.



Abbildung 53: Stirnabzugsprüfung vor und nach der Messung, modifizierter WDVS-Klebstoff auf EPS bei 2 mm Prüfschichtdicke

Die gemessene Haftzugfestigkeit auf Beton, OSB und Kalksandstein liegt mit Werten von 0,5 bzw. 0,53  $N/mm^2$  auf allen Untergründen über denen des EPS. Es kann somit gezeigt werden, dass die Haftzugfestigkeit des modifizierten WDVS-Klebstoffes ausreichend für eine Verklebung einer EPS-Platte auf Untergründen wie Beton, OSB oder Kalksandstein ist. Ein zerstörungsfreies Trennen der mit dem modifizierten WDVS-Klebstoff verklebten EPS-Platte ist auf den verschiedenen Untergründen somit nicht möglich.

Bei den Versuchen auf Beton, OSB und Kalksandstein hat sich gezeigt, dass sich der Epoxid-Klebstoff zwischen den Zugstiften und der Prüfschicht ab etwa 0,5  $N/mm^2$  adhäsiv löst (Abbildung 54). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Prüfschicht eine geringe Oberflächenenergie aufweist und der Epoxid-Klebstoff diese nicht ausreichend benetzen kann. Der tatsächliche Wert der Haftzugfestigkeit des modifizierten WDVS-Klebstoffes liegt somit über den in Tabelle 11 gemessenen Werten. Für zukünftige Versuche ist es zielführend, die Verklebung zwischen Zugstift und Prüfschicht mit einem kompatiblen Klebstoff durchzuführen.

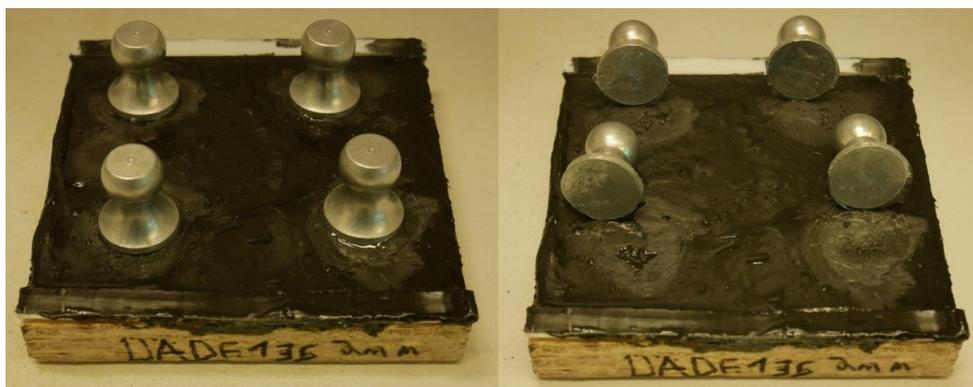


Abbildung 54: Stirnabzugsprüfung vor und nach der Messung, modifizierter WDVS-Klebstoff auf OSB bei 2 mm Prüfschichtdicke

#### 4.3.5 Einfluss der Wasseraufnahme auf die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften

Die Versuche aus Kapitel 4.1.1.3 haben gezeigt, dass vor allem thermoplastische Klebstoffe bzw. schwach vernetzte Klebstoffe eine größere Wasseraufnahme aus der Luftfeuchte aufweisen. Um die Auswirkungen der Wasseraufnahme auf die mechanischen und die dielektrischen Eigenschaften des modifizierten WDVS-Klebstoffes zu untersuchen, werden die Proben für 14 Tage bei 70 % rF gelagert und danach die Zugscherfestigkeit, sowie das Verlustmodul gegenüber den trocken gelagerten Proben bei 15 % rF gemessen.

Nach einer zweiwöchigen Lagerung bei 70 % rF ist eine Wasseraufnahme von 1,05 wt% innerhalb des Klebstoffes zu verzeichnen. Die Messung der Zugscherfestigkeit der trocken- und feuchtgelagerten Klebstoffproben auf Polystyrol ist in Abbildung 55 dargestellt. Des Weiteren ist die Messung des dielektrischen Verlustmoduls der unterschiedlich gelagerten Proben des modifizierten WDVS-Klebstoffs, in Abbildung 56 abgebildet.

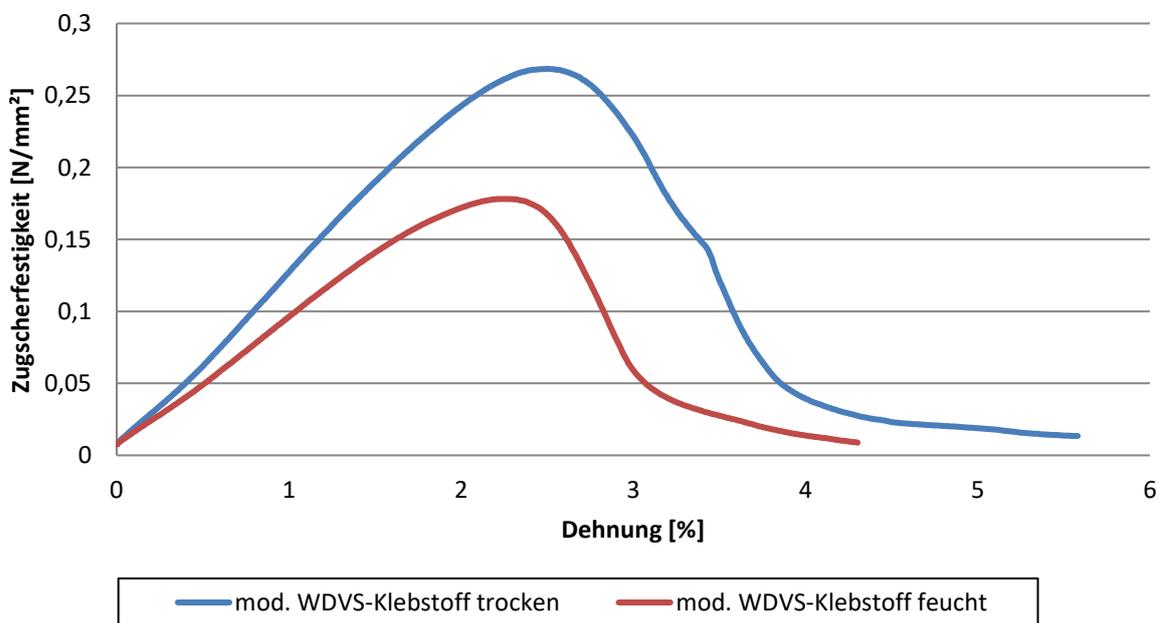


Abbildung 55: Zugscherfestigkeit mod. WDVS-Klebstoff auf Polystyrol, trocken- und feuchtgelagert, Klebstoffschichtdicke 250  $\mu$ m

Die Messung der Zugscherfestigkeit ergibt, dass die trockengelagerte Probe des modifizierten WDVS-Klebstoffs eine Zugscherfestigkeit von 0,27  $N/mm^2$  aufweist. Bei der feuchtgelagerten Verklebung fällt dieser Wert auf 0,17  $N/mm^2$  ab. Die Zugscherfestigkeit nimmt somit um 37 % gegenüber der trockengelagerten Probe ab.

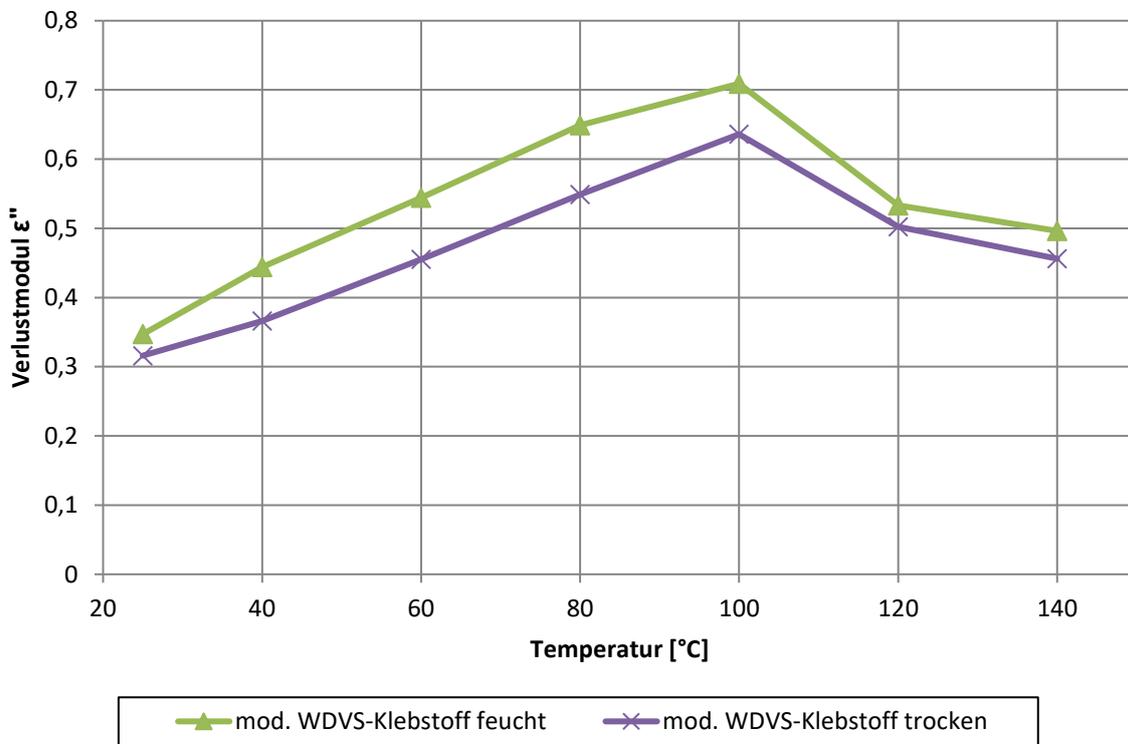


Abbildung 56: Verlustmodul  $\epsilon''$  in Abhängigkeit der Temperatur des mod. WDVS-Klebstoff trocken- und feuchtgelagert

Das Verlustmodul liegt bei der feuchtgelagerten Probe mit 0,649 bei 80 °C oberhalb den Werten des trockengelagerten Klebstoffes mit 0,549. Dies stellt eine Steigerung des Verlustmoduls um 15 % gegenüber der trockengelagerten Probe dar. Das Sinken des Verlustmoduls oberhalb von 100 °C ist auf die Reaktion des Treibmittels und der dadurch ausgelösten Volumenvergrößerung zurückzuführen.

Die Verringerung der mechanischen Eigenschaften aufgrund von äußeren Umwelteinflüssen muss für eine spätere Applikation an der Hauswand einkalkuliert werden. Hierbei sind noch weitere Tests notwendig, um zu überprüfen, welcher Feuchtigkeit der Klebstoff nach Anbringung an der Hauswand ausgesetzt ist.

### 4.3.6 Mikrowellenzugversuch

Um das Verhalten der modifizierten Klebstoffe unter Mikrowellenstrahlung bei gleichzeitiger Belastung durch eine konstante Zugkraft zu charakterisieren, wird an die Universalprüfmaschine Zwick/Roell Z100 ein Metallgehäuse mit einem Magnetron adaptiert. Durch die Versuche soll der Unterschied der zur Lösung der Klebeverbindung benötigten Zeit, unter konstanter Zugkraft, zwischen nicht modifizierten und modifizierten Klebstoffen quantifiziert werden.

Während des Versuchs wird die Dehnung der Klebung überwacht. Ist der Klebstoff durch die Mikrowellenstrahlung initiiert bzw. thermisch geschädigt, ist ein exponentieller Anstieg der Dehnung zu beobachten, welcher das Abbruchkriterium für die Messung darstellt.

Eine Versuchsreihe umfasst dabei den nicht modifizierten WDVS-Klebstoff, als auch die modifizierte Version, welche zum Lösen der EPS-Platten unter Mikrowellenbestrahlung genutzt wird. Die Versuche werden dabei durch einen organischen Dispersionsklebstoff ergänzt, welcher häufig eine Anwendung zur Verklebung von WDVS an Hauswänden findet. Die Messungen werden an verklebten Füge­teilen aus Polystyrol durchgeführt.

Die Ergebnisse der einzelnen Vergleichsmessungen zwischen Basis-Klebstoff, modifizierten Klebstoff und organischem Dispersionsklebstoff werden in Abbildung 57 dargestellt.

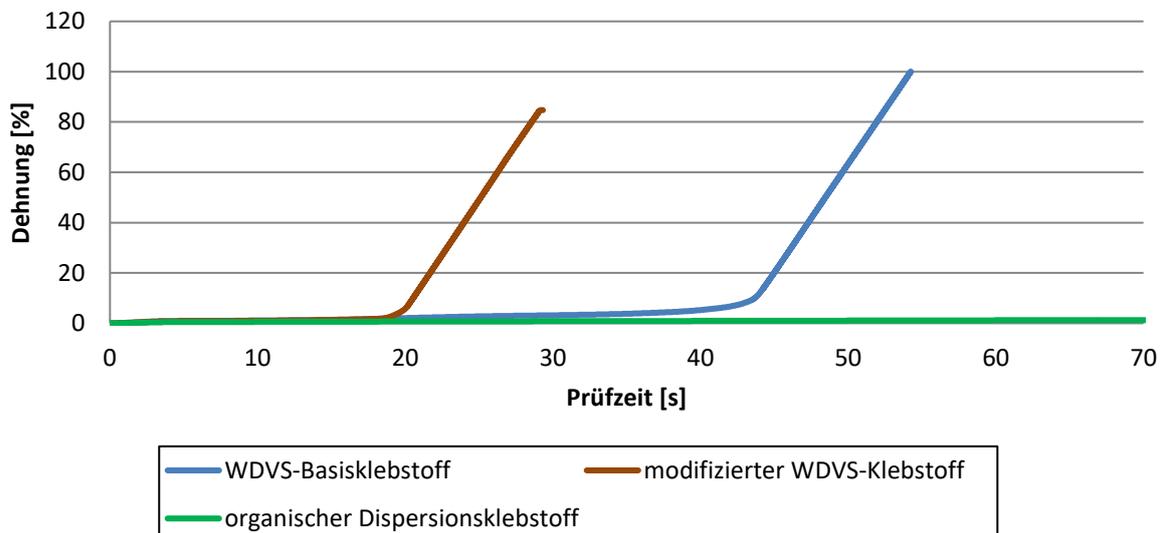


Abbildung 57: Mikrowellenzugversuch WDVS-Klebstoff vs. Organischer Dispersionsklebstoff auf Polystyrol bei 10 N Zugkraft und 500 W Leistung der Mikrowelle bei 2,45 GHz

Der modifizierte WDVS-Klebstoff löst sich bereits nach 20 s bei einer Mikrowellenleistung von 500 W und einer Zugkraft von 10 N. Das Lösen der Verklebung ist hierbei auf die Initiierung des Treibmittels zurückzuführen (Abbildung 58). Bei dem Basis-WDVS-Klebstoff, welcher kein

Treibmittel und Graphit enthält, ist erst nach 43 s ein Anstieg der Dehnung zu verzeichnen. Der organische Dispersionsklebstoff verzeichnet auch nach mehr als 60 s kein Anstieg der Dehnung unter Mikrowellenbestrahlung. Der Versuch wird nach 60 s gestoppt, um den Magnetron vor einer Überhitzung durch die Rückstrahlung der Mikrowellen zu schützen. Die mit dem organischen Dispersionsklebstoff verklebten Fügeteile können unter diesen Messbedingungen nicht gelöst werden.



Abbildung 58: Bruchbilder auf Polystyrol nach dem Mikrowellenzugversuch bei 500 W und 10 N Zugkraft

Eine weitere Messreihe umfasst den Vergleich von trocken- bzw. feuchtgelagerten Verklebungen mit dem WDVS-Basisklebstoff und dem modifizierten WDVS-Klebstoff. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 59 zu sehen.

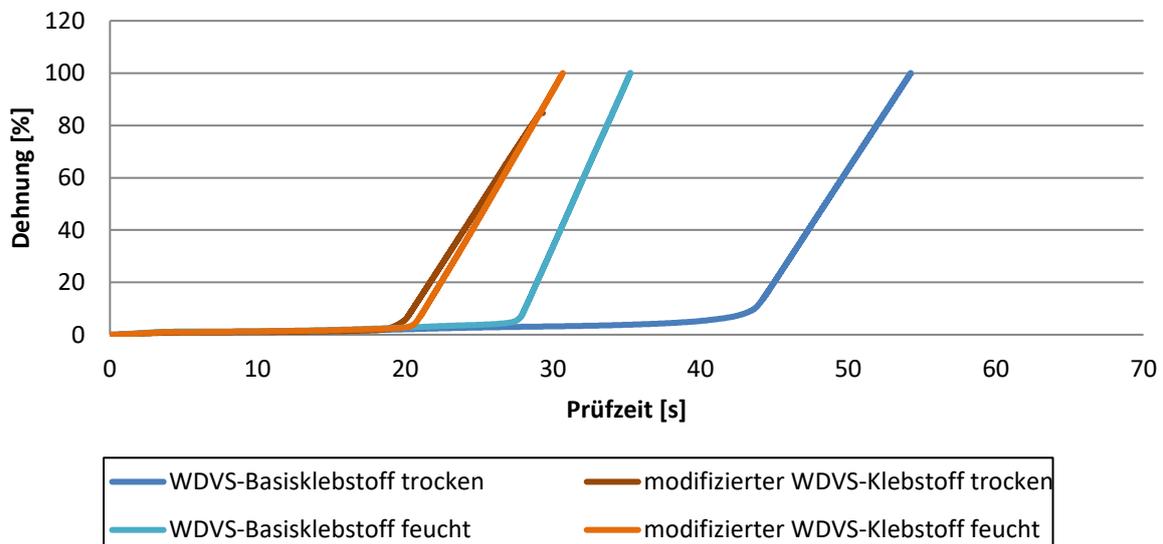


Abbildung 59: Mikrowellenzugversuch WDVS-Klebstoff trocken- und feuchtgelagert auf Polystyrol bei 10 N Zugkraft und 500 W bei 2,45 GHz

Der Vergleich zwischen den im Exsikkator trockengelagerten und den für 2 Wochen, mit 70 % rF, feuchtgelagerten WDVS-Verklebungen, ergibt einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der benötigten Zeit zum Entkleben. Bei dem feuchtgelagerten Basis-WDVS-Klebstoff löst sich die

Verklebung bereits nach 27 s, während die trockengelagerte Verklebung 43 s benötigt. Dies ist auf die Wasseraufnahme des Klebstoffes zurückzuführen. Diese führt dazu, dass der dielektrische Verlust aufgrund des aufgenommenen Wassers steigt und somit die Erwärmung mittels Mikrowellen beschleunigt wird.

Bei dem modifizierten WDVS-Klebstoff kann hingegen kein Unterschied zwischen trockengelagerter und feuchtgelagerter Probe entdeckt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Expancel® nach 20 s unter diesen Prüfbedingungen expandiert und somit das die limitierende Zeit für die Entklebung darstellt.

#### 4.3.7 Entkleben von großflächig verklebten Proben

In den Vorversuchen konnte eine Verklebung zwischen zwei EPS-Platten erfolgreich mittels Mikrowellen gelöst werden. Da EPS-Platten für ein WDVS eine Größe von 1 x 0,5 m besitzen, werden die Versuche auf einen Realmaßstab übertragen.

Dazu wird der modifizierte WDVS-Klebstoff mittels einer gezahnten Glättkelle in einem Winkel von 45° auf die EPS-Platte aufgetragen und anschließend eine zweite gelöcherte Platte auf die Verklebung aufgebracht (Abbildung 60).



Abbildung 60: Plattenherstellung 1 x 0,5 m für den Entklebeversuch im MAC-RTM

Die Löcher im Deckel dienen dazu, die Temperatur während der Mikrowellenbestrahlung im Klebstoff mittels Infrarotkamera zu kontrollieren (Abbildung 61).



Abbildung 61: Temperaturüberwachung für den WDVS-Klebstoff unter Mikrowellenbestrahlung mittels IR-Kamera

Die verklebte EPS-Platte wird mit 250 W pro Hornstrahler solange erhitzt, bis eine Oberflächentemperatur von 80 °C im Klebstoff mittels der Infrarotkamera gemessen wird. Danach wird die Anlage ausgeschaltet um eine Schädigung der EPS-Platte durch eine erhöhte Temperatur zu verhindern. Das Ergebnis nach der Mikrowellenbestrahlung ist in Abbildung 62 zu sehen.



Abbildung 62: Entklebte EPS-Platte nach Mikrowellenbestrahlung im MAC-RTM bei einer Oberflächentemperatur des Klebstoffes von 80 °C

Es ist zu erkennen, dass der Klebstoff bei einer Oberflächentemperatur von 80 °C aufgrund des Treibmittels expandiert ist. Die beiden EPS-Platten werden dabei voneinander getrennt, ohne dass es einer weiteren äußeren Krafteinwirkung bedarf. Beim Öffnen der Platten kann keine

Beschädigung der EPS-Oberfläche festgestellt werden. Der Klebstoff weist nach dem Versuch keine Restklebrigkeit auf und kann rückstandlos von den EPS-Platten entfernt werden.

Der Versuch hat gezeigt, dass ein Entkleben der EPS-Platte mit dem modifizierten WDVS-Klebstoff im MAC-RTM erfolgreich durchgeführt werden kann. Bei der Versuchsdurchführung haben sich allerdings lokale Hotspots direkt unter den Hornstrahlern gebildet, welche ein ungleichmäßiges Aufheizverhalten im Klebstoff zur Folge haben. Für künftige Versuche ist es daher sinnvoll, die verklebten Platten auf dem in der Anlage bereits vorhandene beweglichen, steuerbaren Rahmen anzubringen, um so die Klebschicht homogen erwärmen zu können.

In einer weiteren Probe wurde eine EPS-Platte auf OSB verklebt, wobei ein komplettes WDVS inkl. der Armierung auf das EPS aufgebracht wurde. Diese Probe konnte ebenfalls im Array nach 3 *min* gelöst werden, wie in Abbildung 63 aufgezeigt ist.



Abbildung 63: WDVS auf OSB nach thermischer Aktivierung des Klebstoffes

In diesem Versuch wurde auf Öffnungen für die IR-Kamera verzichtet und die Mikrowellenbestrahlung durch visuelle Beobachtung der startenden Expansion beendet. Auffällig war, dass im Gegensatz zur EPS-EPS-Klebung hier das OSB einen deutlichen Wärmeeintrag erfuhr, was auf eingeschlossenes Wasser in der Holzfaser und dem Bindemittel zurückzuführen ist. Entsprechend bildeten sich HotSpots an Knotenpunkten im OSB, auf dem der Klebstoff teilweise pyrolysierte und einen festen Rückstand bildete. Nichts desto trotz konnten die Substrate ebenfalls kraftfrei voneinander getrennt werden, wobei die EPS-Platte keine Beschädigung erfuhr.

Geplant war ebenfalls eine Probe von WDVS auf Beton zu bestrahlen, allerdings ist die Probeaufhängung im MW-Array nicht für das Gewicht einer Betonplatte ausgelegt. Hierfür benötigt es neben Führungsdrähten aus Stahl auch geeignete Motoren, die solch Last bewegen können. Die konnte im Projektzeitraum leider nicht mehr umgesetzt werden.

#### 4.4 Konzept Freistrahler

Neben den dielektrischen Messungen wurde im Zuge einer Antennenauslegung ein Freistrahler konzipiert, der zur Applikation an einen Baggerarm geeignet wäre, um eine Entklebung direkt an der Hauswand vorzunehmen. Abbildung 64 zeigt die CAD-Skizze dieses Freistrahlers mit verminderter Störstrahlung. An diesem wurde ein Sicherheitssystem angebracht, wobei durch Metallstifte in einem Abstand von  $< \lambda/3$  eine Streustrahlung außerhalb des Hohlleiters verhindert wird und das Gefährdungspotenzial minimiert werden kann.

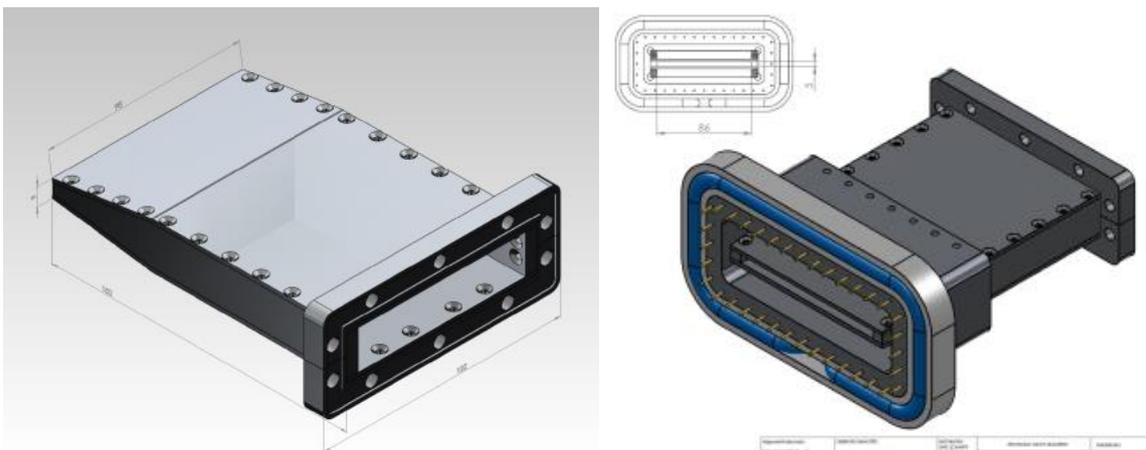


Abbildung 64: CAD-Zeichnung eines Mikrowellen Freihandstrahlers, Hohlleiter (links) und Hohlleiter mit Sicherheitssystem (rechts)

Unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Richtlinien und auch der Handhabbarkeit dieses Systems wurde auf die Erstellung eines Prototyps verzichtet, da zu viele ungeklärte Sachverhalte existieren:

- Welchen Einfluss haben verlegte Kabel im Mauerwerk?
- Welche Sicherheitsrichtlinien sind zu beachten?
- Welcher Sicherheitsabstand muss gewährleistet sein?
- Wie kann in-situ Streustrahlung sicher bestimmt werden?
- Welchen Vorteil birgt ein solches System gegenüber stationären Mikrowellendurchlauföfen?

Die Entwicklung eines solchen Freistrahlersystems sollte in einem gesonderten Folgeprojekt betrachtet werden.

## 4.5 Öko- und Energiebilanz

Die Quantifizierung der Umweltwirkungen erfolgt entsprechend der Auswahl an Wirkungskategorien anhand der Klimaänderung, Versauerung, Eutrophierung, Ozonbildung und dem fossilen Abbau von Ressourcen. Die Klassifizierung und Charakterisierung wurde auf Basis der CML-Methodik vorgenommen. Normiert und gewichtet wurden die Ergebnisse mittels der EU-PEF Methode EU-PEFCR 2018. Tabelle 12 und Tabelle 13 beinhalten alle aus der Sachbilanz errechneten Umweltwirkungen entlang des Lebenszyklus. Alle Werte beziehen sich hierbei auf die definierte funktionelle Einheit.

Tabelle 12: Ergebnisse der Wirkungsabschätzung - Herstellung und Transport

WDVS Deaktiv Szenario "Mikrowellenaktiver Klebstoff"			
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	Herstellung		Transport
	Hartschaumplatte	MW-Klebstoff	
ADP fossil [MJ]	1380	2240	14,4
AP [kg SO2 eq.]	0,1	0,2	0
EP [kg Phosphate eq.]	0	0	0
GWP 100 years [kg CO2 eq.]	49,7	111	1,1
POCP [kg Ethene eq.]	0,4	0	0
Szenario "Stand der Technik- organischer Klebstoff"			
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	Herstellung		Transport
	Hartschaumplatte	Klebstoff	
ADP fossil [MJ]	1380	2240	14,4
AP [kg SO2 eq.]	0,1	0,2	0
EP [kg Phosphate eq.]	0	0	0
GWP 100 years [kg CO2 eq.]	49,7	111	1,1
POCP [kg Ethene eq.]	0,4	0	0
Szenario "Stand der Technik- mineralischer Klebstoff"			
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	Herstellung		Transport
	Hartschaumplatte	Mörtel	
ADP fossil [MJ]	1380	176	29
AP [kg SO2 eq.]	0,1	0	0
EP [kg Phosphate eq.]	0	0	0
GWP 100 years [kg CO2 eq.]	49,7	19,8	2,1
POCP [kg Ethene eq.]	0,4	0	0

Tabelle 13: Ergebnisse der Wirkungsabschätzung - End-of-Life und Gesamtbewertung

WDVS Deaktiv Szenario "Mikrowellenaktiver Klebstoff"							
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	End-of-Life				Σ	EF single [Pt/kg*m³]	EF total [Pt/kg*m³]
	Hartschaumplatte	MW- Behandlung	Mechanische Nachbehandlung	Verbrennung			
ADP fossil [MJ]	-1104	59,3	7,7	7,8	2605,2	0,33	0,86
AP [kg SO2 eq.]	-0,1	0	0	0	0,2	0,02	
EP [kg Phosphate eq.]	0	0	0	0	0	0,04	
GWP 100 years [kg CO2 eq.]	-39,8	6,1	0,8	38,2	167,1	0,45	
POCP [kg Ethene eq.]	-0,3	0	0	0	0,1	0,01	
Szenario "Stand der Technik- organischer Klebstoff"							
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	End-of-Life				Σ	EF single [Pt/kg*m³]	EF total [Pt/kg*m³]
	Thermische Verwertung						
ADP fossil [MJ]		13,9			3648,3	0,46	1,22
AP [kg SO2 eq.]		0			0,3	0,03	
EP [kg Phosphate eq.]		0			0	0,05	
GWP 100 years [kg CO2 eq.]		68,5			230,3	0,62	
POCP [kg Ethene eq.]		0			0,4	0,05	
Szenario "Stand der Technik- mineralischer Klebstoff"							
Impact Category [CML2001-Jan.2016]	End-of-Life				Σ	EF single [Pt/kg*m³]	EF total [Pt/kg*m³]
	Thermische Verwertung						
ADP fossil [MJ]		24			1609	0,21	0,81
AP [kg SO2 eq.]		0			0,2	0,02	
EP [kg Phosphate eq.]		0			0	0,02	
GWP 100 years [kg CO2 eq.]		118			189,6	0,51	
POCP [kg Ethene eq.]		0			0,4	0,05	

Das Gesamtergebnis verdeutlicht, dass das Dämmsystem mit mineralischem Klebstoff trotz energetischer Verwertung innerhalb der Entsorgungsphase nach derzeitigem Erkenntnisstand am ökologisch vorteilhaftesten abschneidet. So beträgt der ermittelte Umweltfußabdruck  $0,81 \text{ Pt/kg}\cdot\text{m}^3$ . An zweiter Stelle folgt mit einem Umweltfußabdruck von  $0,86 \text{ Pt/kg}\cdot\text{m}^3$  (+6 %) das Dämmsystem mit mikrowellenaktivem Klebstoff, wobei die ökologischen Gutschriften für die Wiederverwendung der Hartschaumplatten berücksichtigt wurden. An letzter Stelle steht mit potentiellen Umweltwirkungen in Höhe von  $1,22 \text{ Pt/kg}\cdot\text{m}^3$  (+51%) das Dämmsystem mit

organischem Klebstoff, welches im Zuge des Produktlebensendes einer energetischen Verwertung unterzogen wird.

Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Klebstoffsysteme in der Herstellung verdeutlicht, dass der ökologische Fußabdruck des mikrowellenaktiven Klebstoffes (und folglich auch des organischen Klebstoffes) über sämtliche Umweltwirkungskategorien hinweg um den Faktor 7 höher ist im Vergleich zur mineralischen Variante. Dieser Mehraufwand kann nach derzeitigem Erkenntnisstand nicht durch ökologische Gutschriften im Zuge des Produktlebensendes (Wiederverwendung der Hartschaumplatten) kompensiert werden.

Die Auswertung der Ergebnisse lässt zwei zentrale Schlussfolgerungen zu:

- 1) Von einer Substitution des mineralischen Klebstoffes durch das WDVS-Deaktiv System ist nach derzeitigem Erkenntnisstand, trotz der theoretischen Möglichkeit einer Wiederverwendung der Hartschaumplatten, abzusehen. In zukünftigen Forschungsvorhaben sind die Umweltwirkungen für die Herstellung des mikrowellenaktiven Klebstoffs zu reduzieren. Dies könnte u.a. dadurch erreicht werden, in dem ein mikrowellenaktives Klebesystem auf mineralischer Basis entwickelt wird.
- 2) Hingegen ist eine Substitution des auf dem Markt befindlichen organischen Klebstoffes unter ökologischen Gesichtspunkten nach derzeitigem Erkenntnisstand durchaus denkbar. So besteht die Möglichkeit, mit Hilfe des mikrowellenaktiven Klebstoffes einen bestimmten Anteil der eingesetzten Hartschaumplatten einem hochwertigen Produktrecycling zuzuführen, was die Umweltwirkungen im direkten Vergleich um bis zu 45% reduziert.

Die Wirtschaftlichkeit des lösbaren Klebstoffes wurde im Rahmen des Projektes nicht explizit untersucht, wobei indirekt Wirtschaftsfaktoren in die LCA eingeflossen sind, z.B. durch zusätzliche Herstellungsprozesse oder anfallende Transportwege.

Es wurde aber darauf geachtet, dass die im Projekt verwendeten Chemikalien kommerziell verfügbar sind, teils auch in großen Tonnagen, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass der entwickelte Klebstoff gegenüber auf dem Markt befindlichen organischen Klebstoffen konkurrenzfähig ist.

## 5. Abschlussarbeiten und Publikationen

### Abschlussarbeiten

Glöde, Hannes, *Verwertung von expandiertem Polystyrol aus Wärmedämmverbundsystemen in Deutschland*, Masterarbeit, TU Dresden, 2017

Stoll, Patrick, *Untersuchung und Charakterisierung von reaktiven, mikrowellenaktivierbaren 2K-Polyurethan-Klebstoffen*, Master-Thesis, HS Mannheim, 2017

Renner, Tim, *Zersetzung von Polyurethanen mittels inneren Sollbruchstellen durch kovalent gebundene ionische Flüssigkeiten*, Bachelorthesis, HS Darmstadt, 2019

### Publikationen

Gettwert, Volker et al., *Deaktivierbare Klebstoffe zur Wiederverwertung von Wärmedämmverbundsystemen*, 6. *Projekttag der Bauforschung*, 6. und 7. Juni 2017, Bonn

Sims, Stefan et al., *Deaktivierbare Klebstoffe zur Wiederverwertung von Wärmedämmverbundsystemen*, 10. *Projekttag der Bauforschung*, 6. und 7. November 2018, Bonn

## 6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundprinzip des lösbaren Klebstoffes.....	6
Abbildung 2: Thinky ARV-310 der Fa. Thinky [1].....	9
Abbildung 3: Synthesestrategie zur Darstellung von dihydroxyfunktionalisierten Triazoliumsalzen .....	10
Abbildung 4: Härteprüfung nach Shore A und Shore D [3].....	13
Abbildung 5: Probenanordnung, Probenverformung und Probenmaße beim Zugscherversuch, nach DIN EN 1465 [4].....	14
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Stirnabzugsversuchs.....	16
Abbildung 7: Messprinzip PosiTest® [67].....	16
Abbildung 8: Prüfung der Zughaltfestigkeit eines modifizierten Klebstoffes auf EPS.....	17
Abbildung 9: Aufbau zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften nach dem Resonanzverfahren ...	19
Abbildung 10: Messaufbau Mikrowellenportal zur Bestimmung der Aufheizrate.....	21
Abbildung 11: Aufbau Mikrowellenzugversuch .....	22
Abbildung 12: MW-Array mit verklebten EPS-Platten.....	23
Abbildung 13: Produktsystem inkl. Systemgrenzen der LCA.....	24
Abbildung 14: Vergleich der Zersetzungstemperatur (Beginn) von 2K-PU-Klebstoffen auf Basis aromatischer MDI (rot) und aliphatischer HDI (grün) Isocyanate.....	30
Abbildung 15: TGA von DÄDE15 mit Heizrate von 20 K/min .....	30
Abbildung 16: Vergleich der maximalen Zersetzungstemperatur (vollständige Zersetzung) von 2K-PU-Klebstoffen auf Basis aromatischer MDI (rot) und aliphatischer HDI (grün) Isocyanate.....	31
Abbildung 17: Shore-Härten von 2K-PU-Klebstoffen.....	32
Abbildung 18: Shore-D von duroplastischen 2K-PU-Klebstoffen .....	32
Abbildung 19: Wasseraufnahme von 2K-PU-Klebstoffen bei 70 % rF .....	33
Abbildung 20: Zugscherfestigkeit von 2K-PU-Klebstoffen auf PS mit 250 µm Klebstoffschichtdicke bei Raumtemperatur.....	35
Abbildung 21: Bruchbild von DÄDE15 (links) und DÄDE6 (rechts) .....	36
Abbildung 22: Zugscherfestigkeit von DÄDE 15 auf verschiedenen Substraten, Klebstoffschichtdicke 250 µm bei Raumtemperatur.....	36
Abbildung 23: Wasseraufnahme ionische Flüssigkeiten bei 70 % rF bei Raumtemperatur.....	38
Abbildung 24: Wasseraufnahme von DÄDE15 mit 10 wt% IL bei 70% rF bei 23 °C .....	39
Abbildung 25: Verträglichkeit IL's: [EMIm]CH <sub>3</sub> COO (links) und [EMIm]HSO <sub>4</sub> (rechts).....	40
Abbildung 26: 2K-PU-Klebstoff mit 5 Gew. % Benzensulfonyl hydrazid (BSH) nach 14 Tagen Aushärtezeit .....	40
Abbildung 27: Reaktionsgleichung von DMDE-Triazolium Chlorid.....	42
Abbildung 28: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumchlorid .....	44
Abbildung 29: <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumchlorid.....	45
Abbildung 30: Infrarot-Spektrum von 1,4-Dihydroxyethyl-3,5-dimethyl-1,2,4-Triazoliumchlorid.....	46
Abbildung 31: RAMAN-Spektrum von [C <sub>2</sub> OHC <sub>2</sub> OHmmT]Cl.....	46
Abbildung 32: Shore-D von difunktionellen ILs im PU-Klebstoff.....	50
Abbildung 33: Zersetzungstemperaturen von difunktionellen ILs in der PU-Matrix.....	51
Abbildung 34: Massenverlust von PUDE13 (grün) und [C <sub>10</sub> OH <sub>2</sub> OHmmT]Br (blau).....	51
Abbildung 35: Verlustmodul ε" in Abhängigkeit der Temperatur von 2K-PU-Klebstoffen bei 2,45 GHz ...	53
Abbildung 36: Verlustmodul ε" in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (10 wt%) bei 2,45 GHz.....	54
Abbildung 37: Verlustmodul ε" in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen Treibmitteln (10 wt%) bei 2,45 GHz.....	56

Abbildung 38: Verlustmodul $\epsilon''$ in Abhängigkeit der Temperatur von DÄDE 15 mit verschiedenen Füllstoffen (10 wt%) bei 2,45 GHz .....	57
Abbildung 39: Aufheizrate von 2K-PU-Klebstoffen im Mikrowellenportal bei 1 kW Leistung .....	58
Abbildung 40: Aufheizrate des Strukturklebstoffs mit IL's (10 wt%) im Mikrowellenportal .....	59
Abbildung 41: Aufheizrate des Strukturklebstoffs mit verschiedenen Treibmitteln (10 wt %) im Mikrowellenportal.....	61
Abbildung 42: Modifizierter Strukturklebstoff vor und nach Messung der Aufheizrate auf 160 °C im Mikrowellenportal.....	61
Abbildung 43: Thermoplastischer Klebstoff DÄDE 6 + 5 wt% [EMIm]NO <sub>3</sub> + 10 wt% Tracel® NCS 155...	63
Abbildung 44: Thermoplastischer Klebstoff DÄDE 6 + 5 wt% [EMIm]NO <sub>3</sub> + 10 wt% Treibmittel im Konvektionsofen.....	63
Abbildung 45: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® NCS 155 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 140 °C/150 °C im Konvektionsofen.....	65
Abbildung 46: DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® NCS 155 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 150 °C .....	65
Abbildung 47: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Tracel DBN 120 NER mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 140 °C/150 °C im Konvektionsofen.....	66
Abbildung 48: DÄDE 6 + 10 wt% Tracel® DBN 120 NER mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 150 °C .....	66
Abbildung 49: Expansion DÄDE 6 + 10 wt% Expancel® 031 DU 40 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 nach 10 min bei 100 °C/140 °C und 150 °C im Konvektionsofen .....	68
Abbildung 50: DÄDE 6 + 10 wt% Expancel® 031 DU 40 mit variierendem Anteil Desmodur® N3300 [%] vor (oben) und nach (unten) 10 min im Konvektionsofen bei 100 °C .....	68
Abbildung 51: Expansion DÄDE 6 + 25 wt % Desmodur® N 3300 mit variierendem Treibmittel nach 10 min bei 140 °C und 150 °C im Konvektionsofen.....	69
Abbildung 52: Verklebte EPS-Platte mit modifiziertem WDVS-Klebstoff vor und nach 1000 W in der Mikrowelle.....	70
Abbildung 53: Stirnabzugsprüfung vor und nach der Messung, modifizierter WDVS-Klebstoff auf EPS bei 2 mm Prüfschichtdicke .....	72
Abbildung 54: Stirnabzugsprüfung vor und nach der Messung, modifizierter WDVS-Klebstoff auf OSB bei 2 mm Prüfschichtdicke .....	72
Abbildung 55: Zugscherfestigkeit mod. WDVS-Klebstoff auf Polystyrol, trocken- und feuchtgelagert, Klebstoffschichtdicke 250 µm .....	73
Abbildung 56: Verlustmodul $\epsilon''$ in Abhängigkeit der Temperatur des mod. WDVS-Klebstoff trocken- und feuchtgelagert.....	74
Abbildung 57: Mikrowellenzugversuch WDVS-Klebstoff vs. Organischer Dispersionsklebstoff auf Polystyrol bei 10 N Zugkraft und 500 W Leistung der Mikrowelle bei 2,45 GHz .....	75
Abbildung 58: Bruchbilder auf Polystyrol nach dem Mikrowellenzugversuch bei 500 W und 10 N Zugkraft .....	76
Abbildung 59: Mikrowellenzugversuch WDVS-Klebstoff trocken- und feuchtgelagert auf Polystyrol bei 10 N Zugkraft und 500 W bei 2,45 GHz.....	76
Abbildung 60: Plattenherstellung 1 x 0,5 m für den Entklebversuch im MAC-RTM .....	77
Abbildung 61: Temperaturüberwachung für den WDVS-Klebstoff unter Mikrowellenbestrahlung mittels IR-Kamera.....	78
Abbildung 62: Entklebte EPS-Platte nach Mikrowellenbestrahlung im MAC-RTM bei einer Oberflächentemperatur des Klebstoffes von 80 °C .....	78
Abbildung 63: WDVS auf OSB nach thermischer Aktivierung des Klebstoffes .....	79

*Abbildung 64: CAD-Zeichnung eines Mikrowellen Freihandstrahlers, Hohlleiter (links) und Hohlleiter mit Sicherheitssystem (rechts) ..... 80*

## 7. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> <i>Verwendete Chemikalien[2]</i> .....	8
<b>Tabelle 2:</b> <i>Verwendete Chemikalien zur Darstellung von difunktionellen ionischen Flüssigkeiten</i> .....	11
<b>Tabelle 3:</b> <i>Auswahl der betrachteten Wirkungskategorien</i> .....	25
<b>Tabelle 4:</b> <i>Verwendete kommerzielle Polyole und Isocyanate</i> .....	28
<b>Tabelle 5:</b> <i>Screening PU-Klebstoffe ohne Additive</i> .....	29
<b>Tabelle 6:</b> <i>Veränderung der Glasübergangstemperatur von DÄDE 15 + 10 wt% verschiedener IL</i> .....	41
<b>Tabelle 7:</b> <i>Übersicht der dargestellten ionischen Flüssigkeiten</i> .....	43
<b>Tabelle 8:</b> <i>Spektroskopische Analysen der dargestellten difunktionellen ILs</i> .....	47
<b>Tabelle 9:</b> <i>Zersetzungstemperatur difunktioneller ILs</i> .....	49
<b>Tabelle 10:</b> <i>Probenbezeichnung zur Charakterisierung der ILs im PU-Klebstoff</i> .....	49
<b>Tabelle 11:</b> <i>Haftzugfestigkeit des modifizierten WDVS-Klebstoffs auf versch. Oberflächen, 2 mm Prüfschichtdicke</i> .....	71
<b>Tabelle 12:</b> <i>Ergebnisse der Wirkungsabschätzung - Herstellung und Transport</i> .....	82
<b>Tabelle 13:</b> <i>Ergebnisse der Wirkungsabschätzung - End-of-Life und Gesamtbewertung</i> .....	83

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] C3-Analysentechnik (Hrsg.), Thinky Mixer ARV-310, 2019
- [2] Stoll, Patrick, *Untersuchung und Charakterisierung von reaktiven, mikrowellenaktivierbaren 2K-Polyurethan-Klebstoffen*, Master-Thesis, Mannheim 2017
- [3] Wolfgang, G., Seidler, S., *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München 2015
- [4] Rasche, M., *Handbuch Klebtechnik*, Carl Hanser Verlag, München/ Wien 2012
- [5] Macherauch, E., Zoch, H.-W., *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden 2014
- [6] Mann, D.A., *Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung*, Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg 1994
- [7] Renner, Tim, *Synthese und Charakterisierung difunktioneller ionischer Flüssigkeiten*, Praktikumsbericht, Pfinztal 2018
- [8] Kramer, C., *Praxishandbuch Thermoprozess-Technik*, Vulkan-Verlag, Essen 2002

### DIN-Normen

DIN EN 1465:2009-07, Klebstoffe - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen

DIN EN ISO 14040:2009-11, Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen

DIN EN ISO 14044:2006-10, Umweltmanagement - Ökobilanz - Anforderungen und Anleitungen

DIN EN 15804:2014-07, Nachhaltigkeit von Bauwerken - Umweltproduktdeklarationen - Grundregeln für die Produktkategorie Bauprodukte