

Erarbeitung von Methoden zur Auftrennung  
kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe  
am Beispiel von Elektronikschrott

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades eines  
*Doktors der Naturwissenschaften*  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

von  
**Dipl.-Chem. Hajo Weinreich**  
Geboren am 28.02.1967, in Hannover

Referent:	Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent:	Prof. Dr. G. Rotzoll
Tag der Promotion:	12. Juni 1998

## **Zusammenfassung**

### **Erarbeitung von Methoden zur Auftrennung kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe am Beispiel von Elektronikschrott**

Die Recyclingfähigkeit ist heutzutage ein wichtiges Kriterium der Werkstoffauswahl. Kunststoffabfälle, die diese Voraussetzungen nicht erfüllen, können nur unter Energiegewinn verbrannt werden. Ihr Heizwert entspricht dabei etwa dem von Heizöl.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Problematik exemplarisch diskutiert und unterschiedliche Strategien zum Recycling von polymerhaltigen Verbundwerkstoffen werden theoretisch betrachtet. Ziel der Arbeit ist es am Beispiel kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe aus der Elektronikbranche Lösungswege aufzuzeigen.

Auf Basis von Literatur-Informationen werden verschiedene Theorien zur Beschreibung von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Die Meßergebnisse eines Lösungsmittel-Screenings werden dabei mit den postulierten Ergebnissen verglichen. Als Modellsubstanz dient ein thermoplastisches Polycarbonat. Unter Verwendung der Hansen-Parameter gelingt dabei die korrekte Vorhersage des Lösungsverhaltens verschiedener organischer Substanzen bei Einwirkung auf Polycarbonat.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wird die Übertragbarkeit von Ergebnissen über thermoplastische Polymere auf duroplastische Polymere überprüft. Es wird ein Verfahren zur Delamination eines Photovoltaik-Moduls durch Quellung des Polymers entwickelt.

Im dritten Abschnitt der Arbeit wird die Einwirkung von flüssigen organischen Substanzen auf epoxidharzhaltiges, duroplastisches Leiterplattenbasismaterial untersucht. Es werden zwei grundsätzliche Mechanismen zur Auftrennung dieses duroplastischen Polymers vorgestellt: mechanische Delamination durch Quellung sowie chemische Delamination durch gezielte Alkylierung.

## **Abstract**

### **Development of methods for separation of plastic-containing composite materials at the example of electronic scrap**

The recycling capability is nowadays an important criterion of the material selection. Plastic waste which these preconditions do not fill can only be burned under recovery of energy. In this case, their net calorific value for instance corresponds to that of fuel oil.

In this text this problem is discussed and different strategies for recycling of polymeric containing Composites are considered. The aim is to show possible solutions at the example of polymeric containing Composites of electronic products.

On the basis of literature information, different theories to the description of polymer-solvent-interactions were examined to their useability. In this case, the measurement results of a solvent-screening are compared with the formulated results. A thermoplastic polycarbonate is used as a model substance. In this case, the correct forecast of solution behavior of different organic substances succeeds making use of the Hansen-parameters in the case of action to polycarbonate. In the second part of this text, the results of experiments with thermoplastic polymers are compared to results of experiments with duroplastic polymers. A technique for the delamination of a pho-

to voltaic module is developed. In the third section of this text, the action of liquid organic substances to epoxy resin containing, duroplastic printed circuit board base material is examined. Two fundamental mechanisms leading to the separation of this duroplastic polymer are presented: mechanical delamination by solvent sorption as well as chemical delamination by alkylation.

**Schlagworte:** Verbundwerkstoff, Recycling, Elektronikschrott

**Keywords:** composite material, recycling, electronic scrap

<b>ABSTRACT</b>	<b>3</b>
-----------------	----------

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>7</b>
---------------------	----------

---

<b>2 LITERATURÜBERSICHT</b>	<b>9</b>
-----------------------------	----------

---

<b>2.1 VERBUNDWERKSTOFFE</b>	<b>9</b>
2.1.1 DEFINITION	9
2.1.2 MATRIXWERKSTOFFE	9
2.1.3 FASERWERKSTOFFE	10
2.1.4 GLASFASERVERSTÄRKTE KUNSTSTOFFE (GFK)	10
<b>2.2 TECHNISCHE SPEZIFIKATION DER UNTERSUCHTEN WERKSTOFFE</b>	<b>12</b>
2.2.1 GFK FÜR GEDRUCKTE SCHALTUNGEN	12
2.2.2 PHOTOVOLTAIK-MODULE	14
2.2.3 COMPACT-DISKS	16
<b>2.3 THERMOPLASTE</b>	<b>17</b>
2.3.1 VORAUSSETZUNGEN FÜR RECYCLING THERMOPLASTISCHER KUNSTSTOFFE	19
2.3.2 DIE LÖSLICHKEIT DER KUNSTSTOFFE	21
<b>2.4 DUROPLASTE (DUROMERE)</b>	<b>31</b>
2.4.1 GRUNDLAGEN DES ROHSTOFFLICHEN RECYCLINGS VON KUNSTSTOFFABFÄLLEN	33
<b>2.5 BESTÄNDIGKEIT VON POLYMEREN GEGEN CHEMIKALIENEINWIRKUNG</b>	<b>35</b>
2.5.1 DIFFUSIONSVORGÄNGE BEI DER CHEMIKALIENEINWIRKUNG	37
<b>2.6 EPOXID-HARZE</b>	<b>42</b>
2.6.1 AUSHÄRTUNG VON EPOXIDHARZEN	44
<b>2.7 ENTSORGUNGSKONZEPTE FÜR GFK-ABFÄLLE</b>	<b>50</b>
<b>2.8 ENTSORGUNGSKONZEPTE FÜR COMPACT DISCS</b>	<b>53</b>

<b>3 PRAXISTAUGLICHKEIT DER KOHÄSIONSDICHTE-THEORIE</b>	<b>54</b>
---	-----------

---

<b>3.1 LÖSLICHKEITSEXPERIMENTE MIT POLYCARBONAT</b>	<b>54</b>
<b>3.2 LÖSUNGSEXPERIMENTE MIT ETHYLENVINYLACETAT</b>	<b>59</b>
<b>3.3 BESTIMMUNG DES LÖSLICHKEITSBEREICHS UNBEKANNTER POLYMERE</b>	<b>62</b>
<b>3.4 COMPUTERGESTÜTZTE SUBSTITUTION VON LÖSUNGSMITTELN</b>	<b>63</b>

<b>4 UNTERSUCHUNGEN ZUR TRENNBARKEIT VON VERBUNDWERKSTOFFEN</b>	<b>67</b>
---	-----------

---

<b>4.1 COMPACT DISKS</b>	<b>67</b>
<b>4.2 PHOTOVOLTAIK-MODULE</b>	<b>70</b>
4.2.1 UNTERSUCHUNGEN AN GLAS-GLAS-MODULEN	73
4.2.2 UNTERSUCHUNGEN AN GLAS-FOLIE-MODULEN	76
<b>4.3 BASISMATERIAL FÜR GEDRUCKTE SCHALTUNGEN</b>	<b>77</b>
4.3.1 TECHNISCHE SPEZIFIKATION	77

4.3.2	STRATEGIE ZUR STOFFLICHEN TRENNUNG VON LEITERPLATTENBASIS-MATERIAL	79
4.3.3	LÖSUNGSMITTEL-SCREENING	79
4.3.4	LICHTMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG	83
4.3.5	LÖSUNGSMITTELTRANSPORT IN DER PROBE	84
4.3.6	MECHANISMUS DER LÖSUNGSMITTELAUFNAHME	85
4.3.7	KINETIK DER LÖSUNGSMITTELAUFNAHME REINER SUBSTANZEN	89
4.3.8	UNTERSUCHUNGEN DER BET-OBERFLÄCHE DER PROBE	91
4.3.9	BINÄRE LÖSUNGSMITTELGEMISCHE	94
4.3.10	MECHANISCHE DELAMINATION – HOMOGENE GEMISCHE	99
4.3.11	MECHANISCHE DELAMINATION – HETEROGENE GEMISCHE	101
4.3.12	DELAMINATION DURCH REAKTIVEN POLYMERABBAU	108
4.3.13	KINETIK DER REAKTIVEN DELAMINATION	118
4.3.14	ANALYSE DER POLYMEREN ABBAUPRODUKTE DER REAKTIVEN DELAMINATION	120
4.3.15	ENTWICKLUNG EINES ABBAU-MECHANISMUS	137
4.3.16	RECYCLINGKONZEPT FÜR LEITERPLATTENBASIS-MATERIAL	147

---

## **5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK** **149**

---

## **6 ANHANG** **149**

<b>6.1</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>152</b>
<b>6.2</b>	<b>CHEMIKALIENVERZEICHNIS</b>	<b>154</b>
<b>6.3</b>	<b>MEßERGEBNISSE</b>	<b>158</b>
<b>6.4</b>	<b>SPEKTREN-INTERPRETATION</b>	<b>163</b>
<b>6.5</b>	<b>QUELLCODE</b>	<b>180</b>
<b>6.6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>188</b>

## 1 Einleitung

1871 schrieb A. Baeyer in einem Bericht an die Deutsche Chemische Gesellschaft: "Der Formaldehyd hat bei der Einwirkung auf Phenol bis jetzt nur ein Harz gegeben....". Er hatte durch Zufall ein Polymer synthetisiert. Allerdings postulierte er seine Entdeckung als bedauerlichen Fehlschlag auf seiner Suche nach Phenolfarbstoffen. 1891 stieß Kleeberg im Rahmen seiner Forschung auf eine spezielle Eigenschaft dieser neuen Verbindung: Das Reaktionsprodukt war in allen bekannten Lösungsmitteln, Säuren und Laugen unlöslich. Da auch er auf der Suche nach neuen Phenolfarbstoffen war, verwarf er die weitere Forschung an dieser Substanz. Erst 1909 ließ sich L.H. Baekeland das Reaktionsprodukt patentieren, das unter dem Namen Bakelit zum ersten kommerziell verwendeten und großtechnisch produzierten Polymer der Welt wurde. Aus heutiger Sicht betrachtet hatte Kleeberg nicht nur den großen Vorteil, sondern gleichzeitig auch den offensichtlichen Nachteil dieser neuen Stoffklasse beschrieben: Die Beständigkeit. Was zunächst Basis der herausragenden Gebrauchseigenschaften von Kunststoffen ist, wird nach Ablauf der Gebrauchsdauer des Produktes zentraler Punkt einer Entsorgungsproblematik. Selbst Polymere, die aufgrund ihrer Struktur und Stoffeigenschaften eine sinnvolle Restnutzung erlauben, werden aus Kostengründen bevorzugt deponiert.

Die Recyclingfähigkeit ist heutzutage ein wichtiges Kriterium der Werkstoffauswahl. Ein wirtschaftliches Recycling von Kunststoffen ist aber erst möglich, wenn Verfahren entwickelt werden, mit denen qualitativ konkurrenzfähige Recyclate hergestellt werden können. Die wichtigste Voraussetzung für das Recycling von Kunststoffabfällen ist Sortenreinheit und die Abwesenheit von Fremd- und Schmutzstoffen. Kunststoffabfälle, die diese Voraussetzungen nicht erfüllen, können unter Energiegewinn verbrannt werden. Ihr Heizwert entspricht dabei etwa dem von Heizöl. Verfahren zur Aufbereitung und Reinigung von stark verunreinigten Kunststoffen, die mit hohem verfahrenstechnischem und energetischem Aufwand arbeiten, sind aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gesichtspunkten nicht tragbar. Recyclate aus verunreinigten Abfällen sind selbst nach aufwendiger Aufbereitung nur noch für minderwertige Anwendungen einsetzbar. Eine Deponierung der Abfälle ist wegen der Begrenztheit des zur Verfügung stehenden Deponieraumes zu vermeiden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll diese Problematik exemplarisch diskutiert werden. Am Beispiel kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe aus der Elektronikbranche sollen Lösungswege aufgezeigt werden.

Das 1994 verabschiedete Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, das die Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen vorsieht, trat am 7. Oktober 1996 in Kraft; eine ergänzende strenge Computerschrottverordnung ist nicht in Sicht. Akteure in Sachen Umwelt sind - pikanterweise - Hersteller samt angeschlossener Recyclingunternehmen, die sich im Frühjahr 1995 zum ersten bundesweiten Recyclingnetz für Elektronikschrott (CYCLE) zusammengeschlossen haben. Daß ein Handlungsbedarf dringend erforderlich ist, zeigen folgende Zahlen: nach Angaben des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit fallen in Deutschland jährlich etwa 1.5 Millionen Tonnen Elektronikschrott an; nach Angaben der Hersteller sind es sogar 1.8 Millionen Tonnen. Die letzte der im Fünf-Jahres-Turnus durchgeführten Erhebungen des Statistischen Bundesamtes von 1993 führte einen Bestand von 7.5 Millionen PCs in deutschen Haushalten auf. Allein 1995 kamen 4 Millionen neuer Geräte hinzu. Die mittlere Betriebsdauer eines PCs in Privathaushalten beträgt dabei gerade vier Jahre!

Zur Zeit wird nur ein minimaler Anteil dessen einer fachgerechten Behandlung unterzogen. Der überwiegende Rest wird auf Deponien entsorgt; Wertverschwendung und Umweltbelastung zugleich. Auf eine Anfrage von Bündnis 90/ Die Grünen nach schädlichen Auswirkungen der bisherigen Entsorgungspraxis zählte die Bundesregierung folgende, ihrer Meinung nach relevante, im Computerschrott vorliegenden Schadstoffe auf: „ PCB aus alten Kondensatoren, bromierte Flammschutzmittel, mit Antimontrioxid versehene Leiterplatten, Schwermetalle aus Akkumulatoren, quecksilberbehaftete Bauteile, stark bleihaltige Gläser, Leuchtstoffe.“

Ein notwendiger Fingerzeig, zweifellos - auf die Spitze des Eisbergs.

Verbundwerkstoffe aus Epoxid-Harz in Form von Leiterplattenbasismaterial weisen nur ein geringes toxisches Gefährdungspotential auf. Da der Werkstoff gegen Chemikalieneinwirkung weitgehend inert ist, können auch nur begrenzt lösliche Bestandteile ausgeschwemmt werden. Gleiches gilt für das Ausgasen flüchtiger Verbindungen, da die Zersetzungstemperatur des Polymers mit ca. 280°C recht hoch liegt.

Zur Erfüllung der gesetzlichen Auflagen zur Schwerentflammbarkeit von kunststoffhaltigen Elektronik-Komponenten ist es notwendig, den Matrixwerkstoff mit sog. Flammhemmern zu versetzen. Verwendung finden bei der Platinenfertigung hauptsächlich reaktive Flammhemmer wie Tetrabrom-Bisphenol-A, die während der Prepreg-Fertigung in die Matrix einpolymerisiert werden. Häufig wird auch Antimontrioxid als Synergist zugesetzt. Gerade diese Verbindungen erschweren jedoch ein sachgerechtes Recycling, da sie bei Verwertungsaktivitäten korrosive Umsetzungsprodukte wie HBr, toxikologisch relevante Verbindungen wie Dioxine und Furane oder weitere biologisch schwer abbaubare bromierte Zersetzungsprodukte mit hohem toxikologisch-ökologischem Gefährdungspotential bilden können. Sie sind allerdings von beträchtlichem, ökonomischen Interesse, da sie bis zu 10 Prozent des Gesamtgewichts des Materials ausmachen können.

Die technische Bromgewinnung geschieht durch Reduktion bromidhaltiger Salzlauge, vornehmlich aus den Carnallit-Endlauge der Kaliumchlorid-Gewinnung. Wegen des steigenden Bedarfs an Brom werden jedoch heute auch die an Brom ärmeren Endlauge von Sylvinit- und Hartsalzbetrieben und sogar Meerwasser zur Bromgewinnung herangezogen. Da eine gewisse Grundkonzentration an Brom für die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse notwendig ist, werden sie momentan nur in wenigen Ländern, z.B. den USA und Israel, durchgeführt. Aus diesem Grund wird in anderen Industrienationen die über eine ausgeprägte Chemieproduktion verfügen die Rückgewinnung bromhaltiger Komponenten verstärkt vorangetrieben. Da der Anteil des Elektronikschrotts am gesamten Abfallaufkommen immer weiter zunimmt, wäre es im höchsten Maße sinnvoll auch diese sekundäre Bromquelle zu nutzen.



## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Verbundwerkstoffe

#### 2.1.1 Definition

Verbundwerkstoffe sind im Sprachgebrauch der Praxis solche Werkstoffe, die durch Einlagerung eines in Form von Partikeln, Whiskern, Fasern, Lamellen oder Geflechten vorliegenden Grundwerkstoffes in einen zweiten Stoff, Matrix genannt, entstehen. Dabei werden die günstigen mechanischen Eigenschaften des eingelagerten Stoffes für den Verbundwerkstoff genutzt. Wichtige Eigenschaften der eingelagerten Phase, die diese dann an den Verbundwerkstoff weitergibt, sind vor allem die elastische Steifigkeit, die Zug- und Wechselfestigkeit, die Härte, ferner elektrische und magnetische Eigenschaften. Die Abgrenzung zu Werkstoffen, deren mechanische Eigenschaften durch Einbau von Drähten, Netzen usw. verbessert werden, wie z.B. Stahlbeton oder Stahlgürtelreifen, ist jedoch fließend. Gleiches gilt für Werkstoffverbunde aus lagenweisem Aufbau, wie Solar-Module oder Sperrholz.

Der gebräuchlichste Herstellungsweg für Verbundwerkstoffe ist das mechanisch-thermische Zusammenfügen. Nach dem heutigen Stand der Technik ist es das Verfahren, das zu niedrigen Kosten die Massenproduktion auch großer Bauteile ermöglicht.

Eine Alternative zum mechanisch-thermische Zusammenfügen besteht darin, die Bestandteile des Verbundes durch Phasentrennung aus einem homogenen Ausgangsstoff herzustellen. Dazu zählt u.a. die eutektische Kristallisation. Dieser Verfahrensweg eignet sich allerdings nur für die Herstellung von kleinen, höchstbeanspruchten Bauteilen, bei denen die Herstellungskosten nicht so stark ins Gewicht fallen, z.B. bei Triebwerksschaufeln oder in der Mikrotechnik [1].

#### 2.1.2 Matrixwerkstoffe

Da der Füllungsgrad eines Verbundwerkstoffs selten über 0.5 liegt, wird sein Erscheinungsbild überwiegend durch die Matrix geprägt. Als Matrixwerkstoff können praktisch sämtliche Werkstoffgruppen verwendet werden:

Hochpolymere Kunststoffe werden als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt. Im wesentlichen werden ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) und Epoxidharze (EP-Harze) verwendet, ferner für Dentalzwecke Polyacrylate mit eingelagerten Silicatelchen, oder Polypropylen mit eingelagerten Glasfasern, z.B. für nichtsplitternde Panzerglasscheiben.

Metalle werden seltener für Normaltemperatur-Konstruktionswerkstoffe verwendet, da ihr Gewicht unvorteilhaft ist. Ausnahmen sind Aluminium und Leichtmetall-Legierungen, die mit Fasern aus Bor, SiC oder Kohlenstoff verstärkt werden. Bei Hochtemperatur-Anwendungen, wo Kunststoffe als Matrix nicht verwendbar sind, liegt eine Domäne der faserverstärkten Metalle.

Keramik mit Fasereinlagerungen wird neuerdings für leichte, schußfeste Panzerungen, aber auch für zivile Anwendungen benutzt.

Zement, der mit Asbest-, Glas-, Kunststoff- oder Stahlfasern verstärkt wird, findet zahlreiche Anwendungen im Bauwesen, insbesondere im Hoch- und Staudambau.

### 2.1.3 Faserwerkstoffe

Folgende Faserwerkstoffe haben sich für Verstärkungszwecke bewährt und werden in großtechnischem Maßstab verwendet:

*Glasfasern*, insbesondere aus E-Glas (Aluminium-Bor-Silicatglas), mit besseren elastischen Eigenschaften auch S-Glas (Aluminium-Magnesium-Silicatglas). Beide Sorten finden auch als Vliese und textilartig hergestelltes Gewebe Verwendung.

*Kohlenstoff-Fasern*, hergestellt durch Pyrolyse von Cellulose- oder Polyacrylnitrilfasern. Extrem hohe Festigkeiten erreicht man durch eine Endstufe bei 2800°C, durch die das Material weitgehend in Graphit umgewandelt wird.

*Fasern mit Wolfram-Seele*, z.B. Bor, B<sub>4</sub>C und SiC. Sie werden durch thermische Zersetzung von entsprechenden Halogeniden auf einer W-Seele hergestellt.

*Metallfasern* werden aus dem sehr leichten, aber toxischen Beryllium, aus Stahl, Niob, Molybdän und aus Wolfram hergestellt. Ihr Vorteil ist ihre plastische Duktilität, ihr Nachteil ihr hohes Gewicht.

Unter den *Keramische Fasern* sind Naturfasern wie z.B. Asbest von Bedeutung. In letzter Zeit werden jedoch auch synthetische keramische Fasern hergestellt und eingesetzt.

*Hybridverbundstoffe* mit zwei oder mehr eingelagerten Stoffen (z.B. Kohle- und Glasfaser) haben in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen, um Vor- und Nachteile einzelner Fasern gegeneinander auszugleichen.

### 2.1.4 Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK)

Um das Niveau der mechanischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen anzuheben wurden schon früh damit begonnen Fasern oder Gewebe in den Kunststoff einzulagern. So wurden bereits die ersten kommerziell verarbeiteten Phenol-Formaldehyd-Harze zur Verstärkung mit Holzspänen oder textilem Gewebe versetzt. 1942 fand in den USA die UNITED STATES RUBBER CO., daß die mechanischen Eigenschaften von gehärteten ungesättigten Polyesterharzen durch Verstärkung mit Glasfasern erheblich verbessert werden können. Der erste glasfaserverstärkte Thermoplast war Polystyrol. 1951 fand BRANDT, daß diese Material die Spezifikation für ein Minengehäuse erfüllt. Der Einsatz von gehärteten Formmassen mit Faserverstärkung hat in den letzten 20 Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Serienanwendungen im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie und im Bauwesen haben diesen Materialien weltweit zum Durchbruch verholfen. Die wichtigsten Faktoren sind dabei ein ausgezeichnetes Preis-Leistungs-Verhältnis und hohe Festigkeit bzw. Steifigkeit der Bauteile. Die typische Gebrauchsdauer dieser technischen Teile liegt zwischen 10 und 30 Jahren.

Überwiegend werden diese Materialien mit duromerer Matrix hergestellt. Die verstärkenden Fasern sind primär Glasfasern, in begrenztem Umfang werden auch Kohlenstoff- und textile Fasern wie Aramid verwendet. Typisch sind sog. flächenförmige SMC-Harzmatten (Sheet Moulding Compound) und nichtflächenförmige Formmassen, wie z.B. BMC-Materialien (Bulk Moulding Compound).

Duromere, insbesondere faserverstärkte, galten lange Zeit als nicht wiederverwertbar, da sie im Gegensatz zu Thermoplasten nicht aufschmelzbar sind. und daher als prinzipiell nicht rezyklierbar galten.

Zur Verstärkung von Matrixwerkstoffen für elektrotechnische Anwendungen werden ausschließlich Glasfasern verwendet. Im Bereich der Platinenfertigung sind aus ökonomischen Gründen auch Phenolharz-Hartpapiere und Epoxidharz-Hartpapiere im Gebrauch (z.B. SUPRA-CARTA® der Firma Isola), obwohl sie den glasfaserverstärkten Materialien in den mechanischen und elektrischen Eigenschaften deutlich unterlegen sind. Flexible Platinen werden mittlerweile als Ersatz für Polyester- oder Polyimidfolien ebenfalls aus modifiziertem Epoxidharz-Glashartgewebe gefertigt (z.B. DURAFLEX® der Firma Isola) [2].

Die Produktion der verwendeten Glasfasern erfolgt durch ein Düsenziehverfahren, das endlose Glasfasern liefert. Die Struktur des Glases ist gekennzeichnet durch ein unregelmäßiges Netzwerk aus Silizium- und Sauerstoffatomen. Um Anwendung in der Elektrotechnik zu finden, muß das Glas einen geringstmöglichen Gehalt an Alkali-Oxiden aufweisen, damit Hydrolyse vermieden wird. Der Gehalt an Alkali-Oxiden muß z. B. bei "E-Glas" nach VDE 0334 Teil 1/9.72 geringer als 0,8% sein.

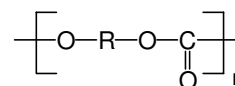
## 2.2 Technische Spezifikation der untersuchten Werkstoffe

### 2.2.1 GFK für gedruckte Schaltungen

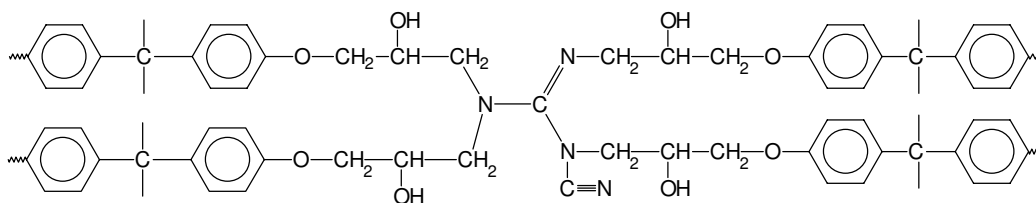
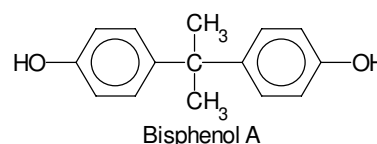
Der untersuchte Verbundwerkstoff basiert auf einer Epoxidharz-Glasfasergewebe-Matrix, welche als Basismaterial für gedruckte Schaltungen (Platinen) dient. Er wird unter der Handelsbezeichnung Duraver® von der Firma Isola großtechnisch vertrieben. Es wurden aus acht sogenannten Prepregs – vorlamierte, einzelne Glasfasermatten – hergestellte Platinen der Dicke  $1,6 \pm 0,20$  mm untersucht. Die Herstellung der Platinen erfolgt durch Verpressen dieser Prepregs. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen und zum Erzielen einer gleichmäßigen Tafeldicke mit geringer Oberflächenwelligkeit wird dabei Vakuum angelegt [2].

Das Verbundmaterial besitzt eine hohe Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, geringe Brennbarkeit, einen hohen elektrischen Oberflächen- und Durchgangswiderstand, geringe elektrolytische Korrosionswirkung und hohe Kriechstromfestigkeit. Außerdem ist die Oberfläche über das Haftvermögen von Kupferfolien, die Abreißkraft von Lötäugen, die Wasseraufnahme und die Scherfestigkeit definiert. Die Qualitätssicherung erfolgt auf Grund folgender Normen: Mechanische Eigenschaften nach DIN 40 802, elektrische Eigenschaften nach DIN IEC 249 und Brennbarkeit nach UL 94 (Underwriter's Laboratories, Standard for Safety 94).

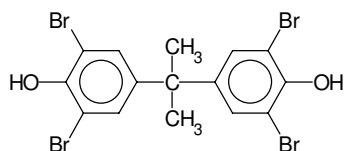
Die Matrix der Prepregs besteht aus Polycarbonat (PC), einem thermoplastischen Kunststoff. Es handelt sich bei Polycarbonaten formal um Polymere, die als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden können. Die allgemeine Strukturformel lautet:



Bei der GFK-Fertigung werden ausschließlich Dihydroxy-Verbindungen vom Bisphenol-A-Typ verarbeitet. Bei der anschließenden Heiß-Verpressung der Prepregs setzt ein Vernetzungsprozeß mit einlamierten Härtern ein, der letztendlich zu einem dreidimensionalen Polymernetzwerk führt.



Zur Erfüllung der gesetzlichen Auflagen zur Schwerentflammbarkeit von kunststoffhaltigen Elektronik-Komponenten ist es notwendig, den Matrixwerkstoff mit sog. Flammhemmern zu versetzen. Verwendung finden bei der Platinenfertigung hauptsächlich reaktive Flammhemmer



wie Tetrabrom-Bisphenol-A, die während der Prepreg-Fertigung in die Matrix einpolymerisiert werden. Häufig wird auch Antimontrioxid als Synergist zugesetzt. BRODERSEN [3] fand bei quantitativen Untersuchungen an Platinen bis zu 10 Gew% halogenerter Flammschutzmittel.

Gerade diese Verbindungen erschweren jedoch ein sachgerechtes Recycling, da sie bei Verwertungsaktivitäten korrosive Umsetzungsprodukte wie HBr, toxikologisch relevante Verbindungen wie Dioxine und Furane oder weitere biologisch schwer abbaubare bromierte Zersetzungsprodukte mit hohem toxikologisch-ökologischem Gefährdungspotential bilden können.

Die zur Verstärkung verwendeten Glasfasern werden im Düsenziehverfahren hergestellt. Daher besitzen sie eine Eigenspannung, die durch behinderte Schrumpfungsprozesse und lokal verhinderte thermische Kontraktionen unvermeidbar ist. Aus diesem Grund sind sie empfindlich gegen mechanische und chemische Beanspruchungen. Sehr große Veränderungen erfahren die Glasfasern durch chemische Beanspruchungen. Ein Angriff von Wasser, Säuren und Laugen ist selbst dann nicht ausgeschlossen, wenn sie in den Matrixwerkstoff eingebettet sind. Elektrolyte können sich durch Nutzung der Kapillarkräfte der Glasfasern sehr schnell im Werkstoff ausbreiten. Dabei kann eine zusätzliche mechanische Beanspruchung das Eindringen beschleunigen. Selbst eine Wasserhaut die sich beim ersten Abkühlen der Glasfasern in der Atmosphäre bildet, führt zum Austausch von Alkali-Ionen gegen Protonen, so daß im Glasnetzwerk frei wandernde Alkali-Kationen entstehen, die das Glas hydrolytisch angreifen können.

Zwei Zerstörungsmechanismen sind bekannt: Im ersten Fall liegt Wasser als Überschußkomponente – bezüglich der Reaktionsprodukte – vor. Dabei wird das Glas in der äußeren Schicht ausgelaugt, wodurch die mechanischen Spannungen im Inneren zunehmen. Die Auslaugung tiefer liegender Glasschichten kann nur durch das stehengebliebene Kieselsäurerüst hindurch erfolgen. Somit wird die Geschwindigkeit der Auslaugung diffusionskontrolliert. Im zweiten Fall liegt Wasser im Unterschuß vor. Es kommt zu alkalischen Folgereaktionen, wodurch die Glasfasern sehr viel schneller zerstört werden, als durch den Angriff reinen Wassers. Die Stärke des alkalischen Angriffs ist darauf zurückzuführen, daß die Hydroxyl-Ionen die Sauerstoff-Brückenbindungen zwischen den Silizium-Atomen zu spalten vermögen. Der chemische Angriff auf endständige Gruppen bleibt aus, so daß die innere Netzwerkstruktur aufgebrochen wird. Hieraus läßt sich schließen, daß in der Platine schon während der Fertigung Matrixdefekte entstanden sind, die das Aufbrechen der Werkstoffverbundes beschleunigen können.

Lösungsversuche zeigten, daß der Anteil an Magnesium, Aluminium und Calcium durch Einwirkung anorganischer Säuren beträchtlich abnimmt. D.h. Säuren, (auch organische, insbesondere Oxalsäure) führen zur Auslaugung von Elementarglasfasern. Infolge dieser chemischen Prozesse verlieren die Glasfasern ihre mechanische Festigkeit, so daß sie ihre Funktion als Verstärkungsfasern nicht mehr erfüllen können. Untersuchungen zeigen, daß für das Versagen glasfaserverstärkter Kunststoffe häufig der Angriff auf die Glasfaser verantwortlich ist und nicht die Hydrolyse des Harzes an den Grenzflächen zwischen Glasfaser und Matrix. [4]

An diesen Grenzflächen kommt es verstärkt zu mechanischen Instabilitäten. Durch Fehlstellen in der Vernetzung, Spannungen im Glasgerüst und im Polymer können Wege für aggressive Substanzen geschaffen werden. Erreicht eine aggressive Substanz die Zwischenphasenregion, ist seine Ausbreitungsgeschwindigkeit längs der Fasern ungleich größer, als die durch langsame Eindiffusion in das Epoxidharz.

Beginnend mit der Aushärtung des Polymers schwindet das Epoxidharz dreidimensional und verursacht, als Folge seiner Haftung auf den Glasfasern, deren Stauchung. Es wurden durch spannungsoptische Messungen bei Glasfasern Schwindungs-Spannungen bis zu 10% der Bruchspannungen ermittelt [5].

### **2.2.2 Photovoltaik-Module**

Mit Photovoltaik-Systemen läßt sich aus Solarenergie besonders umweltfreundlich und wartungsarm Elektrizität erzeugen. Diese Technologie trägt zur Schonung der fossilen Energievorräte und zum Abbau von Risiken in der Energieversorgung bei. Die Photovoltaik-Technik gilt als ausgereift. Problematisch ist jedoch der hohe Preis der Solarzellen. In Deutschland kostet zur Zeit eine Kilowattstunde Sonnenstrom 1.60 DM. Atomstrom ist für weniger als ein Zehntel davon zu haben. Zwei Faktoren machen die Produktion von Solarzellen kostenintensiv: Wegen der relativ geringen Nachfrage werden die Anlagen noch immer weitestgehend manuell gefertigt und das Ausgangsmaterial Silicium ist teuer. Solarzellen aus kristallinem Silizium werden heute vom mW- bis zu MW-Bereich im Weltraum und auf der Erde erfolgreich eingesetzt. Schwerpunkte heutiger Forschung sind die Erhöhung des Wirkungsgrades, die Zuverlässigkeit der Komponenten und die Reduzierung der Kosten, um die Technik wettbewerbsorientiert am Markt zu plazieren. Ignoriert wird jedoch noch die Frage nach der Rückführung gebrauchter oder beschädigter Module in den Produktionsprozeß. Dies liegt, neben der noch geringen Verdichtungsrate photovoltaischer Anlagen, an der, mit 10-30 Jahren sehr langen, Lebenserwartung solcher Systeme. Da sich die photovoltaisch aktiven Komponenten, die Silizium-Zellen, in der Gebrauchsphase der Module nicht verbrauchen und sie mit vier Fünfteln des Gesamtpreises die mit Abstand kostspieligste Komponente einer Solarzelle darstellen, ist ein Recycling-Konzept im höchsten Maße sinnvoll.

Silizium ist ein sehr sprödes und bruchempfindliches Material. Um die volle Funktionsfähigkeit der Solarzelle als Halbleiterbauelement über längere Zeit zu gewährleisten, ist deshalb ein Schutz vor Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, mechanische Beschädigung, Schmutz usw. erforderlich. Die notwendigen Schutzmaßnahmen werden durch den Einsatz der Solarzelle bestimmt. Bei Konsum-Anwendungen spielt neben den technischen Anforderungen insbesondere das Design und die Kosten eine wesentliche Rolle. Dies führt dazu, daß für verschiedene Einsatzbereiche unterschiedliche Einbettungstechniken zur Anwendung kommen.

#### **Solarzellenlaminat im Kleinleistungsbereich:**

Bei Anwendungen im Kleinleistungsbereich wie z.B. in Kleinradios, Taschenrechnern oder Uhren sind die Solarzellen häufig in die Geräte integriert. Bewährt hat sich hier der Platinaufbau. Als Schutz gegen Feuchtigkeit und Verschmutzung ist ein transparenter Lack auf der Oberfläche der Solarzellen ausreichend. Platinaufbauten können vorzugsweise dort eingesetzt werden, wo ein weitgehend geschlossenes Gehäuse zur Verfügung steht. Werden höhere Anforderungen an die mechanische Festigkeit und den Schutz gegen äußere Einflüsse gestellt, so hat

sich die Einbettung der Solarzellen in Silicon und andere geeignete Kunststoffmassen bewährt. Wenn aus anwendungstechnischen Gründen kein Glas als Trägermaterial zugelassen wird, eignen sich Formteile aus schlagzähem transparentem Kunststoff wie z.B. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA). Für viele Anwendungen ergibt sich dadurch eine ausreichende mechanische Festigkeit und gegenüber dem Platinenaufbau ein besserer Schutz gegen Feuchtigkeit und Verschmutzung.

#### **Einbettungstechnik für den kleinen und mittleren Leistungsbereich:**

Als wesentliches Einbettungsverfahren hat sich in den letzten Jahren ein Vakuumlaminierverfahren unter Verwendung von Ethylenvinylacetat (EVA) als Klebefolie bewährt. Zur Vorbereitung der Einkapselung und Laminierung wird ein Stapel zusammengestellt, bestehend aus:

- Frontglas (2-4mm)
- EVA-Folie (typisch 0.5 mm stark)
- Verschaltete Silicium-Strings
- EVA-Folie (typisch 0.5 mm stark)
- Rückglas oder Rückseitenfolie

Das Frontglas besteht aus eisenarmem Weißglas, um die Absorption von Sonnenenergie im Glas zu minimieren. Um genügend Festigkeit gegen Hagelschlag und Windlast zu erreichen, wird entweder thermisch oder chemisch vorgespanntes Glas verwendet, letzteres für den Glas/EVA/Glas-Aufbau.

EVA ist eine Einbettmasse, die zur leichteren Verarbeitung in Folienform verwendet wird. Für den Einsatz in der Photovoltaik-Modultechnik enthält sie Additive wie z.B. UV-Stabilisatoren, Oxidationshemmer und Haftvermittler. Das EVA-Material in der unverarbeiteten Folie ist thermoplastisch mit einer Erweichungstemperatur von ca. 70°C. Erst bei der Verarbeitung wird das EVA zu einem temperaturstabilen, für Photovoltaik-Module geeigneten Elastomer vernetzt. Der für die Vernetzung notwendige Katalysator ist ebenfalls in der Folie enthalten. Für die Rückseitenfolie werden allgemein Verbundfolien aus Polyester und Polyvinylfluorid (Tedlar) mit oder ohne Aluminiumzwischenfolie als Wasserdampf-Diffusionssperre eingesetzt.

Zur Laminierung werden Glas, EVA und Silicium-Strings unter Anwendung von Vakuum zur Vermeidung von Luftblasen und Wärme (140-160°C) in einem Laminator miteinander verbunden. Dabei wird das EVA zunächst schmelzflüssig und kann so alle Hohlräume ausfüllen. Dabei vernetzt es zu einer gummielastischen Masse. Die Vernetzung kann auch außerhalb des Laminators in einem Wärmeschrank durchgeführt werden. Die Elastizität des EVAs sorgt dafür, daß die spröden Solarzellen bei mechanischen Einwirkungen nicht brechen und daß die mechanischen Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Silizium bei Temperaturwechsel entstehen, vom Einbettmaterial aufgenommen werden können.

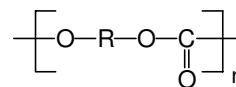
Als Alternative zu diesem Verfahren wurden für die Herstellung großflächiger Module Gießverfahren entwickelt, wie sie bereits auch in der Herstellungstechnik von beschußsicherem Verbundglas Anwendung finden. Hierbei werden die Solarzellen zwischen zwei Glasplatten eingelegt und der Zwischenraum mit einem niedrigviskosen Acrylharz ausgegossen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Glas-Glas-Module der Firma AIRTHERM, sowie Glas-Folie-Module der Firma Siemens untersucht. Bei beiden handelte es sich um Module aus dem mittleren Leistungsbereich, Format 960 x 425 mm, bestehend aus 36 verschalteten Solarzellen der Größe 100 x 100 mm.

### 2.2.3 Compact-Disks

Die polymere Matrix von Compact Disks besteht aus aliphatischem Polycarbonat (PC), einem thermoplastischen Kunststoff mit der allgemeinen Strukturformel:

PCs sind leicht zugänglich durch Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern in Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen. Polycarbonate sind



amorphe, durch Nachbehandlung aber z.T. kristallisierbare, transparente und farblose Produkte, die in sämtlichen Farbtönen eingefärbt werden können. Sie besitzen hohe Festigkeit, Steifheit u. Härte, gute elektrische Isoliereigenschaften, hohe Beständigkeit gegenüber Witterungs- und Strahlungseinflüssen und brennen nach Entfernen einer Zündquelle nicht weiter. Nachteilig sind ihre begrenzte Chemikalienbeständigkeit und Kerb-Empfindlichkeit. PCs können durch Spritzgießen, Extrudieren oder Warmumformen verarbeitet und durch Bedrucken oder Metallisieren oberflächenveredelt werden. Allgemein finden PCs in breitem Umfang Anwendung in den Sektoren Elektrotechnik und Elektronik (Herstellung von Steckern, Steckverb., Schaltern, Bauteilgehäusen, Leiterplatten, Verteilerkästen u.a.), Datenverarbeitung (optische Datenspeicherplatten), Lichttechnik (Leuchtenabdeckungen, Lampengehäuse, beleuchtete Schilder, lichtleitende Systeme), Optik (optische Linsen, die durch Beschichtungen kratzfest ausgerüstet werden können), Haushaltstechnik (Gehäuse für Küchengeräte, Ventilatoren, Staubsauger; Mikrowellen-festes Geschirr u.a.), Freizeit-Industrie (Schutz-, Sturzhelme, bruch sichere Schutzbrillen), Bauwesen (lichtdurchlässige Überdachungen, Schallschutzwände) und Fahrzeugbau (Innenverkleidung von Bussen, Eisenbahnwaggons und Flugzeugen, Armaturentafeln, Leuchtenabdeckungen, und Karosserieteile).

Bei Compact-Disks ist die Polycarbonatscheibe einseitig mit einer Metallfolie zu Reflektionszwecken beschichtet. Die Rückseite dieser Metallfolie - meistens Aluminium - ist mit einem Label aus Pigmentfarbe und einem Decklack zum Oberflächenschutz versehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden handelsübliche CDs verwendet.



### 2.3 Thermoplaste

Die Masse der Kunststoffe sind Thermoplaste, die wie PE, PP, PVC und PS aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Monomere durch Radikal-Polymerisation hergestellt werden. Wenn die Polymerketten eine gewisse Mindestlänge von einigen 10 Monomereinheiten überschreiten, befinden sie sich bei Raumtemperatur in festem Zustand. Um brauchbare mechanische Eigenschaften zu besitzen, müssen die Kettenmoleküle eine für jedes Polymer typische Mindestlänge besitzen. Die Kettenlänge wird in der Regel durch das mittlere Molekulargewicht ausgedrückt. Diese liegt bei den genannten Kunststoffen zwischen 100000 und 1000000. Jedoch wird die molekulare Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente um so geringer, je länger die Molekülketten werden.

Der Zusammenhalt und die Struktur der Polymere wird neben der Länge der Moleküle und der Bindungskräfte der kovalenten Bindungen maßgeblich von Wechselwirkungskräften der einzelnen Kettensegmente untereinander bestimmt. Als Beispiel sei PVC genannt, dessen Glas-temperatur (Erweichungstemperatur) durch die starken polaren Wechselwirkungskräfte extrem hoch liegt.

Die Dispersions-Wechselwirkungskräfte beruhen auf Anziehung und sind deshalb sehr schwach und besonders stark von der Entfernung abhängig. Sie treten deshalb nur in den kristallinen Bereichen von Kunststoffen, in denen Kettensegmente in dichtester Packung vorliegen, in Erscheinung und wirken sich besonders auf die Festigkeit und den Modul aus.

#### Eigenschaften im festen Zustand und in der Schmelze

Die Eigenschaften aller thermoplastischen Kunststoffe unterscheidet sich hier nicht grundlegend. Die Fließfähigkeit (Viskosität) ihrer Schmelzen hängt entscheidend von der Moleküllänge ab. Sie wird um so besser, je kürzer die Ketten sind. Dieses Verhalten erklärt sich über eine einfache Modellvorstellung. Es wird angenommen, daß die Kettenmoleküle, die sich als Wärmebewegung um ihre Achse drehen können, in der Schmelze Knäuel bilden, sobald die Erweichungstemperatur überschritten ist. Diese Knäuel sind über einzelne Kettensegmente, die miteinander verschlauft sind, verbunden. Ein hohes Molekulargewicht, d.h. eine große mittlere Kettenlänge ist gleichbedeutend mit vielen Verschlaufungen und daher auch mit geringer Fließfähigkeit. Dafür sind jedoch gute mechanische Eigenschaften, vor allem Zähigkeit im festen Zustand zu beobachten.

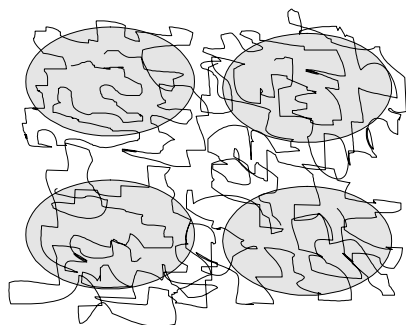


Abb.: 2-1:  
Sortenreines, ungeschädigtes Polymer  
Lange Moleküle und verschlaufen stark.  
Folgen:  
Hohe Festigkeit und Zähigkeit, zerfließende  
Schmelze

### Geschädigte Kunststoffe

Wird nun durch Abbau die Moleküllänge verkürzt, so bedeutet dies nach der Modellvorstellung, daß die aus den Knäueln herausragenden Kettensegmente zuerst angegriffen werden. Ein geschädigtes Molekül ist somit nur noch wenig oder gar nicht in der Lage, sich mit anderen Molekülen zu Verschlaufen. Durch die verringerte mittlere Kettenlänge wird die Schmelze zwar dünnflüssiger, aber es verringert sich auch die Zähigkeit im festen Zustand. Das bedeutet, daß sich das Material unter Stoßbelastung spröde verhält. Entstehende Risse an den Grenzflächen können nun ungehindert zwischen den Molekülknäueln durchlaufen, weil sie nicht mehr durch die, die Grenze zwischen den Knäueln überbrückenden, verschlaufenden Molekülen abgefangen werden.

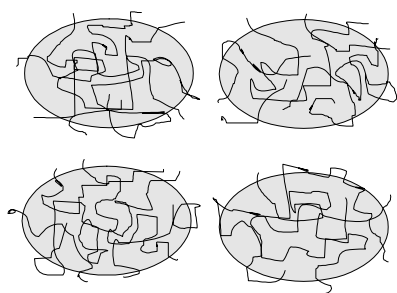


Abb. 2-2:

Sortenreines, gealtertes Polymer

Kurze, abgebaute Ketten ermöglichen nur wenig Verschlaufungen

Folgen:

Geringe Festigkeit und Zähigkeit; dünnflüssige Schmelze

### Gemischte Kunststoffabfälle

Unterschiedliche Kunststoffe sind in der Regel nicht kompatibel, d.h. sie sind in der Schmelze nicht oder nur wenig miteinander mischbar und bei Abkühlung kommt es zur Phasentrennung. Dies führt zu extremen Produktinhomogenitäten, die mechanisch minderwertige Eigenschaften und häufig ungewollte Oberflächenstrukturen zur Folge haben. In Abfallgemischen ist es bisher nur bei Gemischen aus Polyethylen mit bis zu 5% Polypropylen gelungen, einen noch brauchbaren Produktzustand zu erreichen.

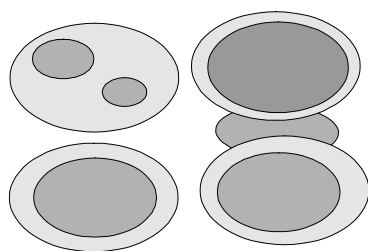


Abb. 2-3:

Nicht sortenreines Polymer

Fremdpolymer legt sich auf die Knäuel-Oberfläche, dies verhindert Verschlaufung

Folgen:

Sehr geringe Festigkeit und Zähigkeit

Mit Hilfe von Phasentransfer-Reagenzien, sogenannten Compatibilizern, ist es möglich zwei inkompatible Kunststoffe homogen zu vermischen und dadurch besondere Eigenschaften, insbesondere hohe Zähigkeit zu erreichen. Solcherart hergestellte Kunststoffe werden Blends genannt. Jedoch ist man in der Herstellung auf eine exakte und gleichmäßige Kunststoffzusammensetzung angewiesen. Es wird versucht, diese Methode auch auf Kunststoffabfälle anzuwenden. Gute Aussichten ein brauchbares Produkt zu erhalten bestehen nur dann, wenn die gleichmäßige Verteilung auch über große Mengen gewährleistet werden kann. Dies ist in der Regel jedoch kaum zu erwarten.

### **2.3.1 Voraussetzungen für ein sinnvolles Recycling thermoplastischer Kunststoffe**

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß Kunststoffabfälle möglichst sortenrein zurückgewonnen werden sollten, weil dann der Aufwand neue und qualitativ hochwertige Produkte daraus herzustellen, am geringsten ist. Ebenfalls sollten sie möglichst sauber sein. Diese Bedingungen sind bei den meisten innerbetrieblichen Fertigungsabfällen gegeben, weshalb hier Recycling seit Jahren praktiziert wird.

Wenn jedoch die wiedergewonnenen, sortenreinen Kunststoffe durch langjährigen Gebrauch abgebaut sind, dann werden die Produkte aus einem solchen Recyclat spröde. Um wieder hochwertige Erzeugnisse daraus herzustellen, muß durch Zugabe von Neumaterial eine ausreichende Verschlaufung des Gemisches sichergestellt werden. In der Regel liegt der maximal zuschlagbare Anteil an Recyclat bei 30 bis 40%, ohne daß nennenswerte Qualitätseinbußen zu beobachten sind. Außerdem ist es notwendig, daß Recyclat nachzustabilisieren, d.h. Inhaltsstoffe wie Weichmacher oder Photostabilisatoren, die sich während des ersten Gebrauchszyklus des Kunststoffes abgebaut haben, wieder aufzufüllen. Desweiteren muß der Kunststoff, da das Recyclat Fremdstoffe wie Schmutzpartikel oder Farbstoffe enthält, die mechanisch kaum zu entfernen sind, überfärbt werden.

Bei diesem stofflichen Recycling besteht daher schnell die Gefahr, daß der Aufwand unter ökonomischen wie ökologischen Gesichtspunkten größer ist als der Nutzen. Bei Kunststoffen läßt sich dieser Nutzen energetisch und daher ökologisch sehr leicht abschätzen, denn sie werden aus Öl hergestellt und können daher auch als Brennstoff verwendet werden. Wenn stofflich rezykliert wird, dann spart man gegenüber einem neu hergestellten Werkstoff nur den Arbeitsgang des Polymerisierens ein. Daraus ergibt sich, daß nur solche Recyclingverfahren sinnvoll sind, deren energetischer Aufwand kleiner ist, als die im Arbeitsschritt der Polymerisation aufgewendete Energie. Wenn der Energieaufwand für das Recycling größer ist, dann ist es sinnvoller, die Kunststoffabfälle zu verbrennen. So beträgt bei den Polyolefinen die für die Polymerisation verbrauchte Energie ca. 25 MJ/kg [5]. Diese wird schon überschritten, wenn man Kunststoffabfälle neben dem Mahlen wäscht und aufwendig trennen muß. Stellt man hingegen durch zwei Arbeitsgänge, Zerschneiden und Extrudieren, neue Folien her, dann kann dies auch ökonomisch sein, wenn auch die optischen Eigenschaften gut genug sind, um für diese Erzeugnisse Käufer zu finden.

Es kann ökologisch jedoch nicht sinnvoll sein, zusätzliche, wertvolle Energie in ein noch dazu in der Regel qualitativ minderwertiges Produkt zu investieren. Es handelt sich hierbei jedoch um eine dynamische Bilanzierung: Die Entscheidung, ob ein Recyclingprozeß sinnvoll ist, unterliegt einer zeitlichen Entwicklung, da die Rohstoffpreise auf lange Sicht steigen werden und an der Erforschung kostengünstiger Energiequellen gearbeitet wird.

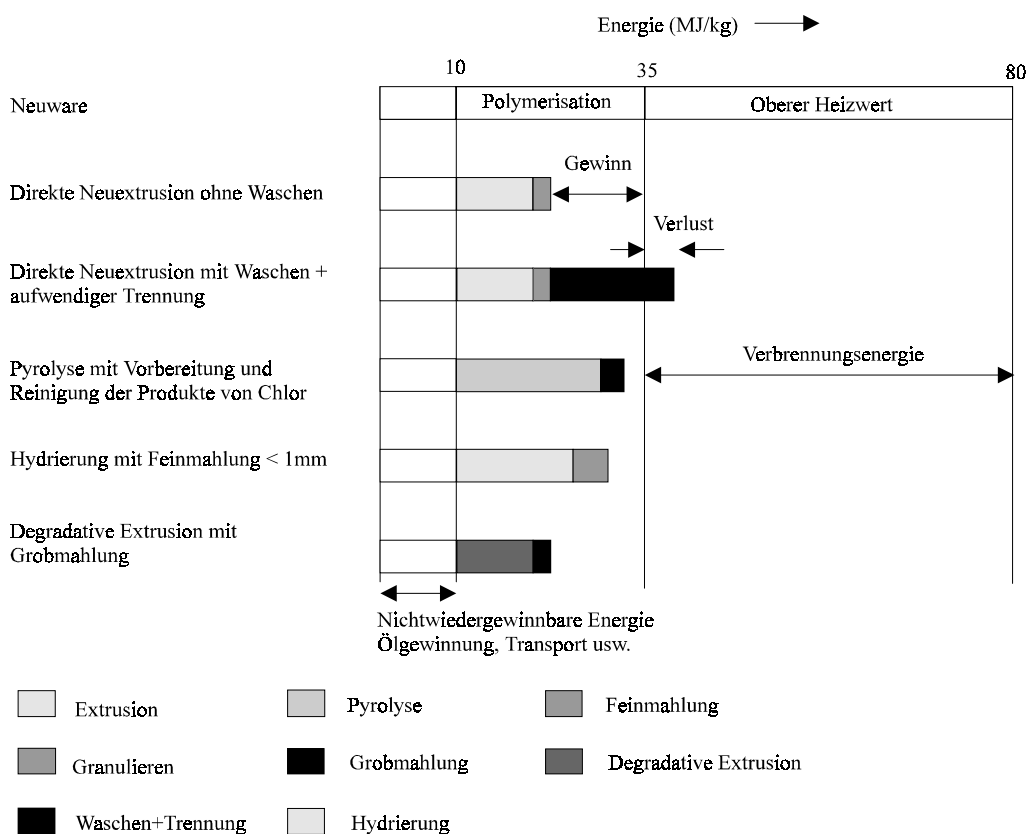


Abb. 2-4: Energieaufwand für das Recycling im Vergleich zu der im Altteil steckenden Wärmeenergie [5]

In den letzten Jahren waren die Preise für Erdöl sehr günstig, womit auch die Standardpolymere, die Polyolefine PE und PP, sowie PVC und PS zu Preisen zwischen 1 und 1,50 DM/kg zu erhalten waren. Damit liegt der Preis für diese Neuware aber unter dem, der für sorgfältiges Recycling durch Granulieren, Waschen und neue Schmelzverarbeitung erlöst werden müßte. Da der Recyclingaufwand für alle Thermoplaste in etwa gleich ist und bei ca. 1,50 DM/kg liegt, rentiert sich eine Wiederaufarbeitung nur für Polymere, die teurer als diese Summe sind.

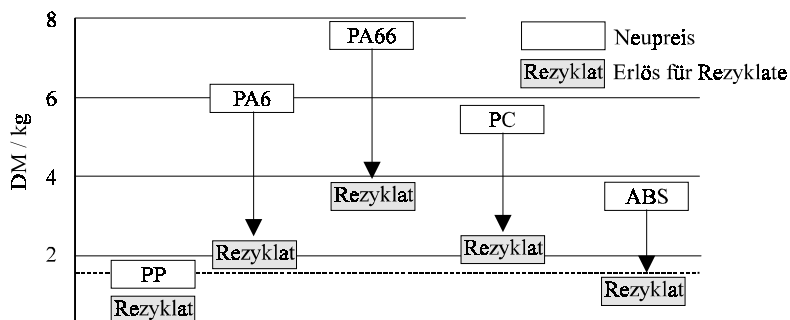


Abb. 2-5: Preise für neue und rezyklierte Kunststoffe im Vergleich zu den Minimalkosten [5]

### 2.3.2 Die Löslichkeit der Kunststoffe

Grundsätzlich können nur linear aufgebaute Polymere in Lösung gebracht werden. Vernetzte Polymere, sogenannte Duroplaste, können hingegen in geeigneten Lösungsmitteln nur quellen und sind somit im eigentlichen Sinne des Wortes nicht löslich. Während individuelle Segmente solcher Polymere durchaus solvatisiert werden, verhindern die Netzknoten, daß das Lösungsmittel mit dem ganzen Molekül adäquate Wechselwirkungen ausbilden kann. Damit wird ein Abtransport des Moleküls in die Lösung unterbunden. Ob eine Lösung möglich ist, und bei welchen Temperaturen sie entsteht, hängt von dem Aufbau der Polymere ebenso wie von demjenigen der Lösungsmittel ab. Es gilt für Polymere ebenso wie für kleine Moleküle die Regel der Alchimisten: „Similia similibus solvuntur – Gleiches löst Gleiches“, beide müssen eine ähnliche Struktur ihres molekularen Aufbaus besitzen. Zunächst wird bei Zugabe eines affinen Lösungsmittels zu einem Polymer das Lösungsmittel im Molekülknäuel aufgenommen und in dieses eingelagert. Außer Gewichtszunahme ist nichts zu beobachten; bei weiterer Lösungsmittelzufuhr fängt dann das Polymer an zu quellen und zu erweichen. Es bildet sich ein Gel, das dann durch weiter eindringende Lösungsmittelmoleküle langsam desintegriert, indem solvatisierte Polymermoleküle in das Lösungsmittel hindusdiffundieren. Man erhält eine viskose Lösung. Dieser zweite Schritt kann durch Bewegung der Lösung und dem damit verbundenen Abbau der Diffusionsgrenzschicht beschleunigt werden.

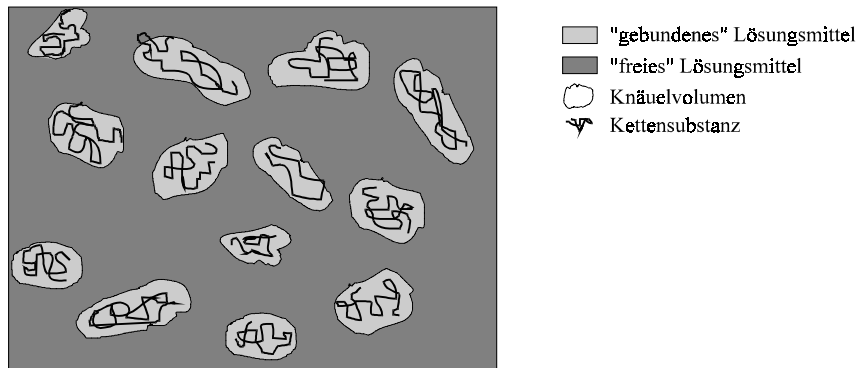


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des Lösungsvorgangs

Amorphe Thermoplaste lassen sich mit geeigneten Lösungsmitteln bei allen Temperaturen auflösen; teilkristalline Thermoplaste werden erst löslich, wenn die Temperatur in die Nähe des Schmelzpunktes kommt. Teilkristalline Kunststoffe sind bei Raumtemperatur allenfalls so weit quellbar, als der amorphe Anteil Lösungsmittel aufnimmt. Vernetzte Polymere und Elastomere können nicht gelöst, allenfalls gequollen werden.

### Selektive Inlösungnahme

Kunststoffe unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit dermaßen voneinander, daß es möglich ist, sie durch Einwirkung von geeigneten Lösungsmitteln aus ihren Mischungen zu trennen. Diese Konzept untersuchte bereits VAVRUCH [7]. Er beschreibt einen Verfahrensablauf zur Trennung eines Gemisches aus Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polyvinylacetat (PVA) und Polymethylmethacrylat (PMMA) unter Zuhilfenahme dreier Lösungsmittel. Die Ausbeute des Verfahrens, bezogen auf die Rückgewinnung sortenreinen Kunststoffes aus einer Mischung liegt zwischen 85 und 95%.

Die Bedeutung des Konzeptes für die Möglichkeit des Kunststoff-Recyclings wird jedoch nicht erkannt. Es wird erst wieder von NAUMAN [8] aufgegriffen und in einem Pilotprojekt zur Anwendungsreife gebracht. Durch Anwendung eines kombinierten Druck-Temperatur-Profiles gelingt ihm die Trennung der sechs kommerziell verbreitetsten Kunststoffe, PVC, PS, low-density Polyethylen (PE-LD), high-density Polyethylen (PE-HD), Polypropylen (PP) und Polyethylen-terephthalat (PET) mit nur einem Lösungsmittel durch sog. selective dissolution.

Lösetemperatur	25°C	75°C	105°C	118°C	138°C	142°C
gelöster Kunststoff:	PS	PE-LD	PE-HD	PP	PVC	PET
	Lösungsmittel: Xylol					

Das Verfahren erwies sich für die meisten Anwendungsfälle als zu teuer, zumal physikalisch vermischte, sortenreine Kunststoffe, wie die in diesem Verfahren untersuchten, auch durch rein physikalische Prozesse wie Schwimm-Sink- oder Hydrozyklon-Trennung separiert werden können.

Völlig außer acht gelassen wird hier jedoch die Möglichkeit nicht nur Kunststoffgemische, sondern auch Kunststoffverbunde aufzutrennen. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß das Laminat wenigstens einen Kunststoff beinhaltet, der durch geeignete Lösungsmittel auflösbar ist. Der aufgelöste Kunststoff kann abgepumpt und das gelöste Polymer wiedergewonnen werden. Zum Ausfällen des Kunststoffes wird eine Kombination von thermischen und solvatationsminimierenden Effekten genutzt. Die Kunststofflösung wird in ein Fällmedium, vorzugsweise Wasser gegeben, dessen Temperatur deutlich über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegt, in dem der Kunststoff gelöst ist. Dadurch erreicht man, daß der Kunststoff ausflockt und gleichzeitig das Lösungsmittel verdampft. Löse- und Ausfällmittel werden hierbei zweckmäßigerweise regeneriert und dem Prozeß erneut zugeführt. Auf diese Weise sollte die Auftrennung von Materialverbunden, seien es nun Kunststoff-Metall- oder Kunststoff-Kunststoff-Verbundwerkstoffe möglich sein.

### Löslichkeit und Kohäsionsenergiedichte

Probleme der Verträglichkeit zwischen Lösungsmittel und Polymeren treten in der Industrie häufig auf. So ist beispielsweise die korrekte Materialwahl für Schlauchleitungen oder Dichtungen von vorrangiger Bedeutung, da ein Quell- oder Lösevorgang die Funktionsfähigkeit des polymeren Bauteils beeinträchtigen könnte. Eine ungeeignete Auswahl kann weitreichende Konsequenzen nach sich ziehen. Das zunächst gewählte Polymer für die Dichtungen des Fahrgestells beim DC-8-Flugzeug verursachte ständig Blockierungen des Fahrgestells, da die Dichtungen beim Kontakt mit der Hydraulikflüssigkeit aufquollen. Dies führte beinahe zu einem

Flugverbot für diesen Flugzeugtyp. Durch den Einsatz eines modifizierten Polymers konnte das Problem behoben werden.

Um solche Probleme zu vermeiden, werden Hilfsmittel benötigt, die Polymer-Flüssigkeits-Wechselwirkungen prognostizieren und somit die Wahl geeigneter Lösungsmittel für ein Polymer erleichtern.

Den ersten Versuch, diese Wechselwirkungen abzuschätzen unternahm HILDEBRAND [9] in einem halbempirischen Ansatz:

Ein Feststoff wird sich in einer Flüssigkeit lösen, wenn eine Kompatibilität besteht; diese hängt von der relativen Größe von drei Wechselwirkungskräften ab. Für ein Polymer P und ein Lösungsmittel L sind die Anziehungskräfte zwischen gleichen Molekülen  $F_{PP}$  und  $F_{LL}$ , sowie  $F_{PL}$  für ungleiche Moleküle. Um eine Lösung des Polymers in dem Lösungsmittel zu erreichen, muß  $F_{PL}$  größer oder zumindest gleich groß wie  $F_{PP}$  und  $F_{LL}$  sein. Wenn entweder  $F_{PP}$  oder  $F_{LL}$  größer als  $F_{PL}$  wäre, würden sich die Moleküle mit der größten intermolekularen Anziehungskraft zusammenballen und das System bliebe zweiphasig. Ein Polymer löst sich also nur dann, wenn die Wechselwirkungskraft der ungleichen Moleküle  $F_{PL}$  ungefähr gleich  $F_{PP}$  und  $F_{LL}$  ist. Es gilt:

$$F_{PL} - \frac{1}{2}(F_{PP} + F_{LL}) > 0 \quad (2-1)$$

Spontane Inlösungnahme ist nur zu beobachten, wenn die Freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  negativ ist. Über die Gibbs-Gleichung ist dieser Wert mit der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_m$  verknüpft

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2-2)$$

Normalerweise nimmt  $\Delta S_m$  positive Werte an, da die Inlösungnahme eines kristallisierten Makromoleküls mit einem großen entropischen Zuwachs verbunden ist; folglich bestimmen Wert und Vorzeichen von  $\Delta H_m$  die von  $\Delta G_m$ . Für unpolare, nicht-assoziierte Moleküle ist  $\Delta H_m$  positiv und nahezu identisch mit der Mischungsenthalpie kleiner Moleküle. Die Mischungsenthalpie pro Volumeneinheit wird nun mit der Kohäsionsenergiedichte ( $E/V$ ) in Beziehung gesetzt und ein Löslichkeitsparameter  $\delta = (E/V)^{1/2}$  definiert, bei dem E die molare Verdampfungsenergie und V das Molvolumen der Komponenten ist. Die für unpolare Systeme vorgeschlagene Beziehung:

$$\Delta H_m = V \left[ \left( \frac{\Delta E_1^v}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2^v}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2-3)$$

$V$  = Volumen der Mischung

$\Delta E_i^v$  = Verdampfungsenergie der Spezies i

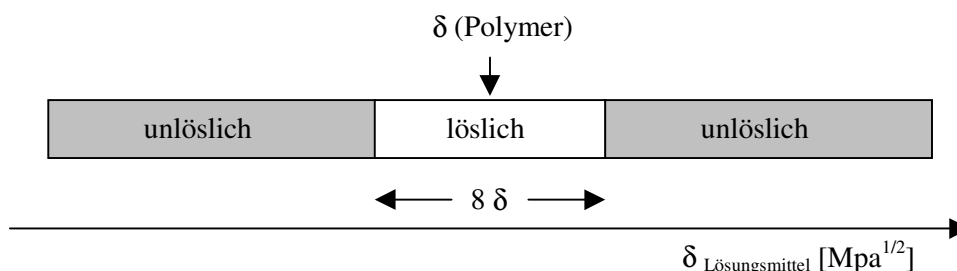
$V_i$  = molares Volumen der Spezies i

$\phi_i$  = Volumenanteil der Spezies i in der Mischung

vereinfacht sich somit zu

$$\Delta H_m = V[\delta_1 - \delta_2]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (2-4)$$

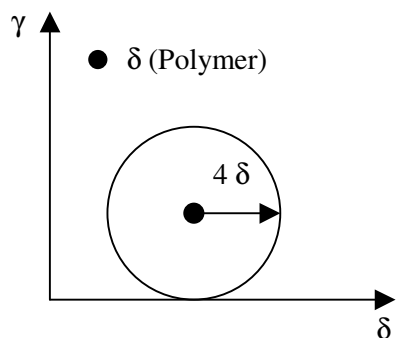
Damit  $\Delta G_m$  negativ wird, muß die Mischungsenthalpie kleiner als der entropische Term sein. In regulären Lösungen wird  $\Delta G_m$  immer negativ sein, wenn  $\delta_1 = \delta_2$  gilt. Grundsätzlich muß  $(\delta_1 - \delta_2)^2$  klein sein, um Mischbarkeit zu gewährleisten. Liegt keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer vor, so gilt empirisch, daß ein Lösungsprozeß stattfindet, wenn  $(\delta_1 - \delta_2)$  kleiner  $4.0 \text{ [Mpa}^{1/2}]$  ist.



Werte für Löslichkeitsparameter können aus der Verdampfungsenthalpie schnell berechnet werden. Für Polymere muß auf vergleichende Techniken zurückgegriffen und das  $\delta$  so abgeschätzt werden, daß man das Lösungsmittel sucht, in dem die größtmögliche Quellung eines Netzwerkes oder die höchste Grenzviskosität beobachtet wird, da beides Kriterien für optimale Verträglichkeit sind. Dem Polymer wird dann ein dem Lösungsmittel ähnlicher Wert zugeordnet.

Alternativ dazu ermittelte SMALL [10] eine Baugruppen-Inkrementen-Methode, mit deren Hilfe sich  $\delta$ -Werte von Polymeren häufig abschätzen lassen.

Da die  $\delta$ -Werte nach HILDEBRAND strenggenommen nur für unpolare Lösungsmittel und Polymere gelten, mußten zur Übertragung auf polare Substanzen Erweiterungen und Anpassungen durchgeführt werden. Schon früh wurde erkannt, daß Nebervalenzbindungen bei der Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel eine entscheidende Rolle spielen. GORDY [11] nahm das IR-Spektrum einer Lösung von deuteriertem Methanol in Benzol auf und verwendete den Absorptionspeak bei  $2681 \text{ cm}^{-1}$  als Referenzwert. Wird das Benzol durch andere Lösungsmittel ersetzt, verschiebt sich dieser Peak. LIEBERMANN [12] leitete in seinen Arbeiten daraus einen Wasserstoffbrückenbindungsindex  $\gamma$  ab, wobei das Ausmaß der



Verschiebung in GORDYS Messungen ein Maß für  $\gamma$  darstellt. Durch die Hinzunahme dieses weiteren Parameters konnte nunmehr das unterschiedliche Verhalten von Lösungsmitteln mit identischen Löslichkeitsparametern  $\delta$  erklärt werden. Dennoch waren die Ergebnisse unbefriedigend, da auf gezeichneten „Löslichkeitskarten“ für ein gegebenes Polymer gute Lösungsmittel zufällig verteilt außerhalb der eingezeichneten Löslichkeitsfläche lagen. Die zwei beschriebenen Parameter waren

also nicht vollständig in der Lage das Lösungsverhalten zu beschreiben.



CROWLEY [13] fügte als dritten Parameter den Arbeiten LIEBERMANNs einen Polaritäts-Parameter  $\mu$  hinzu und erhielt so dreidimensionale Graphen, die das Lösungsverhalten, insbesondere von Polymeren auf Cellulose-Basis, vorhersagen konnten.

HANSEN [14] schließlich arbeitete ein zunächst empirisches Modell aus, welches die drei bei Lösungsprozessen hauptsächlich in Erscheinung tretenden, intermolekularen Kräfte – Dispersionskraft, Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindung– berücksichtigte. Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  definiert sich dann als Quadratwurzel der Quadratsumme der Einzelparameter.

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (2-5)$$

In diesem System kann jedes Lösungsmittel und jedes Polymer durch drei, diese Kräfte repräsentierende Parameter,  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  und  $\delta_H$  charakterisiert und als Punkt in einem dreidimensionalen Gitter, dem im folgenden so genannten Hansen'schen Koordinatenraum, dargestellt werden. Dabei kann die Koordinate eines Polymers als Zentrum einer Kugel, der sog. sphere of solubility, mit dem Radius  $R_A$ , dem Interaktionsradius, angesehen werden. Lösungsmittel deren Koordinaten innerhalb dieser Kugel liegen lösen dieses Polymer und solche, die außerhalb liegen, lösen es nicht.

Löslichkeitsparameter können durch direkte Messung, Korrelationsrechnungen mit anderen physikalischen Parametern oder indirekte Berechnungen bestimmt werden. Dabei können die Löslichkeitsparameter von Lösungsmitteln normalerweise direkt bestimmt werden. Löslichkeitsparameter von Polymeren hingegen können nur indirekt bestimmt werden und variieren durch ihren Aufbau, z.B. die Anzahl der Netzknoten, die Molmassenverteilung, die Seitenkettenverteilung oder die relative Anordnung funktioneller Gruppen in der Hauptkette. Desweiteren spielt für die Löslichkeit der Ordnungsgrad der Polymere zueinander eine entscheidende Rolle. Das bedeutet, daß der Einfluß der Enthalpie häufig durch den der Entropie überlagert wird. Deshalb wird für Polymere üblicherweise ein Löslichkeitsbereich angegeben. Die Ermittlung der Löslichkeitsparameter erfolgt durch sog. screening tests, molrefraktometrische Berechnungen in Kombination mit empirischen Daten oder durch Gruppen-Inkrement-Berechnungen.

Der exakteste Weg zur Bestimmung des Löslichkeitsparameters von Lösungsmitteln ist die Berechnung über die Verdampfungsenthalpie bei 25°C und das Molvolumen:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v}{V_i^m} \right)^{1/2} \quad \text{mit} \quad \Delta E_i^v = \Delta H_i^v - RT \quad (2-6)$$

Sowohl die Verdampfungsenthalpie als auch das Molvolumen eines Lösungsmittels können über eine Korrelation angenähert werden. Ist die Verdampfungsenthalpie nur am Siedepunkt bekannt, so kann sie nach WATSON [15] für eine andere Temperatur umgerechnet werden.

$$\frac{\Delta H_{i,T_2}^v}{\Delta H_{i,T_1}^v} = \left( \frac{T_b - T_2}{T_b - T_1} \right)^{0.38} \quad (2-7)$$

HILDEBRAND und SCOTT [16] schlugen auf empirischer Grundlage eine Korrelation zwischen der Verdampfungsenthalpie bei 25°C und dem normalen Siedepunkt vor:

$$\Delta H_{i,298^\circ K}^v = 0.2950 + 23.7T_b + 0.020T_b^2 \quad (2-8)$$

Diese Gleichung ist jedoch nur für Substanzen ohne nennenswerte Wasserstoffbrückenbindungen gültig.

Eine Möglichkeit der Überprüfung der auf diese Weise gewonnenen Löslichkeitsparameter bietet der Zusammenhang von  $\delta$  mit weiteren thermodynamischen Größen:

Van der Waals'sche Gaskonstante:	$\delta = 1.2 \frac{a^{1/2}}{V_m}$	mit a = Van der Waals'scher Korrekturkonstante
Kritischer Druck:	$\delta = 1.25P_c^{1/2}$	
Oberflächenspannung:	$\delta_d^2 + \delta_p^2 = 13.8 \left( \frac{1}{V_i} \right)^{1/3} \gamma_L$	mit $\gamma$ = Oberflächenspannung
	$\frac{\Delta E_i^v}{V_i} = A \left( \frac{1}{V_i} \right)^{1/3} \gamma_L$	mit A = Konstante
Brechungsindex:	$\delta_D = 9.55n_D - 5.55$	mit $n_D$ = Brechungsindex
Dipolmoment:	$\delta_p^2 = \frac{12108}{V^2} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2$	mit $\mu$ = Dipolmoment und $\epsilon$ = Dielektrizitätskonstante
	$\delta_p^2 = 9.5 \frac{\mu}{V_i^{1/2}}$	

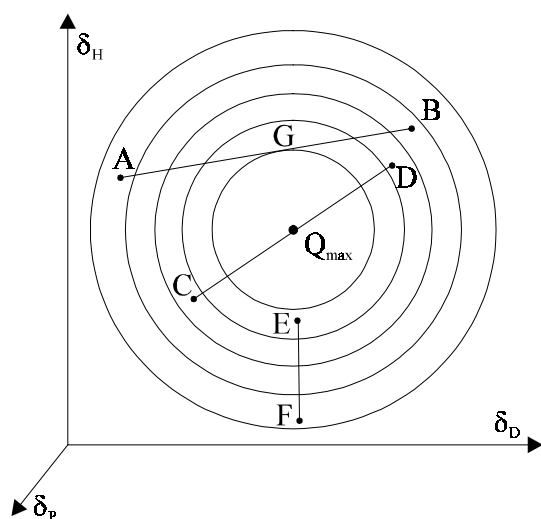
Die Verwendung der Hansen-Parametern bereitete jedoch Schwierigkeiten, da mit dreidimensionalen Graphen gearbeitet werden muß. TEAS [17] versuchte die Darstellung von reduzierten Hansen-Parametern in einer Dreiecks-Grafik. Es wurden 88 Lösungsmittel eingeteilt, wovon sieben willkürlich in der Grafik umorientiert wurden. Selbst danach blieb die Vorhersagbarkeit von Löslichkeiten nach TEAS Methode moderat.

CHEN [18] untersuchte die Korrelation von Löslichkeitsdaten bei Reduzierung auf zwei Parameter. Er faßte die Dispersionswechselwirkungen und den Polaritätsparameter zu einem Wert  $\chi_H$  zusammen, korrelierte diese Werte mit dem Wasserstoffbrückenbindungs-Parameter  $\delta_H$  und erhielt so wieder zweidimensionale Löslichkeitskarten. Desweiteren verwies er erstmals auf die Schwierigkeiten der Betrachtung binärer Lösungsmittelgemische bei Entstehung von Donor-Akzeptor-Komplexen: wenn eine Einzelsubstanz vom Elektron-Donor-Typ mit vernachlässigbar geringem Wasserstoffbrückenbindungswerte  $\delta_H$  mit einer Substanz vom Elektron-Akzeptor-Typ und ebenfalls geringem  $\delta_H$ -Wert gemischt wird, resultiert daraus ein Gemisch mit sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen.

Bereits HILDEBRAND befaßte sich mit der Löslichkeit von Polymeren in binären Lösungsmittelgemischen und versuchte die Ergebnisse mit den jeweiligen Löslichkeitsparametern zu korrelieren. Dies gelang problemlos für unpolare Substanzen, jedoch konnten viele Untersuchungen an polaren Substanzen oder Lösungsmitteln mit starken intermolekularen Wechselwirkungen nicht zufriedenstellend erklärt werden.

BRISTOW und WATSON [19] untersuchten das Quellverhalten verschiedener Polymere in binären Mischungen reiner Lösungsmittel und stellten fest, daß der Löslichkeitsparameter am Punkt maximalem Quellvermögens variierte und von dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch abhing.

Dieses anormale Verhalten konnte durch die Verwendung dreidimensionaler Löslichkeitskonzepte zwanglos erklärt werden. Die verschiedenen auftretenden Möglichkeiten des Quellverhaltens lassen sich anhand nebenstehender Grafik erläutern:



Wenn ein Lösungsmittel A mit den Löslichkeitsparametern  $\delta_{D(A)}$ ,  $\delta_{P(A)}$  und  $\delta_{H(A)}$  welches ein Polymer um den Faktor  $Q_A$  quellen läßt mit einem Lösungsmittel B mit den Koordinaten  $\delta_{D(B)}$ ,  $\delta_{P(B)}$ ,  $\delta_{H(B)}$  und  $Q_B$  gemischt wird, so wird  $Q$  mit der Volumenfraktion von A ansteigen, bis der Punkt G erreicht ist und danach wieder absinken. G entspricht damit dem Punkt des maximalen Quellvermögens der Mischung A-B. Unter Annahme der Hildebrand'schen Mischungsregel:

$$\delta_{ij} = \phi_i \delta_i + \phi_j \delta_j$$

Ist die Verbindungslinie der Koordinaten der beiden Lösungsmittel eine Gerade. Der maximale Quellungsgrad  $Q_{\max}$  des Kunststoffes wird nur erreicht, wenn die Verbindungslinie der Lösungsmittelkoordinaten, wie im Beispiel C-D, den Mittelpunkt schneidet. Mischungen, die durch das Lösungsmittelpaar E-F symbolisiert werden zeigen überhaupt kein Maximum.

### Polymer-Lösungen – Flory-Huggins-Theorie

Polymere sind ungewöhnliche zu lösende Substanzen, da sie u.a. in bereits geringer Konzentration große Mengen an Lösungsmitteln aufzunehmen vermögen und gleichzeitig die physikalischen Eigenschaften der Lösung drastisch beeinflussen. So sind selbst verdünnte Polymerlösungen hochviskos. Diese Eigenschaft wird kommerziell z.B. bei Farben/Lacken oder bei Verdickungsmitteln in der Lebensmittelindustrie ausgenutzt. Letztendlich nutzt man polymere Lösungen auch zur Charakterisierung der gelösten Polymere, z.B. bei der Viskosimetrie oder der Gel-Permeations-Chromatographie.

Flory und Mitarbeiter beschäftigten sich in den vierziger Jahren mit dem Versuch Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmittel auf thermodynamischer Basis zu beschreiben. Polymere Lösungen zeigen grundsätzlich und selbst in hoher Verdünnung eine große Nicht-Idealität und Abweichung zum Raoult'schen Gesetz. Der Hauptgrund dafür liegt in den extremen Größenunterschieden zwischen Polymer- und Lösungsmittelmolekül. Ein Beispiel soll dies verdeutlichen: Wenn 78g Benzol in einen perfekt vernetzten Traktorreifen injiziert werden, so

ist dies auf molarer Basis eine ideal verdünnte Lösung – ein Molekül Polymer in einem Mol Lösungsmittel. Selbst wenn die Molfraktion der Lösung durch die Volumenfraktion ersetzt wird, ist nur eine ungenügende Korrelation zu Versuchsergebnissen gegeben.

In Lösung gehende Polymere zeigen eine bedeutend kleinere Mischungsentropie als Feststoffe mit kleinerer Molmasse. Dies liegt ebenfalls in der Größe der Moleküle begründet: einzelne Kettensegmente des Polymers können nicht jede beliebige Position im Lösungsmittel einnehmen, sondern immer nur solche relativ zu ihren benachbarten Kettensegmenten. Daraus resultiert, daß die Entropiezunahme natürlich auch geringer sein muß. Dies verdeutlicht ein Modell, in dem die Flüssigkeit auf einem Gitternetz basiert. Bei der Lösung kleiner Moleküle kann jeder Gitterpunkt entweder von einem Lösungsmittel- oder einem Substanzmolekül besetzt werden. Die Entropie dieses Gitters ermittelt man mittels der Boltzmann-Gleichung:

$$S = k \ln W$$

Dabei ist  $W$  die Anzahl der unterschiedlichen Verteilungsmöglichkeiten von Lösungsmittel- und Substanzmolekülen im Gitter. Wird nun eine Polymerkette in dieses Gitter gebracht, so ist die freie Plazierungsmöglichkeit von Lösungsmittel- und Substanzmolekülen im Gitter nicht mehr gegeben. Vielmehr wird durch Plazierung eines Kettensegmentes die Plazierung in zwei benachbarten Gitterpunkten vorbestimmt. Deshalb nimmt die Gesamtanzahl der Plazierungsmöglichkeiten und damit die Entropiezunahme ab.

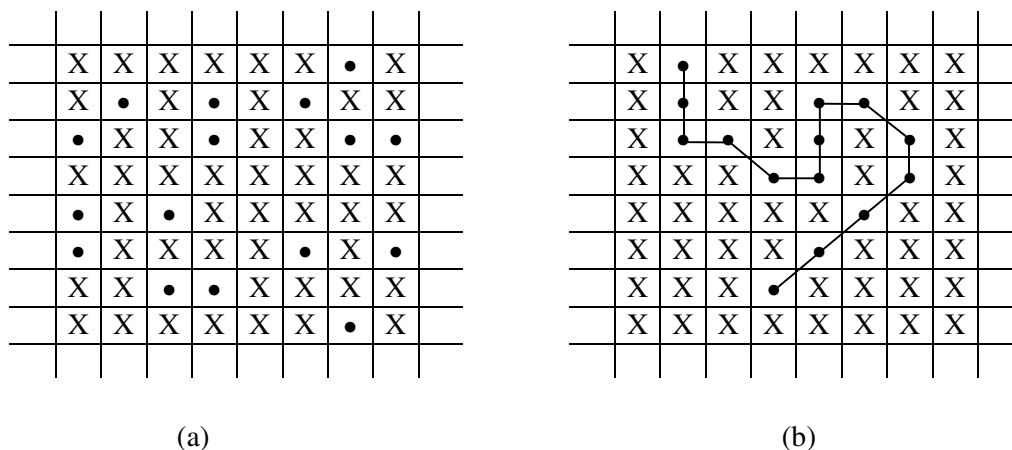


Abb. 2-7: Gitterverteilung von (a) Substanzen kleiner Molmasse in einem Lösungsmittel und (b) einem Polymer in Lösung

Unter Verwendung dieses Gittermodells kann der ungefähre Wert von  $W$  abgeschätzt werden. Sowohl Flory als auch Huggins veröffentlichten fast gleichzeitig zwei unterschiedliche Ansätze zu diesem Thema. Obwohl sich die Ausführungen im Detail unterscheiden, werden sie gewöhnlicherweise zur sog. Flory-Huggins-Theorie kombiniert. Die Mischungsentropie läßt sich damit wie folgt berechnen:

$$\Delta S = -k(N_s \ln v_s + N_p \ln v_p) \quad (2-9)$$

$$\text{mit } v_s = \text{Volumenfraktion des Lösungsmittels} = \frac{N_s}{(N_s + N_p)}$$

$$v_p = \text{Volumenfraktion des Polymers} = \frac{N_p}{(N_s + xN_p)}$$

$x$  = Zahl der identischen Segmente im Polymer

Die Mischungsenthalpie ergibt sich zu:

$$\Delta H = \chi_H kT N_s v_s \quad (2-10)$$

Hierbei ist  $\chi_H$  ein Parameter für die Interaktionsenergie pro Lösungsmittelmolekül geteilt durch  $kT$ . Er kann für kleine Lösungsmittelmoleküle aus den Hansen-Parametern berechnet werden:

$$\chi_H = \frac{V_{\text{Mischung}}}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2-11)$$

Die Kombination der Gleichungen ergibt die Flory-Huggins-Gleichung für die Bestimmung der Freien Mischungsenergie einer Polymerlösung:

$$\Delta G = -kT (N_s \ln v_s + N_p \ln v_p + \chi_H N_s v_s) \quad (2-12)$$

Da dieser theoretische Ansatz jedoch bei unpolaren Systemen versagte, wurde der Entropieterm um einen weiteren Interaktionsparameter  $\chi_s$  ergänzt. Für unpolare Systeme nimmt er Werte zwischen 0.3 und 0.4 an, so daß gilt:

$$\Delta G = -kT(\chi_s N_s \ln v_s + \chi_s N_p \ln v_p + \chi_H N_s v_s) \quad (2-13)$$

Nach der Flory-Huggins-Theorie ist vollständige Löslichkeit zu erwarten, wenn gilt:

$$\chi_s \cdot \chi < 0,5 \quad \text{mit } \chi = \chi_s + \chi_H \quad (2-14)$$

Für  $\chi$  gilt: Ist  $\chi$  groß, so kommt es zur Lösung des Polymers, wenn ausreichend Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittel und Polymer ausgebildet werden können. Ist  $\chi$  klein, ist der Lösungsprozeß durch Selbstassoziation des Lösungsmittels oder des Polymers behindert.

Ein realistischeres Modell für die Verteilung von Polymer und Lösungsmittel in einer Lösung entwickelte FLORY in Zusammenarbeit mit KRIEGBAUM. Sie nahmen an, daß ein gelöstes Polymermolekül statistisch am wahrscheinlichsten als sphärischer Cluster der einzelnen Ketten-segmente vorliegt, wobei die Segmentdichte im Mittelpunkt des Clusters am höchsten und in seinen Randzonen am niedrigsten sei. Die Abnahme der Dichte von innen nach außen soll dabei

einer Gauß-Verteilung entsprechen. Ihr Ziel war die Bestimmung eines chemischen Exzess-Potentials, das aus der Nicht-Idealität der Polymerlösung resultierte:

$$(\mu - \mu^\circ) = \mu^E = -RT(1/2 - \chi)\phi^2 \quad (2-15)$$

mit  $\chi$  = Flory-Huggins-Interaktionsparameter

$$\phi = \text{Volumenfraktionsparameter} = \frac{N_s}{(N_s + N_p)} \cdot \frac{1}{V_{\text{Mischung}}}$$

Da diese Gleichung jedoch denselben Limitierungen wie die Flory-Huggins-Gleichung unterliegt, wurde versucht, sie unter Verwendung anderer Parameter auszudrücken:

$$(\mu - \mu^\circ) = \mu^E = -RT(1 - \theta/T) \psi \phi^2 \quad (2-16)$$

mit  $\psi$  = Entropieparameter, der Werte zwischen 0.3 und 0.4 annehmen kann

$\theta$  = Konstante mit der Einheit Temperatur

Die sog.  $\theta$ -Temperatur ist unabhängig vom Molgewicht des Polymers und damit der Kettenlänge sowie charakteristisch für eine bestimmte Lösungsmittel-Polymer-Kombination. Das chemische Exzess-Potential wird bei dieser Temperatur gleich Null und das System verhält sich thermodynamisch ideal.

Mit Hilfe des  $\theta$ -Parameters lassen sich Lösungsmittel für ein Polymer klassifizieren: Lösungsmittel gelten als gut für einen Auflösungsprozeß, wenn ihre  $\theta$ -Temperatur unterhalb der Raumtemperatur und als schlecht wenn  $\theta$  deutlich über der Raumtemperatur liegt. Ein gutes Lösungsmittel ist in der Lage die gesamte Polymerkette zu solvatisieren. Im Gegensatz dazu gelingt einem schlechten Lösungsmittel die Solvataion nicht und das Polymer nimmt eine kontrahierte Konfiguration an. In einem Nicht-Lösungsmittel treten überhaupt keine Polymer-Lösungsmittel-Interaktionen auf und das Polymer fällt aus der Lösung aus.

Eine weitere charakteristische Größe für ein gegebenes Polymer-Lösungsmittel-System ist die Präzipitations-Temperatur  $T_p$ . Sie ist definiert als die Temperatur, bei der, bei Abkühlung einer Polymerlösung, erstmals eine Trübung durch ausfallendes Polymer beobachtet werden kann und ist ausschließlich von der Volumenfraktion des Polymers abhängig. Die funktionelle Darstellung erfolgt häufig durch Auftragung der Volumenfraktion gegen  $T_p$ . Die Temperatur am Maximum dieses so erhaltenen Phasendiagramms wird kritische Präzipitations-Temperatur genannt.

## 2.4 Duroplaste (Duromere)

### Aufbau und Eigenschaften

Die Synthese kettenförmiger Makromoleküle erfolgt prinzipiell durch Reaktion von bifunktionalen Verbindungen miteinander. Die Anwesenheit von Substanzen mit mehr als zwei funktionellen Gruppen führt zur Bildung von verzweigten Polymeren und dann zu Netzwerken. Solange das Polymer noch löslich ist, spricht man von Verzweigungen, ist es in allen Lösungsmitteln unlöslich, spricht man von Vernetzung.

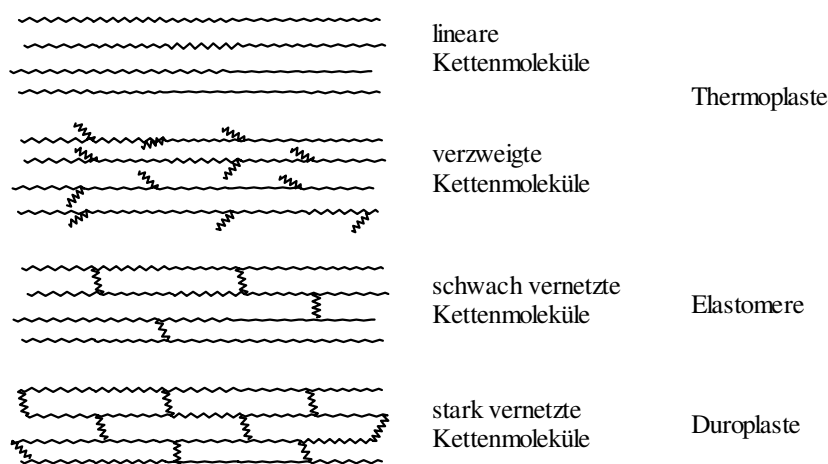


Abb. 2-8: Schematische Struktur von Kunststoffen

Die Struktur von vernetzten Polymeren wird durch die Vernetzungsdichte, die Funktionalität der Vernetzungsknoten und die Längenverteilung der Netzketten zwischen zwei Vernetzungspunkten charakterisiert. Im Verlauf der Härtung eines Polymersystems, bei dem dieses vom flüssigen in den festen Zustand übergeht, werden zunächst lineare Ketten gebildet, die sich verlängern, dann verzweigen und anschließend vernetzen. Dabei steigt das Molekulargewicht stark an, so daß das Netzwerk idealerweise aus einem einzigen Makromolekül besteht. In struktureller Hinsicht muß ein ideales Netzwerk folgende Voraussetzungen erfüllen:

1. Alle Netzbögen müssen gleich lang sein
2. Jeder Netzbogen muß zwei verschiedene Knoten verbinden
3. Zwei Knoten dürfen nur durch einen Netzbogen verbunden sein
4. Alle Knoten müssen dieselbe Funktionalität besitzen
5. Das Netzwerk muß frei von mechanischen Verschlingungen sein.

Reale Netzwerke erfüllen diese Voraussetzungen nicht, sondern enthalten strukturelle Realitäten, die man häufig als Netzwerkdefekte bezeichnet. Insbesondere sind dabei freie Kettenenden, Kettenschleifen, Verschlingungen und Inhomogenitäten bei der Netzknotenverteilung zu nennen.

Ein charakteristischer kritischer Punkt im Netzwerkbildungsprozeß ist der Gelpunkt. An diesem Punkt im isothermen Härungsverlauf durchdringt das entstehende Netzwerk erstmalig das gesamte Probenvolumen. Es handelt sich also um ein percolierendes System. Zur Ausbildung eines unlöslichen, Makromoleküls ist nur noch ein infinitesimal kleiner Umsatz notwendig.

Die Vergelung setzt bei einem definierten Umsetzungsgrad ein, der durch die Funktionalität der Reaktanden bestimmt wird. Solange Kettensegmente des gebildeten Netzwerkes flexibel bleiben, liegt das System im elastischen Zustand vor. Wird die Beweglichkeit aufgrund des Fortschreitens der Reaktion oder durch Abkühlung eingeschränkt, wechselt das System in den Glaszustand. Dieser Übergang ist ein weiteres kritisches Phänomen.

Die Verglasung ist ein reversibler Vorgang, der zu einer starken Einschränkung der Molekülbeweglichkeit und damit der Reaktionsfähigkeit führt. Die Temperatur, bei der der Übergang bei isothermer Betrachtung erfolgt, hängt von der Vernetzungsdichte und der daraus resultierenden Beweglichkeit der Netzwerkketten ab. Je dichter das Netzwerk und je geringer die Beweglichkeit der Segmente ist, desto höher ist die Glasübergangstemperatur.

### Quellung

Die reversible Aufnahme von Lösungsmitteln wird als Quellung bezeichnet. Im Gegensatz zur Lösung, die durch Zugabe von immer mehr Lösungsmittel beliebig verdünnt werden kann, ist die Aufnahme von Lösungsmittel bei der Quellung scharf begrenzt. Die Quellung führt zu einem Gleichgewichtszustand mit maximalem Lösungsmittelgehalt, der auch bei beliebig langer Lagerung in dem Lösungsmittel nicht mehr zunimmt. Die dabei entstehenden Gele sind feste Körper, da sie auf Formveränderungen innerhalb eines gewissen Deformationsbereiches durch elastische Rückfederung reagieren. Gleichzeitig sind sie aber auch Lösungen, da sie mehr oder weniger Lösungsmittel enthalten, so daß sich die zwischen den Netzknoten befindlichen Kettenstücke wie in einer verdünnten Lösung verhalten: Sie können sich im Rahmen von Konformationsänderungen frei bewegen und können das Lösungsmittel durch Verdampfen oder Diffusion abgeben und wieder aufnehmen.

Der Grenzquellwert ist von der Polymer-Lösungsmittel-Interaktion, die über das Quell-Potential und das elastische Potential definiert ist, abhängig. Der Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn diese beiden Potentiale sich ausgleichen. Die Flory-Quell-Gleichung beschreibt dieses Gleichgewicht:

$$\frac{1}{(\overline{M}_n)_c} = \frac{2}{(\overline{M}_n)_0} - \frac{(\bar{v}/V_1) [\ln(1-v_s) + v_s + \chi v_s^2]}{\left[ v_s^{1/3} - \frac{1}{2} v_s \right]} \quad (2-17)$$

$(\overline{M}_n)_c$  = mittleres Molekulargewicht einer Netzwerkkette

$(\overline{M}_n)_0$  = mittleres Molekulargewicht der Primärketten vor der Vernetzung

$\bar{v}$  = spezifisches Volumen des Polymers

$V_1$  = Molvolumen des Lösungsmittels

$v_s$  = Grenzquellwert der Polymer - Volumenfraktion

$\chi$  = Flory - Huggins - Interaktionsparameter



Unter der Annahme, daß bei Lagerung des Polymers im Lösungsmittel keine Substanzen extrahiert werden, kann der Grenzwert der Polymer-Volumenfraktion  $v_s$  bestimmt werden zu:

$$v_s = \frac{(W_1 - W_0) \rho_p}{W_0 \rho_s} \times 100 \quad (2-18)$$

$W_0$  = Probengewicht vor dem Quellen

$W_1$  = Probengewicht nach dem Quellen

$\rho_p$  = Dichte des Polymers

$\rho_s$  = Dichte des Lösungsmittels

#### 2.4.1 Grundlagen des rohstofflichen Recyclings von Kunststoffabfällen

In zunehmenden Maße wird in der Forschung die Degradation und Depolymerisation von Kunststoffen verfolgt. Durch Zerlegung erhält man mehr oder weniger große Moleküle, die flüssig oder gasförmig sind und die man in diesem Zustand leicht von Fremdstoffen und Verunreinigungen trennen kann. Die gereinigten Stoffe dienen dann der Chemie als Rohstoffe anstelle von Erdgas oder Erdöl.

##### Thermischer Abbau (Depolymerisation)

Polymere zersetzen sich, wenn die Wärmebewegungen zu groß werden, d.h. wenn die Kettenbindungsenergie überschritten wird. Bei Kunststoffen entspricht dies in erster Näherung der C-C - Bindungsenergie von 348 kJ/mol. Dieser Wert wird jedoch noch durch benachbarte Substituenten, d.h. deren Kraftfelder, beeinflusst. Sie können diese Basisbindung mehr oder weniger schwächen. Zudem bilden Baufehler in den Makromolekülen eine wesentliche Ursache für niedrigere Bindungskräfte in der Kette. Eine weitere Ursache für Schwächungen ist die Anwesenheit von Verunreinigungen, z.B. Katalysatorresten aus der Polymerisation, Pigmentfarbstoffe, die häufig auf Schwermetallen basieren, und Füllstoffen mit aktiven Oberflächen. Es läßt sich zeigen, daß die meisten kommerziell genutzten Polymere mit Kohlenstoffhauptkette bei Temperaturen um 400°C schnell depolymerisiert werden. Bestehen die Ketten nicht nur aus Kohlenstoffatomen, sondern auch aus Heteroatomen wie Sauerstoff, so setzt der Abbau bereits bei ca. 300°C mit hoher Geschwindigkeit ein. Um den Abbau zu bewirken, muß dem Polymer Energie zugeführt werden, die sich nach MARK [20] in einfacher Weise aus der Polymerisationswärme bestimmen läßt.

$$E_{\text{Depol.}} = 46.9 + 0.65 \Delta H_{\text{Polym.}} \quad (2-19)$$

Diese Gleichung gilt für alle Fälle, wo die Kettenspaltung zur Bildung freier Radikale führt.

### **Chemischer Abbau (Degradation)**

Die im Polymer inkorporierten Molekülgruppen verlieren ihre Aktivität nicht, sie wird lediglich herabgesetzt. Dies geschieht einerseits, weil die Einbindung in die Makromoleküle die eigene Beweglichkeit behindert, und andererseits der Zutritt der angreifenden Moleküle besonders im Festkörper, aber auch in der Schmelze gegenüber einem freien Molekül behindert ist, so daß der Angriff immer nur an der Oberfläche stattfinden kann. Wird die Reaktionstemperatur angehoben, dann steigt die Aktivität infolge der größeren Wärmebewegung und schnelleren Diffusion. Die beiden wichtigsten Prozesse des chemischen Abbaus sind die Oxidation und die Hydrolyse, die vor allem bei Polymeren, die durch Polykondensation entstanden sind, eine bedeutende Rolle spielt.

### **Selbstzerfallende Kunststoffe**

Polymere mit ihren hochmolekularen Strukturen besitzen einen entropisch höheren Ordnungszustand als die niedermolekularen Monomere. Daher zerfallen sie unter dem Einfluß von Umgebungsbedingungen, Licht, Wärme und Chemikalien wieder. Moderne Kunststoffe sind als Gebrauchswerkstoffe jedoch so ausgelegt und durch Zusatz von Stabilisatoren inertisiert, daß sie eine hohe Langlebigkeit aufweisen. Man kann daraus schließen, daß der Zerfallsprozeß bereits dadurch beschleunigt werden kann, daß der Gehalt an Stabilisatoren vermindert wird.

Die einfachste Möglichkeit solch einen Selbstzerfall zu bewirken, ist diejenige des Weglassens von Stabilisatoren, z.B. der Lichtstabilisatoren bei empfindlichen Kunststoffen, so daß sie bei Lagerung im Freien nach einiger Zeit zerfallen. Man kann den Prozeß noch durch Zusatz entsprechender Substanzen, sog. Initiatoren beschleunigen [21].

Es sind auch andere Vorschläge gemacht worden, die darin bestehen, in die Polymere empfindliche Gruppen einzubauen. Diese werden beim Recycling mit Substanzen in Kontakt gebracht, die mit diesen Gruppen reagieren, sie zerstören und so zu einem beschleunigten Zerfall der Kunststoffe führen. Die gelösten Kettenbruchstücke werden abgetrennt, regeneriert und dem Produktionsprozeß wieder zugeführt [22].

## 2.5 Beständigkeit von Polymeren gegen Chemikalieneinwirkung

Die Beständigkeit von polymeren Materialien gegen Chemikalieneinwirkung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Kunststoffes, von der Zusammensetzung und Menge der Zuschlagstoffe, der Zusammensetzung des einwirkenden Mediums sowie den Einwirkungsbedingungen. Je nach der Art der Einwirkung kann das Korrosionsmedium schematisch zwei Gruppen zugeordnet werden:

*Physikalisch aktive Medien*, die nicht mit dem Polymer reagieren, aber zu Quellung bis Auflösung und zu reversiblen Veränderungen der Eigenschaften des Polymers führen.

*Chemisch aktive Medien*, die mit dem Polymer reagieren und seine Eigenschaften irreversibel verändern. Für den chemischen Abbau von Polymeren ist charakteristisch, daß schon geringfügige chemische Veränderungen sehr ausgeprägte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften hervorrufen können.

Manche Stoffe können – je nach Einwirkungsbedingungen – gleichzeitig physikalisch und chemisch aktiv sein. So ist z.B. Wasser gegenüber Polyamid bei Raumtemperatur physikalisch aktiv, während es am Siedepunkt chemisch aktiv ist und zur Hydrolyse führt.

Die Veränderung der Polymereigenschaften bei Einwirkung von aggressiven Medien ist in starkem Maße abhängig von der Möglichkeit der Diffusion des Mediums ins Polymer. Die Einwirkung eines aggressiven Mediums auf polymere Materialien kann in folgende Teilschritte unterteilt werden:

1. Sorption des Mediums an der Polymeroberfläche
2. Diffusion des Mediums im Polymer
3. Wechselwirkung zwischen Polymer und dem eindringenden Medium
4. Diffusion der Reaktionsprodukte aus dem Innern des Polymers zur Oberfläche
5. Diffusion der Reaktionsprodukte von der Polymeroberfläche in das umgebende Medium

### Physikalisch aktive Medien

Physikalisch aktive Medien reagieren nicht mit dem polymeren Material, und zwar weder mit dem Polymer noch mit den Zusatzstoffen. Die durch die Einwirkung physikalisch aktiver Medien hervorgerufenen Veränderungen des Polymers sind reversibel. Derartige Medien führen zur Quellung, die allerdings in Auflösung übergehen kann. Beispiele für solche Medien sind die als chemisch inert anzusehenden Kohlenwasserstoffe. Aus Kunststoffen und Gummi mit Zusatzstoffen können die physikalisch aktiven Medien auch Bestandteile, z.B. Weichmacher, auslaugen, wodurch sich die Eigenschaften des Materials irreversibel verändern. Der Wirkungsmechanismus physikalisch aktiver Medien beruht auf der Zerstörung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen im Polymer. Dadurch steigt die Beweglichkeit der Makromoleküle, die Elastizität des Polymers steigt, während die Glasübergangstemperatur und die Härte sowie die Festigkeit abnehmen. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Makromoleküle wird der Abbau innerer Spannungen im Polymer erleichtert, wodurch sich vorübergehend die Festigkeit erhöhen kann.

Die Beständigkeit von Polymeren gegenüber physikalisch aktiven Medien ist neben der Polarität vor allem von der physikalischen Struktur des Polymers abhängig. So ist ein Polymer mit höherem Kristallisationsgrad gegenüber einem Lösungsmittel beständiger als ein weniger kristallisiertes Material; LDPE quillt z.B. in Benzol sechs mal schneller als HDPE. Auch die Ori-

entierung des Polymers beeinflusst die Quellung in Lösungsmitteln: mit zunehmender Vernetzung nimmt die Quellfähigkeit ab. Auch Füllstoffe können die Widerstandsfähigkeit von Polymeren gegen physikalisch aktiven Medien beeinflussen. Eine wichtige Rolle spielt ferner die Temperatur: mit zunehmender Temperatur verstärkt sich in jedem Fall die Wirkung des Mediums.

### **Chemisch aktive Medien**

Chemisch aktive Medien reagieren mit dem Polymer und verändern dessen Eigenschaften irreversibel. Durch diese chemische Reaktion treten starke Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften des Polymers auf. Für den chemischen Abbau ist charakteristisch, daß schon geringfügige chemische Veränderungen zu sehr ausgeprägten Veränderungen der Materialeigenschaften führen.

Makromolekulare Stoffe folgen bei ihren chemischen Reaktionen den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie niedermolekulare organische Stoffe. Der Reaktionsverlauf ist jedoch bei polymeren und niedermolekularen Substanzen verschieden. Zum Unterschied von den niedermolekularen Verbindungen enthält das Makromolekül zahlreiche reaktionsfähige Gruppen, die jedoch nicht alle an der Reaktion teilnehmen. Es kommt vielmehr nicht nur zu einer ungleichmäßigen Beteiligung der einzelnen Gruppen in einem Molekül, sondern auch zu ungleicher Beteiligung der einzelnen Makromoleküle. Die Reaktionen mit Kunststoffen finden in einem heterogenen System statt, weshalb ihr Verlauf ebenso wie die Quellung und die Auflösung stark von Diffusionsvorgängen beeinflusst wird.

Es ist bekannt, daß Paraffine im Vergleich zu anderen Verbindungen chemisch sehr indifferent sind. Analog dazu sind auch hochmolekulare Verbindungen, deren Makromoleküle ausschließlich von einer Kohlenstoffkette gebildet werden, wie z.B. Polyethylen, gegen Säuren, Basen, Salze und schwache Oxidationsmittel sehr beständig.

Durch Einführung von Substituenten in die Polyethylenkette steigert sich die Korrosionsgeschwindigkeit. So wird Polyvinylalkohol, der Hydroxylgruppen enthält, von Wasser, Säuren und Alkalien angegriffen. Ebenso ist auch die Beständigkeit von Polyvinylacetat, Polyacrylsäure und anderen hochmolekularen Verbindungen geringer, deren Struktur grundsätzlich von der des Polyethylens durch teilweise oder vollständige Substitution des Wasserstoffs durch Hydroxyl-, Acetyl- oder andere funktionelle Gruppen abgeleitet werden kann. Eine Ausnahme bilden dabei allerdings diejenigen Verbindungen, bei denen der Wasserstoff der Polyethylenkette durch Fluor und Chlor ersetzt ist und, in gewissem Umfang, auch die Verbindungen, bei denen der Wasserstoff nur durch Chlor ersetzt ist. Vertreter der ersten Gruppe sind Polytetrafluorethylen und Polytrifluorchlorethylen, die praktisch gegen alle chemischen Substanzen beständig sind. Von den chlorierten Derivaten des Polyethylens sind am wichtigsten Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid, die gegen Alkalien, Säuren, Salze und manche Oxidationsmittel beständig sind.

Durch Doppelbindungen im Makromolekül wird die Beständigkeit, besonders gegen Oxidationsmittel, stark verringert, wie es z.B. bei Naturkautschuk, Polybutadien, Polychloropren u.a. der Fall ist. Hochmolekulare Verbindungen, in denen die Struktureinheiten über Heteroatome verbunden sind, werden durch chemisch aktive Medien sehr leicht zerstört, es sei denn die Reaktivität der Heteroatome wird durch induktive- oder mesomere Effekte herabgesetzt.

Derartige Verbindungen werden besonders von hydrolytisch wirkenden Medien leicht abgebaut. So werden Polyamide, Polyurethane und Polyester ebenso wie ihre niedermolekularen Homologen von Säuren und Basen hydrolysiert.

Die Geschwindigkeit des chemischen Abbaus von Polymeren steigt exponentiell mit der Temperatur. Bei Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur (Erweichungstemperatur) des Polymers nimmt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion mit steigender Temperatur häufig noch weiter zu. Diese Beschleunigung liegt hauptsächlich in der erleichterten Diffusion des Mediums im Polymer begründet.

Durch Erhöhung der Konzentration des einwirkenden Mediums wird der Abbau von Polymeren gewöhnlich beschleunigt. In manchen Fällen, besonders bei Änderung des Abbaumechanismus, kann sich der Abbau des Polymers bei zunehmender Konzentration der aggressiven Substanz auch verlangsamen.

Durch die Reaktion zwischen Polymer und dem einwirkenden Medium entstehen manchmal auch Grenzschichten von Umwandlungsprodukten, die dann die Diffusion des aggressiven Mediums hemmen und damit auch die Abbaugeschwindigkeit verringern.

### **Chemikalieneinwirkung bei gleichzeitiger mechanischer Belastung**

Ein für das Verhalten von Polymeren in aggressiven Medien wichtiger Faktor ist die gleichzeitige mechanische Beanspruchung. Schon mechanische Spannungen allein vermögen kovalente Bindungen im Makromolekül zu brechen. Dieser Vorgang wird Spannungsrißbildung genannt. Physikalisch aktive Medien beeinflussen zwar den Vorgang der Spannungsrißbildung, und zwar vorzugsweise im Sinne einer Einschränkung der Verformung und einer Verkürzung der Zeit für die Rißentstehung. Bei chemisch aktiven Medien überlagert sich der Ablauf der chemischen Reaktion, die entweder die Spannungsrißbildung noch beschleunigen, oder aber sie „überholen“ kann. Das in den Riß eindringende Medium kann an der Rißspitze einen Quelldruck erzeugen und dadurch die Kerbspannung erhöhen, wodurch auch die Rißausbreitung erleichtert wird. Durch Adsorption des Mediums an der inneren Oberfläche des Risses wird diese stabilisiert, da die Oberflächenenergie der inneren Rißfläche dann erniedrigt ist.

#### **2.5.1 Diffusionsvorgänge bei der Chemikalieneinwirkung**

Die Veränderung der Materialeigenschaften von Polymeren durch physikalisch oder chemisch aktive Medien, wie z.B. die Verringerung der Schlagzähigkeit oder der Biegefestigkeit, ist eng mit der Menge des in das Polymer eindiffundierenden Mediums verbunden. Wenn das Medium nicht in das Polymer eindringen kann, kommen die beiden Komponenten nur an der Feststoffoberfläche in Kontakt. Handelt es sich dabei um ein chemisch aktives Medium, so bleibt folglich die Reaktion mit dem Polymer auf die Oberfläche beschränkt und seine Eigenschaften werden nicht wesentlich beeinflusst. In den meisten Fällen ist aber die Diffusionsgeschwindigkeit der Faktor, welcher die Kinetik des Abbaus polymerer Materialien bei Einwirkung aggressiver Medien bestimmt.

Der Transport von niedermolekularen Stoffen durch Polymere beruht hauptsächlich auf aktivierter Diffusion; er kann jedoch auch über submikroskopische Kapillaren erfolgen, die im Polymer als Mikroporen u.ä. vorhanden sind.

Die aktivierte Diffusion ist bedingt durch die thermische Bewegung der Makromolekülsegmente und ist verbunden mit dem Vorhandensein eines freien Volumens im Polymer, das aufgrund der thermischen Bewegung der Polymerkettensegmente ständig entstehen und verschwinden kann. Für den Übergang eines eindiffundierenden Moleküls von einem Punkt zu einem anderen ist die Anwesenheit eines freien Volumens in der Nähe des eindiffundierenden Teilchens und außerdem eine zum Überwinden der Energieschwelle ausreichende Energie erforderlich. Die Aktivierungsenergie des Transportes wird einerseits verbraucht, um die durch sekundäre Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbundenen Polymerketten so weit voneinander zu trennen, daß das eindiffundierende Molekül hindurchwandern kann, und dient andererseits zur Bildung eines neuen freien Volumens.

Die Möglichkeit und die Leichtigkeit der Bildung freier Volumina sind abhängig von der Beweglichkeit der Makromoleküle. Sind die Polymerketten beweglich und flexibel, so ist nur eine sehr geringe Energie notwendig, um die einzelnen Segmente voneinander zu entfernen. Deshalb neigen Polymere niedriger Dichte mit flexiblen und beweglichen Ketten zu unbegrenzter Quellung – d.h. sie lösen sich auf. Nimmt die Beweglichkeit der Ketten ab, z.B. wegen der Anwesenheit von Gruppen, welche die Kohäsionsenergiedichte zwischen den Ketten erhöhen, so wird die Durchlässigkeit des Polymeren für das eindringende Medium geringer. Der Transport einer niedermolekularen Substanz durch ein Polymer wird auch gehemmt, wenn der kristalline Anteil des Materials zunimmt, wenn sich die Makromoleküle orientieren können oder wenn sie vernetzt werden.

Die zur Bildung eines freien Volumens nötige Aktivierungsenergie nimmt mit dessen Größe zu. Mit zunehmender Größe wiederum nimmt die Konzentration der freien Volumina nach dem Boltzmannschen Gesetz exponentiell ab, weshalb der Transport der diffundierenden Moleküle erschwert wird, wenn ihr Durchmesser größer wird.

Die Vorgänge beim Transport niedermolekularer Substanzen durch eine Polymermatrix sind temperaturabhängig. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D / RT}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{Diffusionskoeffizient} \\ D_0 &= \text{Aktivierungskoeffizient} \\ E_D &= \text{Aktivierungsenergie der Diffusion} \\ R &= \text{allg. Gaskonstante} \\ T &= \text{absolute Temperatur} \end{aligned} \quad (2-20)$$

Die Werte der Aktivierungsenergie der Diffusion charakterisieren die Temperaturabhängigkeit des Gesamtprozesses bei gegebenen experimentellen Bedingungen. Die Parameter der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten sind wichtige Größen für die Korrelation experi-

menteller Ergebnisse sowie für den Vergleich der verschiedenen Methoden zum Messen von Diffusion und Permeabilität. Für breite Temperaturintervalle ergeben sich häufig – besonders im Falle der Diffusion großer Moleküle in Polymeren mit ausgeprägter intermolekularer Wechselwirkung – nichtlineare Abhängigkeiten zwischen den Logarithmen der Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten und  $1/T$ . Der in der Regel schwach konvexe Verlauf der Abhängigkeit ist ein Indiz dafür, daß sich die Aktivierungsenergie mit der Temperatur ändert, wie es von der Theorie der Übergangszustände und der aktivierten Komplexe vorausgesetzt wird. Gewöhnlich steigen die Werte des Diffusions- und des Permeabilitätskoeffizienten mit zunehmender Temperatur etwas an. Eine abrupte Änderung von Diffusions- und des Permeabilitätskoeffizienten ist in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu beobachten.

Die Aktivierungsenergie der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für das Polymer im Glaszustand ist in der Regel geringer als die Aktivierungsenergie für das gleiche System im elastoplastischen Zustand bei erheblich über der Glastemperatur liegenden Temperaturen. Für den Glaszustand amorpher Polymere liegen die üblichen Werte der Aktivierungsenergie zwischen 25 und 50 kJ/mol, während wesentlich oberhalb der Glastemperatur Werte bis etwa 168 kJ/mol gefunden werden. In derartigen Fällen kann die Diffusionsgeschwindigkeit durch Relaxationsprozesse bestimmt sein.

Der Fluß der eindiffundierenden Substanzen ist hauptsächlich von der Polymerstruktur, von der Anzahl der Fehlstellen im Polymer, der Temperatur sowie der Molekülgröße und der Aktivität der eindiffundierenden Substanz abhängig. Gase oberhalb ihrer kritischen Temperatur zeigen entweder überhaupt keine oder nur eine vernachlässigbar schwache Wechselwirkung mit Polymeren. Unter diesen Bedingungen wird die Polymerstruktur durch innere Spannungen nicht gestört, so daß Strukturveränderungen entfallen. Der Diffusions- und der Permeabilitätskoeffizient sind dann über einen bestimmten Temperaturbereich unabhängig von der Konzentration.

Die Diffusion und Permeation von Dämpfen leicht kondensierbarer Flüssigkeiten sind gewöhnlich stark von deren Konzentration im Polymer abhängig. Starke Lösungsmittel führen zur Quellung und Erweichung sowie gleichzeitig zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der Makromolekülsegmente und einer Beschleunigung der Molekülbewegung in der diffundierenden Substanz. Häufig nimmt bei Kombinationen aus Polymeren mit starker intermolekularer Wechselwirkung und starken Lösungsmitteln der Wert des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration bis um mehrere Größenordnungen zu.

Bei der Diffusion kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Makromolekülen; als Folge davon werden die zwischenmolekularen Sekundärbindungen gespalten. Der Verlauf dieser Spaltung der für die Kohäsion verantwortlichen Kräfte ist zeitabhängig. In Hinblick darauf, daß durch eindiffundierende niedermolekulare Substanzen die Beweglichkeit der Makromolekülsegmente erhöht wird und gleichzeitig die Diffusionsgeschwindigkeit ansteigt, ist die Relaxation der entstehenden inneren Spannungen und damit die Beeinflussung des zeitlichen Verlaufs der Quellung ohne Zweifel von Bedeutung für die Beurteilung der Kinetik des Diffusionsprozesses als Ganzes. Ist die Relaxationszeit unter den jeweiligen Bedingungen vergleichbar mit der Diffusionsgeschwindigkeit, so kann man sie experimentell untersuchen; ist sie hingegen wesentlich größer als es der Diffusionsgeschwindigkeit entsprechen würde, was für den häufigen Fall der Polymere im Glaszustand bei nicht zu hohen Temperaturen zutrifft, so nimmt der effektive Wert des Diffusionskoeffizienten beträchtlich ab. Für sehr kurze Relaxationszeiten tritt praktisch gleichzeitig mit der Diffusionswelle auch eine Rela-

xationswelle auf, und die Werte des Diffusionskoeffizienten sind unabhängig vom Verlauf der Spannungsrelaxation bei der Quellung.

Die mathematische Beschreibung von Diffusionsprozessen erfolgt, unter Annahme linearer Grenzbedingungen, durch die Fick'schen Gesetze. Schwierigkeiten bereitete die Lösung dieser

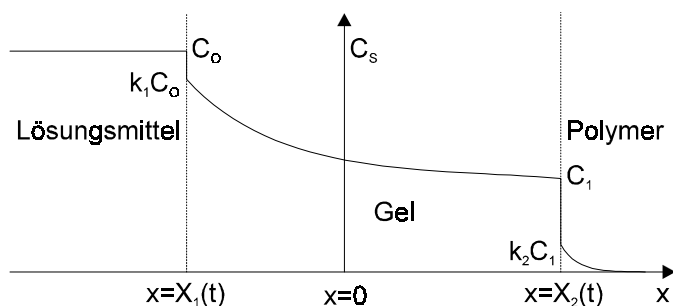


Abb. 2-9: Darstellung der Diffusionsfronten im System Lösungsmittel/Gel/Polymer

Gleichungen, wenn der Diffusionsprozess in einer festen Phase stattfindet, die gleichzeitig einem Quellprozess unterworfen ist, bei dem ein Gel gebildet wird. ALFREY [23] untersuchte dieses Problem und etablierte zwei Modelle zur Beschreibung dieses Phänomens: „Case I“ für normales und „Case II“ für anomales Quellverhalten.

**Alfrey's Case I:** Charakteristisch für Quellprozesse nach Case I ist das Vordringen der Lösungsmittelfront von der Ausgangsposition  $x = 0$  zur Position  $x = X_2(t)$  in das Polymer. Am Punkt  $X_2(t)$  ist eine scharf definierte Grenze zwischen gequollenem Gel und lösungsmittelfreiem Polymer. Außerdem wandert die Grenzfläche  $X_1(t)$  zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer von der Startposition  $x = 0$  in die Lösungsmittelphase hinein. Zwischen den beiden Grenzflächen  $X_1(t)$  und  $X_2(t)$  bildet sich ein nahezu konstanter Gradient der Lösungsmittelkonzentration heraus. Experimente zeigten, daß die Zeitabhängigkeit der beiden Grenzflächen  $X_1(t)$  und  $X_2(t)$  folgenden Beziehungen gehorchte:

$$\begin{aligned} X_1(t) &= a\sqrt{t} \\ X_2(t) &= b\sqrt{t} \end{aligned} \quad \text{mit a und b als Konstanten} \quad (2-21)$$

Mathematisch exakter formuliert bedeutet dies, daß für die diffusionskontrollierte Lösungsmittelaufnahme eines sphärischen Partikels gilt:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_c \frac{\partial V}{\partial r} \right) \quad (2-22)$$

Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten, d.h. einer nur geringen Konzentrationsänderung der adsorbierten Phase, vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D_c \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \quad (2-23)$$



Unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\begin{aligned} t < 0, & \quad C = C_0, \quad V = V_0 \\ t \geq 0, & \quad C = C_\infty, \quad V(r_c, t) \rightarrow V_\infty \\ t \rightarrow \infty, & \quad C = C_\infty, \quad V(r, t) \rightarrow V_\infty \\ \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=0} & = 0 \end{aligned}$$

Erhält man folgende Lösung für die Sorptionskurve:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\bar{V} - V_0}{V_\infty - V_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (2-24)$$

Für kleine Werte von t kann unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung vereinfachend geschrieben werden:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_c t}{r_c^2}} \quad (2-25)$$

Makroskopisch beschreibt diese Funktion den Zustand, in dem die Lösungsmittelfront das Zentrum der Probe noch nicht erreicht hat. Eine Lösung der Funktion für Partikel jeglicher geometrischer Form lautet in diesem Fall:

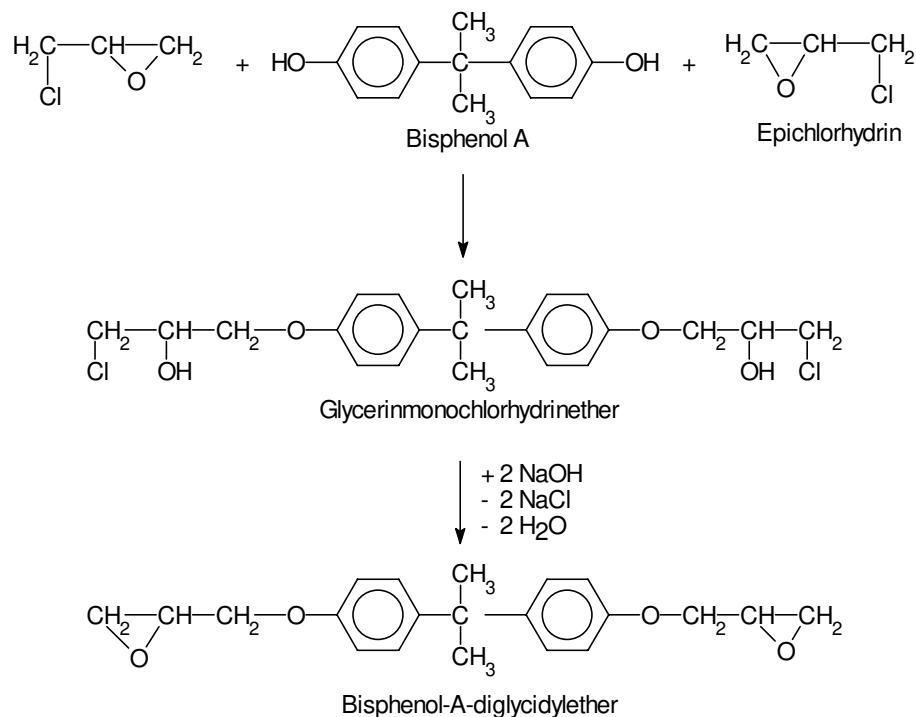
$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{D_c t}{\pi}} \quad \text{mit}$$

$$A/V = \text{Verhältnis aus äußerer Oberfläche und Volumen der Probe} \quad (2-26)$$

**Alfrey's Case II:** Es existiert eine scharfe Grenze zwischen dem gequollenen Gel und dem lösungsmittelarmen Kern der Probe. Dabei ist eine lineare Massenzunahme des Polymers mit der Zeit durch absorbiertes Lösungsmittel zu beobachten. Innerhalb des Gels ist die Lösungsmittelkonzentration nahezu konstant und die Grenze  $X_2$  zwischen Gel und Polymer wandert mit konstanter Geschwindigkeit.

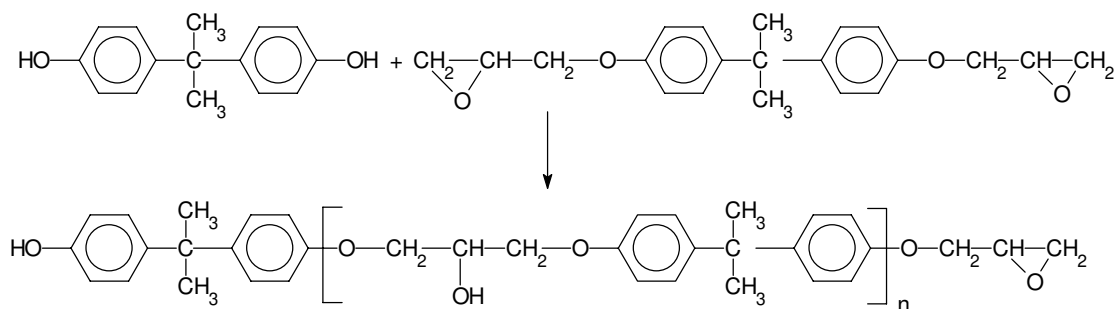
## 2.6 Epoxid-Harze

Epoxidharze sind Kunststoffvorprodukte. Sie sind oligomere Verbindungen mit zwei oder mehr Epoxid-Gruppen und oft auch Hydroxylgruppen. Über 90% der Weltproduktion entfallen dabei auf Epoxidharze aus Bisphenol A und Epichlorhydrin.



### Technische Herstellung von Bisphenol-A-diglycidylether

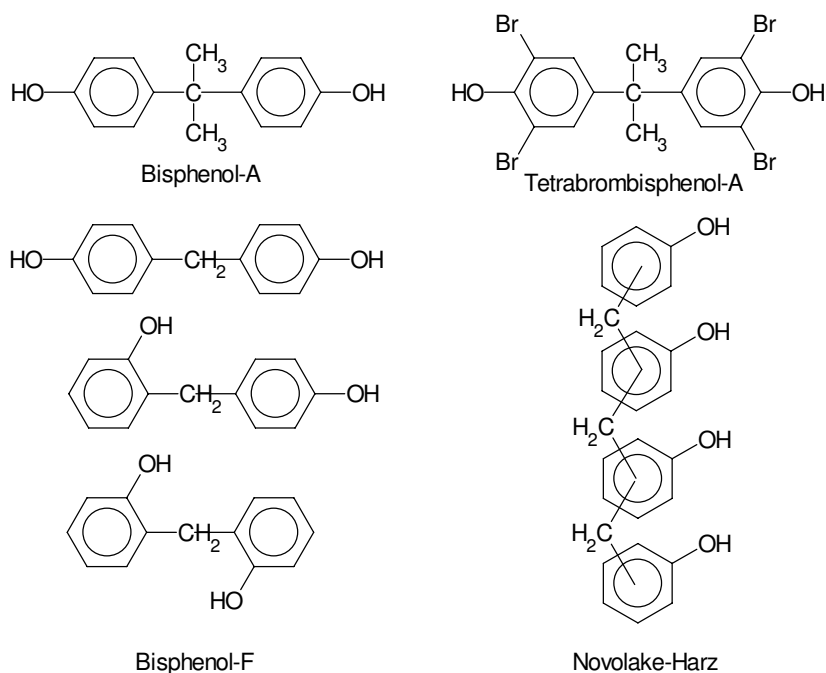
Führt man diese Reaktion in Gegenwart eines großen Überschusses an Epichlorhydrin durch, so wird ausschließlich Bisphenol-A-diglycidylether gebildet. Bei Verwendung eines nur geringfügigen Epichlorhydrin-Überschusses reagiert der Bisphenol-A-diglycidylether unter Kettenverlängerung weiter.



### Homopolymerisation von Bisphenol-A-diglycidylether

Durch weitere Reaktion von Bisphenol-A mit Epoxidgruppen entstehen hochmolekulare Verbindungen, die im Idealfall zwei endständige Epoxidgruppen sowie mit zunehmender Kettenlänge eine wachsende Zahl an sekundären OH-Gruppen enthalten. Verbindungen mit mittleren Werten von  $0,1 < n < 0,6$  sind flüssig, solche mit  $n > 2$  fest.

Neben den Bisphenol-A-Harzen wurden in der Literatur eine sehr große Anzahl weiterer Harze, die sich von anderen Polyphenolen ableiten, beschrieben. Eine technische Verwertung finden jedoch nur diejenigen Produkte, die kostengünstig gefertigt werden können. Neben Bisphenol-A, das aus Phenol und Propylen hergestellt wird, haben die niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte und niedermolekulare Novolake technische Bedeutung. Das Tetrabrombisphenol-A wird als Flammschutzmittel in Epoxidharzen einpolymerisiert.



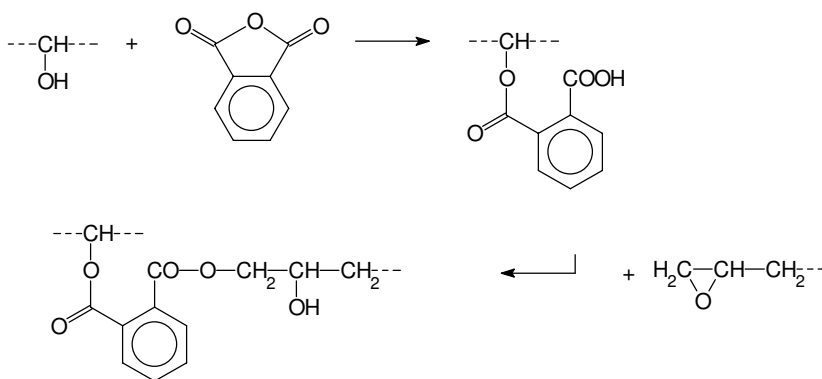
Polyphenole als Ausgangsstoffe der Epoxidharzherstellung

### 2.6.1 Aushärtung von Epoxidharzen

Epoxidharze vernetzen (härten) bei Raumtemperatur mit polyfunktionellen Aminen oder bei erhöhten Temperaturen mit Carbonsäureanhydriden.

#### Anhydridhärtung von Epoxidharzen

Der erste Schritt der Anhydridhärtung besteht in einem Angriff einer Komponente mit austauschbarem H-Atom, im Fall des Epoxidharzes der sekundären OH-Gruppe, auf das Anhydrid. Bei dieser Reaktion wird – da als Carbonsäureanhydrid ausschließlich cyclische Anhydride von Dicarbonsäuren Verwendung finden – der Härter als Halbestere mit dem Harz verknüpft. Die dabei freigesetzte Carboxylgruppe reagiert nun rasch mit Epoxidgruppen unter Bildung einer weiteren Estergruppe sowie einer freien Hydroxygruppe.

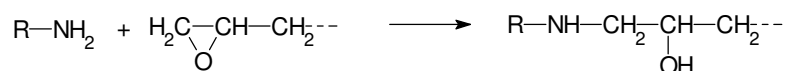


#### Warmhärtung von Epoxidharzen unter Esterbildung

Insbesondere bei erhöhter Temperatur läuft die Reaktion zwischen Hydroxy- und Epoxidgruppen als Konkurrenzreaktion neben der Anhydridhärtung ab. Die im Harz vorhandenen Hydroxygruppen konkurrieren dabei mit den Carboxylgruppen unter Etherbildung.

#### Aminhärtung von Epoxidharzen

Bei der sogenannten Kalthärtung findet ein Angriff des Härters auf das Oxiransystem statt. Dabei tritt eine Ringöffnung auf.



#### Kalthärtung von Epoxidharzen

Das im ersten Reaktionsschritt gebildete sekundäre Amin enthält ein weiteres austauschbares Wasserstoff und ist somit noch reaktionsfähig. Monoamine sind als bifunktionelle Reagenzien

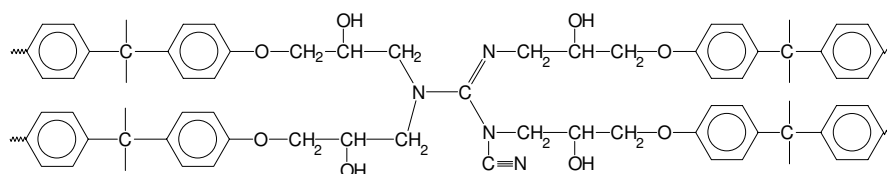
in der Lage, Diepoxide durch Kettenverlängerung in hochmolekulare Makromoleküle zu überführen. Diamine sind tetrafunktionell und führen zu hochvernetzten Produkten.

### Reaktion von Glycidethern mit Dicyandiamid

Mit Dicyandiamid (DCDA) gehärtete Epoxidharze werden in der Technik häufig als Reaktivklebstoffe für Metallklebungen, zur Fertigung faserverstärkter Verbundwerkstoffe sowie zur Herstellung von Platinen in der Mikroelektronik eingesetzt. Als Basismaterial wird fast ausschließlich Diglycidylbiphenol-A-Ether (DGBAE) verwendet. Wegen der bei Raumtemperatur geringen Löslichkeit des DCDA im Epoxidharz kann das Harz/Härter-Gemisch als Einkomponentensystem nahezu unbegrenzt gelagert werden. Die einfache Handhabung des Einkomponentensystems erlaubt unterschiedliche Formen der Applikation. Es wird z.B. als hochviskoses, klebriges Harz, als Prepreg in Form getränkter Matten, vopolymerisiert in Pulverlacken oder in Verbindung mit reaktiven Verdünnern als Sprühlack eingesetzt.

Als latente Beschleuniger werden oft Harnstoffderivate eingesetzt, die erst unter Erwärmung Amine freisetzen. Das gebräuchlichste Derivat ist hierbei das ursprünglich als Herbizid verwendete N-(p-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff (Monuron)

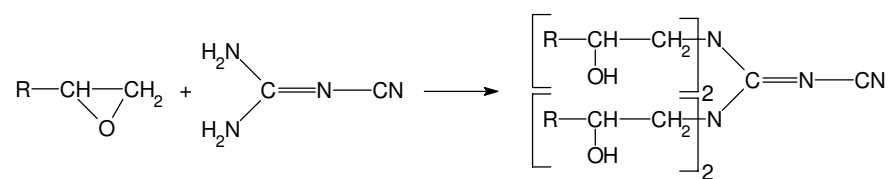
Zur Reaktion von Glycidethern mit DCDA existieren in der Literatur widersprüchliche Auffassungen. Ursprüngliche Arbeiten beschreiben DCDA als vierfach funktionellen Härter, der über Polyadditionsreaktion an den Epoxidgruppen des Glycidethers ein duroplastisches Netzwerk bildet [24].



Mit DCDA vierfach vernetztes Diglycidylbiphenol A (DGBA)

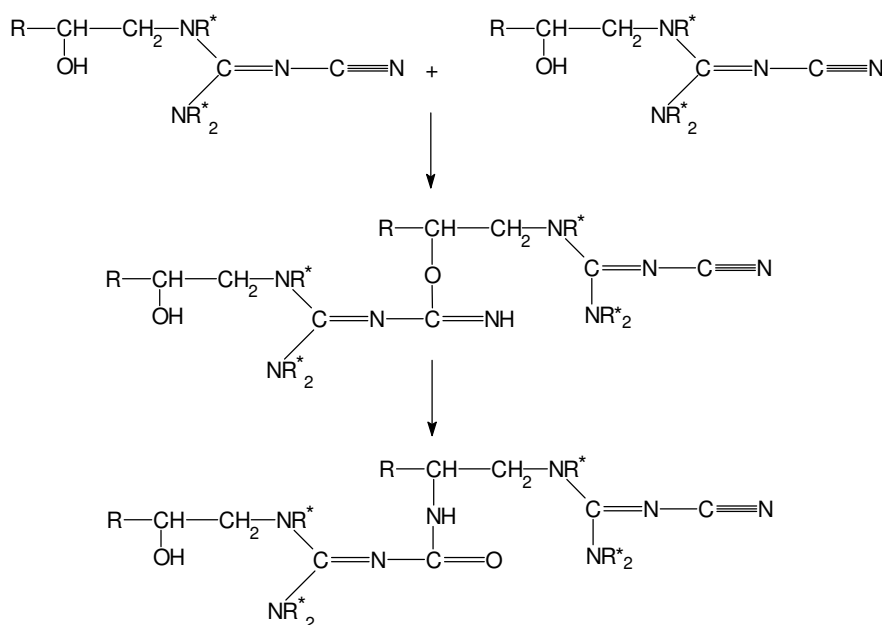
Weiterführende Untersuchungen zeigten jedoch eine Vielzahl von weiteren Aushärtungsprodukten, deren Struktur für die Aufklärung eines Depolymerisationsprozesses von entscheidender Wichtigkeit ist, da sie, je nach Reaktionsbedingungen, in erheblichem Umfang anfallen. SAUNDERS [25], EYERER [26], und NICOLAEV [27] stimmen darin überein, daß die Reaktion nach einem Zweistufen-Mechanismus abläuft. Auf Grundlage spektroskopischer Untersuchungen unterschied SAUNDERS [28] an einem Phenylglycidether (PGE) - DCDA-System folgende Reaktionen:

In einer Primärreaktion erfolgt bei Temperaturen unterhalb 100°C die Bildung von N-Alkylcyanoguanidinen durch Addition von DCDA an den Glycidether. Als Nebenreaktion tritt in geringem Umfang die basisch katalysierte Homopolymerisation auf.

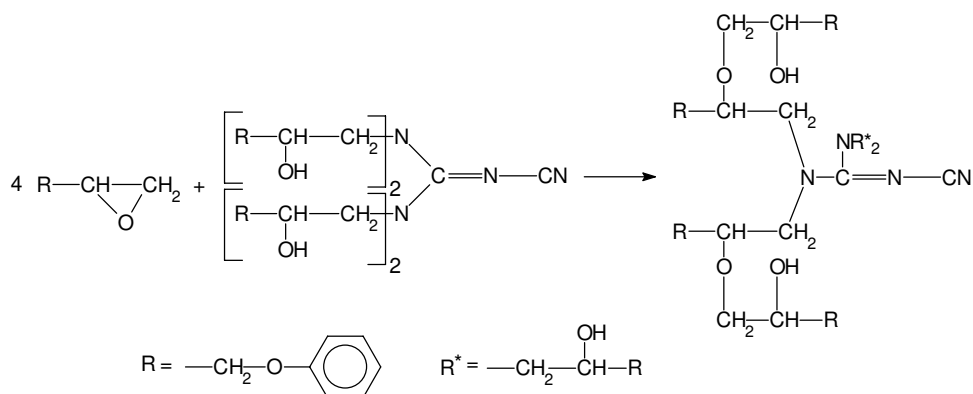


### Primärreaktion nach SAUNDERS

Bei Temperaturen oberhalb 100°C setzen sich in Sekundärreaktionen die primär gebildeten OH-Gruppen mit Nitrilgruppen zu Iminoethern um, die durch inter- oder intramolekulare Umlagerung zu Guanylharnstoffen reagieren.



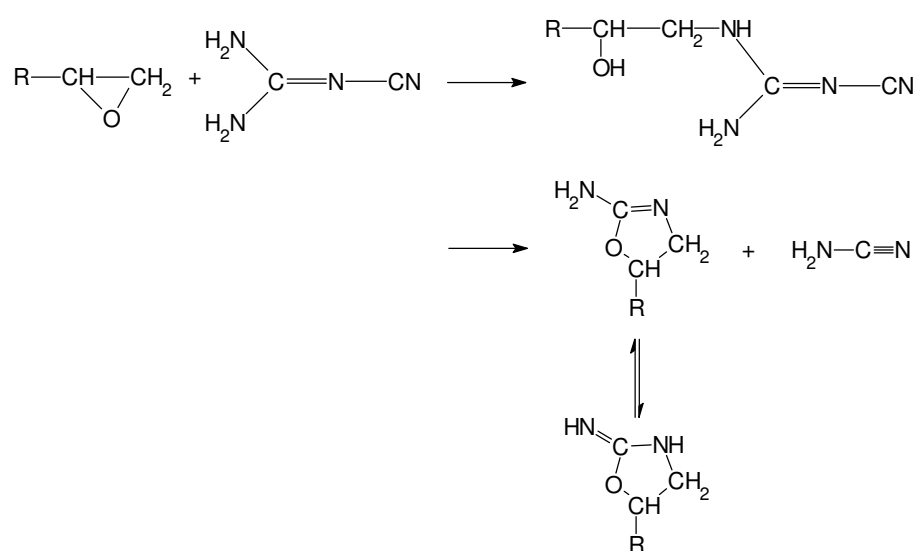
### Sekundärreaktion nach SAUNDERS



### Veretherungsreaktion der sekundären OH-Gruppen

ZAHIR [28] formulierte nach vergleichenden Untersuchungen der Reaktionen von Cyanamid und Dicyandiamid mit Phenylglycidether einen anderen Reaktionsablauf. Nach präparativer Abtrennung einiger Produkte durch Gelpermeationschromatographie schloß er mittels spektroskopischer Methoden auf identisches Verhalten beider Systeme.

Primär erfolgt die von SAUNDERS vorgeschlagene Bildung des Monoalkylcyanoguanidins, welches unter Cyanamidabspaltung zu einem Oxazolinderivat cyclisiert.



#### Reaktionen nach ZAHIR

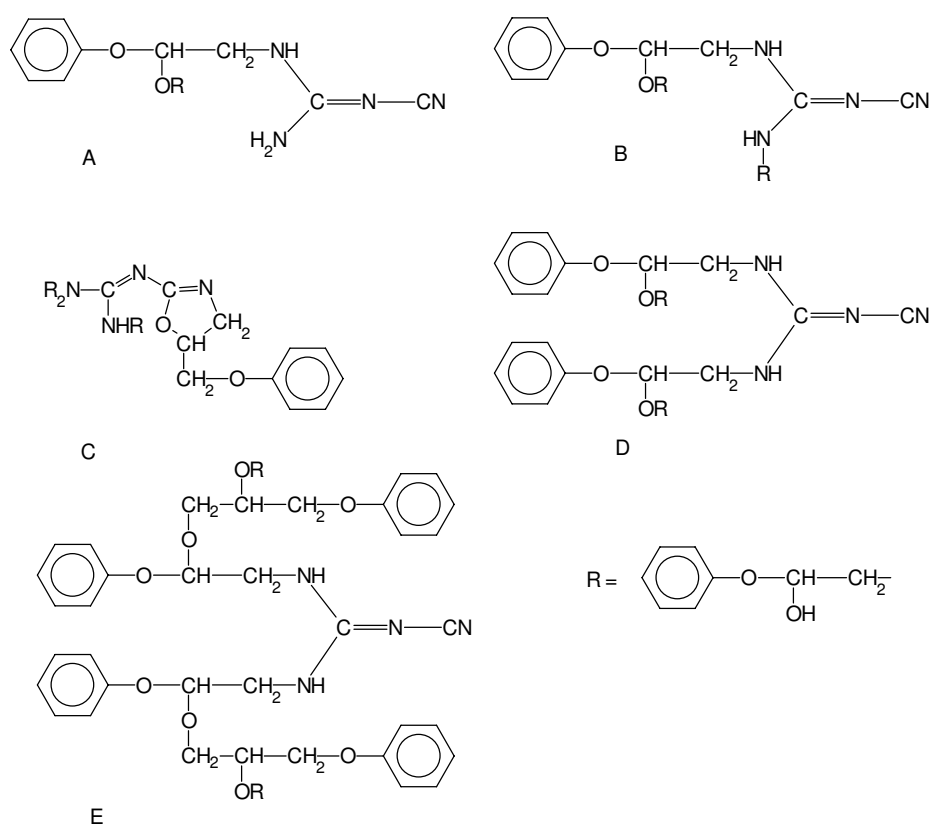
Das gebildete Cyanamid kann dimerisieren oder mit dem Glycidether zum Mono- bzw. Dialkylamid reagieren. An den Amino- bzw. Iminogruppen der 2-Aminooxazoline bzw. der tautomeren 2-Iminooxazoline kann eine weitere Reaktion mit Epoxidgruppen stattfinden. Dabei entstehen sekundäre OH-Gruppen, die weiter Glycidether anlagern können. Es wird die Bildung von Harnstoffen durch inter- oder intramolekulare Umlagerungen vorgeschlagen.

FEDTKE [29] konnte hingegen bei vergleichenden Untersuchungen an den Reaktionssystemen Cyanamid und Dicyandiamid mit Phenylglycidether mit Hilfe chromatographischer Methoden nur eine Übereinstimmung der Reaktionsprodukte feststellen. Es wurden mehrere spezielle Reaktionsmöglichkeiten beider Systeme beschrieben. Darüber hinaus erfolgte eine massenspektroskopische Identifizierung eines präparativ abgetrennten 1:1 Adduktes aus PGE und DCDA. Eigenpolymerisate des Glycidethers sowie beeinflussende Faktoren ihrer Bildung wurden charakterisiert.

FEDTKE und BIERÖGEL [30] zeigten das Auftreten zeit- und umsatzabhängiger Produkte. Neben der Bildung von Primärprodukten nach SAUNDERS wurde bereits ab 60°C die Bildung verteilter Produkte nachgewiesen.

Umfangreiche Arbeiten zu vernetzenden und nichtvernetzenden Glycidethersystemen stellten PASCAULT und Mitarbeiter [31,32,33] vor. Anhand eines Modellsystems aus PGE und DCDA wurde der Einfluß von stöchiometrischen Faktoren und der Reaktionstemperatur auf die Produktbildung untersucht. So unterscheiden sich die bei 100°C gebildeten Reaktionsprodukte von denen, die bei 180°C entstehen. Eine größere Rolle als bisher angenommen spielt die Veretherungsreaktion, die als Konkurrenz oder als Folge zur DCDA-Epoxidreaktion anzusehen ist und vornehmlich bei niedrigeren Reaktionstemperaturen zu beobachten ist.

Nach präparativer Auftrennung wurden fünf Hauptprodukte des PGE-DCDA-Systems charakterisiert. Es handelt sich dabei um Additionsprodukte aus dem Epoxid und der amidischen Gruppe des DCDA sowie deren veretherte Folgeprodukte (Strukturen A-B, D-E) bzw. um eine cyclische Verbindung, die durch Reaktion der Nitrilgruppe entstanden ist (Struktur C). Dieses Produkt stimmt nicht mit dem Strukturvorschlag von ZAHIR überein.

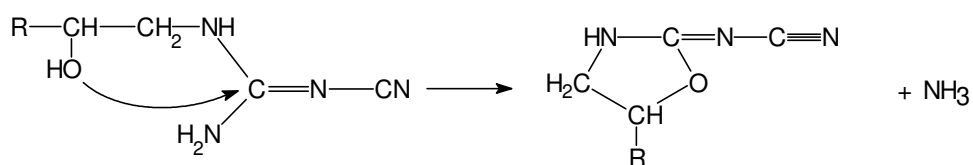


FEDTKE [34] und Mitarbeiter untersuchten den Reaktionsmechanismus an PGE-Systemen mit Hilfe substituierter Dicyandiamide. Es konnten Oxazoline, Oligomere des Typs A und Oxazolidin-2-on identifiziert werden.

BROCKMANN und GROSS [35] bestätigten für Reaktionen des DCDA mit Epoxid in Gegenwart von Harnstoff als Beschleuniger den von ZAHIR entwickelten Reaktionsverlauf. Neben den charakteristischen Oxazolinen und ihren Folgeprodukten wiesen sie auch Oxazolidin-2-one nach, die durch Reaktionen des Epoxids mit dem Harnstoff gebildet wurden.

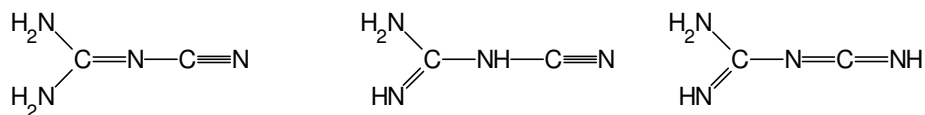


GILBERT [36] und Mitarbeiter untersuchten die Produkte der Reaktion von DCDA mit dem Methoxyglycidether des Bisphenol A mit Hilfe spektroskopischer Methoden im Anschluß an eine chromatographische Trennung. Es wurde die Bildung von cyclischen Strukturen nachgewiesen. Sie entstehen aus den primären Additionsverbindungen nach SAUNDERS. Jedoch erfolgt die Cyclisierung nicht wie von ZAHIR vorgeschlagen über die Reaktion der Hydroxyl- mit der Nitrilgruppe, sondern durch intramolekulare nucleophile Substitution der Hydroxyl- durch die Imidgruppe. Unter Abspaltung von Ammoniak entstehen so Oxazolidine mit Nitrilfunktion. Weiterhin wird auf die Rolle von Wasser bei der Bildung von Carbonylstrukturen durch Hydrolyse von imidischen und nitrilischen Gruppen hingewiesen.



Cyclisierung nach GILBERT

FEDKTE und PFITZMANN [37] diskutieren den Reaktionsmechanismus, wobei auch die bisher widersprüchlichen Darstellungen aus der Literatur mit einbezogen werden. Danach steht die Bildung der Reaktionsprodukte und ihre Temperaturabhängigkeit mit den verschiedenen tautomeren Strukturen des DCDA in Beziehung.



Tautomere Strukturen des Dicyandiamids

## 2.7 Entsorgungskonzepte für GFK-Abfälle

### Stoffliche Verwertung

ROSETT [38] wies schon früh auf die Möglichkeit hin, gemahlene Produktionsabfälle aus der Leiterplattenherstellung als Füll- und Verstärkungsmaterialien bei der BMC- bzw. SMC-Formmassenherstellung einzusetzen.

Dieses Konzept wurde Anfang der neunziger Jahre von der Automobilindustrie aufgegriffen. Für SMC- und BMC-Preßmassen wurde in Europa und den USA ein sogenanntes Partikel-Recycling ausgearbeitet. Hauptverfahrensschritte bei diesem Verfahren sind eine schonende Zerkleinerung, aufwendige Reinigungs- und Trenntechniken und anschließende Trocknungs-, Klassier- und Silageeinrichtungen. Dieses qualitätsüberwachte Rezyklat kann anschließend z.B. in einer Duroplastpreßmasse gleicher Materialzusammensetzung einen Teil der Verstärkungsfasern und Füllstoffe im Verbundwerkstoff ersetzen.

BLEDZKI [39] zeigt, daß eine Zugabe von bis zu 30 Gewichtsprozent der Recyclate in eine neue BMC- bzw. SMC-Formmasse keine wesentliche Verminderung von mechanischen Eigenschaften verursacht. Die Schlagbiegefestigkeit wird sogar erhöht, der Schwund bei der Verarbeitung gemindert und die Dichte der Formteile reduziert. Demgegenüber stehen jedoch eine verminderte Fließfähigkeit im Verarbeitungszustand und eine geringe Durchmischbarkeit von Recyclat und vorbereiteter Formmasse, was zu schwer kontrollierbaren Produktinhomogenitäten führt.

### Rohstoffliche Nutzung

Unter rohstofflicher Wiederverwertung versteht man die Aufspaltung von hochmolekularen Stoffen durch Wärme, Druck und/oder zugeführte Reaktanden in ihre niedermolekularen Bestandteile. Technische Bedeutung erlangten dabei solche Verfahren wie Pyrolyse, Hydrierung und die Hydrolyse mit ihren verwandten Verfahren (Alkoholyse, Glycolyse usw.)

Bei der Pyrolyse werden die Kunststoffe unter Ausschluß von Sauerstoff thermisch gespalten. Je nach Kunststoff und Pyrolyseverfahren bilden sich Monomere und/oder Kohlenwasserstoffgemische. KAMINSKI [40] untersuchte die Anwendungsmöglichkeiten für verschiedene Kunststoffe. Auf die Möglichkeit Pyrolyseanlagen durch teilweises Verbrennen der weniger wertvollen Pyrolysegase thermisch autark zu führen wird verwiesen. Als problematisch für dieses Verfahren stellten sich halogenierte Kunststoffe, deren Pyrolyse zu oft toxischen Kohlenwasserstoffen führt, sowie stark sauerstoffhaltige Polymere heraus. Da Kunststoffpyrolyse hauptsächlich in Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird, ist ein weiteres wesentliches Hindernis für den industriellen Einsatz die Probleme beim Scale-up.

Einen höheren Gehalt an wirtschaftlich interessanteren flüssigen Kohlenwasserstoffen als bei der Pyrolyse liefert die Hydrierung. Bei diesem Verfahren werden Kunststoffabfälle Schweröl zugegeben und bei 450 – 500°C und Drücken von ca. 300 bar mit Wasserstoff zu hochwertigen Syntheseölen hydriert. Diese Öle sind in Raffinerien oder in chemischen Anlagen als Ölersatz direkt verwendbar.

HANSON [41] entwickelte ein Konzept zur Rückgewinnung von Glasfasern aus einer Polymermatrix. In einem Drehrohrofen werden gemahlene Leiterplattenabfälle über die Zersetzungstemperatur der Matrix hinaus erhitzt. Die entstehenden Verkockungsgase werden einer Nachverbrennung und Gaswäsche zugeführt. Die Pilotanlage liefert gereinigte Glasfaserplattenfragmente, die als Verstärkungsmaterial bei der BMC- bzw. SMC-Formmassenherstellung eingesetzt werden können. Die mechanischen Eigenschaften der rezyklierten Glasfasern sind nur geringfügig schlechter als die neuer Fasern. Des Weiteren wird Verbrennungswärme von ca. 10 MJ/kg sowie, als Abfallprodukt der Gaswäsche, Natriumbromid gewonnen.

KÄUFER [42] ließ sich ein Verfahren für das Recycling von Epoxidharz enthaltenden Erzeugnissen patentieren. „Erfindungsgemäß werden die zu recycelnden, epoxidharzhaltigen Materialien mit einem oder mehreren polaren Lösungsmitteln, die eine Veränderung der physikalisch-chemischen Struktur der Matrix bewirken, bei einer Prozeßtemperatur von 140 - 280°C und unter Beaufschlagung mechanischer Kräfte 2 - 10 Stunden intensiv in Kontakt gebracht. Anschließend werden aus den entstandenen Abbauprodukten die ungelösten, festen Fraktionen abgetrennt und nach entsprechender Zwischenbehandlung einer individuellen Wiederverwertung zugeführt, während aus dem gelösten flüssigen Abbauprodukt das Harzpolymer herausgelöst oder das polymere Abbauprodukt nach Zusatz geeigneter Reaktionsmittel direkt zur Herstellung neuer Harzprodukte verwendet wird.“[42]

Der Solvolyse- und Reaktivierungsprozeß der Polymermatrix wird durch mehrere Anwendungsbeispiele einschließlich sämtlicher Verfahrensparameter beschrieben.

### Energetische Nutzung

Die thermische Nutzung faserverstärkter Kunststoffabfälle in Hausmüllverbrennungsanlagen ist nach den Richtlinien des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes zulässig, solange der Heizwert über 11 MJ/kg beträgt.

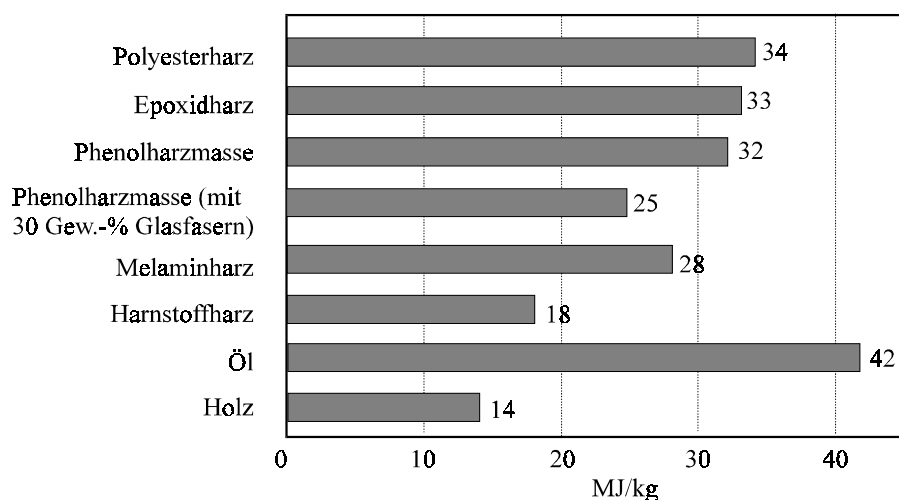


Abb. 2-10: Heizwerte duroplastischer Harze

Die stark differierenden Gehalte an inerten Füll und Verstärkungsstoffen machen eine konkrete Angabe des Heizwertes schwierig. Anhand der Heizwerte für Reinharze ist jedoch eine Abschätzung gut möglich. Übliche SMC-Rezepturen erreichen durchschnittliche Brennwerte von 13-15 MJ/kg. In einem Großversuch der Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe [43] wurde

die Unbedenklichkeit der Verbrennung von sortenreinen SMC/BMC nachgewiesen. Die bei der Verbrennung entstehenden Gase waren weniger schädlich, als solche, die durch die Verbrennung von Hausmüll verursacht werden. Die Verbrennungsrückstände waren zudem inert.

### **Bewertung**

Die Entsorgung ausgehärteter GFK-Produktionsabfälle erfolgte bisher als hausabfallähnlicher Gewerbeabfall in Deponien oder in Verbrennungsanlagen. Letzteres ist insbesondere bei flammgeschützten, epoxidharzhaltigen Erzeugnissen, wie beispielsweise Leiterplatten, durch die bei der Verbrennung entstehenden Dioxine, ökologisch sehr bedenklich und stellt hohe Anforderungen an die Verbrennungstechnik. Außerdem werden diese Wege der Entsorgung in der Zukunft durch den Druck der Öffentlichkeit, der Politik und durch gesetzgeberische Maßnahmen nicht mehr gangbar sein, da das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz die stoffliche Verwertung der Altmaterialien vor anderen Verwertungsmöglichkeiten bevorzugt. Desweiteren sind die Deponiekosten für Gewerbe- und Industriemüll dramatisch gestiegen. 1988 wurde von der AVK-Konferenz ein linear steigender Entsorgungspreis von damals durchschnittlich 55 DM/ t auf ca. 120 DM/ t im Jahr 2006 prognostiziert. Tatsächlich lag der Entsorgungspreis 1994 bereits bei 400DM/ t. Dieser steile Kostenanstieg kann einerseits als zusätzliche Belastung für die Industrie angesehen werden, andererseits fördert diese Entwicklung den sparsamen Umgang mit Ressourcen. Wird die Abfallproduktion auf ein Minimum beschränkt, lohnt es sich eher zu recyklieren.

Der Einsatz der in mechanischen Partikelrecycling-Verfahren anfallenden Recyclate als Füllstoffe ist kostengünstig und trägt zur Abfallreduzierung bei. Jedoch muß der Einsatz der Recyclate gegenüber der Primäranwendung unter wirtschaftlichen und technologischen Gesichtspunkten als down-cycling eingestuft werden. Besonders betont werden muß die erschwerte Verwertung von Metallfraktionen aus Verbundstoffen durch Halogeneintrag aus flammgeschützten Kunststoffen.

Pyrolyseverfahren erzeugen mit großem Energie- und Kostenaufwand Öle, die momentan weder unter wirtschaftlichen noch unter ökologischen Gesichtspunkten mit Mineralölen aus klassischen Herstellungsverfahren konkurrieren, respektive diese ersetzen können. Die Dioxinproblematik flammgeschützter Produkte stellt sich dabei ebenso wie in den Verbrennungsprozessen oder der metallurgischen Entsorgung. Desweiteren schaffen Verbundwerkstoffe durch ihren heterogenen Aufbau technische Probleme und sind durch den oft hohen Anteil an Füllstoffen auch wirtschaftlich unattraktiv.

Die Hydrierung von Kunststoffen ist das energetisch günstigste der Verfahren, die eine Molekülsplaltung bewirken. Bei der Frage nach der Wirtschaftlichkeit gelten jedoch dieselben Einschränkungen wie bei der Pyrolyse. Zudem kommen noch die mit 500 Mio. DM extrem hohen Baukosten für eine Hydrierungsanlage.

Das von KÄUFER [42] zum Patent angemeldete Verfahren wurde im Verlauf dieser Arbeit untersucht. Der in einem Beispiel zum Patent angeführte Prozeß zur Solvolyse von Leiterplatten konnte experimentell nicht wiederholt werden. Eine Trennung von Matrix und Glasfasergewebe wurde nicht beobachtet; eine Solvolyse der Matrix fand nicht statt. Die im Patent vertretene Beobachtung einer Reaktivierung und erneuten duroplastischen Aushärtbarkeit des Epoxidharzes muß bezweifelt werden.

## 2.8 Entsorgungskonzepte für Compact Discs

Die Sicherung von Daten auf optischen Speichermedien ist eine vergleichsweise junge Technik. Erst in den vergangenen Jahren konnte sich die CD, durch den ständigen Preisverfall in der CD-Produktion und durch die preiswerte Verfügbarkeit von CD-Recordern für den privaten Haushalt, als Standard-Speichermedium durchsetzen. Dies führt, z.B. durch Produktions-Ausschuß und zu Werbezwecken eingesetzte Einweg-CDs, zu einer ständig steigenden Menge an rezyklierbarem Material. Das zur Produktion verwendete Polycarbonat ist ein optisch hochreines Produkt und damit ein vergleichsweise kostspieliger Kunststoff, so daß das Recycling auch aus ökonomischen Gesichtspunkten sinnvoll erscheint.

BOUDREAU [44] entwickelte ein Gerät zum Recycling von Polycarbonat aus Compact Discs. Es besteht aus einer Bürste, die mechanisch die Polymerüberzüge, die reflektierenden Metallbeschichtungen und die Aufdrucke entfernt. Die bei der Behandlung entstehenden Partikel werden in einem Filter gesammelt und das abgetrennte Aluminium einer Rückgewinnung zugeführt. Um ein Schmelzen des Polycarbonats zu verhindern kann mit Druckluft, inertem Gas oder einem Wasserdampf gearbeitet werden. Die von Lack und Aluminium befreiten CDs werden gewaschen, getrocknet und granuliert. Die optischen Einbußen des rückgewonnenen Polycarbonats sind gering, jedoch fiel die Schlagzähigkeit des Recyclats stark ab.

JONES [45] untersuchte die Möglichkeit recyceltes Polycarbonat mit anderen Kunststoffen zu verarbeiten. Ausgangspunkt der Untersuchungen war ein Polycarbonat (MAKROLON) in CD-Qualität, das mit Glasfasern, einem Polycarbonat-Recyclat aus Wasserflaschen oder ABS zu Blends verarbeitet wurde. Gegenüber dem reinen CD-Polycarbonat zeigten alle Blends Verbesserungen hinsichtlich der Zugfestigkeit, der Längsausdehnung und der Schlagzähigkeit.

KÄUFER stellte ein Verfahren vor, bei dem die aufgedampfte Aluminiumschicht durch Natronlauge aufgelöst wird. Dabei wird gleichzeitig der darüberliegende Schutzlack und das Etikett abgewaschen. Das verbliebene Polycarbonat wird gewaschen, getrocknet, granuliert und kann danach wieder in der Produktion eingesetzt werden.

### Bewertung

Mechanische Verfahren zur Rückgewinnung von Polycarbonat, das auch in der CD-Produktion wieder eingesetzt werden kann, sind problembehaftet. Einerseits muß aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen an das Recyclat jegliche Verunreinigung mit Pigmenten oder Lackresten vermieden werden, andererseits sollte der Stoffabtrag nicht so hoch sein, daß zuviel des teuren Polymers verschwendet wird. Der entstehende Abrieb ist ein Polymer-Gemisch und kann sinnvoll nur noch thermisch oder als Füllstoff entsorgt werden.

JONES [45] umgeht dieses Problem, da er nur ein Downcycling ausführt, d.h. die Produkteigenschaften im Recyclat nicht erhält sondern verschlechtert. In die Literatur gehen solche Verfahren unter dem Schlagwort „Parkbank-Extrusion“ ein.

Chemische Methoden zur Separierung der Einzelkomponenten einer CD erlauben die höchste Trennschärfe und garantieren damit Sortenreinheit und Wiederverwendbarkeit. KÄUFER geht dabei den Weg der selektiven Inlösungnahme der anorganischen Komponente. Problematisch hierbei ist die Verwendung von starken Laugen, da Polycarbonat in alkalischer Lösung hydrolysiert. Desweiteren ist das Aluminium zunächst nicht direkt zugänglich, da es als Aluminat in der Lösung vorliegt.

### 3 Praxistauglichkeit der Kohäsionsdichte-Theorie an Beispielen

#### 3.1 Löslichkeitsexperimente mit Polycarbonat

Um die Anwendbarkeit der Kohäsionsenergiedichte-Theorie auf Verbundwerkstoffe zu überprüfen, wurde zunächst ein einfacher thermoplastischer, und damit löslicher, Kunststoff untersucht. Eine Datenbankrecherche ergab, daß sich Polycarbonat kaum in aliphatischen, teilweise in aromatischen, gut jedoch in einigen halogenierten Kohlenwasserstoffen lösen sollte. Es wurden daher Screening-Experimente mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die zu den Lösungsmitteln gehörenden Hildebrand- und Hansen-Parameter wurden aus tabellierten Werten errechnet, oder, soweit vorhanden, der Literatur entnommen.

Tatsächlich zeigte sich zunächst folgendes, mit der Theorie übereinstimmendes Verhalten: Das Polycarbonat zeigt sich relativ resistent gegen zwei typische Vertreter der Aliphaten, n-Hexan und Cyclohexan – die vormals klar durchscheinende Probe wird zwar milchig, die Probenoberfläche stumpf, jedoch bleibt die mechanische Festigkeit und Schlagzähigkeit erhalten. Toluol

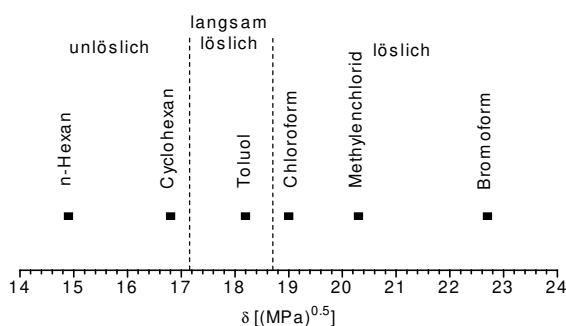


Abb. 3-1 : Lösungskarte nach HILDEBRAND

führt bereits zu einer Erweichung der Probe, wohingegen Chloroform, Methylenchlorid und Bromoform die Probe schnell und vollständig auflösen. Bei der graphischen Darstellung der verwendeten Lösungsmittel nach Hildebrand zeigt sich eine klar erkennbare Abfolge und Unterscheidbarkeit in die drei Bereiche unlöslich, langsam löslich und löslich. Wird der Screening-Test jedoch um einige Substanzen erweitert, so stößt man an die Grenzen dieses Modells:

So weist z.B. Methylethylketon mit

$19,0 \text{ (MPa)}^{0,5}$  einen identischen  $\delta$ -Wert wie Chloroform auf; Polycarbonat ist darin jedoch unlöslich. Aceton hat mit  $20,3 \text{ (MPa)}^{0,5}$  einen  $\delta$ -Wert, der zwischen dem von Chloroform und Methylenchlorid liegt; Polycarbonat löst sich darin ebenfalls nicht auf. Tetrachlorkohlenstoff, als Vertreter der perhalogenierten Aliphaten, ist ebenfalls ein Nicht-Lösungsmittel, obwohl sein  $\delta$ -Wert mit  $17,6 \text{ (MPa)}^{0,5}$  ziemlich exakt dem von Toluol entspricht. Das bedeutet, das selbst bei einer einfachen Modellsubstanz und wenigen Lösungsmitteln der Hildebrand-Ansatz zu stark simplifiziert und somit für eine korrekte Postulierung der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen nicht ausreicht.

Im Folgenden wurde eine Darstellungsweise, die sich an den Arbeiten von LIEBERMANN [11] orientiert, untersucht: In die graphische Betrachtung wurde als weiterer Parameter die Wasserstoffbrückenbindungsstärke der Lösungsmittel mit einbezogen, da es hierbei um eine entscheidende Größe bei der Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen handelt.

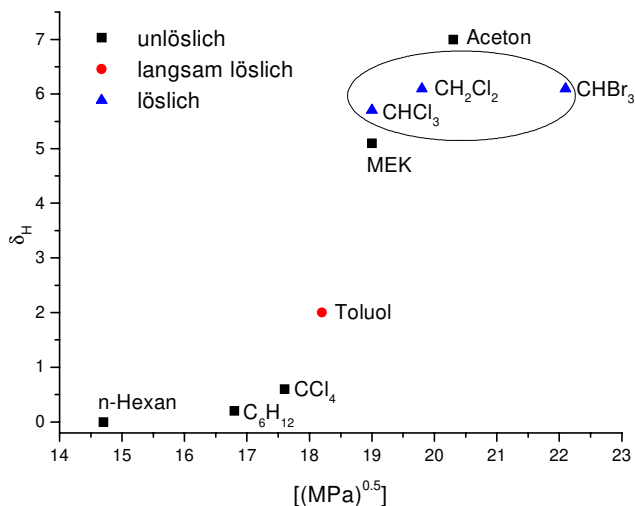


Abb. 3-2: Lösungskarte 1 nach LIEBERMANN

Man erkennt in nebenstehenden Grafik deutlich, daß Substanzen mit ähnlichen oder identischen Hildebrand-Parametern aber unterschiedlichem Lösungsverhalten im Koordinatensystem getrennt voneinander dargestellt werden. Gut erkennbar ist der kleine, eng begrenzbare Bereich der Substanzen, die das Polycarbonat schnell aufzulösen vermögen.

Daß jedoch auch diese Methode der Darstellung fehlerbehaftet sein muß erkennt man daran, daß das im Experiment bessere Lösungsmittel Toluol ebenso außerhalb der Löslichkeitszone liegt, wie die Nicht-Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und n-Hexan und deutlich weiter von der Löslichkeitszone entfernt ist, als die Nicht-Lösungsmittel MEK und Aceton.

Da diese Darstellungsform folglich nicht in der Lage ist Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel in Form einer Gesetzmäßigkeit ihrer Koordinaten für ein gegebenes Polymer zu postulieren, ist dies ein sicheres Indiz für ein zu einfaches oder fehlerhaftes Modell.

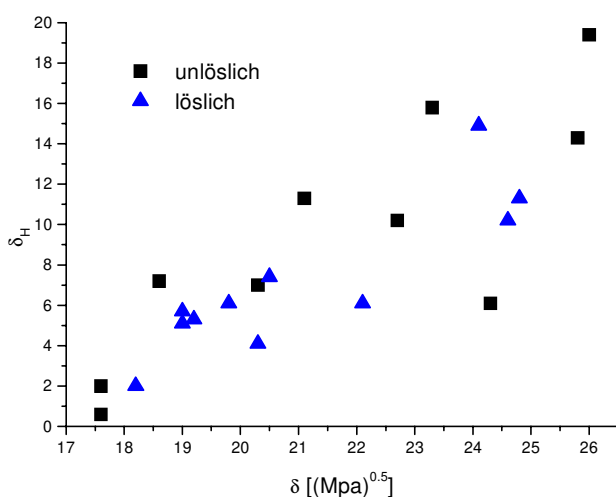


Abb. 3-3: Lösungskarte 2 nach LIEBERMANN

Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt, wenn, wie in nebenstehender Grafik angedeutet, eine Löslichkeitskarte aus sehr vielen Lösungsmitteln angelegt wird. Bestenfalls läßt sich in dieser Darstellung ein Löslichkeits-Band postulieren, das jedoch auch durch Positionen von Nicht-Lösungsmitteln unterbrochen wird. Die Darstellungsweise nach LIEBERMANN muß also ebenfalls als unzureichend für die korrekte Postulierung der Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen angesehen werden.

Der theoretische Ansatz nach HANSEN auf Grundlage der bei Lösungsprozessen hauptsächlich in Erscheinung tretenden, intermolekularen Kräfte: Dispersionskraft, Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindung und der sie repräsentierenden drei Parameter  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  und  $\delta_H$  versprach die besten Aussichten, Lösungseigenschaften von Substanzen differenziert darzustellen.

Ende der 60er Jahre, als die Theorie entwickelt wurde, war Hansen noch auf die Herstellung eines realen, dreidimensionalen Gittermodells zur Erstellung einer Lösungskarte angewiesen. Sämtliche Versuche anderer Forscher in den 70er Jahren, die dreidimensionalen Hansen-Modelle durch mathematische oder graphische Manipulation wieder in eine zweidimensionale, leichter darstellbare Form zu überführen, scheiterten an der Unübersichtlichkeit der daraus resultierenden Graphen.

Mittlerweile besteht jedoch durch den Einsatz und die Verfügbarkeit leistungsfähiger Computer zum einen die Möglichkeit zur Bewältigung großer Datenmengen und zum anderen die der Darstellbarkeit dreidimensionaler Objekte im virtuellen Raum, so daß eine komplexe Lösungsmittel-Analyse für gegebene Polymere mittlerweile problemlos an einem herkömmlichen PC durchgeführt werden kann. In Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Darstellung der dreidimensionalen Graphen – falls es die Erläuterungen erfordern – aus mehreren verschiedenen Blickwinkeln.

Wie aus folgenden Graphiken einer Lösungskarte von Polycarbonat deutlich ersichtlich wird, stellt der Lösungsansatz nach HANSEN ein brauchbares Werkzeug zur Beschreibung des Verhaltens von Kunststoffen gegenüber Lösungsmitteln dar:

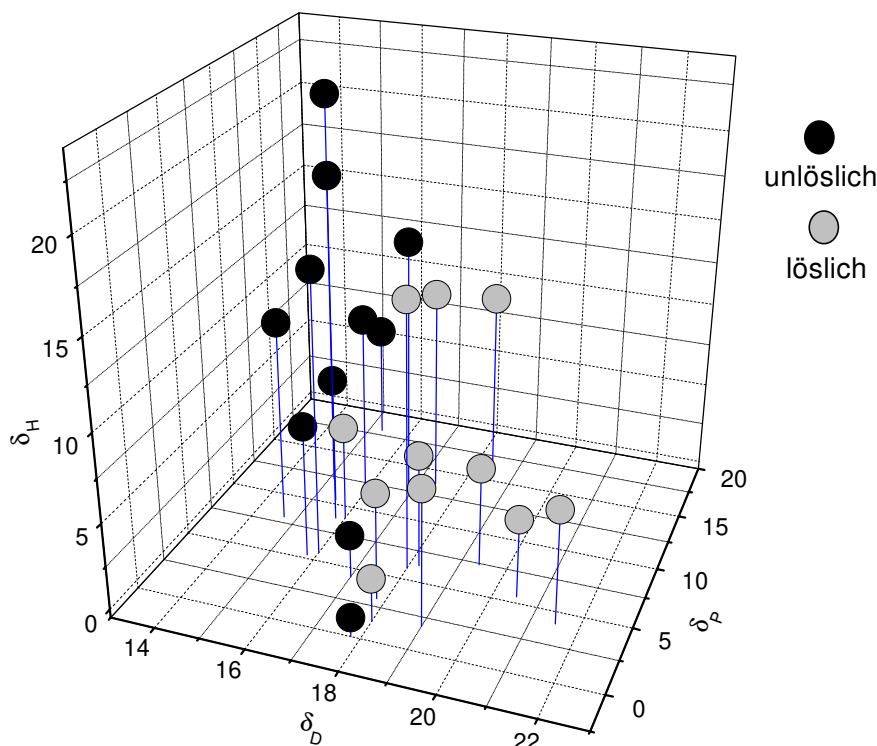


Abb. 3-4 : Polycarbonat-Lösungskarte 1 nach HANSEN



Schon in Abb. 3-4 sind zwei klar unterscheidbare Bereiche der Karte erkennbar, wobei die Koordinaten der Polycarbonat auflösenden Lösungsmittel einen begrenzten, zu den Polycarbonat nicht auflösenden Lösungsmitteln deutlich abgetrennten Bereich einnehmen. Variiert man den Blickwinkel auf die Grafik, so wird diese Abgrenzung noch deutlicher:

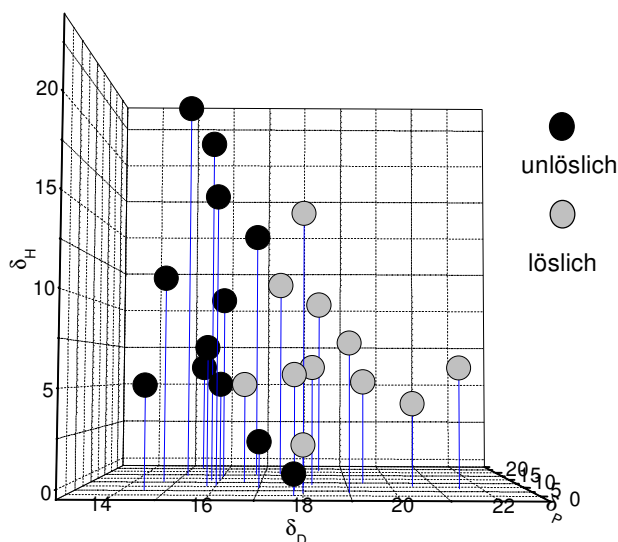


Abb. 3-5: Polycarbonat-Lösungskarte 2

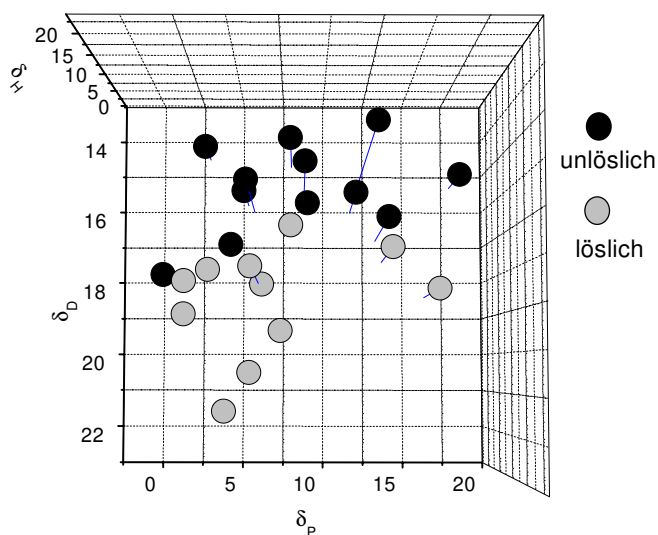


Abb. 3-6: Polycarbonat-Lösungskarte 3

Die Koordinaten der das Polycarbonat auflösenden Substanzen bilden im Koordinatensystem ein sphärisches Objekt, das eine klar erkennbare Grenze zu den anderen, das Polymer nicht auflösenden Substanzen bildet. Dies ist das zentrale Element der Hansen-Theorie, wonach die Koordinaten eines Polymers als Zentrum einer Kugel, der sog. sphere of solubility, mit dem Radius  $R_A$ , dem Interaktionsradius, angesehen wird. Lösungsmittel deren Koordinaten innerhalb dieser Kugel liegen, lösen dieses Polymer und solche, die außerhalb liegen, lösen es nicht. Lösungsmittel, deren Koordinaten in der Nähe der Grenzzone liegen, bewirken höchstens eine Quellung des Polymers.

Aus den beiden nebenstehenden Grafiken kann der Schwerpunkt der sphere of solubility und damit die Koordinaten von Polycarbonat im Hansen-System ungefähr zu  $\delta_D = 20$ ,  $\delta_P = 9$  und  $\delta_H = 8$  (MPa)<sup>0.5</sup> abgeschätzt werden.

Wie es die Theorie prognostizierte, konnten die untersuchten Lösungsmittel innerhalb der sphere of solubility das Polycarbonat auflösen.

Dazu gehören u.a. Brombenzol, Bromoform, Toluol und DMSO. Die an der Grenze liegenden Substanzen wie Tetrachlorkohlenstoff und Essigester führten dazu, daß das durchscheinende Polycarbonat milchig wurde und die Schlagzähigkeit verlor. Gegen Substanzen deren Koordinaten weiter entfernt von der Grenze liegen, war Polycarbonat beständig. Dazu zählen insbesondere die aliphatischen Alkohole und Carbonsäuren.

Um die Anwendbarkeit einer solchen Lösungskarte zur Vorhersage von Löslichkeiten zu untersuchen, wurden zwei Substanzen ausgewählt, die aufgrund ihrer Hansen-Parameter zum einen zu den Lösungsmitteln (Palatinol A) und zum anderen zu den Nicht-Lösungsmitteln zu rechnen sind (Aceton). Palatinol A weist folgende Hansen-Parameter auf:  $\delta_D = 17.6$ ,  $\delta_P = 9.6$  und  $\delta_H = 4.5$  (MPa)<sup>0.5</sup> und ist in Grafik 3-7 schraffiert gekennzeichnet, Aceton hat die Koordinaten  $\delta_D =$

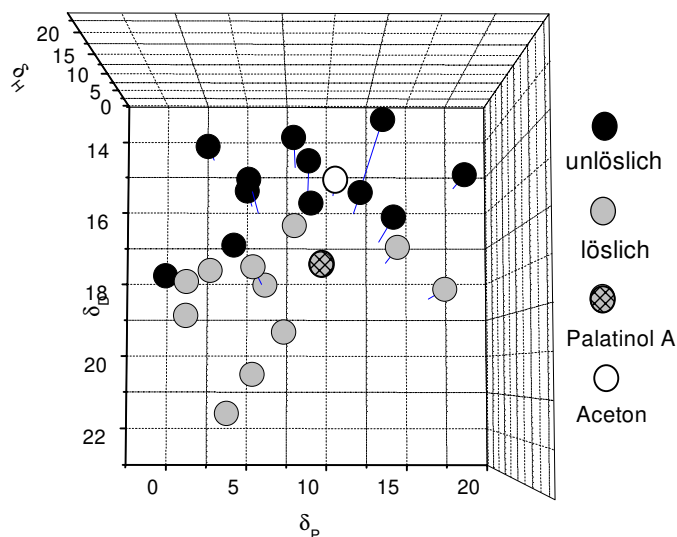


Abb. 3-7: Polycarbonat-Lösungskarte 3

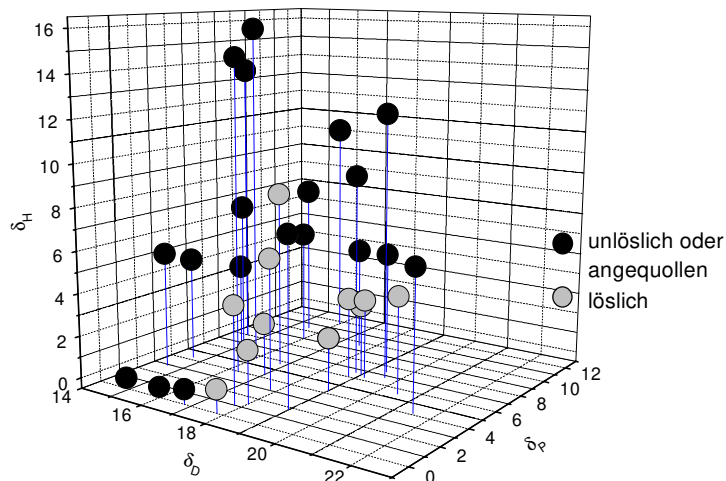
15.5,  $\delta_P = 10.4$  und  $\delta_H = 7.0$  (MPa)<sup>0.5</sup> und ist weiß dargestellt. Laut den Vorgaben der Hansen-Theorie liegt Palatinol A innerhalb der sphere of solubility und sollte deshalb Polycarbonat auflösen. Aceton hingegen liegt außerhalb der Löslichkeitszone und wäre demnach ein Nicht-Lösungsmittel.

Wie das Experiment zeigte, führte die Aceton-Einwirkung nur zu einer Eintrübung und zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften des Polycarbonats. Palatinol A hingegen löste das Polycarbonat, wenn auch langsam, auf.

Offensichtlich ist die Darstellungsweise nach HANSEN dazu geeignet das Verhalten von Polymeren in Lösungsmitteln korrekt zu postulieren. Sind die Hansen-Parameter eines Polymers bekannt, so kann ohne experimentellen Aufwand ein geeignetes Lösungsmittel, welches den Kunststoff auflösen vermag oder gegen welches der Kunststoff definitiv beständig ist, ausgewählt werden. Ebenfalls ist dieses System dazu geeignet, Lösungsmittel in bestehenden Prozessen adäquat zu substituieren, falls dies aus gesundheits- oder umwelttechnischen Gründen erforderlich ist. Substanzen mit ähnlichen Hansen-Parametern werden gegenüber anderen Substanzen immer ein ähnliches Lösungsverhalten zeigen. Abweichungen ergeben sich dabei, aufgrund verschiedener Molekülgrößen, nur in der Lösungsgeschwindigkeit.

### 3.2 Lösungsexperimente mit Ethylvinylacetat

Um weitere Aspekte der Hansen-Theorie zu untersuchen, wurde eine Lösungskarte einer thermoplastischen Ethylvinylacetat-Folie (EVA) angelegt. Dies war darüber hinaus erforderlich, da für die Experimente mit den Solar-Modulen die Lösungsmittel-Wechselwirkungen mit dem Kunststoff bekannt sein mußten.



Deutlich erkennbar ist auch hier die Aufteilung der Koordinaten der Substanzen in die Lösenden innerhalb der sphere of solubility und die Nicht-Lösungsmittel außerhalb. Jedoch konnte kaum ein echtes Nicht-Lösungsmittel ermittelt werden. Mit Ausnahme extrem polarer Substanzen wie Wasser, Methanol und Formaldehyd, führten die meisten Substanzen zu einem mehr oder weniger starken Quellvorgang, der häufig in einer völligen Zerstörung der Probeneigenschaften endete.

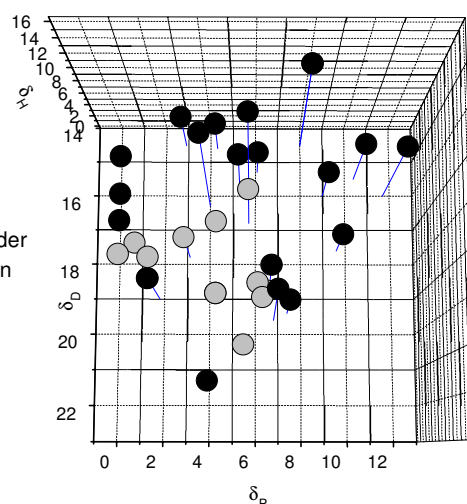
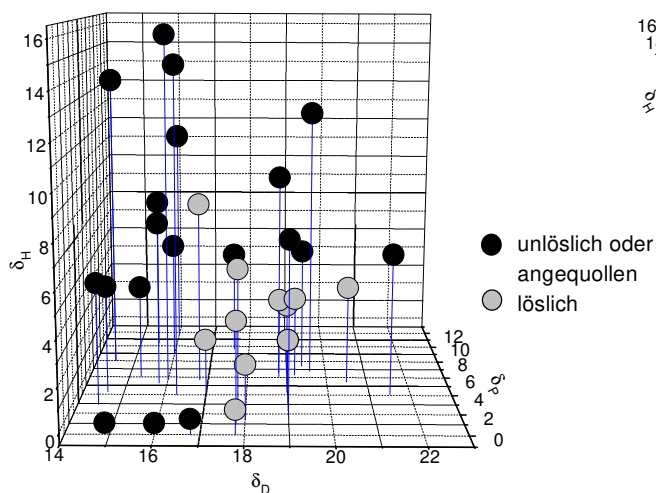


Abb. 3-8: EVA – Lösungskarten 1-3, 20°C

Die starken Wechselwirkungen, die das Polymer mit den meisten Lösungsmitteln zeigt, sind auf die Struktur des Kunststoffes zurückzuführen. Da sich die Polymerkette abwechselnd aus extrem unpolaren aliphatischen Segmenten und polaren Acetat-Gruppen zusammensetzt, sind viele Lösungsmittel in der Lage zumindest mit Einzelgruppen der Kette in Wechselwirkung zu treten und sie zu solvatisieren.

### Binäre Systeme – Die Mischungsregel nach Hansen

Die Koordinaten für Ethylvinylacetat konnten ungefähr zu  $\delta_D = 19$ ,  $\delta_P = 4$  und  $\delta_H = 4$  (MPa)<sup>0.5</sup> ermittelt werden. Im weiteren Verlauf sollte die Anwendbarkeit der, von HANSEN postulierten Mischungsregel überprüft werden. Nach dieser Theorie sollten zwei Nicht-Lösungsmittel, deren Koordinaten so lokalisiert sind, daß eine Verbindungslinie zwischen ihnen die sphere of solubility durchqueren würde, als Gemisch zu einem Lösungsmittel für den entsprechenden Kunststoff werden.

Strenggenommen gilt diese Theorie nur für Mischungen unpolarer Substanzen und selbst bei diesen können noch Komplikationen auftreten, wenn z.B. Lösungsmittelgemische betrachtet werden, die zur Bildung von Donor-Akzeptor-Komplexen befähigt sind: wenn eine Einzelsubstanz vom Elektron-Donor-Typ mit vernachlässigbar geringem Wasserstoffbrückenbindungs-werte  $\delta_H$  mit einer Substanz vom Elektron-Akzeptor-Typ und ebenfalls geringem  $\delta_H$ -Wert gemischt wird, resultiert daraus ein Gemisch mit sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen.

Wie anhand der folgenden Lösungskarten illustriert, wurden zunächst zwei Substanzen mit mittleren bis schwachen Wasserstoffbrückenbindungskräften untersucht. Methylenechlorid (Substanz A, Koordinaten  $\delta_D = 15.3$ ,  $\delta_P = 6.1$  und  $\delta_H = 3.9$  (MPa)<sup>0.5</sup>) und Bromoform (Substanz B, Koordinaten  $\delta_D = 21.5$ ,  $\delta_P = 4.1$  und  $\delta_H = 6.1$  (MPa)<sup>0.5</sup>) sind als Reinsubstanzen Nicht-Lösungsmittel für Ethylvinylacetat. Beide Substanzen führen aber, da sie dicht an der Grenze der sphere of solubility liegen, durch starke Quellung zu einer Zerstörung der Probe.

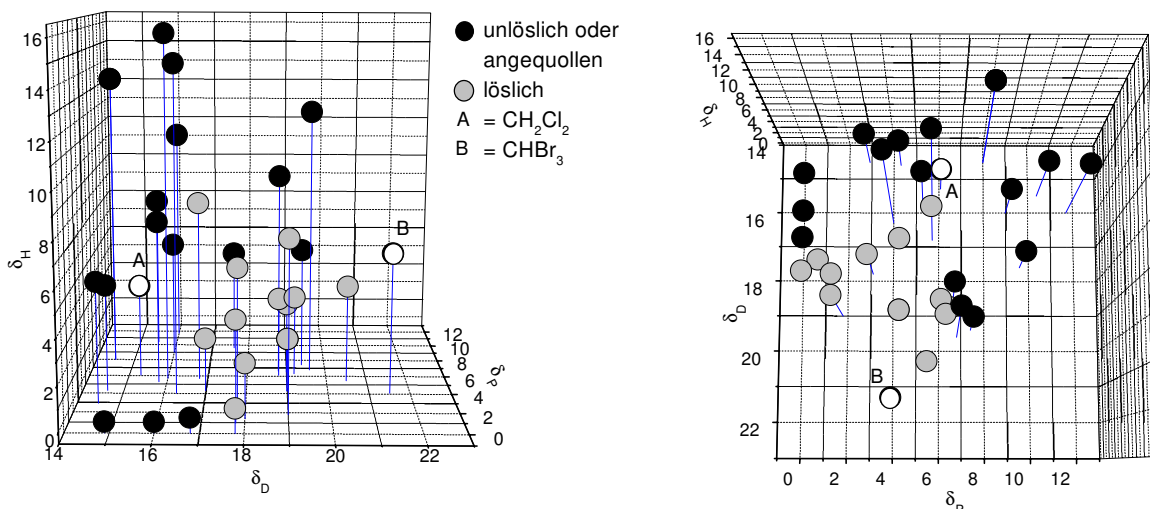


Abb. 3-9: EVA – Lösungskarten 1-3, 20°C

Experimentell wurde das Lösungsverhalten verschiedener Gemische von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHBr}_3$  untersucht. Die Substanzen waren, da sich ihre Wasserstoffbrückenbindungs-Parameter  $\delta_{\text{H}}$  und Polarisierbarkeits-Parameter  $\delta_{\text{p}}$  nicht gravierend unterscheiden, in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Es zeigte sich, daß ein Volumenanteil von 20% Bromoform in Methylenchlorid und umgekehrt ausreichte, um das Gemisch zu einem Lösungsmittel für EVA werden zu lassen. Somit ließ sich die Mischungsregel der Hansen-Theorie für Substanzgemische mit einander ähnlichen Hansen-Parametern bestätigen.

Um die Grenzen der Theorie zu ermitteln, wurden nun Gemische von Substanzen mit stärker differierenden Eigenschaften untersucht: Dodecan (A,  $\delta_{\text{D}}= 16.0$ ,  $\delta_{\text{p}}= 0$  und  $\delta_{\text{H}}= 0$  ( $\text{MPa}^{0.5}$ ), Methylenbromid (B,  $\delta_{\text{D}}= 18.8$ ,  $\delta_{\text{p}}= 6.6$  und  $\delta_{\text{H}}= 9.1$  ( $\text{MPa}^{0.5}$ ), Benzaldehyd (C,  $\delta_{\text{D}}= 19.4$ ,  $\delta_{\text{p}}= 7.4$  und  $\delta_{\text{H}}= 5.3$  ( $\text{MPa}^{0.5}$ ), 1,2-Dibromethan (D,  $\delta_{\text{D}}= 19.6$ ,  $\delta_{\text{p}}= 6.8$  und  $\delta_{\text{H}}= 12.1$  ( $\text{MPa}^{0.5}$ ) und Bromoform (E,  $\delta_{\text{D}}= 21.5$ ,  $\delta_{\text{p}}= 4.1$  und  $\delta_{\text{H}}= 6.1$  ( $\text{MPa}^{0.5}$ ). Die Koordinaten sind in nachfolgender Grafik markiert.

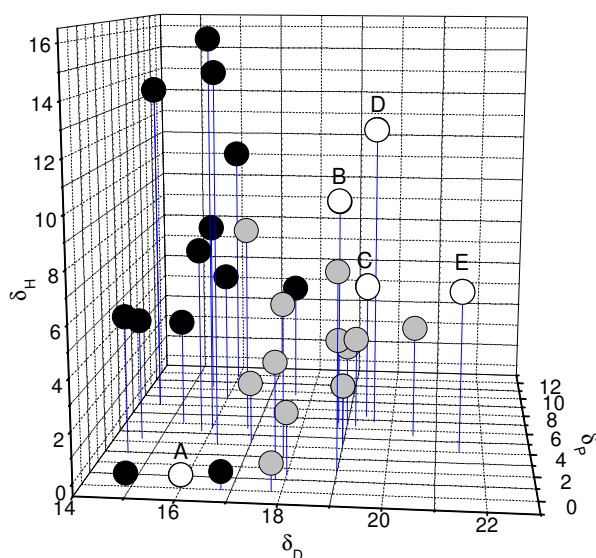


Abb. 3-10 EVA, Koordinaten von Reinsubstanzen für binäre Gemische, 20°C

Alle ausgewählten Einzelsubstanzen zeigten sich im Experiment als Nicht-Lösungsmittel für Ethylenvinylacetat. Im Folgenden wurde nun Dodecan (Substanz A) mit jeder der vier anderen Substanzen gemischt und jedes dieser Gemische auf seine Löslichkeit für EVA untersucht. Wie aus der Grafik ersichtlich ist, wurden die Substanzen so gewählt, daß ihre Verbindungslinien, auf denen die Gemische plaziert wurden, die Grenzen der sphere of solubility tangieren oder schneiden mußten. Die Experimente zeigten, daß volumengleiche Gemische von Dodecan und den jeweiligen anderen Lösungsmittel ausnahmslos in der Lage waren EVA-Folie aufzulösen. Wie das Mischungsexperiment zeigte, gilt die Hansen'sche Mischungsregel nicht nur für einander strukturell ähnliche Substanzen. Auch Substanzen mit unterschiedlicher Funktionalität und stark voneinander abweichenden Hansen-Parametern scheinen der Mischungsregel zu folgen. Zwar muß davon ausgegangen werden, daß sich solche Gemische unterschiedlicher Substanzen nicht ideal verhalten und somit die Koordinaten der Gemische sich nicht exakt auf einer Geraden zwischen den Koordinaten ihrer Reinsubstanzen lokalisieren lassen, jedoch konnte gezeigt werden, daß das reale Verhalten dieser Substanzgemische mithilfe einer dreidimensionalen Darstellung der Hansen-Parameter postulierbar ist.

Alle ausgewählten Einzelsubstanzen zeigten sich im Experiment als Nicht-Lösungsmittel für Ethylenvinylacetat. Im Folgenden wurde nun Dodecan (Substanz A) mit jeder der vier anderen Substanzen gemischt und jedes dieser Gemische auf seine Löslichkeit für EVA untersucht. Wie aus der Grafik ersichtlich ist, wurden die Substanzen so gewählt, daß ihre Verbindungslinien, auf denen die Gemische plaziert wurden, die Grenzen der sphere of solubility tangieren oder schneiden mußten. Die Experimente zeigten, daß volumengleiche Gemische von Dodecan und den jeweiligen anderen Lösungsmittel ausnahmslos in der Lage waren EVA-Folie aufzulösen. Wie das Mischungsexperiment zeigte, gilt die Hansen'sche Mischungsregel nicht nur für einander strukturell ähnliche

### 3.3 Bestimmung des Löslichkeitsbereichs unbekannter Polymere

Von vielen Kunststoffen liegen bereits tabellierte Werte ihrer Hansen-Parameter vor. Sind diese Werte jedoch nicht bekannt, so ist man auf eine Versuchsreihe angewiesen, um die sphere of solubility zu bestimmen. Um solche screening-tests nicht zu umfangreich werden zu lassen, wurde anhand der vorliegenden Lösungsmitteldaten versucht ein System zur Schnellbestimmung der Hansen-Parameter unbekannter Kunststoffe zu entwickeln. Primär geht es dabei um die schnelle Lokalisierung der sphere of solubility. Ist diese erst einmal gefunden, so kann, wenn dies erforderlich ist, der screening-test in diesem Bereich intensiviert werden. Unter der Annahme, daß die Lösungsmittel alle Polymere, die sich in einem Radius von  $4\delta$  um ihre Koordinaten befinden, zu lösen vermögen, geht es nur noch um die Auswahl geeigneter, kommerziell leicht verfügbarer Standardchemikalien. Ist von dem Kunststoff zumindest der grundsätzliche Aufbau bekannt, so kann der Test durch eine Voreinteilung des Kunststoffes in eine der drei Wasserstoffbrückenbindungs-Kategorien (schwach, mittel und stark) beschleunigt werden. Für die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungs-Kategorien wurden folgende Substanzen ausgewählt:

Schwache Wasserstoffbrückenbindungen					Mittlere Wasserstoffbrückenbindungen				
<b>Lösungsmittel:</b>	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	$\delta$	<b>Lösungsmittel:</b>	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	$\delta$
n-Pentan	14.3	0	0	14.3	Diethylether	14.5	2.9	5.1	15.8
Cyclohexan	16.8	0	0.2	16.8	THF	16.8	5.7	8.0	19.4
Toluol	18.0	1.4	2.0	18.2	Dioxan	19.0	1.8	7.4	20.5
o-Dichlorbenzol	19.2	6.3	3.3	20.5	Palatinol A	17.6	9.6	4.5	20.5
Bromoform	21.5	4.1	6.1	22.7	Benzaldehyd	19.4	7.4	5.3	21.5
Acetonitril	15.3	18.0	6.1	24.6	Butyronitril	15.3	12.5	5.1	20.5
					DMSO	18.4	16.4	10.2	24.6
Starke Wasserstoffbrückenbindungen					DMFA	17.4	13.7	11.3	24.8
<b>Lösungsmittel:</b>	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	$\delta$					
1-Decanol	17.6	2.7	10.0	20.5					
Essigsäure	14.5	8.0	13.5	21.3					
1-Hexanol	16.4	2.6	14.3	21.9					
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	23.3					
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.0					
Methanol	15.1	12.3	22.3	29.7					

Der Test verläuft derart, daß das unbekanntes Polymer zunächst mit je zwei Substanzen der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungs-Kategorien versetzt wird. In der Gruppen mit schwachen Brückenbindungskräften wird zunächst Cyclohexan und Bromoform und in der Gruppe mit starken Brückenbindungskräften Essigsäure und Ethanol ausgewählt.

Diese Vorauswahl ist zweckmäßig, da, wie aus folgender Abbildung ersichtlich wird, die Substanzen dieser beiden Gruppen einer linearen Abfolge gehorchen. Ist ein unbekanntes Polymer sowohl in Cyclohexan und Bromoform löslich, so ist es nicht notwendig die dazwischen liegen-

den Lösungsmittel zu testen, da diese definitionsgemäß auch innerhalb der sphere of solubility liegen müssen. Danach untersucht man die Substanzen am jeweiligen Ende der Skala, also n-Pentan und Acetonitril sowie 1-Decanol und Methanol. Ist das unbekannte Polymer nun in n-Pentan löslich und in Acetonitril unlöslich, so steht fest, daß die Grenze der sphere of solubility bei Parametern zwischen denen von Bromoform und Acetonitril verläuft.

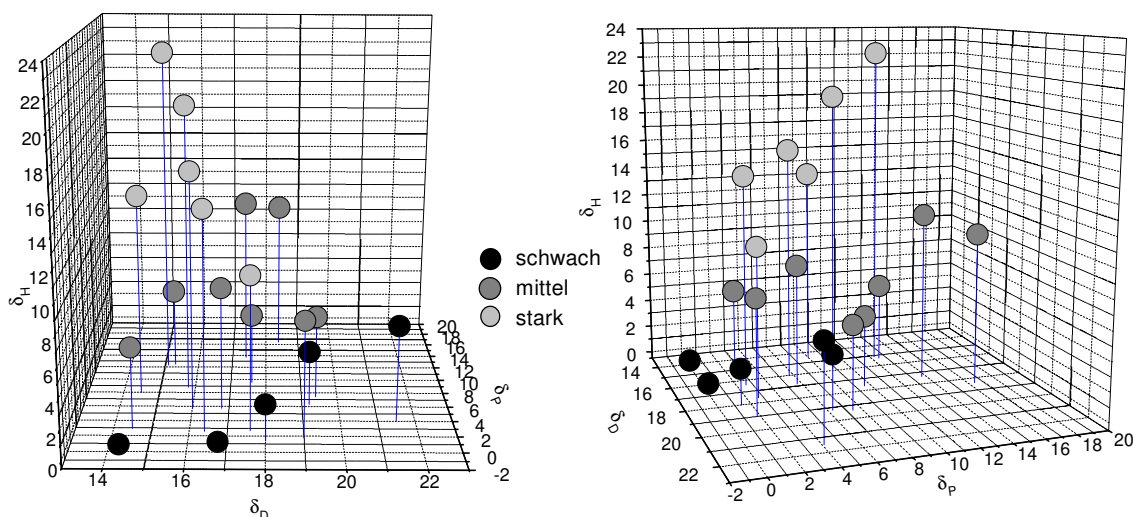


Abb. 3-11: Substanzkoordinaten für einen Screening-Test

Die Substanzen der Kategorie mit mittlerer Wasserstoffbrückenbindungsstärke sind hingegen in einer Ebene verteilt, so daß dort vier Substanzen zur Repräsentation einzelner Quadranten ausgewählt werden: Diethylether, Dioxan, Butyronitril und DMSO. Im nächsten Schritt werden dann die Substanzen betrachtet, die zwischen einem Quadranten lokalisiert sind, dessen Lösungsmittel das Polymer auflösen konnte und einen Quadranten, dessen Lösungsmittel nicht in der Lage war den Kunststoff aufzulösen.

Auf diese Weise ist man mit Hilfe weniger Experimente und weniger verschiedener Standard-Chemikalien in der Lage, die sphere of solubility eines unbekanntes Kunststoffes derart einzugrenzen, daß, je nach Anwendungszweck, leicht ein Lösungsmittel für den Kunststoff, oder eine Substanz, die mit dem Polymer nicht interagiert, bestimmt werden kann.

### 3.4 Computergestützte Substitution von Lösungsmitteln

Sind aus vorangegangenen Experimenten oder durch Literaturdaten die Koordinaten eines Polymer bekannt, so fällt die Einteilung in Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel leicht. Man muß nur eine Substanz finden, deren Koordinaten möglichst exakt mit denen des Polymer übereinstimmen, oder im anderen Fall eine, deren Koordinaten sich möglichst stark von denen des Kunststoffes unterscheiden. Der gleichen Vorgehensweise folgt man, wenn ein gegebenes Lösungsmittel durch ein anderes substituiert werden soll.

Da dies jedoch häufig ein mühsamer Prozeß ist, bei dem große Datenmengen miteinander verglichen werden müssen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm in der

Programmiersprache FORTRAN 77 entwickelt, welches zu gegebenen Koordinaten im Hansen-System aus einer Datenbank die Substanzen ermittelt, die diesen Koordinaten räumlich am nächsten liegen. Der Quelltext des Programms findet sich im Anhang.

Da, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden konnte, auch Mischungen zweier Nicht-Lösungsmitteln zu einem Lösungsmittel für ein gegebenes Polymer werden können, wurde das Programm dahingehend erweitert, daß es auch binäre Gemische berücksichtigt. Dies geschieht unter folgenden, stark idealisierten Annahmen: Die Koordinaten einer Mischung zweier Lösungsmittel befinden sich auf einer Geraden zwischen den Koordinaten der beiden Reinsubstanzen. Es wird Mischbarkeit zweier Reinsubstanzen angenommen, wenn sich ihre  $\delta_p$ -Werte um höchstens 8 und die  $\delta_H$ -Werte höchstens um 12 Einheiten unterscheiden. Diese Limitierung wurde auf Grund empirischer Daten willkürlich getroffen.

Als Berechnungsgrundlage dienten im Verlauf dieser Arbeit ca. 300 Lösungsmitteldaten nach HANSEN, die der Literatur entnommen wurden [14] oder aus, in der Literatur vorliegenden, Stoffeigenschaftswerten berechnet wurden, sowie ca. 200 Lösungsmitteldaten nach HOY [45], die mittels einer Gruppen-Inkrement-Methode bestimmt wurden. Diese Datenbanken sind problemlos um Sicherheitsdaten der aufgeführten Substanzen erweiterbar, so daß für Substitutionsuntersuchungen in der letztendlich generierten Ergebnisdatei die etwaigen Gefährdungspotentiale der Alternativsubstanzen Berücksichtigung finden können.

Das Programm bildet mit allen Substanzen der Datenbank untereinander Lösungsmittelpaare, die o.g. Limitierung gehorchen. Es errechnet für jedes einzelne Paar Reinsubstanzen iterativ das Gemisch, das in der dreidimensionalen Hansen-Grafik den geringsten räumlichen Abstand zu den Zielparametern aufweist. Ergebnisse, die einen Wert von mehr als 4  $\delta$  aufweisen, werden ignoriert, da sie definitionsgemäß außerhalb der sphere of solubility liegen. Anhand folgender Grafik können, unter Zuhilfenahme einer zweidimensionalen Projektion der sphere of solubility, die möglichen auftretenden Effekte erläutert werden:

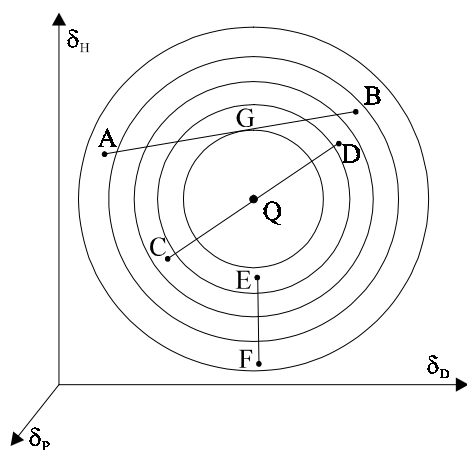


Abb. 3-12: Binäre Gemische

Q steht für die vorgegebenen Koordinaten des zu ersetzenden Lösungsmittels oder des zu lösenden Polymers. Unter der Voraussetzung, daß Substanz A und B als miteinander mischbar eingestuft werden, errechnet das Programm ein Gemisch mit den Koordinaten G als bestmögliches, binäres Gemisch aus A und B. Gleiches gilt für die Substanzen C und D, nur das hierbei ein Gemisch errechnet wird, das exakt den gesuchten Koordinaten entspricht. Für das binäre Gemisch aus E und F errechnet das Programm, daß die Reinsubstanz E die bestmöglichen Werte aufweist.



Von dem Programm werden zwei Ergebnisdateien generiert. In der ersten Ergebnisdatei wird der räumliche Abstand der Substanzgemische zu den Zielkoordinaten, der Molenbruch des Gemisches und die relative Position der Substanzgemische zu den gesuchten Koordinaten Q

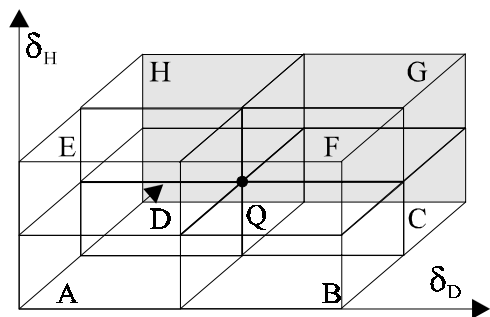


Abb. 3-13: Quadranten binärer Gemische

errechnet. Die Position der Koordinaten wird, wie in Grafik 3-13 gezeigt, mit Hilfe von Buchstaben, die einen von acht um die Zielkoordinaten angeordneten Quadranten repräsentieren, angegeben. Die Auflistung erfolgt dabei nach der Größe des Abstandes zu den Koordinaten von Q, beginnend mit dem Gemisch mit dem geringsten räumlichen Abstand zu den Zielkoordinaten. In der zweiten Ergebnisdatei finden sich die exakten Hansen-Parameter dieser Substanzgemische.

Die Praxistauglichkeit des Programms wurde erneut am Beispiel der Ethylenvinylacetat-Folie überprüft. Die aus den vorangegangenen Experimenten ermittelten Koordinaten für das Polymer wurden dabei dem Programm als Zielpunkt vorgegeben. Im Folgenden wird exemplarisch ein Auszug aus den Ergebnisdateien für Ethylenvinylacetat aufgeführt:

Vorgegebene Zielparameter des Kunststoffes EVA  
delta D: 18.50 - delta P: 4.00 - delta H: 4.00

Vektorlänge		Substanz(-gemisch)		Molenbruch Substanz 1	Koordinaten
.083	CD	n-Butylchlorid	-Bis-(m-phenoxyphenyl)ether	.344	18.50 3.93 4.03
.089	EF	1-Methylnaphtalin	-Bromchlormethan	.344	18.50 4.02 3.91
.150	EF	1-Methylnaphtalin	-Dioctylphthalat	.475	18.50 4.05 3.86
.156	EF	Tetrahydronaphthalin	-Ethylchlorformiat	.732	18.50 4.15 3.95
.182	GH	Methylchlorid	-1-Bromnaphthalin	.360	18.50 4.18 4.03
.206	GH	1-Bromnaphthalin	-Methyl-i-Butylketon	.640	18.50 4.18 4.10
.210	C	o-Xylol	-Benzaldehyd	.562	18.50 3.80 4.06
.212	CD	Tetrahydronaphthalin	-Mesityloxid	.656	18.50 3.79 4.00
.213	GH	1-Bromnaphthalin	-Methyl-i-Amylketon	.581	18.50 4.19 4.10
.217	H	Chlorbenzol	-Anisol	.583	18.50 4.22 4.00
.304	H	o-Dichlorbenzol	-Furan	.500	18.50 4.05 4.30
.332	E	Chlorbenzol	-Dibenzylether	.687	18.50 4.11 3.69
.334	EF	Chlorbenzol	-1-Pentanol	.833	18.50 4.33 3.98
.355	EF	Tetrahydronaphthalin	-Ethylbromid	.633	18.50 4.20 3.71
.362	EF	Chlorbenzol	-2-Ethyl-1-butanol	.844	18.50 4.30 3.80
.375	EF	Chlorbenzol	-2-Ethyl-1-hexanol	.833	18.50 4.13 3.65
.424	EF	Tetrahydronaphthalin	-1,1-Dichlorethylen	.577	18.50 4.03 3.58
.446	AB	1,1,1-Trichlorethan	-Bis-(m-phenoxyphenyl)ether	.423	18.50 3.61 3.79
.450	EF	Tetrahydronaphthalin	-MEK	.694	18.50 4.14 3.57
.461	B	Trichlorethylen	-Chlorbenzol	.500	18.50 3.70 3.65
.478	H	Chlorbenzol	-1-Octanol	.750	18.50 4.05 4.47
.492	E	Chlorbenzol	-n-Propylamin	.750	18.50 4.45 3.80
.500	B	Chloroform	-Chlorbenzol	.417	18.50 3.80 3.54
.500	G	Bromchlormethan	-Bis-(m-phenoxyphenyl)ether	.500	18.50 4.40 4.30
.533	AB	1-Methylnaphtalin	-n-Propylchlorid	.543	18.50 4.00 3.47
.534	CD	Naphtalin	-1,1-Dichlorethan	.731	18.50 3.67 4.42
.541	F	Cyclohexylchlorid	-Bis-(m-phenoxyphenyl)ether	.500	18.50 4.30 3.55
.551	E	Tetrachlorethylen	-Furan	.583	18.50 4.54 3.90

Aus dieser Datei wurden zufällig zwei der errechneten Vorschläge, eine Reinsubstanz und ein Stoffgemisch, ausgewählt und auf ihre Löslichkeiten in Bezug auf das Ethylvinylacetat untersucht.

Als Reinsubstanz wurde Trichlorethylen und als Gemisch o-Xylol / Benzaldehyd getestet. Trichlorethylen weist nach den Berechnungen einen räumlichen Abstand von  $1.658 \delta$  zu den Zielkoordinaten Q auf, hat die Koordinaten  $\delta_D= 18$ ,  $\delta_P= 3.1$  und  $\delta_H= 5.3 \text{ (MPa)}^{0.5}$  und liegt im Quadranten E. Das Substanzgemisch hat einen Abstand von  $0.21 \delta$ . Die errechneten Koordinaten von  $\delta_D= 18.5$ ,  $\delta_P= 3.8$  und  $\delta_H= 4.06 \text{ (MPa)}^{0.5}$  gelten dabei für einen Molenbruch von 0.562 für o-Xylol und entsprechend 0.438 für Benzaldehyd.

In beiden Experimenten löste sich die Ethylvinylacetat-Folie auf!

Da nicht alle Substanzen, die in der Datenbank Berücksichtigung fanden, auch für Experimente zur Verfügung standen, ist dieses Ergebnis zwar nicht repräsentativ, jedoch konnte gezeigt werden, daß das entwickelte Programm, für die untersuchten Beispiele das Löslichkeitsverhalten von Substanzen und Substanzgemischen gegenüber Polymeren zu postulieren in der Lage war. Desweiteren scheinen die für das Programm getroffenen Idealisierungen in Bezug auf Substanzgemische nicht entscheidend zu sein. Dies gilt zumindest für Substanzgemische, deren Verbindungslinie das Zentrum der sphere of solubility in geringem Abstand passiert und bei denen somit Abweichungen vom idealen Verhalten, die sich in einer Krümmung der Verbindungslinie äußern würden, nicht ins Gewicht fallen.

## 4 Untersuchungen zur Trennbarkeit von Verbundwerkstoffen

### 4.1 Compact Disks

Compact-Disks bestehen aus einer Polycarbonatscheibe, die einseitig mit einer Metallfolie zu Reflektionszwecken beschichtet ist. Die Rückseite dieser Metallfolie - meistens Aluminium - ist mit einem Label aus Pigmentfarbe und einem Decklack zum Oberflächenschutz versehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden handelsübliche CDs verwendet.

Da optisch hohe Anforderungen an das Polymer gestellt werden, ist die Verwendung hochreinen Materials zwingend erforderlich. Aus diesem Grund muß auch an ein etwaigen Wiedergewinnungsprozeß der Anspruch gestellt werden, verunreinigungs-freies Polycarbonat zu liefern. Daher sind mechanische Verfahren, wie das Abfräsen der CDs, zur Rückgewinnung nicht geeignet, da gerade dort der Eintrag von Lack- und Pigmentresten in das Recyclat kaum verhindert werden kann. Demgegenüber bieten naßchemische Verfahren zum einen die Möglichkeit der selektiven Inlösungnahme einzelner Kunststoffkomponenten, so daß durch geeignete Lösungsmittelwahl eine Trennung des Verbundwerkstoffes erreicht wird und zum anderen die Möglichkeit der Unterbrechung der Adhäsionskräfte an der Grenzfläche Decklack - Polycarbonatkern, was ebenfalls zu einer Trennung der Einzelkomponenten führt.

Zur Realisierung der ersten Möglichkeit liefert die Hansen-Theorie, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, das notwendige Werkzeug. Mit Hilfe der grafischen Analyse der Lösungskarte mußte ein Bereich lokalisiert werden, dessen Lösungsmittel in der Lage sind Polycarbonat zu lösen, dabei den Acryl-Decklack jedoch nicht anzugreifen. Aus den Löslichkeitsexperimenten war bekannt, daß sich der Decklack nicht in Methylethylketon - einer Substanz mit mittlerem Wasserstoffbrückenbindungskräften, in folgender Grafik als A gekennzeichnet - löste, während

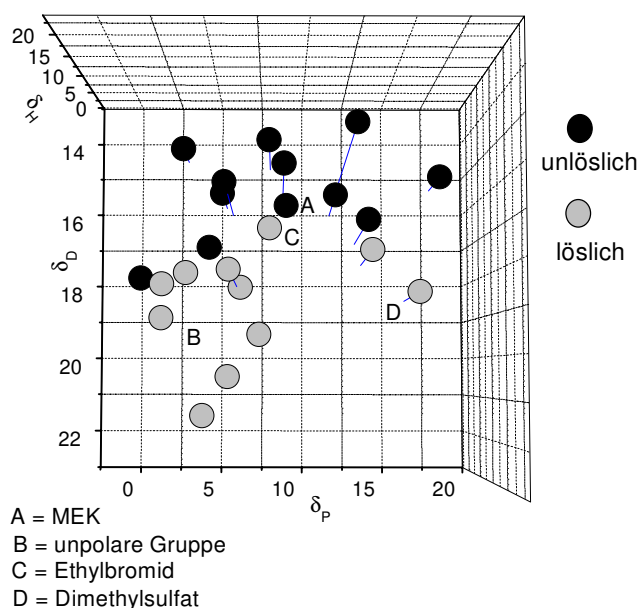


Abb. 4-1: Lösungskarte Polycarbonat

das Polycarbonat zumindest aufquoll und strukturell zerstört wurde. Vollständig lösten sich beide Polymere hingegen in unpolaren Substanzen (B). Daraus läßt sich zumindest ableiten, daß die Koordinaten der sphere of solubility für Acryllack bei höheren  $\delta_D$  und etwas geringeren  $\delta_P$  - Werten liegen müssen. Folgerichtig wurde zunächst ein Lösungsmittel mit hohem  $\delta_P$  - Wert untersucht. Die Wahl fiel auf Dimethylsulfoxid, das reines Polycarbonat nur unter leichter Erwärmung zu lösen vermag und an der Grenze der sphere of

solubility für Polycarbonat liegt. Es zeigte sich im Experiment, daß durch genaue Kontrolle der Temperatur eine selektive Inlösungnahme des Polycarbonats möglich war: bei Raumtemperatur löste sich der Decklack langsam ab und das Polycarbonat wurde brüchig und milchig. Eine Temperaturerhöhung auf 85°C führte zu einer Auflösung beider Kunststoffe, die nach Abkühlung auch wieder aus der Lösung ausfielen. Bei einer Temperatur von ca. 40°C gelang es jedoch, die Auflösung des Acryllackes zu verhindern, während das Polycarbonat sich langsam auflöste.

Für eine technische Anwendung dieses Prozesses wäre Dimethylsulfoxid aus gesundheitstechnischen Gründen vertretbar, da es zwar sehr leicht über die Haut resorbiert und so als Carrier für toxische Stoffe wirken kann, jedoch selbst kein Human- oder Wassergefährdungspotential aufweist. Auch aus ökonomischen Gesichtspunkten wäre DMSO ein bevorzugtes Lösungsmittel, da es eine kostengünstige Massenchemikalie ist, sich im Prozeß nicht verbraucht und keine gesonderten Brandanforderungen an eine Anlage gestellt werden müssen. Jedoch bereitet DMSO aus verfahrenstechnischen Gründen Schwierigkeiten, da es erst bei 190°C siedet und somit eine Entfernung von inkorporiertem Restlösungsmittel aus dem ausgefallenen Polymer schwierig und sehr energieaufwendig wäre.

Alternativ wurde nun ein leicht aus dem Polymer zu entfernendes Lösungsmittel mit nicht zu unpolaren Stoffeigenschaften gesucht. Zu diesem Zweck wurde Ethylbromid, in Grafik 4-1 mit C gekennzeichnet, untersucht. Wie aus der Grafik ersichtlich ist, befindet sich diese Substanz ebenfalls in der Grenzregion der sphere of solubility für Polycarbonat, zwischen den Koordinaten für Methylethylketon und denen der unpolaren Gruppe. Experimentell konnte gezeigt werden, daß Ethylbromid in der Lage ist, bei Raumtemperatur Polycarbonat aufzulösen, den Acryllack jedoch unbeeinträchtigt läßt.

Da jedoch die Dämpfe und die Flüssigkeit bis zur Verätzung Augen, Atemwege und Haut reizen, ist diese Substanz für eine technische Anwendung zu Recyclingzwecken nur unter hohen Sicherheitsauflagen verwendbar.

Ergänzend wurde untersucht, inwieweit Lösungen mit extremen pH-Werten den Verbundwerkstoff beeinträchtigen. Es konnte dabei gezeigt werden, daß einmolare Natronlauge die Reflektionsfolie aus Aluminium auflöste und so zu einer Ablösung der Farbpigmente und des Acryllacks führte. Ameisensäure hingegen konnte das Aluminium nicht vollständig lösen, führte jedoch zu einer Ablösung des Polycarbonatkerns von den anderen Bestandteilen. In beiden Fällen muß allerdings davon ausgegangen werden, daß sich die einwirkende Chemikalie bei dem Prozeß verbraucht und das eine anschließende Reinigung des Polycarbonats von anhaftenden Substanzresten notwendig ist.

Eine mögliche Form einer Anlage für die selektive Inlösungnahme des Polycarbonats ist auf der nächsten Seite dargestellt:

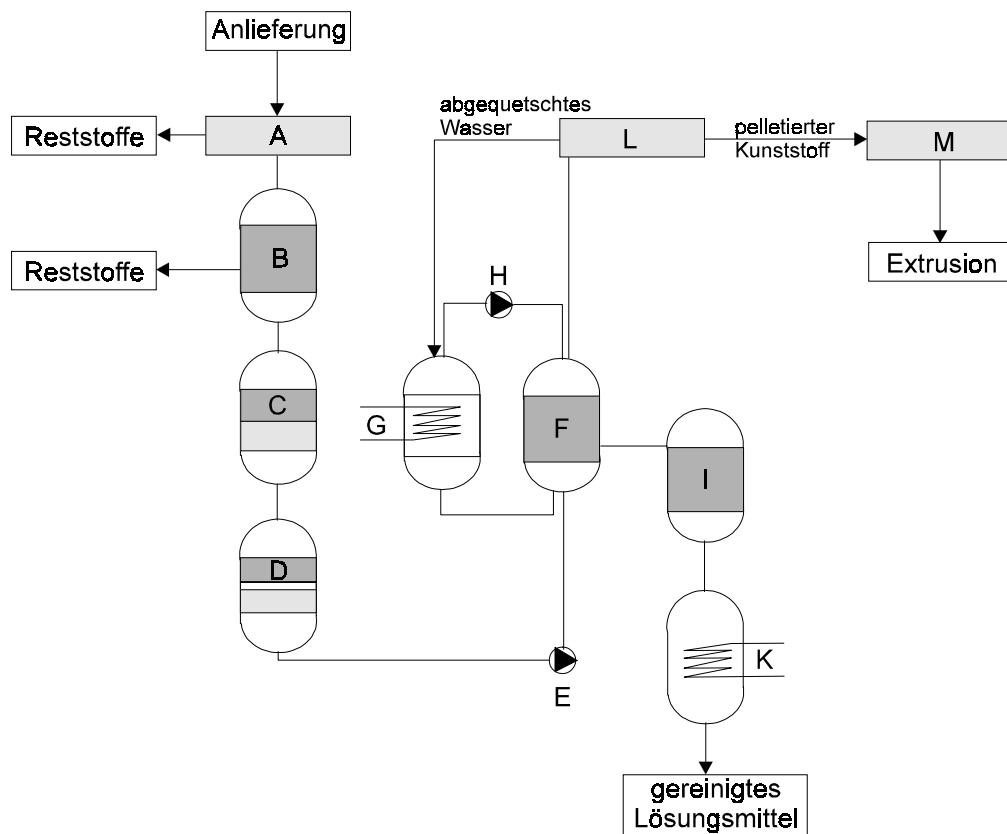


Abb. 4-2: Schema einer Anlage zur selektiven Inlösungnahme von Polycarbonat

A: Windsichtung, B: Extraktionseinheit, C: Filter, D: Membranen, E: Förderpumpe, F: Ausfällereinheit, G: Heizgerät, H: Umwälzpumpe, I: Kolonne, K: Kondensator, L: Pelletierpresse, M: Trockner

## 4.2 Photovoltaik-Module

Bislang wurde die Frage nach der Rückführung gebrauchter oder beschädigter Photovoltaik-Module in den Produktionsprozeß, zumindest in der Öffentlichkeit und der Literatur, ignoriert. Es existiert kein Recyclingverfahren, ja nicht einmal ein Recycling-Konzept, für diese Produkte. Dies liegt, neben der momentan noch geringen Verdichtungsrate photovoltaischer Anlagen, an der, mit 10-30 Jahren sehr langen, Lebenserwartung solcher Systeme.

Da sich die photovoltaisch aktiven Komponenten, die Silizium-Zellen, in der Gebrauchsphase der Module nicht verändern und sie mit vier Fünfteln des Gesamtpreises die mit Abstand kostspieligste Komponente einer Solarzelle darstellen, ist ein Recycling-Konzept im höchsten Maße sinnvoll. Desweiteren sind die Hersteller solcher Anlagen nach dem Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz zur Rücknahme und fachgerechten Entsorgung verpflichtet. Momentan mag es noch ausreichen, Produktionsausschuß und Module am Ende ihres Lebenszyklus als Industriemüll auf Deponien zu entsorgen. Im Zuge ständig steigender Entsorgungsgebühren und eines boomenden Marktes für photovoltaische Produkte, die einen ständig steigenden Anteil an der Gesamtenergieproduktion stellen, kann das Problem nicht erst dann bearbeitet werden, wenn es akut geworden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Photovoltaik-Modulen aus dem mittleren Leistungsbereich untersucht. Beide Module waren nach dem Vakuumlaminierverfahren unter Verwendung von Ethylenvinylacetat (EVA) als Klebefolie hergestellt worden. Modul 1 der Firma Airtherm gehörte zur Gruppe der Glas-Glas-Zellen mit folgendem schematischen Aufbau:

- Frontglas (3mm)
- EVA-Folie (~ 0.5 mm stark)
- Verschaltete Silicium-Strings
- EVA-Folie (~ 0.5 mm stark)
- Rückglas (3mm)

Modul 2 der Firma Siemens entsprach einer Glas-Folien-Zelle mit folgendem schematischen Aufbau:

- Frontglas (3mm)
- EVA-Folie (~ 0.5 mm stark)
- Verschaltete Silicium-Strings
- EVA-Folie (~ 0.5 mm stark)
- Rückseitenfolie

Zur Trennung dieses Werkstoffverbundes und der Rückgewinnung der Silicium-Strings ist es zum einen erforderlich, das sie umgebende Laminat aus EVA aufzubrechen und zum anderen die Adhäsion des Kunststoffes am Glas zu unterbinden.

Zur Verdeutlichung sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich bei auslaminierem Ethylvinylacetat um ein gummielastisches, duroplastisches Polymer handelt. Lösungsmittleinwirkung führt nicht wie bei den vorangegangenen Experimenten mit unbehandelter EVA-Folie zur Auflösung, sondern zu einer Quellung. Trotzdem sind die im vorangegangenen Kapitel ermittelten Lösungskarten verwendbar, da sie den Bereich der ausgeprägtesten Interaktion zwischen Lösungsmittel und Polymer kennzeichnen:

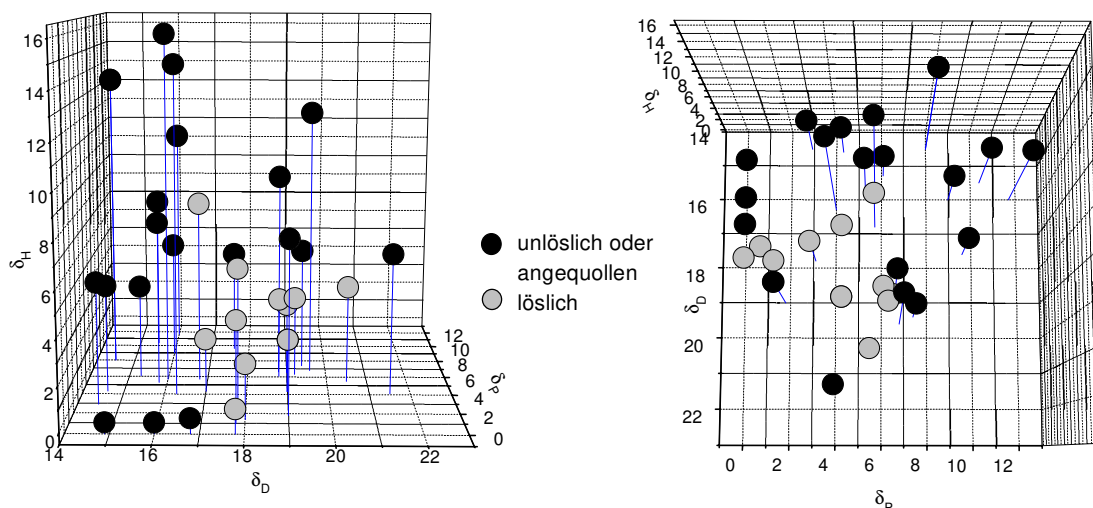


Abb. 4-3: Lösungskarte EVA

Zunächst wurden Experimente an Proben der Größe 10 x 10 mm durchgeführt, die durch Laminiere von Objektträgern hergestellt worden waren, um die Diffusionsgeschwindigkeit von Lösungsmitteln im vernetzten Ethylvinylacetat abzuschätzen. Beide Lösungsmittel wurde kurz

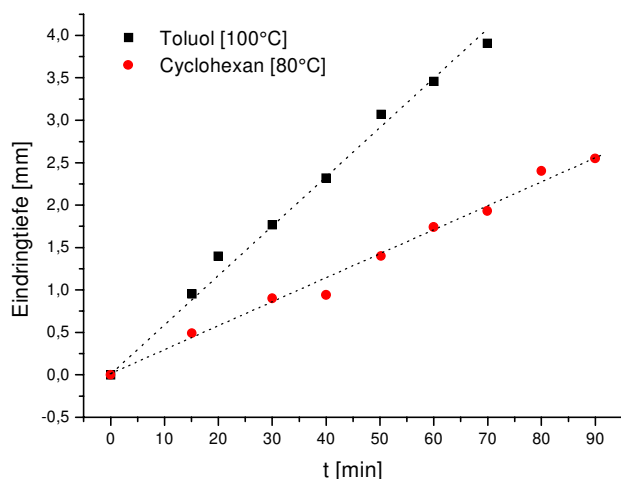


Abb. 4-4: Diffusionsstrecke vs Zeit in einem EVA-Laminat

unterhalb ihrer Siedetemperatur untersucht. Das Fortschreiten der Lösungsmittelfront wurde mittels einer Mikrometer-Schieblehre vermessen und der jeweilige Meßwert als Mittelwert aus 5 Einzelmessungen ermittelt.

Wie nebenstehende Grafik deutlich zeigt, gehorchen die untersuchten Diffusionsprozesse beider Substanzen nicht dem Fick'schen Gesetz. Die Diffusionsstrecke pro Zeiteinheit bleibt konstant und weist keine, für Diffusionsprozesse sonst typische lineare Abhängigkeit gegen  $t^{1/2}$  auf.

Dieses Verhalten ist auf den, während der Diffusion auftretenden Quellvorgang zurückzuführen. Nach den Ausführungen in Kapitel 1.5.4 handelt es sich um Diffusionsprozesse die Alfrey's Case II folgen. Charakteristisches Phänomene für Case II ist die lineare Massenzunahme des Polymers mit der Zeit durch absorbiertes Lösungsmittel. Desweiteren existiert eine scharfe Grenze zwischen dem gequollenen Gel und dem lösungsmittelarmen Kern der Probe. Innerhalb des Gels ist die Lösungsmittelkonzentration nahezu konstant und die Phasengrenze zwischen Gel und Polymer wandert mit konstanter Geschwindigkeit.

Berechnet man für diese Systeme nach dem Stokes-Einstein-Ansatz aus der quadratisch gemittelten Strecke den Diffusionskoeffizienten nach

$$\bar{x} = (2kT/3\pi^2\eta a)^{1/2} \sqrt{t} \quad \text{mit}$$

$\bar{x}$  = mittlere Diffusionsstrecke  
 $a$  = Teilchenradius  
 $\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels

$$(\bar{x}^2)^{1/2} = \left\{ \int_0^\infty x^2 N A dx / N_0 \right\}^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad \text{mit} \quad (4-1)$$

$(\bar{x}^2)^{1/2}$  = mittleres Verschiebungsquadrat  
 $NA dx / N_0$  = Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Teilchens am Ort  $x$

so ergibt sich, wie in folgender Abbildung ersichtlich, ein zeitlich veränderlicher Wert für  $D$ .

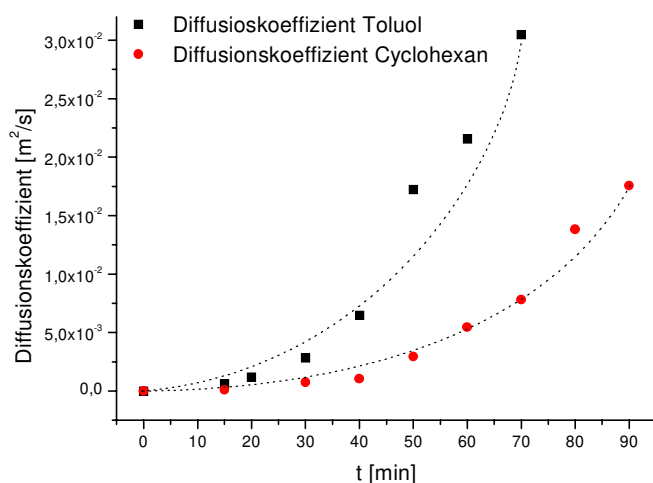


Abb. 4-5: Diffusionskoeffizient vs Zeit

Unter der Annahme der Gültigkeit von Alfrey's Case II über den gesamten Versuchszeitraum und dem damit verbundenen konstanten Fortschreiten der Lösungsmittelfront - bei Toluol z.B. ~3.5mm pro Stunde bei 100°C - mit der Zeit, muß bei einem Photovoltaik-Modul der Größe 960 x 425 mm von einer Delaminationszeit von annähernd 60 Stunden ausgegangen werden.

Eine Beschleunigung dieses Vorgangs kann nur durch zwei Faktoren erreicht werden: einerseits durch die Verwendung eines Lösungsmittels mit einem größeren Diffusions-

koeffizienten in Ethylvinylacetat oder durch Verkürzung der Diffusionsstrecke. Eine Änderung des Lösungsmittels erscheint nicht sinnvoll, da sich an der Größenordnung der bereits ermittelten Diffusionskoeffizienten nichts ändern würde; die Delaminationszeiten würden immer noch im Bereich mehrerer Stunden liegen. Hingegen stellt die Verkürzung der Diffusionsstrecke kein Problem dar.



#### 4.2.1 Untersuchungen an Glas-Glas-Modulen

Glas-Glas-Module bestehen aus vorgespanntem Sicherheitsglas. Vorgespanntes Glas entsteht, wenn man Glasscheiben auf ca. 600° erhitzt und sie durch einen kalten Luftstrom plötzlich abkühlt; hierdurch entstehen in der Oberfläche des Glases starke Druckspannungen und im Inneren Zugspannungen, die eine bedeutende Steigerung der Biegefestigkeit, Unempfindlichkeit gegen rasche Temperaturschwankungen und hohes Federungsvermögen bewirken. Bei stärkster Beanspruchung bricht das Glas in eine Vielzahl rundlicher, wenig scharfkantiger Krümel. Vorspannung kann durch Ionenaustausch (z.B. Natrium-Ionen gegen die größeren Kalium-Ionen) auch chemisch erzeugt werden. Im Oberflächenbereich des Glases entsteht so eine lokale Druckspannung. Solche Sicherheitsgläser können – im Gegensatz zu den thermisch vorgespannten – noch durch Schneiden bearbeitet werden. Werden zwei Glasscheiben mit einer Kunststoffolie zusammengeklebt, so bindet diese bei mechanischer Belastung, z.B. einem Stoß entstehenden Glassplitter, so daß sie nicht umherfliegen können.

Wird also durch mechanische Punktbelastung des Photovoltaik-Moduls der Bruch des Sicherheitsglases ausgelöst, so kann Lösungsmittel, welches die Quellung des Polymers bewirkt und die Delamination herbeiführen soll, durch die Spannungsrisse im Glas eindringen. Die effektive Probengröße reduziert sich so auf die Größe der einzelnen Glasfragmente, so daß die Diffusionszeiten drastisch verkürzt werden.

Experimentell wurde dies an mehreren Modellen überprüft: zunächst wurde an einem intakten Photovoltaik-Modul der Größe 960 x 425 mm durch mechanische Einwirkung der Glasbruch herbeigeführt. Die daraus resultierende Rißdicke war extrem hoch, so daß die verbleibenden Glasfragmente eine ungefähre Kantenlänge von ~5 mm aufwiesen. Das Modul war anschließend elastisch und biegsam, es fand jedoch keine Trennung von Glas und Kunststoff statt.

Aus einem Teil des Moduls wurden nun mit Hilfe einer Diamanttrennscheibe quadratische Proben mit ~1.5 cm Kantenlänge herausgeschnitten und Delaminationsexperimente damit durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Delaminationszeiten drastisch reduziert worden waren: sowohl Toluol als auch Cyclohexan konnten eine Separierung von Glas und Polymer innerhalb von 60 Minuten bei Raumtemperatur herbeiführen. Der Kunststoff war dabei stark gequollen, so daß die Ablösung der Glasfragmente sowohl auf die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilmes zwischen Glas und Polymer und einer daraus resultierenden Unterbrechung der Klebwirkung, als auch auf mechanische Beanspruchung dieser Klebeverbindung zurückgeführt werden kann.

Das Experiment wurde danach mit Substanzen, die ähnliche Hansen-Parameter wie die zuvor untersuchten aufwiesen, wiederholt. THF und Methylenchlorid führten durch starke Quellung zu einer Zerstörung des Polymers innerhalb von 60 Minuten, während Petrolether nur eine Quellung des Polymers bewirkte, jedoch auch zu einer Trennung von Glas und Kunststoff führte. Vorteilhaft erwies sich dabei, daß der Kunststoff als unzerstörter Film aufschwamm und leicht abgetrennt werden konnte.

Im folgenden wurde der Einfluß des Quellprozesses auf die eingebetteten Silicium-Strings untersucht. Zu diesem Zweck wurde aus dem Modul eine einzelne Solarzelle herausgeschnitten. Diese Probe (Kantenlänge 105 mm) wurde danach liegend in einer Petrolether-Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach 60 Minuten hatte sich ca. ein Viertel der Glasfragmente vom Kunststoff getrennt. Die Trennung erfolgte bevorzugt am Rand der Probe, so daß davon ausge-

gangen werden kann, daß der Quellprozeß, der durch den Lösungsmitteltransport durch die Risse in der Deckfläche der Probe ausgelöst wird, durch Lösungsmittel, das durch die Stirnflächen der Probe eindiffundiert, beschleunigt wird. Die Delamination ist nach ca. 4 Stunden abgeschlossen. Durch leichte mechanische Einwirkung auf die Glasfragmente kann die Trennung jedoch forciert werden.

Nach der Abtrennung der Glasfragmente und des Kunststoffes zeigte sich, daß der ungleichmäßige Quellvorgang zur Rißbildung in der Solarzelle geführt hatte. Somit war offensichtlich, daß Petrolether zwar in der Lage ist, die Klebebindung zwischen Glas und EVA zu unterbrechen, daß aber die Haftung zwischen Silicium und EVA länger erhalten bleibt. Daraus resultiert, daß die, durch den Quellprozeß erzeugte Ausdehnung des Polymers über die Verklebung auf das Silicium übertragen wird und dort Spannungen erzeugt, die es zerbrechen. Aus diesem Grund war es notwendig, den Klebekontakt zwischen Silicium und EVA näher zu untersuchen. Es mußte dabei ein Lösungsmittel gefunden werden, daß nur eine geringe Quellung des Polymers bei gleichzeitig schneller Unterbrechung des Klebekontaktes erzeugt. Zu diesem Zweck wurden Solarzellen-Stücke mit EVA laminiert und der Einfluß verschiedener Lösungsmittel darauf untersucht. Die Kriterien waren dabei die Struktur des Polymers nach Einwirkung des Lösungsmittels, die Haftfähigkeit des gequollenen Polymers auf dem Silicium (gut (+), teilweise abgelöst ( $\pm$ ), vollständig abgelöst (-)) und die Beschaffenheit des Siliciums nach Versuchsende.

Lösungsmittel	STRUKTUR DES EVA	Klebekontakt EVA - Silicium	Silicium
1,2-Dibromethan	pastös	+	-
Aceton	kaum gequollen, filmartig	+	-
Bromoform	pastös, klebrig	+	-
Chloroform	zerstört, gelartig	-	-
Diethylether	pastös	-	-
Dioxan	stark gequollen, filmartig	+	gebrochen
Ethylbromid	pastös, klebrig	+	-
Methanol	kaum gequollen, filmartig	+	-
Methylenchlorid	zerstört, gelartig	$\pm$	-
THF	stark gequollen, gelartig	$\pm$	-
Xylol	stark gequollen, gelartig	+	-

Wie aus dem Screening-Test ersichtlich ist, eignen sich zwei der Lösungsmittel besonders für die Trennung des Klebekontaktes zwischen EVA und Silicium: Chloroform und Diethylether. Da Chloroform auch den Klebekontakt zwischen EVA und Glas gut zu trennen vermochte, muß es zunächst favorisiert werden.

Ein nachfolgendes Experiment mit einer einzelnen Solarzelle bestätigte die Voruntersuchungen: Chloroform delaminierte die Probe innerhalb von drei Stunden vollständig. Eine Temperaturerhöhung würde noch eine weitere Beschleunigung des Prozesses herbeiführen. Da

Chloroform jedoch aus gesundheitlichen Gründen ungeeignet erscheint, wurde der Versuch auch mit Diethylether wiederholt. Hier betrug die Zeitspanne bis zur Delamination ca. vier Stunden und die Trennung von Glas und EVA mußte mechanisch unterstützt werden. Bei beiden Untersuchungen blieb die Solarzelle weitgehend unbeschädigt. Geringe Absplitterungen im Randbereich der Probe deuten auf mechanische Belastungen während des Schneidvorgangs hin.

### **Verfahren zum Recycling von Glas-Glas-Photovoltaikmodulen**

Eine technische Nutzung dieses Konzeptes müßte mehrere Einzelschritte umfassen:

Im ersten Arbeitsschritt würde das Sicherheitsglas des in einer Wanne liegenden Photovoltaikmoduls durch Schlag- oder Sägeeinwirkung gebrochen. Danach ist das Modul elastisch und darf nur noch vorsichtig bewegt werden, da Torsionsbewegungen die spröden Silicium-Strings beschädigen würden.

Im zweiten Arbeitsschritt würde die Wanne verschlossen, mit dem Lösungsmittel geflutet und erwärmt. Das Lösungsmittel sollte dabei umgepumpt werden. Dies hätte den Vorteil, daß Glassplitter und Polymerreste aus der Wanne herausgeschwemmt würden und, bei genügend hoher Pumpleistung, auch eine mechanische Einwirkung auf das anhaftende Glas stattfinden würde, die den Delaminationaprozeß beschleunigen würde. Aus den gleichen Gründen wäre ebenfalls die Verwendung einer peristaltischen Wanne denkbar. Die abgetrennten Polymerreste und das Glas würden über eine Schwimm-Sink-Trennung voneinander separiert und einer Nachrocknung zur Rückgewinnung von inkorporiertem oder anhaftendem Lösungsmittel unterzogen. Das abgetrennte Polymer ist wertlos; es könnte als Füll- oder Zuschlagstoff verwendet oder einer Nachverbrennung zugeführt werden. Das Krümelglas kann direkt in Glashütten weiterverarbeitet werden, da es sortenrein ist.

Im dritten Arbeitsschritt muß das Lösungsmittel aus der Wanne abgezogen werden und die Silicium-Strings von letzten Resten des anhaftenden Polymers gereinigt und entnommen werden. Dies muß aufgrund der Brüchigkeit des Materials manuell geschehen.

Ist aus Kosten- oder Absatzgründen eine Wiedergewinnung der intakten Silicium-Strings nicht möglich, so sollte das Verfahren dahingehend vereinfacht werden, daß ausschließlich ein rohstoffliches Recycling stattfindet. Das bedeutet, daß auch das Silicium nur als Rohstoff zurückgewonnen wird. Der Prozeß würde dann so modifiziert, daß im ersten Arbeitsschritt eine Mahlzerkleinerung der Module stattfinden, und die Schwimm-Sink-Trennung alle drei Komponenten trennen würde. Alle manuellen Arbeitsschritte entfielen dabei.

Der so gewonnene Silicium-Bruch muß, da er bereits hochrein ist, nur noch einmal aufgeschmolzen werden und könnte danach wieder in der Fertigung Verwendung finden.

#### **4.2.2 Untersuchungen an Glas-Folie-Modulen**

Glas-Folie-Module weisen im Gegensatz zu Glas-Glas-Modulen nur an der Vorderseite eine Glasabdeckung auf. Für die Rückseitenfolie werden allgemein Verbundfolien aus Polyester und Polyvinylfluorid (Tedlar) mit oder ohne Aluminiumzwischenfolie als Wasserdampf-Diffusionssperre eingesetzt. Das Frontglas der untersuchten Zellen der Firma Siemens zeigte nur eine geringe Splittertendenz bei mechanischer Einwirkung, so daß der im vorigen Kapitel beschriebene Verfahrensablauf modifiziert werden mußte: Eine selektive Inlösungnahme der Rückseitenfolie kam nicht in Betracht, da es sich um einen duroplastischen Kunststoff handelte, der in einem Screening-Test nur extrem geringe Quellfähigkeit zeigte. Andererseits zeigten die Untersuchungen, daß das Deckglas auf seiner Kontaktseite zum Kunststoff stark strukturiert ist. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Adhäsionskräfte des Ethylenvinylacetats dort stärker sind, als an der Kontaktfläche zu der Rückseitenfolie. Experimente bestätigten diese Vermutung; durch Zugeinwirkung auf die Kunststoffolie trennt sich der Materialverbund an der Kontaktfläche zwischen Ethylenvinylacetat und Rückseitenfolie.

#### **Verfahren zum Recycling von Glas-Folie-Photovoltaikmodulen**

Folgende Modifikationen in dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahren sind zu berücksichtigen: Das Modul muß auf der Glasseite liegend oder stehend mechanisch fixiert werden. Das Ende der Rückseitenfolie wird in einem Greifer befestigt und in einer langsamen Zugbewegungen vom Modul getrennt. Da das Glas dabei intakt bleibt, ist das Modul noch transportfähig und kann nun in die Lösungswanne verbracht werden. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben wird darin die Trennung von EVA und Glas durchgeführt. Das gereinigte und getrocknete Deckglas kann danach direkt in die Produktion zurückgeführt werden.

Selbstverständlich besteht aber auch hier die einfache und kostengünstigere Möglichkeit des rohstofflichen Recyclings.

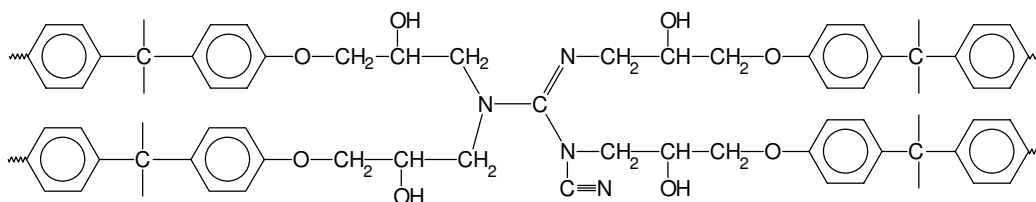
### 4.3 Basismaterial für gedruckte Schaltungen

#### 4.3.1 Technische Spezifikation

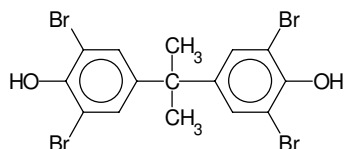
Der untersuchte Verbundwerkstoff basiert auf einer Epoxidharz-Glasfasergewebe-Matrix, welche als Basismaterial für gedruckte Schaltungen (Platinen) dient. Er wird unter der Handelsbezeichnung Duraver® von der Firma Isola großtechnisch vertrieben. Es wurden Platinen der Produktionsreihe Duraver-E mit einer Dicke von  $1,6 \pm 0,08$  mm untersucht. Der Glasfaserteil beträgt im Durchschnitt 55,8 Gewichtsprozent, die mittlere Dichte der Probe  $1,886 \text{ g/cm}^3$ . Der Anteil flüchtiger Substanzen beträgt bei  $70^\circ\text{C}$  0,22 %.

Die Herstellung erfolgt durch Heiß-Verpressen von acht sogenannter Prepregs, vorlaminierten, einzelner Glasfasermatten. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen und zum Erzielen einer gleichmäßigen Tafeldicke mit geringer Oberflächenwelligkeit wird dabei Vakuum angelegt. Das Verbundmaterial besitzt eine hohe Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, geringe Brennbarkeit, einen hohen elektrischen Oberflächen- und Durchgangswiderstand, geringe elektrolytische Korrosionswirkung und hohe Kriechstromfestigkeit. Außerdem ist die Oberfläche über das Haftvermögen von Kupferfolien, die Abreißkraft von Lötäugen, die Wasseraufnahme und die Scherfestigkeit definiert. Die Qualitätssicherung erfolgt auf Grund folgender Normen: Mechanische Eigenschaften nach DIN 40 802, elektrische Eigenschaften nach DIN IEC 249 und Brennbarkeit nach UL 94 (Underwriter's Laboratories, Standard for Safety 94).

Die Matrix besteht aus einem Polycarbonat. Bei der GFK-Fertigung werden ausschließlich Dihydroxy-Verbindungen vom Bisphenol-A-Typ verarbeitet. Bei der Heiß-Verpressung der Prepregs setzt ein Vernetzungsprozeß mit einlaminierten Härtern ein, der letztendlich zu einem dreidimensionalen Polymernetzwerk führt.



Zur Erfüllung der gesetzlichen Auflagen zur Schwerentflammbarkeit von kunststoffhaltigen Elektronik-Komponenten ist es notwendig, den Matrixwerkstoff mit sog. Flammschützern zu versetzen. Verwendung finden bei der Platinenfertigung hauptsächlich reaktive Flammschützer



wie Tetrabrom-Bisphenol-A, die während der Prepreg-Fertigung in die Matrix einpolymerisiert werden. Häufig wird auch Antimontrioxid als Synergist zugesetzt. BRODERSEN [3] fand bei quantitativen Untersuchungen an Platinen bis zu 10 Gew% halogenerter Flammschutzmittel.

Gerade diese Verbindungen erschweren ein sachgerechtes Recycling, da sie bei Verwertungsaktivitäten korrosive Umsetzungsprodukte wie HBr, toxikologisch relevante Verbindungen wie Dioxine und Furane oder weitere biologisch schwer abbaubare bromierte Zersetzungsprodukte mit hohem toxikologisch-ökologischem Gefährdungspotential bilden können.

Die Verstärkung der Matrix erfolgt durch Glasfasern. Die Verbindung von Polymer und Verstärkung resultiert aus einem adhäsiven Klebmechanismus: Einerseits findet spezifische und andererseits mechanische Adhäsion statt. Die wichtigste Theorie zur Erklärung der spezifischen Adhäsion ist die sog. Polarisierungstheorie: Zunächst muß zur Ausbildung von Adhäsionskräften von einer Annäherung der Moleküle auf weniger als 0,5 nm ausgegangen werden. Dabei bilden sich induzierte Dipolverbindungen zwischen Polymer und Verstärkungsfasern aus. Bei der mechanischen Adhäsion verfestigt sich nach dem Auftrag die flüssige Polymerschicht in Vertiefungen poröser Oberflächen, insbesondere an Hinterschneidungen oder gebogenen Kapillaren. – Dadurch wird das Polymer unter Belastung nach dem Aushärten an einem Herausgleiten gehindert.

Die als Verstärkung verwendeten Glasfasern werden im Düsenziehverfahren hergestellt. Sie besitzen eine Eigenspannung, die durch behinderte Schrumpfungsprozesse und lokal verhinderte thermische Kontraktionen unvermeidbar ist. Aus diesem Grund sind sie empfindlich gegen mechanische und chemische Beanspruchungen. Sehr große Veränderungen erfahren die Glasfasern durch chemische Beanspruchungen. Ein Angriff von Wasser, Säuren und Laugen ist selbst dann nicht ausgeschlossen, wenn sie in den Matrixwerkstoff eingebettet sind. Elektrolyte können sich durch Nutzung der Kapillarkräfte der Glasfasern sehr schnell im Werkstoff ausbreiten. Dabei kann eine zusätzliche mechanische Beanspruchung das Eindringen beschleunigen. Selbst eine Wasserhaut die sich beim ersten Abkühlen der Glasfasern in der Atmosphäre bildet, führt zum Austausch von Alkali-Ionen gegen Protonen, so daß im Glasnetzwerk frei wandernde Alkali-Kationen entstehen, die das Glas hydrolytisch angreifen können.

Zwei Zerstörungsmechanismen sind bekannt: Im ersten Fall liegt Wasser als Überschußkomponente – bezüglich der Reaktionsprodukte – vor. Dabei wird das Glas in der äußeren Schicht ausgelaugt, wodurch die mechanischen Spannungen im Inneren zunehmen. Die Auslaugung tiefer liegender Glasschichten kann nur durch das stehengebliebene Kieselsäurerüst hindurch erfolgen. Somit wird die Geschwindigkeit der Auslaugung diffusionskontrolliert. Im zweiten Fall liegt Wasser im Unterschuß vor. Es kommt zu alkalischen Folgereaktionen, wodurch die Glasfasern sehr viel schneller zerstört werden, als durch den Angriff reinen Wassers. Die Stärke des alkalischen Angriffs ist darauf zurückzuführen, daß die Hydroxyl-Ionen die Sauerstoff-Brückenbindungen zwischen den Silizium-Atomen zu spalten vermögen. Der chemische Angriff auf endständige Gruppen bleibt aus, so daß die innere Netzwerkstruktur aufgebrochen wird. Hieraus läßt sich schließen, daß in der Platine schon während der Fertigung Matrixdefekte entstanden sind, die das Aufbrechen der Werkstoffverbundes beschleunigen können.

Infolge dieser chemischen Prozesse verlieren die Glasfasern ihre mechanische Festigkeit, so daß sie ihre Funktion als Verstärkungsfasern nicht mehr erfüllen können.

An den Grenzflächen zwischen Matrix und Faser kommt es verstärkt zu mechanischen Instabilitäten. Durch Fehlstellen in der Vernetzung, Spannungen im Glasgerüst und im Polymer können Wege für aggressive Substanzen geschaffen werden. Erreicht eine aggressive Substanz die Zwischenphasenregion, ist seine Ausbreitungsgeschwindigkeit längs der Fasern ungleich größer, als die durch langsame Eindiffusion in das Epoxidharz.

### 4.3.2 Strategie zur stofflichen Trennung von Leiterplattenbasismaterial

Für ein sinnvolles, stoffliches Recycling des Leiterplattenbasismaterials ist es zunächst wichtig die Einzelkomponenten des Verbundwerkstoffs voneinander zu trennen. Da es sich bei dem Polymer um einen dreidimensional vernetzten Duroplasten handelt, besteht keine Möglichkeit einer Inlösungnahme oder eines Aufschmelzens. Folglich muß das primäre Ziel in der Unterbrechung oder Zerstörung der Adhäsionsverbindungen zwischen Polymer und Glasfaserverstärkung liegen. Um dies zu erreichen sollten zunächst die einzelnen Polymerketten gegeneinander mobilisiert werden, da eine erhöhte Beweglichkeit der Ketten möglicherweise bereits zu einer Zerstörung der Matrix führt. Diese Mobilisierung kann grundsätzlich auf zwei Arten realisiert werden: Erstens durch Solvatisierung der Ketten zwischen den Netzknoten oder zweitens durch eine chemische Veränderung des Polymers, die zu einem Abbau des dreidimensionalen Netzwerks führt. Bei der Solvatisierung werden durch Einsatz geeigneter Substanzen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten unterbrochen. Desweiteren wird auf das Polymer durch die Einbringung kleiner Moleküle zur Solvation ein mechanischer Druck aus dem Innern der Probe ausgeübt, dem das Polymer durch Quellen ausweicht. Dieser Quellvorgang wird durch eine Umorientierung der Polymerketten gegeneinander begleitet. Diese sog. Polymer-Relaxation ist ein vergleichsweise langsamer Vorgang. Verläuft der Quellvorgang demgegenüber sehr schnell, kann das Polymer den entstehenden Druck nicht kompensieren und es kommt zu Rissen im Polymer.

### 4.3.3 Lösungsmittel-Screening

Um die Interaktion des GFK mit Lösungsmitteln zu untersuchen, wurde zunächst ein Screeningtest durchgeführt. Wie aus den Untersuchungen über Compact-Disks bekannt war, wird thermoplastisches Polycarbonat durch Substanzen mit mittlerer Polarisierbarkeit und mittleren Wasserstoffbrückenbindungskräften angegriffen. Geht man von der chemischen Struktur des Polymers aus, so erkennt man, daß starke Wechselwirkungen sowohl mit polaren als auch mit aromatischen Lösungsmitteln möglich sein sollten.

Die Proben bestanden aus ungefähr  $1\text{cm}^2$  großen Stücken, die mittels einer Schlagschere aus einer unbedruckten Platine herausgeschnitten wurden. Die Kanten der Proben wurden an einer Naßschleifmaschine poliert, um die aufgerauhten Schnittkanten zu glätten. Die Massezunahme durch die Lösungsmittelinwirkung wurde in regelmäßigen Abständen gravimetrisch bestimmt und daraus der Quellgrad der Probe berechnet. Die Messungen wurde fortgesetzt, bis über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Masseveränderung um mehr als ein halbes Prozent festzustellen war. Dieser Wert wurde als Gleichgewichtsquellwert definiert. Es wurden Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse befinden sich im Anhang. Wie aus der nachfolgender Grafik ersichtlich wird, zeigt das untersuchte Material zunächst ein uneinheitliches Verhalten, das einer genaueren Untersuchung und Gliederung bedarf.

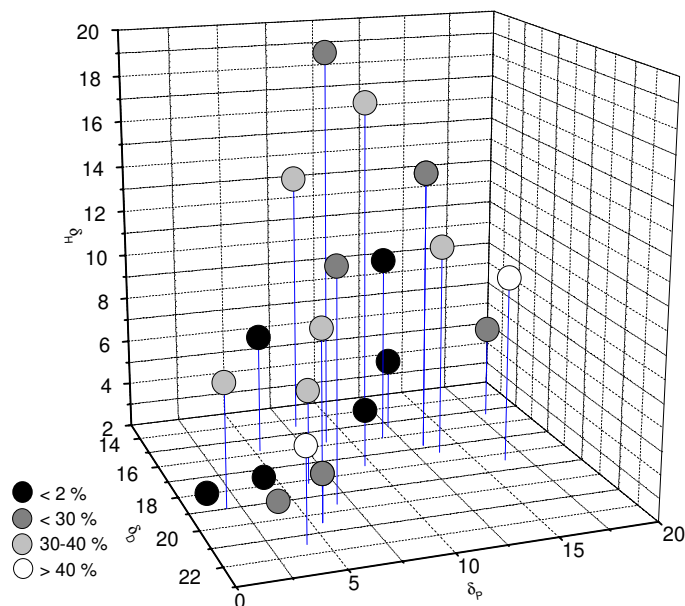


Abb. 4-6: Lösungsmittel-Screening von Leiterplatten-Basismaterial bei 65°C, Auftragung der Gleichgewichtsquellwerte

Die Geschwindigkeit mit der unterschiedlichen Flüssigkeiten in die Probe eindringen ist bei Raumtemperatur ist sehr gering. Mit Ausnahme einiger Substanzen, wie z.B. Methylenchlorid und Ameisensäure, dauerte die Einstellung des Gleichgewichtszustandes für den Quellprozeß bei den meisten Lösungsmitteln länger als 100 h. Selbst bei 50°C erreicht z.B. eine quellende Probe in Brombenzol auch nach 400h noch kein konstantes Gewicht.

Der screening-test wurde danach mit denselben Lösungsmitteln bei 100°C wiederholt. Bei einigen bromierten Lösungsmitteln konnte im Laufe des Experimentes eine Verfärbung der Lösung durch freigesetztes, elementares Brom beobachtet werden. Die Proben wurden dabei in allen diesen Fällen angegriffen, was zu einer erhöhten Flexibilität und Torsionselastizität sowie einer verringerten Oberflächenhärte des Materials führte. Die Verwendung von Bromoform führte sogar zu einer Delamination der Probe, d.h. der Materialverbund aus Glasfasermatten und Epoxidharz wurde zerstört; die einzelnen Glasfasermatten, die sog. Prepregs, trennten sich voneinander. Viele dieser Lösungsmittel zeigen zudem im Vergleich sehr hohe Gleichgewichtsquellwerte. Die meisten der anderen Substanzen weisen bei Lösungstemperaturen um 100°C ähnlich große Quellwerte zwischen 25 und 40% auf.



Wie Grafik 4-7 zeigt besteht ein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsquellwert und der Fähigkeit des Lösungsmittels Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Der Gleichgewichtsquellwert wurde in dieser Grafik durch die aufgenommene Lösungsmittelmenge pro Gramm Leiterplattenbasismaterial ausgedrückt. Die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden wird durch den Hansen-Parameter  $\delta_H$  repräsentiert. Es zeigt sich, daß die Lösungsmittelaufnahme durch das Polymer bei Veränderung des Wasserstoffbrückenbindungs-Index bei einem Wert von  $\delta_H = 11.5$  ein Minimum durchläuft. Bei kleineren oder größeren Werten für  $\delta_D$  nimmt sie jedoch kontinuierlich linear zu.

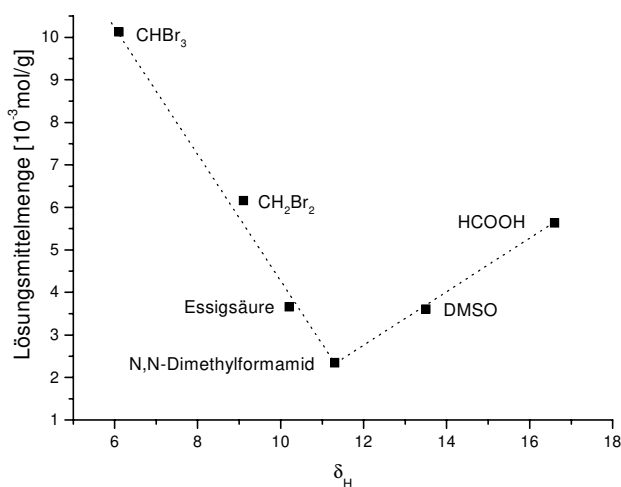


Abb. 4-7: Abhängigkeit der aufgenommenen Lösungsmittelmenge einer Probe Leiterplattenbasismaterial im Quellgleichgewicht vom Wasserstoffbrückenbindungs-Index  $\delta_H$ , 65°C

wechselwirken mit den polaren Segmenten des Polymers wie z.B. den Hydroxylgruppen. Unpolare Substanzen wechselwirken hingegen mit den unpolaren aliphatischen und aromatischen Komponenten des Polymers. Ist eine Substanz jedoch kaum zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigt und ebenfalls nicht mehr im engeren Sinne unpolar, so finden kaum Wechselwirkungen mit dem Polymer statt und die Substanz wird nur in geringem Maße durch das Polymer aufgenommen. Substanzen mit extremer Polarität werden allerdings gar nicht im Polymer gelöst: Weder in n-Hexan ( $\delta_H = 0$ ) noch in Wasser ( $\delta_H = 42,8$ ) ist ein Quellvorgang von Leiterplattenbasismaterial zu beobachten.

Demgegenüber scheint die Größe eines Lösungsmittelmoleküls verantwortlich dafür zu sein, ab welcher Temperatur der Bereich von 25–40% Volumenzunahme erreicht wird: Ameisensäure ist mit einem Molvolumen von  $37,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und dem daraus errechenbaren Molekülradius von  $2,47 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  ein relativ kleines Molekül; im Experiment wird bei Raumtemperatur ein Gleichgewichtsquellwert von 36,43% nach ca. zehn Stunden erreicht. Chlorbenzol, mit einem Molvolumen von  $102,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und einem Molekülradius von  $3,43 \cdot 10^{-8} \text{ m}$  hingegen erreicht nach 500 Stunden bei Raumtemperatur einen Gleichgewichtsquellwert von 0,36 %. Wird die Lösungstemperatur jedoch auf 100°C erhöht, so erreicht Ameisensäure nach ca. drei Stunden einen Wert von 34,34% ; Chlorbenzol weist nach 200 Stunden einen Gleichgewichtsquellwert von 27,05% auf. Es ist also möglich, bei höheren Temperaturen, bedingt durch die zunehmende Beweglichkeit der Polymerketten aufgrund der erhöhten Brown'schen Molekularbewegung, auch größere Moleküle in die Probe eindiffundieren zu lassen.

Läßt man das eingedrungene Lösungsmittel wieder verdampfen, so wird das ursprüngliche Probengewicht nahezu wieder erreicht. Allerdings verändert sich die Morphologie der Platine, wie in nachfolgendem Kapitel lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen werden. Extrahiert man das

weitere Lösungsmittelmenge pro Gramm Leiterplattenbasismaterial ausgedrückt. Die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden wird durch den Hansen-Parameter  $\delta_H$  repräsentiert. Es zeigt sich, daß die Lösungsmittelaufnahme durch das Polymer bei Veränderung des Wasserstoffbrückenbindungs-Index bei einem Wert von  $\delta_H = 11.5$  ein Minimum durchläuft. Bei kleineren oder größeren Werten für  $\delta_D$  nimmt sie jedoch kontinuierlich linear zu. Dieses Verhalten liegt in der molekularen Struktur des Polymers begründet: Polare Substanzen mit ausgeprägter Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden

Leiterplattenbasismaterial mit Substanzen die einen Quellvorgang auslösen, so beträgt der Gewichtsverlust der Probe, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, ca. 0.4 Gewichtsprozent an niedermolekularen Substanzen.

Um eine Fehlerabschätzung der aus den Quellexperimenten gewonnenen Ergebnisse zu erhalten, wurden mit Ameisensäure Wiederholungsmessungen durchgeführt. Zunächst wurde die Reproduzierbarkeit der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial bei Gleichgewichtseinstellung überprüft: Es zeigte sich bei 8 Wiederholungsmessungen, daß der Grenzwert bei einer Temperatur des Lösungsmittels von 100°C vom errechneten Mittelwert von 34,34% maximal um  $\pm 0,31\%$  abwich.

Eine weitere Möglichkeit um die Ergebnisse von Experimenten der Lösungsmittelaufnahme durch Leiterplattenbasismaterial von verschiedenen Substanzen miteinander zu vergleichen und eine Fehlerabschätzung dieser Ergebnisse zu treffen, besteht in der Ermittlung der mittleren zeitlichen Volumenzunahme einer Probe über ein bestimmtes Zeitintervall. Auf diese Weise wird der Einfluß von Meßfehlern bei Einzelmessungen reduziert. Die so erhaltenen Meßwerte werden durch Division durch das jeweilige Zeitintervall normiert. Es gilt:

$$J = \frac{1}{t} \int_0^t V(t) dt = \bar{V} \quad (4-2)$$

Exemplarisch seien hier die Werte für das Quellexperiment von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure bei 65°C über ein Zeitintervall von 15 Minuten genannt: Die maximale Abweichung vom Mittelwert betrug bei 5 Einzelmessungen 0.141 % Volumenzunahme; dies entspricht einem Fehler von 1.8 %. Die durchschnittliche Abweichung vom Mittelwert und damit die Streuung der Meßwerte betrug 0.93 %.

Beide Wiederholungsexperimente zeigten, daß die Beschreibung des Quellprozesses über die gravimetrische Ermittlung der Lösungsmittelaufnahme zu reproduzierbaren Ergebnissen mit geringer Streuung führen, so daß die Verfahrenssicherheit als hoch einzuschätzen ist.

#### 4.3.4 Lichtmikroskopische Untersuchung

Untersucht man Leiterplattenbasismaterial unter einem Lichtmikroskop, so macht man folgende Feststellung: Bereits im Anschliff des unbehandelten Platinenstücks sind Hohlräume in einem Größenordnungsbereich von 500 bis 5000 nm deutlich erkennbar. Diese Poren entstanden vermutlich während der Prepreg-Fabrikation durch Restfeuchte an den Glasfasermatten und beim Verpressen der Matten durch eingeschlossene Luftblasen. Sie sind voneinander isoliert, stellen jedoch potentielle Transportwege für eindringende Lösungsmittel dar. Wie die zweite Aufnahme zeigt, werden diese vorhandenen Poren durch eindringendes Lösungsmittel erweitert. Besonders im Bereich der senkrecht zu der Schnittkante laufenden Glasfaserstränge bilden sich zudem neue Risse.

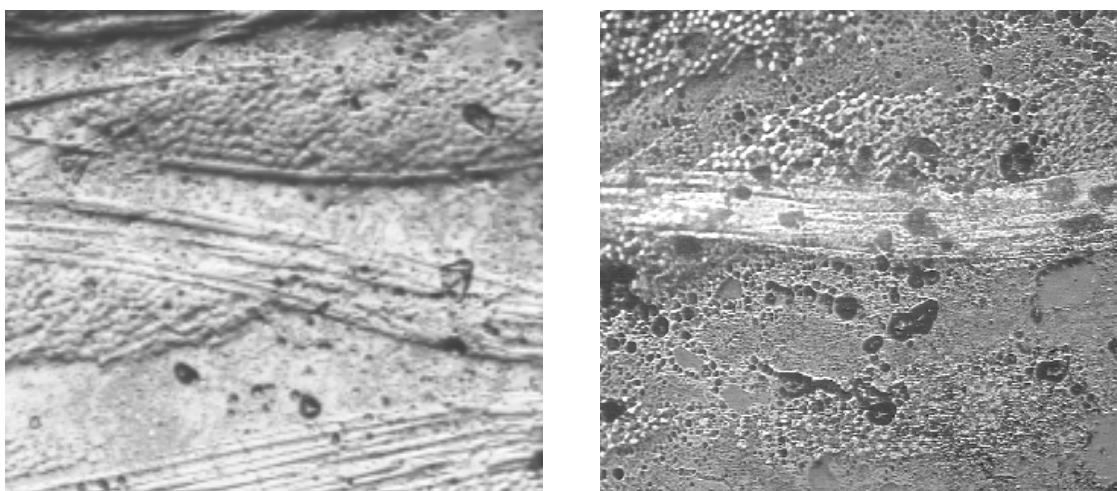
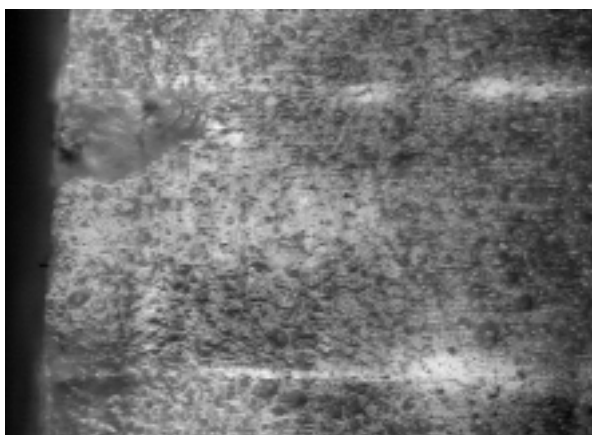


Abb. 4-8: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Seitenkante von Leiterplattenbasismaterial

Links: Auslieferungszustand

Rechts: Nach Einwirkung von Ameisensäure; Die horizontalen Linien sind seitlich angeschliffene, die ellipsenförmigen Cluster senkrecht durchschnittenen Glasfaserbündel, 200fache Vergrößerung



Durch Aufnahmen in polarisiertem Licht lassen sich sog. spannungsoptische Messungen durchführen. Strukturelle Belastungen zeigen sich auf diesen Aufnahmen als helle Bereiche. Nebenstehende Aufnahme zeigt in Ameisensäure gequollenes Leiterplattenbasismaterial. Deutlich erkennbar sind strukturelle Belastungen der Matrix im Bereich der Grenzflächen entlang der Glasfaserstränge.

Abb. 4-9: Aufnahme im polarisierten Licht

An den Stirnflächen der Probe wurden Risse und Poren im Größenordnungsbereich bis 300000 nm gefunden. Dies läßt folgende Erklärung zu: Sobald Ameisensäure auf die Platine einwirkt, wird sie im Polymer gelöst. Durch die Solvataion einzelner, polarer Kettensegmente werden die Polymerketten gegeneinander mobilisiert. Es beginnt ein Quellprozeß, der zur Ausdehnung der Polymermatrix führt. Da das Polymer jedoch adhäsiv mit dem Glasfasergewebe verbunden ist und dieses sich nicht mit ausdehnt, kommt es zu mechanischen Spannungen, die zum vereinzelten Aufbrechen der Kunststoffmatrix oder zum Abreißen des Kunststoffes vom Glasfasergewebe führen. In beiden Fällen kann die Ameisensäure weiter in die Matrix eindringen und den Prozeß dort fortsetzen.

#### 4.3.5 Lösungsmitteltransport in der Probe

Während die Stirnflächen der Probe bei Lösungsmittelinwirkung deutliche Beschädigungen aufwiesen, waren die Deckflächen nur wenig beeinträchtigt. Es zeigten sich Auswaschungen, jedoch war keine Ribbildung zu beobachten. Dies führte zu der Frage, wie groß das Verhältnis der Ströme von horizontal und vertikal eindringendem Lösungsmittel in der Probe zueinander ist. Zu diesem Zweck wurden Proben aus Platinen verwendet, die bereits mit einer Kupferkaschierung versehen waren. Aus dieser auflaminierten Kupferfolie werden in der Produktion die Leiterbahnen der späteren Schaltung herausgeätzt. In diesem Versuch dienten sie lediglich als Lösungsmittelsperre. Es wurden Untersuchungen an ein- und beidseitig kaschiertem, sowie unkaschiertem Material durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Abmessungen beträgt das Verhältnis von Kantenfläche zu Deckfläche der Probe bei diesem Experiment ungefähr 1 : 4.2. Wenn der Lösungsmitteltransport in der Probe sowohl in horizontaler wie auch vertikaler Richtung gleich effektiv wäre, sollte eine Versiegelung der Deckflächen der Probe zu einer drastischen Verringerung der Lösungsmittelaufnahme führen.

Wie folgender Grafik zu entnehmen ist, liegen die Meßwerte für die Volumenzunahme bei ein-

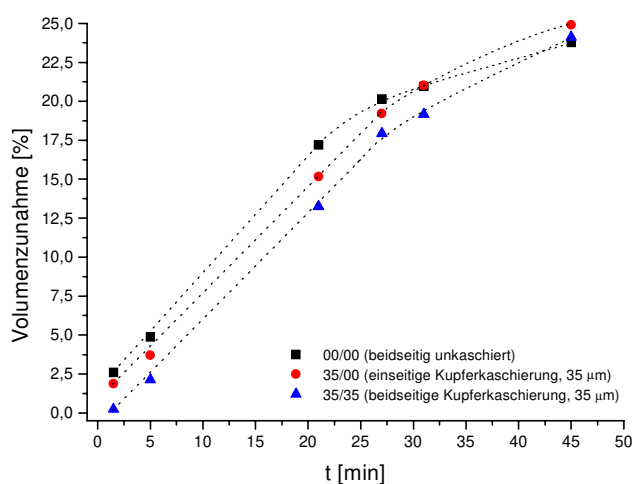


Abb. 4-10: Volumenzunahme von ein- und beidseitig kupferkaschiertem, sowie unkaschiertem Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 100°C

seitig und beidseitig kaschierten Probe jedoch nur geringfügig unter denen für das unkaschierte Material.

Die Meßwerte ab einer Versuchszeit von ca. 30 Minuten sind durch die beginnende Ablösung der versiegelnden Kupferkaschierung nicht verwertbar, da ab diesem Zeitpunkt ein eingeschränkter Lösungsmittelzutritt zu den Deckflächen wieder ermöglicht wird.

Am stärksten differieren die Werte der Volumenzunahme bei einer Versuchszeit von 21 min: unkaschiertes Material weist dort bereits einen Lösungsmittelgehalt von 17.21% auf, während das beidseitig kaschierte Material erst bei einem Wert von 13.25% angelangt ist. Unter der

Annahme, daß der Lösungsmittelstrom durch die Deckfläche der Probe im beidseitig kaschierten Material gleich Null ist, errechnet sich daraus für die unkaschierte Probe ein Anteil von

~23% für den Lösungsmittelstrom durch die Deckfläche des Materials. Das wiederum bedeutet, unter Berücksichtigung der geometrischen Abmessungen der Proben, daß 77% des eindiffundierenden Lösungsmittels durch nur 23,6% der Gesamtoberfläche eindringen.

Besonders auffällig ist die prozentual große Diskrepanz der Meßwerte für kaschiertes und unkaschiertes Material im Bereich der ersten Minuten der Messung. Während die unkaschierte Probe bereits nach einer Minute einen Lösungsmittelgehalt von 2.61% aufweist, sind in die beidseitig kaschierte, und damit versiegelte, Probe erst 0.23% eingedrungen. Dies ist ein sicheres Indiz dafür, daß der Quellprozeß der Probe durch einen Resorptionsschritt des Lösungsmittels im Polymer eingeleitet wird, während das Glasfasergewebe zunächst keinen Einfluß ausübt. Dies geschieht über die gesamte, freie Oberfläche der Probe und somit hauptsächlich über die Flächen. Sobald allerdings Riß- und Porenbildung im Bereich der Glasfasern einsetzt, verlagert sich die Bedeutung für den Transportprozeß, wie oben beschrieben, von den Flächen zu den Kanten.

#### 4.3.6 Mechanismus der Lösungsmittelaufnahme

Die folgende Abbildung zeigt die Meßwerte der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasiertes Material in Ameisensäure bei 65°C. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für die Experimente mit anderen untersuchten Lösungsmitteln, die verhältnismäßig schnell in die Probe einzudringen vermögen.

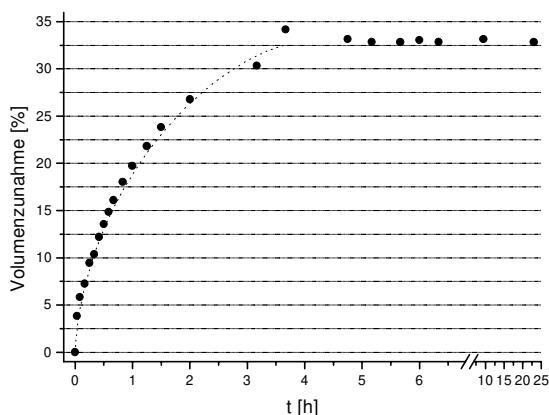


Abb. 4-11: Volumenzunahme von Leiterplattenbasiertes Material in Ameisensäure bei 65°C

Zunächst soll nun ein Modell entwickelt werden, welches die beobachtete Volumenzunahme der Probe erklärt und eine schlüssige Kinetik des Prozesses liefert.

Die Aufnahme von Flüssigkeit durch das Polymer gliedert sich grundsätzlich in mehrere Abschnitte: Wird die Probe in eine Flüssigkeit eingetaucht, so werden zunächst Flüssigkeitsmoleküle auf der Oberfläche adsorbiert. Diese solvatisieren die äußere Polymerschicht. Dadurch werden einzelne Segmente der Polymerketten gegeneinander mobilisiert, so daß die Flüssigkeitsmoleküle durch Platzwechsel auch in die Probe eindringen können. Es findet also eine Lösung der flüssigen Phase im Feststoff statt. Dies führt zu der beobachteten Volumenzunahme durch Quellung. Im zweiten Schritt beginnen nun die Flüssigkeitsmoleküle weiter in das Innere der Probe vorzudringen. Geschwindigkeitsbestimmend kann dabei sowohl die Diffusion der Flüssigkeitsmoleküle in der polymeren Matrix als auch die Solvation der Polymersegmente durch die Flüssigkeitsmoleküle sein.

Die Aufnahme von Flüssigkeit durch das Polymer gliedert sich grundsätzlich in mehrere Abschnitte: Wird die Probe in eine Flüssigkeit eingetaucht, so werden zunächst Flüssigkeitsmoleküle auf der Oberfläche adsorbiert. Diese solvatisieren die äußere Polymerschicht. Dadurch werden einzelne Segmente der Polymerketten gegeneinander mobilisiert, so daß die Flüssigkeitsmoleküle durch Platzwechsel auch in die Probe eindringen können. Es findet also eine Lösung der flüssigen Phase im Feststoff statt. Dies führt zu der beobachteten Volumenzunahme durch Quellung. Im zweiten Schritt beginnen nun die Flüssigkeitsmoleküle weiter in das Innere der Probe vorzudringen. Geschwindigkeitsbestimmend kann dabei sowohl die Diffusion der Flüssigkeitsmoleküle in der polymeren Matrix als auch die Solvation der Polymersegmente durch die Flüssigkeitsmoleküle sein.

Zunächst wurde als Arbeitshypothese von der Annahme ausgegangen, die Diffusion der Flüssigkeitsmoleküle sei geschwindigkeitsbestimmend. Unter der Annahme, die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei der Volumenzunahme sei die Diffusionszeit und die Diffusionsstrecke die halbe Kantenlänge des Probestücks, kann man nach der einfachen Beziehung

$$t_D = \frac{l^2}{2D}$$

mit  $t_D$  = Diffusionszeit  
 $l$  = Diffusionsstrecke  
 $D$  = Diffusionskoeffizient

(4-3)

den Diffusionskoeffizienten für diesen Prozeß abschätzen. Die Gesetzmäßigkeit der Volumenzunahme der Probe läßt sich danach anhand folgender, in Kapitel 1.5.4 hergeleiteten Beziehung, überprüfen:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{D_c t}{\pi}} \quad \text{mit}$$

$A/V$  = Verhältnis aus äußerer Oberfläche und Volumen der Probe

(4-4)

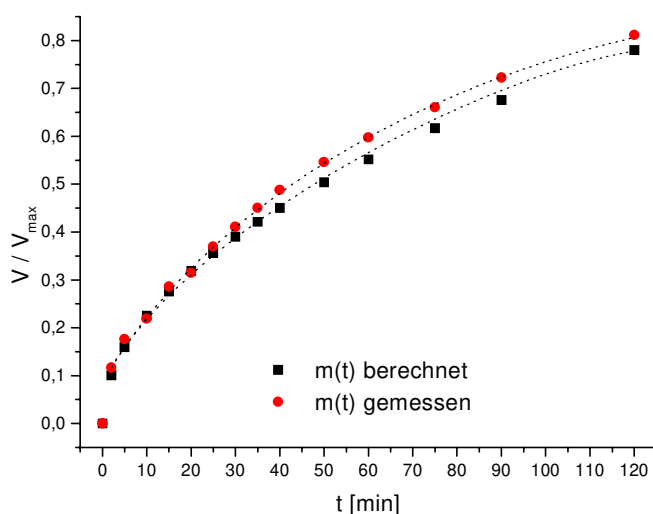


Abb. 4-12: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 65°C

Nebenstehende Grafik zeigt sowohl die gemessene als auch berechnete Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure bei 65°C. Man erkennt deutlich den nahezu übereinstimmenden Verlauf der beiden Meßwertreihen innerhalb der ersten 30 Minuten des Versuchs. Das bedeutet, daß die in der Theorie gemachten Annahmen einer scharf definierten Grenze zwischen gequollenem Gel und lösungsmittelfreiem Polymer sowie eines nahezu konstanten Gradienten der Lösungsmittelkonzentration im Polymer bei diesem Prozeß als zutreffend gelten sollten.

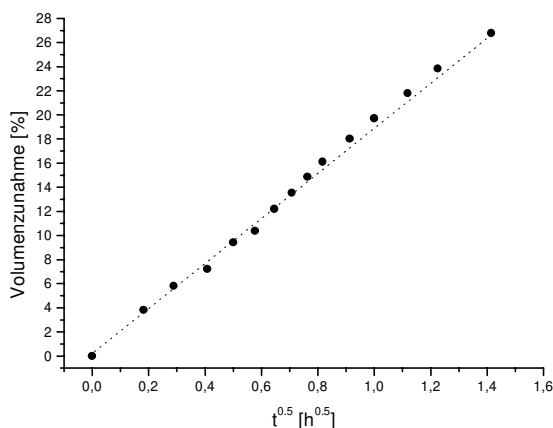


Abb. 4-13: Auftragung der Meßwerte aus Abb. 4-11 gegen  $t^{1/2}$

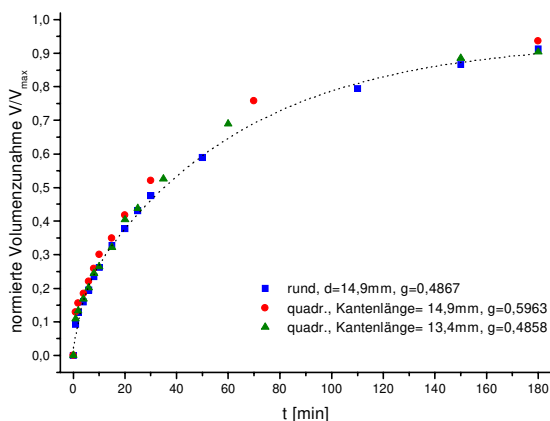


Abb. 4-14: Volumenzunahme von Proben Leiterplattenbasiertes Material unterschiedlicher Geometrie in Ameisensäure, 100°C

werten ersichtlich, ist der Einfluß der Geometrie auf das Quellverhalten, im Gegensatz zum Gewicht der Probe, vernachlässigbar gering.

### Abhängigkeit der Lösungsmittelaufnahme von der Probengröße

Für die Entwicklung und Ausarbeitung eines Delaminationsprozesses ist es ebenfalls von entscheidender Wichtigkeit, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Volumenzunahme von der Probengröße zu kennen.

Zu diesem Zweck wurde Leiterplattenbasiertes Material in Ameisensäure bei 100°C gequollen und jeweils die mittlere zeitliche Volumenzunahme der Probe über ein Zeitintervall von 10 Minuten sowie der Gleichgewichtsquellwert bei  $t \rightarrow \infty$  bestimmt. Die Proben wiesen alle dieselbe Tafeldicke auf und variierten somit nur in der Fläche. In der ersten der folgenden Grafiken wird die Abhängigkeit der mittleren zeitlichen Volumenzunahme vom Probengewicht dargestellt. Die zweite Grafik zeigt die der Abhängigkeit der absolut aufgenommenen Lösungsmittelmenge vom Probengewicht.

Wie Grafik 4-13 zeigt, ist die gemessene Volumenzunahme der Probe fast bis zum Erreichen des Gleichgewichtsquellwertes linear von  $t^{1/2}$  abhängig. Dies ist auffällig, da die Herleitung in Kapitel 1.5.4 zeigt, daß diese Abhängigkeit nur unter den dort getroffenen Vereinfachungen für kleine Werte von  $t$  gilt.

Das Ergebnis sollte folglich als erster Hinweis darauf gewertet werden, daß der Prozeß nicht dem Fick'schen Gesetz gehorcht.

Unter der Annahme von Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sollte, basierend auf Gleichung 4-4, die den Geometrie-Parameter  $A/V$  enthält, eine Abhängigkeit der Volumenzunahme von der Geometrie der Probe zu beobachten sein. Um dies zu überprüfen wurden Proben unterschiedlicher Geometrie in Ameisensäure gequollen und die Volumenzunahme miteinander verglichen: Es wurden eine runde Probe, eine quadratische mit demselben Gewicht, wie die runde Probe, sowie eine quadratische mit einer Kantenlänge identisch zum Durchmesser der runden Probe untersucht. Anhand dieser Messungen sollte es möglich sein zu entscheiden, ob die Geschwindigkeit des Quellprozesses in Proben unterschiedlicher Geometrie von deren Abmessungen oder deren Gewicht bestimmt ist. Wie aus den Meß-

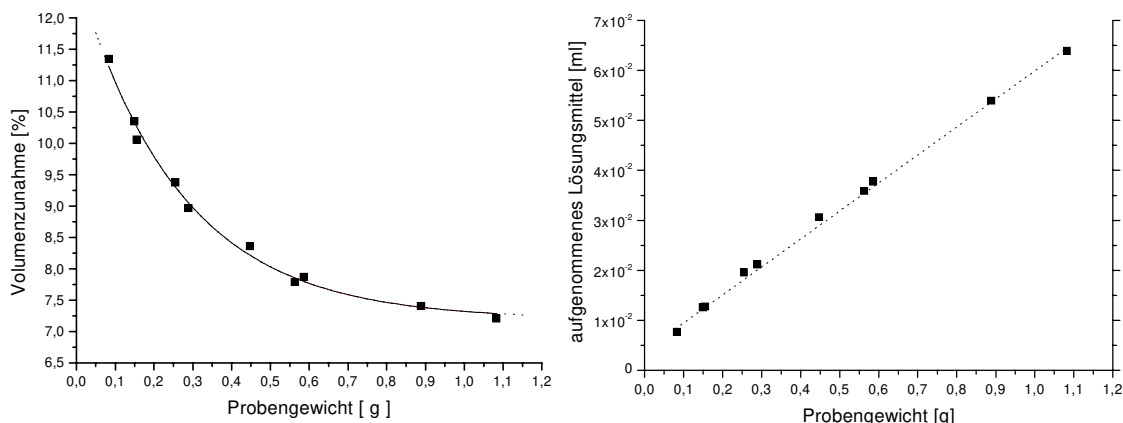


Abb. 4-15: Einfluß des Probengewichts auf die Volumenzunahme von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 100°C

Bei allen untersuchten Proben lag der Gleichgewichtsquellwert bei  $35 \pm 3\%$  Volumenzunahme. Wie die in der linken Grafik dargestellte Abhängigkeit der Volumenzunahme vom Probengewicht zeigt, ist die funktionelle Abhängigkeit exponentiell. Die Randbedingungen dieser Funktion sind eine Volumenzunahme von ungefähr 35% bei  $g \rightarrow 0$  und von 0% bei  $g \rightarrow \infty$ . Wie die zweite Grafik verdeutlicht, ist die aufgenommene, absolute Lösungsmittelmenge bei gleicher Tafeldicke der Proben linear vom ihrem Gewicht abhängig.

Diese Ergebnisse lassen nur den Schluß zu, daß die Diffusion der Flüssigkeit keinesfalls am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Volumenzunahme beteiligt sein kann. Daher muß davon ausgegangen werden, daß die Solvatation der Kettensegmente langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend verläuft.



### 4.3.7 Kinetik der Lösungsmittelaufnahme reiner Substanzen

Zunächst wurde für die Lösungsmittelaufnahme ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung postuliert und anhand der Meßwerte für die Volumenzunahme des Leiterplattenbasismaterials überprüft. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet, wenn man die Geschwindigkeit anhand der Volumenzunahme  $\Delta V$  der Probe verfolgt:

$$\frac{1}{\Delta V_{\max}} \cdot \frac{d\Delta V}{dt} = k \left( 1 - \frac{\Delta V}{\Delta V_{\max}} \right) \quad (4-5)$$

Dabei soll gelten, daß die Triebkraft des Prozesses und damit die Änderung der Volumenzunahme  $d\Delta V$  aus der Differenz zwischen momentanem Volumen der Probe und dem Volumen bei Quellgleichgewicht herrührt. Schreibt man diese Differentialgleichung in der Form

$$\frac{1}{(1 - \Delta V / \Delta V_{\max})} \frac{d\Delta V}{\Delta V_{\max}} = -k dt \quad (4-6)$$

so kann man sie direkt integrieren. Es gilt also

$$\int \frac{d\Delta V}{(1 - \Delta V / \Delta V_{\max})} = - \int_0^t k dt \quad \text{oder} \quad \ln(1 - \Delta V) - \ln \Delta V_{\max} = -k t$$

und man erhält als Lösung:

$$\ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{\Delta V_{\max}} \right) = -k t \quad (4-7)$$

Trägt man  $-\ln(1 - \Delta V / \Delta V_{\max})$  gegen  $t$  auf, so resultiert daraus eine Gerade, aus der sich  $k$  ermitteln läßt.

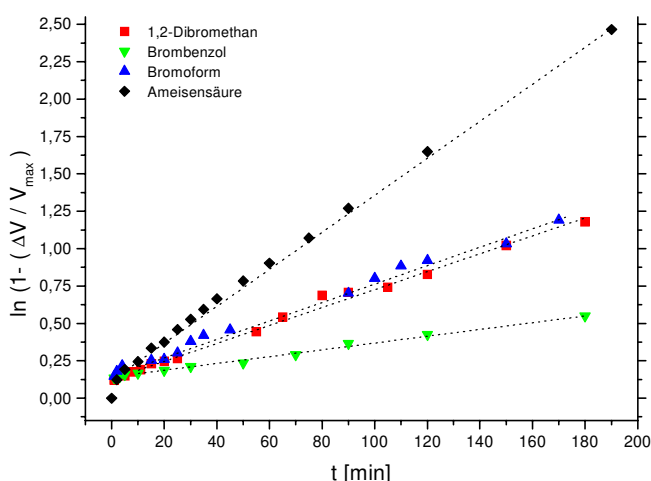


Abb. 4-16: Kinetik des Quellprozesses von Leiterplattenbasismaterial in verschiedenen Substanzen nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, 100 °C

Man erkennt in der nebenstehenden Grafik, daß die Quellvorgänge der untersuchten Substanzen tatsächlich einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung unterliegen. Die Meßwertverläufe aller untersuchten Lösungsmittel zeigen darüber hinaus eine Krümmung über ein Zeitintervall vom Versuchsbeginn bis zu einer Quellzeit von ungefähr fünf Minuten. In diesem Zeitabschnitt wird das Lösungsmittel auf der Probenoberfläche adsorbiert und die Probe angequollen. Danach ist für die Meßwerte der meisten der untersuchten Substanzen in der gewählten Auftragung eine

ausgeprägte lineare Abhängigkeit zu beobachten. Aus Grafik 4-16 lassen sich für die Volumenzunahme der Probe folgende Geschwindigkeitskonstanten  $k$  berechnen:

Substanz	$k$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
Bromoform	$6.01 \cdot 10^{-3}$
1,2-Dibromethan	$5.96 \cdot 10^{-3}$
Brombenzol	$2.32 \cdot 10^{-3}$
Ameisensäure	$12.33 \cdot 10^{-3}$

Wie bereits angedeutet, nimmt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei ähnlich strukturierten Molekülen mit der Molekülgröße ab.

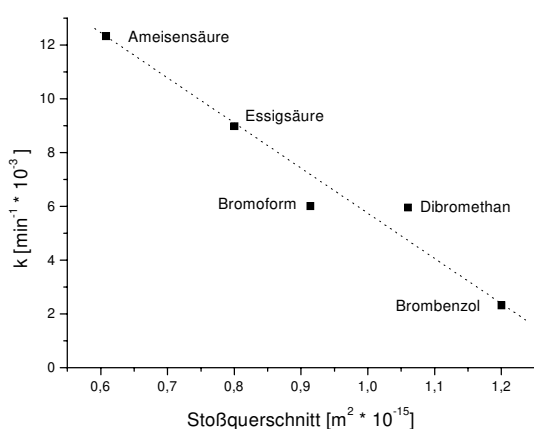


Abb. 4-17: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Molekülgröße

nen Stoßquerschnitt von  $1.32 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  auf und wird, wenn auch langsam, im Leiterplattenbasismaterial gelöst. Es weist eine Geschwindigkeitskonstante von  $1.33 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  auf und liegt damit auf der in Grafik 4-17 eingezeichneten Geraden. Der Stoßquerschnitt von n-Hexan beträgt  $1.40 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  und es wird nicht mehr im Polymer gelöst.

Berechnet man aus dem Molvolumen der Substanzen nach:

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r_m^3 N_A \quad (4-8)$$

den Stoßquerschnitt  $r^2$  und trägt ihn gegen die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Quellvorgangs auf, so erhält man für die untersuchten Substanzen Ameisensäure, Essigsäure, Bromoform, 1,2-Dibromethan und Brombenzol einen linearen Verlauf der Meßwerte.

Extrapoliert man die erhaltene Gerade, so sollten Substanzen mit einem Stoßquerschnitt von mehr als  $1.36 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  nicht mehr in der Probe gelöst werden. Xylol weist einen

### 4.3.8 Untersuchungen der BET-Oberfläche der Probe

Um einen genaueren Überblick über die im Probenmaterial vorhandenen und durch den Quellprozeß mit Ameisensäure geschaffenen Transportwege zu erhalten, wurden verschiedene Untersuchungen der inneren Oberfläche des Materials durchgeführt.

#### Bestimmung der BET-Oberfläche nach HAUL und DÜMBGEN

Zunächst wurde versucht, die spezifische Oberfläche von unbehandelten und von, in Ameisensäure bis zum Gleichgewichtsquellwert vorgequollenen, Proben zu bestimmen. Dies sollte Auskunft darüber geben, ob bereits in der unbehandelten Probe ein offenes Mikroporensystem in Form von Kapillaren vorhanden ist, welches das Eindringen von Lösungsmittel unterstützen kann. Die Messungen erfolgten mittels eines Areameters der Firma Ströhlein [47]. Das Meßprinzip beruht auf der Kondensation einer Stickstoffatmosphäre auf der zu untersuchenden Probe in einem abgeschlossenen Probenbehälter und einer daraus resultierenden Druckdifferenz zu einem Referenzgefäß. Der Druckverlust im Probengefäß ist von der Oberfläche, der Menge des Adsorbens, dem Einfülldruck des Adsorbates, dem Gleichgewichtsdruck zwischen adsorbierter und gasförmiger Phase und der Temperatur abhängig. Ist der Flächenbedarf  $\sigma$  des Adsorbates bekannt, so kann die Oberfläche der Probe durch Messung des Gleichgewichtsdruckes vor und nach der Adsorption berechnet werden.

Die Untersuchungen zeigten, daß die spezifische BET-Oberfläche der Probe im Rahmen der Meßgenauigkeit des Gerätes nicht ermittelt werden konnte. Sie war jedoch definitiv kleiner als  $1\text{m}^2/\text{g}$ , so daß die Anwesenheit eines offenen Mikroporen oder Kapillarsystems sowohl für die unbehandelte als auch für die in Ameisensäure vorgequollene Probe ausgeschlossen werden konnte. Da mittels dieses Meßprinzips nur Aussagen über ein Mikroporensystem möglich sind, erfolgte nun konsequenterweise die Überprüfung des Vorhandenseins eines Meso- oder Makroporensystems. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen der gequollenen Probe konnten ja bereits Makroporen nachgewiesen werden.

#### Bestimmung der Porenradienverteilung durch Quecksilber-Pososimetrie

Die Quecksilber-Pososimetrie bietet die Möglichkeit zur Vermessung des Meso- und Makroporensystems einer Probe und liefert somit Aussagen über das Vorhandensein von Hohlräumen oder Transportwegen im Größenordnungsbereich zwischen  $\sim 40$  und  $7500$  nm. Das Meßprinzip beruht auf dem Verhalten einer nicht benetzenden Flüssigkeit an porösen Oberflächen.

Da Quecksilber eine mit  $47,2 \cdot 10^{-2}$  N/m extrem hohe Oberflächenspannung aufweist, ergibt sich daraus nach folgender Gleichung ein sehr hoher Kontaktwinkel:

$$\cos \Theta = 2 \Phi \sqrt{\sigma_s / \sigma_L} - 1 \quad \text{mit}$$

$\Theta$  = Kontaktwinkel  
 $\Phi$  = Wechselwirkungsparameter nach Good  
 $\sigma_s$  = Oberflächenspannung des Feststoffs  
 $\sigma_L$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

(4-9)

Der Kontaktwinkel des Quecksilbers ist wegen des relativ geringen Einflusses von  $\Phi$  nur geringfügig vom Reinheitsgrad des Quecksilbers und den stofflichen Eigenschaften der Oberfläche abhängig. Anders als bei Oberflächenuntersuchungen, die auf Physisorptionsvorgängen

beruhen, kann bei der Quecksilber- porosimetrie eine Porenuntersuchung nur aufgrund der Abhängigkeit der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels des Quecksilbers vom Druck erfolgen. Mit zunehmenden Druck werden dabei immer kleinere Poren gefüllt. Nimmt man die Poren idealisiert als zylinderförmig an, so gilt für die von Quecksilber gerade ausgefüllten Poren mit dem Radius  $r_p$  beim Außendruck  $P$  die folgende, sog. WASHBURN-Gleichung [48]:

$$r_p = (2 \sigma_{Hg} \cos \Theta) / P \quad (4-10)$$

Durch Einsetzen der Konstanten,  $\theta = 141.3^\circ$  und  $\sigma_{Hg} = 0.480$  N/m erhält man, für Berechnungen mit dem Außendruck  $P$  in der Einheit atm, folgende einfache Beziehung für den Porenradius in Nanometern:

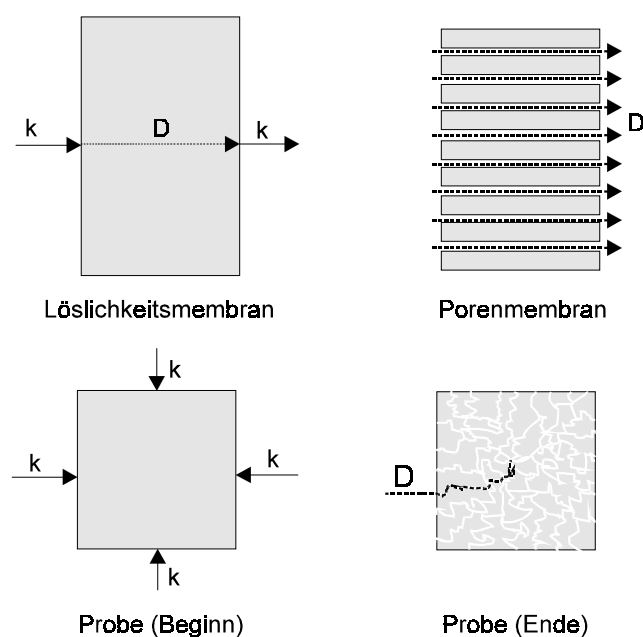
$$r_p \approx 7500 / P \quad (4-11)$$

Die Untersuchungen an, mit Ameisensäure vorgequollenen Proben ergaben folgendes Ergebnis: Im Meßbereich zwischen 50 bis 900 nm konnten keine Poren nachgewiesen werden. Im Bereich zwischen 25 und 29 nm wurden Signale detektiert, die auf das Vorhandensein weniger Poren dieser Größenordnung schließen lassen. Jedoch lagen die Signale nur wenig oberhalb des Grundrauschens und können daher nicht als signifikant angesehen werden. Desweiteren belegen die Messungen die Existenz von Poren, die bereits bei niedrigen Drücken mit Quecksilber gefüllt werden und dabei das größte Porenvolumen ausmachen. Die Größe dieser Poren liegt in einer breiten Porenradienverteilung oberhalb von 1000 nm. Sie entsprechen damit in der Größenordnung den bereits lichtmikroskopisch nachgewiesenen Poren.

Das Volumen dieser Poren beträgt ca. 0.07 ml/g Probensubstanz. Bei einer Dichte der Probe von 1.886 g/cm<sup>3</sup> entspricht dies einem Porenanteil von 13.2% am Gesamtvolumen. Berücksichtigt man in dieser Rechnung ausschließlich den Kunststoffanteil der Probe, so erhält man einen Porenanteil von 29.9% bezogen auf das Kunststoffvolumen einer Probe Leiterplattenbasismaterial.

### Schlußfolgerungen über den Lösungsmitteltransport

Wie anhand der letzten vier Kapitel gezeigt werden konnte, unterteilt sich die Aufnahme flüssiger Substanzen durch Leiterplattenbasismaterial in mindestens zwei unterschiedliche Prozesse: Da zunächst weder ein mikroskopisches noch makroskopisches Porensystem in der Probe vorhanden ist, dringen Moleküle aus der umgebenden flüssigen Phase ausschließlich in das Polymer ein, indem sie darin gelöst werden. Befinden sie sich dann innerhalb des Polymers, so bewegen sie sich über einen normalen Diffusionsvorgang weiter. Sie solvatisieren dabei Segmente der Polymerketten und machen sie damit gegeneinander beweglich. Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen: aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten können sich diese reorientieren; es findet somit eine Veränderung der Polymermatrix statt. Gleichzeitig übt die eingedrungene Flüssigkeit einen Druck auf die sie umgebende Matrix aus, um für sich selbst Raum zwischen den Polymerketten zu schaffen. Dieser sog. Quelldruck führt ebenfalls zu einer Veränderung der Matrix. Die Probe beginnt zu quellen. Aufgrund der Volumenänderung der Probe durch den Quellvorgang kommt es zur Rißbildung, vornehmlich im Bereich der Phasengrenzfläche zwischen Glasfasergewebe und Polymer. Diese Risse füllen sich wiederum mit Flüssigkeit und der Prozeß setzt sich fort. Ist letztendlich ein Gleichgewichtszustand beim Quellprozeß erreicht, so ist die Probe mit, auf die beschriebene Weise entstandenen, makroskopischen Transportwegen durchzogen.



Die Transporteigenschaften der Probe lassen sich zu Beginn und zum Ende mit denen zweier unterschiedlicher Membrantypen vergleichen: Der Löslichkeitsmembran und der Porenmembran. Zu Beginn werden die Moleküle der flüssigen Phase im Polymer gelöst. Zum Ende existieren im Polymer Transportkanäle, durch die die flüssige Phase frei diffundieren kann. Im Verlauf des Quellvorgangs wird dabei die Probe durch das eindringende Lösungsmittel vom einen in den anderen Membrantyp überführt.

Abb. 4-18: Veränderung der polymeren Matrix während des Quellprozesses

### 4.3.9 Binäre Lösungsmittelgemische

Nach der Klärung des Einwirkverhaltens von reinen Lösungsmitteln auf Leiterplattenbasismaterial, wurden nun die Eigenschaften von Stoffgemischen untersucht. Ziel dabei war die Auftrennung und somit vollständige Delamination des Verbundwerkstoffes durch einen synergistischen Quellvorgang zweier oder mehrerer Substanzen.

#### Strukturell ähnliche Substanzen

Schwerpunkt dieser Untersuchungen war die Auswirkung der Zugabe eines weiteren Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit des Quellprozesses und auf den Gleichgewichtsquellwert. Ersteres mit dem Ziel einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung und einer damit verbundenen Versuchsverkürzung und späteren Beschleunigung eines möglichen Verfahrensschrittes bei der Delamination. Zweites mit der Vermutung, daß eine vermehrte Lösungsmittelaufnahme und eine daraus resultierende vollständigere Solvatation der Polymerkette zu einer Delamination der Probe führt. Zunächst wurde das Verhalten strukturell ähnlicher Substanzen untersucht. Als eine Modellsubstanz wurde Ameisensäure beibehalten, da sie von allen verwendeten Lösungsmitteln die schnellste Gleichgewichtseinstellung zeigte und aufgrund des hohen Siedepunktes von 101°C Experimente bei höheren Temperaturen zuließ.

Zunächst wurde das Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial unter Einwirkung von Gemischen einer Verdünnungsreihe zwischen Ameisensäure und Essigsäure untersucht. Wie aus den

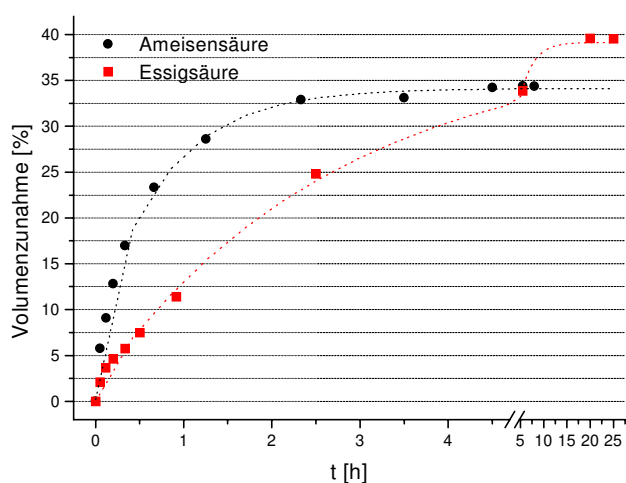


Abb. 4-20: Volumenzunahme von Leiterplattenbasismaterial in Ameisen- und Essigsäure bei 100°C

vorangegangenen Screening-Tests bekannt war, weist Ameisensäure bei 100°C einen Gleichgewichtsquellwert von 34.34% und Essigsäure von 39.60% auf. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Wertes beträgt bei Ameisensäure ca. 140 min und bei Essigsäure ca. 12.5 Stunden. Die jeweiligen Meßwertverläufe der Volumenzunahmen sind nebenstehend dargestellt. Daraus wird bereits ersichtlich, daß Ameisensäure sehr viel schneller in die Probe eindringen kann, dabei jedoch einen nicht so hohen Gleichgewichtsquellwert erreicht. Essigsäure erreicht den Gleichgewichtsquellwert von Ameisensäure erst nach 5.5 Stunden. Die Erklärung für die Diskrepanz dieser gemessenen Werte liegt in der Struktur der Essigsäure begründet: Aufgrund der, im Vergleich zur Ameisensäure zusätzlichen Methylgruppe ist der Stoßquerschnitt des Moleküls um 37% größer als der von Ameisensäure und diffundiert somit langsamer. Gleichzeitig wird durch die Methylgruppe die Polarität des Moleküls herabgesetzt; folglich sind die Wechselwirkungen der Essigsäure mit den polaren Kettensegmenten nicht so stark. Da jedoch über die Methylgruppe auch mit unpolaren Bereichen der Polymerkette Wechselwirkungen möglich sind, resultiert daraus der etwas höhere Gleichgewichtsquellwert.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden nunmehr Gemische aus Ameisen- und Essigsäure auf ihre Quellfähigkeit und –geschwindigkeit hin untersucht. Bei jedem Experiment wurden die Werte für die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  über die Zeitintervalle 0-10, 0-100 und 0-1000 Minuten bestimmt, normiert, und anschließend gegen das Volumenverhältnis von Ameisensäure zu Essigsäure aufgetragen:

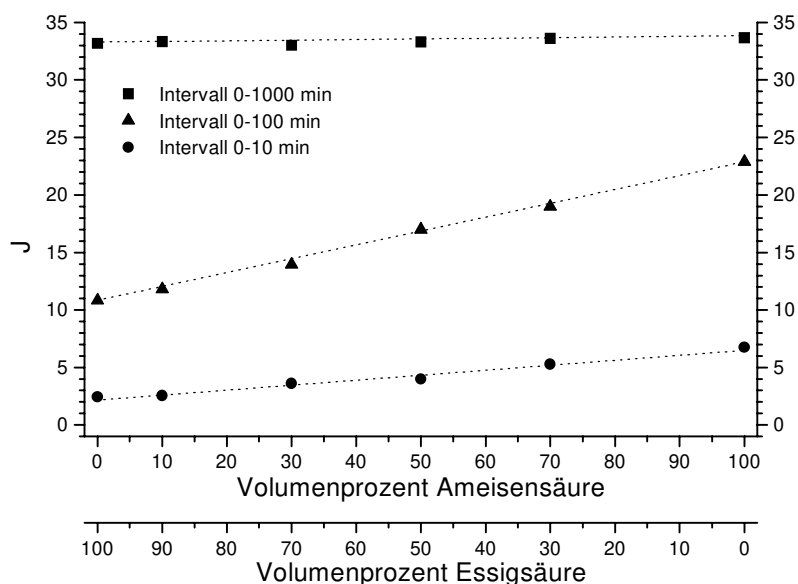


Abb. 4-21: Mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  für Quellvorgänge mit verschiedenen Ameisensäure-Essigsäure-Gemischen;  $T = 100^{\circ}\text{C}$

Da sich die gemessenen Werte für die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  für Ameisensäure-Essigsäure-Gemische auf einer geraden Verbindungslinie zwischen den Werten für die Reinsubstanzen befinden, zeigt dies, daß die Gemische bezüglich der Quellgeschwindigkeit kolligative Eigenschaften aufweisen. Es konnte damit also gezeigt werden, daß die Hansen'sche Mischungsregel, die dieses Verhalten nur für wechselwirkungsfreie Substanzen postuliert, bei diesen Untersuchungen auch für einander strukturell ähnliche Substanzen Gültigkeit hat.

### Strukturell unterschiedliche Substanzen

Bei strukturell sehr ähnlichen Substanzen war ein ähnliches Quellverhalten und ein in der Größenordnung vergleichbarer Gleichgewichtsquellwert nicht verwunderlich. Interessanter ist das Verhalten von Substanzgemischen, deren Einzelkomponenten größere Unterschiede in der Molekülstruktur aufweisen, gleichbedeutend mit einer größeren räumlichen Distanz im sog. Hansen'schen Koordinatenraum.

Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der einer Ameisensäurelösung verschiedene Alkohole als zweites Lösungsmittel zugesetzt wurden. Dabei fanden lineare Alkohole von Methanol bis 1-Decanol Verwendung. Über den gesamten Versuchsablauf konnte somit der immer größere Einfluß einer aliphatisch-unpolaren Komponente auf den Quellprozeß von Leiterplattenbasismaterial studiert werden.

Die Experimente wurden, mit Rücksicht auf den relativ niedrigen Siedepunkt des Methanols, bei 65°C durchgeführt. Ausgewertet wurden die Quellgeschwindigkeit, gemessen über die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  im Zeitintervall von 0-10 und von 0-100 Minuten, sowie der Gleichgewichtsquellwert, jeweils in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches.

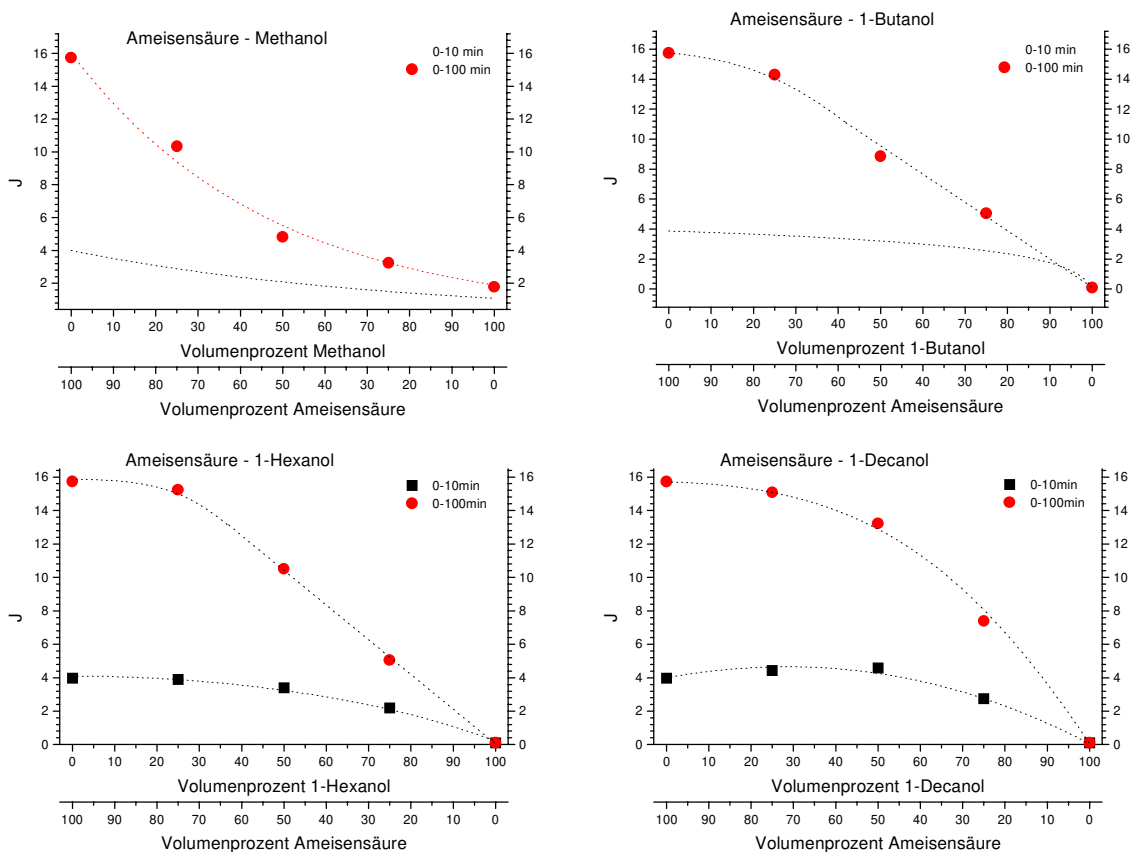


Abb. 4-22: Mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  für Quellvorgänge mit Mischungen aus aliphatischen Alkoholen und Ameisensäure,  $T=65^{\circ}\text{C}$

Aus den oben gezeigten Grafiken sind deutliche Tendenzen abzuleiten: Außer Methanol ist kein anderer Alkohol als Reinsubstanz bei 65°C in der Lage in nennenswertem Umfang in die Probe einzudiffundieren. Je kleiner jedoch der unpolare Struktur-Anteil des zugesetzten Alkohols ist, desto mehr wird der gesamte Lösungsmitteltransport in die Probe behindert. Die Werte für die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  bei der Mischung aus Ameisensäure und Methanol ändern sich bereits bei geringer Zugabe von Methanol drastisch. Im Experiment mit Ameisensäure und 1-Butanol ist jedoch zu erkennen, daß der Lösungsmitteltransport dort erst im Bereich größerer Butanol-Konzentrationen stärker behindert wird. Eine Beschleunigung der Volumenzunahme der Probe gegenüber einem Experiment mit reiner Ameisensäure wird in keinem Fall beobachtet: Ein Anteil von 25 Volumenprozent Alkohol im Lösungsmittel verringert die Lösungsmittelaufnahme über ein Zeitintervall von 100 Minuten im Vergleich zu reiner Ameisensäure bei Methanol um 34.3%, bei 1-Decanol jedoch nur noch um 4.1%.



Eine Ursache dieses Verhaltens liegt im Diffusionsverhalten binärer Gemische begründet: Eine Substanz diffundiert von einem Punkt zu einem anderen, wenn ihr chemisches Potential an diesen zwei Punkten unterschiedlich ist. Diffundieren nun zwei Substanzen, bestehend aus der Komponenten A und B, aufgrund der lokalen Differenz ihrer chemischen Potentiale gleichzeitig, so behindern sie sich gegenseitig durch Reibung. Unter Verwendung des STOKES´schen Reibungsgesetzes gilt:

$$-6\pi\eta_B r_A v_A = R_A = \frac{d\mu_A}{dz} = \frac{\Delta\mu_A}{l} \quad \text{und} \quad -6\pi\eta_A r_B v_B = R_B = \frac{d\mu_B}{dz} = \frac{\Delta\mu_B}{l} \quad \text{mit}$$

$$\begin{aligned} \eta_i &= \text{Viskosität der Komponente } i \\ r_i &= \text{Molekülradius der Komponente } i \\ v_i &= \text{Diffusionsgeschwindigkeit der Komponente } i \\ \mu_i &= RT \ln c_i = \text{chemisches Potential der Komponente } i \\ l &= \text{Länge des Potentialgefälles} \end{aligned} \quad (4-12)$$

Das erste FICK´sche Gesetz läßt sich formulieren als:

$$J_B = c_B v_B = -D_B \cdot \frac{dc_B}{dz} = -D_B \cdot \frac{\Delta c_B}{l} \quad \text{mit}$$

$$\begin{aligned} J_i &= \text{Strom der Komponente } i \\ l &= \text{Länge der Diffusionsstrecke} \\ c_i &= \text{Konzentration der Komponente } i \end{aligned} \quad (4-13)$$

Ersetzt man in Gleichung 4-12 das chemische Potential der Komponente B durch die Konzentration der Komponente B, so erhält man:

$$6\pi\eta_A r_B v_B = -\frac{RT}{l} \frac{1}{c_B} \Delta c_B \quad \text{oder} \quad c_B v_B = -\frac{RT}{6\pi\eta_A r_B} \cdot \frac{\Delta c_B}{l} \quad (4-14)$$

Durch Vergleich der Gleichungen 4-13 und 4-14 folgt daraus:

$$D_B = \frac{RT}{6\pi\eta_A r_B} \quad \text{und} \quad D_A = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A} \quad (4-15)$$

Es zeigt sich also, daß der Diffusionskoeffizient der einen Komponente eines binären Gemisches reziprok proportional zur Viskosität der anderen Komponente ist.

Desweiteren sollte jedoch auch die Solvationsfähigkeit der einzelnen Komponenten der Lösung eine Rolle spielen: Methanol ist ebenfalls eine sehr polare Substanz und wird von der Ameisensäure stark solvatisiert. Es bilden sich sog. Lösungsmittel-Cluster in der flüssigen Phase, die aufgrund ihrer Größe einen deutlich verringerten Diffusionskoeffizienten aufweisen. In Mischung mit den anderen Alkoholen findet, aufgrund deren unpolarerer Natur, nur eine geringe Solvation statt. Erst im Bereich einer erhöhten Alkoholkonzentration werden die Ameisensäuremoleküle nun ihrerseits solvatisiert.

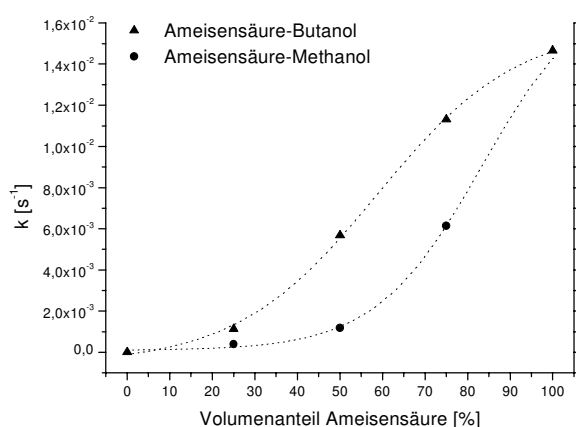


Abb. 4-23: Veränderung der Quellgeschwindigkeit mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches

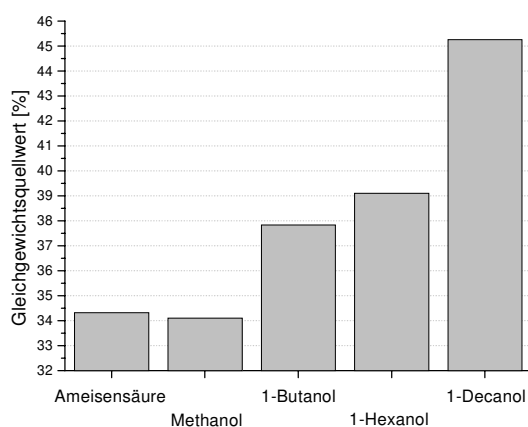


Abb. 4-24: Gleichgewichtsquellwerte äquimolarer Alkohol-Ameisensäure-Gemische

$2.53 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ,  $r_{\text{HCOOH}} = 2.47 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ), konkurrieren sie in ihrem Lösungsverhalten direkt miteinander. Bereits beim Ameisensäure-Butanol-Gemisch wird jedoch offensichtlich, daß die gegenüber Methanol deutlich unpolare Alkoholkomponente mit anderen Bereichen der Polymerkette Wechselwirkungen aufbauen kann: Die Gesamtmenge an maximal aufgenommenem Lösungsmittel nimmt zu. Der Gleichgewichtsquellwert dieses Systems beträgt 37.85% und wird nach ca. 300 Minuten erreicht. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkoholkomponente steigt der erreichbare Gleichgewichtsquellwert weiter an. Gleichzeitig verlängert sich jedoch auch die Zeit bis zum Erreichen dieses Wertes, da die Diffusionsgeschwindigkeit durch die zunehmende Größe der Moleküle verringert wird. Dies zeigt sich deutlich, wenn man die Molekülradien der Alkoholkomponenten gegen die Zeit ihrer jeweiligen Gleichgewichtseinstellung aufträgt:

Dies findet sich bestätigt, wenn man die Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Quellprozesses mit der Zusammensetzung der Lösung untersucht: Grafik 4-23 zeigt, daß Methanol die Ameisensäurediffusion über einen weiten Bereich überproportional verlangsamt. Der Einfluß von 1-Butanol ist demgegenüber nur bei sehr geringen Ameisensäurekonzentrationen erkennbar.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Gleichgewichtsquellwerte von der jeweiligen Zusammensetzung der Mischung und des unpolaren Anteils im Alkoholmolekül, so zeigt sich, daß diese ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit aufweisen:

Das Methanol-Ameisensäure-Gemisch weist einen ähnlichen Gleichgewichtsquellwert wie reine Ameisensäure auf. Die Ursache dafür ist in der ähnlichen Polarität der Substanzen zu finden. Beide sind in der Lage starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und wechselwirken deshalb ausschließlich mit den polaren Strukturelementen der Polymerkette. Da beide Substanzen außerdem noch annähernd gleich groß sind ( $r_{\text{Methanol}} =$

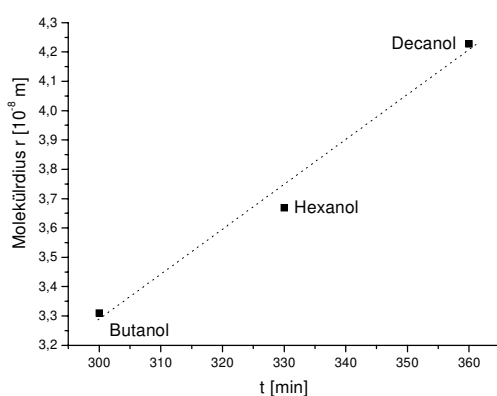


Abb. 4-25: Auftragung der Molekülradien der Alkoholkomponenten gegen den Zeitpunkt des Erreichens des Gleichgewichtsquellwertes

Der Gleichgewichtsquellwert im Ameisensäure-Hexanol-System beträgt 39.12% und wird nach ca. 330 Minuten erreicht; das Ameisensäure-Decanol-System befindet sich nach ca. 360 Minuten, bei einem Wert von 45.27%, im Gleichgewicht.

Es konnte also gezeigt werden, daß sich strukturell stärker differierende Substanzen in ihren Gemischen nicht den Grundlagen der Hansen'schen Mischungsregel gehorchen. Vielmehr wurden deutliche Abweichungen zu dieser Regel festgestellt. Interessant war jedoch im Zusammenhang mit dem Ziel der Delamination der Probe die Erfahrung, daß Substanzen, die aufgrund ihrer Polarität, Struktur oder Größe nicht, oder nur in

geringem Umfang, in der Lage sind in die Probe einzudiffundieren, im Rahmen der Diffusion eines zweiten, schnell diffundierenden Lösungsmittels Zutritt zu der Probe erhalten. Dabei modifiziert das erste Lösungsmittel durch den stattfindenden Quellprozeß die Polymermatrix so, daß makroskopische Transportwege geschaffen werden, über die das zweite Lösungsmittel in die Probe eindringen kann. Erreichen solche Lösungsmittel auf diese Art die innere Oberfläche der Probe, so kommt es zur Ausbildung von Wechselwirkungen mit der Polymerketten. Bei geeigneter Auswahl des zweiten Lösungsmittels können dabei Strukturelemente der Polymerkette solvatisiert werden, mit denen das erste Lösungsmittel kaum oder gar keine Wechselwirkungen aufbauen kann. Daraus resultieren erhöhte Gleichgewichtsquellwerte und, aufgrund des zusätzlich in der Probe vorhandenen Lösungsmittelvolumens, ein erhöhter Quelldruck. Durch geeignete Auswahl des zweiten Lösungsmittels sollte es also möglich sein, den Gleichgewichtsquellwert deutlich zu erhöhen und somit eine mechanische Delamination der Probe durch Quelldruck herbeizuführen.

#### 4.3.10 Mechanische Delamination – homogene Gemische

Um das Ziel der Delamination durch Quelldruck zu erreichen war es notwendig, Substanzen in die Probe eindiffundieren zu lassen, die in der Lage sein mußten, möglichst starke Wechselwirkungen mit der Polymerkette aufzubauen. Aufgrund der Struktur des Polymers lag es deshalb auf der Hand, aromatische Lösungsmittel zu verwenden. Wie der Screening-Test in Kapitel 4.3.3 jedoch zeigte, diffundieren diese Substanzen im Probenmaterial sehr langsam, so daß die Versuchszeiten extrem verlängert würden. So erreicht z.B. Chlorbenzol bei 100°C erst nach 200 Stunden seinen Gleichgewichtsquellwert, während Ameisensäure dafür nur 300 Minuten benötigt. Deshalb wurde auf die im vorigen Kapitel vorgestellte Verfahrensweise zurückgegriffen, durch eine im Polymer schnell diffundierende Substanz Transportkanäle für eine langsamer diffundierende Substanz zu schaffen: Der Ameisensäure, die die Quellung der Probe einleitet, wird als weitere Quellsubstanz das aromatische Lösungsmittel zugesetzt und so an die innere Oberfläche der Probe herangeführt.

Da zunächst in homogener Lösung gearbeitet werden sollte, wurden aromatische Lösungsmittel mit polaren Substituenten verwendet. Um den Prozeß zu beschleunigen wurde bei einer Lösungstemperatur von 100°C gearbeitet. Grafik 4-26 zeigt den Meßwertverlauf der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in einem volumengleichen Gemisch aus Ameisensäure und Diethylphthalat:

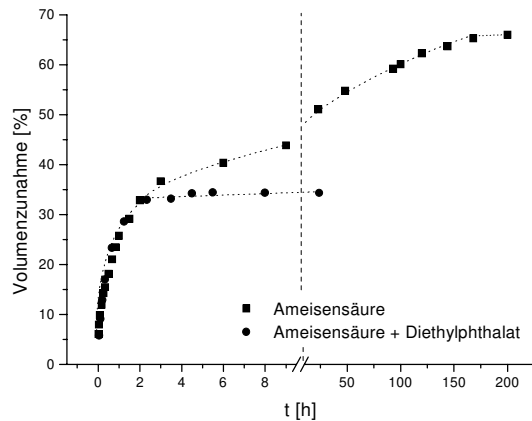


Abb. 4-26: Vergleich der Volumenzunahme von Leiterplattenbasismaterial bei Einwirkung von Ameisensäure und eines Gemisches aus Diethylphthalat und Ameisensäure bei 100°C

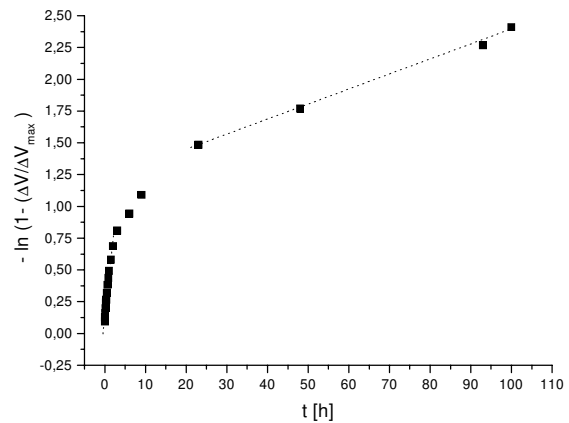


Abb. 4-27: Auftragung der Meßwerte aus Abb. 4-26 nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung

Reines Diethylphthalat wird bei einer Temperatur von 100°C nicht in nennenswertem Umfang in Leiterplattenbasismaterial gelöst. Indem jedoch die Ameisensäure durch ihren Lösungsprozeß Transportkanäle schafft, gelangt es in die Probe hinein und löst dort ebenfalls einen Quellprozeß aus. Wie aus obenstehenden Grafiken ersichtlich wird, verläuft die Volumenzunahme der Probe bei Einwirkung des Gemisches zunächst mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei Einwirkung reiner Ameisensäure. Der Quellprozeß setzt sich jedoch nach Erreichen des Gleichgewichtsquellwertes von reiner Ameisensäure fort und endet schließlich nach 200 Stunden bei einem Gleichgewichtswert für das Lösungsmittelgemisch von ca. 66% Volumenzunahme. Der Vorgang gehorcht dabei grundsätzlich, wie Grafik 4-27 zeigt, einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Mit der Absicht die Versuchsdauer weiter zu verkürzen, wurden nun aromatische Lösungsmittel mit geringeren Molekülradien untersucht. Einerseits wurde die Anzahl der polaren Kern-Substituenten auf einen vermindert, andererseits die Größe dieses Substituenten verringert. Als Substanzen wurden Benzaldehyd und 1,3-Dichlorbenzol ausgewählt. Die Meßwerte der Volumenzunahme sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Der Gleichgewichtsquellwert reiner Ameisensäure ist als horizontale Linie eingezeichnet.

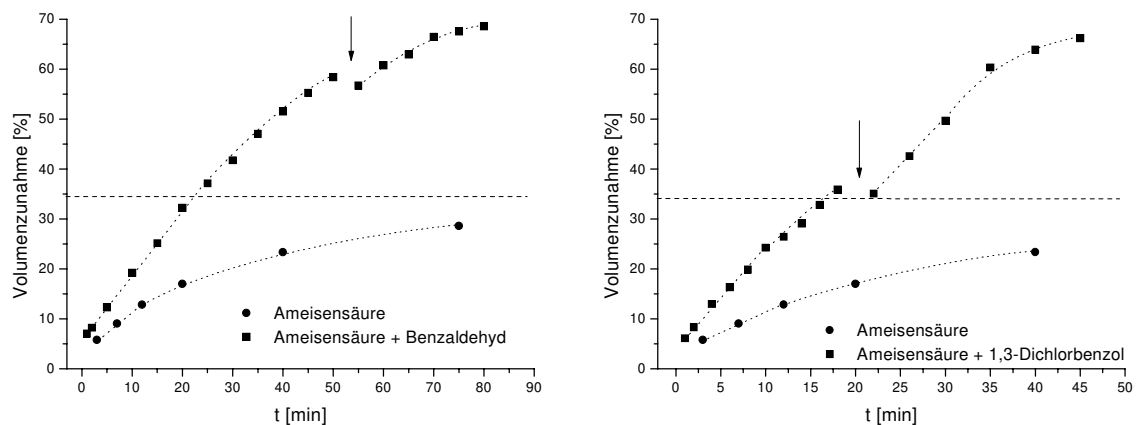


Abb. 4-28: Volumenzunahme von Leiterplattenbasismaterial bei Einwirkung volumengleicher Mischungen von Ameisensäure und Benzaldehyd sowie Ameisensäure und 1,3-Dichlorbenzol, 100°C

Bei beiden Experimenten kam es zu einer vollständigen Delamination der Probe. Sie delaminiert im Ameisensäure-Benzaldehyd-Gemisch nach ca. 85 und im Ameisensäure-Dichlorbenzol-Gemisch bereits nach weniger als 50 Minuten. Die einzelnen Prepregs trennten sich ohne mechanische Einwirkung vollständig voneinander.

Betrachtet man die Meßwertverläufe, so fallen mehrere Gemeinsamkeiten auf: Beide Gemische weisen über die gesamte Versuchsdauer eine höhere Volumenzunahme der Probe als bei Verwendung reiner Ameisensäure auf. Die gerade noch meßbare Volumenzunahme der Probe vor der Delamination betrug bei beiden Lösungsmittelgemischen ca. 68%. Auffällig ist eine, bei beiden Experimenten auftretende, reproduzierbare Volumenabnahme. Dieser kurzfristige Effekt, der sich als Knick in der Quellkurve darstellt und durch Pfeile in der Grafik gekennzeichnet ist, ist vermutlich auf folgende Ursache zurückzuführen: Die Solvataion der Polymerkette und die damit verbundene Mobilisierung der Ketten gegeneinander ist ein exothermer Prozeß. Gleichzeitig üben die eingebundenen Lösungsmittelmoleküle jedoch eine mechanische Spannung auf das Polymer aus. Durch die Mobilisierung der Polymerketten kann es zu einem sog. Relaxations-Prozeß kommen. Das bedeutet, daß die Polymerketten durch Umorientierung innere Spannungen abbauen. Daraus kann eine kurzfristige Volumenabnahme resultieren.

#### 4.3.11 Mechanische Delamination – heterogene Gemische

Unter der Annahme, daß noch unpolare Substanzen in der Lage sein sollten, die unpolaren Kettensegmente des Polymers vollständig zu solvatisieren und somit den Quelldruck auf die Probe zu erhöhen, wurden im folgenden Abschnitt Gemische aus Ameisensäure und aromatischen Lösungsmitteln mit einem Wasserstoffbrückenbindungsindex  $\delta_H < 4$  untersucht. Es zeigt sich zunächst, daß Ameisensäure mit den meisten dieser Substanzen nur begrenzt mischbar ist, so daß mit einer heterogenen, flüssigen Phase gearbeitet werden mußte. Neben Ameisensäure wurde zunächst Toluol als zweites Lösungsmittel verwendet. Wie der Screening-Test in Kapitel 4.3.3 zeigte, ist Toluol bei 100°C zwar in der Lage in die Probe einzudringen, erreicht aber seinen Gleichgewichtsquellwert von ca. 38% Volumenzunahme erst nach über 300 Stunden.

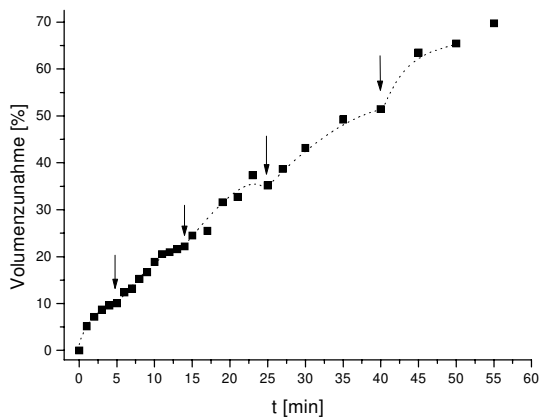


Abb. 4-30: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial bei Einwirkung eines Ameisensäure-Toluol-Gemisches, 100°C

differierte bei einem Mittelwert von 69.1% Volumenzunahme um maximal 0.64% Volumenzunahme.

#### Abhängigkeit der Quellgeschwindigkeit von der Zusammensetzung

Nachdem gezeigt werden konnte, daß auch heterogene Flüssigkeitsgemische die Delamination der Probe auszulösen vermögen, stellt sich auch hier die Frage nach dem Einfluß der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches auf den Delaminationsprozeß.

Um die Abhängigkeit der Quellgeschwindigkeit von der Zusammensetzung zu untersuchen, wurde die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  für verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen berechnet und gegen die Zusammensetzung aufgetragen.  $J$  wurde dabei für das Zeitintervall von null bis zehn Minuten Versuchszeit bestimmt. Es zeigt sich, daß ein synergistisches

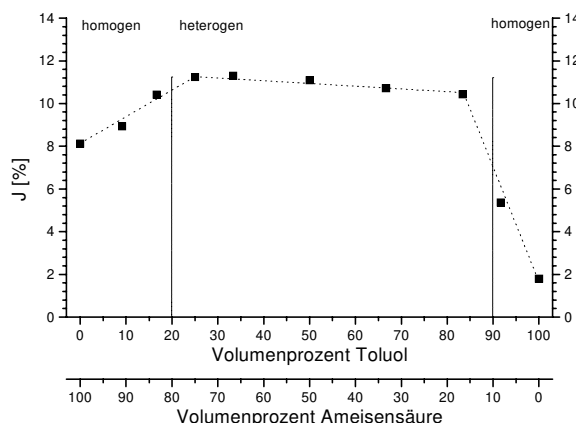


Abb. 4-31: Mittlere zeitliche Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial über ein Zeitintervall von 0-10 Minuten für verschiedene Zusammensetzungen einer Ameisensäure-Toluol-Lösung bei 100°C

Grafik 4-30 zeigt die Meßwerte der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial unter Einwirkung eines Gemisches aus Ameisensäure und Toluol bei 100°C. Deutlich erkennbar sind auch hier die im vorigen Abschnitt beschriebenen, kurzfristigen Volumenabnahmen.

Die Probe delaminiert nach ca. 60 Minuten; der letzte noch meßbare Wert für die Volumenzunahme der Probe, im weiteren Grenzquellwert genannt, beträgt ungefähr 69%. Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse ist hoch: Bei Wiederholungsmessungen änderte sich die Zeit bis zur Delamination der Probe um maximal zwei Minuten und der Grenzquellwert, gemessen bei einer Versuchsdauer von 55 Minuten,

Quellverhalten vorliegt: Bereits geringe Mengen des einen Lösungsmittel im anderen Lösungsmittel führen zu einer deutlichen Erhöhung der Quellgeschwindigkeit gegenüber dem Wert für das jeweilige reine Lösungsmittel. Dabei ist die Abhängigkeit der Quellgeschwindigkeit vom Volumenanteil im Bereich des einphasigen Lösungsmittelgemisches nahezu linear. Wie erwartet ist der Einfluß der Zusammensetzung auf die mittlere zeitliche Volumenzunahme und damit auf die Quellgeschwindigkeit im Bereich der zweiphasigen Gemischzusammensetzung vernachlässigbar gering.

Da die maximal erreichbare, mittlere zeitliche Volumenzunahme und damit auch die Quellgeschwindigkeit offensichtlich von dem in Ameisensäure löslichen Anteil des unpolaren Lösungsmittels abhängt, sollte sich eine bessere Durchmischung heterogener Lösungen auf ihre Quelleigenschaften auswirken. Zu diesem Zweck wurde das Experiment unter Einwirkung von Ultraschall wiederholt:

Bei geeigneter Anordnung und Dimensionierung wird in einem Ultraschallbad eine stehende Welle erzeugt, die dem umgebenden Medium Energie in Form von lokalen Druckwechseln zuführt. Daraus resultiert die Erzeugung der sogenannten Kavitation, der Erzeugung winziger Gasblasen im Medium, die bei bestimmten Bedingungen wieder implodieren. Dabei entstehen hohe Temperaturen und Drücke auf mikroskopisch kleinem Raum; außerdem bildet sich eine Schockwelle aus. Erfolgt eine solche Implosion in der Nähe einer Feststoffoberfläche, verläuft dieser Vorgang asymmetrisch und ein Flüssigkeitsstrahl, der sog. Jet-Stream, entsteht. Dieser Strahl trifft mit hoher Geschwindigkeit direkt auf die Oberfläche. Auf diese Weise kommt es einerseits zu einer intensiven Durchmischung eines zweiphasigen Gemisches sowie andererseits zu einer deutlichen Verringerung der Prandtl'schen Diffusionsgrenzschicht an der Probe:

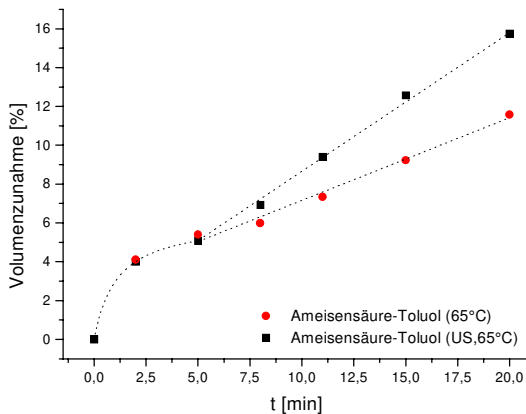


Abb. 4-32: Einfluß von Ultraschall auf den Quellprozeß

Verlauf. Die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  im Zeitintervall von null bis zehn Minuten ist deshalb nahezu identisch; sie beträgt mit Ultraschall 5.54 und ohne 5.08 Volumenprozent. Demgegenüber differieren die Werte für  $J$  im Zeitintervall null bis zwanzig Minuten bereits beträchtlich: 8.23 mit und 7.05 Volumenprozent ohne Ultraschall.

Der Grund für die Erhöhung der Quellgeschwindigkeit sollte dabei primär auf die bessere Durchmischung der beiden Lösungsmittel und die damit verbundene Bildung einer Mikroemulsion zurückzuführen sein. Da keine Reaktion der Lösungsmittel an der Oberfläche stattfindet und durch den Quellprozeß weiträumige Transportwege in der Probe geschaffen werden ist ein Einfluß des Ultraschalls auf eine mögliche Grenzschicht zu vernachlässigen.

Durch die beschleunigte Volumenzunahme der Probe wird zwangsläufig die Dauer bis zur Delamination verkürzt. Dieses Ergebnis hat jedoch nur akademische Bedeutung, da der technische Einsatz von Ultraschall extrem kostenintensiv ist und somit für ein später zu entwickelndes Verfahren aus finanziellen Gründen keine Berücksichtigung finden kann.

Nebenstehende Grafik belegt den positiven Einfluß von Ultraschall auf die Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in einer heterogenen, flüssigen Phase. Innerhalb der ersten fünf Minuten des Versuchs ist zunächst kein Einfluß des Ultraschalls auf den Quellprozeß bemerkbar. Dies ist verständlich, da zu Versuchsbeginn zunächst ausschließlich Ameisensäure im Polymer gelöst wird und die zum Transport der unpolaren Lösungsmittelkomponente notwendigen Transportkanäle erst durch Quellung geschaffen werden müssen. Erst nach Ablauf von ca. fünf Minuten zeigen die Meßwerte beider Experimente einen unterschiedlichen

### Abhängigkeit der Quelleigenschaften von der Molekülstruktur

Ebenfalls interessant für die Erklärung des Delaminationsprozesses ist der Einfluß der Molekülstruktur des unpolaren Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Lösungsmittelaufnahme. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an weiteren aromatischen Lösungsmitteln, m- und p-Xylol, die sich ausschließlich aufgrund der Molekülform unterscheiden, sowie einer homologen Reihe von Bromalkanen als hochsiedende Vertreter aliphatischer Lösungsmittel durchgeführt.

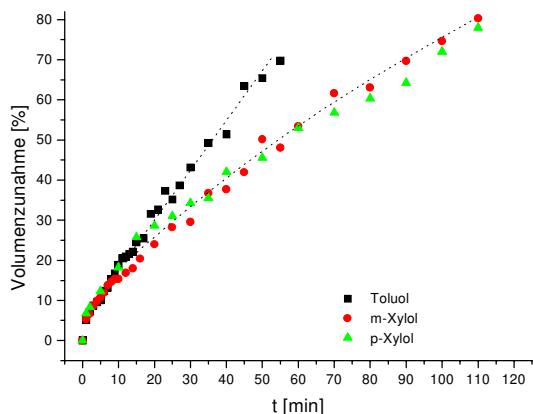


Abb. 4-33: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in verschiedenen Lösungsmittelgemischen aus Ameisensäure und Toluol, m-Xylol, p-Xylol bei 100°C

Die Grenzquellwerte der verschiedenen Ameisensäure-Xylol Gemische sind nahezu gleich; gleiches gilt für die Dauer bis zur Delamination der Probe. Für m-Xylol sind die Werte 80.31% Volumenzunahme bei 110 Minuten; für p-Xylol beträgt der Grenzquellwert bei 110 Minuten 77.99% Volumenzunahme. Das Quellverhalten wird also scheinbar durch eine Änderung der Molekülform bei sonst identischem Molvolumen nicht beeinflusst. Der Unterschied zu Toluol ist hingegen, trotz der geringen strukturellen Unterschiede zu den Xylenen, beträchtlich.

Der im Vergleich zu den Xylenen um 4.5% kleinere Moleküldurchmesser von Toluol erklärt dieses Verhalten nur unzureichend. Von Relevanz sollte jedoch die Tatsache sein, daß Toluol mit einem Wert von  $\delta_H = 2$  nur

noch 50% der Wasserstoffbrückenbindungsstärke der Xylole,  $\delta_H = 4.1$ , aufweist. Dies führt offensichtlich zu einer beschleunigten Solvatation der Polymerkette und damit zu einer schnelleren Delamination der Probe.

Im Folgenden wurden Untersuchungen an Gemischen von Ameisensäure mit Substanzen einer homologen Reihe bromierter, aliphatischer Lösungsmittel, Bromethan, 1-Brombutan, Bromcyclohexan und 1-Bromhexan, durchgeführt: Das Ameisensäure-Brombutan-Gemisch benötigt bei 100°C 180 Minuten zur Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial. Es weist dabei einen Grenzwert von 59.62% auf. Bromcyclohexan führt zu einer langsamen Verfärbung der Platine durch Freisetzung von elementarem Brom. Quellwerte von 60% werden nach ca. 22 Stunden erreicht. Nach über 90 Stunden wird die Platine bei Quellwerten von über 100% durch Verkohlung zersetzt. Das Ameisensäure-Bromhexan-Gemisch weist innerhalb der ersten drei Stunden des Experiments höhere Werte für die Volumenzunahme der Probe als reine Ameisensäure auf. Der Meßwertverlauf nähert sich jedoch dem von reiner Ameisensäure an. Das Gemisch erreicht dabei keinen höheren Grenzquellwert als reine Ameisensäure und ist auch nicht in der Lage die Probe zu delaminieren. Ein Ameisensäure-Ethylbromid-Gemisch hingegen delaminiert bei 35°C, dem Siedepunkt von Ethylbromid, eine Probe Leiterplattenbasismaterial nach ca. 200 Minuten bei einem Grenzquellwert von 65.65%.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, die aus den Experimenten mit aromatischen Lösungsmitteln resultieren, so können folgende Aussagen über den Einfluß des unpolaren Lösungsmittels auf den Delaminationsprozeß gemacht werden: Lineare, aliphatische Moleküle



zeigen nicht so hohe Grenzquellwert wie aromatische Substanzen. Lineare Moleküle üben folglich einen größeren mechanischen Streß auf das Polymer aus. Gleichzeitig sind die Zeiten bis zur Delamination der Proben bei diesen Lösungsmitteln deutlich länger. Im Vergleich dazu solvatisieren aromatische Lösungsmittel, aufgrund der in der Polymerkette ebenfalls vorhandenen aromatischen Segmente, den Kunststoff besser.

Sowohl bei den aromatischen als auch bei den aliphatischen Lösungsmitteln scheint die Möglichkeit eine mechanische Spannung auf das Polymer auszuüben, einer Größenreglementierung zu unterliegen. So delaminiert Benzaldehyd bei einem Grenzquellwert von 68.6% die Probe, während Diethylphthalat, das einen Grenzquellwert von ca. 66% aufweist, keine Delamination bewirkt.

Trägt man die Meßwerte für die Volumenzunahme von Leiterplattenbasiematerial in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nach einer Reaktionskinetik erster Ordnung auf, so erhält man folgende Grafik. Der Übersichtlichkeit wegen ist das Zeitintervall von null bis 18 Minuten in einer zweiten Grafik vergrößert dargestellt:

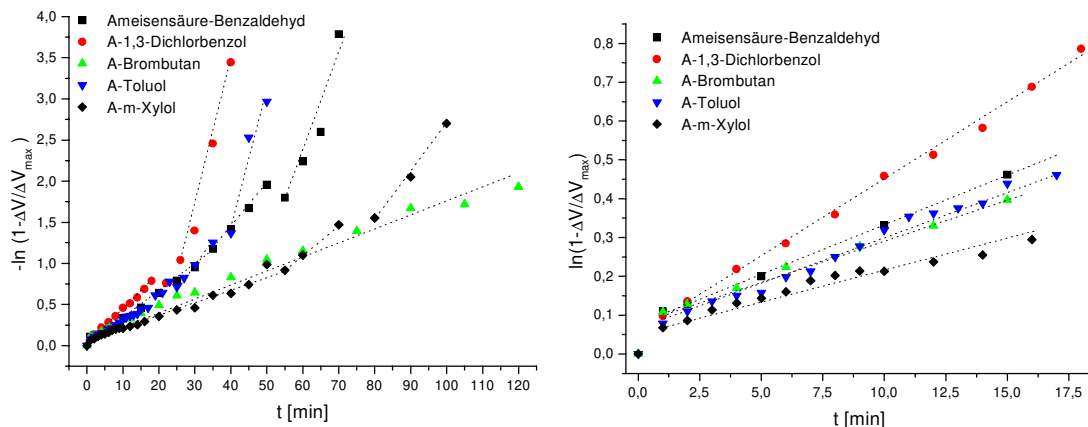


Abb. 4-34: Auftragung der Meßwerte für die Volumenzunahme von Leiterplattenbasiematerial in verschiedenen Lösungsmittelgemischen nach einer Kinetik erster Ordnung

Man erkennt, daß nur das Ameisensäure-Brombutan-Gemisch, in den Grafiken durch ein aufrecht stehendes Dreieck symbolisiert, über den gesamten Versuchszeitraum eine konstante Quellgeschwindigkeit aufweist. Die anderen Substanzen zeigen im Versuchsverlauf wechselnde Geschwindigkeitskonstanten. Es ist auffällig, daß die Änderung der Geschwindigkeit der Volumenzunahme mit den Bereichen der Meßkurve, in denen eine Volumenabnahme gemessen wird, zusammenfällt. Zum Zeitpunkt der Volumenabnahme wird die Probe offensichtlich großflächig mechanisch belastet. Dabei kommt es durch die Relaxation der Polymermatrix zu verstärkter Rißbildung, so daß plötzlich große Mengen Lösungsmittel eindringen können. Dieser Vorgang scheint in System Ameisensäure-Brombutan auszubleiben oder zumindest so langsam vorstatten zu gehen, daß keine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden kann.

Berechnet man für den Versuchsbeginn über ein Zeitintervall von Null bis 20 Minuten die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Gemische, so erhält man folgende Werte für k:

Substanzgemisch	k [min <sup>-1</sup> ]
Ameisensäure	$1.257 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure-Benzaldehyd	$2.914 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure-1,3-Dichlorbenzol	$3.946 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure-Brombutan	$2.183 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure-Toluol	$2.918 \cdot 10^{-2}$
Ameisensäure-m-Xylol	$2.198 \cdot 10^{-2}$

Interessant sind die zu Versuchsbeginn ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten k bei vielen Substanzen: Mit Ausnahme des Ameisensäure-Dichlorbenzol-Gemisches, das eine vergleichsweise hohe Quellgeschwindigkeit aufweist, ist die Geschwindigkeit der Volumenzunahme bei Verwendung der anderen Gemische, unabhängig davon ob sie homogen oder heterogen, aromatisch oder aliphatisch sind, nahezu identisch.

Ein Diffusionsprozeß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kann auch hier ausgeschlossen werden, da nach Gleichung 4-15 der Diffusionskoeffizient des Gesamtprozesses für Flüssigkeitsgemische reziprok proportional zum Stoßquerschnitt der zweiten Substanz sein muß. Dies ist offensichtlich nicht der Fall, da die binären Flüssigkeitsgemische eine schnellere Volumenzunahme als reine Ameisensäure zeigen, obwohl die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens aus Molekülen besteht die größer als Ameisensäuremoleküle sind.

Zusammenfassend können zur mechanischen Delamination von Leiterplattenbasismaterial folgende Verallgemeinerungen getroffen werden: Die Delamination wird durch ein synergistisches Zusammenwirken von mindestens zwei Lösungsmitteln herbeigeführt. Als besonders effektiv haben sich dabei Gemische herausgestellt, deren eine Komponente Ameisensäure ist. Diese ist aufgrund ihrer Molekülgröße und der ausgeprägten Wechselwirkungen mit dem Polymer in der Lage, schnell in der Probe gelöst zu werden und makroskopische Transportkanäle zu schaffen. Liegt Ameisensäure in einem Gemisch mit einem anderen Lösungsmittel vor, so wird diesem Lösungsmittel der Transport durch die Kanäle ermöglicht. So können auch Substanzen, die unverdünnt nur langsam oder gar nicht im Polymer gelöst werden, schnell und effizient in die Probe eindiffundieren. Je nach Struktur und Stoffeigenschaften können diese Substanzen im Innern der Probe mit Segmenten der Polymerkette Wechselwirkungen aufbauen. Sind beide Lösungsmittel ähnlich funktionalisiert, so konkurrieren sie um die selben Segmente der Polymerkette und der Prozeß verlangsamt sich gegenüber den Werten der reinen Ameisensäurediffusion. Je stärker sich das zweite Lösungsmittel von den Eigenschaften der Ameisensäure unterscheidet, desto eher kommt es zu einer Erhöhung des Gleichgewichtsquellwertes und der Geschwindigkeit der Volumenzunahme. Setzt man unpolare aromatische oder aliphatische Lösungsmittel ein, so resultiert daraus eine Delamination der Probe. Hierbei wird die Fähigkeit mechanische Spannung auf das Polymer auszuüben, durch die Größe der Kernsubstituenten, bzw. die Kettenlänge der Moleküle, bestimmt. So erreicht z.B. ein Ameisensäure-Diethylphthalat-Gemisch zwar einen hohen Gleichgewichtsquellwert, kann die Probe jedoch nicht delaminieren. Bei den bromierten, aliphatischen Lösungsmitteln liegt die Grenze bei einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen; es resultiert daraus zwar ein erhöhter Gleichgewichtsquellwert, jedoch kei-

ne Delamination. Moleküle mit längeren Kohlenstoffketten bewirken nur noch eine vernachlässigbar geringe Veränderung der Volumenzunahme.

Der Zerfall der Probe wird durch die Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen in das Polymer eingeleitet. Die Molekülketten werden zwischen den Netzknoten solvatisiert und gegeneinander mobilisiert. Dieser Prozeß ist exotherm. Gleichzeitig üben die eingebundenen Lösungsmittelmoleküle einen mechanischen Druck auf das Polymer aus. Grundsätzlich weisen dabei aliphatische Lösungsmittel geringere Grenzquellwerte als aromatische Lösungsmittel auf. Sie üben also einen höheren mechanischen Streß auf die Probe aus. Übersteigt der durch die Flüssigkeitsmoleküle aufgebaute Druck ein gewisses Maß, so wird die Probe geschädigt: es kommt zur Ribbildung, bevorzugt an der Phasengrenzfläche zwischen Glasfasergewebe und Polymer. Makroskopisch ist dieser Effekt in den Meßwerten der Volumenänderung der Proben als relative Minima, einer kurzfristigen Volumenabnahme, erkennbar. Zu einer vollständigen Delamination der Probe kommt es, wenn ein zweites, unpolares Lösungsmittel in der Lage ist, die unpolaren Polymersegmente ausreichend zu solvatisieren.

### 4.3.12 Delamination durch reaktiven Polymerabbau

Eine weitere Möglichkeit die Polymerketten der Matrix gegeneinander zu mobilisieren und damit eine Delamination der Probe herbeizuführen besteht in ihrer Verkürzung und der Auftrennung des dreidimensionalen Polymernetzwerkes. Um dieses zu erreichen muß in die Probe eine Komponente eingebracht werden, die in der Lage ist, mit dem Polymer zu reagieren. Von Hauptinteresse war dabei der gezielte Angriff auf reaktive Zentren im Polymer und nicht ein globaler Zerstörungsmechanismus, wie z.B. eine pauschale Oxidation aller Kohlenstoffatome der Kette.

#### Reaktive Zentren im Polymer

Zunächst wurden die reaktiven Zentren in der Polymerkette identifiziert:

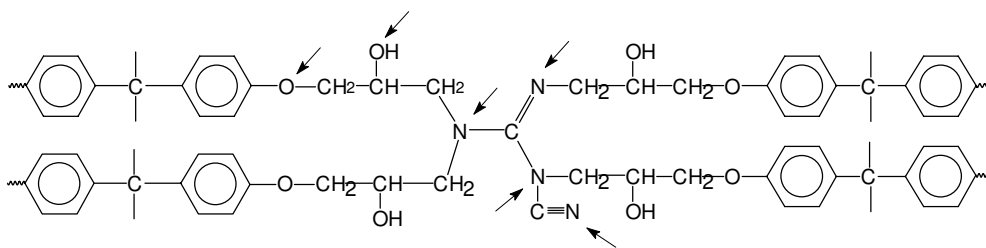


Abb. 4-35: Nucleophile Zentren in vernetztem BPA-Diglycidylether

Wie bereits aus der Struktur des Polymers erkennbar ist, handelt es sich dabei um nucleophile Zentren. Ein erfolgversprechender Ansatz für eine chemische Reaktion einer Substanz mit dieser Matrix sollte also der Einsatz eines elektrophilen Agens sein.

In diesem Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt noch einmal auf das zunächst untypisch wirkende Quellverhalten, das bei den Screening-Tests mit Bromoform zu beobachten war, eingegangen.

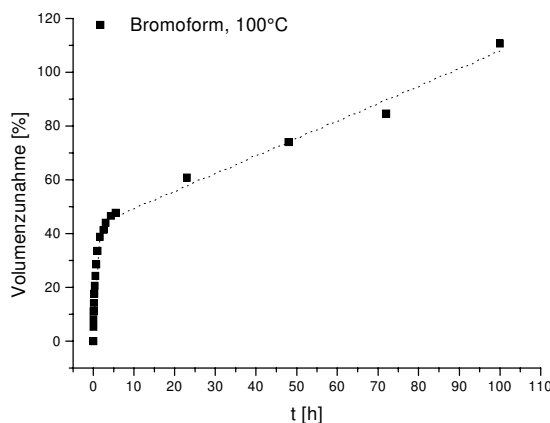


Abb. 4-36: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Bromoform bei 100°C

Bromoform setzte während des Experiments Brom frei, veränderte die mechanischen Eigenschaften der Probe, die bei 100°C nach ca. 80 Stunden sogar delaminierte und erreichte dabei einen vergleichsweise hohen Grenzquellwert von über 110% Volumenzunahme. Deutlich erkennbar ist der ausgeprägte, über einen Zeitraum von ca. vier Stunden andauernde, Quellvorgang, im Verlaufe dessen bereits eine Volumenzunahme um ungefähr 45% erreicht wird. Dies entspricht dem aus den vorangegangenen Experimenten bekannten Grenzquellwert der meisten anderen untersuchten Substanzen. Im Fall des Bromoforms stellt sich jedoch kein Gleichgewichtszustand ein, sondern die Volumenzunahme der Probe setzt sich fort.

Untersucht man anhand einer geeigneten Auftragung die Kinetik dieses Quellvorgangs, so kommt man zu den in folgender Abbildung gezeigten Zusammenhängen.

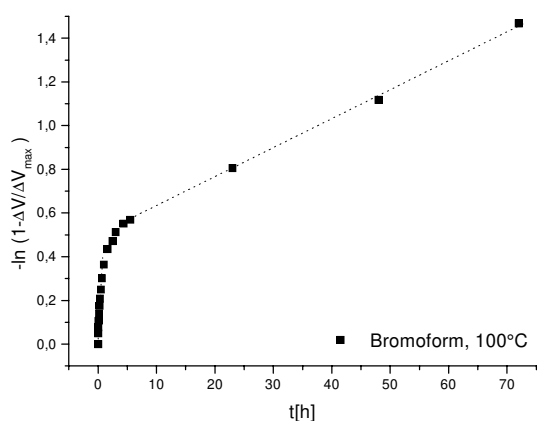


Abb. 4-37: Auftragung der Meßwerte aus Grafik 4-36 nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung

Wie nebenstehender Grafik entnommen werden kann besteht der Quellvorgang offensichtlich aus zwei unterschiedliche Prozessen. Es muß davon ausgegangen werden, daß entweder nach Beendigung der Quellung ein zweiter Prozeß mit veränderter Kinetik einsetzte, oder daß ein solcher, zweiter Prozeß bereits von Versuchsbeginn an stattfand, jedoch von dem parallel ablaufenden, schnelleren Quellvorgang überdeckt wurde und somit erst nach Erreichen des eigentlichen Gleichgewichtsquellwertes zu beobachten war. Da an dem Versuchssystem während des Experiments keine Veränderungen durchgeführt wurden, sollte die zweite Möglichkeit die plausible sein.

Im Zeitintervall von Versuchsbeginn bis vier Stunden beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Volumenzunahme  $k = 5.632 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Während dieser Zeit findet die Solvation der Polymerketten statt. Der danach ablaufende Prozeß weist nur noch eine Geschwindigkeitskonstante  $k = 2.232 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  auf und ist damit um den Faktor 25 langsamer als der Solvationsprozeß.

Eine mögliche Erklärung für diesen zweiten Prozeß ist eine chemische Reaktion der flüssigen Phase mit dem Polymer oder Polymerbestandteilen. Wäre diese langsam gegenüber der Solvation, so würde sie erst mit Erreichen des Gleichgewichtsquellwertes zu beobachten sein.

Aus diesem Grund wurden nun die dem Polymer gegenüber chemisch aktiven Komponenten in der flüssigen Phase untersucht: Die Verfärbung der Probe und der Lösung konnte auf Freisetzung von elementarem Brom zurückgeführt werden. Desweiteren mußte auch mit thermischen Abbauprodukten des Bromoforms, vornehmlich Bromwasserstoff, gerechnet werden. Es zeigte sich jedoch, daß eine Probe des Leiterplattenbasismaterials in HBr nicht zu delaminieren war, so daß eine Beteiligung dieser Substanz am beobachteten Delaminationsvorgang ausgeschlossen werden konnte. Reines Brom führte durch Oxidation nur zu einer Verkohlung der Probe und wurde deshalb nicht mehr berücksichtigt. Folglich mußte das Bromoform selbst reaktiv an der Delamination der Probe beteiligt sein. Die einfachste Erklärung für die Bildung eines zur Delamination der Probe befähigten Elektrophils aus Bromoform besteht in der Formierung eines Carbokations unter Abspaltung eines Bromid-Ions. Dieses Carbokation könnte dann als Alkylierungsmittel auf die nucleophilen Zentren des Polymers einwirken.

Überprüfbar wird diese Hypothese durch Verwendung eines starken Alkylierungsmittels wie z.B. Dimethylsulfat als Lösungsmittel bei einem Delaminationsexperiment. Diese Substanz zeichnet sich dadurch aus, daß sie unter Abspaltung einer entropisch günstigen Fluchtgruppe zwei elektrophile Methylgruppen auf geeignete Moleküle überträgt. Sie sollte daher ebenfalls in der Lage sein Leiterplattenbasismaterial zu delaminieren. Um den Vorgang zu beschleunigen wurde in Ameisensäure vorgequollenes und danach wieder getrocknetes Probenmaterial verwendet, so daß das Dimethylsulfat die innere Oberfläche der Probe schneller erreichen konnte. Wie das entsprechende Experiment zeigte, kommt es bei leichter Erwärmung einer Dimethylsulfat-Lösung, in der sich die Probe befindet, zur Gasentwicklung. Dies deutet auf  $\text{SO}_2$ -Freisetzung und den Beginn der Methylierung hin. Im Versuchsverlauf verfärbt sich die Lösung und die

Gasfreisetzung intensiviert sich. Nach ca. 15 Minuten delaminiert die Probe und nach weiteren 20 Minuten ist der Kunststoff vollständig gelöst. Dies muß als Beweis für den theoretischen Ansatz der reaktiven Delamination durch carbokationenbildende Substanzen gewertet werden.

Bevor näher auf den Delaminationsmechanismus eingegangen wird, wurde zunächst der Einfluß von Ameisensäure auf die Fähigkeit des Bromoforms die Probe zu delaminieren untersucht. Es wurde eine deutliche Beschleunigung des Prozesses erwartet, da Ameisensäure, wie bei der mechanischen Delamination, Transportkanäle schafft, durch die das Bromoform schneller in die Probe einzudringen vermag. Desweiteren ist Ameisensäure in der Lage ionische Substanzen wie z.B. Carbokationen zu solvatisieren und damit zu stabilisieren.

Da Ameisensäure und Bromoform nur begrenzt ineinander mischbar sind, wurde eine Bromoformlösung bei 100°C mit Ameisensäure gesättigt und als Lösungsmittel verwendet. Wie nebenstehende Grafik zeigt, konnte ein

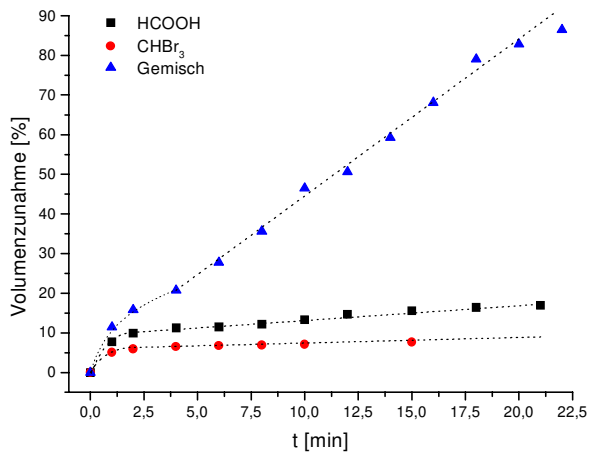


Abb. 4-38: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Bromoform sowie einem Ameisensäure-Bromoform-Gemisch, 100°C

synergistischer Prozeß beobachtet werden. Die Zeit bis zur Delamination der Probe betrug nur 22 Minuten bei einem noch meßbaren Grenzwert von 86.46%. Nach einer Anquellphase von ca. einer Minute folgt der Prozeß einer Kinetik nullter Ordnung, d.h. die Volumenzunahme mit der Zeit ist konstant.

$$\frac{dV}{dt} = k \quad (4-16)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für diesen Prozeß beträgt  $3.77 \text{ min}^{-1}$  und ist damit um einen Faktor von über 600 größer, als die Geschwindigkeitskonstante beim Quellprozeß von reinem Bromoform. Desweiteren konnte beobachtet werden, daß sich das Lösungsmittel während des Versuchs gelblich verfärbt. Nach Entfernen der Probe und Abdestillation des Lösungsmittels verbleibt eine bräunliche, harzig-klebrige Substanz im Reaktionsgefäß. Es handelt sich dabei offensichtlich um polymere Abbauprodukte

Eine lichtmikroskopische Betrachtung bestätigt dabei die Zerstörung der Polymermatrix:

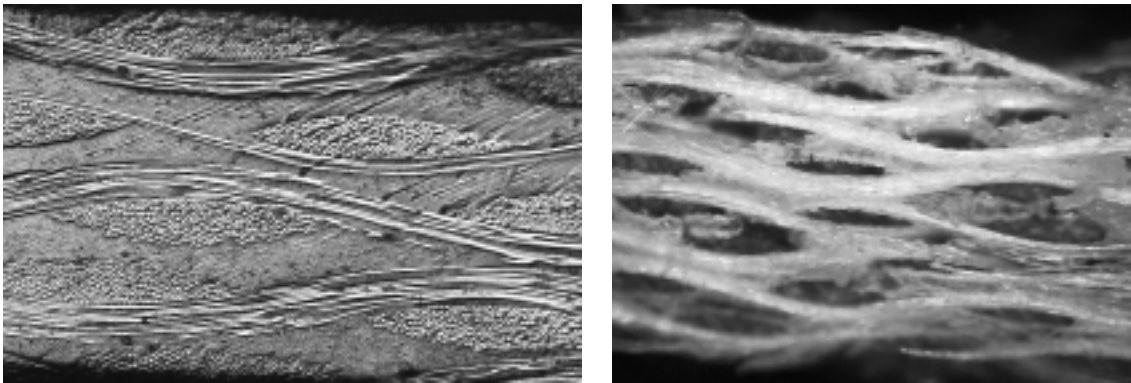


Abb. 4-39: Kante einer unbehandelten Platine (Bild1), Kante einer Platine nach vierminütigem Einwirken eines Ameisensäure-Bromoform-Gemisches bei 100°C (Bild2), jeweils 100fache Vergrößerung

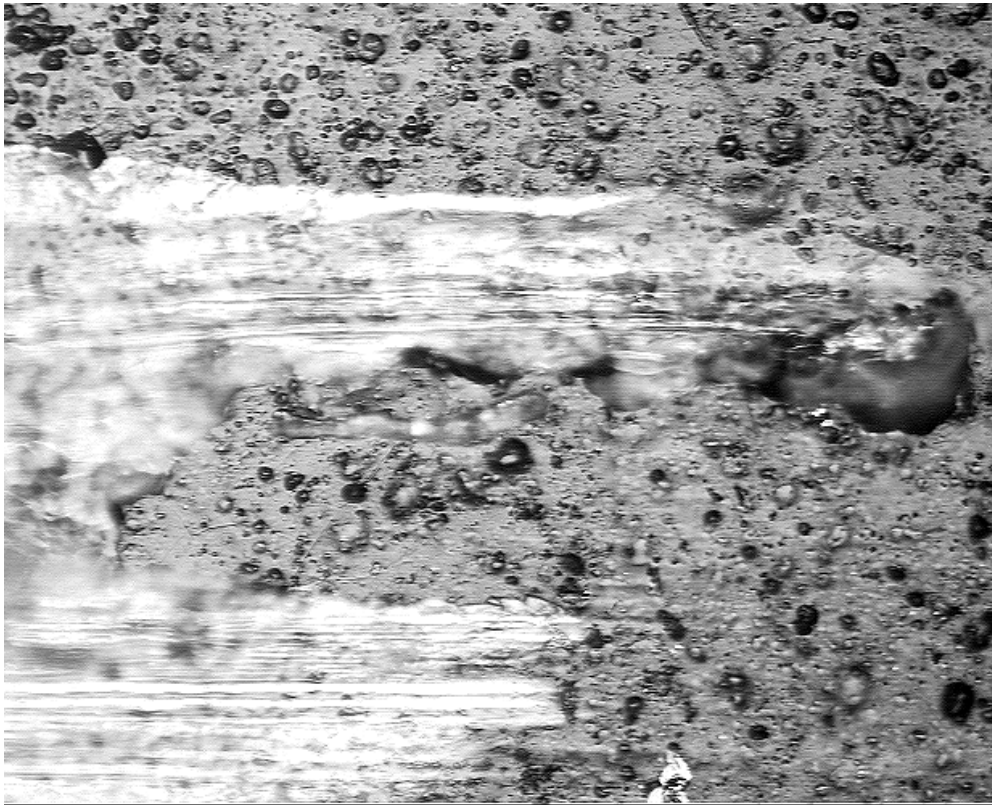


Abb. 4-40: Oberfläche einer Probe Leiterplattenbasismaterial nach einminütigem Einwirken eines Ameisensäure-Bromoform-Gemisches bei 100°C , 100fache Vergrößerung

Wie Abb 4-39 (Bild 2) zeigt, wird zu Versuchsbeginn sehr schnell Polymermaterial aus den Räumen zwischen den Glasfaserverstärkungen entfernt, während das die Glasfasern umhüllende Material noch über einen längeren Zeitraum stabil bleibt. Deutlich erkennbar sind die Polymerreste an den Berührungspunkten zweier Glasfaserstränge.

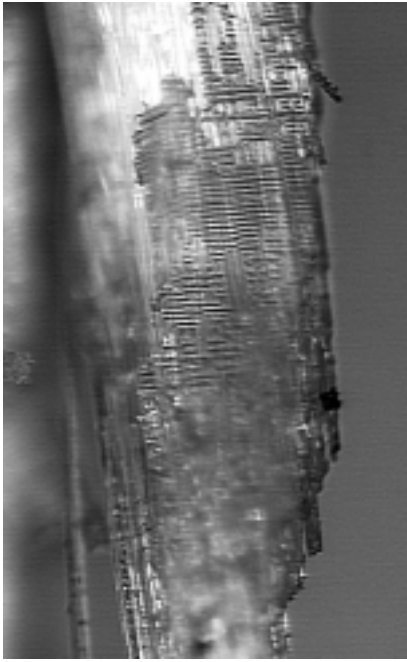


Abb. 4-41: Glasfaserbündel nach Einwirkung eines Ameisensäure-Bromoform-Gemisches bei 100°C, 200fache Vergrößerung

Abbildung 4-40 zeigt neben den schon bekannten Rißstrukturen auch Poren im Bereich der Deckfläche der Probe. Da die Ränder dieser Poren nicht scharfkantig sondern abgerundet sind, kann eine mechanische Ursache für ihre Bildung ausgeschlossen werden. Stattdessen muß ein Lösungsvorgang für ihre Entstehung in Betracht gezogen werden. Dies setzt wiederum einen reaktive Abbau der Polymermatrix voraus.

Abbildung 4-41 zeigt den Glasfaserstrang einer Probe Leiterplattenbasismaterial nach zehnminütiger Einwirkung eines Ameisensäure-Bromoform-Gemisches. Wie deutlich zu erkennen ist, erfolgt der Lösungsmitteltransport auch über die Zwischenphasenregion Glasfaser/Polymer. Die auf der Aufnahme sichtbaren Riefen im anhaftenden Polymerrest stammen von quer darüberliegenden Glasfasersträngen. Da diese Struktur im Polymermaterial gut sichtbar erhalten geblieben ist, muß die Trennung schnell und ohne starke Beeinträchtigung der Polymermatrix erfolgt sein.

Ein Einfluß der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches auf die Volumenzunahme der Probe ist, wie Grafik 4-42 zeigt, nur im Bereich geringer Ameisensäurekonzentrationen zu beobachten. Ansonsten ist die mittlere zeitliche Volumenzunahme  $J$  von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig.

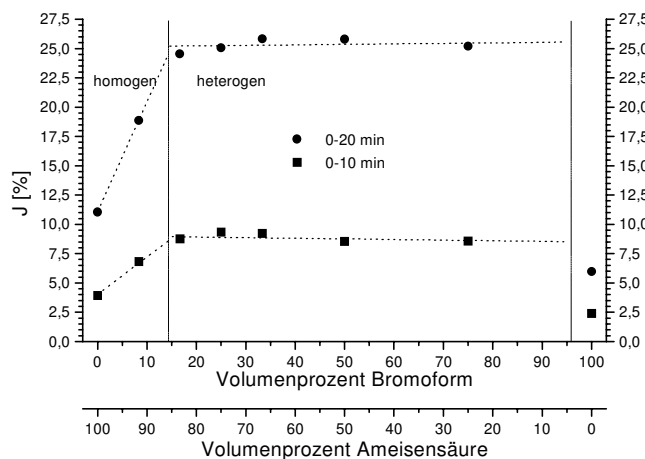


Abb. 4-42: Abhängigkeit der mittleren zeitlichen Volumenzunahme  $J$  einer Probe von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure-Bromoform-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung bei 65°C

Bei Verwendung eines zweiphasigen Lösungsmittelgemisches gilt gleiches auch für die bei den Versuchen gemessenen Zeiten bis zur Delamination der Probe und die entsprechenden Grenzwertwerte: Die Probe delaminierte grundsätzlich nach 22 Minuten; die dabei gemessenen Grenzwertwerte lagen zwischen 84.31 und 87.08% Volumenzunahme. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse war mit einem gemessenen Mittelwert von 85.95% und einem maximalen Fehler von  $\pm 1.91\%$  hoch.



## Abhängigkeit der Delaminationsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase

Da es sich bei der in diesem Prozeß beobachteten Delamination des Leiterplattenbasismaterials scheinbar um einen synergistischen Vorgang handelt, existiert, wie Abb. 4-42 zeigte, ein Einfluß der Zusammensetzung der Lösung auf die Geschwindigkeit der Volumenzunahme. Aus diesem Grund wurde das vorangegangene Experiment mit einer dem Bromoform ähnlichen

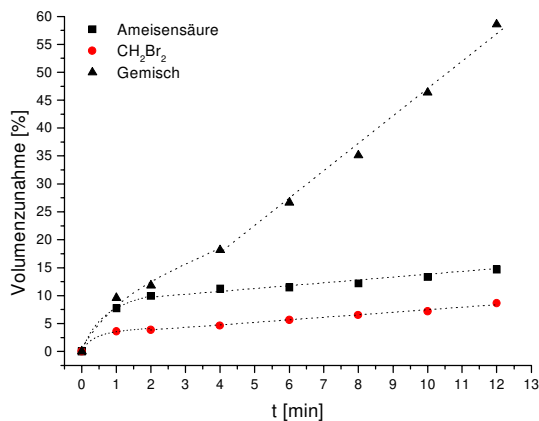


Abb. 4-43: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in einem Ameisensäure-Methylenbromid-Gemisch, 100°C

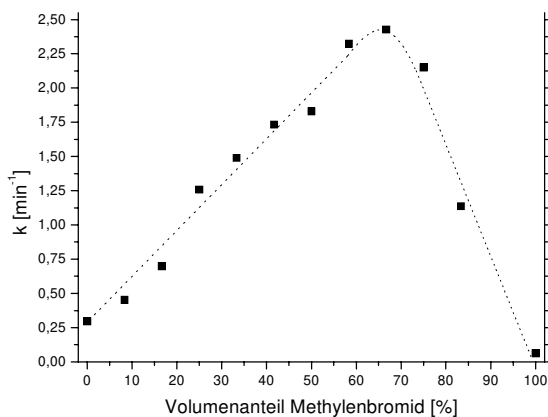


Abb. 4-44: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Delaminationsprozesses von der Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches aus Ameisensäure und Methylenbromid, 65°C

Substanz, Methylenbromid, wiederholt, da CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit Ameisensäure oberhalb von ~60°C eine homogene Phase bildet.

Zunächst wurde ein Lösungsmittelgemisch aus volumengleichen Anteilen von Ameisensäure und Methylenbromid untersucht. Da auch Methylenbromid als Alkylierungsmittel agieren kann, wurde auch bei diesem Versuch eine Delamination der Probe, allerdings bereits nach 12 Minuten, beobachtet. Der Grenzquellwert betrug 58,57%; die aus dem Kurvenverlauf resultierende Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Prozesses wurde zu  $4,42 \text{ min}^{-1}$  ermittelt und war damit um einen Faktor von 1,2 größer als bei dem Experiment mit der bromoformhaltigen Lösung.

Das Experiment wurde mit Ameisensäure-Methylenbromid-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung wiederholt und die jeweilige Geschwindigkeitskonstante des Delaminationsprozesses ermittelt. Es wurde allerdings bei 65°C ausgeführt, um die Geschwindigkeit der Delamination zu reduzieren. Man erkennt in der Grafik deutlich ein Maximum der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von ca. 70 Volumenprozent Methylenbromid und 30 Volumenprozent Ameisensäure. Interessant ist dabei die Tatsache, daß sich die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zusammensetzung linear vollzieht.

Bestätigt wird dies, wenn man die Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels darstellt.

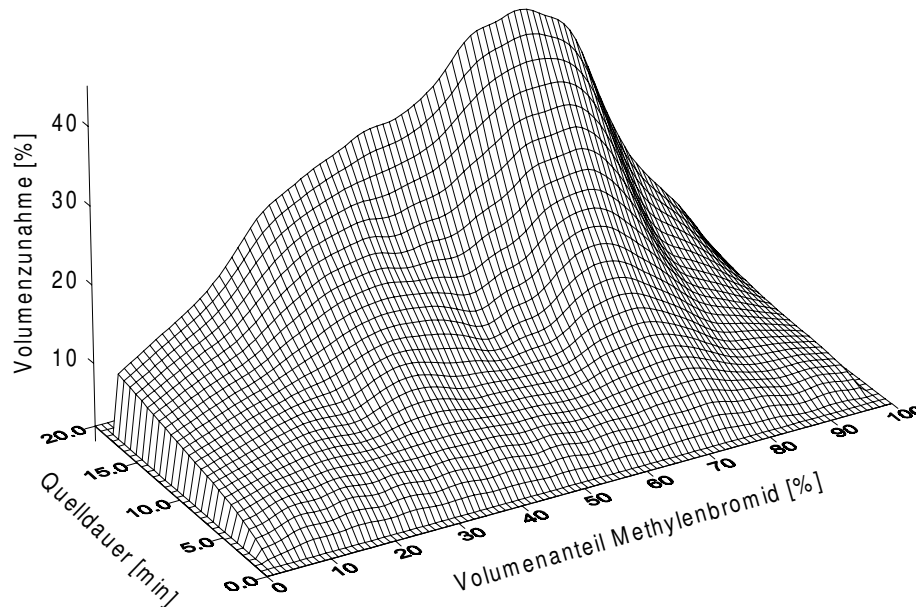


Abb. 4-45: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Aus Messungen mit Ameisensäure-Methylbromid-Gemischen verschiedener Zusammensetzung bei 65°C interpolierte Hyperfläche für ein Zeitintervall von 20 Minuten.

Es ist offensichtlich, daß bei Verwendung eines homogenen Gemisches zur reaktiven Delaminierung einer Probe Leiterplattenbasismaterial ein Reaktionsoptimum bezüglich der Zusammensetzung existiert. Es liegt im Zusammenwirken aus der Diffusion der Ameisensäure, die Transportwege schafft, und der Wirksamkeit der sog. Reaktivkomponente das Polymer zu alkylieren und damit ebenfalls Transportwege zu schaffen begründet. Daher muß dieses Optimum für jedes binäre Gemisch einzeln ermittelt werden.

Bei Verwendung heterogene Lösungsmittelgemische, bei denen die Löslichkeit der einen in der anderen Komponente gering ist, ist die Möglichkeit die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu variieren, beschränkt. Daher kann die Beschleunigung des Delaminationsprozesses häufig nur über eine Änderung der Reaktionstemperatur und die damit verbundene Veränderung der Löslichkeiten beider Lösungsmittel ineinander erreicht werden.

### Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Delamination von der Molekülstruktur

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Experimente nunmehr mit Substanzen fortgesetzt, die sich strukturell aus dem Grundgerüst der beiden bereits getesteten ableiten ließen. Dadurch sollte eine Systematik im Aufbau oder den Eigenschaften der Substanzen ermittelbar sein, die Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus zuläßt. Bei den Versuchen wurden jeweils die Grenzquellwerte und die Zeiten bis zur Delamination der Probe bestimmt. Die Experimente wurden, soweit dies der Siedepunkt der halogenierten Komponente zuließ, bei 100°C durchgeführt. Es wurde jeweils ein Gemisch aus volumengleichen Anteilen beider Substanzen eingesetzt, so daß teilweise heterogene Flüssigkeitsgemische vorlagen:

Substanz	T [°C]	Flüssigkeitsphase	Grenzquellwert [%]	Delaminationszeit [min]	k [min <sup>-1</sup> ]
Bromoform	100	heterogen	86.46	22	3.7691
Dibrommethan	100	homogen	58.57	12	4.4244
Bromethan	36	homogen	65.65	200	0.3140
1,2-Dibrommethan	100	homogen	64.10	14	4.2536
Dichlormethan	40	homogen	58.82	70	0.9165
Brombenzol	100	heterogen	68.80	30	2.1808
Chlorbenzol	100	heterogen	73.35	26	2.5795
1,2-Dichlorbenzol	100	heterogen	84.12	35	2.2821

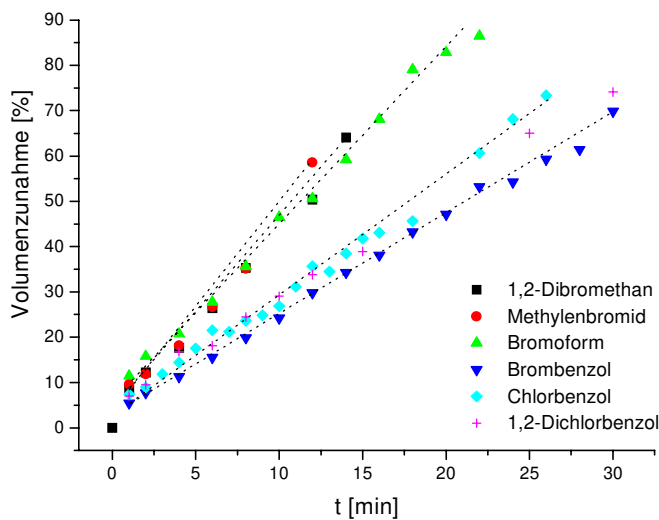


Abb. 4-46: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in verschiedenen Gemischen aus Ameisensäure und halogenhaltigen Lösungsmitteln bei 100°C

Wie man der vorangegangenen Tabelle entnehmen kann, unterteilen sich die Lösungsmittelgemische, unabhängig davon ob homogen oder heterogen, in zwei Gruppen: solche mit aliphatischer sowie solche mit aromatischer, halogenhaltiger Komponente. Erstere weisen kürzere Delaminationszeiten sowie eine Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Quellprozesses von ca.  $4 \text{ min}^{-1}$  auf. Die Delaminationszeiten der zweiten Gruppe sind länger; die Geschwindigkeitskonstante  $k$  des Quellprozesses beträgt ca.  $2.3 \text{ min}^{-1}$ . Offensichtlich üben, ebenso wie bei der mechanischen Delamination, auch bei der reaktiven Delamination aliphatische Moleküle einen höheren mechanischen Stress auf das Polymer aus.

Betrachtet man die Ergebnisse, so können einige Gemeinsamkeiten der untersuchten Lösungsmittelgemische festgestellt werden: Die Zeiten bis zur Delamination der Probe korrelieren mit

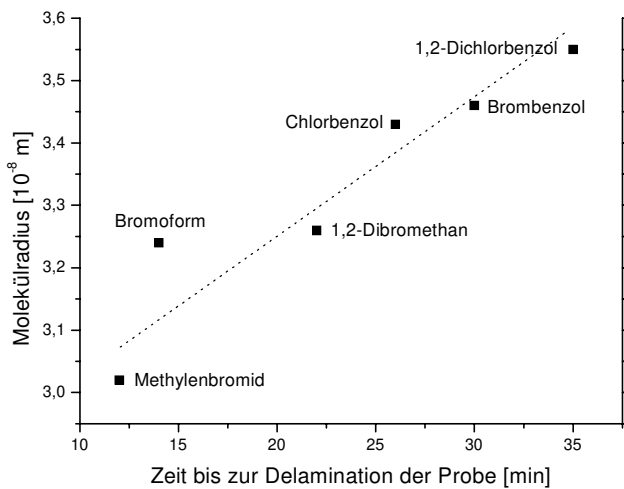


Abb. 4-47: Auftragung des Molekülradius der halogenierten Lösungsmittelkomponente gegen die Zeit bis zur Delamination der Probe, 100°C

der Molekülgröße der halogenierten Substanzen. Je kleiner das untersuchte Molekül, desto kürzer die Zeit bis zum Zerfall der Probe. Dies ist u.a. auf die höhere Diffusionsgeschwindigkeit kleinerer Moleküle im Polymer zurückzuführen. Da jedoch auch die Löslichkeit dieser Substanzen im Polymer sowie ihre Fähigkeit, Carbokationen zu bilden, berücksichtigt werden muß, sollte dieser Zusammenhang nicht überbewertet werden.

Desweiteren besteht ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial im betreffenden Lösungsmittelgemisch und der beobachteten Zeit bis zur Delamination der Probe.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Grenzquellwerte von der Zeit bis zur Delamination der Probe für alle bisher untersuchten Substanzgemische, so ergibt sich folgendes Bild:

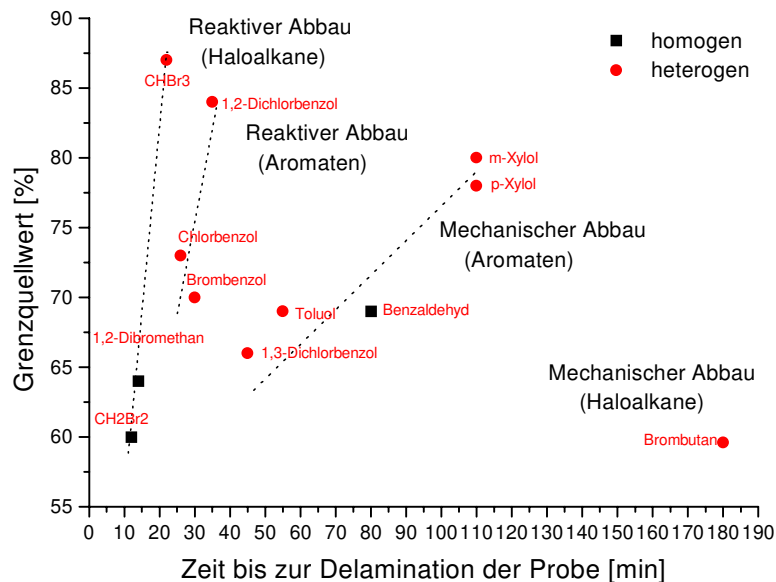


Abb. 4-48: Abhängigkeit des Grenzquellwertes von der Zeit bis zur Delamination

Deutlich erkennbar sind die bereits bei den Einzeluntersuchungen getroffenen Zuordnungen: Es existieren vier unterschiedliche Lösungsmittel-Gruppen, die jeweils für eine bestimmte Art des Polymerabbaus typisch sind. Bei allen Gruppen korrelieren Grenzquellwert und die Zeit bis zur

Delamination der Probe linear miteinander. Dies spricht dafür, daß eine schnelle Lösungsmittelaufnahme die Probe stärker strukturell belastet und zu einer Delamination bei relativ geringer Volumenzunahme führt. Verläuft die Lösungsmittelaufnahme jedoch langsamer, so kann das Polymer die lokal auftretenden Spannungen verteilen und über einen Relaxationsvorgang abbauen. Auf diese Weise ist insgesamt mehr Lösungsmittel notwendig, um die Delamination der Probe herbeizuführen. Es resultiert also ein im Vergleich höherer Grenzquellwert.

### Die Anquellphase

Bei der Untersuchung jedes Substanzgemisches bestehend aus Ameisensäure und einem weiteren Lösungsmittel konnte eine sog. Anquellphase beobachtet werden. Exemplarisch sei sie hier am Beispiel der Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in einem Gemisch aus Ameisensäure und Methylenchlorid bei 40°C gezeigt. In dieser Anquellphase, die in diesem

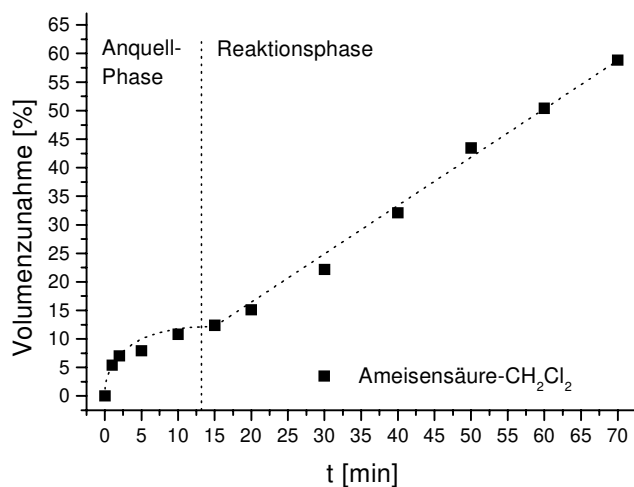


Abb. 4-49: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in einem Gemisch aus Ameisensäure und Methylenchlorid bei 40°C

Experiment ein Zeitintervall vom Versuchsbeginn bis ca. zwölf Minuten umfaßt, dringt überproportional viel Lösungsmittel pro Zeiteinheit in die Probe ein. Dabei gilt, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, daß die Anquellphase bei homogenen Gemischen ca. 30% der Gesamtzeit bis zur Delamination der Probe in Anspruch nimmt. Bei heterogenen Gemischen sind es nur 15%. Nach dieser Phase ist der Verlauf der Meßwerte linear. Das bedeutet, daß nach Beendigung der Anquellphase eine Reaktionskinetik nullter Ordnung über den ganzen Versuchszeitraum hinweg gilt. Ursache für das Auftreten dieser Anquellphase ist das Lösen von Ameisensäure im

Polymer: Im ersten Schritt zur Delamination der Probe wird Ameisensäure im Polymer gelöst. Dieser Vorgang findet an allen sechs Flächen der quaderförmigen Probe statt. Dabei werden durch Reißbildung Poren geschaffen, durch die das zweite Lösungsmittel nachwandern kann. Da die Reißbildung jedoch bevorzugt parallel zu den Glasfasersträngen abläuft, kommt dieser Prozeß jedoch an den Deckflächen der Probe zum Erliegen. Somit erfolgt der weitere Lösungsmittelzutritt nur noch über die sehr viel kleineren Kantenflächen.

### 4.3.13 Kinetik der reaktiven Delamination

Folgendes kinetisches Modell kann zur Erklärung der beobachteten Reaktionskinetik nullter Ordnung herangezogen werden: Die in der Lösung vorhandenen, zur Reaktion benötigten Carbokationen entstehen durch ein Reaktionsgleichgewicht aus dem Lösungsmittel:



Während des Prozesses der chemischen Delamination wird bezüglich der Konzentrationsänderung der Carbokationen mit der Zeit ein stationärer Zustand erreicht. Dieser läßt sich über eine Bilanzgleichung, welche die Bildung und Rückbildung sowie die Reaktion der Carbokationen berücksichtigt, darstellen:

$$\frac{dc'_R}{dt} = \alpha c_R - \beta c'_R - k c_Z c'_R = 0 \quad \text{mit :} \quad (4-18)$$

$\alpha$  = Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Carbokationen aus dem LM

$\beta$  = Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von LM aus Carbokationen

$k$  = Geschwindigkeitskonstante des Polymerabbaus

$c_Z$  = Konzentration der reaktiven Zentren im Polymer

Durch umstellen von Gleichung 4-18 erhält man:

$$c'_R = \frac{\alpha c_R}{\beta + k c_Z} \quad (4-19)$$

Unter der Annahme, daß eine bimolekulare Reaktion der Carbokationen mit den reaktiven Zentren im Polymer für das Eindringen der Flüssigkeit in die Probe und die damit verbundene Volumenänderung verantwortlich ist, gilt folgende Abhängigkeit für die Änderung des Probevolumens mit der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= k c_Z c'_R \\ \frac{dV}{dt} &= k \frac{c_Z \alpha c_R}{\beta + k c_Z} \\ &= \frac{k}{\beta} \alpha \frac{c_Z c_R}{1 + \frac{k}{\beta} c_Z} \end{aligned} \quad (4-20)$$

Geht man von der Annahme aus, daß  $k \cdot c_Z / \beta \gg 1$  ist, so folgt aus Gleichung 4-20:

$$\boxed{\frac{dV}{dt} = \alpha c_R} \quad (4-21)$$

Dies entspricht der in den Experimenten beobachteten, linearen Abhängigkeit der Volumenzunahme von der Quellzeit.

### Zusammenfassende Erläuterung zur reaktiven Delamination

Bei der mechanischen Delamination werden nur die Prepregs des Leiterplattenbasismaterials voneinander getrennt. Findet hingegen eine reaktive Delamination statt, so wird auch Polymer-substanz von den Glasfasermatten abgelöst und findet sich als Flocken in der Lösung.

Die Grundvoraussetzung einer Substanz Leiterplattenbasismaterial reaktiv zu delaminieren, besteht in der Fähigkeit Carbokationen zu bilden und zu stabilisieren und somit als Alkylierungsmittel zu wirken. Solche Verbindungen verfügen über ausgeprägte Abgangsgruppen und weitere Substituenten, die in der Lage sind, die entstehende Ladung zu delokalisieren. Unterstützt wird diese Fähigkeit durch die Anwesenheit von Ameisensäure, die über Solvation ebenfalls zu einer Stabilisierung der reaktiven Spezies beiträgt.

Die entstehenden Carbokationen sind in der Lage mit Segmenten der Polymerkette zu reagieren und so deren Spaltung hervorzurufen. Diese Schlußfolgerung läßt sich anhand des Quellverhaltens von Leiterplattenbasismaterial in verschiedenen Dichlorbenzol-Derivaten belegen:

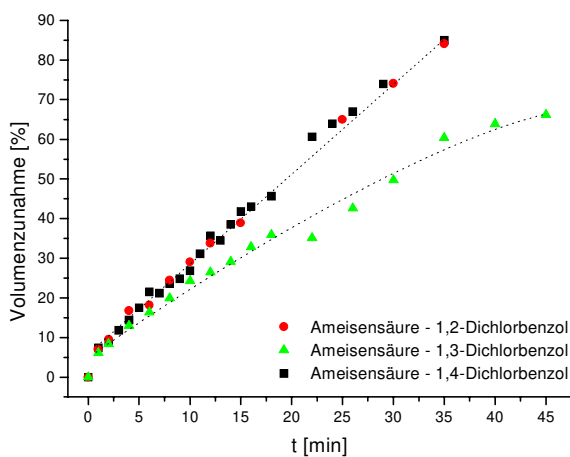


Abb. 4-50: Volumenzunahme einer Probe Leiterplattenbasismaterial in verschiedenen Ameisensäure-Chlorbenzol-Gemischen, 100°C

den Zweitsubstituenten destabilisiert wird, findet hauptsächlich mechanische Delamination statt.

1,2- und 1,4-Dichlorbenzol können aufgrund der Position des Zweitsubstituenten eine entstehende Ladung über den Kern delokalisieren. Im Gemisch mit Ameisensäure weisen sie, wie nebenstehende Grafik zeigt, vergleichbare Grenzquellwerte und Zeiten bis zur Delamination der Probe auf. Demgegenüber liegt die Zeit bis zur Delamination der Probe in einem Gemisch aus 1,3-Dichlorbenzol und Ameisensäure um 30% über und der Grenzquellwert 20% unter den Werten der beiden anderen Dichlorbenzole. Desweiteren sind in der Lösung kaum Kunststoffflocken zu beobachten. Da die Carbokationenbildung bei 1,3-Dichlorbenzol durch

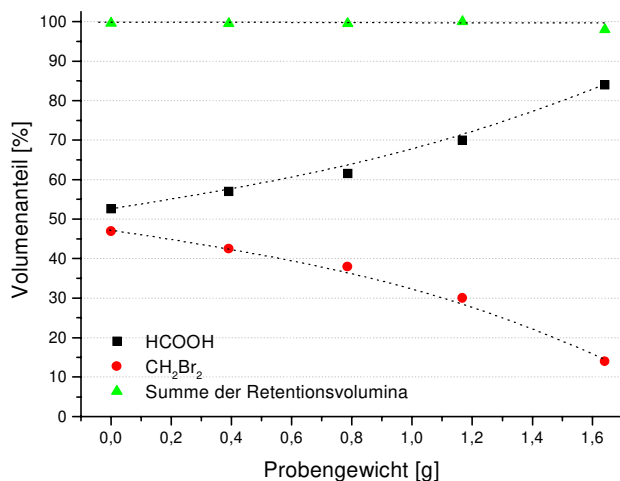


Abb. 4-51: Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung nach zweistündigem Einwirken auf Leiterplattenbasismaterial verschiedenen Gewichts bei 100°C

Nach zweistündigem Einwirken auf die Probe wurde die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Wie anhand der Grafik zu erkennen ist, nimmt der Anteil an Methylenbromid mit steigender Einwaage deutlich ab. Dies zeigt, daß Methylenbromid während des Einwirkens auf das Leiterplattenbasismaterial nicht nur als Quellmittel dient, sondern reaktiv an dem Prozeß beteiligt ist und dabei verbraucht wird.

Der Zerfall des Polymer impliziert, daß der Angriff des Alkylierungsmittels in der Polymerkette oder am Vernetzungsgagens stattfindet. Eine mögliche Etherbildungsreaktion am sekundären Alkohol des Polymers ist folglich nicht von Bedeutung.

Vergleicht man die Bindungsenthalpien einer C-N - Bindung (305 kJ/mol) und einer C-O - Bindung (360 kJ/mol) mit der Dissoziationsenergie einer C-Br -Bindung (293 kJ/mol), so erkennt man, daß eine Umalkylierungsreaktion, die zu einem Bruch der C-N-Bindung führt am wahrscheinlichsten ist.

#### 4.3.14 Analyse der polymeren Abbauprodukte der reaktiven Delamination

Nachdem der elektrophile Angriff des Lösungsmittels auf das Polymer als Auslöser des Delaminationsvorgangs bewiesen ist, soll nunmehr ein Mechanismus dieses Vorgangs ermittelt werden. Die Ergebnisse, die zu dem beschriebenen Zerfalls-Schema führen, basieren auf Arbeiten von ERNST [49] während eines Schwerpunktpraktikums.

Wie bereits erwähnt, verbleibt nach der Delamination einer Probe ein harziger Rückstand im Reaktionsgefäß. Hierbei sollte es sich um Abbauprodukte des Polymers handeln, deren Aufbau Rückschlüsse über den bei der Delamination ablaufenden Prozeß zulassen.

Zur Aufreinigung wurde der Rückstand in THF aufgenommen und durch eine PTFE-Membran mit einer Porenweite von 0.2 µm gepreßt. Mit diesem Filtrat wurden alle weiteren Analysen ausgeführt.

Ein weiterer direkter Beleg für die stattfindende chemische Reaktion bei der Delamination von Leiterplattenbasismaterial zeigt sich bei der quantitativen Untersuchung der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemischs nach der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial. Die Zusammensetzung der Lösung wurde dabei mittels einer GC-MS-Kopplung bestimmt. Die gemessenen Retentionsvolumina korrelieren dabei direkt mit der Konzentration des jeweiligen Lösungsmittels im Gemisch.

Bei dem Experiment wurden Lösungsmittelgemische aus jeweils 3ml Ameisensäure und Methylenbromid bei 100°C mit immer größeren Mengen Leiterplattenbasismaterial umge-



### Viskositätsmessung

Zunächst sollte anhand von Viskositätsuntersuchungen bestätigt werden, ob tatsächlich lineare Polymerfragmente in der Probe vorlagen. Desweiteren wurde versucht, eine Abschätzung über die mittlere Molekülmasse dieser Fragmente zu treffen.

Bei Viskositätsmessungen erhält man aus den Durchlaufzeiten durch ein Viskosimeter relative Viskositäten. Sie zeigen die Änderungen der Viskosität eines Lösungsmittels bei Anwesenheit verschiedener Konzentrationen oder unterschiedlicher mittlerer Molmassen eines gelösten Polymeren. Sie werden ermittelt zu:

$$\frac{t-t_0}{t_0} = \frac{\eta-\eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 = \eta_{spez} \quad (4-22)$$

Dabei stellt das Einstein'sche Viskositätsgesetz den Zusammenhang zwischen relativer Viskosität  $\eta_{rel}$  und den Volumenanteil  $\varphi$  der gelösten oder dispergierten Phase dar. Die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  ist das Verhältnis der Viskosität des Lösungsmittels ( $\eta$ ) mit dem darin gelösten oder dispergierten Polymer zu der Viskosität des reinen Lösungsmittels ( $\eta_0$ ).

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = 2,5 \varphi + 1 \quad (4-23)$$

Der Volumenanteil  $\varphi$  ist das Volumen, das in  $1\text{cm}^3$  Lösung von den gelösten Partikeln beansprucht wird. Das Volumen der Partikel ist somit das Knäuelvolumen. Daraus ergibt sich, daß das Knäuelvolumen sowohl über die Mischdichte  $\rho_{misch} = (\rho_{Polymer} + \rho_{Lösung})/2$  und der entsprechenden Mischmasse  $m_{misch}$  oder durch die Masse und Dichte des Polymeren ohne Lösungsmittel zu definieren ist. Definiert man  $\varphi$  über die Dichte des Knäuels ohne Lösungsmittelanteil so gilt:

$$\varphi = \frac{V_{Poly}}{V_{Lösung}} = \frac{(m_{Polymer} / \rho_{Knäuelohne Lösungsmittel})}{V} \quad (4-24)$$

$$\varphi = \frac{(m_{Poly} / V_{Lösung})}{\rho_{Knäuel}}$$

$$\text{mit der Konzentration } c = m/V_{Lösung}$$

$$\varphi = \frac{c}{\rho}$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte, die das Polymer in Lösung ohne das Lösungsmittel einnimmt. Exakter kann die Dichte als äquivalente Knäuldichte  $\rho_{äpui}$  aufgefaßt werden, da das Einstein'sche Viskositätsgesetz nur für Kugeln gilt. Als äquivalente Knäuldichte wird dabei die Dichte, welche ein kugelförmiges Knäuel einnehmen würde, um die gleiche Viskositätsänderung zu erzeugen, die ein reales Knäuel erreicht, bezeichnet. Das Einstein'sche Viskositätsgesetz lautet somit:

$$\eta_{rel} - 1 = 2,5 (c/\rho_{äpui}) \quad (4-25)$$

Für  $\eta_{rel} - 1$  wird nun die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  eingeführt, so daß das Viskositätsgesetz folgende einfache Form annimmt:

$$\eta_{sp} = 2,5 (c/\rho_{äpui}) = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \quad (4-26)$$

Dieses Gesetz ist jedoch nur für wechselwirkungsfreie Polymerteilchen in der Lösung streng gültig. Das bedeutet, daß die ermittelten Werte für  $\eta_{sp}$  für verschiedene Konzentrationen auf die

Konzentration  $c = 0$  extrapoliert werden müssen. Den so gewonnenen Grenzwert  $\eta_{sp}$  bei  $c = 0$  nennt man Viskositätszahl oder Staudinger-Index  $[\eta]$ .

Aus dem Staudinger-Index läßt sich sowohl  $\rho_{\text{äpui}}$  als auch der Durchmesser äquivalenter Kugeln berechnen. Es gilt:

$$2,5/[\eta] = \rho_{\text{äpui}} = \bar{M}_\eta / N_L (1/6) \pi d_{\text{äpui}}^3 \quad (4-27)$$

mit  $\bar{M}_\eta$  = mittlere Molmasse bei der Viskositätsmessung

Der Staudinger-Index hat die Dimension einer reziproken Dichte, d.h. daß die Viskositäts-erhöhung  $\eta_{sp}$ , die beim Auflösen eines makromolekularen Stoffes zu beobachten ist, der mittleren Teilchendichte umgekehrt proportional ist. Beachtet man, daß die Dichte eine vom Zerteilungsgrad unabhängige Stoffkonstante ist, so erkennt man, daß bei einer Dispersion von normalen Feststoffen, keine Abhängigkeit der Viskosität von der Teilchengröße zu beobachten ist. Ändert sich die Viskosität durch unterschiedliche Molmassen des gelösten Polymers, so liegt keine Dispersion, sondern eine Lösung mit dem Charakter statistischer Knäuel vor. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität ist somit eine charakteristische Eigenart makromolekularer Lösungen, wodurch sich diese von allen anderen kolloiden Systemen unterscheiden. Existiert keine Beziehung zwischen  $[\eta]$  und der Molmasse, so liegt nur eine Verteilung des Polymers und keine Lösung vor.

Betrachtet man ein kettenförmiges Polymer, so kann es als linear oder als Knäuel vorliegen. Für die Form des Polymers ist die Art der Verknüpfung entscheidend. Da es sich bei den meisten Polymeren um Kohlenwasserstoffe handelt, ist die Verknüpfung durch mehr oder weniger äquivalente tetraederförmige Verknüpfungspunkte gegeben. D.h. es kann zu Verknüpfungen in verschiedenen Raumrichtungen kommen, die durch die Bindungswinkel festgelegt werden. Damit ist es aber sehr unwahrscheinlich, daß es bei statistischen Verknüpfungen zu einem langgestreckten Polymer kommt. Es gilt, daß die Entropie mit höherer Anzahl der unterschiedlichen Konformationen des Moleküls  $K$  zunimmt.

$$S = k \cdot \ln K \quad (4-28)$$

Aus diesem Grund ist das langgestreckte Polymer mit einer geringen Entropie belegt. Die Wahrscheinlichkeit eine Polymerkette in linearer Konformation vorzufinden nimmt dabei mit der Kettenlänge des Moleküls ab, da mit der Kettenlänge die Zahl der möglichen Orientierungen der Bindungen im Raum zunimmt. Bei einem Atom sind es 3, bei zwei  $3^2$  und bei  $n$  C-Atomen  $3^n$  Orientierungsmöglichkeiten.

Bei hohen Polymerisationsgraden, kann man die Orientierung einer Polymerkette analog den Gesetzen der Brown'schen Molekularbewegung beschreiben. Für diese gilt :

$$\bar{x}^2 = Z \cdot (\Delta\bar{x})^2 \quad (4-29)$$

mit:  $\sqrt{\bar{x}^2}$  = mittlere Entfernung der Orte A und B

A = Aufenthaltsort eines Gasmoleküls zur Zeit  $t_1$

B = Aufenthaltsort eines Gasmoleküls zur Zeit  $t_2$

$\Delta\bar{x}$  = mittlere Länge der Strecke zwischen zwei Richtungsänderungen

Z = Zahl der Richtungsänderungen auf dem Weg von A nach B

Analog läßt sich die sog. Irrfluggleichung darstellen:

$$\sqrt{\bar{h}_0^2} = A_{m_0} \cdot Z_0 \quad (4-30)$$

mit:  $\sqrt{\bar{h}_0^2}$  = mittlerer Kettenendenabstand  
 $A_{m_0}$  = Länge des statistischen Kettensegments  
 $Z_0$  = Zahl der Kettensegmente  
 $\dots$   $\circ$  = theoretische Idealfunktion

Die Irrfluggleichung beschreibt einen Bereich, in dem die räumliche Orientierung nicht mehr durch die jeweiligen Bindungsverhältnisse, sondern durch die Vielzahl an Möglichkeiten der Orientierungen mehrerer Bindungen bestimmt ist. Jede neue Bindung kann somit eine zufällige, nicht mehr voraussagbare Orientierung besitzen, wenn die Anzahl der vorherigen Verknüpfungen ausreichend hoch ist. Das ist gleichbedeutend mit einer regellosen Form des Moleküls und deshalb mit einer geringeren Dichte. Für die Viskosität bedeutet dies folgendes:

Je geringer die Knäuelichte ist, desto größer ist das Volumen, welches von einer gegebenen Menge eines makromolekularen Stoffes eingenommen wird. Je größer aber der Volumenanteil  $\phi$ , der von den Kolloidteilchen einer kolloiden Lösung bzw. Dispersion beansprucht wird, desto größer ist nach dem Einstein'schen Viskositätsgesetz die relative Viskosität.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 2,5 \phi + 1 \quad (4-31)$$

Als Maß für die Verknäuelung kann der mittlere Abstand der Kettenenden (Fadenendenabstand)  $\sqrt{\bar{h}_0^2}$  gelten. Es gilt:

$$\sqrt{(\bar{h}^2)_0} \cdot a = \sqrt{(r^2)} \quad \text{und} \quad \sqrt{(r^2)_0} \equiv \theta \quad (4-32)$$

mit  $a$  = linearer Expansionsfaktor

Dabei ist wichtig, daß der Abstand der Fadenenden beim einzelnen Knäuel in keiner Beziehung zur maximalen Länge des Fadens und der Größe des Knäuels steht. Es ist z. B. möglich, daß bei einem großen Knäuel die Fadenenden dicht bei einander liegen, während sie bei einem kleineren Knäuel weit auseinander liegen. Die Wahrscheinlichkeit, daß dies für viele Knäuel zutrifft, wird aber mit zunehmender Knäuelgröße unwahrscheinlicher. D.h. über eine Boltzmannverteilung in Kombination mit der Irrfluggleichung, läßt sich eine Aussage über den quadratisch gemittelten Kettenendenabstand je Polymerisierungsgrad machen. Der nach Boltzmann mittlere quadratische Fadenendenabstand  $\sqrt{\bar{h}^2}$ , ist somit ein Maß für die mittlere wahrscheinlichste Größe des Polymermoleküles mit kugeläquivalenter Polymerdichte  $\bar{\rho}_{\text{äqui}} [\eta]$ . Da sich die mittlere wahrscheinlichste Größe des Polymermoleküles auch über einen kugeläquivalenten Durchmesser darstellen läßt, muß folgendes gelten:

$$\bar{\rho}_{\text{äqui}} [\eta] = 2,5 / [\eta] \quad (4-33)$$

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \bar{d}_{\text{äqui}} [\eta] / F[\eta] \quad (4-34)$$

$F[\eta]$  ist dabei ein Formfaktor, welcher sich experimentell über mehrere Viskositätsmessungen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden eines Polymers oder zusätzlichen Sedimentations-

analysen bestimmen läßt. Die Größe der Polymerknäuel als äquivalente Kugel, kann aber für ermittelte mittlere Molmassen  $\bar{M}$  bestimmt werden. Es gilt:

$$V_{\text{äqui}}[\eta] = (\bar{M}/N_L)/\bar{\rho}_{\text{äqui}}[\eta] = (\pi/6) \bar{d}_{\text{äqui}}[\eta] = (\pi/6) (F[\eta] \cdot \sqrt{\hbar^2})^3 \quad (4-35)$$

Wird einem Knäuel ein unwahrscheinlicher Zustand aufgezwungen, so nimmt seine Entropie ab. Läßt der Zwang nach, so wird das System versuchen, wieder maximale Entropie zu erlangen. Der Zwang kann dabei das Pressen durch eine Membran, das Kontrahieren beim Vernetzen, das Aufquellen durch Lösungsmittel etc. sein. Man erkennt daraus, daß die Orientierungsmöglichkeiten der Verknüpfung von Polymereinheiten für das elastische Verhalten verantwortlich sind und daß das Lösungsmittel dabei eine entscheidende Rolle spielt. Man spricht auch von Entropie-Elastizität.

Nach dem Einstein'schen Viskositätsgesetz ist die Viskosität eine Funktion der Dichte des Polymers. KUHN ermittelte theoretisch über die Irrflugrechnung, daß die Dichte von Polymeren in der Regel mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Für das ideale Knäuel fand er folgende Beziehung:

$$\rho_{\text{Knäuel}} = K_p \cdot \sqrt{M} \quad (4-36)$$

Dies ist das Kuhn'sche Wurzelgesetz für das ideale Knäuel, das heißt bei  $\theta$ -Temperatur, also Bedingungen, bei der sich das betrachtete Molekül kräftefrei in bezug auf Lösungsmittel-Polymer-, Lösungsmittel-Lösungsmittel- und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen verhält.

Ersetzt man die Dichte  $\rho_{\text{Knäuel}}$  durch das Viskositätsgesetz, erhält man das Kuhn'schen Viskositätsgesetz:

$$[\eta] = 2,5/(K_p \cdot \sqrt{M}) = K[\eta] \cdot \sqrt{M} \quad (4-37)$$

Dies ist eine  $[\eta]$ -Molmassen-Beziehung für ideale Polymerknäuel. Der Exponent von  $M$  ändert sich, wenn sich die Polymerknäuel nicht ideal verhalten. Allgemein gilt daher die sog. Mark-Houwink-Beziehung:

$$[\eta] = K[\eta] \cdot M^\alpha \quad (4-38)$$

Der Exponent  $\alpha$  ist ein Maß für die Wechselwirkungen der Polymerknäuel in der Lösung. Er beschreibt die Abweichungen vom idealen, kräftefreien  $\theta$ -Zustand durch die Differenz zum idealen  $\alpha$ -Wert ( $\alpha=0,5$ ). Je größer die Zunahme des Staudinger-Index und damit die Zunahme der Viskosität mit dem Anstieg der Molmasse des gelösten Polymers ist, desto größer wird  $\alpha$ .

Das bedeutet: Liegen Polymerknäuel vor, die nur eine geringe Dichte in Lösung besitzen, ist  $\alpha > 0,5$ . Das gilt z.B. für Polysaccharide, die relativ steif und daher in Lösung besonders lockere Knäuel bilden. Polysaccharide erreichen  $\alpha$ -Werte von 0,9 bis 1,2. Für  $\alpha < 0,5$  liegen Polymere mit hohen Dichten vor. Das gilt z.B. für verzweigte und vernetzte Polymere. Für  $\alpha = 0$  besteht das Polymer nicht aus Polymer-Fragmenten die den Charakter eines Knäuels besitzen, sondern aus kompakten, innerlich nicht oder nur wenig solvatisierten Teilchen mit konstanter Dichte. Diss ist gleichbedeutend mit einer Dispersion von normalen Feststoffpartikeln. Polymerlösungen nehmen üblicherweise Werte zwischen  $\alpha = 0,6$  bis 0,7 an.

Setzt man unterschiedliche Molmassen bei der Viskosimetrie ein, so läßt sich  $\alpha$  bestimmen, da die aus den Meßwerten ermittelten Staudinger-Indizes bei doppelt logarithmischer Auftragung eine Gerade bilden für die gilt:

$$\lg[\eta] = \lg K [\eta] + \alpha \cdot \lg M \quad (4-39)$$

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich experimentell unbekannte Molmassen graphisch abschätzen, wenn genügend Polymer-Fractionen zur Bestimmung entsprechender Staudinger-Indizes vorliegen [51].

Für die bei der Delamination von Leiterplattenbasismaterial gewonnene, lösliche Polymer-Fraktion konnte, wie erwartet ein Staudinger-Index ermittelt werden. Es sei jedoch noch einmal darauf hingewiesen, daß die Methode außer für den Beweis des Vorliegens linearer Kettenfragmente nur der Abschätzung der Molmassen dienen kann:

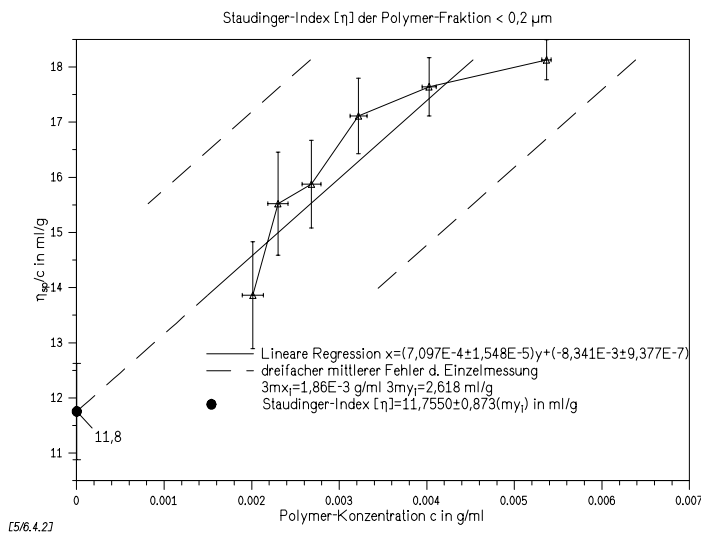


Abb. 4-52: Ermittlung des Staudinger-Index

Wie nebenstehender Grafik zu entnehmen ist, liegen alle Meßpunkte innerhalb ihrer Meßgenauigkeit auf der Regressionsgeraden, die durch Extrapolation auf  $c=0$  den Staudinger-Index liefert. Es gilt somit:

$$[\eta] = 11,775 \pm 0,873 \text{ ml/g.}$$

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{\text{äqui}} &= \frac{2,5}{[\eta]} \\ &= 0,2127 \pm 0,015 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Dabei entspricht  $\bar{\rho}_{\text{äqui}}$  der Dichte des Polymerknäuels ohne Lösungsmittel.

Dieser Wert spricht im Vergleich mit Literaturdaten dafür, daß nur kurze Kettenfragmente in der Lösung vorliegen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Kugelform eines Polymerknäuels durch die Oberflächenspannung ergibt, und daß dafür eine hohe Flexibilität des Polymers im Sinne der Irrfluggleichung gefordert ist, ist die Kugelform bei kleineren Molekülketten sehr unwahrscheinlich. Die wahrscheinlichste Struktur für kurzen Ketten ist ein Ellipsoid. Unter der Annahme, daß ein solcher Ellipsoid doppelt so lang wie dick ist, würde sich der kugeläquivalente Durchmesser aus der Drehung des Ellipsoides um die Querachse ergeben. Der kugeläquivalenten Polymerdurchmesser für ein nicht deformierbares Polymer kann aus diesem Grund gerade noch der doppelten Porenweite der zum Fraktionieren verwendeten PTFE-Membran, also  $0,4 \mu\text{m}$  entsprechen.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen kann folgende Näherungsrechnung erfolgen:  
Mit  $\bar{d}_{\text{äqui}} = 0.4 \mu\text{m}$  und  $\bar{\rho}_{\text{äqui}} [\eta] = 0.2127 \text{ g/cm}^3$  folgt aus

$$V_{\text{äqui}} [\eta] = (\pi/6) \bar{d}_{\text{äqui}}^3 [\eta] = (M/N_L) / \bar{\rho}_{\text{äqui}} [\eta]$$

$$M = (\pi/6) \bar{d}_{\text{äqui}}^3 [\eta] \cdot N_L \cdot \bar{\rho}_{\text{äqui}} [\eta]$$

$$M_{(\bar{d} = 0,4 \mu\text{m})} \approx \underline{4300} \text{ g/mol}$$

Da die Filtration durch die PTFE-Membran durch Anlegen von Druck erfolgte, kann eine Deformation der gelösten Fragmente an der Membran nicht ausgeschlossen werden. Um eine Fehlerabschätzung zu treffen, wurde daher über eine zweite Näherungsrechnung mit einem kugeläquivalentem Polymerdurchmesser  $\bar{d}_{\text{äqui}} = 0.6 \mu\text{m}$  durchgeführt. Hierbei berechnet sich die Molmasse zu  $M_{(\bar{d} = 0,6 \mu\text{m})} \approx 14500 \text{ g/mol}$ . Somit gilt für die mittlere, berechnete Molmasse:

$$M \approx \underline{4000} \text{ bis } \underline{14500} \text{ g/mol.}$$

### GPC-Untersuchung der löslichen Polymerfraktion

Zur weiteren Charakterisierung der aus der Delamination des Leiterplattenbasismaterials erhaltenen Polymerbruchstücke, sowie der Bestätigung der aus der Viskosimetrie gewonnenen Ergebnisse, wurde eine Gel-Permeations-Chromatographie durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden mit den Messergebnissen einer Probe verglichen, die durch Soxhlett-Extraktion von Leiterplattenbasismaterial mit THF gewonnen worden war. Bei dieser Fraktion mußte davon ausgegangen werden, daß sie ebenfalls lineare Polymerfragmente, insbesondere nicht abreagierte Monomer-Einheiten und kurze Ketten enthalten würde und somit als Referenz dienen konnte.

Die GPC ist eine Gel-Flüssigkeits-Ausschlußchromatographie. Im Unterschied zur Flüssigkeits-Chromatographie ist die Kapillare einer GPC-Anlage mit einer Polymerschicht, einem Gel, ausgekleidet. Die Auftrennung des Analyten erfolgt aufgrund der Größe und Form der zu untersuchenden Substanz. Das Gel, das aus einem aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymer besteht, bildet dabei ein Makroporensystem, dessen mittlerer Porendurchmesser vom Quellzustand bestimmt wird. Das zu untersuchende Polymer kann je nach Größe unterschiedlich weit in das Gel eindringen. Die Verweilzeit für ein zu untersuchendes Polymermolekül in der Kapillarsäule nimmt dabei mit zunehmender Größe ab. Ist das zu untersuchende Polymer größer als der mittlere Durchmesser der Makroporen, finden keine Wechselwirkungen mit der Polymerschicht statt. Dieser Anteil der Probe ist von der eigentlichen GPC ausgeschlossen und verläßt die Säule zuerst.

Wichtig für die Aussagekraft der GPC-Experimente ist vornehmlich, daß die Anlage über einen Polymerstandard kalibriert wird. Man verwendet dafür ein Polystyrol bekannter Molmassenverteilung und ermittelt für das zu untersuchende Polymer aus den für die Referenz bestimmten Retentionszeiten dessen Molmasse. Unterscheidet sich das zu untersuchende Polymer strukturell und funktionell zu stark von der Referenzsubstanz, so werden bei stärkeren Wechselwirkungen des Analyten mit dem Trenn-Gel zu kleine und bei schwächeren Wechselwirkungen zu große Molmassen ermittelt. Im vorliegenden Fall ist der strukturelle Unterschied zwischen dem Standard Styrol und dem Analyten Bisphenol-A-Diglycidylether nicht bedeutsam, da bei beiden

Polymeren das zentrale Strukturelement ein aromatisches Ringsystem ist. Die Funktionalisierung des BPA-Diglycidylether ist zudem gering und ändert nur wenig am vornehmlich unpolaren Charakter des Moleküls. Diese Einschätzung wird durch die nahezu identischen Hildebrand-Parameter von Polystyrol und ungehärtetem Epichlorhydrin-BPA-Epoxidharz bestätigt [14].

Für die vorliegende Untersuchung sollten die ermittelten Molmassen im Bereich der Kettenlänge des linearen Vorpolymerisates als zuverlässig einzuordnen sein. Im Meßbereich größerer Molmassen, wo mit Verzweigungen und Vernetzungsresten beim Analyten gerechnet werden kann, müssen die Ergebnisse kritisch betrachtet werden. Grundsätzlich können die Molmassen laut Geräte-Betreiber mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$ , im vorliegenden Fall jedoch nicht genauer als  $\pm 10\%$  ermittelt werden.

Das Spektrum der aus der Delamination des Leiterplattenbasismaterials resultierenden Fraktion, im weiteren Analyt A genannt, spaltet sich auf der GPC-Säule in zwei Molmassenverteilungen auf. Die erste Fraktion umfaßt einen Molmassen-Bereich von 1300 bis 9100u mit einem Intensitätsmaximum zwischen 7300u und 5500u. Die zweite Fraktion liegt im Bereich zwischen 230 und 850u mit 4 schwachen, weiteren Peaks außerhalb der Kalibration. Das Maximum lag hier bei 350u. Da der Peak bei 350u sehr intensiv ist, muß er einem im Zerfalls-Spektrum häufig vorkommenden Molekül, in diesem Fall dem Monomer Bisphenol-A-Diglycidylether (344u) zugeordnet werden. Ist diese Zuordnung richtig, so scheint der untersuchte Analyt, wie prognostiziert, nur geringfügig vom Standard abzuweichen.

Legt man einen Fehlerbereich von 20%, resultierend aus 10% Ablesefehler und 10% Anpassungsfehler, zugrunde, so könnte der Peak bei 350u rechnerisch auch einem Molmassenbereich von ~280 bis 420u zugeordnet werden. Dieser Wertebereich läßt sich weder mit Bisphenol-A (228u), noch mit Bisphenol-A-Dimethylether (246u) korrelieren. Bromierte Bisphenole, die als Flammhemmer dem System zugesetzt sind, können dem Peak ebenfalls nicht zugeordnet werden, da ihr Anteil am Polymer einen so intensiven Peak im GP-Chromatogramm nicht rechtfertigen kann. Folglich kann davon ausgegangen werden, daß Standard und Analyt bei niedrigen Molmassen korrelierbar sind.

Die im Anhang aufgeführten Molmassen konnten aus dem Chromatogramm ermittelt und Bruchstücken des Polymers zugeordnet werden. Dabei gelten im weiteren folgende Abkürzungen:

$[E-PBA]_n E$	= Bisphenol-A-Diglycidylether-Ketten der Länge n
$[PBA]_n$	= Bisphenol-A-Polyether der Kettenlänge n
$[E-PBA]_n E-2M-2N$	= 2 Bisphenol-A-Diglycidylether-Ketten der Gesamtkettenlänge n, über ein DCDA-Molekül (N) mit 2 Methylgruppen (M) verknüpft.
$[E-PBA]_3(-E)$	= Bisphenol-A-Diglycidylether-Ketten der Länge n, ohne endständige Ethergruppen

Ebenfalls von Interesse für die Aufklärung des Abbaumechanismus sind die, aus den GP-Chromatogrammen ermittelbaren Molmassendifferenzen der einzelnen Peaks zueinander. Im Anhang sind aus den Differenzen entsprechende, mögliche Moleküle berechnet worden.

Im Vergleich dazu wurden die, mit THF aus dem Leiterplattenbasismaterial extrahierbare Polymerfraktion vermessen. Da keinerlei Abbauprodukte zu erwarten waren, sollte diese Probe die Referenzwerte für nicht abreagierte Monomer-Einheiten sowie nicht vernetzte, lineare Vorpolymerisate liefern. Der Analyt wird im weiteren Analyt B genannt.

Die Analyse zeigte, daß die mittels Extraktion aus Leiterplattenbasismaterial gewonnene Polymerfraktion nicht identisch zu der aus der Delamination einer Probe resultierenden Fraktion ist. Desweiteren konnte den polymeren Abbauprodukten im Analyten A jeweils ein Bisphenol-A-Diglycidylether mit variierender Kettenlänge zugeordnet werden. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß das Polymer bei der Reaktion am Vernetzungsmittel Dicyandiamid (DCDA) gespalten wird und letztendlich die linearen Vorpolymerisate, d.h. die Ketten zwischen den Netzknoten, in der Fraktion löslicher Polymere gefunden werden. Belegbar wird diese Schlußfolgerung durch die, aus den Molmassendifferenzen ermittelten Informationen: Die Differenz zweier detektierter Polymermassen kann meistens Molekülen mit zwei endständigen Ethergruppen zugeordnet werden.

Die GPC-Analyse der nur mit THF aus der Platine herausgelösten Bestandteile, zeigt eine wesentlich schlechtere Angleichung der Molmassen an Bisphenol-A-Diglycidylether-Ketten. Wesentlich besser ist hier die Korrelation mit Polyethern, die nach Kapitel 1.7.3. ebenfalls als Nebenprodukte der Vernetzungsreaktion auftreten können.

Die Zuordnung einiger gefundener, geringer Molmassen zu DCDA-Einheiten oder dessen Abbauprodukten ist aufgrund der fehlenden Kalibration in diesem Meßbereich nicht belegbar. Gegen eine solche Zuordnung spricht außerdem, daß DCDA enthaltende Fragmente als verzweigte Polymere anzusehen sind und deshalb eher zur Gelbildung tendieren sollten; somit wären sie nur in sehr geringer Konzentration in der löslichen Polymerphase zu finden. Eine weitere, ebenfalls nicht belegbare Anpassung wäre die an die in Kapitel 1.7.3 beschriebenen Oxazolidon-Nebenprodukte. Aus diesen Gründen wird im folgenden Abschnitt versucht, einen Identifikation dieser Fragmente durch weitere analytische Methoden zu ermöglichen.



### FT-IR-Schwingungsspektroskopie des Analyten A

Um weitere Informationen über die Struktur und Funktionalisierung der bei der Delamination entstehenden Polymer-Fragmente zu erhalten wurden die Abbauprodukte mittels der FT-IR-Spektroskopie untersucht. Da eine indirekte Anspiegelung der auf einen Metallträger aufgebraachten Proben zu geringe Intensitäten erzeugte, wurden KBr-Preßlinge der Proben eingesetzt. Die Konzentration betrug jeweils 1mg Polymer auf 100mg KBr.

Eine quantitative Auswertung konnte nicht vorgenommen werden, da die Preßlingpräparation bei allen Spektren zu einem starken, nicht-linearen Abfall der Basislinie führte. Zur Vergleichbarkeit untereinander wurden alle Spektren einer Basislinienkorrektur und einer wellenzahlabhängigen Transmissionmaximierung unterzogen. Es wurden folgende, durch Fraktionierung des Delaminationsrückstandes mit verschiedenen Fritten und Filtern erhaltene, Analyten vergleichend untersucht:

1. Leiterplattenbasismaterial, unbehandelt – im weiteren als Fraktion Platine bezeichnet.
2. Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure/ Methylbromid gewonnene Fraktion der Größenverteilung 40-100 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Bruch bezeichnet, da es sich um große Polymerfragmente handeln muß.
3. Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure/ Methylbromid gewonnene Fraktion der Größenverteilung <40 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Gel bezeichnet.
4. Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure/ Methylbromid gewonnene, Fraktion der Größenverteilung <2 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Polymer bezeichnet.

Die ausführliche Interpretation der IR-Spektren erfolgt im Anhang. An dieser Stelle wird im weiteren nur eine Zusammenfassung der für die Aufklärung des Abbaumechanismus wichtigsten Informationen erfolgen. Die jeweiligen Spektren befinden sich ebenfalls im Anhang. Die Spektren wurden nach der Hypothese ausgewertet, daß der reaktive Polymerabbau über eine Alkylierung des Vernetzungsmittels DCDA abläuft und dieses z.B. zu einem stabilen Guanidin-Derivat abreagiert.

Es läßt sich anhand der IR-Daten belegen, daß das Bisphenolsystem während des reaktiven Abbaus erhalten bleibt. Das DCDA-System wird in der Weise verändert, daß N-H-Banden bei den Analyten mit geringerer Polymerkettenlänge verstärkt auftreten. Die durch Konjugation mit der Cyanidgruppe entstehende N=C-N Bande bei 2159 $\text{cm}^{-1}$  nimmt dabei im gleichen Maße ab. Das deutet darauf hin, daß das DCDA-System unter Verlust der Konjugation bei gleichzeitiger Protonierung umalkyliert wird. Ob es dabei fragmentiert wird, kann nicht belegt werden. Die Funktionalität der Cyanidgruppe geht jedoch verloren.

Inwieweit das Polymer über Wasserstoffbrücken assoziiert ist, läßt sich nicht eindeutig klären. Eine Vielzahl von Bandenverbreiterungen mit kleineren Verschiebungen sprechen für einen erhöhten Wasserstoffbrückenbindungsanteil in der Fraktion Gel.

## Säulen-Chromatographie

Da mittels der IR-Spektroskopie verschiedene Funktionalitäten in den Abbau-Produkten des Polymers nachgewiesen werden konnten, soll nun zunächst untersucht werden, ob eine weitere Fraktionierung der löslichen Abbauprodukte mittels einer Säulechromatographie möglich ist. Um eine große Trennleistung der Säule zu erzielen, wurde mit einem Lösungsmittelwechsel gearbeitet: Die Probe wurde zunächst mit Chloroform, danach ein Gemisch aus 75 Volumenprozent Chloroform und 25 Volumenprozent Methanol und zu Schluß durch Zugabe von zwei Volumenprozent Ammoniak zu diesem Gemisch entwickelt. Mit Hilfe dieses Verfahrens ließen sich drei Eluate gewinnen, die mittels IR- und H-NMR-Spektroskopie untersucht wurden. Auch hier gilt das oben Gesagte: Die ausführliche Interpretation der IR-Spektren erfolgt im Anhang. An dieser Stelle wird im weiteren nur eine Zusammenfassung der für die Aufklärung des Abbaumechanismus wichtigsten Informationen erfolgen. Die jeweiligen Spektren befinden sich ebenfalls im Anhang.

### Eluat 1:

Aus den IR-Daten läßt sich entnehmen, daß es sich um ein vergleichsweise einfaches Molekül handelt. Auszuschließen sind folgende Molekülfragmente:

Molekülfragment	nicht auftretende Banden
Aromaten	3040-3010, 1620-1450
Alkene	1678-1631(m), 1420-1397(m)
aliphatische Aldehyde	2820, 2710
Guanidine	1600-1650(s), 1560-1520 (s)
(Harnstoff)	1600-1650(s)

Als wahrscheinliche (W) und sichere (S) Molekülfragmente wurden folgende Strukturen ermittelt :

Molekülfragment		auftretende Banden
H <sub>x</sub> C-O-R	S	1173, 1370, 1464, 2850, 2918
Alkyl-Methylketone	W	1730
N-C <sub>x</sub> H	W	3400, (2850), 720, 1173
CH <sub>3</sub> -NH-C	W	3400, (2850), 720, 1173

Es läßt sich daher nicht eindeutig zwischen einem Harnstoff-Fünfring-Derivat und einer offenkettigen Struktur unterscheiden. Beide Strukturen sind im Rahmen der IR-Daten vertretbar zu belegen. Zusammenfassend erlaubt der Vergleich mit Referenzspektren die Postulierung eines 2-Imidazolidinon-Derivates als gesuchtes Molekülfragment. Der Ester, der anhand der Banden 1173, 1370, 1464, 2850 und 2918 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden konnte, sollte demnach an der Position 4 substituiert sein, so daß man ein 2-Imidazolidinon-Derivat erhält. Weitere sich aus Substitution ergebenden Banden treten meist mit einer geringen Intensität auf, so daß sie geringeren Absorptionen im Spektrum zugeordnet werden können.

Zur weiteren Klärung der Struktur wurde ein H-NMR-Spektrums der Probe angefertigt. Mit den daraus gewonnenen Informationen ließ sich ein 2-Imidazolidon-Derivat plausibel belegen:

a = nicht eindeutig beobachtbar eventuell Resonanz bei ~5,7ppm

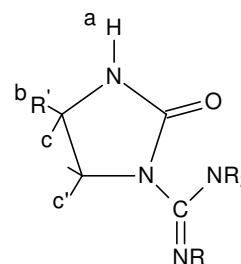
b = R' = CH<sub>3</sub> > 3 ppm

b = R' = CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub> >3 ppm

c = 4,29 ppm

c' = 3,7 ppm

R = H → daraus folgt für C-NH-C = 5,7 ppm



Unsicherer ist die Zuordnung der Resonanz für c' = 3,7ppm, da sie im Spektrum eine nur sehr geringe Intensität zeigt. In allen Imidazolidon-Vergleichsspektren ist diese Resonanz jedoch gut zu erkennen. Je nach Substitution des Ringes variieren dort die Resonanzen für diese Position zwischen 3,3 und 4,7ppm. Mit zunehmender Substitution reduzieren sich jedoch die Intensitäten des zugehörigen Signals. Dies läßt sich über die Veränderungen der Bindungswinkel im Fünfringsystem erklären. Ebenfalls unzureichend ist die nicht erklärbare Zuordnung der Banden bei 0,9 , 1,3 und 1,6 ppm. Für gängige Interpretationen ist ihre Lage zu sehr hochfeldverschoben.

Eine vergleichende Untersuchung der Ausgangssubstanz der Säulen-Chromatographie mit den Eluaten 1 und 2 anhand von H-NMR-Daten führt zu folgender Interpretation:

Man erkennt, daß die Fraktion Polymer eine charakteristische Resonanz besitzt, die in den Eluaten nicht beobachtet wurde. Es handelt sich um eine breite Resonanz zwischen 2,8 und 2,3ppm, die aufgelöste Singulets bei 2,7ppm und 2,4ppm zeigt.

Aus der breiten Form läßt sich schließen, daß dort eine Inversion von chemisch äquivalenten Protonen auftritt. Neben Ring-Inversionen, sog. Pseudorotationen am Ring, und sterisch gehinderten Rotationen um  $\sigma$ -Bindungen ist die Einschränkung der Rotation um Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter dafür verantwortlich, daß eine Verbreiterung der Resonanz auftritt. Da die Inversion der möglichen Lagen nicht schnell genug erfolgt, erscheint hier keine Resonanz, die der mittleren Lage entspricht. Hingegen sind Umlagerungsreaktionen jedoch so schnell, daß in der Regel beide Konfigurationen getrennt auflöst werden. Aufgrund ihrer Lage im Spektrum läßt sich die breite Resonanz mehreren stickstoffhaltigen Derivaten zuordnen.

Betrachtet man die Kopplungsstruktur der im Spektrum des Eluates 2 auftretenden Resonanz bei 8,2ppm, so hat sich das Kopplungsmuster mit dem Auftreten der Resonanzen bei 2,8 bis 2,3ppm verändert. Außerdem hat sich das Kopplungsmuster um das Multipllett bei 4,2ppm zu geringeren Intensitäten im Vergleich zum Spektrum des Eluates 2 verschoben.

Das wiederum läßt nur den Schluß zu, daß das Kopplungssystem aus den Resonanzen bei 8,2ppm, 4,2ppm und 2,8 bis 2,3ppm entsteht. Damit ist auch die Komplexität des Kopplungsmusters der 8,2ppm-Resonanz erklärt. Da die Resonanzen bei 4,2 und bei 8,2ppm im direkten Zusammenhang mit einer Carbonylfunktion stehen, kann es sich nur um ein Harnstoff-Derivat handeln. Das liefert eine Erklärung, warum keine CH<sub>3</sub>-N Signale zwischen 2,1 und 2,4ppm beobachtet werden konnten. Sie finden sich im Bereich der Multipllett's von 3,5 bis 4,5ppm als CH<sub>3</sub>-N-C=O bzw. als CH<sub>3</sub>-N= Signale. Auch CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup> Strukturen sind hier möglich.

Die bisher gemachten Zuordnungen zu Stickstoff-Derivaten (C-NH-C) werden dabei durch die untergeordneten Intensitäten bei 5,7 und 3,7ppm im Spektrum der Fraktion Polymer erkennbaren Verbreiterungen nochmals untermauert.

Um die so getroffenen Zuweisungen faktisch zu belegen, wurden von der Fraktion Polymer mehrere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum angefertigt. Es wurden dabei folgende Techniken angewandt:

1.  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkoppelung des Spektrum ohne  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen (Aufnahme aller Resonanzen).
2.  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkoppelung mit DEPT  $90^\circ$  J-moduliertem Spinecho.  
(**D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer - keine quaternären Kohlenstoffe und  $\text{CH}_3$ -Resonanzen sichtbar)
3.  $^1\text{H}$ -Breitband-Entkoppelung mit DEPT  $135^\circ$  J-moduliertem Spinecho.  
(keine quaternären C, positive CH und  $\text{CH}_3$ - und negative  $\text{CH}_2$ -Resonanzen sichtbar)

Bei der DEPT-Technik handelt es sich um eine Populationstransfer-Methode, bei der geringe Resonanzen auf stärkere Resonanzen übertragen werden. Dabei wird eine Resonanz-Intensitäts-Erhöhung erreicht, die den Kern-Overhauser-Effekt bei der Breitband-Entkopplung noch übertrifft.

Bei der Breitband-Entkopplung wird ein Resonanzsignal eingestrahlt welches die  $^{13}\text{C}$  -  $^1\text{H}$ -Kopplungen unterdrückt und somit die C-Resonanzen verstärkt.

Bei einem J-moduliertem Spinecho-Spektrum wird der Breitbandentkoppler, abhängig von den Kopplungskonstanten für CH,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  und dessen Relaxationszeiten  $\tau$ , nach dem Anregungssignal kurzzeitig ausgeschaltet. Man spricht hier von Pulswinkeln, die über eine Funktion  $\cos(n\pi\tau J)$  ausgedrückt werden können, wobei n dabei der Anzahl der Protonen entspricht. Für einen Pulswinkel von  $90^\circ = 1/2J$ , erhält man so nur Resonanzen für CH- und  $\text{CH}_2$ -Strukturen, da der Kosinus für  $n=3$  an dieser Stelle Null ist. Für einen Pulswinkel von  $135^\circ = 3/4J$  erhält man negative  $\text{CH}_2$ -Resonanzen und positive CH- und  $\text{CH}_3$ - Resonanzen.

Da quaternäre Kohlenstoffe nicht über  $^{13}\text{C}$  -  $^1\text{H}$ -Kopplungen verfügen, werden sie in der Regel im J-modulierten Spinecho-Spektrum nicht dargestellt. Damit lassen sich durch die drei vorliegenden Spektren, alle Resonanzen dem Protonierungsgrad eindeutig zuordnen [54].

Die Diskussion der Informationen aus den C-NMR-Spektren führt direkt zur Postulierung eines Abbaumechanismus. Daher wird zum besseren Verständnis der Gang der Auswertung an dieser Stelle vollständig wiedergegeben:

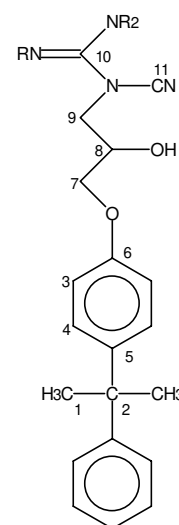
Aus den Spektren resultieren folgende Zuordnungen:

[ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
11				•
14				•
24	•*		•	
28-31	•*		•	••
38		•		
42	•*•		•	
(62)			•	
68			•	
69		•		
70		•	•	
77		•		
114		••		
118	•			
128		•		
129		•		
131		•		
(143)	•*			
(151)	•*			
156	•			
160	•			

( ) geringe Signalintensität, evtl. Grundrauschen, •\* nicht eindeutig zuzuweisen

Um eine Veränderung der Molekülfragmente des Polymers aufzuzeigen, werden die Resonanzen des intakten Polymers berücksichtigt. Da Literaturwerte für das Bisphenol-A vorlagen [55], konnten, unter Einbeziehung von Berechnungen nach dem Inkrementen-System bzw. Grant-Paul-Regeln [56], die entsprechenden Resonanzen sicher zugeordnet werden.

Position	Resonanz in ppm	gefundene Resonanzen	Protonen-Zahl
1	31,16	30	CH <sub>3</sub>
2	41,83	42	quart. C
3	114,85	114	CH
4	128,05	128	CH
5	143,25	144	quart. C
6	153,42	151	quart. C
7	~69	68	CH <sub>2</sub>
8	~76*)	77	CH
9	~68	69	CH <sub>2</sub>
10	~159-160	160	quart. C
11	~118	118	quart. C



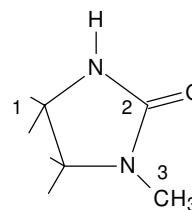
\*) nach Inkrementen-System / Grant-Paul-Regeln berechnet.

Zieht man die so ermittelten, sicher dem BPA-Diglycidylether zuzuordnenden Resonanzen vom Spektrum ab, verbleiben folgende nicht zuzuordnende Kohlenstoffe:

[ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
11				•
14				•
24	•*		•	
28-31	•*		•	
38		•		
42			•	
(62)			•	
70		•	•	
114		•		
129		•		
131		•		
156	•			

Wird das gemessene Spektrum mit dem bereits postulierten Imidazolidinon-Derivat korreliert, sollten folgende zusätzliche Banden zu beobachten sein:

Position	Resonanz [ppm]	Protonen-Zahl
1	>38	CH / CH <sub>2</sub>
2	163,6 / 161,8	quat. C
3	~31,3	CH <sub>3</sub>



Die angegebenen Resonanzen ergeben sich aus Vergleichsspektren von 1-Butyl-2-Imidazolidinon und 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinon. Es zeigt sich, daß die Resonanz der Position 1 je nach Substitution am stärksten variiert. Wendet man das Inkrement-System bzw. die Grant-Paul-Regeln auf diese Position an, so erhält man für die verschiedenen Substitutionen Abweichungen zu höheren Resonanzen, so daß zwischen 38 und ~80ppm noch weitere Resonanzen auftreten sollten.

Substituent	berechnete Resonanz an Pos.1	Resonanzen des Substituenten
R-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	~43,4-50,4	~82 für O-CH <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	~71,9	~40

Anhand dieser Berechnungen lassen sich die im weiteren aufgeführten Resonanzen folgenden Imidazolidinon-Positionen zuordnen:

## Position 1

[ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
38		•		
42			•	
(62)			•	
70		•	•	

## Position 2

[ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
156	•			
160	•			

## Position 3

[ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
28-31				•

Die hinterlegten Tabellenfelder entsprechen einer Doppelnennung des Signals, da die zugehörigen Resonanzen bereits zur Interpretation des Polymerspektrums herangezogen wurden. Die Doppelnennung des Signals bei 28-31ppm ist dabei unproblematisch, da dort zwei CH<sub>3</sub>-Resonanzen gefunden wurden.

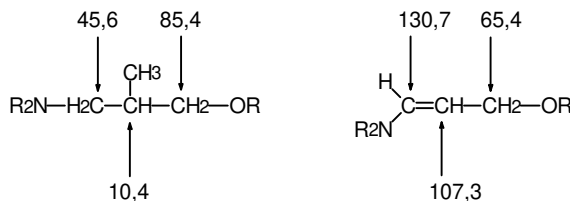
Die Zuordnung zur Position 2 ist nicht zwingend, da Resonanzwerte aus Vergleichsspektren zeigen, daß sich dem Signal bei 160ppm auch ein Harnstoff-, Guanidin- und/oder ein Imidazolidinon-Derivat zuordnen läßt. Berücksichtigt man in diesem Zusammenhang die eindeutig einem Cyanid zugeordnete Bande bei 118 ppm, so muß zumindestens ein Guanidin-Derivat vertreten sein. Allerdings ist die Existenz eines Imidazolidinon-Derivates, trotz der Indizien aus den IR-H-NMR- und C-NMR-Untersuchungen, nicht eindeutig belegbar.

Nach den bisherigen Zuordnungen verbleiben folgende Signale ohne eindeutige Interpretation:

Resonanz [ppm]	Quaternärer C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
11				•
14				•
24	•*		•	
28-31	•*		•	
114		•		
129		•		
131		•		

Auffällig sind die als C-CH<sub>3</sub> zu charakterisierenden Signale bei 11 und 14 ppm. Diese Struktur kann nur dann im Polymer auftreten, wenn der Glycidyl-Alkohol durch CH<sub>3</sub> ersetzt wird.

Eine Eliminierungsreaktion könnte der Methylierung voraus gegangen sein, so daß folgende Strukturen und die daraus berechneten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzwerte zur Interpretation des C-NMR-Spektrums überprüft wurden. Die Berechnung der Resonanzwerte erfolgte anhand der Grant-Paul-Regeln.:



Die postulierten Strukturen wurden mittels der vorliegenden IR und H-NMR-Daten überprüft. Für die IR-Daten gilt, daß die Doppelbindung im Bereich zwischen  $1680$  und  $1620\text{cm}^{-1}$  eine Bande erzeugen müßte. In diesem Bereich findet sich der Übergang zwischen der Carbonylbande bei  $1720\text{cm}^{-1}$  und einer, dem Bisphenol-A zugeordneten Bande bei  $1607\text{cm}^{-1}$ . Man erkennt hier eine in den Spektren der verschiedenen Polymerfraktionen in ihrer Intensität variierende Bande im Bereich  $1660\text{cm}^{-1}$ . Gerade die variable Intensität spricht dabei für eine Doppelbindung: Je symmetrischer die Substitution der Doppelbindung ist, desto geringer ist die Intensität dieser Bande. Im vorliegenden Fall würde die Bande mit einer Änderung der Substitution am Guanidin-Stickstoff ihre Intensität ändern. Desweiteren sollten Banden bei  $3050\text{-}3000\text{cm}^{-1}$  und  $980\text{-}905\text{cm}^{-1}$  auftreten. Diese sind jedoch wenig spezifisch und zudem durch Aryl-Banden verdeckt.

Anhand der H-NMR-Daten erscheint die Struktur der methylierten Substanz das wahrscheinlichere Fragment zu sein, da der Methylgruppe die noch nicht interpretierte Signalfolge bei  $0,9\text{ppm}$  zugeordnet werden kann. Die Nähe zum Stickstoff erklärt dabei auch zwanglos das entstehende Multiplett, welches durch Fernkopplung (Hyperkonjugation) das zu erwartende Dublett überlagert.

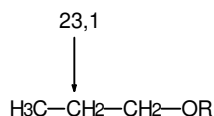
Darüber hinaus sollte nach der Inkrementen-Methode für das Methin-Proton ein Signal bei ca.  $1,5\text{ppm}$  zu beobachten sein. Mit Ausnahme des Spektrums von Eluat 2 erscheint dort ein, bisher als Kopplungsmuster interpretiertes Signal, welches erkennbar zu einem Doppeldublett aufspaltet.

Das Alken sollte zwei Resonanzen hervorrufen, die je nach Sättigung des Stickstoffderivates und der cis-trans Isomerie, bei  $5,7$  bis  $6,2\text{ppm}$  sowie bei  $4,4$  bis  $5,2\text{ppm}$  liegen sollten. Betrachtet man das Spektrum von Eluat 2, so erkennt man bei  $5,5\text{ppm}$  tatsächlich eine schwach verbreiterte Resonanz. In Spektren, in denen das  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $1,5\text{ppm}$  deutlicher moduliert ist, findet sich das Signal bei  $5,5\text{ppm}$  mit geringerer Intensität, so daß es sicher einem Alken-Proton zugeordnet werden kann.

Aufgrund dieser Schlußfolgerungen sollten die oben gezeigten Propyl- und Propylen-Strukturen als nachgewiesen angesehen werden.



Es verbleibt folglich nur noch die CH<sub>2</sub>-Resonanz bei 24ppm ohne Zuordnung. Da sie ungewöhnlich tieffeldverschoben liegt, existieren nur wenige plausible Strukturen, die dieses Signal erklären können. Folgendes Molekül wurde postuliert:



Jeder weitere oder andere Substituent würde die CH<sub>2</sub>-Resonanz deutlich erhöhen, so daß eine abweichende Struktur unwahrscheinlich ist.

Die Analytik der polymeren Abbauprodukte hat damit gezeigt, daß neben den intakten Bisphenol-A Strukturen vor allem veränderte Strukturen der Glycidylether und der Vernetzungskomponente DCDA auftreten. Nachgewiesenermaßen liegt der Glycidylether dabei als Methylpropyl- und als Propylenether vor. Die Reaktionsprodukte des Dicyandiamids konnten nicht eindeutig charakterisiert werden. Vor allem die im IR beobachteten Carbonylbanden sprechen jedoch für eine Veränderung des Systems zu einem Harnstoff-Derivat, welches wahrscheinlich als Imidazolidinon vorliegt. Dafür spricht, wie im folgenden Mechanismus gezeigt, neben der thermodynamischen Bevorzugung, die in den IR-Spektren zu beobachtende parallele Intensitätsveränderung der Alkohol- und Cyanid-Banden.

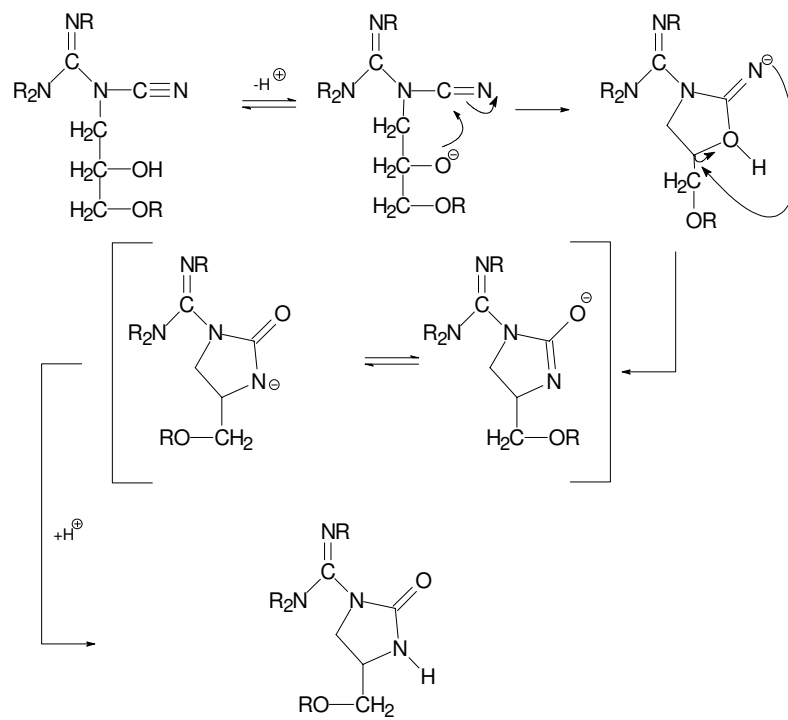
Belege gegen die Theorie der Alkylierung des Guanidins bzw. der Bildung eines Harnstoffderivates ließen sich durch die Auswertung der Spektren nicht erkennen. Vielmehr konnten auch in den H-NMR-Spektren Anzeichen der Alkylierung von Harnstoff- bzw. Guanidin-Derivaten gefunden werden. Ebenso konnten die im <sup>13</sup>C-NMR auftretenden CH<sub>3</sub>-Signale bei 28-31 ppm einer N-CH<sub>3</sub>-Resonanz zugeordnet werden.

#### 4.3.15 Entwicklung eines Abbau-Mechanismus

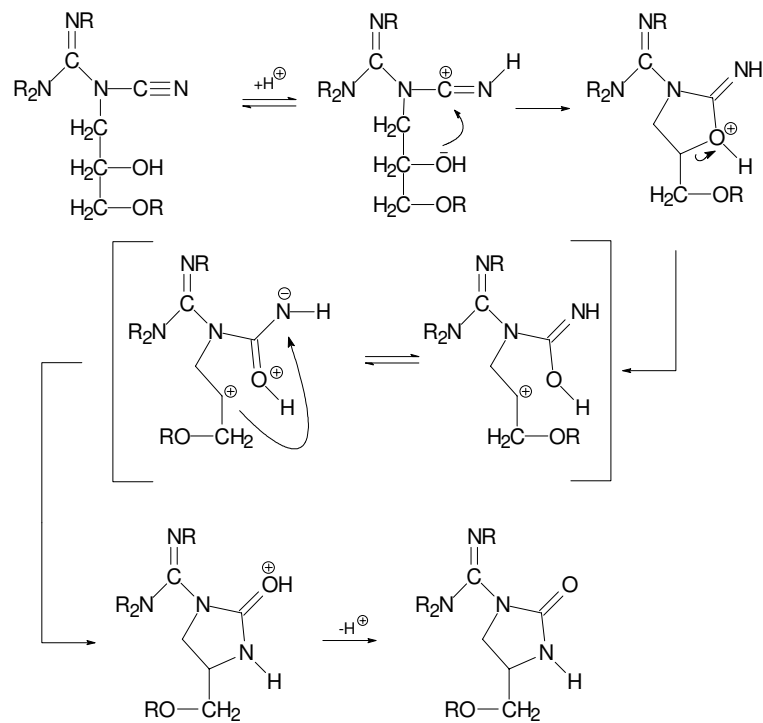
Wie aus den vorliegenden Spektren zu entnehmen ist, bildete sich während des reaktiven Polymerabbaus eine Carbonylgruppe aus. Da die Lösungsmittel nicht als Oxidationsmittel in Betracht kommen, muß ein Abbau-Mechanismus entwickelt werden, der zur Bildung von Carbonylverbindungen führt.

Die einfachste Erklärung wäre die Hydrolyse der Cyanidgruppe am DCDA. Belegt wird dies durch die beobachtete Abnahme der Cyanid-Bande bei gleichzeitiger Zunahme der Carbonyl-Bande in den IR-Spektren der verschiedenen Polymerfraktionen. Eine weitere, direkte Korrelation von Banden in den IR-Spektren findet sich in Bezug auf die abnehmende Intensität der Signale des Glycidyl-Alkohols, insbesondere bei 1247 und 1040cm<sup>-1</sup>, bei gleichzeitiger Zunahme der Absorption der Carbonylbande um 1720cm<sup>-1</sup>. Folglich kann zunächst sowohl von einer Beteiligung der Cyanid- als auch der Alkoholgruppe bei der Bildung der Carbonylfunktion ausgegangen werden.

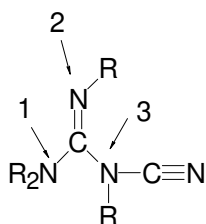
Ein entsprechender Mechanismus wurde von SAUNDERS [25] im Zusammenhang mit der Härtung von 3-Phenyl-1,2-Epoxypropyl-Ether mit Dicyandiamid beschrieben. Der Mechanismus führt über die Anlagerung des Glycidyl-Alkohols an die positivierete Cyanid-Gruppe zu einem Aza-Oxa-Fünfring. Dieser lagert sich unter Einbeziehung des jetzt negativierten, ehemaligen Cyanid-Stickstoffes und des positivierten Alkohol-Kohlenstoffs zu einem 2-Imidazolidinon um. Unter basischen Bedingungen wurde der Mechanismus wie folgt formuliert:



Unter sauren Reaktionsbedingungen ändert sich der Mechanismus wie folgt:



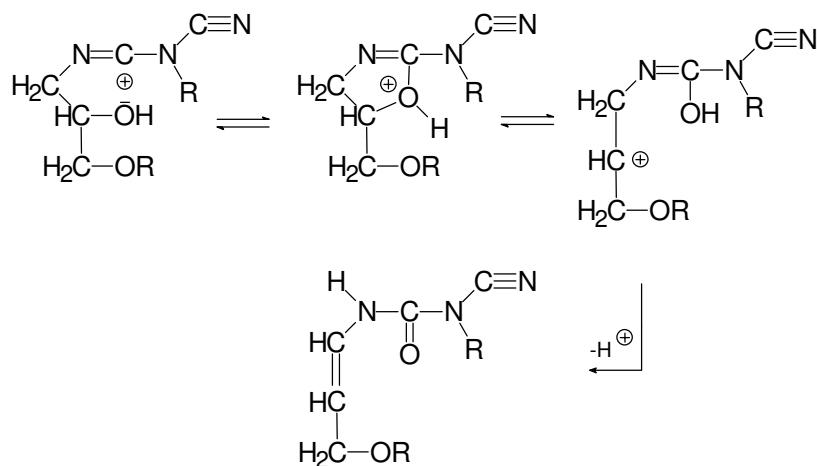
Der so beschriebene Mechanismus erklärt zwanglos das beobachtete Auftreten eines 2-Imidazolidinons. Um jedoch einen Ansatz zur Erklärung des eigentlichen Abbaumechanismus zu erhalten, wurden die Reaktionsbedingungen klassischer Amin-Abbaureaktionen untersucht. Es zeigte sich, daß bei der Hofmann-Eliminierung, bei der Amine zu quarternären Ammoniumsalzen erschöpfend methyliert werden, die Reaktion durch den Überschuß eines starken Alkylierungsmittels, meistens Methyljodid, eingeleitet wird. Dies deckt sich mit den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen.



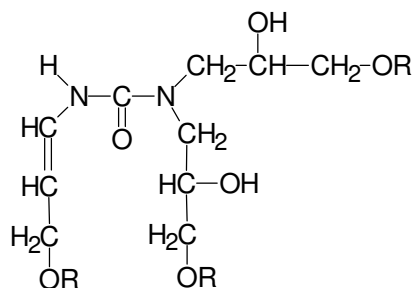
Eine Untersuchung des Guanidinsystem des Polymers liefert drei unterscheidbare, nucleophile Stickstoffatome:

Der Stickstoff an Position 1 besitzt die größte Nucleophilie, da der Stickstoff an Position 2 direkt mit dem carbonyläquivalenten Guanidinkohlenstoff verbunden ist und Stickstoff 3 zwischen zwei elektronenziehenden Carbonyläquivalenten lokalisiert ist. Im postulierten Imidazolidinon-Derivat befindet sich der Stick-

stoff ebenfalls zwischen zwei Carbonyläquivalenten, wird jedoch durch die Donorkapazität des ehemaligen Cyanidstickstoffs unterstützt, so daß die Reaktivitäten der Positionen 1 und 3 annähernd gleich sein sollten. Bei der Reaktion resultieren daraus also folgende Kationen:



Das durch eine Keto-Enol-analoge Tautomerie entstandene Alken entspricht der Struktur, die mittels der Daten aus der C-NMR-Spektroskopie entwickelt wurde. Da die Cyanidgruppe nicht in die Reaktion eingreift, ist dieser Mechanismus auch mit dem postulierten Imidazolidinon-Derivat durchführbar, so daß der 5-Ring das Molekül als  $\text{NR}_3$  verläßt. Die Reaktion führt somit zu folgendem, drei Bisphenolether tragenden Produkt :



Es ist somit zunächst ein statistisches Phänomen, wenn lineare, nicht-vernetzte Polymerketten gebildet werden: Am vierfach vernetzenden DCDA entsteht durch die beschriebene Reaktionsfolge ein dreifach vernetztes Harnstoffderivat sowie ein Ketten-Fragment. Aufgrund seiner Struktur ist dieses Harnstoffderivat einem weiteren Hofmann-Abbau gegenüber inert.

Da jede Polymerkette zwischen zwei Netzknoten fixiert ist, erfolgt eine Freisetzung einer linearen Polymerkette nur, wenn der Hofmann-Abbau an beiden Kettenenden stattfindet. In der folgenden Grafik führt z.B. nur die Abbaureaktion 2 zu einem linearen Polymerfragment:

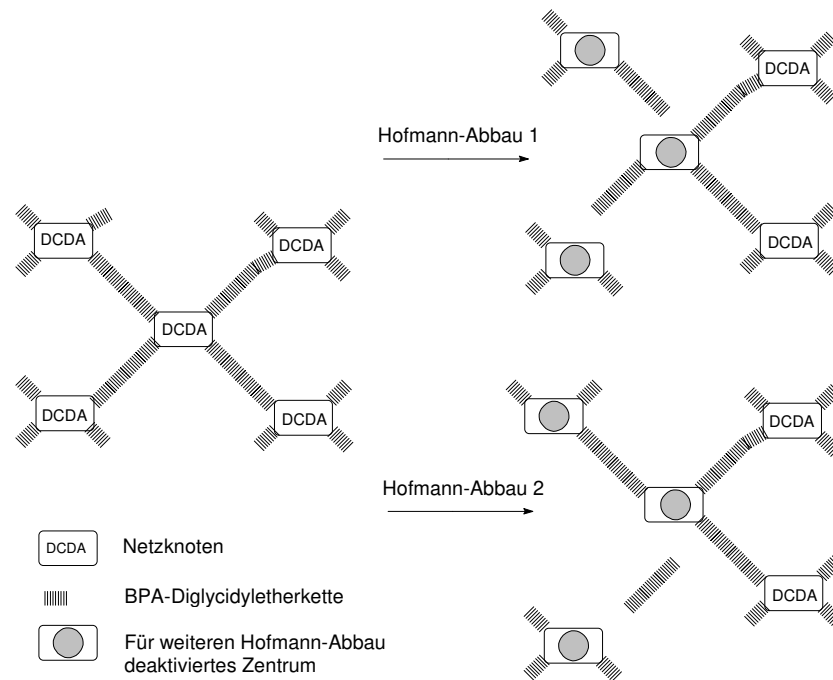
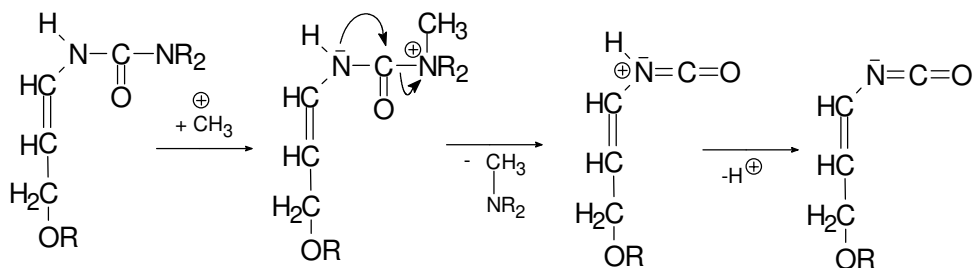
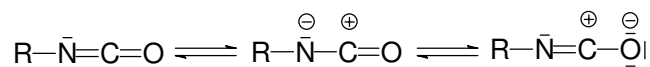


Abb. 4-53: Spaltungs-Schema eines vierfach vernetzten Polymers durch den Hofmann-Abbau

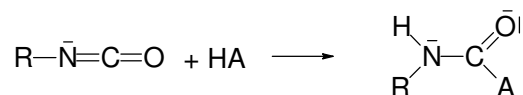
Eine mögliche Folgereaktion am Carbonylkohlenstoff des dreifach vernetzenden Harnstoffderivates würde eine  $N,N'$ -Dialkyl-Carbaminsäure generieren, die jedoch mit keinem der aufgenommenen Spektren belegbar ist. Als mögliche Folgereaktion kann eine Umlagerung, die aus der Nachbarschaft eines Stickstoffs mit Elektronenmangel und einer Carbonylgruppe resultiert und zu einem Isocyanat führt, postuliert werden:



Da Isocyanate sehr reaktive Zwischenprodukte sind und in der Regel sofort weiterreagieren, sind sie in den aufgenommenen Spektren nicht detektierbar. Die Resonanzstrukturen der Isocyanate zeigen den stark elektrophilen Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms:



Die Mehrzahl der Reaktionen von Isocyanaten wird folglich durch protische Nucleophile bestimmt:



Bei Folgereaktionen der Isocyanate muß mit der Addition von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff gerechnet werden. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen sind folgende Reaktionswege denkbar:

- Addition von Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Carbaminsäurebromiden
- Addition aliphatischer Hydroxylgruppen unter Bildung von Carbaminsäureestern
- Reaktion mit Wasser zu symmetrischen Harnstoffen über Carbaminsäuren
- Addition von Aminen mit noch reaktionsfähigen Wasserstoffatomen

Alle diese Reaktionen verlaufen leicht, so daß sie präparativ bei gemäßigten Bedingungen nutzbar sind. Dabei wird die Umsetzung nach b) durch tertiäre Amine, die unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls vorliegen, katalysiert.

Reaktionen nach c) werden schon beim Lagern von Isocyanaten an feuchter Luft beobachtet. Da nach diesem Reaktionsschema dort zwei Isocyanate unter Bildung eines Harnstoffderivates abreagieren, das Vernetzungsgagens aber nur in geringer Konzentration vorliegt, ist diese Reaktion zumindest aus statistischen Gründen unwahrscheinlich.

Die Reaktion nach d) dient der wechselseitigen, quantitativen Bestimmung von Isocyanaten oder Aminen. Sie verläuft selbst bei Anwesenheit von Wasser so schnell ab, daß Nebenprodukte nach Reaktionen vom Typ c) nicht beobachtet werden. Als reaktives Amin kommt z.B. der Stickstoff an Position 3 eines abgespalteten 2-Imidazolidinons in Frage. Somit würde eine Rückreaktion unter Umlagerung des Imidazolidinons stattfinden. Geht man jedoch davon aus, daß alle in der Lösung vertretenen Amine entweder vollständig alkyliert oder protoniert vorliegen, ist eine solche Rückreaktion ausgeschlossen. Zur Ermittlung der stattgefundenen Folgereaktion wurden die angefertigten Spektren erneut auf mögliche Reaktionsprodukte untersucht:

#### **Folgereaktion durch Addition von Bromwasserstoffsäure:**

Bei Anwesenheit eines Carbaminsäurebromides muß eine Carbonylbande im IR-Spektrum zu erkennen sein, die oberhalb der des Harnstoffderivates lokalisiert ist. Säurechloride zeigen dabei Absorptionen zwischen  $1815\text{-}1790\text{cm}^{-1}$ . Absorptionsbanden der Säurebromide liegen aufgrund der höheren Molmasse des Broms und dem geringeren induktiven Effekt zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Eine entsprechende Absorption ist nur im Spektrum des Eluates 2 bei der Wellenzahl  $1794\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Absorption ist gering und als Stufe zu erkennen.

Desweiteren sollten Absorptionen der C-Br Bande im Bereich  $680\text{-}515\text{cm}^{-1}$  zu beobachten sein, die nur in Verbindung mit der Carbonylbande bei  $1794\text{cm}^{-1}$  auftreten. Ein intensitätsstärker

Peak bei  $541\text{cm}^{-1}$  kann dabei zweifelsfrei als C-Br Bande charakterisiert werden. Es ist allerdings nicht belegbar, ob eine Bindung an einen aliphatischen Kohlenstoff, z.B. ein Carbaminsäurebromid, oder einen aromatischen Kohlenstoff, z.B. im Molekül Tetrabrombisphenol-A, vorliegt.

Im C-NMR-Spektrum sollten bei Anwesenheit eines Carbaminsäurebromides Signale im Bereich unterhalb der Resonanzen von Säurechloriden, also  $<168\text{ ppm}$  zu beobachten sein. Es finden sich dort ein nicht eindeutig zugeordneter Peak bei  $156\text{ ppm}$ . Allerdings geben auch Guanidine, Urethane und Harnstoffe in diesem Bereich ein Resonanzsignal, so daß eine zweifelsfrei Zuordnung nicht möglich ist.

#### **Folgereaktion unter Bildung von Carbaminsäureestern:**

Als zur Addition befähigte Hydroxylgruppen kommen nur die Glycidyl-Alkohole in Betracht. Folglich würde sich als Reaktionsprodukt ein 2-Oxazolidinon bilden. Der spektroskopische Unterschied zu einem 2-Imidazolidinon ist dabei relativ gering.

Im IR-Spektrum sollte es eine geringfügige Verschiebung der Carbonylbände der Oxo-Gruppe zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten sein. Sie resultiert aus schlechteren mesomeren Effekten der Oxa-/Aza-Verbindung im Oxazolidinon, im Vergleich zur zweifachen Aza-Verbindung im Imidazolidinon. Dabei ist es möglich, daß die Oxazolidinon-Bande durch die des Imidazolidinons verdeckt wird. Bei Betrachtung der Bande  $1730\text{cm}^{-1}$  im Spektrum der Eluate 1 und 2 erkennt man eine auffällige Veränderung der Rückflanke dieser Bande: Sie fällt bei hohen Transmissionsraten erkennbar flacher ab. Die Ursache dafür kann ein aufnahmetechnisch bedingtes Tailing oder ein Anzeichen für zwei nicht voneinander aufgelöste Absorptionen sein.

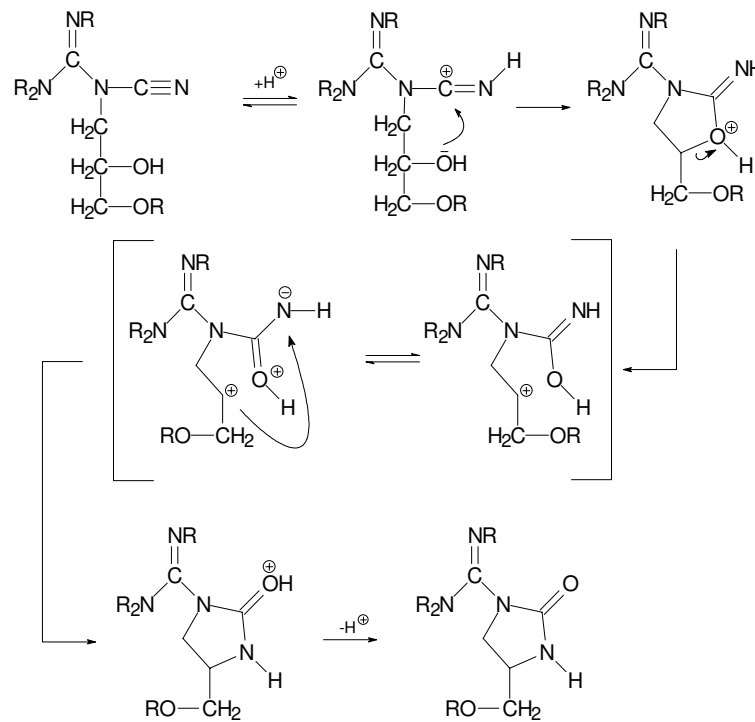
Unter Verwendung der Inkrementenmethode für das C-NMR kann die Signalerhöhung der zugeordneten CH-Signale der Position 1 des Imidazolidinon bei Anwesenheit eines Sauerstoffs berechnet werden. Sie beträgt  $12\text{ ppm}$  ( $I_{(-\text{OR})} - I_{(-\text{NR}_2)} = 12\text{ ppm}$ ). Sollten beide Derivate parallel vorliegen, sollten um  $42\text{ ppm}$  oder  $82\text{ ppm}$  CH-Resonanzen auftreten. Da dies nicht der Fall ist, kann Oxazolidinon nicht in nennenswerter Konzentration vorliegen.

#### **Folgereaktion durch Addition von Wasser:**

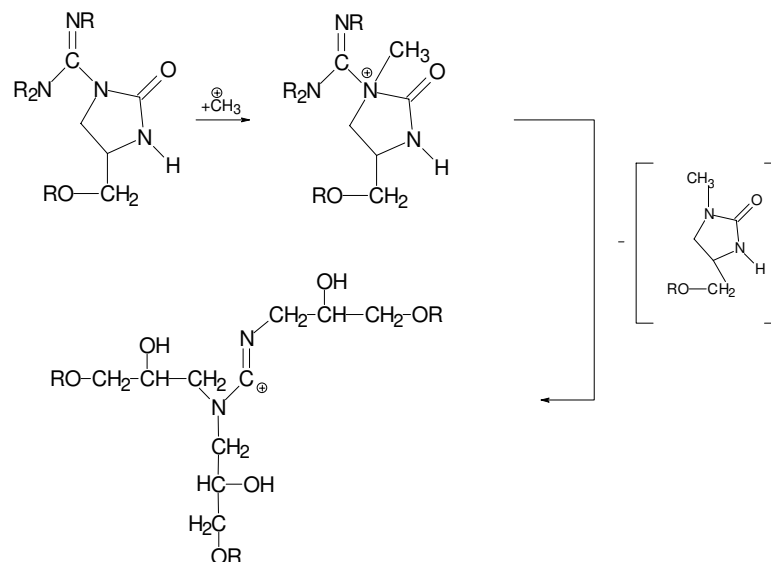
Da ein symmetrisches, aus zwei Isocyanaten entstandenes Harnstoffderivat keine neuen Funktionalitäten besitzt, läßt es sich mit der bisher verwendeten Analytik nicht erfassen. Die Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung der Isocyanate ist aufgrund ihrer geringen Konzentration in der Lösung niedrig, so daß die Reaktion auf der Stufe der N-Substituierten-Carbaminsäure stehen bleiben sollte. Dadurch würde ein neues Säureproton generiert, das im H-NMR-Spektrum bei Werten oberhalb von  $9,2\text{ ppm}$  erfasst werden sollte. Da ein solches Signal nicht beobachtet wurde, kann eine Folgereaktion mit Wasser ausgeschlossen werden.

### Abbaumechanismus der chemischen Delamination

Durch Protonierung der Cyanidgruppe des DCDA's wird der Cyanidkohlenstoff aktiviert. Es entsteht ein elektrophiles Reaktionszentrum in welches der nucleophile Glycidylalkohol einfällt, so daß intramolekular ein Aza-Oxa-Fünfring entsteht. Dieser Fünfring stabilisiert sich durch Umlagerung zu einem 2-Imidazolidinonderivat. Dabei ist der Verlust der Cyanidgruppe des DCDA's mit dem Entstehen des Harnstoffderivats verbunden. Der Guanidinkohlenstoff des DCDA's erhält so zwei tertiäre Stickstoffatome:

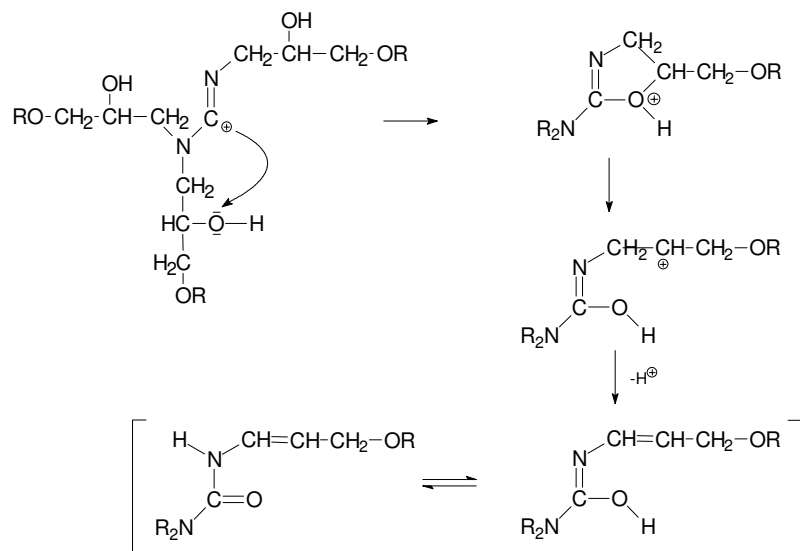


Es werden bevorzugt tertiäre Stickstoffatome im bereits umgesetzten Vernetzungsreagenz zu quartären Ammoniumverbindungen methyliert. Diese Reaktion entspricht der erschöpfenden Alkylierung bei der Hofmann-Eliminierung. Aufgrund der Bindungsspannungen, die durch die Methylierung noch verstärkt werden, trennt sich das Imidazolidinon unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares vom Guanidinkohlenstoff:

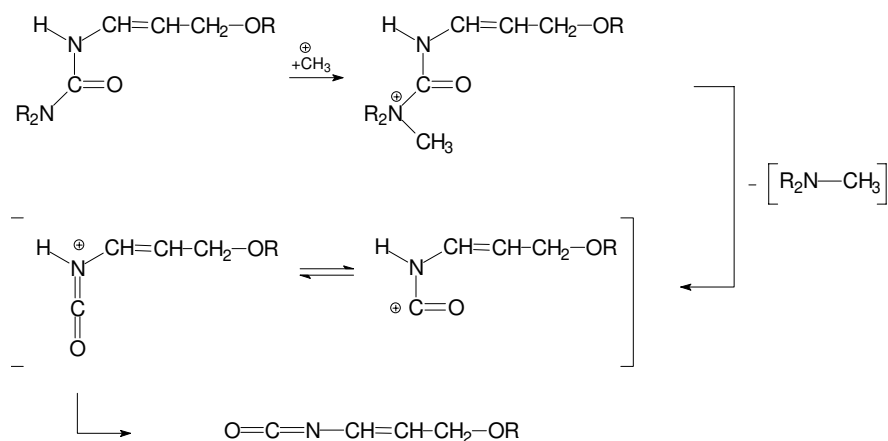


Durch diesen Prozeß zerfällt das dreidimensionale, vierfach verknüpfte Polymernetzwerk in einen linearen und einen dreifach vernetzten Bestandteil. Alternativ kann auch der nicht ringförmig eingebundene, tertiäre Stickstoff eliminiert werden können, so daß zwei lineare Verknüpfungen aus der vierfach Vernetzung entstanden wären. Statistisch ist somit das Auftreten von nicht vernetzten Polymerbruchstücken möglich und erklärbar.

Der beschriebene Mechanismus bietet jedoch keine Möglichkeit die Frage zu klären, warum der Anteil löslicher, linearer Polymerfragmente mit Wiederholung der Lösungsreaktion wie beobachtet zunimmt. Aus diesem Grund muß noch ein weiterer Reaktionsschritt existieren, der den Abbau der verbleibenden Vernetzungen vervollständigt. Dieser Schritt läuft möglicherweise als kinetisch gehemmte Nebenreaktion ab. Die plausibelste Reaktionsabfolge ist dabei die, daß mit dem erneut generierten elektrophilen Zentrum am Kohlenstoff wiederum ein Glycidylalkohol reagieren kann. Dabei entsteht erneut ein Harnstoffderivat. Es ist dabei unerheblich welche Alkoholgruppe reagiert; bevorzugt sollte die Reaktion jedoch mit der am nächsten zum Enamin lokalisierten Hydroxylgruppe eingeleitet werden.

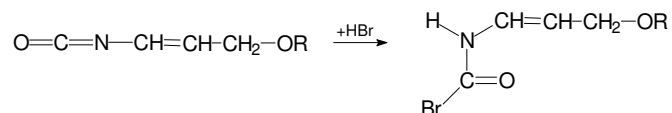


Das so entstandene Harnstoffderivat besitzt ein weiteres tertiäres Stickstoffatom, welches ebenfalls methyliert werden kann. Danach wird dieser quartäre Stickstoff eliminiert, so daß eine Elektronenmangelverbindung entsteht, die sich unter Umlagerung zum Isocyanat stabilisiert.





Das so entstandene Isocyanat ist ein sehr reaktives Zwischenprodukt und setzt sich sofort weiter um. Als eine Möglichkeit wurde die Addition von HBr, das bei der Alkylierungsreaktion des Polymers mit Methylenbromid aus diesem entsteht, postuliert und anhand von IR-Daten verifiziert. Es bildet sich ein N-alkyliertes Carbaminsäurebromid.



Unter Berücksichtigung des gesamten Reaktionsverlaufes wurde das ursprüngliche Dicyandiamid-System folglich in drei unterschiedliche Aminderivate aufgespalten: Ein 1-Methyl-4-Methylenether-2-Imidazolidinon, ein N,N'-(Diglycidylether)-Methylamin und ein N-(3-Propyl-1-enether)-Carbaminsäurebromid. Die Bildung linearer, löslicher Polymerfragmente konnte somit durch diese, den Abbau der Netzknoten beschreibende Reaktionsfolge widerspruchsfrei belegt werden.

### Vollständigkeit des Polymerabbaus

Bei der Betrachtung der Vollständigkeit der Reaktion muß zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden: Zum einen kann die Erzeugung linearer Polymerfragmente und zum anderen die Ablösung des Polymers von der Glasfasermatrix bilanziert werden, wobei die Ablösung des Polymers relevant für einen wirtschaftlich verwertbaren Prozeß ist.

Zunächst wurde die eigentlichen Alkylierungsreaktion untersucht. Zu diesem Zweck wurde Leiterplattenbasismaterial mit einem extrem reaktiven Alkylierungsmittel, Dimethylsulfat, umgesetzt und der Einfluß dieser Substanz auf das Abbauverhalten über einen Vergleich der IR-Spektren bestimmt. Es zeigte sich, daß der auffälligste Unterschied bei der Carbonylbande um  $1730\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Diese Bande erreicht im Spektrum der löslichen, linearen Polymerfraktion, die über Alkylierung mit  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  gewonnen wurde, die geringste Transmissionsrate. Im Spektrum der Polymerfraktion des Dimethylsulfat-Versuchs liegt die Transmission jedoch oberhalb von 80%. Gleichzeitig verringert sich in diesem Spektrum die Transmission der Ether-Bande bei  $1167\text{ cm}^{-1}$  unter Ausbildung einer weiteren, benachbarten Bande. Das ist ein Beleg für eine Umetherungsreaktion, die erst mit der Verbesserung der Alkylierungsbedingungen und dem verstärkten Abbau der Harnstoffderivate auftritt.

Die Reaktivität des  $\text{DMSO}_4$  ist dabei so hoch, daß selbst der mesomeriestabilisierte BPA-Ether angegriffen wird. Belegt wird dies anhand der Veränderungen der dem Bisphenol-A bzw. BPA-Ether zugewiesenen Banden bei 1600, 1612, 1509 sowie  $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ .

Insgesamt läßt sich jedoch sagen, daß die Alkylierung nicht quantitativ abläuft und immer Harnstoffderivate gebildet werden. Selbst unter Bedingungen die eine Umetherung als Folge haben lassen sich diese im IR-Spektrum nachweisen.

Die Wahrscheinlichkeit der Alkylierung eines Netzknotens korreliert daher eher mit der Zugänglichkeit der Reaktionszentren und der Stabilität der entstehenden Harnstoffderivate als mit der Stärke des Alkylierungsmittels.

Ähnliches gilt für die Vollständigkeit der Ablösung des Polymermaterials von der Glasfasermatrix: Um das Polymer quantitativ von der Matrixoberfläche abzutrennen, muß das Alkylierungsmittel das Polymer ganz durchdrungen haben. Da das Lösungsmittel bei diesem Prozeß abreagiert, jedoch in der Probe verbleibt, muß zur Beschleunigung des Lösevorgangs für eine Unterstützung des Austauschs von abreagiertem und frischem Lösungsmittel gesorgt werden. Geschieht dies durch mechanische Einwirkung wie z.B. durch Rührer wird auch die zu lösende Probe mechanisch belastet. Dies trägt ebenfalls zu einer Beschleunigung der Polymerablösung bei. Desweiteren muß das Lösungsmittelvolumen im Verhältnis zum Probenvolumen ausreichend bemessen sein oder Lösungsmittel muß während des Prozesses nachgeführt werden, um die Konzentration an Alkylierungsmittel in der Lösung hoch zu halten. Anhand der Untersuchungen der Konzentrationsabnahme des Alkylierungsmittels während der Delamination mittels GC-MS-Kopplung läßt sich der Verbrauch des Alkylierungsmittels abschätzen. Bei dem Versuch wurden unterschiedliche Mengen an Leiterplattenbasismaterial mit einer Kantenlänge von ca. 5.5 mm für zwei Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  umgesetzt. Dabei wurden 3ml eines volumengleichen Gemisches von Ameisensäure und Methylenbromid als Lösungsmittel eingesetzt. Die Konzentration des Methylenbromids in der Lösung reduzierte sich innerhalb dieser Zeit um durchschnittlich  $5.08 \cdot 10^{-3}$  Mol pro Gramm Probe.

Abzüglich des Gewichtes der Glasfasermatrix der Probe errechnet sich daraus ein Konzentrationsverlust von  $11.50 \cdot 10^{-3}$  Mol entsprechend 0.80 ml Methylenbromid pro Gramm Polymersubstanz innerhalb von zwei Stunden.

Eine vollständige Trennung von Polymer und Glasfasergewebe konnte nur bei Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel beobachtet werden. Die untersuchten Bromverbindungen wiesen bei 100°C Reaktionstemperatur eine maximale Kunststoffablösung von 81% auf. Bei Raumtemperatur lag dieser Wert bei ca. 65%. Die erneute Umsetzung von bereits delaminiertem Material mit frischem Lösungsmittel führt zur erneuten Ablösung weiteren Kunststoffes. Eine quantitative Trennung von Polymer und Glasfasergewebe konnte jedoch auch nach fünf solcher Lösungszyklen nicht erzielt werden. Der Restgehalt an Polymer auf den Matten lag noch bei ca. 5%.

#### **4.3.16 Recyclingkonzept für Leiterplattenbasismaterial**

Da der Anteil des Elektronikschrotts am gesamten Abfallaufkommen immer weiter zunimmt, wäre es im höchsten Maße sinnvoll auch diese sekundäre Bromquelle zu nutzen. Das vorgestellte Verfahren bietet dazu eine Möglichkeit.

Problematisch ist dabei zunächst der Einsatz von geeigneten Alkylierungsmitteln, die zudem bei der Reaktion umgesetzt werden. Dies ist unter ökonomischen Aspekten das Hauptmanko des vorgestellten Prozesses. Da jedoch gezeigt werden konnte, daß das Verfahren mit bromierten Alkyl- und Arylverbindungen initiiert werden kann, bietet sich die Kopplung zweier Recyclingkreisläufe an: Die Riedel-de Haen AG in Seelze bei Hannover hat die immissionsschutzrechtliche Genehmigung zur Errichtung und zum Betrieb einer Reststoffverwertungsanlage für flüssige organische Stoffe mit einer Kapazität von 300 kg/h beantragt und mittlerweile genehmigt bekommen. Bei der Herstellung organischer Chemikalien fallen in den Produktionsanlagen der Riedel-de Haen AG flüssige organische Reststoffe an, die aufgrund ihrer produktspezifischen Zusammensetzung nur mit einem geeigneten Verfahren verwertet werden können. Aufgrund ihres hohen Prozentsatzes an halogenierten Kohlenwasserstoffen mit signifikanten Anteil an Bromverbindungen konnten die Reststoffe bisher keiner Verwertung zugeführt werden, so daß sie zur Zeit als Abfall entsorgt und in einer Sondermüllverbrennungsanlage ohne stoffliche Verwertung verbrannt werden müssen.

Um den Pflichten des Bundes-Immissionsschutzgesetzes zur Verwertung von Reststoffen nachzukommen, wurde ein Konzept zur Umwandlung der in den flüssigen Reststoffen enthaltenen Halogenen durch thermische Oxidation und Neutralisation zu einer wäßrigen Salzlösung entwickelt. Aus dieser Salzlösung wird elementares Brom zurückgewonnen, während die übrigen anorganischen Salze direkt in der Produktion der Riedel-de Haen AG als Ersatz für bisher zugekaufte Rohstoffe eingesetzt werden. Die bei der Reaktion freigesetzte Wärmeenergie wird zur Eindampfung der Salzlösung genutzt. Wesentliches Merkmal der Reststoffverwertungsanlage ist, daß die bei jedem Verbrennungsprozeß mögliche Dioxinbildung durch aufwendige Primärmaßnahmen vermieden wird [57].

Aus der Beschreibung der Anlagenkonzeption wird ersichtlich, daß sich die Ankopplung einer Bromgewinnung aus Polymerabfall an einen solchen Anlagentyp problemlos ermöglichen läßt. Im speziellen Fall der Bromrecycling-Anlage der Firma Riedel-deHaen ist dies jedoch aus genehmigungsrechtlichen Gründen nicht realisierbar.

Das Polymermaterial kann von sog. Entstückungsbetrieben, frei von Elektronikkomponenten, angeliefert werden. Die in der Anlage einer Reststoffverwertung zugeführten Substanzen sind nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren in der Lage Leiterplattenbasismaterial in eine lösliche Polymerform zu überführen. Das gelöste Polymer kann dann, unter Ausnutzung seines eigenen Brennwertes, in der Anlage verbrannt und das als Flammenschutz zugesetzte Brom zurückgewonnen werden. Die zurückbleibenden Glasfasermatten können problemlos abgetrennt und als Zuschlagstoffe in der Zementindustrie eingesetzt werden. Im Gegensatz zur Verbrennung von nicht getrenntem Leiterplattenmaterial entfällt dabei die Problematik, daß Rest- und Giftstoffe in der Glasschlacke eingeschlossen werden. Die ebenfalls abgetrennten kupfernen Leiterbahnen tragen zu einem kostendeckenden Verfahren bei.

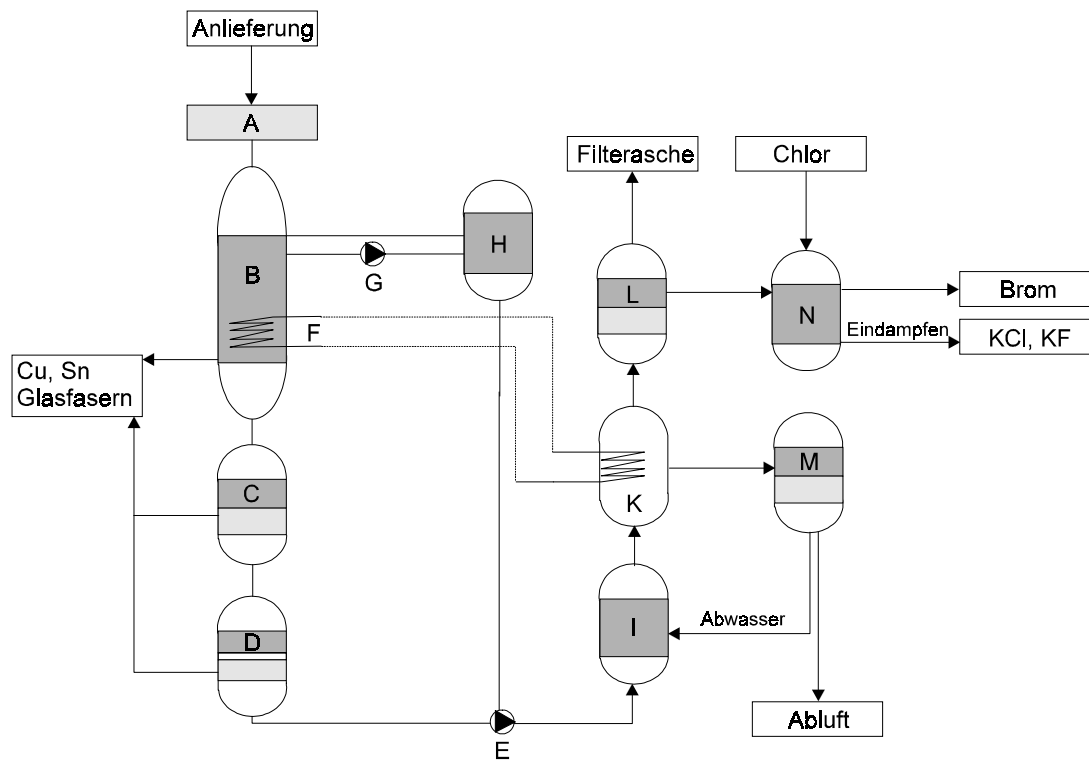


Abb. 4-54: Schema der Einbindung einer Polymernutzung bei der Bromrückgewinnung

A: Shredder, B: Delaminationstank, C: Filter, D: Membranen, E: Förderpumpe, F: Heizung, G: Umwälzpumpe, H: Halogenierte Lösungsmittel, I: Verbrennung und Salzerzeugung, K: Kühlquenze, L: Filter, M: Abgasreinigung, N: Bromrückgewinnung

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Recyclingfähigkeit ist heutzutage ein wichtiges Kriterium der Werkstoffauswahl. Ein wirtschaftliches Recycling von Kunststoffen ist aber erst möglich, wenn Verfahren entwickelt werden, mit denen qualitativ konkurrenzfähige Recyclate hergestellt werden können. Kunststoffabfälle, die diese Voraussetzungen nicht erfüllen, können unter Energiegewinn verbrannt werden. Ihr Heizwert entspricht dabei etwa dem von Heizöl. Verfahren zur Aufbereitung und Reinigung von stark verunreinigten Kunststoffen, die mit hohem verfahrenstechnischem und energetischem Aufwand arbeiten, sind aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gesichtspunkten nicht tragbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Problematik exemplarisch diskutiert und unterschiedliche Strategien zum Recycling von polymerhaltigen Verbundwerkstoffen theoretisch betrachtet. Ziel der Arbeit war es am Beispiel kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe aus der Elektronikbranche Lösungswege aufzuzeigen.

Zunächst wurden auf Basis von Literatur-Informationen Theorien zur Beschreibung von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Die Meßergebnisse eines Lösungsmittel-Screenings wurden dabei mit postulierten Ergebnissen verglichen. Als Modellsubstanz diente dabei ein thermoplastisches Polycarbonat. Es zeigte sich, daß die Theorie nach HANSEN am geeignetsten für eine korrekte Postulierung von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen war. HANSEN definierte einen Löslichkeitsparameter  $\delta$ , der sich aus den drei bei Lösungsprozessen hauptsächlich in Erscheinung tretenden, intermolekularen Kräften – Dispersionskraft, Dipol-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindung – zusammensetzte. In diesem System kann jedes Lösungsmittel und jedes Polymer durch drei, diese Kräfte repräsentierende Parameter,  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  und  $\delta_H$  charakterisiert und als Punkt in einem dreidimensionalen Gitter, dem sog. Hansen'schen Koordinatenraum, dargestellt werden. Dabei kann die Koordinate eines Polymers als Zentrum einer Kugel, der sog. sphere of solubility, mit dem Radius  $R_A$ , dem Interaktionsradius, angesehen werden. Lösungsmittel deren Koordinaten innerhalb dieser Kugel liegen lösen dieses Polymer und solche, die außerhalb liegen, lösen es nicht. Unter Verwendung der Hansen-Parameter gelang die korrekte Vorhersage des Lösungsverhaltens verschiedener organischer Substanzen bei Einwirkung auf Polycarbonat.

Unter Zuhilfenahme einer programmierten Datenbank wurde die Möglichkeit der Substitution von Lösungsmitteln erfolgreich getestet. Ebenfalls gelang die korrekte Postulierung des Lösungsverhaltens verschiedener organischer Substanzgemische bei Einwirkung auf Polycarbonat. Unter Anwendung des Konzeptes der selektive Inlösungnahme von thermoplastischem Polymeren wurde ein Verfahren zur stofflichen Trennung von Compact-Disks entwickelt.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde die Übertragbarkeit von Ergebnissen über thermoplastische Polymere auf duroplastische Polymere überprüft. Mithilfe der Hansen-Parameter wurde eine Lösungskarte von thermoplastischem Ethylvinylacetat angelegt. Dieses Polymer wird beim Verkleben von Photovoltaik-Modulen eingesetzt und härtet unter Wärmeeinwirkung zu einem duroplastischen Elastomer aus. Ziel der Untersuchungen war die Delamination eines Photovoltaik-Moduls durch Quellung des Polymers. Es zeigte sich, daß Ergebnisse des Lösungsmittel-Screenings des Thermoplasten auch auf den Duroplasten übertragen werden konnten. Substanzen, die in der Lage waren das Polymer schnell aufzulösen, führten beim Elastomer zu hohen Quellgraden. Durch die dabei auftretenden Spannungen wurde die Probe zwar delaminiert, gleichzeitig jedoch die eingelagerten Silizium-Weaver beschädigt. Unter Verwendung der Datenbank wurden Substanzen bestimmt, die zu geringeren Quellgraden im Polymer führten, doch trotzdem eine Delamination der Probe bewirkten. So wurden die Weaver mechanisch nicht

so stark belastet und blieben intakt. Auch hieraus wurde ein mögliches Verfahren zur Rückgewinnung der Einzelkomponenten eines Photovoltaik-Moduls entwickelt.

Im dritten Abschnitt der Arbeit wird die Einwirkung von flüssigen organischen Substanzen auf epoxidharzhaltiges, duroplastisches Leiterplattenbasismaterial untersucht. Dieser Verbundwerkstoff stellt aufgrund der zugesetzten flammhemmenden Substanzen eine sekundäre Rohstoffquelle für Brom dar. Für ein sinnvolles, stoffliches Recycling des Leiterplattenbasismaterials war es zunächst wichtig die Einzelkomponenten des Verbundwerkstoffs voneinander zu trennen. Da es sich bei dem Polymer um einen dreidimensional vernetzten Duroplasten handelt, bestand keine Möglichkeit einer Inlösungnahme oder eines Aufschmelzens. Folglich mußte das primäre Ziel in der Unterbrechung oder Zerstörung der Adhäsionsverbindungen zwischen Polymer und Glasfaserverstärkung liegen. Um dies zu erreichen wurde versucht die einzelnen Polymerketten gegeneinander zu mobilisiert, da eine erhöhte Beweglichkeit der Ketten möglicherweise zu einer Zerstörung der Matrix führen sollte. Diese Mobilisierung wurde grundsätzlich auf zwei Arten realisiert: Erstens durch Solvatisierung der Ketten zwischen den Netzknoten und zweitens durch eine chemische Veränderung des Polymers, die zu einem Abbau des dreidimensionalen Netzwerks führte. Bei der Solvatisierung wurden durch Einsatz geeigneter Substanzen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymerketten unterbrochen. Desweiteren wurde auf das Polymer durch die Einbringung kleiner Moleküle zur Solvation ein mechanischer Druck aus dem Innern der Probe ausgeübt, dem das Polymer durch Quellen ausweicht. Dieser Quellvorgang wird durch eine Umorientierung der Polymerketten gegeneinander begleitet. Diese sog. Polymer-Relaxation ist ein vergleichsweise langsamer Vorgang. Verläuft der Quellvorgang demgegenüber sehr schnell, kann das Polymer den entstehenden Druck nicht kompensieren und es kommt zu Rissen im Polymer. Die Delamination wird durch ein synergistisches Zusammenwirken von mindestens zwei Lösungsmitteln herbeigeführt. Als besonders effektiv stellten sich dabei Gemische heraus, deren eine Komponente Ameisensäure ist. Diese ist aufgrund ihrer Molekülgröße und der ausgeprägten Wechselwirkungen mit dem Polymer in der Lage, schnell in die Probe einzudiffundieren und makroskopische Transportkanäle zu schaffen. Liegt Ameisensäure in einem Gemisch mit einem anderen Lösungsmittel vor, so wird diesem Lösungsmittel der Transport durch die Kanäle ermöglicht. So können auch Substanzen, die unverdünnt nur langsam oder gar nicht im Polymer gelöst werden, schnell und effizient in die Probe eindiffundieren. Je nach Struktur und Stoffeigenschaften können diese Substanzen im Innern der Probe mit Segmenten der Polymerkette Wechselwirkungen aufbauen. Sind beide Lösungsmittel ähnlich funktionalisiert, so konkurrieren sie um dieselben Segmente der Polymerkette und der Prozeß verlangsamt sich gegenüber den Werten der reinen Ameisensäurediffusion. Je stärker sich das zweite Lösungsmittel von den Eigenschaften der Ameisensäure unterscheidet, desto eher kommt es zu einer Erhöhung des Gleichgewichtsquellwertes und der Geschwindigkeit der Volumenzunahme. Setzt man unpolare aromatische oder aliphatische Lösungsmittel ein, so resultiert daraus eine Delamination der Probe. Hierbei wird die Fähigkeit mechanische Spannung auf das Polymer auszuüben, durch die Größe der Kernsubstituenten, bzw. die Kettenlänge der Moleküle, bestimmt. Grundsätzlich weisen dabei aliphatische Lösungsmittel geringere Grenzquellwerte als aromatische Lösungsmittel auf. Zu einer vollständigen Delamination der Probe kommt es dann, wenn ein zweites, unpolares Lösungsmittel in der Lage ist, die unpolaren Polymersegmente ausreichend zu solvatisieren.

Die zweite Möglichkeit zur Mobilisierung der Polymerketten bestand in der chemischen Veränderung der Matrix. Die Probe wurde reaktiv delaminiert. Die Grundvoraussetzung eines Lösungsmittels Leiterplattenbasismaterial reaktiv zu delaminieren, besteht in der Fähigkeit Carbo-

kationen zu bilden und zu stabilisieren und somit als Alkylierungsmittel zu wirken. Solche Substanzen verfügen über ausgeprägte Abgangsgruppen und weitere Substituenten, die in der Lage sind, die entstehende Ladung zu delokalisieren. Unterstützt wird diese Fähigkeit durch die Anwesenheit der Ameisensäure, die über Solvation ebenfalls zu einer Stabilisierung der reaktiven Spezies beiträgt. Die entstehenden Carbokationen sind in der Lage mit Segmenten der Polymerkette zu reagieren und so deren Spaltung hervorzurufen. Durch analytische Betrachtung der Abbauprodukte konnte eine Umalkylierung der Netzknoten des Polymers als Ursache für den Zerfall des Polymers nachgewiesen werden. Desweiteren konnte ein lückenloser Abbaumechanismus anhand einer ausführlichen Spektren-Interpretation entwickelt werden.

Der aus dem Projekt entwickelte Prozeß ist geeignet, an eine Anlage zur Rückgewinnung von Brom aus Lösungsmitteln, wie sie von der Riedel-de Haen AG projektiert ist, angeschlossen zu werden.

## 6 ANHANG 153

---

<b>6.1</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>153</b>
<b>6.2</b>	<b>CHEMIKALIENVERZEICHNIS</b>	<b>155</b>
<b>6.3</b>	<b>MEßERGEBNISSE</b>	<b>158</b>
<b>6.4</b>	<b>SPEKTREN-INTERPRETATION</b>	<b>163</b>
<b>6.5</b>	<b>QUELLCODE</b>	<b>180</b>
<b>6.6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>188</b>

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_i$	Polarisierbarkeit des Moleküls i
$\alpha'_i$	Polarisierbarkeitsvolumen der Komponente i
$\chi_H$	Interaktionsparameter zwischen Lösungsmittel und Polymer
$\delta$	Kohäsionsenergiedichte-Parameter
$\delta_D$	Dispersions-Parameter
$\delta_P$	Polarer Löslichkeits Parameter
$\delta_H$	Wasserstoffbrückenbindungs-Löslichkeits-Parameter
$\Delta E_L$	Lösungsenergie
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\Phi$	Wechselwirkungsparameter nach BERTHELOT und GOOD
$\phi$	Volumenfraktionsparameter
$\gamma_{S:L}$	Grenzflächenspannung Feststoff / Flüssigkeit
$\vartheta_{N_2}$	Flächenbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls
$\eta_{rel}$	relative Viskosität
$\varphi$	Entropiefaktor oder Volumenanteil gelöster Polymere in 1cm <sup>3</sup> Lösung
$\mu_i$	Dipolmoment der Komponente i
$\pi_A$	Oberflächenenergie
$\theta$	"Theta"-Temperatur
$\rho$	Dichte
$\rho_{krit}$	Kritischer Polymerisationsgrad
$\sigma_L$	Oberflächenspannung Flüssigkeit
$\sigma_S$	Oberflächenspannung Feststoff
$v_p$	Volumenfraktion des Polymers
$v_s$	Volumenfraktion des Lösungsmittels
$\bar{M}_\eta$	mittlere Molmasse durch Viskositätsmessung bestimmt
A	linearer Expansionsfaktor
BET	Bestimmungsmethode für Adsorptionsisothermen nach BRUNAUER, EMMETT UND TELLER
BPA	Bisphenol-A



DC	Dünnschicht-Chromatographie
DCDA	Dicyandiamid
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DGBAE	Diglycidylbisphenol-A-Ether
$E_v$	Verdampfungsenergie
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Schwingungsspektroskopie
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer als Detektor kombiniert
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
$G_L$	Freie Lösungsenergie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
$H_v$	Verdampfungsenthalpie
$I_i$	Ionisierungsenergie der Komponente i
K	BOLTZMANN-Konstante
$K_p$	Konstante im KUHNschen Viskositätsgesetz
$N_i$	Zahl der Moleküle der Sorte i
$N_L$	LOSCHMIDT-Zahl
NMR	magnetische Kernresonanz
P	Druck
PE	Polyethylen
PGE	Phenylglycidether
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
$R_p$	Porenradius
$R_{ve}$	Retentionsvolumen
$S_L$	Lösungs-Entropie
T	Temperatur in Kelvin
t	Zeit

## 6.2 Chemikalienverzeichnis

Substanzname	Hersteller, Reinheitsgrad				Siedepunkt	Dichte	Brechungsindex
	Chem. Formel	Molgewicht					
	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{ges}$			
Acetaldehyd	Riedel-de Haen, purum >99%						
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		44.05		20°C	0.78 kg/l	1.3316
	14.7	8	11.3	20.3			
Acetanhydrid	Riedel-de Haen, A.C.S., 98.7%						
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		102.1		140°C	1.08 kg/l	1.3903
	14.5	8	13.5	21.3			
Aceton	Fluka, purum >99%						
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		58.08		56.5°C	0.79 kg/l	1.3588
	15.5	10.4	7	20.1			
Acetonitril	Riedel-de Haen puriss. p.a. >99.5%						
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N		41.05		81.5°C	0.782 kg/l	1.3442
	15.3	18	6.1	24.6			
Ameisensäure	Fluka, purum >99%						
	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		46.03		101°C	1.22 kg/l	1.3714
	14.3	11.9	16.6	25			
Benzaldehyd	Riedel-de Haen, purum >99%						
	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O		106.1		178°C	1.05 kg/l	1.5450
	19.4	7.4	5.3	21.5			
Benzol	Riedel-de Haen, purum >99.5%						
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.12		80°C	0.88 kg/l	1.5011
	18.4	0	2	18.6			
Brombenzol	Fluka, puriss. p.a. >99.5%						
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br		157.0		154°C	1.494 kg/l	1.5602
	20.5	5.5	4.1	21.7			
1-Brombutan	Fluka, purum >98%						
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br		137.03		99-101°C	1.272 kg/l	1.4390
Bromcyclohexan	Fluka, purum >99%						
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br		163.06		48-51°C	1.335 kg/l	1.4950
1-Bromdecan	Fluka, pract. >97%						
	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br		221.19		111-113°C	1.069 kg/l	1.4550
1-Bromhexan	Fluka, purum >98%						
	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br		165.08		154-156°C	1.175 kg/l	1.4480
Bromethan	Fluka purum >99%						
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br		108.97		37-39°C	1.460 kg/l	1.4250
Bromoform	Fluka, purum ~97%						
	CHBr <sub>3</sub>		252.75		150°C	2.885 kg/l	1.5976
	21.5	4.1	6.1	22.7			
1-Butanol	Fluka, purum >99%						
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O		74.12		117°C	0.81 kg/l	1.3993
	16	5.7	15.8	23.1			
Butyronitril	Fluka, purum >99%						
	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N		69.11		117°C	0.79 kg/l	1.3842
	15.3	18	6.1	24.6			

Chlorbenzol	Fluka, purum >99%					
	$C_6H_5Cl$	112.6	137°C	1.106 kg/l	1.5248	
	19	4.3	2	19.6		
Cyclohexan	Riedel-de Haen, purum >99%					
	$C_6H_{12}$	84.16	80°C	0.78 kg/l	1.4266	
	16.8	0	0.2	16.8		
1-Decanol	Merck, purum >99%					
	$C_{10}H_{22}O$	158.3	153°C	0.83 kg/l	1.4372	
	17.6	2.7	10.0	20.5		
1,2-Dibromethan	Fluka, purum >98%					
	$C_2H_4Br_2$	187.89	131-133°C	2.18 kg/l	1.5380	
Dibrommethan	Fluka, p.a. >99%					
	$CH_2Br_2$	173.8	97°C	2.495 kg/l	1.5419	
	18.8	6.6	9.1	21.9		
o-Dichlorbenzol	Fluka, p.a. >99.5%					
	$C_6H_4Cl_2$	147.0	179°C	1.305 kg/l	1.5515	
	19.2	6.3	3.3	20.5		
Dichlormethan	Aldrich, A.C.S. >99.5%					
	$CH_2Cl_2$	84.93	40°C	1.325 kg/l	1.4246	
	18.2	6.3	6.1	20.3		
Diethylentriamin	Fluka, purum >99%					
	$C_4H_{13}N_3$	103.2	202°C	0.95 kg/l	1.4826	
	16.8	13.3	14.3	25.8		
Diethylenglycol monoethyl ether	Fluka, purum >98%					
	$C_6H_{14}O_3$	134.18	195°C	0.987 kg/l	1.4270	
Diethylether	Fluka, purum >99%					
	$C_4H_{10}O$	74.12	34°C	0.71 kg/l	1.3526	
	14.5	2.9	5.1	15.8		
Dimethylformamid	Fluka, purum >99%					
	$C_3H_7NO$	73.10	153°C	0.95 kg/l	1.4305	
	17.4	13.7	11.3	24.8		
Dimethylsulfat	Fluka, purum >97%					
	$C_2H_6O_4S$	126.13	75-77°C (11 Torr)	1.325 kg/l	1.387	
Dimethylsulfoxid	Fluka, p.a. >99.5%					
	$C_2H_6OS$	78.13	190°C	1.100 kg/l	1.4783	
	18.4	16.4	10.2	26.6		
Dioxan	Fluka, purum >99%					
	$C_4H_8O_2$	88.11	101°C	1.034 kg/l	1.4224	
	19.0	1.8	7.4	20.5		
Essigsäureethylester	Riedel-de Haen, purum >99%					
	$C_4H_8O_2$	88.11	77°C	0.90 kg/l	1.3723	
	15.8	5.3	7.2	18.2		
Essigsäure	Aldrich, A.C.S. >99.7%					
	$C_2H_4O_2$	60.05	117°C	1.05 kg/l	1.3716	
	14.5	8	13.5	21.3		
Ethanol	Merck, purum >99%					
	$C_2H_6O$	46.07	78°C	0.81 kg/l	1.3610	
	15.8	8.8	19.4	26.6		

2-Ethoxyethanol	Fluka, purum >99%					
	$C_4H_{10}O_2$	90.12		134-137°C	0.931 kg/l	1.4080
Freon 112	Aldrich, p.a. >99.5%					
	$C_2Cl_4F_2$	187.4		48°C	1.56 kg/l	1.3557
	14.7 1.6 0 14.7					
n-Hexan	Merck, purum >99%					
	$C_6H_{14}$	86.18		68°C	0.66 kg/l	1.3750
	14.9 0 0 14.9					
1-Hexanol	Fluka, purum >99%					
	$C_6H_{14}O$	102.2		157°C	0.82 kg/l	1.4150
	16.4 2.6 14.3 21.9					
Methanol	Aldrich, >99%					
	$CH_4O$	32.04		65°C	0.79 kg/l	1.3288
	15.1 12.3 22.3 29.7					
Methylethylketon	Riedel-de Haen, p.a. >99.5%					
	$C_4H_8O$	90.1		80°C	0.805 kg/l	
	16.0 9.0 5.1 19.0					
Palatinol A	Fluka, purum >99%					
	$C_{12}H_{14}O_4$	222.2		295°C	1.118 kg/l	1.5022
	17.6 9.6 4.5 20.5					
Phenol	Riedel-de Haen, >91%					
	$C_6H_6O$	94.11		170°C	1.06 kg/l	
	18.0 5.9 14.9 24.1					
Iso-Propanol	Aldrich, A.C.S. >99.5%					
	$C_3H_8O$	60.10		82°C	0.78 kg/l	1.3776
	15.8 6.1 16.4 23.5					
Tetrachlorethen	Riedel-de Haen, p.a. >99.5%					
	$C_2Cl_4$	165.8		121°C	1.62 kg/l	1.5053
	19.0 6.5 2.9 20.3					
Tetrachlorkohlenstoff	Riedel-de Haen, purum >99%					
	$CCl_4$	153.8		77°C	1.59 kg/l	1.4601
	17.8 0 0.6 17.8					
Tetrahydrofuran	Merck, purum >99.5%					
	$C_4H_8O$	72.11		67°C	0.89 kg/l	1.4072
	16.8 5.7 8.0 19.4					
Toluol	Riedel-de Haen p.a. >99.7%					
	$C_7H_8$	92.14		110°C	0.88 kg/l	1.5011
	18.0 1.4 2.0 18.2					
1,1,1-Trichlorethan	Fluka, purum >99%					
	$C_2H_3Cl_3$	133.4		73.5°C	1.336 kg/l	1.4379
	17.0 4.3 2.0 17.6					
Trichlormethan	Riedel-de Haen, p.a. >99.7%					
	$CHCl_3$	119.4		61°C	1.476 kg/l	1.4459
	17.8 3.1 5.7 19.0					
Xylol	Fluka, purum >98%					
	$C_8H_{10}$	106.2		110°C	0.861 kg/l	1.4995
	17.8 1.0 4.1 18.0					

### 6.3 Meßergebnisse

#### Quell-/Lösungsversuche mit Polycarbonat, 20°C

Lösungsmittel:	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	löslich gequollen unlöslich	Lösungsmittel:	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	löslich gequollen unlöslich
Acetanhydrid	16.0	11.7	10.2	g	Chloroform	17.8	3.1	5.7	l
Acetaldehyd	14.7	8.0	11.3	g	Dioxan	19.0	1.8	7.4	g
Aceton	15.5	10.4	7.0	g	DMSO	18.4	16.4	10.2	l
Acetonitril	15.3	18.0	6.1	g	Essigester	15.8	5.3	7.2	g
Ameisensäure	14.3	11.9	16.6	u	Methanol	15.1	12.3	22.3	u
Benzaldehyd	19.4	7.4	5.3	l	Methylenchlorid	15.3	6.1	3.9	l
Brombenzol	20.5	5.5	4.1	l	Methylethylketon	16.0	9.0	5.1	g
Bromoform	21.5	4.1	6.1	l	Tetrachlorkohlenstoff	17.8	0	0.6	g
Butanol	16.0	5.7	15.8	g	Toluol	18.0	1.4	2.0	l

#### Quell-/Lösungsversuche mit Ethylvinylacetat-Film, 20°C

Lösungsmittel:	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	löslich zerstört gequollen unlöslich	Lösungsmittel:	$\delta(D)$	$\delta(P)$	$\delta(H)$	löslich zerstört gequollen unlöslich
1,2-Dibromethan	19.6	6.8	12.1	z	Essigester	15.8	5.3	7.2	g
1-Decanol	17.6	2.7	10.0	g	Essigsäure	14.5	8.0	13.5	g
Acetanhydrid	16.0	11.7	10.2	g	Isoamylalkohol	16.3	4.0	14.6	g
Aceton	15.5	10.4	7.0	g	m-Dichlorbenzol	18.8	6.1	3.3	l
Ameisensäure	14.3	11.9	16.6	g	Methanol	15.1	12.3	22.3	u
Benzaldehyd	19.4	7.4	5.3	g	Methylchloroform	17.4	4.3	2.0	l
Brombenzol	20.5	5.5	4.1	l	Methylenbromid	18.8	6.6	9.1	z
Bromoform	21.5	4.1	6.1	z	Methylenchlorid	15.3	6.1	3.9	g
Butanol	16.0	5.7	15.8	g	Methylethylketon	16.0	9.0	5.1	g
Chlorbenzol	19.0	4.3	2.0	l	n-Hexan	14.9	0	0	g
Chloroform	17.8	3.1	5.7	l	o-Dichlorbenzol	19.2	6.3	3.3	l
Cyclohexan	16.8	0	0	g	Tetrachlorethylen	19.0	6.5	2.9	l
Dibutylether	14.6	4.3	4.5	z	Tetrachlorkohlenstoff	17.8	0	0.6	z
Diethylether	14.5	2.9	5.1	z	Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	l
Diethylphthalat	17.6	9.6	4.5	u	Toluol	18.0	1.4	2.0	l
Dioxan	19.0	1.8	7.4	g	Xylol	17.8	1.0	4.1	l
Dodecan	16.0	0	0	g					

### Lösungsmittel-Screening mit Leiterplattenbasismaterial

Lösungsmittel	Temp. [°C]	Gleichgewichts-quellwert [%]	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Gleichgewichts-quellwert [%]
1,2-Dibromethan	65	26.93	Dimethylformamid	65	35.86
1-Brombutan	65	2.16	Dioxan	20	38.03
Aceton	50	24.89	Dioxan	50	31.99
Ameisensäure	20	36.43	DMSO	50	37.38
Ameisensäure	40	36.23	DMSO	65	44.29
Ameisensäure	50	36.01	Essigsäure	50	37.44
Ameisensäure	65	35.00	Essigsäure	65	36.97
Ameisensäure	100	34.34	Essigsäure	100	39.60
Brombenzol	50	24.30	Ethanol	50	11.17
Brombenzol	100	36.87	Ethylbromid	20	3.36
Brombutan	20	0.84	Formaldehyd	20	0.75
Bromcyclohexan	65	1.93	Methanol	20	7.24
Bromhexan	20	1.71	Methylchloroform	20	0.05
Bromoform	50	57.92	Methylenbromid	65	32.44
Bromoform	65	60.52	Methylenbromid	100	42.73
Bromoform	100	>110	Methylenchlorid	20	28.07
Butanol	20	1.99	o-Dichlorbenzol	20	0.11
Chlorbenzol	20	0.36	Palatinol A	65	0.56
Chlorbenzol	100	27.05	Tetrachlorkohlenstoff	20	0.05
Diethylentriamin	50	17.74	Toluol	20	2.56
Dimethylformamid	50	38.59	Toluol	100	38.22

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 0.2814g, 100°C

t	3min	7min	12min	20min	40min	75min	140min	210min	270min	330min	480min
[%]	5.77	9.07	12.83	16.98	23.33	28.58	32.92	33.11	34.21	34.41	34.34

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 0.2817g, 95°C

t	1min	2min	4min	6min	10min	15min	20min	25min	30min	35min
[%]	6.14	7.08	8.07	9.05	12.51	15.80	16.90	18.87	19.97	22.00
t	40min	50min	60min	70min	80min	90min	100min	120min	165min	180min
[%]	24.03	23.87	25.18	26.01	29.85	29.24	29.02	31.27	31.60	32.04

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 0.2736g, 65°C

t	2min	5min	10min	15min	20min	25min	30min	35min	40min	50min	60min	75min
[%]	3.84	5.82	7.23	9.43	10.39	12.20	13.56	14.86	16.10	18.02	19.72	21.84
t	90min	120min	190min	220min	285min	310min	340min	360min	9.5h	23h	100h	
[%]	23.84	26.78	30.24	34.18	33.16	32.82	32.82	33.05	32.82	33.16	32.82	

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 0.2764g, 40°C

t	1min	2min	5min	10min	15min	20min	25min	30min	35min	40min	50min
[%]	3.52	5.09	5.03	5.70	6.09	6.65	6.71	7.60	7.21	7.77	8.95
t	70min	90min	110min	170min	200min	240min	290min	330min	10.5h	24h	
[%]	9.67	11.13	12.47	16.10	17.50	19.85	21.13	22.87	31.65	36.23	

### Quellverhalten von kaschiertem Leiterplattenbasismaterial in Ameisensäure, 20°C

t	1.5min	5min	21min	27min	31min	45min	50min	70min	73min
Unkaschiert	2,61	4,89	17,21	20,14	20,96	23,76	24,84	26,28	26,65
Einseitig	1,74	3,45	14,07	17,82	19,49	23,10	24,55	--	26,26
Beidseitig	0,2	1,84	11,46	15,5	16,56	20,85	23,23	25,46	26,4

### Lösungsmittelaufnahme von Leiterplattenbasismaterial, 65°C

Substanz	Ameisensäure	Essigsäure	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	DMFA	DMSO
Molvolumen	37,8	57,1	69,7	87,5	77,0	71,3
Mol / g Probe	5.636·10 <sup>-3</sup>	3.605·10 <sup>-3</sup>	6.158·10 <sup>-3</sup>	10.13·10 <sup>-3</sup>	2.348·10 <sup>-3</sup>	3.662·10 <sup>-3</sup>

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in organischen Lösungsmitteln, 100°C

Methylenbromid	7min	20min	40min	60min	90min	140min	210min	300min	540min	24h	47h
[%]	5,02	10,75	17,65	21,76	25,35	29,23	31,14	32,58	34,09	36,43	37,6
Bromoform	1min	7min	20min	40min	80min	155min	240min	21h	28h	44h	69h
[%]	3,75	4,83	7,16	10,71	15,87	21,87	26,7	44,1	49,7	66,85	110,28
Brombenzol	7min	20min	50min	80min	120min	200min	280min	400min	23h	47h	69h
[%]	2,64	3,24	4,67	6,81	9,34	13,63	16,21	18,85	24,89	26,93	28,85
1,2-Dibromethan	1min	5min	11min	15min	25min	65min	90min	105min	120min	165min	185min
[%]	3,08	3,74	4,68	5,56	6,28	11,27	13,66	14,10	15,16	17,24	18,65

### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in organischen Lösungsmitteln, 65°C

Methylenbromid	2min	5min	8min	15min	60min	75min	90min	105min	120min	135min	180min
[%]	2,88	3,38	3,54	4,23	7,83	9,23	10,47	11,65	13,3	14,04	16,78
Methylenbromid	4,25h	8,5h	12h	22h	28h	46h	52h	70h	78h		
[%]	19,89	24,92	27,44	28,93	29,17	31,01	31,07	32,33	32,44		
Bromoform	2min	5min	8min	30min	45min	90min	120min	150min	180min	300min	540min
[%]	2,64	3,24	4,67	6,81	9,34	13,63	16,21	18,85	24,89	26,93	28,85
Bromoform	12,5h	22,5h	28h	46h	52h	70h	78h	172h	350h	500h	

[%]	11,85	19,22	22,55	28,44	30,79	35,46	37,81	53,2	54,35	57,92	
N,N-Dimethyl- formamid	2min	5min	10min	20min	30min	40min	75min	110min	180min	220min	240min
[%]	2,78	3,42	3,89	4,21	4,69	4,85	6,43	7,86	11,6	13,11	14,7
N,N-Dimethyl- formamid	5h	23h	27h	46h	118h						
[%]	17,64	33,78	34,07	34,16	35,86						
DMSO	2min	5min	10min	20min	30min	45min	60min	95min	140min	180min	300min
[%]	2,37	3,08	3,95	4,34	4,9	5,29	5,61	5,69	6,56	7,82	9,95
DMSO	5h	12h	22,5h	30h	47h	71h	95h	167h	216h	240h	
[%]	9,95	21,15	29,52	31,31	35,7	37,76	38,86	41,75	44,22	44,29	
Essigsäure	2min	5min	8min	15min	30min	60min	120min	180min	240min	8h	12h
[%]	1,67	2,74	3,04	4,03	4,64	5,02	5,63	6,47	7,61	13,54	19,09
Essigsäure	21h	27h	45h	58h	69h	140h					
[%]	27,61	31,11	34,99	35,6	36,06	36,97					

#### Quellverhalten von Leiterplattenbasismaterial in Lösungsmittelgemischen mit Ameisensäure, 100°C

Palatinol A	1min	2min	5min	10min	15min	20min	30min	40min	50min	60min	90min
[%]	6,09	7,96	9,87	11,96	14,28	15,46	18,11	21,05	23,47	25,73	29,12
Palatinol A	120	180	360	540	1380	2880	5580	6000	7200	8640	10080
[%]	32,84	36,68	40,34	43,84	51,07	54,78	59,19	60,09	62,3	63,71	65,3
Benzaldehyd	1	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45
[%]	7,08	8,25	12,34	19,25	25,16	32,24	37,15	41,77	47,04	51,54	55,23
Benzaldehyd	50	55	60	65	70	75	80				
[%]	58,39	56,75	60,78	62,95	66,46	67,57	68,57				
1,3-Dichlorbenzol	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
[%]	8,25	12,34	19,25	25,16	32,24	37,15	41,77	47,04	51,54	55,23	58,39
Toluol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[%]	5,18	7,15	8,73	9,6	10,06	12,39	13,2	15,24	16,69	18,85	20,53
Toluol	12	13	14	15	17	19	21	23	25	27	30
[%]	20,94	21,58	22,16	24,49	25,48	31,59	32,69	37,34	35,19	38,68	43,16
Toluol	35	40	45	50	55						
[%]	49,23	51,42	63,5	65,44	69,74						
m-Xylol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
[%]	5,26	6,6	8,56	9,84	10,7	11,86	13,77	14,64	15,39	15,33	16,89
m-xylol	14	16	20	25	30	35	40	45	50	55	60
[%]	17,99	20,42	24,01	28,23	29,51	36,74	37,66	41,95	50,16	48,02	53,4
m-Xylol	70	80	90	100	110						
[%]	61,62	63,06	69,72	74,63	80,31						
p-Xylol	1	2	5	10	15	20	25	30	35	40	50
[%]	6,76	8,27	12,29	18,23	25,75	28,6	31,05	34,35	35,47	42,05	45,55
p-Xylol	60	70	80	90	100	110					
[%]	53,01	56,79	60,34	64,25	71,99	77,99					
Brombutan	1	2	4	6	9	12	15	20	25	30	40
[%]	6,04	7,09	9,19	11,82	14,29	16,6	19,33	22,95	26,89	28,1	33,3

Brombutan	50	60	75	90	105	120	150	180			
-----------	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	--	--	--



[%]	38,29	40,39	44,33	47,91	48,43	50,43	56,84	59,62			
Methylenchlorid (35°C)	1	2	5	10	15	20	30	40	50	60	70
[%]	5,42	7,05	7,94	10,79	12,36	15,1	22,15	32,1	43,46	50,41	58,82
Chlorbenzol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[%]	7,41	8,92	11,81	14,42	17,54	21,54	21,19	23,62	24,84	26,86	31,15
Chlorbenzol	12	13	14	15	16	18	22	24	26		
[%]	35,66	34,51	38,5	41,8	43,07	45,66	60,62	68,14	73,35		
1,2-Dichlorbenzol	1	2	4	6	8	10	12	15	25	30	35
[%]	7	9,47	16,77	18,13	24,43	29,06	33,8	38,94	65,03	74,14	84,12

Ermittlung des Staudinger-Index:

Lösungsmittelmenge Polymerkonz. c in g/ml	15ml $5,367 \cdot 10^{-3}$	20ml $4,025 \cdot 10^{-3}$	25ml $3,220 \cdot 10^{-3}$	30ml $2,683 \cdot 10^{-3}$	35ml $2,300 \cdot 10^{-3}$	40ml $2,013 \cdot 10^{-3}$
Messung Nr.:	$t_{\text{gemessen}}$ [s]					
1	203,22	198,58	195,72	193,62	192,30	190,77
2	203,23	198,41	195,66	193,53	192,26	190,99
3	203,53	198,59	195,77	193,24	192,23	190,74
4	203,29	198,65	195,84	193,61	192,24	190,79
5	203,60	198,85	195,76	193,47	192,24	190,91
$\bar{t}_{\text{gemessen}}$	<u>203,38</u>	<u>198,62</u>	<u>195,75</u>	<u>193,49</u>	<u>192,25</u>	<u>190,84</u>
$\Delta t_{\text{max}}$	0,38	0,44	0,18	0,38	0,07	0,25
relativer Fehler	0,19 %	0,22 %	0,09%	0,20%	0,03%	0,13%
$\Delta t_{\text{H}}$	1,72	1,80	1,85	1,89	1,92	1,94
$t_{\text{korr}}$	201,66	196,82	193,90	191,60	190,33	188,90
$\eta_{\text{sp Polym.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t_{\text{korr}} - t_0}{t_0}$	<u>0,0973</u>	<u>0,0710</u>	<u>0,0551</u>	<u>0,0426</u>	<u>0,0357</u>	<u>0,0279</u>
$\eta_{\text{sp Polym.}} / c$ in ml/g	<u>18,1304</u>	<u>17,6398</u>	<u>17,1118</u>	<u>15,8758</u>	<u>15,5217</u>	<u>13,8634</u>
$t_0$	183,77					

## 6.4 Spektren-Interpretation

Da eine indirekte Anspiegelung der auf einen Metallträger aufgebrachten Proben zu geringe Intensitäten erzeugte, wurden KBr-Preßlinge der Proben eingesetzt. Die Konzentration betrug jeweils 1mg Polymer auf 100mg KBr. Eine quantitative Auswertung konnte nicht vorgenommen werden, da die Preßlingpräparation bei allen Spektren zu einem starken, nicht linearen Abfall der Basislinie führte. Zur Vergleichbarkeit untereinander wurden alle Spektren einer Basislinienkorrektur und einer wellenzahlabhängigen Transmissionmaximierung unterzogen. Als Analyten wurden folgende Fraktionen vergleichend untersucht:

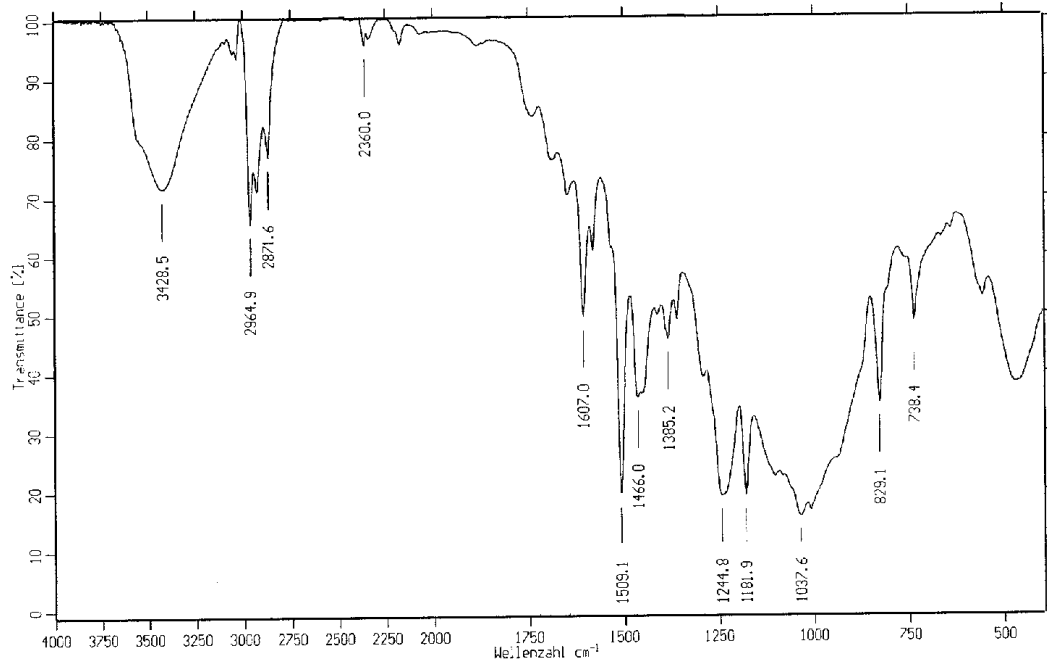
- Leiterplattenbasismaterial, unbehandelt – im weiteren als Fraktion Platine bezeichnet.
- Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure /Methylenbromid gewonnene Fraktion der Größenverteilung 40-100 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Bruch bezeichnet, da es sich um große Polymerfragmente handeln muß.
- Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure /Methylenbromid gewonnene Fraktion der Größenverteilung <40 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Gel bezeichnet.
- Aus der Delamination einer Probe Leiterplattenbasismaterial mit Ameisensäure /Methylenbromid gewonnene, Fraktion der Größenverteilung <2 $\mu\text{m}$  – im weiteren als Fraktion Polymer bezeichnet.

Für die Interpretation der IR-Spektren wurde folgende systematische Gliederung getroffen:

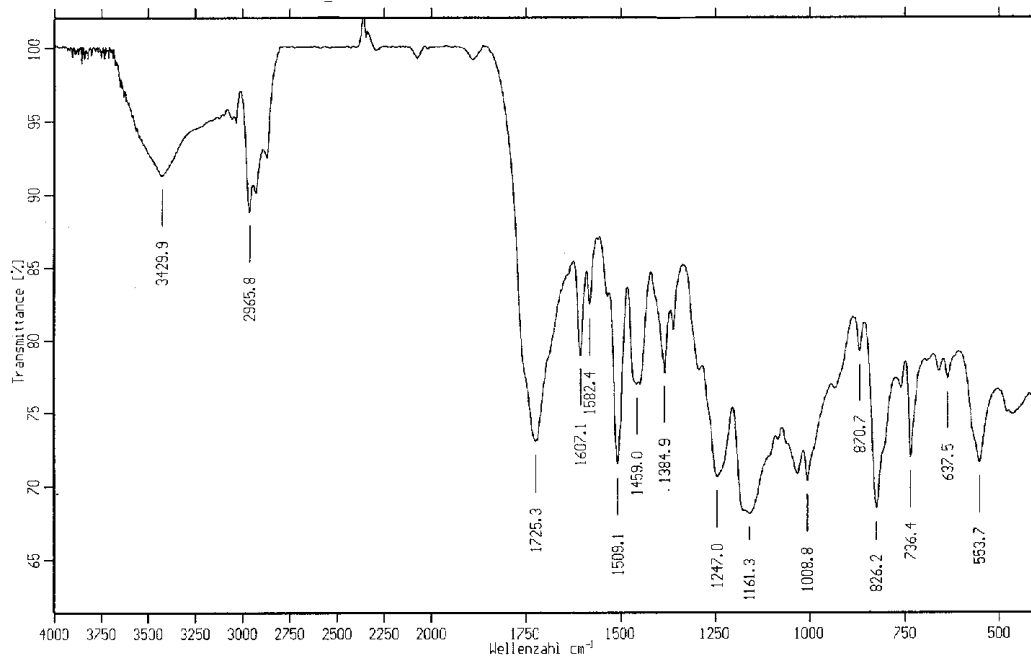
Das Spektrum wird in vier Bereiche unterteilt:

- O-H, N-H, C-H Valenzschwingungen mit einer Bandenlage > 2500 $\text{cm}^{-1}$
- $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$  Valenzschwingungen mit einer Bandenlage von 2500-1800 $\text{cm}^{-1}$
- $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{O}$  Valenzschwingungen sowie N-H Deformationsschwingungen mit einer Bandenlage von 1850-1400 $\text{cm}^{-1}$
- Andere Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungen mit einer Bandenlage zwischen 1400-400 $\text{cm}^{-1}$

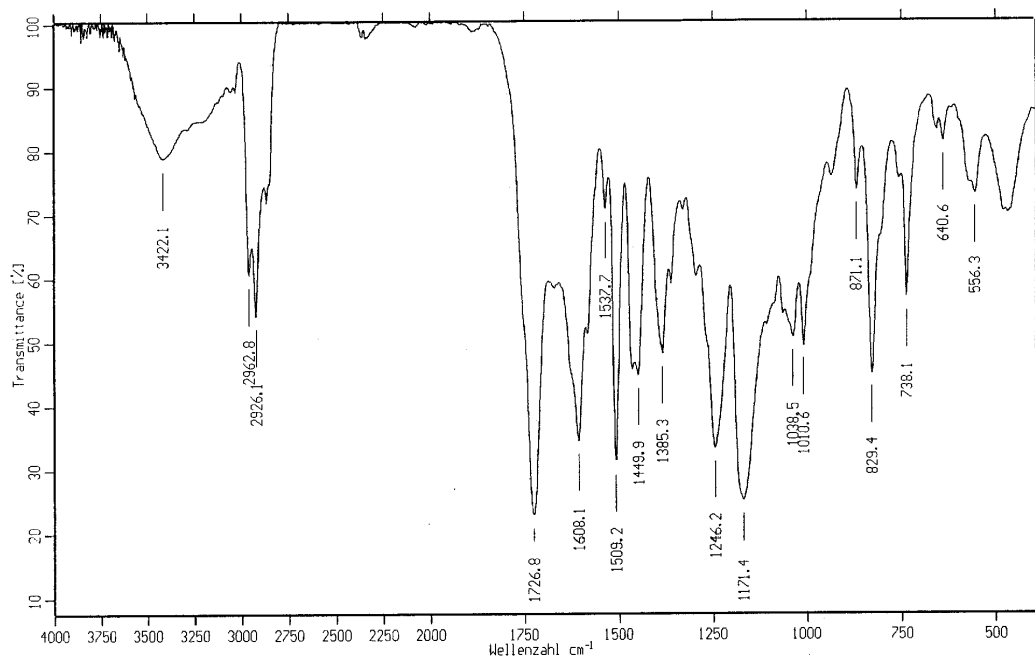
In den folgenden Tabellen werden die wichtigsten Banden der verschiedenen Spektren charakterisiert. Alle Banden, die sich mit der Größe der Polymerfragmente ändern, sind fett dargestellt. Die jeweiligen Spektren befinden sich im Anhang. Die Spektren wurden nach der Hypothese ausgewertet, daß der reaktive Polymerabbau über eine Alkylierung des Vernetzungsmittels DCDA abläuft und dieses z.B. zu einem stabilen Guanidin-Derivat abreagiert.



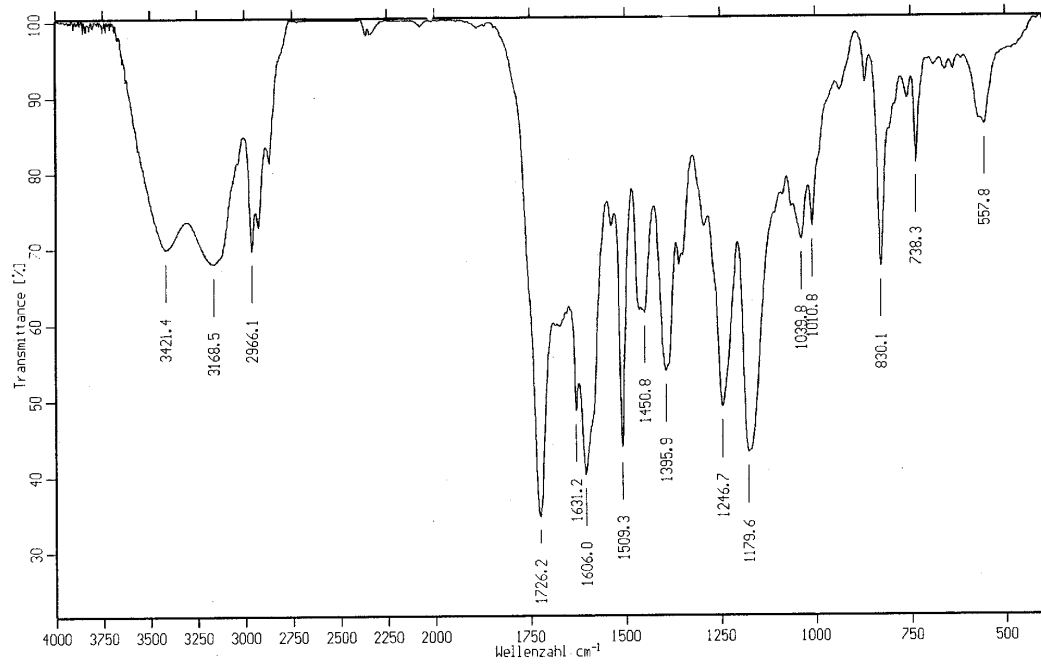
IR-Spektrum Platine



IR-Spektrum Bruch



IR-Spektrum Gel



IR-Spektrum Polymer

O-H, N-H, C-H Valenzschwingungen:

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Form	Interpretation
<b>3420-3440</b>	breit	3450 cm <sup>-1</sup> ist eine typische Bande für "polymere" O-H Banden mit mittleren Wasserstoffbrückenbindungskräften sowie bei Anwesenheit von Feuchtigkeit im KBr-Preßling
<b>3170</b>	breit	Amine und Imine, durch Konjugation um ≈200cm <sup>-1</sup> zu kleineren Wellenlängen verschoben, identisch mit einer Bande im Guanidin-Referenzspektrum
3010-3100	schwach	Aromatenbanden, identisch mit Banden im Bisphenol-A-Referenzspektrum
2965	mittel	C-H: identisch mit Bande im PBA / BPA-ethylenglycolglycidylether-Referenzspektrum
<b>2925</b>	Mittel /schwach	C-H: identisch mit Bande im PBA / BPA-ethylenglycolglycidylether-Referenzspektrum Intensitätserhöhung bei der Fraktion Gel
2870	schwach	C-H: identisch mit Bande im PBA / BPA-ethylenglycolglycidylether-Referenzspektrum

Die Bande bei 3420-3440 cm<sup>-1</sup> zeigt keinen einheitlichen Intensitätsverlauf. Bemerkenswert ist, daß sich das Maximum zu etwas kleineren Wellenzahlen verschiebt. Die Werte für die Fraktionen Polymer und Platine liegen um 10cm<sup>-1</sup> höher als bei den Fraktionen Bruch und Gel. In Kombination mit der beobachteten Verbreiterung der Bande spricht dies für verstärkte Wasserstoffbrückenbindungen im Gel-Bereich. Leider nimmt der Peak nicht wesentlich mit der Verbreiterung an Intensität zu, wie es für Wasserstoffbrückenbindungen charakteristisch ist. Ein wechselnder Anteil an Feuchtigkeit im KBr ist jedoch nicht ganz auszuschließen und könnte eine Erklärung für das abweichende Verhalten sein. Da sich Wasserstoffbrücken auch bei den entsprechenden Valenz- und Deformationsschwingungen durch Verbreiterung, Verschiebung und Intensitätserhöhung bemerkbar machen, läßt sich dort die Interpretation überprüfen.

Die Absorption bei 3170 cm<sup>-1</sup> spricht für das Vorhandensein von Aminen, die durch Konjugation und/oder Wasserstoffbrückenbindungen in ihrer Absorption zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Es zeigt sich, daß die Intensität bei den höhermolekularen Analyten nur als Stufe der Basislinie zu erkennen sind, bei der Fraktion Polymer jedoch als ausgeprägte, breite Bande mittlerer Intensität vorliegt. Im Vergleich zum Guanidin-Referenzspektrum ist die Bande hier verbreitert, was für Wasserstoffbrückenbindungen charakteristisch ist.

Die Bande 2925 cm<sup>-1</sup> zeigt, gemessen an den Banden bei 2965 und 2870 cm<sup>-1</sup>, beim Analyten Gel eine Intensitätssteigerung um etwa ein Drittel. Dabei verschiebt sich der Peak nicht und erfährt auch keine Verbreiterung. Das bedeutet eine Zunahme der Dipoländerung, ohne daß sich die Kraftkonstante der Schwingung ändert. Folglich können sich die Bindungsverhältnisse nicht geändert haben. Eine mögliche Erklärung wäre, daß sich die Lage der Bindungen zum IR-Licht optimiert haben. Es gilt, daß die Intensität nicht nur proportional zum Quadrat der Dipolmomentänderung ist, sondern auch von der relativen Richtung des Dipolmomentes und der elektrischen Feldkomponente der Strahlung abhängt. Diese Bande wird deshalb noch in späteren Abschnitten weiter untersucht werden.

## C≡C, C≡N, X=Y=Z Valenzschwingungen

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Form	Interpretation
2360	schwach	O=C=O Dublett
<b>2159</b>	sehr schwach	Identisch mit Bande im Cyanguanidin-Referenzspektrum, dort allerdings sehr intensitätsstark

Die, ebenfalls im Cyanguanidin-Referenzspektrum auftretende Bande 2159 cm<sup>-1</sup> fällt durch ihre geringe Intensität auf. Als Grund kann eine zunehmende Symmetrie eines Guanidinsystems durch BPA-Ether-Substituenten vorliegen. Auffällig ist beim Vergleich dieser Bande für die verschiedenen Fraktionen, daß sie mit dem Auftreten der Bande bei 3170 cm<sup>-1</sup> weiter an Intensität verliert. So ist sie in der Fraktion Platine gut zu erkennen, verliert sich aber fast vollständig bis zur niedermolekularen Fraktion Polymer.

## C=C, C=O, N=N, N=O Valenzschwingungen und N-H Deformationsschwingungen

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Form	Interpretation
<b>1726</b>	schwach bis sehr stark	Auffälligste Bande im Spektrum, weder identisch mit Bande in BPA-, BPA-Ether- noch Cyanguanidin-Referenzspektren, vermutlich gesättigte Aldehyd-Bande (1740-1720)
<b>1700</b>	mittel	Auffällige Stufe
<b>1646</b>	schwach	Identisch mit Bande im Cyanguanidin-Referenzspektrum, dort sehr intensitätsstark
<b>1631</b>	mittel	Möglicherweise verschobene Cyanguanidin Bande
1600/1612	stark	Identisch mit Banden-Dublett im Bisphenol-A-, BPA-Ether-Referenzspektrum
<b>1530</b>	schwach	Identisch mit Bande im Cyanguanidin-Referenzspektrum, dort als Bande mittlerer Intensität.
1509	stark	Identisch mit Bande in BPA-, BPA-Ether- Referenzspektrum
1450/1460	mittel	Identisch mit Banden-Dublett in BPA-, BPA-Ether- Referenzspektrum

Die Intensität der Bande 1726 cm<sup>-1</sup> verstärkt sich mit abnehmender Polymerkettenlänge. Sie ist bei der Fraktion Platine nicht zu finden, bei der Fraktion Bruch mittelstark und breit und bei der Fraktion Gel verengt und sehr stark. Bei der Fraktion Polymer tritt keine weitere Veränderung mehr auf. Auch auf diese Bande wird im weiteren noch näher eingegangen werden. Gleiches gilt für die bei 1700 cm<sup>-1</sup> auftretende Stufe. Sie ist bei der Fraktion Platine als schwache Einzelbande zu erkennen und geht mit steigender Intensität in die Bande 1726 cm<sup>-1</sup> als Stufe über. Die Bande 1646 cm<sup>-1</sup> tritt in einem Bereich auf, der durch die stärker werdende Bande bei 1700 cm<sup>-1</sup> überdeckt wird. Als Einzelbande ist sie nur beim Analyten Platine zu erkennen. Die Bande entspricht einer N-H-Deformationsschwingung. Im Cyanguanidin-Referenzspektrum besitzt sie eine hohe Intensität und spaltet zu einem Dublett auf. Sie sollte deshalb über Wasserstoffbrückenbindungen Auskunft geben. Durch die Überdeckung mit der Bande bei 1700 cm<sup>-1</sup> kann hier nur über eine Zunahme von Wasserstoffbrücken mit abnehmender Polymergröße spekuliert werden.

Die Bande bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  ist einer C-N-Schwingung zuzuordnen, die sich vermutlich aus einer Veränderung des Guanidinsystems ergibt. Dafür spricht, daß sie bei der Fraktion Polymer nicht zu beobachten ist und sich ihre Intensität, mit dem Auftreten der Amin-Bande bei  $3170\text{ cm}^{-1}$  verstärkt. Sie ist beim Analyten Gel als intensive Schulter des folgenden Banden-Dubletts bei  $1600/1612\text{ cm}^{-1}$  auszumachen und bei der Fraktion Polymer als mittelstarke Spitze zu erkennen. Die Bande bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  könnte dem Guanidin zugerechnet werden. Dagegen spricht die nicht signifikante Intensitätsänderung. Möglicherweise handelt es sich jedoch um eine Schwingung, die unabhängig von Konjugation oder Substitution am Guanidinsystem ihre Intensität behält.

Andere Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungen:

Bande[ $\text{cm}^{-1}$ ]	Form	Interpretation
1385-1395	mittel	$\text{H}_3\text{C-C-CH}_3$ -Schwingung: Identisch mit Bande im BPA-, BPA-Ether-Referenzspektrum
1260	mittel	Identisch mit Bande in BPA-Ether-Referenzspektrum, beim BPA-Spektrum durch die Bande <b>1240-1250</b> $\text{cm}^{-1}$ überlagert
<b>1240-1250</b>	mittel	C-OH: Identisch mit Bande im BPA-Referenzspektrum; C-O-C: Identisch mit Bande im BPA-Ether-Referenzspektrum
<b>1160-1180</b>	stark	Identisch mit Bande im BPA-, BPA-Ether- Referenzspektrum; hier intensiver und verbreitert
<b>1040/1010</b>	mittel	Identisch mit Banden im BPA-Ether-Referenzspektrum bromiertes Benzolderivat
830	mittel	Identisch mit Bande in BPA-Ether-Referenzspektrum Beim BPA als starke Bande zu erkennen
740	schwach	Identisch mit Bande im BPA-, BPA-Ether-Referenzspektrum
<b>550-560</b>	schwach	Identisch mit Bandendublett im BPA-, BPA-Ether-Referenzspektrum
<b>um 450</b>	mittel/breit	doppelt bromiertes Benzolderivat

Die Bande  $1240-1250\text{cm}^{-1}$  ist beim Bisphenol-A eine intensitätsstarke, breite Bande, die den sog. Fingerprint-Bereich dominiert. Die Breite der Bande resultiert dabei aus Wasserstoffbrückenbindungen. Beim Bisphenol-A-diglycidylether weist sie eine spitze Form mit der Tendenz in ein Dublett aufzuspalten auf. Man erkennt dies an der etwas unsymmetrisch abgerundeten Spitze. Im Verlauf der einzelnen Größenfraktionen des Polymers ist erkennbar, wie die Breite dieser Bande mit abnehmender Kettenlänge des Polymers ebenfalls abnimmt. Das deutet darauf hin, daß der Anteil an Phenolgruppen und/oder Wasserstoffbrücken in der Platine noch nennenswert, jedoch bei der Fraktion Polymer nicht mehr vorhanden ist.

Da eine Verschiebung der Aryl-O-Alkyl-Schwingung ist nicht zu beobachten ist, kann nicht anhand der Kraftkonstanten der Bindung zwischen endständigen Methoxygruppen oder Glycidylethergruppen entschieden werden.

Die Bande  $1160-1180\text{ cm}^{-1}$  zeigt im Vergleich der Analyten einen ungewöhnlichen Verlauf: Im Spektrum der Fraktion Platine besitzt sie eine der Fraktion Polymer vergleichbare Form und Wellenzahl. Ungewöhnlich ist dies, da alle anderen Banden dieser Region bei der Fraktion Platine breit und bei der Fraktion Polymer spitz sind. Bei der Fraktion Bruch weist diese Bande hingegen eine um  $20\text{cm}^{-1}$  geringere Wellenzahl auf und ist fast doppelt so breit. Dieses Verhal-

ten läßt sich nur durch Wasserstoffbrücken erklären. Vergleicht man diesen Verlauf mit dem der Wellenzahl 1726, so erkennt man auch dort ein ähnliches Verhalten. Das deutet auf eine Korrelation des Verhaltens beider, diese Banden hervorrufenden Bindungen hin.

Vergleicht man das Referenzspektrum von Bisphenol-A mit dem von Bisphenol-A-(Ethylenglycol-Glycidyl)-Ether, so läßt sich diese Bande sowohl dem phenolischen Alkohol, als auch dem aliphatischen Alkohol des Glycidylethers zuordnen. In beiden Spektren besitzt der Peak jedoch die Form einer schlanken Spitze. Eine genauere Betrachtung dieser Bande im Spektrum der Fraktion Gel zeigt, daß sie als Dublett vorliegt. Es ist im Bereich um  $1180\text{ cm}^{-1}$  spitz ist und zeigt um  $1160\text{ cm}^{-1}$  eine abgerundete Spitze. Weist man die Wellenzahl 1180 einer phenolischen und die Wellenzahl 1160 einer alkoholischen C-O Deformationsschwingung (sekundäre Alkohole:  $1120\pm 30\text{ cm}^{-1}$ ) zu, so liegt die Vermutung nahe, daß der Peak bei 1726 durch Interaktion mit dem Glycidyl-Alkohol verbreitert wird oder gar aus ihm resultiert. Es konnten jedoch keine entsprechenden, durch Kopplung entstehenden O-H "Twisting"-Schwingungen ( $\tau\text{ COH} = 1280\pm 40\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden, da diese von der bei 1240-1250 Wellenzahlen liegenden Etherbande überdeckt wurden.

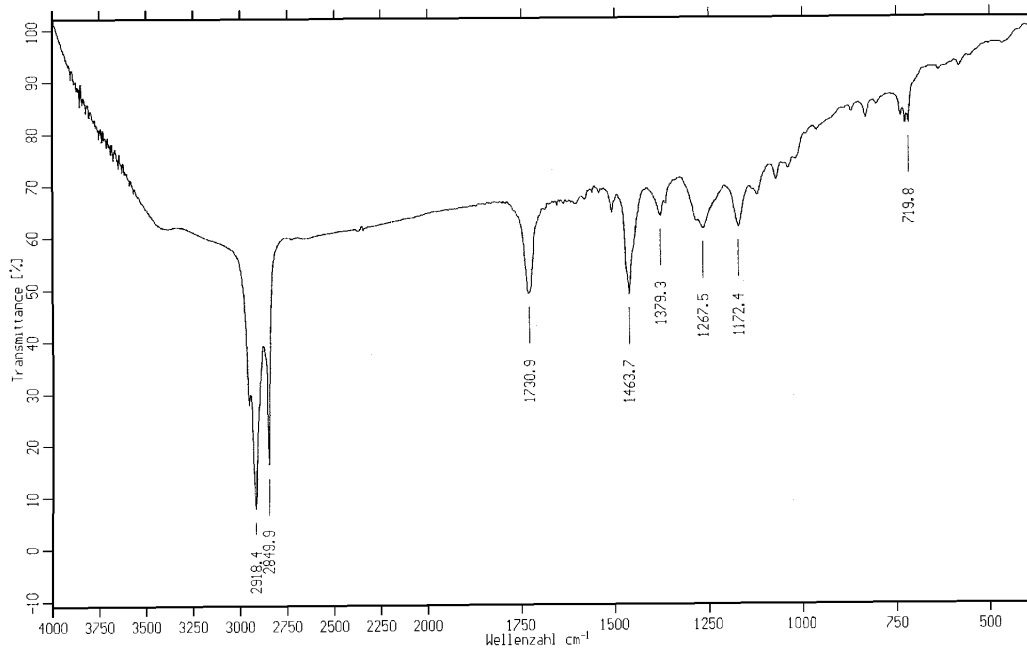
Die Bande  $1010\text{ cm}^{-1}$  entspricht im Bisphenol-A-Referenzspektrum der C-OH-Schwingung und fehlt deshalb im BPA-Ether-Spektrum. Dort tritt dafür eine Bande bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  auf, die einer C-O-C-Schwingung zugeordnet werden kann. Beide Banden treten unverändert bei allen Analyten auf.

Das Dublett bei  $550\text{-}560\text{ cm}^{-1}$  entspricht C-C-O Deformationsschwingungen. Auch hier erkennt man die ungewöhnliche Verschiebung und Verbreiterung bei der Fraktion Bruch.

Im Bereich um  $450\text{ cm}^{-1}$  absorbieren Arylhalogenide. Dabei gilt, daß Bromide breitere Peaks erzeugen als die anderen Halogenide. Der beobachtete Peak entspricht dabei genau dem Wert, den man für ortho-ständige Bromierungen an Phenolderivaten erwarten sollte. Anhand der Intensitäten erkennt man, daß sich der Anteil an Brom von der Fraktion Platine zur Fraktion Gel verringert und in der löslichen Fraktion Polymer gar nicht mehr detektierbar ist.



### FT-IR-Spektrum Eluat 1:



Die FT-IR-Aufnahme zeigt keine aromatischen Banden und keinen, dem Bisphenol-A-Referenzspektrum analogen Fingerprintbereich. Im Spektrum dominierend sind die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im Bereich um  $3000\text{cm}^{-1}$ . Das gesamte Spektrum ist wie folgt zu charakterisieren:

O-H, N-H, C-H Valenzschwingungen:

Bande[ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität	Interpretation
<b>3400</b>	geringe Intensität	$\text{NH}_2$ -Streckschwingung (asymmetrisch: 3400-3330 oder symmetrisch:3450-3250) Alkohole (um 3300), Wasser.
2962	mittel	C-H -Valenzschwingung
<b>2918</b>	maximale Intensität	C-H -Valenzschwingung. Entspricht dem sonst bei $2925\text{cm}^{-1}$ auftretenden Peak. Wahrscheinlich $\text{H}_x\text{C-O-R}$ (2992-2922) in Kombination mit <b>1173, 1370, 1464, 2850</b> .
<b>2850</b>	stark	$\text{H}_x\text{C-O-R}$ (2897-2835) in Kombination mit <b>1173, 1370, 1464, 2918</b> oder C-H-Valenzschwingung, vermutlich $\text{N-C}_x\text{H}$ (2805-2780)

C=C, C=O, N=N, N=O Valenzschwingungen und N-H Deformationsschwingungen:

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Interpretation
<b>1730</b>	mittel	Carbonylbande von: Alkyl-Methylketon (1725-1705) in Kombination mit <b>1370</b> für $\alpha$ -CH <sub>3</sub> , Carbamat (1740-1683), Cyclopentanon (1750-1740) bzw. cyclische Harnstoffderivate (2-Imidazolidinon 1600-1715). aliphatisch konjugierte Ester (1735-1715) in Kombination mit <b>1173</b> oder <b>1267</b>
<b>1464</b>	stark mit Schulter	Bande für C-H Deformationsschwingungen des Typus H <sub>x</sub> C-O-R (1475-1440) in Kombination mit <b>1173</b> , <b>1370</b> , <b>2850</b> , <b>2918</b> . Oder H <sub>x</sub> C-R (1475-1450) in Kombination mit <b>1370</b> .

Andere Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungen:

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Intensität	Interpretation
<b>1370</b>	schwach	Bande für C-H Kombinationsschwingungen des Typus H <sub>x</sub> C-O-R (1310-2110) in Kombination mit <b>1173</b> , <b>1464</b> , <b>2850</b> , <b>2918</b> . Oder H <sub>x</sub> C-R (1383-1377) in Kombination mit <b>1464</b> .
<b>1267</b>	mittel	evtl. O-H Deformationsschwingung (1410-1260 stark)
<b>1173</b>	schwach	typische Bande für CH <sub>3</sub> -NH-C Schwingung (1191-1171) in Kombination mit <b>2850</b> und <b>720</b> . Oder H <sub>x</sub> C-O-R (1185-1140) in Kombination mit <b>1370</b> , <b>1464</b> , <b>2850</b> , <b>2918</b> . Oder Alkohol (1210-1100 stark) in Kombination mit <b>1267</b> .
720	schwach Dublett	NH-Schwingung (750-700) und oder CH <sub>2</sub> - rocking Schwingung
638	schwach	evtl. C-OH Schwingungen (~650cm <sup>-1</sup> )?

### Interpretation:

Am auffälligsten ist die Bande bei 3400cm<sup>-1</sup>. Sie kann als asymmetrische NH<sub>2</sub>-Streckschwingung aliphatischer, primärer Amine interpretiert werden. Da jedoch keine NH<sub>2</sub> Knickschwingungen beobachtet wurden (1650 bis 1590cm<sup>-1</sup>), sollte ein sekundäres Amine vorliegen. Unter der Annahme eines aliphatischen sekundären Amins, ist die Bande 3400 weniger signifikant, da sekundäre Amine schwächer absorbieren. Charakteristisch sind hingegen H<sub>3</sub>C-NH-C Valenzschwingungen bei 2805-2780cm<sup>-1</sup>, CH-NH-C Schwingungen bei 1191-1171cm<sup>-1</sup> und CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub> Deformationsschwingungen bei 1146-1132cm<sup>-1</sup>. Zwischen 750 und 700 Wellenzahlen, sollte eine weitere Bande auftreten. Gefunden wurden Banden bei 2850 statt 2805cm<sup>-1</sup>, 1174 statt 1171cm<sup>-1</sup> sowie ein Dublett bei 720cm<sup>-1</sup>. Folglich kann die Existenz einer CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-Konfiguration als sehr wahrscheinlich angesehen werden.

Eine H<sub>3</sub>C-NH-C-Konfiguration kann ebenfalls als sicher nachgewiesen gelten, wenn Anzeichen für eine wesentliche Schwächung der N-C Bindung vorliegen, da diese nur durch eine Stärkung der C-H Schwingung ermöglicht wird. Eine Erhöhung der Kraftkonstanten in dem Ausmaß

(+45cm<sup>-1</sup>), wie sie bei der Bande 2850cm<sup>-1</sup> beobachtet wird, läßt sich nur damit begründen, daß eine Erhöhung des s-Charakters der C-H Bindungen am Kohlenstoffatom und eine Verringerung des s-Bindungsanteils zwischen N und C auftritt. D.h., es müßte eine Dreizentren Konjugation vorhanden sein, welche die C-N Bindung schwächt. Aufgrund der Struktur des eingesetzten Dicyandiamids könnte es sich dabei um ein N≡C≡N System handeln. Dagegen spricht, daß Fehlen von drei dafür charakteristischen Banden bei 1646 um 1600 und bei 2100cm<sup>-1</sup>. Ein Guanidin-Derivat kann deshalb als mögliches Fragment ausgeschlossen werden.

Ebensowenig korrelieren die Beobachtungen mit einem C≡C≡N System, da dieses ebenfalls um 2100cm<sup>-1</sup> eine starke Absorption aufweisen sollte.

Ein O=C-N System, z.B. ein Harnstoff-Derivates absorbiert hingegen in einem Bereich von 1660cm<sup>-1</sup>; in cyclischer Fünfring-Struktur sogar um 1720cm<sup>-1</sup>. Da es sich bei einem solchen System um ein Amid-Derivat handelt, kann man die dort auftretenden Bandenverschiebungen auf das Harnstoff-Derivat übertragen. Es zeigt sich, daß N-monosubstituierte Amide in der Regel bei höher Wellenzahlen absorbieren als primäre und N,N-disubstituierte Amide.

Neben der Amid-I-Bande, tritt noch eine Amid-II-Bande (N-H bending-Schwingung) auf, die bei den hier favorisierten, N-monosubstituierten Verbindungen zwischen 1570-1515 liegen muß. Bei Ringen ist diese Bande jedoch nicht zu beobachten.

Unter der Annahme, daß kein Ring vorliegt, läßt sich die beobachtete Bande 1464 cm<sup>-1</sup> nur als Amid-II-Bande deuten. Dagegen spricht die Tatsache, daß Amid-I-Banden in der Regel stärker absorbieren als Amid-II-Banden. Im vorliegenden Spektrum erscheinen sie jedoch mit etwa gleicher Stärke. Eine Überlagerung mit einer anderen Bande, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, da die vermutliche Amid-II-Bande eine Schulter besitzt. Dafür spricht, daß die N-H bending-Schwingung am gleichen Stickstoffatom lokalisiert sein sollte, wie die CH<sub>3</sub> Gruppe mit der um 45cm<sup>-1</sup> stärkeren C-H Valenzschwingung. Damit sollte zwangsläufig auch die N-H Bindung durch Konjugation sehr schwach sein, was eine Wellenzahl von 1464 statt 1515 rechtfertigen würde. Demgegenüber muß dafür die C=O Bande durch Konjugation eine höhere Kraftkonstante erhalten. Das spiegelt sich durch die Wellenzahl 1730 (statt ~1660) wieder. Ein weiterer Grund für die Verschiebung von 1660 auf 1730 cm<sup>-1</sup> kann aus einer Protonierung und/oder Wasserstoffbrückenbindung am Keton herrühren.

Insgesamt läßt sich daher nicht eindeutig zwischen einem Harnstoff-Fünfring-Derivat und einer offenkettigen Struktur unterscheiden. Beide Strukturen sind im Rahmen der IR-Daten vertretbar zu belegen. Eine Klärung sollte sich anhand von Vergleichsspektren ergeben.

#### Offenkettige Verbindungen:

Vergleicht man das gemessene IR-Spektrum mit dem eines 1,3 Dimethylharnstoffs, so kann man deutliche Unterschiede feststellen: Erstens wird keine Bande bei 1730cm<sup>-1</sup> sondern ein Dublett um 1610 cm<sup>-1</sup> gemessen. Zweitens liegt die Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup> im Vergleichsspektrum bei 3300 cm<sup>-1</sup> und die Absorption bei 1464 cm<sup>-1</sup> im Vergleichsspektrum bei 1420 cm<sup>-1</sup>.

Desweiteren treten im Vergleichsspektrum Banden bei 510cm<sup>-1</sup> und 350cm<sup>-1</sup> auf, die im Analyspektrum nicht beobachtet werden. Somit ist ein Methylharnstoff-Ester-Derivat als Fragment der Polymerspaltung definitiv auszuschließen.

#### Ringstrukturen (Imidazolidin):

Ein Vergleich mit einem Referenzspektrum von 2,4-Imidazolidindion ergibt eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung

der Bande bei  $1464\text{cm}^{-1}$ : Sie weist bis in den Bereich um  $1370\text{cm}^{-1}$  die gleiche Form auf. Die Bande  $1267\text{cm}^{-1}$  ist stärker ausgeprägt und um etwa  $10\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Ebenso ist die Bande  $1174\text{cm}^{-1}$  um  $20\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Banden bei  $720$  und  $638\text{cm}^{-1}$  sind ebenfalls in vergleichbaren Formen mit stärkeren Absorptionen im Referenzspektrum wiederzufinden. Die Analyt-Bande  $1730\text{cm}^{-1}$  findet sich bei  $1720\text{cm}^{-1}$  mit vorgelagerten Banden bei  $1750$  und  $1790\text{cm}^{-1}$ . Diese zwei Banden bei  $1750$  und  $1790\text{cm}^{-1}$  können jedoch der 4-Ketogruppe der Referenzsubstanz zugeordnet werden.

Untersucht man Spektren des 2-Imidazolidinons, so zeigt sich, daß die Bande  $1730\text{cm}^{-1}$  dort bei  $1670\text{cm}^{-1}$  auftritt. Derivate des 2-Imidazolidinons zeigen jedoch Absorptionen bis hin zu  $1715\text{cm}^{-1}$ . Damit liegt der Wert für die  $1730$  Bande zwar sehr hoch, sollte aber gerade durch Protonierung und/oder Wasserstoffbrücken erklärbar sein, zumal der Einfluß von Substituenten auf die Lage dieser Bande groß ist.

### H-NMR-Spektrum Eluat 1:

Da die chemische Verschiebung von Protonen an Heteroatomen wie Sauerstoff und Stickstoff stark von den Aufnahmebedingungen abhängen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel), kann keine Vorhersage über die Lage der N-H Resonanzen getroffen werden. Häufig sind die Signale verbreitert und zeigen keine Kopplung. Ursache dafür ist ein rascher intermolekularer Protonenaustausch. Je nach Schnelligkeit dieses Austausches, können chemisch nicht äquivalente Gruppen als getrennte Resonanzen (langsam), als verbreiterte Resonanz (schnell) oder als eine Resonanz (sehr schnell) auftreten. Das gilt auch für Austauschprozesse durch C-N Rotation und Ring-Inversionen. Es kann deshalb kein Spektrum erster Ordnung erwartet werden. Desweiteren muß mit  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ -Kopplungen gerechnet werden, da selbst bei dem Kalibrierungssignal des Tetramethylsilan in den Spektren eine nachweisbare  $^{13}\text{C}$ -Resonanz zu beobachten ist.

$\delta$ [ppm]	Intensität / Form	Interpretation
7,27	höchste Intensität	$\text{CHCl}_3$ -Peak mit je zwei rechten und linken Rotationsseitenbanden (Lösungsmittel)
7,2	geringe Intensität Singulett	Stark entschirmtes Proton ohne Kopplung. Stärker entschirmt als Cyanguanidin H (6.58) und DCDA (6.14), sehr wahrscheinlich $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ Kopplung des $\text{CD}_3\text{Cl}$
5,7	sehr schwach Multiplett oder. Dublett mit 5,5	Erst in Spektren höherer Analytkonzentration als Resonanz zu erkennen. Wahrscheinlich C-NH-C.
4,2	schwach Multiplett > 6	"long-range" oder N-H / C-H Kopplungen
3,7	sehr schwach	
1,6	mittel	$\text{CH}_2$ oder NH
1,25	maximale Intensität Triplett $\approx 1:2:1$	entspricht Alkyl- $\text{CH}_2$ -Alkyl ohne $\delta$ beeinflussende Substituenten nach den modifizierten SHOOLERY-Regeln [53] $\delta = 1,25$ ppm
0,9	stark Multiplett > 6	ungewöhnlich niedriger Wert, wird in der Regel nur von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{R})_2-\text{C}(\text{R})_2-\text{X}$ oder $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{R})_2-\text{CR}=\text{CR}_2$ erreicht. ( $\text{R} \neq \text{H}$ ) Methyl-Protonen

### Interpretation der Kopplungskonstanten:

Am auffälligsten ist das Multiplett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4,2ppm. Es besitzt eine ähnliche Aufspaltung wie die bei 0,9ppm auftretende Resonanz. Es ist daher möglich, daß es sich hierbei um "long-range"-Spin-Spin-Kopplungen oder um eine durch N-H/C-H Kopplungen hervorgerufenen Effekt handelt. Die auftretenden Kopplungskonstanten von weniger als 2Hz belegen dies.

Desweiteren lassen sich drei Resonanzen mit hohen Intensitäten erkennen. Sie befinden sich bei 0,9ppm, 1,3ppm, 1,6ppm. Die weiteren, teilweise intensitätsstarken Peaks zwischen diesen drei Haupt-Resonanzen lassen sich jedoch nicht direkt zuordnen, da sich kein Paar von gleichen Kopplungskonstanten finden läßt. Das bedeutet wiederum, daß Die Protonen, die diese sog. Fragmente der drei Haupt-Resonanzen hervorrufen nicht direkt miteinander verknüpft in einem Molekülfragment vorliegen können.

Betrachtet man die höchsten dort auftretenden Kopplungskonstanten ( $\sim 9,7\text{Hz}$ ,  $\sim 8,5\text{Hz}$  und  $\sim 4,9\text{Hz}$ ), so liegen sie in einem Bereich für vicinale Kopplungen ( ${}^3J_{\text{H-CH}_2\text{-H}_2\text{C-H}} \approx 8,0\text{Hz}$ ). Bei vicinalen Kopplungen  ${}^3J_{\text{H-CH}_2\text{-H}_2\text{C-H}}$  ist, neben Einflüssen der Elektronegativität von Substituenten, der Torsions- oder Diederwinkel  $\phi$  entscheidend. Dies ist der Winkel, der sich bei einer Newman-Projektion zwischen den koppelnden Protonen aufspannt. Liegt der Diederwinkel bei  $90^\circ$ , findet keine Kopplung statt. Bei Imidazolidon-Derivaten und anderen Heteroverbindungen beobachtet man deshalb nicht selten vicinale Protonen ohne Kopplung. Damit läßt sich zwanglos das Fehlen eindeutig zuzuordnender H-C-C-H Kopplungen im Spektrum erklären.

Eine geminale Kopplung läßt sich ausschließen, da die Werte vom Betrag her zu niedrig sind ( ${}^3J_{\text{H-CH}_2\text{-H}} \approx -12,4$ ). Eine einfache Kettenstruktur läßt sich somit nicht bestätigen.

Setzt man eine dem 2-Imidazolidinon analoge Fünfringstruktur voraus, so stimmen die Literaturwerte mit den gemessenen Kopplungskonstanten überein, da bei solchen Molekülen selten Kopplungskonstanten über 11Hz gefunden werden. Diese Tatsache liegt darin begründet, daß sich aus Gründen der Geometrie, C-C-C Bindungswinkel unterhalb des Tetraederwinkels einstellen. Daraus folgt eine Vergrößerung der H-C-H Winkel gemialer Protonen und somit eine Zunahme der Kopplungskonstanten. Da Kopplungen geminaler Protonen in der Regel negativ sind, ergibt sich ein geringer Kopplungsbetrag. Ist außerdem das Kohlenstoffatom der geminalen Protonen durch ein elektronegativeres Atom als Kohlenstoff substituiert, verschieben sich die Kopplungskonstanten nochmals zu positiveren Werten. Es können somit nur geringe oder gar positive Kopplungskonstanten auftreten.

### Interpretation der chemischen Verschiebungen:

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen so fällt auf, daß mit Ausnahme eines intensitätsschwachen Signals bei 3,7ppm keine Resonanzen zwischen 2 und 4ppm auftreten. Das ist ungewöhnlich, da in diesem Bereich üblicherweise R-CH<sub>2</sub>-R Resonanzen zu beobachten sind. Wendet man die erweiterten Shoolery-Regeln für die Resonanzen bei 1,6ppm, 1,3ppm und 0,9ppm an, so läßt sich das Signal bei 0,9ppm nur einer C-CH<sub>3</sub>-Konfiguration zuweisen.

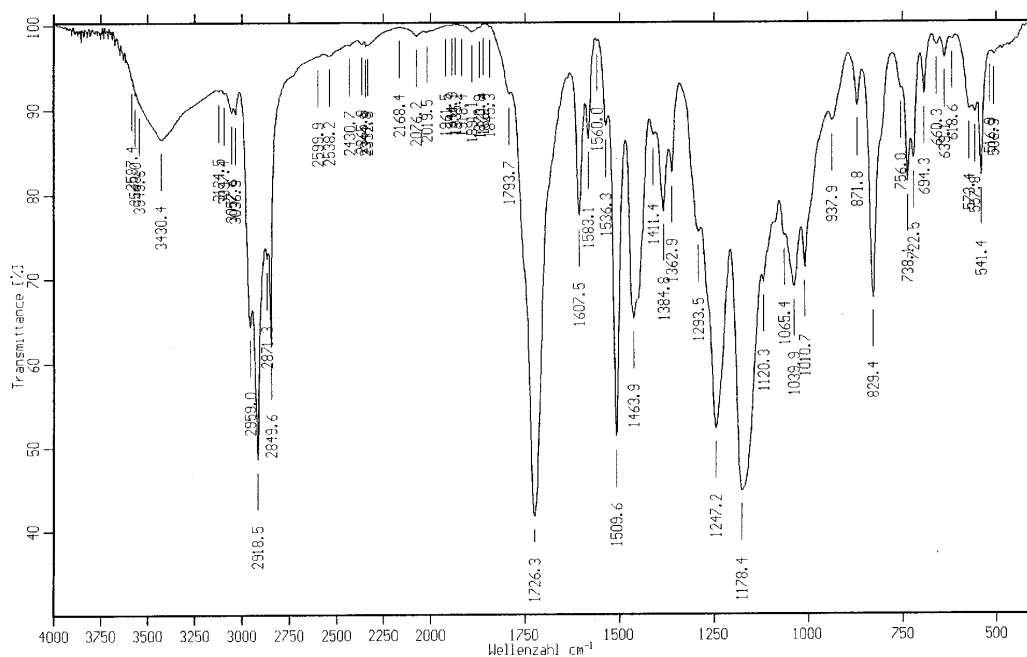
Der Peak bei 1,3ppm entspricht dann einer Alkyl-CH<sub>2</sub>-Alkyl-Resonanz ohne entschirmendes oder abschirmendes Element. Vermutlich handelt es sich um eine C-CH<sub>3</sub>-Konfiguration mit einer geringen Abschirmung. Für diese Annahme spricht das einfache Kopplungsmuster des Signals.

Betrachtet man das hypothetische C-CH<sub>3</sub>-Fragment bei 1,3ppm, so besitzt es nur eine Fernkopplung (long-range-Kopplung:  $^4J \approx 0$  bis 3 Hz,  $^5J \approx 0$  bis 2 Hz). Es kann also nur in ein Molekül eingebunden sein, das keine koppelnden, geminalen-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome besitzt oder das eine Kopplung mit einem Aminproton ermöglicht.

Nach den Informationen, die das entsprechende IR-Spektrum lieferte, sollte eine (Alkyl)<sub>x</sub>N-CH<sub>3</sub> und oder eine C-NH-C- Konfiguration zu beobachten sein. Da Stickstoff eine Verminderung der Abschirmung verursacht, sollten beide Strukturen über 2ppm in Resonanz treten. Die nächste Resonanz ist jedoch erst bei 1,6ppm zu beobachten. Folglich ist eine N-CH<sub>3</sub>- Konfiguration im Imidazolidonsystem ALS unwahrscheinlich einzustufen.

Das Vorhandensein einer C-NH-C- Konfiguration ist weiterhin möglich, da eine N-H Kopplung nicht notwendigerweise im Spektrum zu beobachten sein muß: Die Vergleichsspektren der oben genannten Verbindungen weisen keine oder nur geringe Resonanzen zwischen 5,6 und 6,7ppm auf. Im Analytspektrum findet sich bei ca.ca. 5,7ppm eine sehr gering verbreiterte Resonanz, die sich bei einem Spektrum mit höherer Einwaage genauer identifizieren und somit einer C-NH-C Resonanz zuordnen ließ.

### FT-IR-Spektrum Eluat 2:



Das Spektrum entspricht, bis auf wenige Ausnahmen in Form und Intensität, dem Spektrum der Fraktion Gel. Deshalb werden hier nur noch die signifikanten Unterschiede beschrieben und diskutiert.

O-H, N-H, C-H Valenzschwingungen:

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Intensität / Form	Interpretation
3430	breit	Geringere Intensität als bei Fraktion Gel
2918	schwach	deutliche Aromatenbanden; Intensiver als bei Fraktion Gel
2918	stark	Bei Fraktion Gel 2925 cm <sup>-1</sup>
2850	stark	Bei Fraktion Gel mittlere Absorption

C=C, C=O, N=N, N=O Valenzschwingungen und N-H Deformationsschwingungen:

Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Form	Interpretation
1726-1607		Keine Absorption; bei Fraktion Gel erkennt man fünf mittlere Absorptionsspitzen. Typisch sind hier Amin und Carbonylschwingungen.

Andere Valenz-, Deformations- und Kombinationsschwingungen:

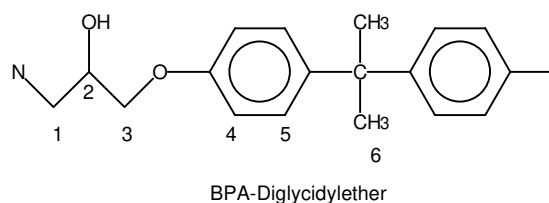
Bande[cm <sup>-1</sup> ]	Intensität / Form	Interpretation
738	mittel	Dublett statt Singulett bei Fraktion Gel
541	mittel	liegt in der Fraktion Gel nicht vor
450	mittel /breit	liegt nur bei der Fraktion Gel vor

Auffällig ist die starke Absorption der C-H-Valenzschwingungen. Sie entspricht den Intensitäten im Spektrum von Eluat 1. Auch alle weiteren wichtigen Absorptionsbanden des Eluates 1 finden sich im Spektrum von Eluat 2 wieder. Somit weist das Eluat 2, außer der beobachteten Abnahmen der Absorption bei 1726 gegenüber 1730 im Eluat 1, keine im IR-Spektrum erkennbaren Charakteristika auf, die mechanistisch von Bedeutung sind.

### H-NMR-Spektrum Eluat 2:

In Ermangelung eines in der Literatur verfügbaren Referenzspektrums wurde ein H-NMR-Spektrum nach den erweiterten Shoolery-Regeln berechnet:

Erwartungsspektrum <sup>1</sup> H-NMR BPA-Glycidylether			
Pos.	ppm	Zahl der Protonen	erwartetes Multiplett
1	2,25	2	> Triplet
2	3,20	1	> Triplet
3	3,55	2	Dublett
4	6,71	1	Dublett
5	7,03	1	Duplett
6	>1,25	3	Singulett



$\delta$ [ppm]	Intensität / Form	Interpretation
8,2	schwach Doppeldublett, Triplett und Duplett	Kein Aldehyd! Wahrscheinlich O=CH-NR <sub>2</sub> ( $\delta = 7,8 - 8,7$ ).
7,27	höchste Intensität	CHCl <sub>3</sub> Peak mit je zwei rechten und linken Rotations- seitenbanden
7,2	mittlere Intensität (Singulett)	Entspricht Position 5 = aromatisches Proton
6,8	mittlere Intensität (Singulett)	Entspricht Position 6 = aromatisches Proton
5,7	sehr schwach Multiplett oder Dublett mit 5,5	Wahrscheinlich C-NH-C.
4,35	mittel Multiplett > 6	"long-range" C-H Kopplung <1 Hz im Imidazolidinon ? im Eluat 1 bei 4,3ppm
4,2	mittel Multiplett > 6	Entspricht Positionen 2 und 3. Im Vergleichsspektrum erscheint 2 bei 3,60 und 3 bei 3,62 mit ähnlicher Multi- plettaufspaltung
3,4-3,8	schwaches dop- pelttes Dublett	Entspricht Position 1. Methyl-Protonen am Guanidin und Methylen-Protonen liegen deutlich höher.
3,0	mittel Dublett ohne Verbreite- rung	Koppelt mit 4,25Hz und kann deshalb sowohl der 3,4- 3,8ppm und der 1,3ppm Struktur zugeordnet werden. Der Dacheffekt spricht für die 3,4-3,8ppm Resonanz.
<b>1,6</b>	sehr stark Dublett ?	Entspricht Position 6.
<b>1,25</b>	stark Dublett + ?	CH <sub>3</sub> -Protonen
<b>0,9</b>	stark Multiplett > 6	ungewöhnlich niedriger Wert, wird in der Regel nur von H <sub>3</sub> C-C(R) <sub>2</sub> -C(R) <sub>2</sub> -X oder H <sub>3</sub> C-C(R) <sub>2</sub> -CR=CR <sub>2</sub> erreicht. (R $\neq$ H) Methyl-Protonen !

Die <sup>1</sup>H-Resonanzen dieser Probe zeigen ein signifikant anderes Erscheinungsbild als das im Spektrum des Eluates 1. Im Bereich bis 2 ppm stimmen die Hauptabsorptionen bei 0,95ppm, 1,3 ppm und 1,6 ppm mit denen aus Eluat 1 überein. Die Aufspaltung ist jedoch wesentlich einfacher. So spaltet das Signal bei 0,9ppm exakt wie beim Eluat 1 auf, besitzt aber eine um die Hälfte verringerte Intensität. Die Resonanz bei 1,3 ppm spaltet mit ~4,3 Hz zu einem unsymmetrischen Dublett auf. Dabei spaltet der zum tieferen Feld verschobene Anteil nochmals auf und zeigt weniger als ein Sechstel der Intensität des zweiten Peaks. Die Kopplung findet sich nochmals bei 2,9 und 3,7ppm.



Die bei 1,6ppm vorliegende Resonanz spaltet mit nur 1,4 Hz zum Dublett auf. Da jedoch auch die  $\text{CDCl}_3$ -Resonanz bei 7,27 ppm mit dem gleichen Betrag aufspaltet, kann ein Meßfehler vorliegen, der in zu hohen Resonanzintensitäten begründet liegt.

Das Signal höchster Intensität liegt bei 1,6 ppm; im Eluat 1 war dies dagegen die bei 1,3 ppm auftretende Resonanz. Die signifikante Erhöhung der 1,6 ppm Resonanz läßt sich in Kombination mit dem Auftreten der aromatischen Protonen im Spektrum erklären: Da die bisher aufgenommen IR-Spektren keine Anhaltspunkte für den Zerfall des Bisphenol-A geben, müssen je acht aromatische und sechs Methyl-Protonen im Spektrum erscheinen.

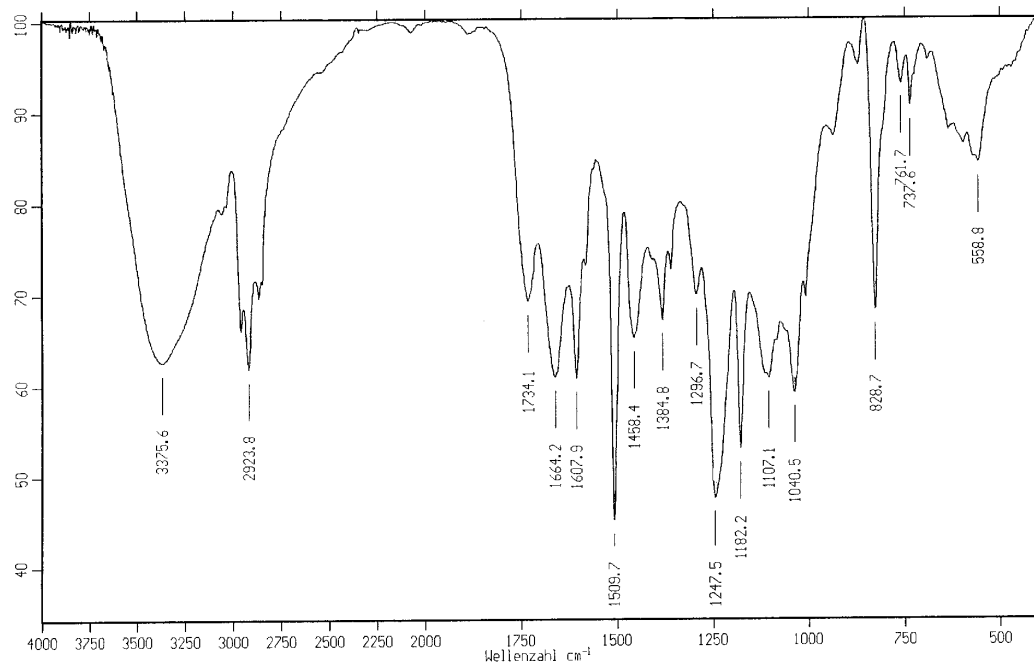
Somit kann die Resonanz bei 1,6 ppm einer Methyl-Protonen-Resonanz zugeordnet werden. Die untypisch hohe Verschiebung ergibt sich durch die in unmittelbarer Nähe auftretenden Anisotropie-Effekte zweier Benzol-Kerne, in dessen positiven, hochfeldverschiebenen Kegel die Methylgruppen liegen. Allerdings lassen sich auch weiterhin die  $\text{CH}_3$ -Resonanzen bei 0,9 und 1,3 ppm nicht zuordnen.

#### **Interpretation der Kopplungskonstanten:**

Wie auch beim Spektrum des Eluates 1 lassen sich die Kopplungen nicht exakt zuordnen. Es ist jedoch auffällig, daß bei den Signalen bei 3,7ppm, 3ppm und 1,3ppm Kopplungen mit  $\sim 4,25\text{Hz}$  auftreten. Aufgrund des beobachteten Dacheffektes sollten die Molekülfragmente bei 3,7ppm mit denen der 3ppm Resonanzen koppeln. Da die Resonanzen bei 3ppm zu einem Dublett aufspalten, sollte dort jeweils nur ein Proton oder chemisch völlig äquivalente Methylprotonen mit einem weiteren Proton koppeln.

Das auftretende Kopplungsmuster bei 8,2ppm, kann dem Bereich um 4,3ppm zugeschrieben werden. Es ist aber zu beachten, daß die Kopplungen sehr viel komplizierter als bei einem ABX-System sind [53]. Es sind demnach mehr als drei Arten chemisch verschiedener Protonen für das Kopplungsmuster verantwortlich. Aus der geringen Resonanzintensität der Signale bei 8,2ppm kann auf nur ein chemisch äquivalentes Proton geschlossen werden, was die Kopplung noch verwischter erscheinen läßt. Näherungsweise ist das Kopplungsmuster als aus drei Dubletts bestehend zu charakterisieren. Alle Dubletts besitzen die gleiche Kopplungskonstante von ca.  $0,9\text{Hz}$ , sind aber nicht äquidistant zueinander. Zwischen den Dubletts liegt darüber hinaus noch ein Triplett. Damit ist die Zuordnung einer übergeordneten Kopplungskonstanten mit einer großen Unsicherheit verbunden. Je nach Zuordnung erhält man Kopplungskonstanten in der Größenordnung zwischen  $8,5\text{Hz}$  und  $4,25\text{Hz}$ . Damit kann eine Kopplung des 8,2ppm Signal mit den Fragmenten um 4ppm nachgewiesen werden.

### FT-IR-Spektrum Eluat 3:



Das Spektrum im Bereich zwischen 1500 bis 830 $\text{cm}^{-1}$  entspricht wiederum dem der Fraktion Gel. Im Bereich der Carbonyl- und Aminabsorptionen von 1750 -1510 $\text{cm}^{-1}$  werden folgende abweichende Absorptionen beobachtet:

C=C, C=O, N=N, N=O Valenzschwingungen und N-H Deformationsschwingungen:

Bande	Form	Interpretation
1734	Mittel	Entspricht der Bande 1726 $\text{cm}^{-1}$ im Eluat 2 und 1730 $\text{cm}^{-1}$ im Eluat 1
1664	Mittel	Harnstoff, Guanidin oder R-CH=N-R Absorption (1674-1665)
1607	mittel	Mit geringerer Absorption auch im Spektrum des Eluates 2 und stärker im Spektrum der Fraktion Gel.

Da das IR-Spektrum im Vergleich zu dem des Eluates 2 keine gravierenden Unterschiede zeigte, wurde kein weiteres H-NMR-Spektrum angefertigt.

```

PROGRAM Interv
C Programm zur Berechnung von Minimalabständen von Hansenparametern
C Bei Vorgabe von Zielparametern eines Kunststoffes und Einlesen einer
C Lösungsmittel-Datenbank;
C Berechnung einer Liste von binären Gemischen mit den geringsten
C vektoriiellen Abständen mittels Intervallschachtelung.
C STAND: 14-01-97
C Variablendeklaration
C Hansenparameter der Zielkoordinaten
REAL zd,zp,zh
CHARACTER name*40
INTEGER count,zahl
zahl=0
C Eingaberoutine der Zielkoordinaten
CALL input(zd,zp,zh,name)
C Ermittlung der Binärgemische, Berechnung des Minimalvektors
CALL misch(zd,zp,zh,zahl)
C Sortieren der Abstandsdatei *muell1* nach aufsteigenden Zahlen
CALL sort(zd,zp,zh,name,count)
IF(count.EQ.0)GOTO 1000
WRITE(*,*) Berechnung erfolgreich ausgefuehrt'
WRITE(*,999)' Es wurden ',zahl,' Loesungen gefunden'
999 FORMAT(A,I4,A)
WRITE(*,*) Ergebnisdateien:'
WRITE(*,*) *Berechn.ung*'
WRITE(*,*) *Koordina.ten*'
1000 CONTINUE
WRITE(*,*)'Wir danken fuer das Vertrauen, das sie in dieses Progra
&mm gesetzt haben'
END

```

```

C Einlesen der Zielparameter
C-----
SUBROUTINE input(zd,zp,zh,name)
C-----
REAL zd,zp,zh
CHARACTER name*40
1 CONTINUE
WRITE(*,*) Name des Kunststoffes?'
READ(*,(A))name
WRITE(*,*) dD-Wert des Kunststoffes eingeben'
READ(*,*)zd
WRITE(*,*) dP-Wert des Kunststoffes eingeben'
READ(*,*)zp
WRITE(*,*) dH-Wert des Kunststoffes eingeben'
READ(*,*)zh
WRITE(*,*) Die eingegebenen Werte sind:'
WRITE(*,100)zd,zp,zh
100 FORMAT (' '3F6.2)
WRITE(*,*) Sind diese Werte korrekt?'
WRITE(*,*) (j/n)'
READ(*,(A))w
C Schleifenabfrage; bei Eingabe von 'n' Sprung zurück zur Eingabeaufforderung
C Jede andere Taste startet die Berechnung
IF(w.EQ.'n') THEN
WRITE(*,*) Versuchs noch einmal....'
GOTO 1
ENDIF
CONTINUE
END
C Ende Subroutine *input*

```

C Subroutine zum Ermitteln von binären Lösungsmittelgemischen

C-----

SUBROUTINE misch(zd,zp,zh,zahl)

C-----

INTEGER count,pos1,pos2,j,m,iter,zahl

C Die momentane Anzahl von Substanzen in der Datenbank beträgt 208

REAL datad(215),datap(215),datah(215),dummyd,dummyh,dummyy

REAL mischd,mischp,mischh,d,p,h,zd,zp,zh,index,c

REAL erg1,erg2,grenzp,grenzh

CHARACTER dummy,substa\*30(215),mischs\*60,subst\*30,quadrant\*4

PARAMETER(grenzp=8.0,grenzh=12.0)

OPEN(10,FILE='datebank.txt')

OPEN(11,FILE='muell1')

OPEN(12,FILE='muell2')

C Zählschleife zur Bestimmung der Datenanzahl

count=0

400 CONTINUE

READ(10,401,END=402) dummy

401 FORMAT(A)

count=count+1

GOTO 400

402 CONTINUE

CLOSE(10)

C Einlesen der Substanzen in 4 eindimensionale Felder

OPEN(10,FILE='datebank.txt')

DO 404 j=1,count

READ(10,403)datad(j),datap(j),datah(j),substa(j)

403 FORMAT(3F6.2,A30)

404 CONTINUE

C Aufruf der Lösungsmittelpaare

DO 420 pos1=1, count-1

m=0

DO 415 pos2=pos1+1, count

C Bildung der Binärgemische;mischx sind dabei die jeweiligen

C Abstände der Substanzen im dreidimensionalen Raum zueinander

mischd=(datad(pos1)-datad(pos2))

mischp=(datap(pos1)-datap(pos2))

mischh=(datah(pos1)-datah(pos2))

mischs=(substa(pos1))/'/'/(substa(pos2))

C Es werden im weiteren nur ineinander mischbare Substanzen zugelassen

C Die Mischungparameter sind D,P,H; Scheinbar sind dabei D und H

C vernachlässigbar (D variiert nur um ca. 6 Einheiten; H variiert

C zwar um über 40 Einheiten, aber zB Wasser 15.5,16.0,42.4 und Aceton 15.5,10.4,7.0

C sind mischbar, Wasser und Essigester 15.8,5.3,7.2 jedoch nicht. Scheinbar ist

C P die limitierende Größe, wenn sie größer 8 ist; ansonsten ist limitierend,wenn P<8, wenn

C H>12 ist

IF(mischp.EQ.0.0)GOTO 405

IF((mischp.GT.grenzp).OR.(mischp.LT.(-grenzp)))GOTO 410

405 CONTINUE

IF(mischh.EQ.0.0)GOTO 406

IF((datap(pos1).LE.grenzp).AND.(ABS(mischh).GE.grenzh))GOTO 410

406 CONTINUE

IF((datad(pos1).LT.zd).AND.(datap(pos1).LT.zp).AND.

& (datah(pos1).LT.zh).AND.(datad(pos2).LT.zd).AND.

& (datap(pos2).LT.zp).AND.(datah(pos2).LT.zh))GOTO 410

IF((datad(pos1).GT.zd).AND.(datap(pos1).GT.zp).AND.

& (datah(pos1).GT.zh).AND.(datad(pos2).GT.zd).AND.

& (datap(pos2).GT.zp).AND.(datah(pos2).GT.zh))GOTO 410

iter=0

C Initialisierung des Iterationsabbruchs(Schleifennotausgang)

c=1.0

C Initialisierung der Intervallschachtelung

dist=0

d=0

p=0

h=0

index=0

```

dummyd=datad(pos1)
  dummyp=datap(pos1)
  dummyh=datah(pos1)
  CALL vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
C   Es werden zwei Vektor-Werte verglichen. Ist der zweite grösser als der erste, läuft
C   die Einschachtelung rückwärts -> Schleife ab 408
C   Ist der zweite Wert grösser als der erste -> Schleife 407
407 CONTINUE
  IF((datad(pos1).GT.datad(pos2)).AND.(dummyd.GT.datad(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datad(pos1).LT.datad(pos2)).AND.(dummyd.LT.datad(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datap(pos1).LT.datap(pos2)).AND.(dummyp.LT.datap(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datah(pos1).GT.datah(pos2)).AND.(dummyh.GT.datah(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datah(pos1).LT.datah(pos2)).AND.(dummyh.LT.datah(pos1)))
&   GOTO 410
  erg1=dist
  dummyd=dummyd-(mischd*c)
  dummyp=dummyp-(mischp*c)
  dummyh=dummyh-(mischh*c)
  CALL vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
  erg2=dist

  IF ((erg1.EQ.0).OR.(erg2.EQ.0))GOTO 409
C   Ebenfalls ein Schleifennotausgang: wenn zufällig Substanz1 oder Substanz2
C   eine Distanz von 0 zu den Zielparametern aufweisen, springt die Schleife
C   nur um die Parameter, erreicht sie aber nicht.
  IF (erg1.EQ.erg2)GOTO 409
  iter=iter+1
  IF (iter.GT.60) GOTO 409
  IF (mischd.NE.0) THEN
    c=(d/5)
    IF(d.LT.0)GOTO 407
    IF(d.GT.0)GOTO 408
    IF(d.EQ.0)GOTO 409

```

```

ELSE IF(mischp.NE.0) THEN
  c=(p/5)
  IF(p.LT.0)GOTO 407
  IF(p.GT.0)GOTO 408
  IF(p.EQ.0)GOTO 409
ELSE IF(mischh.NE.0) THEN
  c=(h/5)
  IF(h.LT.0)GOTO 407
  IF(h.GT.0)GOTO 408
  IF(h.EQ.0)GOTO 409
END IF

408 CONTINUE
  IF((datad(pos1).GT.datad(pos2)).AND.(dummyd.GT.datad(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datad(pos1).LT.datad(pos2)).AND.(dummyd.LT.datad(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datap(pos1).GT.datap(pos2)).AND.(dummyp.GT.datap(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datap(pos1).LT.datap(pos2)).AND.(dummyp.LT.datap(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datah(pos1).GT.datah(pos2)).AND.(dummyh.GT.datah(pos1)))
&   GOTO 410
  IF((datah(pos1).LT.datah(pos2)).AND.(dummyh.LT.datah(pos1)))
&   GOTO 410
  erg1=dist
  dummyd=dummyd+(mischd*c)
  dummyp=dummyp+(mischp*c)
  dummyh=dummyh+(mischh*c)
  CALL vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
  erg2=dist

  IF (erg1.EQ.erg2)GOTO 409

```

```

C Notausgang aus der Iterationsschleife (für Ergebnisse, die in der letzten Stelle springen
  iter=iter+1
  IF (iter.GT.60) GOTO 409

  IF (mischd.NE.0) THEN
    c=(d/5)
    IF(d.LT.0)GOTO 407
    IF(d.GT.0)GOTO 408
    IF(d.EQ.0)GOTO 409
  ELSE IF(mischp.NE.0) THEN
    c=(p/5)
    IF(p.LT.0)GOTO 407
    IF(p.GT.0)GOTO 408
    IF(p.EQ.0)GOTO 409
  ELSE IF(mischh.NE.0) THEN
    c=(h/5)
    IF(h.LT.0)GOTO 407
    IF(h.GT.0)GOTO 408
    IF(h.EQ.0)GOTO 409
  END IF

409 CONTINUE
C Ermittlung des Quadranten, in dem der ermittelte Minimalwert liegt
C Quadrant A= delta d, delta p, delta h < Zielkoordinaten
C Quadrant B= delta p, delta h < Zielkoordinaten, delta d > Zielkoordinaten
C Quadrant C= delta p < Zielkoordinaten, delta d, delta h > Zielkoordinaten
C Quadrant D= delta d, delta p < Zielkoordinaten, delta h > Zielkoordinaten
C Quadrant E= delta d, delta h < Zielkoordinaten, delta p > Zielkoordinaten
C Quadrant F= delta h < Zielkoordinaten, delta d, delta p > Zielkoordinaten
C Quadrant G= delta d, delta p, delta h > Zielkoordinaten
C Quadrant H= delta d < Zielkoordinaten, delta p, delta h > Zielkoordinaten
CALL quadnt(dummyd,dummyp,dummyh,zd,zp,zh,quadrant)
C Ausgabe des berechneten Minimalwertes
  IF (mischd.NE.0) THEN
    index=1-(((datad(pos1)-dummyd))/mischd)
    IF((index.GT.0.98).OR.(index.EQ.0))GOTO 410

```

```

CALL write
  & (dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
  GOTO 410
  ELSE IF (mischp.NE.0) THEN
    index=1-(((datap(pos1)-dummyp))/mischp)
    IF((index.GT.0.98).OR.(index.EQ.0))GOTO 410
  CALL write
  & (dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
  GOTO 410
  ELSE IF (mischh.NE.0) THEN
    index=1-(((datah(pos1)-dummyh))/mischh)
    IF((index.GT.0.98).OR.(index.EQ.0))GOTO 410
  CALL write
  & (dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
  GOTO 410
  ELSE
    GOTO 410
  END IF
410 CONTINUE
  IF(m.EQ.1)GOTO 415
C Diese Abfrage verhindert, daß eine Substanz, die mit n anderen Substanzen
C nicht mischbar ist, als Reinsubstanz aber toleriert würde, n mal in der
C Ergebnisdatei erscheint. So wird sie nur ein mal berücksichtigt.
  dummyd=datad(pos1)
  dummyp=datap(pos1)
  dummyh=datah(pos1)
  subst=substa(pos1)
  m=1
  index=1.0
  CALL vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
  CALL quadnt(dummyd,dummyp,dummyh,zd,zp,zh,quadrant)
  CALL write
  & (dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
415 CONTINUE
420 CONTINUE

```

```

OPEN(14,FILE='muell1')
  OPEN(15,FILE='Berechn.ung')
  OPEN(17,FILE='Koordina.ten')
C   Zählerleife zur Bestimmung der Datenanzahl
  count=0
500 CONTINUE
  READ(14,501,END=502) dummy
501 FORMAT(A)
  count=count+1
  GOTO 500
502 CONTINUE
  CLOSE(14)
  IF (count.EQ.0) THEN
  WRITE(*,*)
  WRITE(*,*)
  WRITE(*,*)
  WRITE(*,*) 'Zu den angegebenen Zielkoordinaten wurde in der Datenb
&ank leider'
  WRITE(*,*) 'kein passendes Loesungsmittel / Loesungsmittelgemisch
& gefunden'
  WRITE(*,*)
  WRITE(*,*)
  GOTO 590
  END IF
C   Einlesen der Distanz und des Substanznamens in 2 eindimensionale Felder
  OPEN(14,FILE='muell1')
  OPEN(16,FILE='muell2')
  DO 515 j=1,count
  READ (14,510) data(j),quadrant(j),mischs(j),index(j)
510 FORMAT(F6.3,A,A,F6.3)
  READ (16,511) dummy,dummyd(j),dummyp(j),dummyh(j)
511 FORMAT(A,3F6.2)
515 CONTINUE

```

```

C   Dieser angehängte vektor-Durchlauf ermöglicht die -sonst unterbliebene-
C   Berechnung der letzten, ins Feld eingelesenen Substanz. Da kein Ver-
gleichspartner
C   mehr eingelesen wird, unterbleibt die Berechnung für diese Einzelsubstanz
  dummyd=datad(count)
  dummyp=datap(count)
  dummyh=datah(count)
  subst=substa(count)
  m=1
  index=1.0
  CALL vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
  CALL quadnt(dummyd,dummyp,dummyh,zd,zp,zh,quadrant)
  CALL write
  & (dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
430 CONTINUE
  CLOSE(10)
  CLOSE(11)
  CLOSE(12)
  END
C   Ende der Subroutine misch
C-----
~
  SUBROUTINE vektor(dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist)
C-----
~
  REAL dummyd,dummyp,dummyh,d,p,h,zd,zp,zh,dp,dist
C   Vektorieller Distanzabgleich mit den Zielvorgaben durch Pythagorasberech-
nung
C   Rechenalgorithmus:
  d=dummyd-zd
  p=dummyp-zp
  h=dummyh-zh
  dp=sqrt(d*d+p*p)
  dist=sqrt(dp*dp+h*h)
  END
C   Ende Subroutine *vektor*

```

```

WRITE(17,*)
DO 580 j=1,count
  WRITE(15,570)data(j),quadrant(j),mischs(j),index(j)
570  FORMAT(F6.3,' ',A,' ',A,F6.3)

  WRITE(17,571)mischs(j),dummyd(j),dummyp(j),dummyh(j)
571  FORMAT(A,' ',3F6.2)
580  CONTINUE
590  CONTINUE
  CLOSE(14)
  CLOSE(15)
  CLOSE(16)
  CLOSE(17)
END
C  Ende der Subroutine sort
C  Subroutine tausch1 für die Distanzwerte (REAL)
C-----
SUBROUTINE tausch1(a,b)
C-----
REAL a,b,c
c=a
a=b
b=c
END
C  Subroutine tausch2 für die Substanznamen (CHARACTER)
C-----
SUBROUTINE tausch2(a,b)
C-----
CHARACTER*60 a,b,c
c=a
a=b
b=c
END
C  Subroutine tausch3 für die Quadranten (CHARACTER)

```

```

C-----
SUBROUTINE write
&(dist,quadrant,subst,mischs,index,dummyd,dummyp,dummyh,zahl)
C-----
C  Ausgabe der Vektordatei als Tabelle bei gleichzeitiger Aussonderung
C  zu großer Werte, sowie einer zweiten Datei mit den Koordinaten der Mischsubstanzen
INTEGER zahl
REAL dist,index,B,dummyd,dummyp,dummyh
CHARACTER quadrant*4,subst*30,mischs*60
C  Verwendung eines Begrenzungsparameters B, der Distanzwerte >B aussondert
C  Die Grundeinstellung entspricht dem von Hansen gefundenen Wert von ~4
B=4.0
IF(dist.GT.B) GOTO 200
zahl=zahl+1
IF(index.EQ.1.0) THEN
WRITE(11,202)dist,quadrant,subst,index
WRITE(12,203)subst,dummyd,dummyp,dummyh
ELSE
WRITE(11,204)dist,quadrant,mischs,index
WRITE(12,205)mischs,dummyd,dummyp,dummyh
END IF
202  FORMAT(F6.3,A4,A30,' ',F6.3)
203  FORMAT(A30,' ',3F6.2)
204  FORMAT(F6.3,A4,A60,F6.3)
205  FORMAT(A60,3F6.2)
200  CONTINUE
END
C  Ende Subroutine write
C-----
SUBROUTINE sort(zd,zp,zh,name,count)
C-----
C  Subroutine zum Sortieren der ermittelten Werte in aufsteigender Reihenfolge
INTEGER count,pos1,pos2,j
REAL data(2000),index(2000),zd,zp,zh
REAL dummyd(2000),dummyp(2000),dummyh(2000)
CHARACTER dummy*60,quadrant*4(2000),mischs*60(2000),name*40

```



```

    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.LT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='CD'
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.GT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='EF'
    IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummysp.GT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='EH'
    IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummysp.GT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='FG'
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.GT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='GH'
    IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='AE'
    IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='BF'
    IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='CG'
    IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='DH'
C   Quadrantenermittlung für Punkte, die auf Grenzlinien liegen
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='ABEF'
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='CDGH'
    IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='ADEH'
    IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='BCEG'
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.LT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='ABCD'
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.GT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='EFGH'
C   Volltreffer
    IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummysp.EQ.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant=' '
790 CONTINUE
    END

```

```

C   Sortieralgorithmus für die Distanzwerte
DO 530 pos1=1, count-1
    DO 520 pos2=pos1+1, count
        IF (data(pos1).GT.data(pos2)) THEN
            CALL tausch1 (data(pos1), data(pos2))
            CALL tausch1 (index(pos1),index(pos2))
            CALL tausch2 (mischs(pos1),mischs(pos2))
            CALL tausch3 (quadrant(pos1),quadrant(pos2))
            CALL tausch1 (dummyd(pos1),dummyd(pos2))
            CALL tausch1 (dummysp(pos1),dummysp(pos2))
            CALL tausch1 (dummyh(pos1),dummyh(pos2))
        END IF
520 CONTINUE
530 CONTINUE
    WRITE(15,*)
    WRITE(15,*) Vorgegebene Zielparamester des Kunststoffes'
    WRITE(15,*) ', name
    WRITE(15,540)zd
540 FORMAT(' delta D:',F6.2)
    WRITE(15,550)zp
550 FORMAT(' delta P:',F6.2)
    WRITE(15,560)zH
560 FORMAT(' delta H:',F6.2)
    WRITE(15,*)
    WRITE(15,*)
    WRITE(15,*)'Vektor-           Substanz(-gemisch)
&   Molenbruch'
    WRITE(15,*) 'länge
&   Substanz l'
    WRITE(15,*)
    WRITE(17,*)'Vorgegebene Zielparamester des Kunststoffes'
    WRITE(17,*) ', name
    WRITE(17,540)zd
    WRITE(17,550)zp
    WRITE(17,560)zH
    WRITE(17,*)
    WRITE(17,*)
    WRITE(17,*)'
    WRITE(17,*)'           Substanz(-gemisch)

```

```

C-----
SUBROUTINE tausch3(a,b)
C-----
CHARACTER*4 a,b,c
c=a
a=b
b=c
END
C Subroutine quadnt zur Ermittlung des Quadranten
C-----
SUBROUTINE quadnt(dummyd,dummyp,dummyh,zd,zp,zh,quadrant)
C-----
REAL dummyd,dummyp,dummyh,zd,zp,zh
CHARACTER quadrant*4
C Quadrantenermittlung
IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='A'
IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='B'
IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='C'
IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummyp.GT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='D'
IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummyp.GT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='E'
IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummyp.GT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='F'
IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummyp.GT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='G'
IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummyp.GT.zp).AND.(dummyh.GT.zh))
&quadrant='H'
C Quadrantenermittlung für Punkte, die auf den Grenzflächen liegen
IF ((dummyd.EQ.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.LT.zh))
&quadrant='AB'
IF ((dummyd.LT.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='AD'
IF ((dummyd.GT.zd).AND.(dummyp.LT.zp).AND.(dummyh.EQ.zh))
&quadrant='AC'

```

## 6.6 Literaturverzeichnis

- [1] Ullmans Enzyklopädie der Techn. Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- [2] Isola-Werke AG, Düren , Produktinformationen
- [3] BRODERSEN, K. , DANZER, B. - GIT 11 (1996) 1133
- [4] SCHRAMM, J. - Dissertation (1985)
- [5] ADOLPHI, G. - Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik VEB  
Deutscher Verlag für Grundstoff-Industrie, Leipzig  
(1967) 412
- [6] BRANDERUP, BITTNER - Die Wiederverwertung von Kunststoffen  
Carl Hauser Verlag 1995
- [7] VAVRUCH, I. - Chemie f. Labor u. Betrieb 7 (1980) 297
- [8] NAUMAN, B. E. , LYNCH, J. - COEX '89
- [9] HILDEBRAND, J. , SCOTT, R. - The solubility of Non-electrolytes Reinhold,  
Second Edition 1936
- [10] SMALL, P. A. - J. Appl. Chem. 3 (1953) 71
- [11] GORDY, W. J. - J. Chem. Phys. 8 (1940) 170 und 9 (1941) 204
- [12] LIEBERMANN, E. P. - Official Digest, 444 (1962) 30
- [13] CROWLEY, J. D. - J. Paint Tech. 496 (1966) 296
- [14] HANSEN, C. M. - J. Paint Tech. 39 (1967) 104 und 39 (1967) 511
- [15] WATSON, K. M. - Ind. Eng. Chem 23 (1931) 360
- [16] HILDEBRAND, J. , SCOTT, R. - The Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold, NY 1959
- [17] TEAS, J. P. - J. Paint Tech. 516 (1968) 19
- [18] CHEN, S.-A. - J. Appl. Polym. Sci. 15 (1971) 1247
- [19] BRISTOW, G. , WATSON, W. - Trans. Inst. Rubber Ind. 35 (1959) 73
- [20] MARK, H.F. , BIKALES, N.M. - Encyclopedia of Polymer Science, Bd. 4
- [21] NARAYAN, R. - Kunststoffe 79 (1989) 1022
- [22] KEMPKENS, W. - Wirtschaftswoche 46 (1991)
- [23] ALFREY, T. - J. Polym. Sci., C12 (1966) 249
- [24] BARTON, J. (DUSEK, K., Hrsg.) - Epoxy Resins and Composites – Advances in Polymer  
Science, Band 72, S. 124, Springer-Verlag, Berlin 1985
- [25] SAUNDERS, T. , LEVY, M. - J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed. 5 (1967) 1609
- [26] EYERER, P. - J. Appl. Polym. Sci. 15 (1971) 3071
- [27] NICOLAEV, KARBAZOV - Zh. Prikl. Khim. 53 (1980) 1799
- [28] ZAHIR, S.A. - Adv. Org. Coat. Sci. Technol. Ser. 4 (1982) 83
- [29] FEDTKE, M. - Makrom. Chem. Makromol. Symp. 7 (1987) 153
- [30] FEDTKE, M. , BIERÖGEL, K. - Plaste und Kautschuk 28 (1981) 253
- [31] LIN, Y. , PASCAULT, J. P. - J. Polym. Sci., Polym. Chem. 24 (1986) 2171
- [32] LIN, Y. , PASCAULT, J. P. - Crosslinked Epoxies, W. de Gruyter & Co,  
Berlin-New York, (1987) 147
- [33] GALY, J. , PASCAULT, J. P. - Makrom. Chem. 188 (1987) 7
- [34] FEDTKE, M. , DOMARTIUS, F. - Polym. Bull. 31 (1993) 429
- [35] GROSS, A. , BROCKMANN, H. - Adhäsion 32 (1988) 31
- [36] GILBERT, M., MACKNIGHT, W. - Macromolecules 24 (1991) 360
- [37] FEDTKE, M. , PFITZMANN, A. - Polym. Bull. 23 (1990) 381
- [38] ROSETT, K. A. - 38<sup>th</sup> Ann. Conf. Soc. Plast. Ind. (1983)

- [39] BLEDZKI, A. K. , GORACY, K. - Kunststoffberater 5 (1995) 33
- [40] KAMINSKY, W. - Makromol. Chem. Macromol. Symp. 48/49 (1991) 381
- [41] HANSON, D. G. - Soc. Plast. Ind. , 46 (1991) 18
- [42] KÄUFER, H. - Patentschrift, Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 96/16112
- [43] Mitteilung der AVK, Frankfurt
- [44] BOUDREAU, K. , MALLOY, R. - Polym. Mat. Eng. Sci. 67 (1992) 401
- [45] JONES, J. - Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (1994) 2865
- [46] HOY, K. L. - J. Paint Tech. 42 (1970) 76
- [47] HAUL, R. , DÜMBGEN, G. - Chem. Ing. Tech. Bd. 32 (1960) 349
- [48] JANUS, H. - Dissertation (1990)
- [49] ERNST, T. - Schwerpunktpraktikum Univ. Hannover (1997)
- [50] JOHNSON, L. J. F. - Rev. in Macromolecular Chemistry, Bd. 1 (1966) 393
- [51] VOLLMER, B. - Grundrisse der makromolekularen Chemie (1985)
- [52] SCHWEDT, G. - Taschenatlas der Analytik, G. Thieme Verlag Stuttgart,  
2. Aufl. (1988)
- [53] HESSE, MEIER, ZEEH - Spektroskop. Methoden in der organischen Chemie,  
2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart (1984)
- [54] SANDERS, J. , HUNTER, B.K. - Modern NMR-Spektroskopie  
2. Aufl., Oxford University Press (1993)
- [55] SCHILLING, F.C. - Macromolecules, 14 (1981) 532
- [56] SZYMUNSKY, ERICKSON - Infrared Band Handbook, Plenum Verlag (1970)
- [57] RIEDEL-DE HAEN AG - Kurzmitteilung 21.11.1995

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1994 bis Dezember 1997 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Hesse angefertigt.

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. D. Hesse danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit und den dabei gewährten Freiraum, die ständige Diskussionsbereitschaft sowie die Unterstützung beim Erlangen des Stipendiums.

Herrn Prof. Dr. G. Rotzoll danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung, die unaufgeforderten Ratschläge und die Anteilnahme, die dieses Thema besonders im ersten Jahr immer wieder hervorgerufen hat. Mein spezieller Dank gilt einigen Mitarbeitern, die für eine deutlich beschleunigte Beendigung der vorliegenden Arbeit gesorgt haben. Insbesondere möchte ich mich bei Olaf bedanken, der mir bei Laborarbeiten immer ein Vorbild war. Desweiteren danke ich Alexander, Angela, Bernd, Frank, Günter, Jan, Jens, Jörgen, Jörn, Jost, Karsten, Martina, Niels, Otti, Robert, Roland, Schellerchen, Sigune, Stefan, Sven, Thomas, Ulrich, dem Birnenförmigen und dem Melonenförmigen.

Dank auch an Andreas, Anja, Ariane, Armin, Bernd, Carsten, Claudia, Conny, Corinna, Dagmar, Frank, Gudrun, Heike, Heinz, Helga, Kai, Karin, Nichte-Karin, Kirstin, Mikela, Regina, Sabine, Schatzi, Sandra, Silke, Silvia, Steffen, Steffi, Su, Thido, Thomas, Ute, Uwe, Volker sowie Eve, Larn, Naud, Tvorg und die Brückentrolle.

Ganz besonderer Dank gebührt Senke. Im Gegenzug für endlose Arbeitskreisgeschichten und Promotions-Nölereien konnte sie sich immer mit erbaulichen Informationen über das Islandpferd im Speziellen und Besonderen revanchieren.

Letztendlich möchte ich auch meiner Ma und meiner Oma dafür danken, daß sie sich immer wieder beharrlich nach dem Fortgang meiner Arbeiten erkundigt haben. Ihre finanzielle Unterstützung machte das Studium in der durchgeführten Form erst möglich. Ob es dadurch verkürzt oder verlängert wurde, mag ich hier nicht beurteilen.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben

Hannover im April 1998

.....

Dipl.-Chem. Hajo Weinreich

**Lebenslauf****Persönliche Daten:**

Name: Hajo Weinreich  
 Anschrift: Verdener Platz 3, 30419 Hannover  
 Geburtsdatum: 28-02-1967  
 Geburtsort: Hannover  
 Familienstand: unverheiratet  
 Nationalität: deutsch

**Schulbildung:**

August 1973 - Mai 1977 Hoffmann-von-Fallersleben-Grundschule, Hannover  
 August 1977 - Mai 1986 Gymnasium Herschelschule in Hannover  
 Mai 1986 Abschluß: Allgemeine Hochschulreife, Note 1.6

**Zivildienst:**

Oktober 1986 - Mai 1988 Gemeinnützigen Gesellschaft zur Förderung Körperbehinderter mbH Hannover

**Studium:**

Oktober 1988 – Mai 1994 Studium der Chemie an der Universität Hannover  
 April 1991 Diplomvorprüfung, Beurteilung gut  
 Oktober 1993 Diplomprüfungen, Beurteilung sehr gut  
 Oktober 1993 – Mai 1994 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, Thema: „Bewertung der Brauchbarkeit von Waschmitteln zur Reinigung ölverschmutzter Stoffe mit Hilfe analytischer Methoden“  
 seit September 1994 Promotion am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. D. Hesse  
 Mai 1995 – April 1997 Stipendiat der Stiftung Industrieforschung