

## **FZKA 6585 - Zusammenfassung**

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

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

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

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

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

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

## Summary

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

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

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

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

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

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