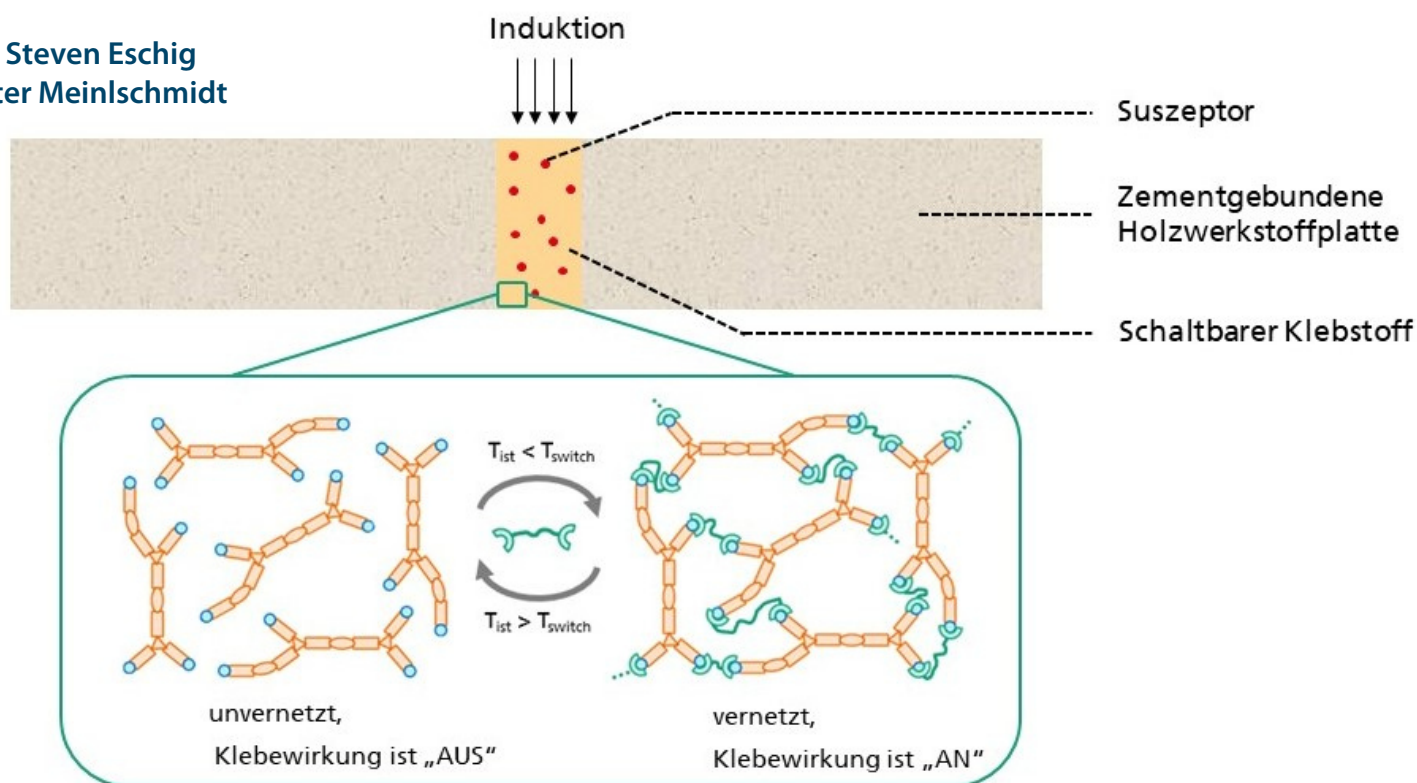


BBSR-
Online-Publikation
20/2023

Bonding-on-Demand-Klebstoffe zur Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten für den Holztafelbau

von

Dr. Steven Eschig
Peter Meinlschmidt



Bonding-on-Demand-Klebstoffe zur Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten für den Holztafelbau

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wohnen, Stadtentwicklung
und Bauwesen

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ZUKUNFT BAU
F O R S C H U N G S F Ö R D E R U N G

Dieses Projekt wurde gefördert vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Auftrag des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB) aus Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau.

Aktenzeichen: 10.08.18.7-20.21

Projektlaufzeit: 12.2020 bis 01.2023

IMPRESSUM

Herausgeber

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR)
im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR)
Deichmanns Aue 31–37
53179 Bonn

Fachbetreuer

Steffen Kisseler, Brüggemann Kisseler Ingenieure
im Auftrag des BBSR, Referat WB3 „Forschung und Innovation im Bauwesen“
s.kisseler@brueggemann.kisseler.de

Autoren

Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)
Dr. Steven Eschig
steven.eschig@wki.fraunhofer.de

Peter Meinschmidt
peter.meinschmidt@wki.fraunhofer.de

Redaktion

Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)

Stand

Januar 2023

Gestaltung

Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)

Bildnachweis

Titelbild: Steven Eschig

I. P Jones: S. 17

Alle weiteren Abbildungen stammen von dem Autorenteam.

Vervielfältigung

Alle Rechte vorbehalten

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Zitierweise

Eschig, Steven; Meinschmidt, Peter, 2023: Bonding-on-Demand-Klebstoffe zur Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten für den Holztafelbau. BBSR-Online-Publikation 20/2023, Bonn.

ISSN 1868-0097

Bonn 2023

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	7
1 Einleitung	9
1.1 Problemstellung	9
1.2 Zielsetzung	10
1.3 Übergeordnete Ziele und der Beitrag des Projekts	10
2 Grundlagen	12
2.1 Schaltbare Klebstoffe	12
2.2 Möglichkeiten zur Integration des Furan-Maleimid-Systems in polymere Materialien	14
2.3 Erwärmung via Induktion	15
3 Stand der Forschung	17
3.1 Methodischer Ansatz	18
3.1.1 Harzsynthesen	18
3.1.2 Induktionsversuche	19
3.1.3 Charakterisierung und Analytik	20
3.1.4 Brandschutzbetrachtungen	21
3.2 Arbeitsplan und Meilensteine	22
4 Ergebnisse	24
4.1 Klebstoffherstellung und -charakterisierung	24
4.1.1 Synthese der furfurylierten Polyurethanharze	24
4.1.2 Charakterisierung der hergestellten Harze	24
4.2 Vernetzungsversuche	28
4.3 Versuche zur induktiven Erwärmung	32
4.3.1 Versuche zur Erwärmbarkeit verschiedener Suszeptoren	32
4.3.2 Ermittlung der benötigten Suszeptormengen	36
4.4 Verklebungsversuche	41
4.4.1 Verklebungen ohne Suszeptoren	41
4.4.2 Verklebungen mit Suszeptoren	43
4.5 Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit	46
5 Fazit	48
6 Mitwirkende	49
7 Literaturverzeichnis	50
8 Abbildungsverzeichnis	52
9 Tabellenverzeichnis	54
10 Abkürzungsverzeichnis	55

Kurzfassung

Ziel des Projektes BonD ist die Entwicklung eines schaltbaren Klebstoffes zur stirnseitigen Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten. Die Schaltung basiert auf einem reversiblen chemischen Vernetzungsmechanismus des Klebstoffpolymers. Unterhalb von 80 °C liegt der Klebstoff als dreidimensionales Netzwerk vor und die Klebewirkung ist AN-geschaltet. Oberhalb von 120 °C werden die Vernetzungspunkte wieder gelöst und die Klebewirkung wird AUS-geschaltet. Bei der zugrundeliegenden chemischen Reaktion handelt es sich um die thermoreversible Diels-Alder-Reaktion zwischen Furan- und Maleimid-Einheiten.

Im ersten Schritt bestand die Aufgabe darin, die für die reversible Vernetzung benötigten chemischen Funktionen im Klebstoffharz zu integrieren. Es wurde untersucht, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung und die chemische Struktur des Harzes auf die makroskopischen Eigenschaften, wie Viskosität und Vernetzungsdichte des Harzes haben. Hierfür wurden verschiedene Polyurethanharze im Labor synthetisiert. Zur Herstellung der Klebstoffe wurden in einem ersten Schritt Trimethylolpropan (TMP) und verschiedene Polypropylenglykole (PPG) mit einem Überschuss verschiedener Diisocyanate zu isocyanateterminierten Polyurethanharzen umgesetzt. Über die Menge an trifunktionellen TMP ließ sich der Verzweigungsgrad der Harze einstellen. Über die Kettenlänge der Polypropylenglykole wurde die Maschenweite und damit die Vernetzungsdichte der Harze eingestellt. Hierbei zeigte sich, dass je länger die Kette der Polypropylenglykole desto niedrigviskoser die resultierenden Harze. Außerdem zeigte sich, dass für eine ausreichende Klebewirkung 20 mol% TMP erforderlich sind, um eine ausreichende Vernetzung zu erzielen.

In einem zweiten Schritt wurden die isocyanateterminierten Polyurethane mit Furfurylalkohol zu furfurylierten Polyurethanen umgesetzt. Die resultierenden furfurylierten Harze wurden mit einem kommerziellen Bismaleimid abgemischt und vernetzt. Das Harz vernetzt und härtet aus. Die Reversibilität der Vernetzung wurde mittels Dynamischer Scanning-Kalorimetrie (DSC) untersucht und für sieben Aufheiz-Abkühlzyklen bestätigt.

Die mit Bismaleimiden abgemischten fu-PU's wurden auf zementgebundene Holzwerkstoffplatten appliziert und die Platten gefügt. Nach Aushärtung wurden die Blockscherfestigkeiten nach DIN EN 14080 Anhang D geprüft. Es zeigte sich, dass die Blockscherfestigkeiten stark von der Zusammensetzung der Harze abhängen. Mit Rezepturen aus PPG1000, TMP und MDI konnten zunächst die besten Blockscherfestigkeiten von $5,5 \pm 0,9 \text{ N/mm}^2$ erreicht werden. Bei der Untersuchung der Prüfkörper nach der Prüfung wurde festgestellt, dass die Klebstofffugen an der Bruchstelle teilweise stark mit Zementstaub bedeckt waren. Zur Verbesserung der Verklebung wurden die zementgebundenen Holzwerkstoffplatten daher für weitere Versuche mit einem Primer vorbehandelt. Für die im Anschluss verklebten Prüfkörper wurden Blockscherfestigkeiten von $9,6 \pm 1,3 \text{ N/mm}^2$ erreicht. Die von der Norm DIN EN 14080 geforderten 6 N/mm^2 wurden erfüllt.

Um die zur Schaltung des Klebstoffes benötigte Temperatur später gezielt und zeiteffizient in den Klebstoff zu bringen, wurde die Anregung via elektromagnetischer Induktion untersucht. Hierfür mussten dem Klebstoffharz sogenannte ferromagnetische Suszeptoren beigemischt werden. Es wurden verschiedene Suszeptoren wie Eisenpulver, Edelpulver, gemahlene Stahlwolle und MagSilica untersucht. Als besonders geeignet erwiesen sich gemahlene Stahlwolle und MagSilica. Die Suszeptoren wurden den unvernetzten Harzen in verschiedenen Mengen von 2 m%, 5 m%, 10 m%, 15 m% und 20 m% beigemischt und induktiv angeregt. Mittels Thermografie wurde das Erwärmungsverhalten detektiert. Es zeigte sich, dass etwa 10 m% Suszeptoren im Klebstoffharz notwendig sind, um dieses gleichmäßig auf die benötigten Schalttemperaturen von 120 °C zu erwärmen.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Stärke des elektromagnetischen Feldes auf die Erwärmung untersucht. Hierfür wurden Stromstärke, Frequenz und Abstand variiert. Mittels Thermografiekamera wurde aufgezeichnet, wie schnell sich die Proben auf 120 °C erwärmen. Bei einer Stromstärke von 30 A und einer Frequenz 530 kHz konnte der Klebstoff mit 10 m% MagSilica innerhalb von 14 s auf 120 °C erwärmt werden. Nach Erwärmung wurde die zementgebundenen Werkstoffplatten unter Druck gefügt.

Bei den Versuchen zeigte sich weiterhin, dass die Erwärmung zum einen stark von der Position der Klebstofffuge in der Induktorspule abhängt und zum anderen zwar schnell aber inhomogen erfolgt. Dieses Problem konnte bis Projektende nicht gelöst werden. Vor allem für eine Erwärmung der Klebstofffuge zum Fügen von bis zu drei Meter langen Platten im industriellen Maßstab stellt dies noch eine Herausforderung dar.

Alles in allem konnte gezeigt werden, dass die hergestellten reversibel vernetzbaren Polyurethanharze als schaltbare Klebstoffe zur Fügung von zementgebundene Holzwerkstoffen geeignet sind und die Anforderungen hinsichtlich der Blockscherfestigkeiten erfüllen. Die Erwärmung via Induktion funktioniert im Labormaßstab ebenfalls, für eine industrielle Anwendungen gibt es allerdings noch einige Hürden zu überwinden. Diese sind die gleichmäßige Erwärmung der Klebstofffuge im Industriemaßstab, sowie die Fertigung entsprechend großer Induktorspulen und deren Integration in die bestehenden Produktionsprozesse.

Abstract

The aim of the BonD project is the development of a switchable adhesive for the front-side bonding of cement-bonded wood-based panels. The switchability is based on a reversible chemical crosslinking mechanism of the adhesive. Below 80 °C the adhesive is present as a 3-dimensional network and the adhesive effect is switched ON. Above 120 °C, the crosslinking points are released again and the adhesive effect is switched OFF. The underlying chemical reaction is the thermoreversible Diels-Alder reaction between furan and maleimide units.

At first, the task was to integrate the chemical functions required for reversible crosslinking into the adhesive resin. It was investigated, how the chemical composition and the chemical structure of the resin influences the macroscopic resin properties such as viscosity and crosslinking density. For this purpose, various polyurethane resins were synthesized in the laboratory. Therefore, trimethylolpropane (TMP) and different polypropylene glycols (PPG) were reacted with an excess of diisocyanates to result in isocyanate-terminated polyurethane resins. The degree of branching of the resins could be adjusted via the amount of trifunctional TMP. The mesh size and thus the crosslinking density of the resins was adjusted via the chain length of the polypropylene glycols. It was found, that the longer the chain of the PPG, the lower the viscosity of the resulting resins. In addition, it was found that 20 mol% TMP are required for an adequate adhesion.

In a second step, the isocyanate-terminated polyurethanes were reacted with furfuryl alcohol to form furfurylated polyurethanes (fu-PU). The resulting furfurylated polyurethane resins were blended with a commercial bismaleimide. The resin crosslinks and hardens. The reversibility of the crosslinking was examined using dynamic scanning calorimetry (DSC) and could be proved for at least seven heating-cooling cycles.

The fu-PU's mixed with bismaleimides were molded and applied hot to cement-bonded wood-based panels and the panels were joined. After curing, the block shear strengths were tested according to DIN EN 14080 Appendix D. It was found that the block shear strengths are strongly dependent on the composition of the resins. Initially, the best block shear strengths of 5.5 ± 0.9 N/mm² could be achieved with formulations made from PPG1000, TMP and MDI. When examining the test specimens after the test, it was found that the adhesive joints at the breaking point were partially covered with cement dust.

To improve the bonding, the cement-bonded wood-based panels were pre-treated with a primer for further tests. Block shear strengths of 9.6 ± 1.3 N/mm² were achieved for the test specimens. The 6 N/mm² required by the DIN EN 14080 were met.

Excitation via electromagnetic induction was considered in order to heat the adhesive to the required switching temperature in a targeted and time-efficient manner. For this purpose, so-called ferromagnetic susceptors had to be added to the adhesive resin. Various susceptors such as iron powder, stainless steel powder, milled steel wool and MagSilica were investigated. Milled steel wool and MagSilica proved to be particularly suitable. The susceptors were added to the non-crosslinked resins in various amounts of 2% by mass, 5% by mass, 10% by mass, 15% by mass and 20% by mass and excited inductively. The heating behavior was detected by means of thermography. It turned out that about 10% by mass susceptors are necessary to evenly heat the resins up to the required switching temperatures of 120 °C.

In further tests, the influence of the strength of the electromagnetic field on the heating was examined. For this purpose, the current strength, frequency and distance were varied. A thermographic camera was used to record how quickly the samples heat up to 120 °C. With a current of 30 A and a frequency of 530 kHz, the adhesive with 10 m% MagSilica could be heated to 120 °C within 14 s.. After heating, the cement-bonded material panels were joined under pressure.

The tests also showed that the heating depends strongly on the position of the adhesive joint in the inductor coil and that it occurs quickly but inhomogeneously. This problem could not be solved by the end of the project. This is still a challenge, especially when it comes to heating the adhesive to join boards up to three meters long on an industrial scale.

All in all, it could be shown that the reversible crosslinkable polyurethane resin are suitable as switchable adhesives for joining cement-bonded wood-based materials and meet the requirements in terms of block shear strength. Heating via induction also works on a laboratory scale, but there are still a few challenges to overcome for industrial applications. These are the uniform heating of the adhesive joint on a meter scale, as well as the production of correspondingly large inductor coils and their integration into the existing processes.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Verklebungen sind aufgrund großflächiger Kraftübertragungen und einem zerstörungsfreien Fügen von großem Interesse für die Bauindustrie. Bisher gibt es allerdings noch einige Nachteile, die das Kleben im Baubereich erschweren bzw. die Einsatzgebiete limitieren. Einer der Hauptgründe ist unter anderem die begrenzte Verarbeitungszeit verfügbarer Klebstoffe.

Klebstoffe umfassen eine Vielzahl verschiedener Materialien. Die Gemeinsamkeit aller Klebstoffe besteht darin verschiedene Substrate miteinander zu verbinden. Generell wird in chemisch härtende und physikalische abbindende Klebstoffe unterschieden:

In physikalisch abbindenden Klebstoffen erfolgt die Verfestigung über einen physikalischen Vorgang z. B. Verdampfen eines Lösungsmittels in Lösungsmittelklebstoffen, Abdampfen eines Dispersionsmediums in Dispersionsklebstoffen oder Abkühlen eines Schmelzklebstoffes. Die Polymerketten vernetzen nicht untereinander. Sie liegen im gelieferten Klebstoff bereits endgültig vor. Die Polymere zählen zur Gruppe der Thermoplaste, sind wiederholt schmelzbar und sind zumeist nicht lösungsmittelbeständig.

In chemisch härtenden Klebstoffen erfolgt während der Härtung eine chemische Reaktion. Diese können grob in drei Gruppen unterteilt werden.

- radikalische Polymerisationen, z. B. in Acrylat-Klebstoffen
- Additionsreaktionen, z. B. in Epoxidharz-Klebstoffen, Polyurethanen
- Polykondensationen, z. B. in Phenolharzen, Aminoharzen (MF, UF, MUF)

In der Regel härten diese Klebstoffe zu einem irreversiblen dreidimensionalen Netzwerk aus. Im ausgehärteten Zustand handelt es sich daher je nach Vernetzungsgrad um Duroplaste oder Elastomere. Die ausgehärteten Klebstoffe zeigen gute Chemikalien- und Temperaturbeständigkeiten. Die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes führt dazu, dass die Klebstoffe mechanisch oft deutlich höher beanspruchbar sind als physikalisch abbindende Klebstoffe. Da es sich bei dem Aushärtungsprozess um einen irreversiblen Zustand handelt, können einmal gefügte Teile gar nicht oder nur unter enormen Aufwand wieder voneinander getrennt. Zusätzlich sind die Verarbeitungszeiten solcher Klebstoffsysteme oft begrenzt, da bei Applikation der Klebstoffe direkt die chemische Härtungsreaktion einsetzt. Dies führt dazu, dass Applikation und Fügung in einem definierten Zeitintervall stattfinden müssen. Dies stellt, wie eingangs erwähnt, eine der wesentlichen Herausforderungen in der Bau- und Bauzuliefererindustrie dar.

Mit einem schaltbaren Klebstoff, dessen Klebewirkung sich gezielt AN und AUS schalten lässt, könnte diese Hürde überwunden werden. Dies bedeutet, dass sich die bei der Aushärtung ausbildenden Vernetzungen gezielt wieder aufheben lassen und der Klebstoff dadurch erneut verarbeitet werden kann. Generell gibt es verschiedene Arten reversibler Reaktionen. Diese sind an spezielle chemische Strukturen gebunden, die im Klebstoffharz integriert werden müssen.

In diesem Projekt haben wir uns mit der Herstellung solcher reversibel vernetzbarer Harzsysteme befasst. Die Schaltung sollte über einen Temperaturtrigger erfolgen. Die Arbeiten umfassen die Harzherstellung, Methoden zur Einbringung der zur Schaltung benötigten Temperatur in die ausgehärteten Klebstoffugen, sowie die mechanische Prüfung der Klebstoffe hinsichtlich ihrer Eignung zum Fügen von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten.

1.2 Zielsetzung

Das Hauptziel des Projektes besteht in der Entwicklung und Erprobung eines schaltbaren Polyurethan-Klebstoffes zur stirnseitigen Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten. Die Schaltung des Klebstoffes beruht auf einer temperaturabhängigen reversiblen Vernetzung. Um die zur Schaltung benötigte Temperatur gezielt in die Klebstoffuge einzutragen, wurde die Anregung durch elektromagnetische Induktion in Betracht gezogen.

Ein Teilziel bestand zunächst darin geeignete Harzrezepturen zu entwickeln. Die Auswahl der Isocyanat- und der Polyolkomponenten zur Harzherstellung hat einen signifikanten Einfluss auf die Verarbeitungsviskositäten sowie die Klebeeigenschaften der resultierenden Klebstoffe. Diese Eigenschaften hängen stark mit der chemischen Struktur der eingesetzten Monomer-Komponenten zusammen. Die Ermittlung dieser Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ist entscheidend für die Optimierung der Rezepturen hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Klebewirkung. Des Weiteren lässt sich die Harzstruktur der Harze hinsichtlich Verzweigungsgrad über die Auswahl der Monomerkomponenten gezielt einstellen. Der Verzweigungsgrad wiederum ist entscheidend für die Vernetzung und damit der Klebewirkung der Harze.

Um die Klebstoffe auf die zur Schaltung benötigten Temperaturen zu erwärmen, wurde die Erwärmung durch Induktion als mögliche Technik ausgewählt. Da die Klebstoffharze selbst nicht induktiv anregbar sind, sollten dem Klebstoff ferromagnetische Partikel -sogenannte Suszeptoren- beigemischt werden. Ein weiteres Teilziel bestand daher darin geeignete Suszeptoren zu identifizieren. Zusätzlich musste ermittelt werden, in welchen Anteilen diese Suszeptoren für eine ausreichende Erwärmung im Harz eingearbeitet werden müssen und wie schnell und homogen sie eine Erwärmung herbeiführen können.

Die hergestellten Harzrezepturen sollten schließlich zum stirnseitigen / schmalseitigen Fügen von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten eingesetzt werden. Ziel hierbei war es die nach DIN EN 14080 Anhang D geforderten Anforderungen der Blockscherfestigkeiten von mindestens 6 N/mm² zu erfüllen.

1.3 Übergeordnete Ziele und der Beitrag des Projekts

Im Folgenden sind einige übergeordnete Ziele des Projektes aufgezählt und der Beitrag den das vorliegende Projekt dazu leistet kurz erläutert.

■ Flexibles Bauen

Das schaltbare Verkleben ermöglicht eine zeiteffiziente Errichtung neuen Wohnraums. Vor allem in Ballungsgebieten kann schnell auf die Nachfrage an zusätzlichen Wohnraum reagiert werden. Ein Klebstoff deren Klebwirkung sich wiederholt „AN“ und „AUS“ schalten lässt, ermöglicht zudem ein schadfreies Lösen von Verbindungen. Somit können entsprechend errichtete Bauten bei Nichtbedarf wieder zurückgebaut werden.

Wiederlösbare Verbindungen verbessern die Flexibilität bei der Raumgestaltung. Je nach Bedarf können zeit- und kosteneffizient durch Hinzufügen oder Entfernen von Wänden Wohnräume den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden. Entsprechende Möglichkeiten müssen bei der Gebäudeplanung berücksichtigt werden.

■ Erhöhung der Ressourceneffizienz und Abfallvermeidung

Durch den Einsatz schaltbarer Klebstoffe ergeben sich Möglichkeiten Bauelemente schadfrei voneinander zu lösen und diese erneut zu verwenden. Dies ist ein essenzieller Schritt auf dem Weg zu einer funktionierenden Kreislaufwirtschaft. Wandelemente können beispielsweise ausgebaut, bei Bedarf aufgearbeitet und an anderer Stelle neu verbaut werden. Da diese Wandelemente nicht neu produziert werden müssen, lassen sich Herstellungskosten, Rohstoffe und Energie einsparen.

Das stirnseitige Fügen unter Verwendung geeigneter Klebstoffe ermöglicht zudem die Herstellung von Endlosplatten. Dies reduziert durch Verschnitt anfallende Abfälle und trägt so zur Ressourcenschonung bei. Prinzipiell werden zementgebundene Holzwerkstoffplatten in definierten Standardgrößen hergestellt und im Nachgang auf die benötigte Größe zugeschnitten. Der Verschnitt fällt als Abfall an. Eine Möglichkeit zur stirnseitigen Fügung ermöglicht die Herstellung von Endlosplatten. Hierbei wird der anfallende Verschnitt stirnseitig mit einer weiteren Standardplatte gefügt. Diese wird dann wieder auf die entsprechende Größe zurechtgeschnitten usw. Bisher verfügbare Klebstoffsysteme sind aufgrund begrenzter Verarbeitungszeiten ungeeignet. Schaltbare Klebstoffe stellen hier einen interessanten Lösungsansatz dar, da die Arbeitsschritte zur Applikation und zum Fügen entkoppelt voneinander durchgeführt werden können.

■ Vermeidung von Treibhausgasen

Die Erwärmung und Schaltung des Klebstoffes über eine induktive Anregung ist energieeffizient. Der Wärmeeintrag kann nach Einarbeitung geeigneter Suszeptoren gezielt in die Klebstofffuge eingetragen werden und es muss nicht der gesamte Werkstoff erwärmt werden. Die Anregung ist zudem sehr zeiteffizient und im Sekundenbereich möglich.

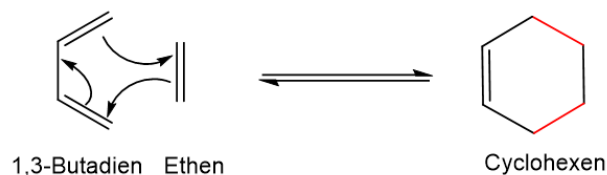
2 Grundlagen

2.1 Schaltbare Klebstoffe

Die Entwicklung schaltbarer Klebstoffe ist Gegenstand aktueller Forschungen. (Banea et al. 2014). Grundlage der schaltbaren Klebewirkung stellen reversible chemische Bindungen dar, die es ermöglichen bei einem Klebstoffharz zwischen vernetztem Zustand -*die Klebewirkung ist angeschaltet*- und unvernetztem Zustand -*die Klebewirkung ist ausgeschaltet*- zu wechseln.

Die Induzierung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Am bedeutendsten sind die lichtinduzierte (Heinzmann et al. (2014)) und die temperaturinduzierte Schaltung (Husemann et al. 2008; Murray et al. 2016; Das et al. 2018). Die lichtinduzierte Schaltung ist dabei nur bei transparenten Materialien anwendbar. Für nicht transparente Materialien wie z. B. zementgebundene Holzwerkstoffplatten ist die temperaturinduzierte Schaltung zweckmäßiger.

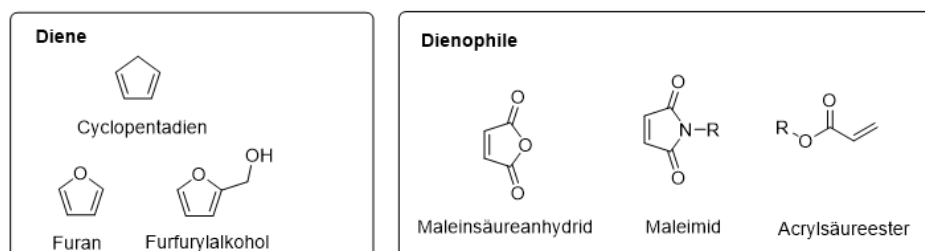
Bei den thermisch responsiven Systemen ist die reversible Bindungsknüpfung über Diels-Alder-Reaktionen am besten untersucht. (Turkenburg et al. 2017; Oehlenschlaeger et al. 2013; Inglis et al. 2010). Bei einer Diels-Alder-Reaktion handelt es sich um eine konzertiert ablaufende [4+2]-Cycloaddition, bei der es zur Bildung von sechsgliedrigen Ringen kommt. Hierbei reagieren ein sogenanntes konjugiertes Dien und ein substituiertes Alken – ein sogenanntes Dienophil- miteinander. Durch Umlagerung von Doppelbindungselektronen, den π -Elektronen, kommt es zur Ausbildung von zwei neuen kovalenten Einfachbindungen unter Aufbrauchen von zwei Doppelbindungen. Schematisch ist der Mechanismus in Abbildung 1 am Beispiel von 1,3-Butadien und Ethen dargestellt.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 1: Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien mit Ethen

Die Pfeile zeigen dabei an wie die Doppelbindungen gewissermaßen Umklappen. Im resultierenden Cyclohexen sind die neu entstandenen Einfachbindungen in Rot hervorgehoben. Der mechanistische Ablauf lässt sich auf viele andere Dien-Dienophil-Paare übertragen. Eine kleine Auswahl zu geeigneten Dienen und Dienophilen gibt Abbildung 2.



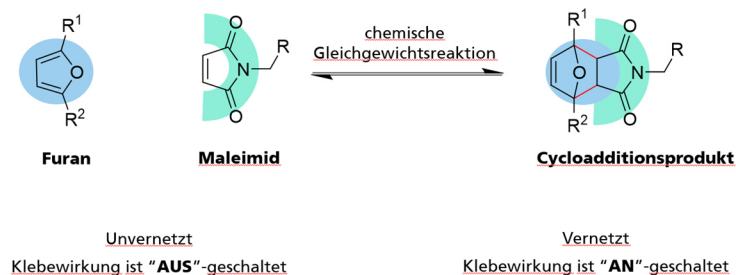
Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 2: Ausgewählte Diene und Dienophile

Anzumerken ist, dass an die Grundsysteme des Diens und des Dienophils, beliebige weitere chemische Gruppierungen und/oder Strukturen angebunden sein können. Somit ergeben sich eine Vielzahl von Kombinationen und Synthesemöglichkeiten. Dies macht die Diels-Alder-Reaktion für die Chemie so bedeutsam.

Ein weiteres Merkmal der Diels-Alder-Reaktion, ist, dass sich die gebildeten Cycloaddukte durch Temperaturzufuhr unter bestimmten Bedingungen wieder in das zugrundeliegende Dien und Dienophile aufspalten lassen. In diesem Fall wird von einer retro-Diels-Alder-Reaktion gesprochen. Dieser Aspekt kann genutzt werden, um z. B. smarte Materialien wie z. B. schaltbare Klebstoffe zu entwickeln.

Hierzu gibt es in der Fachliteratur verschiedene Dien-Dienophil-Systeme, die untersucht werden. Ein auf Cyclopentadien (Cp) und Cyanodithioester (CDTE) basiertes System wurde am KIT, Karlsruhe zusammen mit Evonik Industries entwickelt (Oehlenschlaeger et al. 2013; Oehlenschlaeger et al. 2014). Der Vorteil dieses Systems liegt vor allem in schnellen Reaktionsraten, sowohl für die Vernetzungs- als auch für die Entnetzungsreaktion. Nachteilig sind die Lichtsensitivität und die Anfälligkeit gegenüber Oxidation. Dies erfordert einen Schutz der an der Vernetzungsreaktion beteiligten chemischen Gruppierungen (Maciejewski und Steer 1993). Das Cp-CDTE-System wurde außerdem mit dem Fokus auf Selbstheilungseigenschaften und nicht im Hinblick auf schaltbare Verklebungen entwickelt. Ein vielversprechenderes System zur Herstellung reversibel vernetzbarer Klebstoffharze ist das Furan-Maleimid-System. Dies liegt vor allem daran, dass die benötigten Furan- und Maleimidbausteine bereits großtechnisch verfügbar sein und daher eine ökonomische Wettbewerbsfähigkeit der resultierenden Produkte ermöglichen. Die Diels-Alder-Reaktion für das Furan-Maleimid-System ist beispielhaft in Abbildung 3 dargestellt.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 3: Schematische Darstellung der reversiblen Diels-Alder-Reaktion von Furanen und Maleimiden

Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich zum Schalten der Verklebung ausnutzen:

- Unterhalb von 80 °C liegt das Gleichgewicht auf der Seite der verbundenen Produkte (Abbildung 3, rechts). Die Polymere liegen vernetzt vor und die Verklebung ist AN-geschaltet.
- Oberhalb von 120 °C ist das Gleichgewicht auf der Seite der nicht verbundenen Produkte (Abbildung 3, links). Die Polymere sind unvernetzt und die Verklebung ist AUS-geschaltet.

Durch Änderung der Gleichgewichtstemperatur lässt sich die Reaktion gezielt auf die eine oder die andere Seite verschieben. Die Integration von Furan-Maleimid-Strukturelementen in z. B. Harze oder andere polymere Materialien ermöglicht den Zugang zu einer Materialklasse mit völlig neuen Eigenschaften. Hierzu gehören unter anderem selbstheilende Materialien, die sich aufgrund des Wiederholten Lösens und Neuknüpfens chemischer Bindungen auf molekularer Ebene regenerieren können. Zum anderen kann dieser Mechanismus dazu genutzt werden reversibel vernetzbare Harze herzustellen, die in Form von schaltbaren Klebstoffen Anwendung finden. Dieser Ansatz stellt den Schwerpunkt dieses Vorhabens dar. Im Folgenden werden kurz einige Ansätze erläutert wie die Herstellung reversibel vernetzbarer Materialien realisiert werden kann.

2.2 Möglichkeiten zur Integration des Furan-Maleimid-Systems in polymere Materialien

Abbildung 4 gibt eine Übersicht zu möglichen Syntheseansätzen wie sich im speziellen die Furangruppen in einem Polymerrückgrat integrieren lassen. Die Ansätze **A** und **B** gehen davon aus, dass zunächst ein Polymerrückgrat aufgebaut wird und die Furan-Gruppen nachdem der Polymerisationsprozess abgeschlossen ist am Rückgrat chemisch angebunden werden.

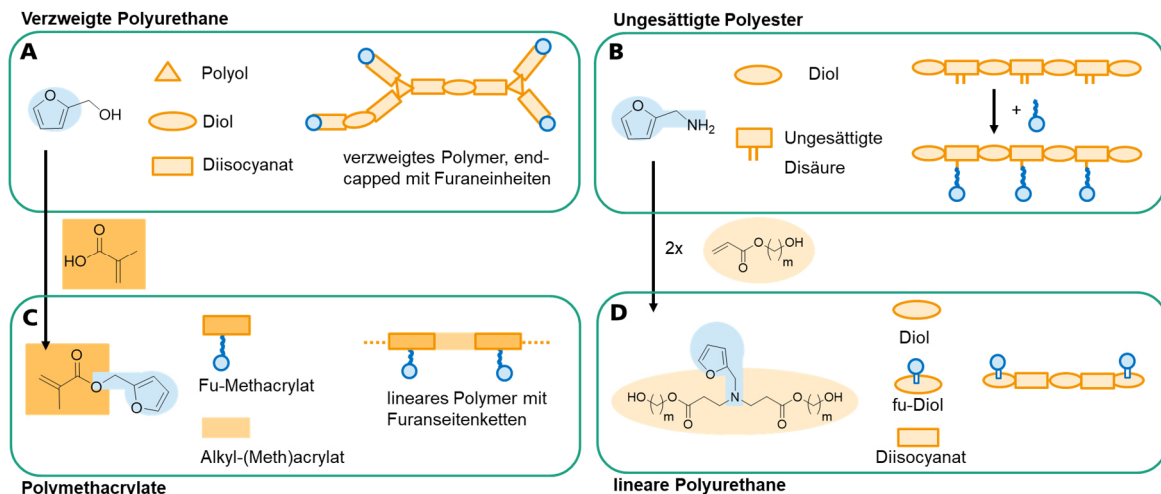
Nach Ansatz **A** wird unter Verwendung verschiedener Polyol- und Diolkomponenten und einem Diisocyanat zunächst ein verzweigtes Polyurethanrückgrat aufgebaut. Anschließend werden an die Kettenenden durch Zugabe von Furfurylalkohol, die Furangruppen im Polymer eingebaut.

Nach Ansatz **B** wird unter Verwendung von Diolen und ungesättigten Dicarbonsäuren z. B: Maleinsäure zunächst ein lineares, ungesättigtes Polyestergerüst aufgebaut. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Zugabe von Furfurylamin, welches in einer sogenannten Michaeladdition an die Doppelbindungen im Polyester addiert.

In den Ansätzen **C** und **D** werden gängige Furan-Monomere zunächst etwas modifiziert und im Anschluss als Monomerkomponente direkt im Polymerisationsprozess eingesetzt.

In Ansatz **C** wird Furfurylalkohol zunächst mit Methacrylsäure verestert. Das resultierende Furfurylmethacrylat kann anschließend mit weiteren Alkyl(meth)acrylaten radikalisch polymerisiert werden.

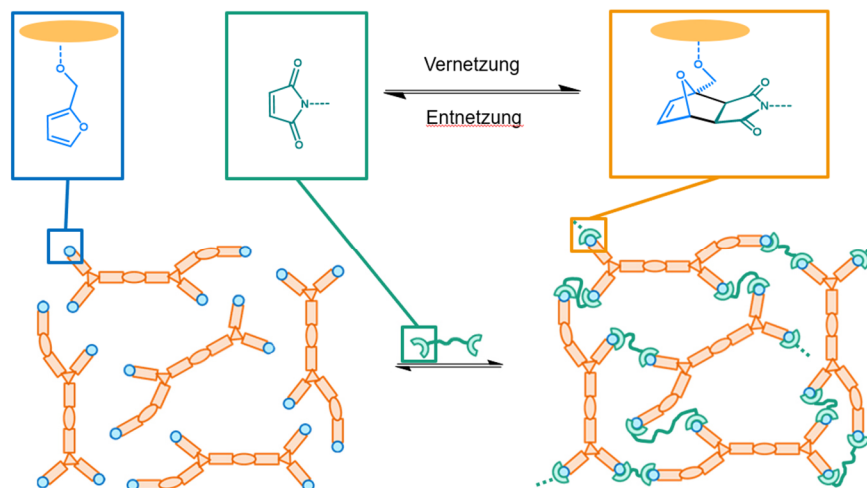
In Ansatz **D** Wird durch Reaktion des Furfurylamins mit zwei Äquivalenten Hydroxyalkylacrylat zunächst ein furfuryliertes Diol hergestellt. Dieses kann dann mit weiteren Diolen und Diisocyanaten zu einem linearen Polyurethan umgesetzt werden. Anders als nach Methode **A** lassen sich so die Furan-Einheiten entlang des gesamten Polymerrückgrates und nicht nur an den Kettenenden des Polymers einbinden.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 4: Möglichkeiten zur Herstellung reversibel vernetzbarer Polymere

Die nach den Synthesestrategien **A** bis **D** hergestellten Polymere können schließlich mit einem kommerziell erhältlichen Bismaleimid abgemischt werden und vernetzt werden. Beispielhaft ist dies für die furfurylierten, verzweigten Polyurethane nach Ansatz **A** in Abbildung 5 dargestellt.



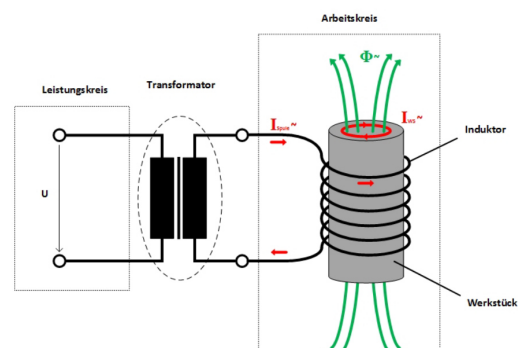
Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 5: Schematische Darstellung der reversiblen Vernetzung

Die Integration des Furan-Maleimid-Systems zur reversiblen Vernetzung wurde für verschiedenste Polymerklassen bereits beschrieben. Hierzu gehören Polyurethane (Turkenburg et al. 2017), Polyester (Yoshie et al. 2019; Zeng et al. 2013; Jiang et al. 2014), Epoxid-Systeme (Xu et al. 2019; Turkenburg und Fischer 2015) sowie Poly(meth)acrylate (Kavitha und Singha 2007; Kavitha und Singha 2010; Kötteritzsch et al. 2013; Kötteritzsch et al. 2015).

2.3 Erwärmung via Induktion

Induktionserwärmung ist eine schnelle, effiziente, wiederholbare und kontaktlose Methode zur Erwärmung von Metallen oder anderen elektrisch leitenden Materialien. Zu einem Induktions-erwärmungssystem gehört ein Umrichter, der die Netzspannung in einen hochfrequenten Wechselstrom umwandelt und diesen an einen Außenschwingkreis und die Arbeitsspule weitergibt, die dann ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Das Werkstück wird in die Spule eingebracht, sodass das Feld in ihm einen Strom induziert, der wiederum Wärme im Werkstück erzeugt. Die Spule, die mit Wasser gekühlt wird, sollte in der Nähe des Werkstückes oder um es herum platziert werden. Sie berührt nicht das Werkstück und die Wärme wird nur durch den im Werkzeug fließenden induzierten Strom erzeugt. Das Material des Werkstücks kann ein Metall wie Stahl, Kupfer, Aluminium oder Messing sein oder es kann sich um einen Halbleiter wie Carbon, Graphite oder Siliciumcarbid handeln.



Quelle: Jones, Bachelorarbeit 2016, Hochschule Esslingen

Abbildung 6: Prinzip der induktiven Anregung. Mithilfe einer stromdurchflossenen Spule wird ein elektromagnetisches Wechselfeld im Werkstück erzeugt, das sich hierdurch kontaktlos erwärmen lässt.

Es gibt zwei Erwärmungsmethoden bei Nutzung der Induktion:

- Wirbelstromerwärmung aufgrund der durch den elektrischen Widerstand des Werkstückmaterials auftretenden Widerstandsverluste (Skinneffekt).
- Hysterese-Erwärmung, bei der innerhalb des Werkstücks Wärme erzeugt wird, indem das von der Spule erzeugte magnetische Wechselfeld die magnetische Polarität des Werkstücks ändert. Hysterese-Erwärmung tritt im Werkstück nur bis zur Curie-Temperatur auf, bei der die magnetische Permeabilität des Materials auf 1 gesunken ist. Die dann verbleibende Induktionserwärmung beruht auf der Wirbelstromerwärmung.

Zur Erwärmung nichtleitender Materialien wie Kunststoffe, Glas oder auch Klebstoffe kann mittels Induktion ein elektrisch leitender Suszeptor erwärmt werden. Dies können Metallpartikel oder Graphite sein, die in das Material eingearbeitet werden und dann die Wärme an das umgebende nichtleitende Material weitergeben (Nacke und Baake 2014).

3 Stand der Forschung

Die Entwicklung von „Debonding on Demand“-Klebstoffen wurde in einem BMBF geförderten Verbundprojekt (FKZ: PB2090) unter koordinativer Leitung des Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) im Forschungsbereich Polymermaterialien und Composite (PYCO) durchgeführt. In diesem Projekt wurde das Ausschalten der Klebewirkung über eine Integration von Sollbruchstellen inkl. dispergierter, thermisch aktivierbarer Abbaureagenzien im Klebstoffpolymer und der Einarbeitung von Expansionsmitteln bzw. einer Kombination beider Varianten untersucht. Der Fokus im Projekt lag hierbei ausschließlich auf der Abtrennung (Debonding) zweier verklebter Materialien und unterscheidet sich daher zu den von uns angestrebten Lösungsansatz, welcher die wiederholte Schaltung der Klebewirkung durch reversible Vernetzung des Klebstoffharzes als Schwerpunkt hat.

Ein vom BBSR beauftragtes Forschungsprojekt (10.08.18.7-09.32) zum Thema "Klebetechnik im Hochbau" wurde an der TU Kaiserslautern durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass durch das Verkleben von Fassadenelementen u. a. filigranere und leichtere Ausbildungen ermöglicht werden. Trotz der Vorteile, die das Verkleben im Baubereich liefert, wird diese Technik bisher nur wenig angewendet.

Die gezielte Erwärmung von Klebstoffen konnte bisher auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Neben der induktiven Erwärmung besteht die Möglichkeit der Erwärmung durch Anlegen einer elektrischen Spannung. Bei der Firma Jowat konnte ein leitfähiges Klebstoffsystem entwickelt werden, welches zur Verklebung von Fußbodenfliesen eingesetzt werden kann. Die Fliesen werden verklebt und können im Nachgang durch Anlegen einer elektrischen Spannung an der Klebefuge erwärmt werden. Die elektrische Leitfähigkeit und die daraus resultierende Erwärmung bei Stromdurchfluss werden durch die Beimischung von Rußpartikeln zum Klebstoff erreicht.

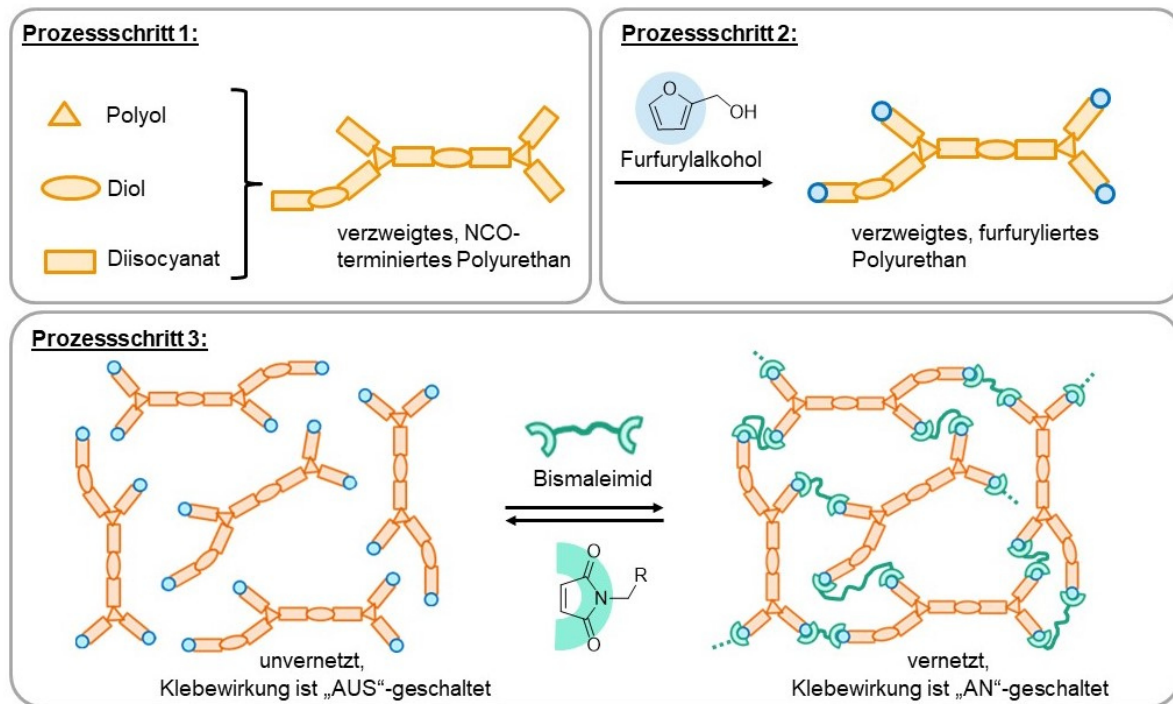
Ein System zur Erwärmung von Haftklebmassen auf Acrylatbasis unter Verwendung von Leitruß wurde ebenfalls von der Tesa AG patentiert. (Husemann et al. 2008). In einem von der AiF geförderten Projekt mit der Beteiligung von Jowat, SchwörerHaus KG und WKI wurde die Möglichkeit des Aufbringens von thermoplastischen Polyamid-Klebstoffen auf leitfähigen Metallbändern zur Herstellung von Klebebändern für den Holzbau untersucht. (IGF-Vorhaben Nr. 17311 N/1). Hierbei konnte gezeigt werden, dass durch das Anlegen einer externen Stromquelle die gelochten Metallstreifen in den Klebebändern erwärmt werden, der Klebstoff aufschmilzt und sich die Bauteile anschließend fügen lassen. Dem Schlussbericht kann entnommen werden, dass im Laborversuch positive Ergebnisse hinsichtlich der Verklebung erzielt werden konnten. Bei der praktischen Umsetzung in der Einsatzumgebung waren die Verklebungen jedoch mangelhaft. Bei der Verklebung störten die eingearbeiteten Metallbänder, so dass keine ausreichenden Haftungen erreicht werden konnten.

In den BMBF-geförderten Verbundprojekten NanoBond (BMBF-PFT-02PH2130) und Peter (BMBF-PFT-02PI-2100) wurden zu Reaktionsklebstoffen nanoskalige Partikel zugefügt und diese dann via Mikrowellen und Induktion ausgehärtet. In beiden Projekten ging es um Verklebungen im Automobilbereich sowie der Konzipierung und Realisierung geeigneter Anlagentechnik. Beide Projekte zeigen, dass eine gezielte Erwärmung der Klebefuge durch Einarbeitung entsprechender Partikel und anschließender Eintrag elektromagnetischer Energie möglich ist.

3.1 Methodischer Ansatz

3.1.1 Harzsynthesen

Die Herstellung der Harze erfolgte in drei Prozessschritten. Die einzelnen Prozessschritte zeigt Abbildung 7.



Quelle: Dr. Steven Eschig, WKI

Abbildung 7: Schematische Darstellung der Herstellung der reversibel vernetzbaren Polyurethanharze

Im ersten Prozessschritt wurden Polypropylenglykol (PPG) und Trimethylpropan (TMP) mit Diisocyanaten zu isocyanat-terminierten Polyurethanen umgesetzt. Als Diisocyanate wurden Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) und Hexamethyldiisocyanat eingesetzt. Trimethylpropan als trifunktioneller Alkohol dient dabei dazu das Polymerrückgrat zu verzweigen. Polypropylenglykol als lineare difunktionelle Diol-Komponente sowie die difunktionellen Diisocyanate dienen dem Aufbau von linearen Polymerketten. Alle Edukte wurden zunächst in einem Glasreaktor eingewogen und langsam unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Die entstehende Schmelze wurde für 4 h gerührt. Es entstehen verzweigte isocyanat-terminierte Polyurethanoligomere.

Im zweiten Prozessschritt wurde der Furfurylalkohol langsam unter Rühren zugetropft und die Reaktion für weitere 2 h bei 120 °C fortgesetzt. Der Furfurylalkohol reagiert mit den endständigen Isocyanat-Gruppen und bindet dadurch kovalent an die Harzpolymere. Es werden furfurylierte Polyurethane erhalten.

Im dritten Prozessschritt werden die Harze mit einem kommerziell erhältlichen Bismaleimid abgemischt. Hierfür wurden die Harze auf 170 °C erwärmt und das Maleimid unter Rühren zugegeben. Es wurde für weitere 5 Minuten gerührt bis eine homogene Schmelze erhalten wurde. Die Schmelze wurde anschließend abgekühlt. Dadurch kommt es zur Vernetzung und Aushärtung der Harze.

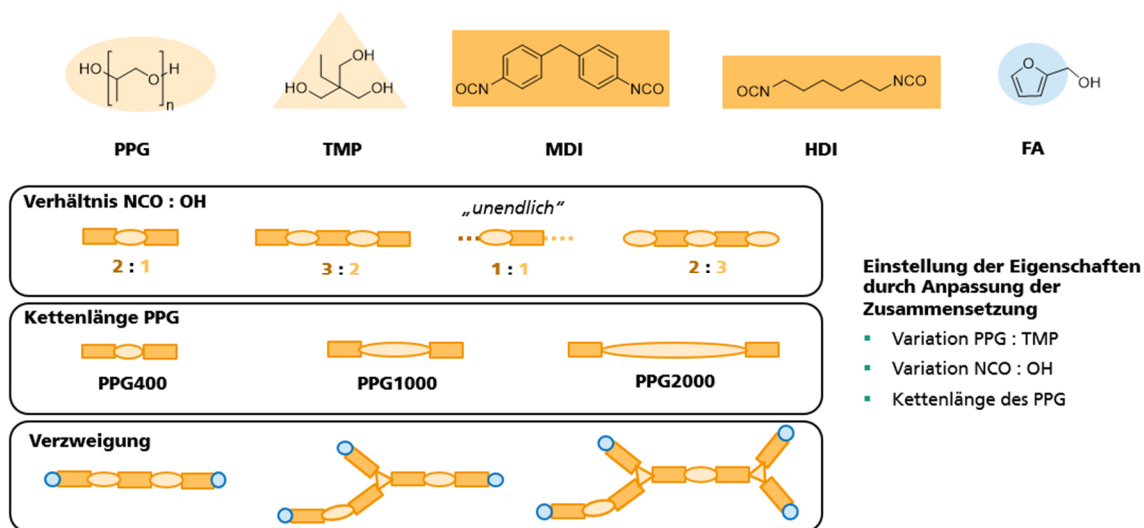
Die Eigenschaften der Harze sind stark von der Harzzusammensetzung hinsichtlich der eingesetzten Monomere abhängig. Die chemischen Strukturen dieser Monomere haben großen Einfluss auf die molekulare Struktur. Entscheidende Faktoren sind:

das Verhältnis von Isocyanat- zu Alkoholkomponenten: Über das Verhältnis der reaktiven Isocyanat- und Hydroxyfunktionen kann das Molekulargewicht bzw. die Kettenlänge des Polyurethanrückgrats angepasst werden. Sind im Reaktionsgemisch mehr Isocyanat-Gruppen erhalten, führt dies zu Isocyanatterminierten Polymeren. Sind Hydroxy- und Isocyanat-Gruppen enthalten, führt dies zu einer einzigen nahezu unendlich großen Polymerkette. Bei einem Überschuss an Hydroxyfunktionen werden Hydroxy-terminierte Polyurethane erhalten.

die Kettenlänge des eingesetzten Polypropylenglykols: Über die Kettenlänge der Polypropylenglykole, kann die Maschenweite des späteren Polymernetzwerkes eingestellt. Je größer die Molmasse des Polypropylenglykols, desto größer die Maschenweite. Eine kurze Kettenlänge führt zu einem engmaschigen, sehr harten, aber spröden Netzwerk. Eine große Kettenlänge führt zu einem weitmaschigen, flexiblen aber sehr weichem Netzwerk.

das Verhältnis von Polypropylenglykol zu Trimethylolpropan: Je größer der der Stoffmengenanteil an TMP in der Harzzusammensetzung, desto größer der Verzweigungsgrad. Bei einem TMP-Gehalt von Null, werden ausschließlich lineare Polyurethane erhalten. Diese bilden bei Zugabe eines Bismaleimids kein dreidimensionales Netzwerk aus. Bei einem zu großen TMP-Gehalt, während der Polyurethansynthese kann es bereits hier zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes und dadurch zur Gelierung kommen. Die Harze sind dann nicht mehr verarbeitbar

Graphisch sind die drei vorgestellten Aspekte und deren Einfluss auf die molekulare Struktur in Abbildung 8 dargestellt. Alle drei Punkte müssen unter Berücksichtigung der gewünschten Harzeigenschaften aufeinander abgestimmt werden.

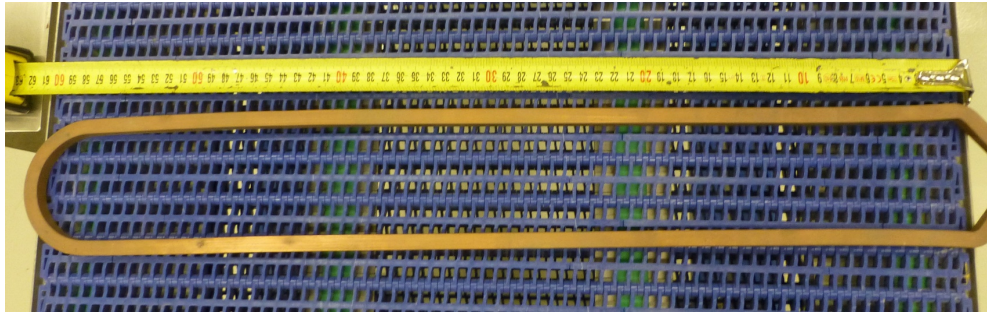


Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 8: Einfluss der Harzzusammensetzung auf die Harzstruktur

3.1.2 Induktionsversuche

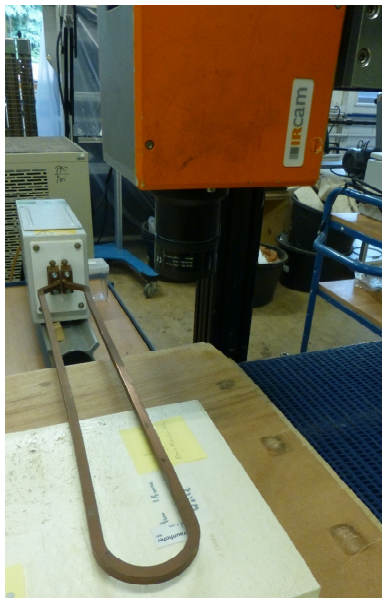
Bei der im Projekt eingesetzten Induktionseinheit handelt es sich um einen Induktor vom Typ Axio 10/450 12:1 der Firma TRUMPF – Hüttinger, dessen Eingangsspannung von 600 V bei einem Strom von 36 A eine Ausgangsleistung von bis zu 10 kW liefert. Je nach gewählter Induktionsspule und genutzten Kondensatoren (typisch 0,33 μ F) sind Anregungsfrequenzen von 50 bis 450 kHz erreichbar. Bei der Induktionsspule handelt es sich um einen quadratischen (Kantenlänge 10 mm), wasserdurchflossenen Kupferleiter mit einer effektiven Heizlänge von 600 mm. Die Spule zeigt Abbildung 9.



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 9: Induktionsspule, die quer zur Förderbandrichtung angebracht auch im Durchlauf Klebstofffugen erwärmen kann.

Bei der genutzten Thermographiekamera zur Messung der Erwärmungstemperaturen handelt es sich um die Equus 327k SM der Firma IRCAM, die einen kryogenisch gekühlten FPA-Quanten-Detektor besitzt, der die eingehenden Photonen während der Integrationszeit zählt. Mit dem Indium-Antimonid (InSb) Detektor lassen sich Temperaturunterschiede von weniger als 25 mK mit Vollbildraten von mehr als 355 Hz aufnehmen.



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 10: Versuchsaufbau zur induktiven Anregung von Suszeptoren im Klebstoff, bestehend aus einer Induktionseinheit (Induktor, Kühler, Induktionsspule) und Thermografiekamera zur schnellen Messung der Temperatur des Klebstoffes.

Bei der Untersuchung wurden anfangs nur die Suszeptoren als Partikel neben die Induktionsspule gelegt und ihr Anregungsverhalten gemessen. Im weiteren Projektverlauf wurde die Spule ebenfalls eingesetzt, um auch die additivierten Klebstoffe statisch und dynamisch (laufendes Förderband) anzuregen und mittels Thermographie die Erwärmung zu dokumentieren.

3.1.3 Charakterisierung und Analytik

■ Differenz-Scanning-Calorimetrie (DSC)

DSC-Messungen zur Untersuchung der reversiblen Vernetzung wurden an einem Kalorimeter DSC 3⁺ Star[®] System der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Für die Messungen wurden etwa 10 ± 2 mg der Harze in Aluminiumtiegel der Größe 40 μ l eingewogen. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre. Die

Proben wurden zunächst auf -20 °C abgekühlt und für 5 min temperiert. Anschließend wurden die Proben auf 200 °C erwärmt und anschließend wieder auf -20 °C abgekühlt. Der Aufheiz-Abkühlprozess wurde für jede Probe insgesamt siebenmal hintereinander wiederholt. Für jede Probe wurden Messungen mit unterschiedlichen Heiz-/Abkühlraten von 5 °K/min, 10 K/min und 20 K/min durchgeführt. Zur Auswertung der Proben wurde eine STAR^e Software verwendet.

■ Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenverteilung wurde an Chromatographen der Serie 1200 von der Firma Agilent Technologies über vier hintereinandergeschaltete GPC Säulen von Polymer Standards Service durchgeführt. Bei den Säulen handelte es sich um eine Vorsäule mit einer Partikelgröße von 5 µm, einer Porosität und 1000 Å, einer Länge von 5 cm und einem Durchmesser von 0,8 cm sowie drei SDV-Säule mit einer Partikelgröße von 5 µm, einer Porosität und 1000 Å, einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 0,8 cm. Als Eluent wurde Tetrahydrofuran verwendet. Der Volumenstrom betrug 1 ml/min. Die Temperatur betrug 40 °C und der Druck lag bei 100 bar. Als interner Standard wurde Toluol verwendet.

Zur Vorbereitung der Proben wurden etwa 5-10 mg furfuryliertes Polyurethan in einem Milliliter Tetrahydrofuran gelöst und anschließend über eine Spritzenfilter (45 µm) filtriert. Die Molmassenverteilung wurde gegenüber Polystyrolstandards aus dem PSS ReadyCalKit bestimmt. Zur Detektion standen ein UV-Detektor mit einer Wellenlänge von 254 nm und ein Brechungsindexdetektor zur Verfügung. Die Auswertung erfolgte mittels PSS WinGPC Unity Software.

■ Blockscherprüfungen

Blockscherprüfungen wurden mit der Standard Material Prüfmaschine Zwick/Roell Z010 / 10 kN nach der Prüfnorm DIN EN 14080 Anhang D durchgeführt. Die Probenmaße betrugen 40 mm x 16 mm bei einer Prüfgeschwindigkeit von 4 mm/min.

3.1.4 Brandschutzbetrachtungen

Da die Klebstoffe über Temperatur geschaltet werden, waren Überlegungen hinsichtlich des Brandschutzes zu treffen. Zentraler Bestandteil hierbei ist ein ungewolltes Schalten aufgrund eines unkontrollierten Wärmeeintrages zu vermeiden. Dies wurde mit den Projektpartnern SchwörerHaus KG diskutiert. Hierbei kam heraus, dass die zu verklebenden zementgebundenen Holzwerkstoffplatten im Fertigbau durch Mineralfaserdämmung und Estrich isoliert werden und somit keine direkte Flammeinwirkung auf die Klebstoffuge auftreten kann. Eine Einarbeitung flammeschützender Additive in das Klebstoffharz wurde daher als nicht notwendig angesehen.

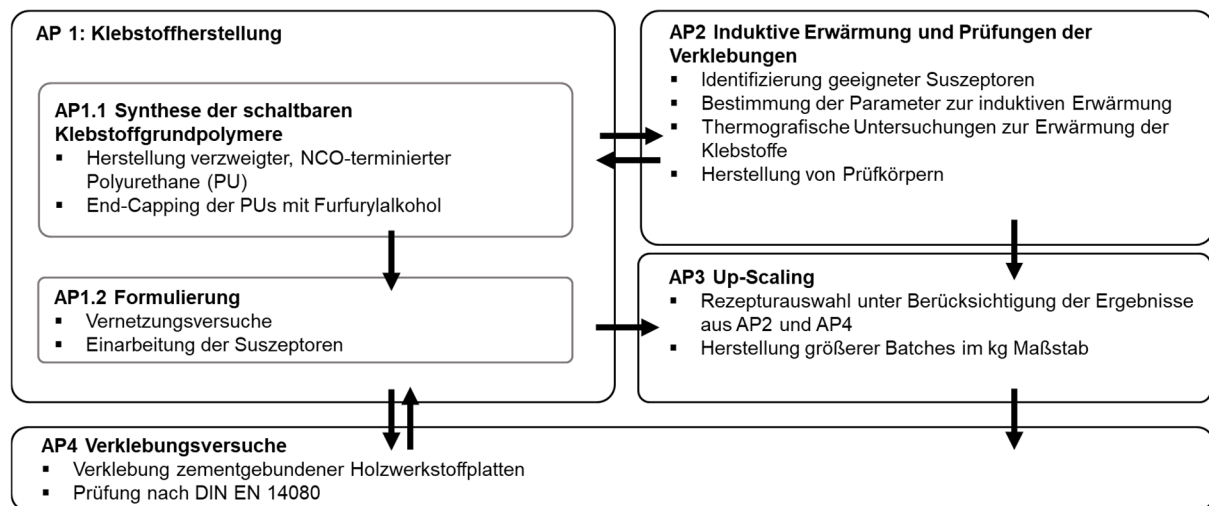
Ebenso hat Mineralwolle mit 0,030-0,045 W/(m K) eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit und isoliert das darunterliegende Material. Im Brandfall wird die Klebstoffuge daher entspricht vor Wärmeeintrag isoliert und eine Schaltung nicht unkontrolliert ausgelöst.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es entscheidend ist die Anforderungen der Musterbauordnung (MBO) hinsichtlich des Feuerwiderstands zu erfüllen. Dies lässt sich konstruktiv erreichen, über den Einsatz von Dämmmaterialien und erfordert daher keine Additivierung des Klebstoffes.

3.2 Arbeitsplan und Meilensteine

Es wurde insgesamt vier Hauptarbeitspakete definiert. Die Verknüpfung der einzelnen Arbeitspakete untereinander ist graphisch in Abbildung 11 dargestellt. Arbeitspaket 1 (AP1) befasste sich mit der Entwicklung der Harzrezepturen, AP2 mit der Erwärmung und Anregung via Induktion, AP3 beinhaltete ein Up-Scaling ausgewählter und geeigneter Rezepturen und im Rahmen von AP4 wurden Verklebungsversuche durchgeführt. Der Zeitplan des Projektes ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die ursprünglich geplante Projektlaufzeit war vom 01.12.2020 bis 30.11.2022. Aufgrund einer defekten Induktionsspule und Lieferschwierigkeiten bei der Ersatzbeschaffung wurde das Projekt kostenneutral bis zum 31.01.2023 verlängert.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 11: Arbeitsplan

Tabelle 1: Arbeits- und Zeitplan des Projektes

Jahr	2020	2021				2022			
Quartal	4	1	2	3	4	1	2	3	4
AP1 Klebstoffherstellung									
AP2 Induktive Erwärmung									
AP3 Up-Scaling									
AP4 Verklebungsversuche									

Für das Projekt „Bonding on Demand-Klebstoffe zur Verklebung von zementgebundenen Holzwerkstoffplatten für den Holztafelbau“ wurden folgende Meilensteine MS1 bis MS4 definiert:

- **MS1:** Up-Scale-fähige Klebstoffrezepturen sind entwickelt (Monat 10)
- **MS2:** Die Mindestanforderungen werden durch die Klebstoffe erfüllt. (Monat 15)
- **MS3:** Die schaltbaren Klebstoffe sind im Kilogrammmaßstab hergestellt (Monat 21)
- **MS4:** Verklebung zementgebundener Holzwerkstoffplatten ist über einen induktiven Schaltprozess realisierbar (Monat 24)

Die Meilensteine **MS1**, **MS2** und **MS3** wurden ohne Einschränkungen erreicht. **MS4** konnte nur teilweise erreicht werden. Die Klebstoffe konnten via Induktion erwärmt und zementgebundene Holzwerkstoffplatten verklebt werden. Als besonders geeignet zur Erwärmung der Klebstoffe via Induktion erwies sich in Vorversuchen gemahlene Stahlwolle. Bei der Applikation zeigte sich, dass die Stahlwolle sehr inhomogen im Klebstoff verteilt war. Aufgrund dieser inhomogenen Verteilung war die Erwärmung und damit die Schaltung der Klebstoffe nicht einheitlich. Eine Verklebung konnte daher nur punktuell realisiert werden. Zusätzlich führen die lokalen Anhäufungen der Suszeptoren dazu, dass der Anpressdruck beim Fügen nicht über die gesamte Verklebungsfläche einheitlich ist.

Für eine perspektivische praktische Anwendbarkeit hat dies folgende Auswirkungen:

- Um eine ausreichende Schaltbarkeit der Klebstoffe zu gewährleisten muss die Verteilung der Suszeptoren homogener werden. Eine Möglichkeit wäre z. B. ein dünnes Gewebe aus Stahlwollefasern in der Klebstofffuge einzulegen, anstatt wie in diesem Vorhaben durchgeführt, kürzere Einzelfasern im Klebstoff zu dispergieren.
- Die Eintragung der Wärme in den Klebstoff muss über andere Methoden erfolgen. Denkbar wäre eine Erwärmung über Heizplatten. Der Wärmeeintrag erfolgt über Wärmeleitung über die gefügten Werkstoffplatten. Der Vorteil wäre, dass entsprechende Technik bereits verfügbar wäre. Ein Nachteil wäre, dass der Prozess energieintensiver ist, da nicht nur die Klebstoff sondern auch der umliegende Werkstoff erwärmt wird.

Letztendlich besteht die aktuelle Herausforderung darin eine geeignete Methode auszuarbeiten, die es ermöglicht die zur Schaltung benötigte Wärme, speziell bei gefügten Teilen, gezielt und gleichmäßig in die Klebstofffuge einzutragen, um die gefügten Teile wieder voneinander zu lösen.

4 Ergebnisse

4.1 Klebstoffherstellung und -charakterisierung

4.1.1 Synthese der furfurylierten Polyurethanharze

Unter Verwendung der Diisocyanate Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI) sowie der Polyol-Komponenten Polypropylenglykol (PPG) und Trimethylolpropan (TMP) wurden verschiedene verzweigte Polyurethanharze hergestellt. Die Diisocyanat-Komponenten wurden hierbei im Überschuss eingesetzt und führen zu NCO-terminierten Harzen. Die endständigen NCO-Gruppen wurden schließlich mit Furfurylalkohol abgesättigt und es entstanden furfurylierte Polyurethane.

Über den molaren Anteil des trifunktionellen Alkohols TMP wurde der Verzweigungsgrad der Harze eingestellt. Weiterhin wurden zwei Polypropylenglykole mit unterschiedlichen Molmassen eingesetzt. Hierbei gilt je größer die Molmasse, desto größer die Kettenlänge der PPG. Es wurden PPG2000 ($M = 2000 \text{ g/mol}$) und PPG1000 ($M = 1000 \text{ g/mol}$) verwendet. Über die Kettenlänge der PPG kann die Maschenweite der ausgehärteten, vernetzten Klebstoffe eingestellt werden. Dies ist entscheidend für die Härte bzw. Flexibilität der ausgehärteten Harze. Eine zu geringe Flexibilität kann zu spröden, brüchigen Klebstoffen führen, während eine zu hohe Flexibilität nachteilig für die Verklebung ist. Die molaren Zusammensetzungen der hergestellten furfurylierten Polyurethan-Harze fasst Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2: Molare Zusammensetzungen der hergestellten Polyurethanharze

	PPG / TMP // MDI			PPG / TMP // HDI		
Mit PPG2000	BonD1001	90 / 10 // 179		BonD1010	90 / 10 // 179	
	BonD1002	80 / 20 // 187		BonD1011	80 / 20 // 187	
	BonD1003	70 / 30 // 195		BonD1012	70 / 30 // 195	
Mit PPG1000	BonD1004	90 / 10 // 179		BonD1007	90 / 10 // 179	
	BonD1005	80 / 20 // 187		BonD1008	80 / 20 // 187	
	BonD1006	70 / 30 // 195		BonD1009	70 / 30 // 195	

Von den hergestellten Rezepturen zeigten die Harze mit PPG1000, TMP und HDI starke Gelierungstendenzen. Das Harz BonD1007 war noch herstellbar, die Versuche BonD1008 und BonD1009 sind bereits während der Herstellung geliert und wurden daher nicht weiter charakterisiert. Die Verwendung von HDI erwies sich als nicht zielführend.

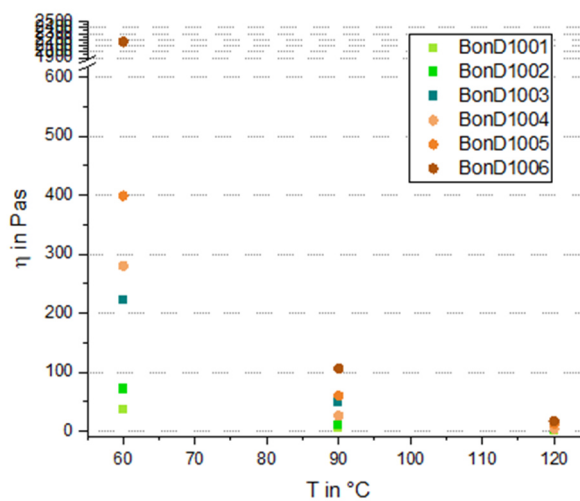
4.1.2 Charakterisierung der hergestellten Harze

Von den hergestellten Harzen wurden zunächst die Viskositäten mittels Rotationsviskosimeter und die Molmassenverteilungen mittels GPC bestimmt. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst.

Viskositätsmessungen

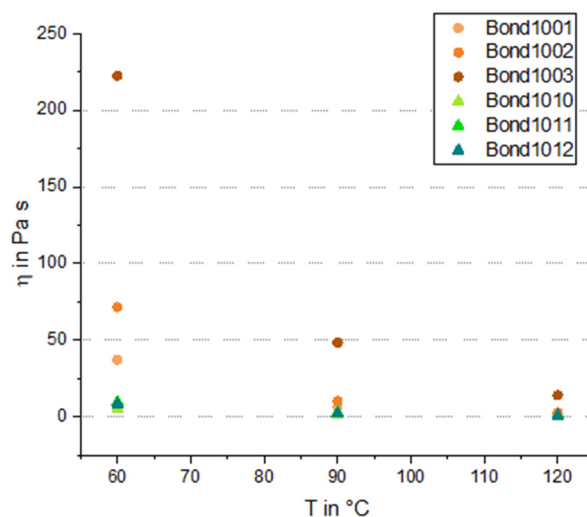
Die hergestellten Harze wurden hinsichtlich ihrer Viskositäten charakterisiert. Die Messergebnisse bei 60°C, 90°C und 120°C in Abhängigkeit von der Harzzusammensetzung werden in Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt. Es zeigt sich, dass:

- Die Viskositäten mit MDI sind höher als mit HDI.
- Die Viskositäten mit PPG1000 sind höher als mit PPG2000.
- Die Viskositäten nehmen mit steigendem Verzweigungsgrad zu.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 12: Vergleich der Viskositäten der fu-PU mit MDI bei verschiedenen Verzweigungsgraden



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 13: Vergleich der Viskositäten der fu-PU mit PPG2000 mit HDI und MDI bei verschiedenen Verzweigungsgraden

Die Abhängigkeit der Viskositäten vom TMP-Gehalt lässt sich über den Verzweigungsgrad erklären. Je größer der Anteil am trifunktionellen TMP desto verzweigter sind die Harzpolymere. Ein größerer Verzweigungsgrad führt dazu, dass sich die einzelnen Moleküle bei Scherung miteinander verhaken. Hierdurch steigt die Viskosität an. Wird das längerkettige PPG2000 anstelle des kürzeren PPG1000 verwendet, werden die Harze zum einen flexibler und zum anderen wird die Dichte der Verzweigungen je Volumeneinheit herabgesetzt. Dies führt dazu, dass Harze mit PPG2000 niedrig viskoser als die mit PPG1000 sind.

Die höheren Viskositäten mit MDI im Vergleich zum HDI bei sonst gleicher Zusammensetzung liegen daran, dass die zyklische Struktur im MDI generell zu steiferen Polymeren führt. Die Polymere gleiten dann bei Scherung schwerer aneinander vorbei und die Viskosität nimmt zu. Zusätzlich können elektronische Effekte eine Rolle spielen, die sich durch Verschiebungen der Elektronendichte in den aromatischen Ringen des MDI ergeben und dadurch zusätzliche elektrostatische Effekte hervorrufen. Hierdurch ziehen sich die einzelnen Harzmoleküle stärker an, was ebenfalls die Viskosität erhöhen kann. Im aliphatischen HDI sind solche Effekte nicht zu erwarten.

Molmassenverteilung

Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde die Molmassenverteilungen der einzelnen Harze bestimmt. Hierfür wurden die Harze in THF angelöst. Die Konzentration der Harze betrug dabei zwischen 5-10 mg/ml. Anschließend wurden die Proben über einen Spritzenfilter 0,45 µm filtriert. Als interner Standard wurden zu 5 mL Probenlösung etwa 3 Tropfen eines 10 vol%igen Toluol-Standards in THF zugegeben. Die Proben wurden über drei hintereinandergeschaltete 1000 Å SDV Trennsäulen von PSS Polymer bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL/min aufgetrennt und mittels Streulichtdetektor detektiert.

Wichtige Größen bei der Bestimmung der Molmassenverteilung:

- **Zahlenmittel der Molmasse M_n :** Die zahlenmittlere Molmasse sagt aus, welche Molmasse ein zufälliges aus der Probe entnommenes Molekül im Durchschnitt hat.
- **Massenmittel der Molmasse M_w :** Würde man eine zufällige Monomereinheit auswählen und die Molmasse des zugehörigen Polymers bestimmen, erhielte man als Durchschnitt die gewichtsmittlere Molmasse.
- **Polydispersität D :** Die Polydispersität ist ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung und errechnet sich aus dem Quotienten von M_w und M_n . Je größer D desto breiter die Molmassenverteilung.

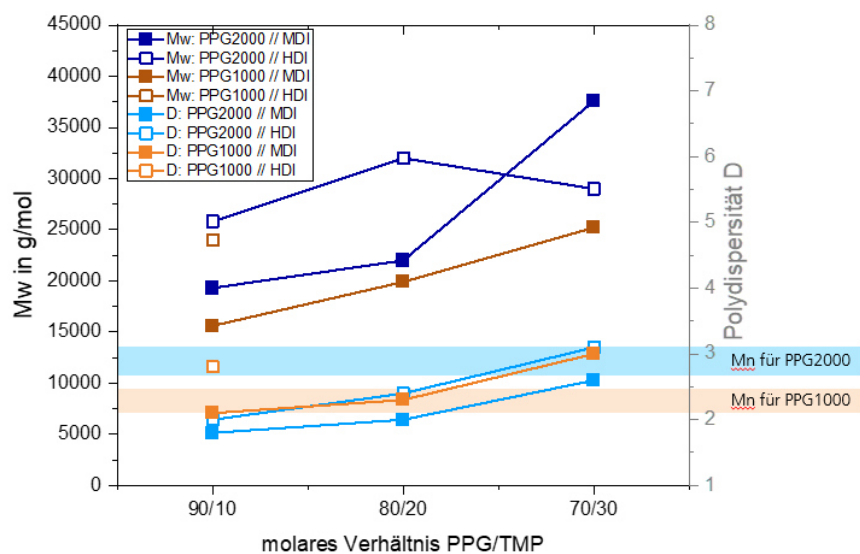
$$D = \frac{M_w}{M_n} \geq 1$$

Die bestimmten Werte für das Massenmittel der Molmasse M_w und der Polydispersität sind graphisch in Abbildung 14 dargestellt. In blau sind die Messwerte für die Versuche mit PPG2000 dargestellt, in orange für die Versuche mit PPG1000. Die ausgefüllten Quadrate gehören zu den Harzen mit MDI, die leeren Quadrate zu den Harzen mit HDI. Zusätzlich sind die Bereiche des Zahlenmittels der Molmasse M_n als durchgehende Streifen eingetragen. Generell zeigt sich das:

- M_n weitestgehend unabhängig vom Isocyanat und vom TMP-Gehalt ist. Den größten Einfluss hat die Kettenlänge des verwendeten PPG. Für PPG2000 ist M_n größer als für PPG1000.
- M_w steigt mit größerem TMP-Gehalt.
- D steigt mit größerem TMP-Gehalt.
- M_w und D für die Harze mit HDI sind tendenziell größer als für die Harze mit MDI bei sonst gleicher molarer Zusammensetzung.

Tabelle 3: Messwerte der GPC-Messungen

Batch	Mn in g/mol	Mw in g/mol	D
BonD1001	10900	19300	1,8
BonD1002	11200	22000	2
BonD1003	14500	37600	2,6
BonD1004	7570	15600	2,1
BonD1005	8500	19900	2,3
BonD1006	8300	25200	3
BonD1007	1009	8500	24000
BonD1008	1008	-	-
BonD1009	1007	-	-
BonD1010	1010	12700	25800
BonD1011	1011	9700	32000
BonD1012	1012	9350	29000



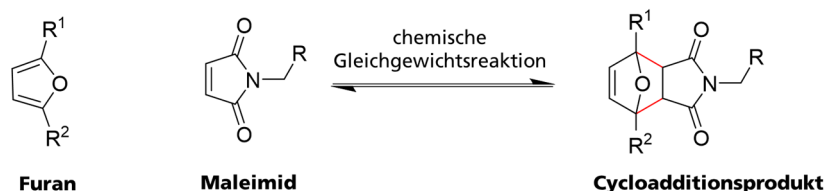
Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 14: Ergebnisse der GPC-Messungen zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der hergestellten furfurylierten Polyurethane

Hinsichtlich Verarbeitbarkeit und Blockscherfestigkeit wies die Rezeptur BonD1005 die besten Ergebnisse auf. Die Rezeptur wurde daher auf den Maßstab von 10 kg skaliert und für die Verklebungsversuche (siehe Abschnitt 4.4) herangezogen.

4.2 Vernetzungsversuche

Die furfurylierten Polyurethanharze wurden mit einem Bismaleimid abgemischt. Die Maleimid-Gruppen und die Furangruppen reagieren hierbei in einer sogenannten Diels-Alder-Reaktion miteinander und bilden dabei die für die Klebstoffschaltung benötigten reversiblen Vernetzungen gemäß Abbildung 15 aus.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 15: Diels-Alder-Reaktion von Furanen und Maleimide reagieren zum Cycloadditionsprodukt

Entscheidend bei der Vernetzung ist das Verhältnis der miteinander reagierenden Furan- und Maleimidgruppen. Die Menge der Furangruppen lässt sich aus der Zusammensetzung der fu-PU ableiten. Die berechneten Mengen an Furangruppen sind in Tabelle 4 für jedes Harz als mmol Furangruppen je g Harz angegeben.

Die Menge an Maleimid-Gruppen korreliert mit der Einwaage des Bismaleimids. In jedem Molekül Bismaleimid sind zwei Maleimid-Gruppen enthalten. Als Bismaleimid wurde 1,1'-(Methylendi-4,1-phenylen)-bismaleimid verwendet ($M = 358,45 \text{ g/mol}$, Reinheit: 95%, MPBMal).

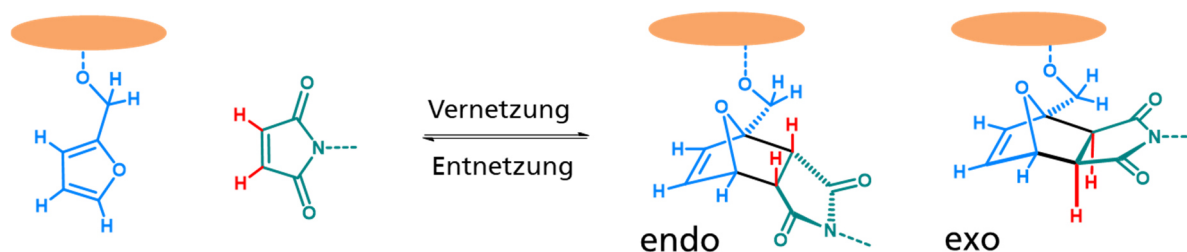
Zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses von Maleimid-(Mal)- zu Furan-(Fu)-Gruppen wurden verschiedene molare Verhältnisse untersucht. Als Verhältnisse von Mal : Fu wurden gewählt: 0,6, 0,8, 1,0 und 1,2. Das jeweilige Mal : Fu-Verhältnis wird im Folgenden in eckigen Klammern an den Versuchsnamen angehängt. Ein Verhältnis < 1 bedeutet, dass die Maleimid-Gruppen im Unterschuss bzgl. der Furangruppen vorliegen, ein Verhältnis > 1 entsprechend, dass die Maleimid-Gruppen im Überschuss bzgl. der Furangruppen eingesetzt wurden. Hierfür wurden die fu-PU und die entsprechende Menge Bismaleimid zusammen eingewogen, anschließend bei $> 170^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und mit einem Spatel verrührt. Die Einwaagen fasst Tabelle 4 zusammen.

Die Reversibilität der Vernetzung der abgemischten und abgekühlten Harze wurde anschließend mittels Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bei unterschiedlichen Heizraten von 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min untersucht. Hierfür wurden die Proben insgesamt siebenmal von -10°C auf 200°C aufgeheizt und anschließend bei der jeweiligen Heizrate abgekühlt. Aus den Aufheizkurven lässt sich dann in dem Bereich zwischen $80\text{--}200^\circ\text{C}$ die retro-Diels-Alder-Reaktion, also die Aufhebung der Vernetzung, erkennen. Die Kurven zeigen dabei zwei Stufen. Dies liegt daran, dass die Diels-Alder-Reaktion zu zwei Stereoisomeren, dem endo- und exo-Produkt, führt. Beide unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung einzelner Atomgruppen. Die ausführlichen Strukturen beider Isomerstrukturen sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Bildung beider Produkte geschieht statistisch. Generell ist es so, dass das exo-Produkt thermodynamisch stabiler ist. Das heißt zur Initiierung der retro-Diels-Alder-Reaktion werden höhere Temperaturen benötigt. Demzufolge ist diesem Prozess die zweite Stufe der Aufheizkurve zuzuordnen. Die erste Stufe der Aufheizkurve kann demnach der retro-Diels-Alder Reaktion des endo-Produktes zugeordnet werden.

Tabelle 4: Einwaagen und Zusammensetzungen der Abmischungen von fu-PU und MPBMal

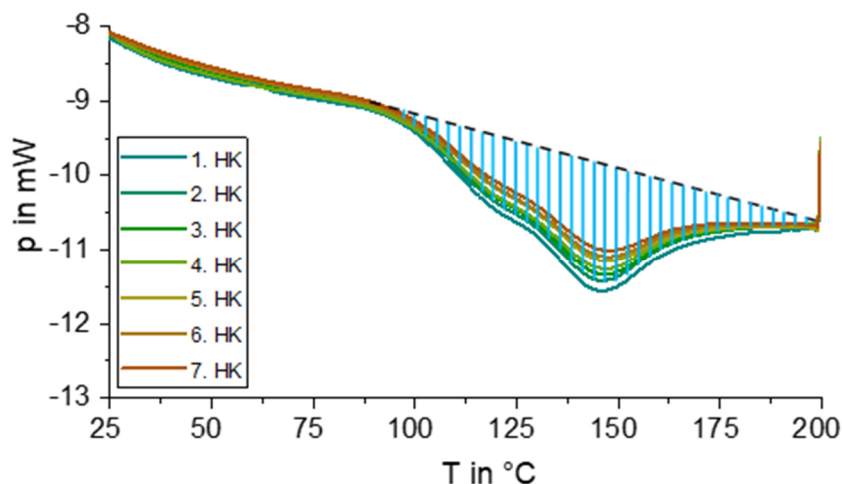
Batch	[mmol Fu]/[g fu-PU]	$m_{\text{fu-PU}}$ in g	m_{MPBMal} in g	$n_{\text{Maleimid}}/n_{\text{Furan}}$
Bond1001 [0,6]	0,62	5,236	0,364	0,6
Bond1001 [0,8]	0,62	5,090	0,472	0,8

Bond1001 [1,0]	0,62	5,487	0,636	1,0
Bond1001 [1,2]	0,62	5,064	0,704	1,2
Bond1002 [0,6]	0,65	5,055	0,372	0,6
Bond1002 [0,8]	0,65	5,170	0,507	0,8
Bond1002 [1,0]	0,65	4,912	0,602	1,0
Bond1002 [1,2]	0,65	4,617	0,679	1,2
Bond1003 [0,6]	0,76	9,06	0,780	0,6
Bond1003 [0,8]	0,76	5,363	0,616	0,8
Bond1003 [1,0]	0,76	6,238	0,894	1,0
Bond1003 [1,2]	0,76	5,203	0,894	1,2
Bond1004 [0,6]	0,93	8,1932	0,862	0,6
Bond1004 [0,8]	0,93	7,742	1,086	0,8
Bond1004 [1,0]	0,93	7,749	1,360	1,0
Bond1004 [1,2]	0,93	8,835	1,860	1,2
Bond1005 [0,6]	1,03	9,203	1,073	0,6
Bond1005 [0,8]	1,03	7,698	1,197	0,8
Bond1005 [1,0]	1,03	9,935	1,929	1,0
Bond1005 [1,2]	1,03	10,063	2,345	1,2
Bond1006 [0,6]	1,11	4,625	0,581	0,6
Bond1006 [0,8]	1,11	6,046	1,012	0,8
Bond1006 [1,0]	1,11	4,279	0,896	1,0
Bond1006 [1,2]	1,11	5,846	1,469	1,2
Bond1009 [0,8]	1,04	7,223	1,133	0,8
Bond1010 [0,8]	0,62	3,526	0,330	0,8
Bond1011 [0,8]	0,70	4,329	0,457	0,8
Bond1012 [0,8]	0,80	5,470	0,661	0,8



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 16: Schema der Diels-Alder-Reaktion von Furan und Maleimid und Strukturen der endo- und exo-Cycloadditionsprodukte.



Quelle: Steven Eschig, WKI

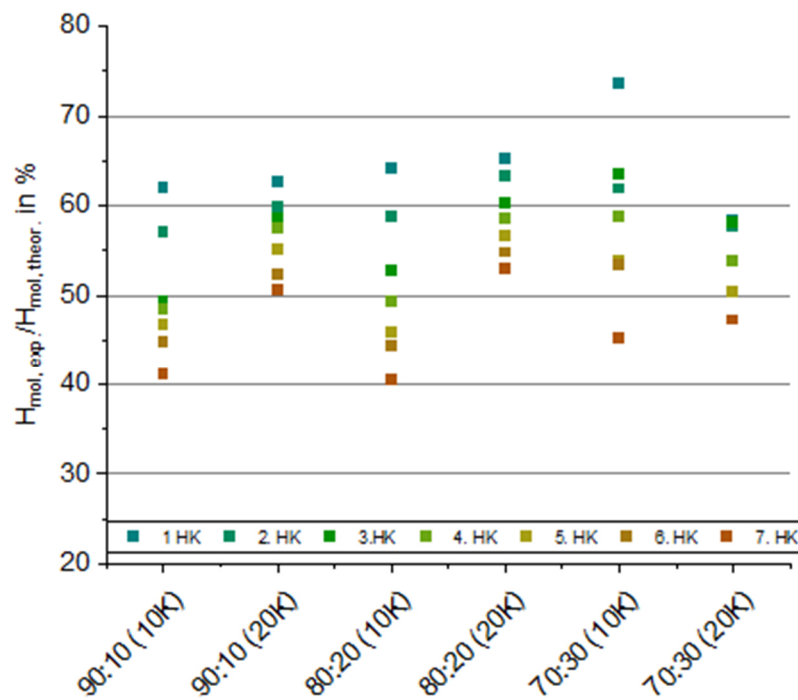
Abbildung 17: DSC-Aufheizkurven von BonD1005 [0,8] bei 10 K/min

Abbildung 17 zeigt die Aufheizkurven für die Probe Bond1005 [0,8] bei 10 K/min. Es ist zu erkennen, dass die Kurven mit jedem fortlaufenden Heizzyklus langsam abflachen. Dies deutet auf weniger Vernetzungsreaktionen nach mehrfachem Schalten hin. Durch Extrapolieren der Basislinie ergibt sich mit den Heizkurven eine Fläche. Diese ist in Abbildung 17 blau schraffiert. Durch Integration lässt sich mittels der eingesetzten Star^E Software die Fläche bestimmen und daraus dann die massenbezogenen Reaktionsenthalpien H_m in J/g berechnen.

Wird die massenbezogene Reaktionsenthalpie auf die Anzahl an Diels-Alder-Reaktionen bezogen, die theoretisch je Gramm Reaktionsgemisch ablaufen können, lässt sich die molare Reaktionsenthalpie in J/mol umrechnen. Die Anzahl der maximal möglichen Reaktionen ist, wie bereits erwähnt abhängig von der Anzahl und dem Verhältnis der miteinander reagierenden Furan- und Maleimid-Gruppen. Die maximale Anzahl an ablaufenden Reaktionen wird durch die jeweilige Unterschusskomponente begrenzt. Ist das Verhältnis von Maleimid : Furan > 1 , liegen die Furankomponenten im Unterschuss vor, bei einem Verhältnis < 1 ist die Maleimid-Komponente im Unterschuss und somit der limitierende Faktor. Die gemessene Reaktionsenthalpie wird in das Verhältnis zur theoretisch möglichen molaren Reaktionsenthalpie gesetzt. Diese beträgt für das System Furan : Maleimid bei 100% Umsatz 38,6 kJ/mol. Dadurch lassen sich die Umsatzgrade der Diels-Alder-Reaktion für jedes Stoffgemisch berechnen, und hieraus der Vernetzungsgrad ableiten. Hierbei zeigte sich, dass bei einem Verhältnis von Maleimid- zu Furan-Einheiten von Mal : Fu = 0,8 : 1 die besten Ergebnisse erhalten werden.

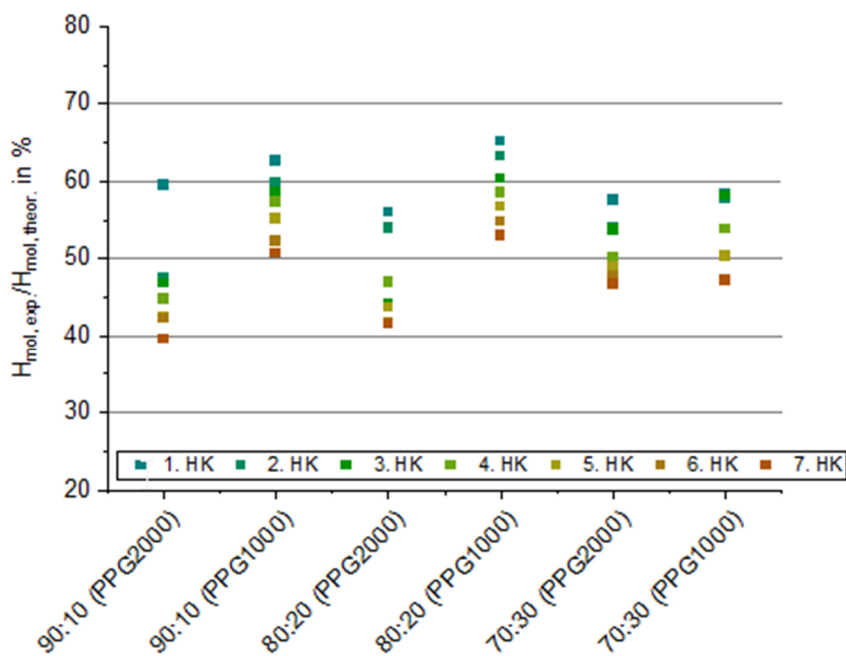
Das prozentuale Verhältnis der experimentell bestimmten molaren Reaktionsenthalpie $H_{mol,exp}$ zur theoretisch möglichen $H_{mol,theoret.}$ für die aufeinanderfolgenden Heizzyklen ausgewählter Proben sind in Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass die Vernetzungsgrade mit zunehmenden Heizzyklus für alle Proben abnehmen. Diese Abnahme ist dabei von verschiedenen Faktoren abhängig. Aus Abbildung 18 ist ersichtlich, dass die Abnahme umso stärker ist, je kleiner die Heizrate ist. Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass die Abnahme für die Proben mit PPG2000 stärker ist, als für die Proben mit PPG1000. Diese Beobachtungen lassen sich vermutlich auf eine Entmischung der beiden Komponenten Furan und Maleimid zurückführen.

Dies ist wie folgt zu erklären. Durch Erwärmung der Proben werden die Vernetzungen aufgehoben und die Harze verflüssigen sich. Furan- und Maleimid-Komponenten sind nun frei beweglich. Je kleiner die Heizrate ist, desto länger befindet sich die Probe im flüssigen Zustand und die Komponenten haben Zeit auseinander zu diffundieren. Des Weiteren zeigten die Proben mit PPG2000 eine geringere Viskosität als die Proben mit PPG1000. Je geringer die Viskosität, desto geringer ist der Widerstand, den die Moleküle beim Entmischen im geschmolzenen Zustand überwinden müssen. Demzufolge erfolgt eine schnellere Entmischung und desto stärker ist die beobachtete Abnahme der gemessenen Reaktionsenthalpien.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 18: Umsatz der Vernetzung in Abhängigkeit von der Heizrate, Reihe: PPG1000 / TMP // MDI, Maleimid : Furan = 0,8, Bezeichnung an der x-Achse: molares Verhältnis PPG1000 : TMP (Heizrate in K)



Quelle: Steven Eschig, WKI

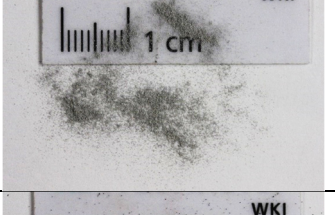
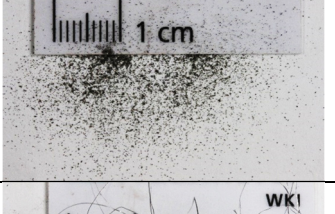
Abbildung 19: Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit vom verwendeten PPG, Reihen mit MDI, Maleimid : Furan = 0,8; Bezeichnung an der x-Achse: molares Verhältnis PPG : TMP (verwendetes PPG)

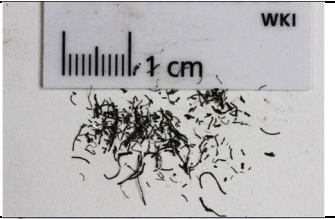
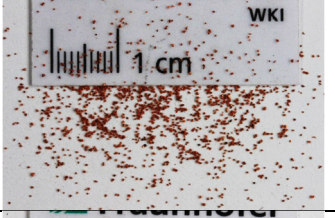
4.3 Versuche zur induktiven Erwärmung

4.3.1 Versuche zur Erwärmbarkeit verschiedener Suszeptoren

Im Klebstoff sollen ferromagnetische Suszeptoren dispers verteilt werden, um den Klebstoff später gezielt und effizient schalten zu können. Die Suszeptoren werden durch Anlegen eines elektromagnetischen Feldes erwärmt und geben diese Wärme anschließend an die umgebende Polymermatrix ab. Mit Hilfe der magnetischen Feldstärke und der eingestellten Frequenz des angelegten Wechselfeldes sowie die Art und Menge der Suszeptoren lässt sich die Erwärmung des Klebstoffs gezielt einstellen. Die untersuchten Suszeptoren fasst Tabelle 5 zusammen.

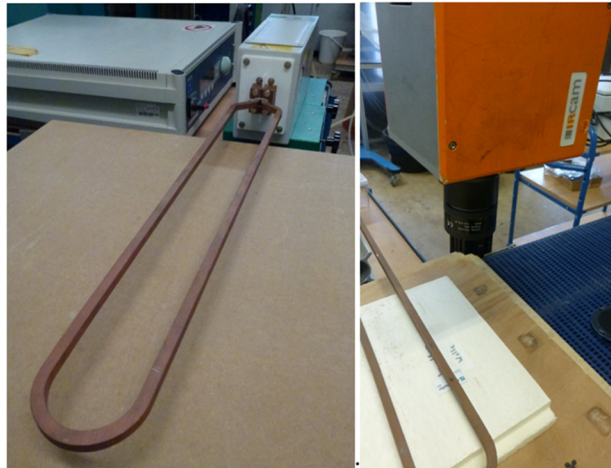
Tabelle 5: Bezeichnung, Größe und Foto der untersuchten Suszeptoren

Materialbezeichnung	Größe	Bild
Carbonyleisenpulver	YTF 03	
Eisenpulver CUT 150	>63 µm	
Eisenpulver Chemical S30	30 µm	
Aluminium-Pulver	0 – 100 µm	
Edelstahlpulver D90	45 – 150 µm	
ungemahlene Edelstahlwolle	Endlose Edelstahlwolle	

Edelstahlwolle	Wie zuvor, jedoch nach dem mahlen in einer Kugelmühle: Durchmesser 0,05mm, Länge <5 mm	
Bronzepulver	75 – 250 µm	
Kupfer-Späne - extra fein	Durchmesser 0,25mm, Länge <10mm	
Kupferpulver	80 - 315 µm	
Kupferpulver	– 63 µm	

Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

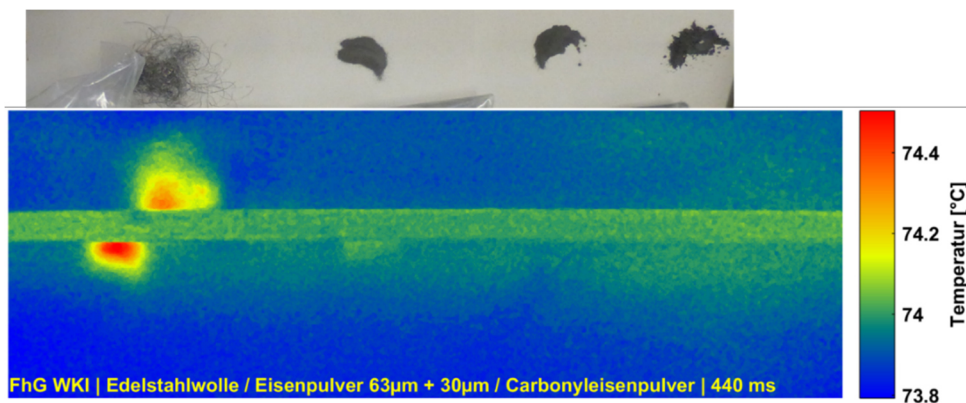
Die für die Induktionstests verwendeten Geräte bestehen aus einem Induktor vom Typ 04/450 der Firma TRUMPF Hüttinger mit einer Induktorspule von 60 cm Länge. Das Gerät wurde auf die maximale Leistung mit einem Strom von 35 A, einer Spannung von 1400 V bei einer Leistung von 11,2 kW und einer durch die Spulen und Kondensatoren vorgegebenen Frequenz von 330 Hz betrieben (Abbildung 20, links). Die Messung der Temperatur erfolgte mit einer zuvor kalibrierten Thermografiekamera vom Typ Equus 327 k der Firma Ircam in Form von mit ca. 10 Hz aufgenommenen Videos (Abbildung 20, rechts).



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 20: Induktor der Firma Hüttinger (links) zur Anregung der Suszeptoren und Messung des Temperaturanstiegs mit einer Thermographiekamera Equus 327 k der Firma Ircam (rechts).

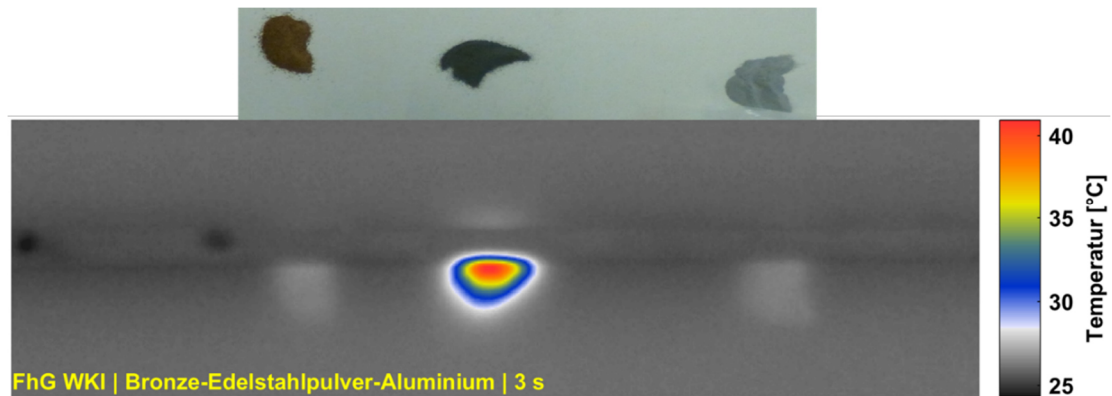
Erste induktive Anregungen wurden mit ungemahlener Edelstahlwolle, Eisenpulver 63 μm und Eisenpulver Chemical S 30 μm und Carbonyleisen-Pulver durchgeführt. Das Material befand sich ca. 10 mm von der Induktorspule entfernt auf einer Unterlage (Abbildung 21, oben) und wurde durch An- und Ausschalten des Induktors angeregt. Etwa 5 Sekunden nach dem Anschalten erreichte die ungemahlene Edelstahlwolle eine Temperatur von über 70 $^{\circ}\text{C}$, während die anderen Materialien kaum eine Erwärmung zeigten (Abbildung 21, unten).



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 21: Gleichzeitige induktive Anregung von Edelstahlwolle, Eisenpulver 63 μm und Eisenpulver Chemical S 30 μm und Carbonyleisen-Pulver (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten).

Beim nächsten Test wurden Bronzepulver - 75 – 250 μm , Edelstahlpulver 45 – 150 μm und Aluminiumpulver, 0 – 100 μm induktiv angeregt (Abbildung 22, oben). Nur das Edelstahlpulver zeigte eine nennenswerte Temperaturerhöhung auf ca. 40 $^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 3 Sekunden, während Bronze- und Aluminiumpulver keine nennenswerte Reaktion zeigten (Abbildung 22, unten).



Quelle: Peter Meinschmidt, WKI

Abbildung 22: Gleichzeitige induktive Anregung von Bronzepulver - 75 – 250 μm , Edelpulver 45 – 150 μm und Aluminium-Pulver, 0 – 100 μm (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten).

Als nächstes wurden Versuche an den Kupferpartikeln durchgeführt. Hier lagen von links nach rechts die Kupferpartikel mit abnehmender Größe: Kupfer-Späne - extra fein, Kupferpulver 315 μm , Kupferpulver – 63 μm und Kupferpulver – 38 μm (Abbildung 23, oben). Etwa 6 Sekunden nach dem Anschalten des Induktors waren die Kupferspäne auf über 100 °C erwärmt, während die restlichen Partikel kaum eine Erwärmung aufwiesen (Abbildung 23, unten).



Quelle: Peter Meinschmidt, WKI

Abbildung 23: Gleichzeitige induktive Anregung von Kupfer-Spänen - extra fein, Kupferpulver 315 μm , Kupferpulver - 63 μm und Kupferpulver - 38 μm (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten).

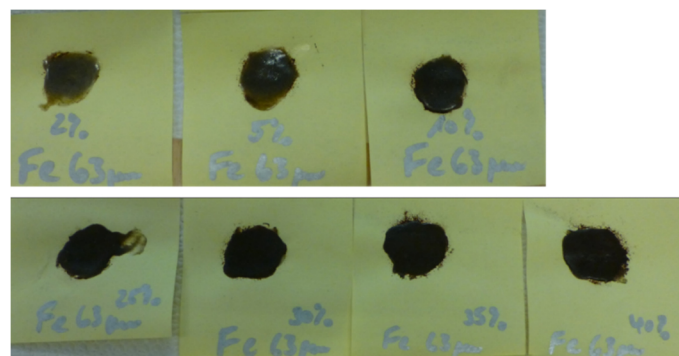
Bei der Anregung des MagSilica ließ sich unter den oben beschriebenen Rahmenbedingungen im WKI keine Erwärmung erreichen.

Tabelle 6: Bewertung der induktiven Anregbarkeit untersuchter Suszeptoren

Material	Induktiv anregbar
Ungemahlene Edelstahlwolle	Sehr gut anregbar, aber unmöglich in Klebstoff zu bringen
Gemahlene Edelstahlwolle	Gut anregbar, auch in Klebstoff einbringbar
Eisenpulver CUT 150 63 µm	Nicht anregbar
Eisenpulver Chemical S 30 µm	Nicht anregbar
Carbonyleisen-Pulver	Nicht anregbar
Bronzepulver - 75 - 250 µm	Nicht anregbar
Edelstahlpulver 45 - 150 µm	Gut anregbar
Aluminium-Pulver, 0 - 100 µm	Nicht anregbar
Kupfer-Späne - extra fein	Sehr gut anregbar, aber zu dick für Klebstofffuge
Kupferpulver 315 µm	Mäßig anregbar
Kupferpulver - 63 µm	Nicht anregbar
Kupferpulver - 38 µm	Nicht anregbar
MagSilica von Evonik	Nicht anregbar mit WKI-Induktor, aber sehr gute Ergebnisse bei TRUMPF Hüttinger

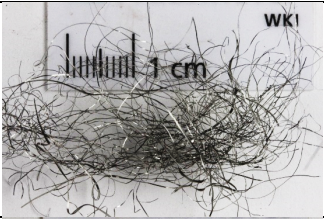
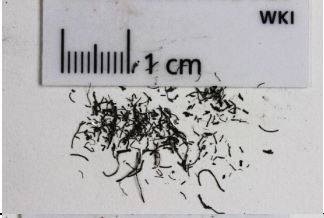
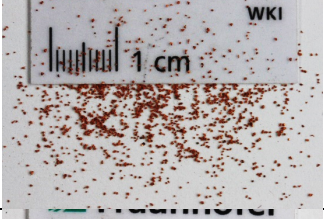
4.3.2 Ermittlung der benötigten Suszeptormengen

In weiteren Versuchen wurden die vielversprechendsten Partikel wie z. B. gemahlene Edelstahlwolle und Eisenpulver 63 µm in verschiedenen Masseprozenten (2% / 5% / 10% / 25% / 30% / 35% / 40%) in Weißleim eingerührt (Abbildung 24) und unter der Induktionsschleife platziert. Das Metallpulver lässt sich bis zu maximal 40 Masseprozent in den Leim einrühren, danach wird die Viskosität zu hoch, um es noch als auftragbaren Klebstoff zu verwenden. In Abbildung 25 ist die Temperaturverteilung etwa 17 s nach dem Anschalten des Induktors zu sehen und zeigt, dass erst ab ca. 10 m% Eisenpulver eine nennenswerte Temperaturerhöhung zu messen ist.



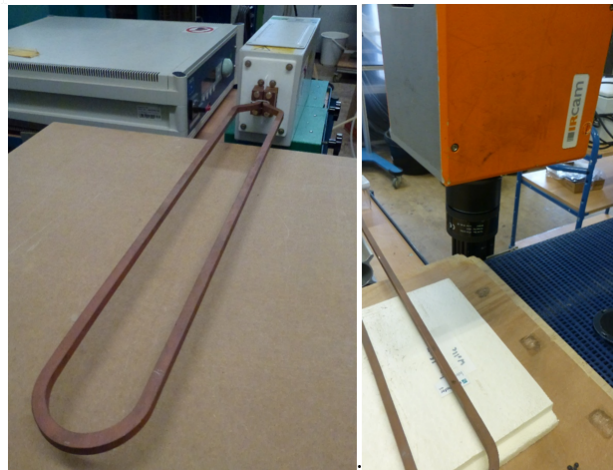
Quelle: Peter Meinschmidt, WKI

Abbildung 24: Unterschiedliche Mengen Eisenpulver in frischem Weißleim.

ungemahlene Edelstahlwolle	Endlose Edelstahlwolle	
Edelstahlwolle	Wie zuvor, jedoch nach dem mahlen in einer Kugelmühle: Durchmesser 0,05mm, Länge <5 mm	
Bronzepulver	75 – 250 µm	
Kupfer-Späne - extra fein	Durchmesser 0,25mm, Länge <10mm	
Kupferpulver	80 - 315 µm	
Kupferpulver	– 63 µm	

Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

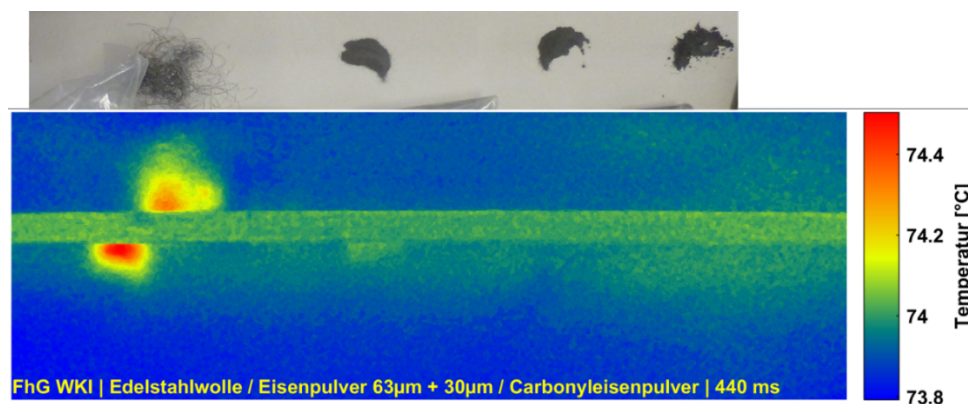
Die für die Induktionstests verwendeten Geräte bestehen aus einem Induktor vom Typ 04/450 der Firma TRUMPF Hüttinger mit einer Induktorspule von 60 cm Länge. Das Gerät wurde auf die maximale Leistung mit einem Strom von 35 A, einer Spannung von 1400 V bei einer Leistung von 11,2 kW und einer durch die Spulen und Kondensatoren vorgegebenen Frequenz von 330 Hz betrieben (Abbildung 20, links). Die Messung der Temperatur erfolgte mit einer zuvor kalibrierten Thermografiekamera vom Typ Equus 327 k der Firma Ircam in Form von mit ca. 10 Hz aufgenommenen Videos (Abbildung 20, rechts).



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 20: Induktor der Firma Hüttinger (links) zur Anregung der Suszeptoren und Messung des Temperaturanstiegs mit einer Thermographiekamera Equus 327 k der Firma Ircam (rechts).

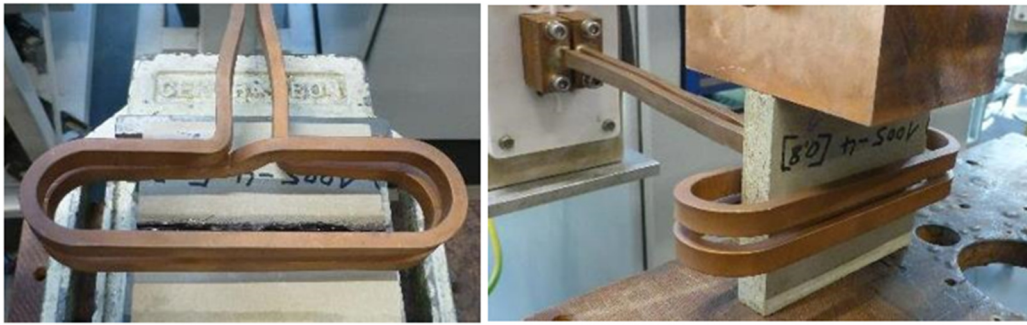
Erste induktive Anregungen wurden mit ungemahlener Edelstahlwolle, Eisenpulver 63 μm und Eisenpulver Chemical S 30 μm und Carbonyleisen-Pulver durchgeführt. Das Material befand sich ca. 10 mm von der Induktorspule entfernt auf einer Unterlage (Abbildung 21, oben) und wurde durch An- und Ausschalten des Induktors angeregt. Etwa 5 Sekunden nach dem Anschalten erreichte die ungemahlene Edelstahlwolle eine Temperatur von über 70 $^{\circ}\text{C}$, während die anderen Materialien kaum eine Erwärmung zeigten (Abbildung 21, unten).



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 21: Gleichzeitige induktive Anregung von Edelstahlwolle, Eisenpulver 63 μm und Eisenpulver Chemical S 30 μm und Carbonyleisen-Pulver (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten).

Beim nächsten Test wurden Bronzepulver - 75 – 250 μm , Edelstahlpulver 45 – 150 μm und Aluminiumpulver, 0 – 100 μm induktiv angeregt (Abbildung 22, oben). Nur das Edelstahlpulver zeigte eine nennenswerte Temperaturerhöhung auf ca. 40 $^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 3 Sekunden, während Bronze- und Aluminiumpulver keine nennenswerte Reaktion zeigten (Abbildung 22, unten).



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 29: Geänderte Induktor Konfiguration mit der Doppel- Induktionsspule. Links befindet sich der mit Suszeptoren versehene Klebstoff unterhalb der Spule während im rechten Bild die Spule den Klebstoff umschließt.

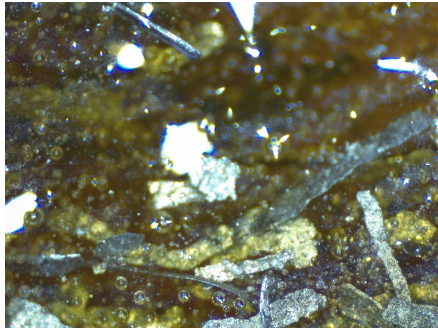
Umschließt die Induktionsspule die Klebstoffuge (Abbildung 29, rechts) gibt es eine deutlich schnellere Erwärmung als in dem Fall, wenn die Spule nur einseitig einwirken kann (Abbildung 29, links). Bei diesem Induktor kommt das daher, dass innerhalb der Windungen eine deutlich größere Feldstärke herrscht als außerhalb. Während die 10 m% Edelstahlwolle im Klebstoff bei 35 A und 270 kHz bereits nach wenigen Sekunden selbst im langsameren Modus auf über 130 °C erwärmt wurde, brauchte das 10 m% MagSilica im Klebstoff selbst unter optimalen Bedingungen einige Minuten um 100 °C zu erreichen.



Quelle: Peter Meinlschmidt, WKI

Abbildung 30: Linien - Induktor mit einfacher Spule die von einem Ferritmantel umgeben ist und sich direkt über der Klebstoffuge befindet

In einem weiteren Versuch mit einem Linieninduktor umgeben von einem Ferritmantel (Abbildung 30) wird das elektromagnetische Feld zwar verstärkt, jedoch gibt es nur einen kleinen Wirkungsbereich um den Leiter herum. Dadurch fällt die Feldstärke mit steigendem Abstand sehr schnell ab. Nur die Oberflächen werden sehr schnell erwärmt. Diese Anordnung erwärmt den mit 10% Edelstahlwolle dotierten Klebstoff bei 15 A und 330 kHz innerhalb von wenigen Sekunden auf über 120 °C und zieht dabei sogar die Metallfäden aus dem Klebstoff. Währenddessen zeigt der Klebstoff mit 10% MagSilica nur eine oberflächliche Erwärmung selbst unter optimalen Bedingungen. Dies kann verschiedene Ursachen haben, wie ungleichmäßig verteilte Suszeptoren (Abbildung 31) und variierende Stärken der induktiven Felder aufgrund unterschiedlicher räumlicher Position der Proben im Induktor. Hier sind weiterführende Untersuchungen notwendig.



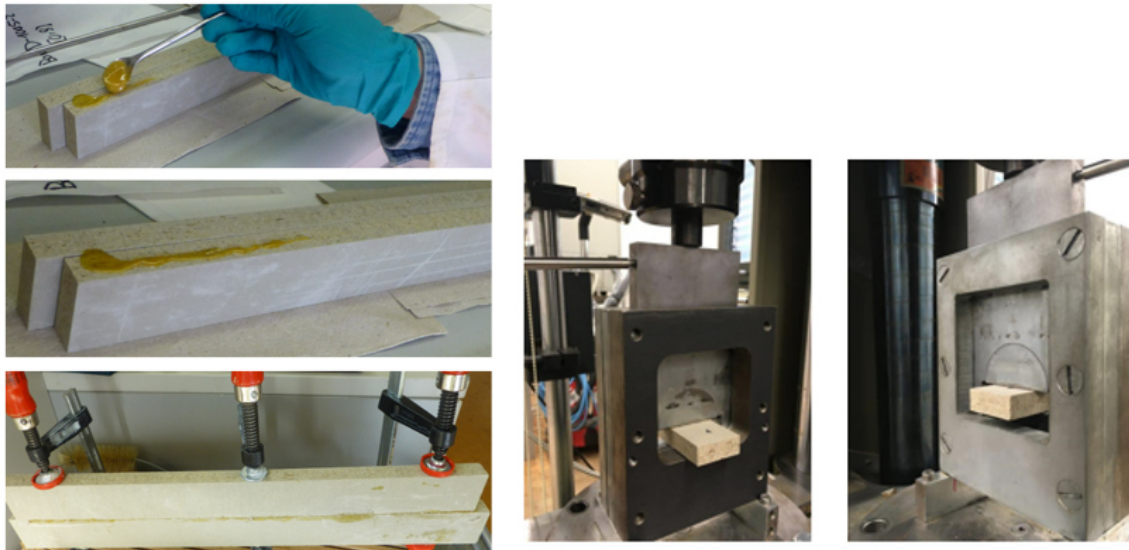
Quelle: Peter Meinschmidt, WKI

Abbildung 31: Ungleiche Verteilung der gemahlenen Edelstahlwolle im Klebstoff

4.4 Verklebungsversuche

4.4.1 Verklebungen ohne Suszeptoren

Für die Versuche wurden zementgebundene Holzwerkstoffplatten von der Firma SchwörerHaus KG zur Verfügung gestellt. Für erste Verklebungsversuche wurden die Harze BonD1002 und BonD1005 ausgewählt. Das molare Verhältnis Maleimid : Furan betrug 0,8 : 1. Die Harze wurden aufgeschmolzen und anschließend stirnseitig auf die unbehandelten zementgebundenen Holzwerkstoffplatten aufgetragen. Vor dem Fügen der Platten wurde der Klebstoff mit einem Heißluftfön bis zum Schmelzen erhitzt. Die Platten wurden anschließend gefügt, solange der Klebstoff noch heiß war und der Klebstoff durch Abkühlung ausgehärtet. Einige Bilder aus dem Labor zeigt Abbildung 32.



Quelle: Peter Meinschmidt und Richard Deetz, WKI

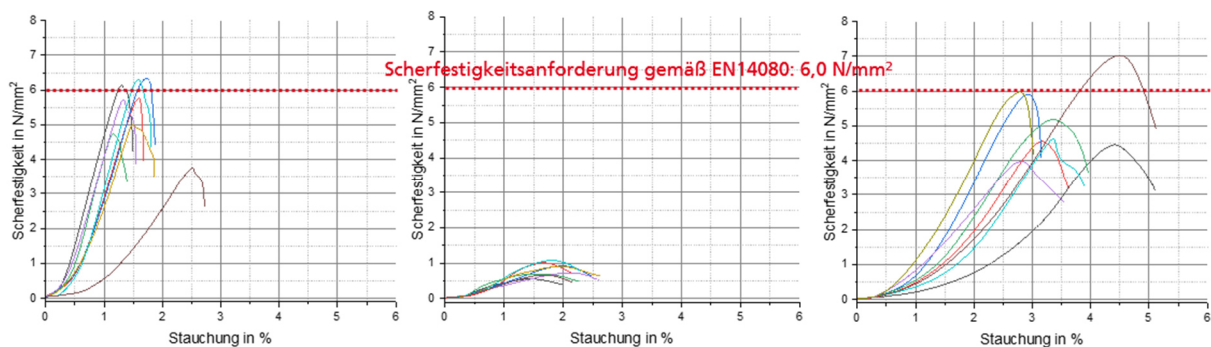
Abbildung 32: Verklebungsversuche im Labor (links), Blockscherprüfung an Zwick/Roell Z010 (rechts)

Die Platten wurden 14 Tage klimatisiert und anschließend die Blockscherfestigkeiten nach DIN EN 14080 Anhang D an einer Zwick/Roell Z010 / 10 kN bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min bestimmt. Die ermittelten Einzelwerte für die Versuchsproben BonD1002 und BonD1005 sowie die als Referenz untersuchte Probe Aerodux fasst Tabelle 8 zusammen. Die jeweiligen Messkurven der Einzelmessungen zeigt Abbildung 33.

Tabelle 8: Ermittelte Bruchlasten und Blockscherfestigkeiten

Klebstoff	Aerodux		BonD1002		BonD1005	
Messgröße	Bruchlast	Scherfestigkeit	Bruchlast	Scherfestigkeit	Bruchlast	Scherfestigkeit
Einheit	in N	in N/mm ²	in N	in N/mm ²	in N	in N/mm ²
1	2924	6,13	348	0,56	2812	4,46
2	3695	5,76	627	1,01	2823	4,56
3	4046	6,34	575	0,92	3873	5,90
4	3035	4,75	445	0,70	3353	5,20

5	3636	5,73	461	0,73	2724	3,98
6	3169	5,00	579	0,91	2943	4,62
7	3989	6,90	686	1,08	4426	7,02
8	2389	3,80	429	0,67	3751	5,98
Mw	3361	5,5	519	0,8	3338	5,2
S-Abw.	540	0,8	107	0,2	583	0,9



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 33: Einzelmessungen der Blockscherprüfung für Aerodux (links); BonD1002 (mittig) und BonD1005 (rechts)

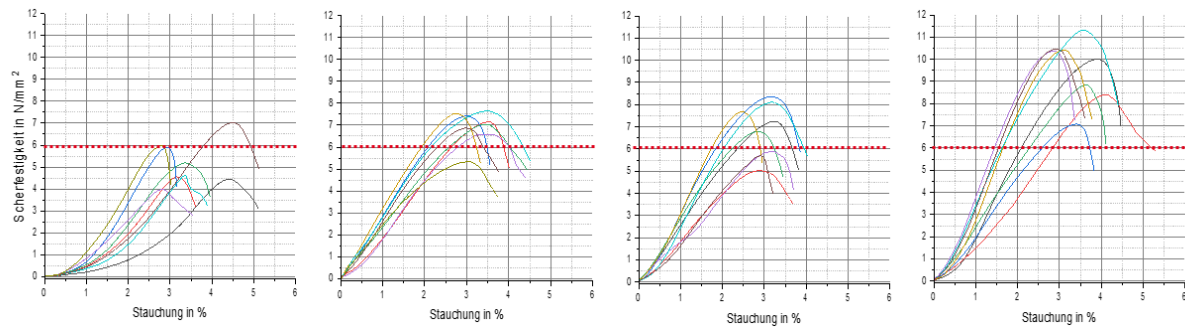
In Abbildung 33 ist zusätzlich die Scherfestigkeitsanforderung nach EN14080 von $6,0 \text{ N/mm}^2$ als rote gestrichelte Linie eingetragen. Mit dem System BonD1002 werden die Anforderungen deutlich verfehlt. Dies ist auf eine zu geringe Vernetzungsdichte aufgrund des langkettigen PPG2000 zurückzuführen. Für das System BonD1005 wurden die Anforderungen für Einzelmessungen zum Teil erreicht. Die Mittelwerte von Bruchlast und Scherfestigkeit sind für das schaltbare System BonD1005 und die Referenz Aerodux vergleichbar. Bei der Untersuchung der Prüfkörper wurde nach der Messung festgestellt, dass die Klebstoffuge an der Bruchstelle teilweise stark mit Zementstaub bedeckt war. Es lag also die Vermutung nahe, dass dies zu den teils starken Schwankungen geführt haben könnte.

In weiteren Versuchen wurden die Platten vor der Verklebung vorbehandelt. Hierbei wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht. Diese waren:

- Vorreinigung der Platten mit Druckluft
- Abwischen mit einem feuchten Tuch
- Vorreinigen mit Druckluft und Auftragung eines Primers Jowapur® - 678.05

Auf die vorbehandelten Platten wurde anschließend wieder die Klebstoffe heiß aufgetragen und die Platten anschließend gefügt. Die Ergebnisse der Blockscherprüfung zeigt Abbildung 34. Eingezeichnet ist ebenfalls die Scherfestigkeitsanforderung nach EN14080 von $6,0 \text{ N/mm}^2$ als rote gestrichelte Linie. Die Mittelwerte für Bruchlast und Scherfestigkeit fast Tabelle 9 zusammen.

Es zeigte sich, dass eine einfache Vorbehandlung mit Druckluft oder feuchtem Abwischen bereits zu einer signifikanten Besserung der Blockscherfestigkeiten führt. Die Schwankungen waren deutlich geringer und die Mittelwerte lagen über den von der Norm geforderten $6,0 \text{ N/mm}^2$. Bei Verwendung des Primers Jowapur® - 678.05 lagen alle Einzelmessungen über der geforderten Norm. Es konnten Blockscherfestigkeiten von $9,6 \pm 1,3 \text{ N/mm}^2$ erreicht werden.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 34: Einzelmessungen der Blockscherprüfung mit BonD1005 [0,8] von links nach rechts: ohne Vorbehandlung, Druckluft vorgereinigt, feucht abgewischt, mit Jowapur® - 678.05

Tabelle 9: Blockscherfestigkeiten verklebter zementgebundener Holzwerkstoffplatten mit unterschiedlicher Vorbehandlung unter Verwendung des Harzes BonD1005

Vorbehandlung	keine	Druckluft	feucht abgewischt	Jowapur 678.05
Bruchlast in N	3338 ± 582	4585 ± 459	4388 ± 706	6109 ± 708
Scherfestigkeit in N/mm ²	5,2 ± 0,9	6,9 ± 0,7	6,8 ± 1,1	9,6 ± 1,3

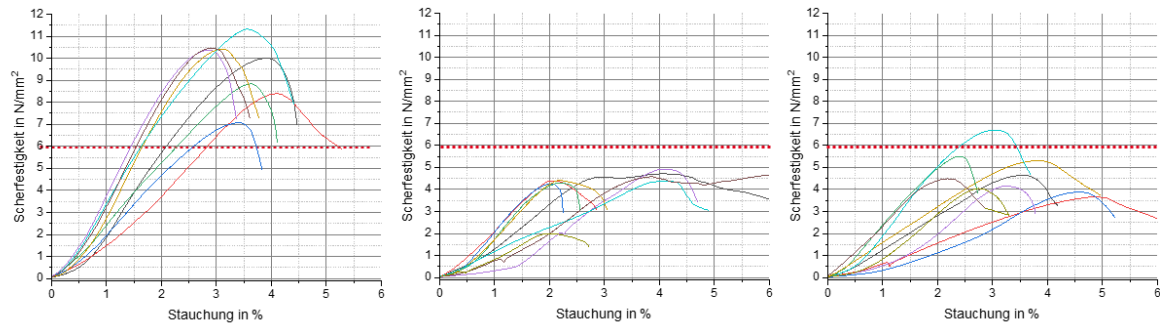
4.4.2 Verklebungen mit Suszeptoren

Die zementgebundenen Werkstoffplatten wurden mit dem Primer Jowapur® - 678.05 behandelt und anschließend wurde das Klebstoffsystem BonD1005 [0,8] mit 10 m% gemahlener Stahlwolle abgemischt und stirnseitig auf einer Platte aufgetragen. Die Platte wurde anschließend so in einer Doppelinduktionsspule platziert, dass sich die Klebstofffuge direkt im Inneren der Klebstofffuge befand (vgl. Abbildung 29, rechts). Anschließend wurde eine zweite Platte ohne Klebstoff darauf platziert und mit einem Kupferblock beschwert.

Der Induktor wurde eingeschaltet und durch Anregung der Suszeptoren der Klebstoff erwärmt. Da bei zu langer Anregung die Suszeptoren überhitzen und den Klebstoff verkohlen würden, wurde die Anregung in mehreren Zyklen durchgeführt. Es wurde insgesamt dreimal hintereinander für 15 s bei einer Stromstärke von 10 A und einer Frequenz von 550 kHz angeregt. Zwischen den Zyklen wurde für 15 s gewartet. Hierbei wurde ein Schmelzen des Klebstoffes an den Außenseiten beobachtet.

Von den verklebten Platten wurden anschließend die Blockscherfestigkeiten bestimmt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Abbildung 35 mittig dargestellt. Zum Vergleich ist links die Prüfung der verklebten Proben ohne Suszeptoren dargestellt. Es zeigte sich, dass mittels der induktiven Anregung eine Fügung zwar erreicht werden kann, die Ergebnisse aber deutlich schlechter sind als bei den Proben, wo der Klebstoff mittels Heißluftfön erwärmt wurde und keine Suszeptoren im Klebstoffharz eingearbeitet waren. Es wurde zunächst vermutet, dass dies auf eine ungleichmäßige Erwärmung der Klebstofffuge zurückzuführen ist.

Aus diesem Grund wurden in einem weiteren Versuch die nach induktiver Anregung gefügten Platten zusätzlich im Trockenschrank bei 130 °C für 1 h temperiert. Anschließend wurden erneut die Blockscherfestigkeiten bestimmt. Die Einzelmessungen sind in Abbildung 35, rechts dargestellt. Es zeigte sich, dass die Blockscherfestigkeiten etwas verbessert wurden, was den Verdacht der ungleichmäßigen Anregung via Induktion und damit verbunden einer unvollständigen Verklebung bestätigte. Trotzdem waren die Werte immer noch geringer als bei der Probe ohne Suszeptoren.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 35: Einzelmessungen der Blockscherprüfung mit BonD1005 [0,8] von links nach rechts: ohne Suszeptor, mit 10 m% gemahlener Stahlwolle, mit 10 m% gemahlener Stahlwolle und anschließender Temperierung bei 130 °C, alle Proben wurden vor Klebstoffapplikation mit dem Primer Jowapur® - 678.05 behandelt

In Tabelle 10 sind die Mittelwerte der bestimmten Blockscherfestigkeiten der gefügten zementgebundenen Holzwerkstoffplatten zusammengefasst.

Tabelle 10: Blockscherfestigkeiten verklebter zementgebundener Holzwerkstoffplatten mit BonD1005 ohne Suszeptor und mit 10% gemahlener Stahlwolle nach induktiver Anregung

Vorbehandlung	ohne Suszeptor	mit 10 m% gemahlene Stahlwolle	mit 10 m% gemahlene Stahlwolle nach temperieren
Bruchlast in N	6109 ± 708	2784 ± 574	3063 ± 654
Scherfestigkeit in N/mm ²	9,6 ± 1,3	4,2 ± 0,9	4,7 ± 1

Mit der eingearbeiteten gemahlene Stahlwolle als Suszeptor konnten die von der Prüfnorm DIN EN 14080 geforderten 6 N/mm² nicht erreicht werden. Die Ursache ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die als Suszeptor eingesetzte gemahlene Edelstahlwolle als Abstandshalter fungiert. Die Einzelfasern haben einen Durchmesser von 0,05 mm. Da die zementgebundenen Spanplatten sehr druckstabil sind, lassen sich die Fasern beim Fügen nicht in das Plattenmaterial eindrücken. Die Breite der Klebefuge wird daher durch den Durchmesser der Suszeptoren vorgegeben. Prinzipiell stellt der Einzeldurchmesser der Fasern von 0,05 mm kein Problem dar, da dies im Bereich der Stärke der Klebefuge liegt.

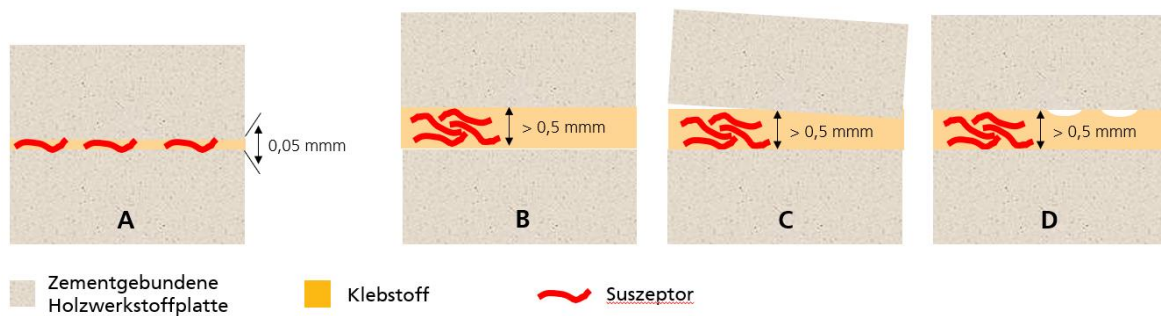
Beim Einarbeiten der Stahlwollefaser werden diese statistisch im Harz verteilt. Dies bedeutet, dass die Fasern im Harz ungeordnet, also ohne definierte Ausrichtung, vorliegen. Beim Fügen kommt es dadurch vor, dass sich mehrere Fasern übereinanderlegen und teilweise ineinander verknäulen. Die minimale Breite der Klebstofffuge ist dann nicht 0,05 mm sondern $x \cdot 0,05 \text{ mm}$, wobei x der Anzahl der überlagerten Suszeptorfaser entspricht. Dies wirkt sich negativ auf die Benetzung der zu verklebenden Platten und damit auch auf die Verklebung aus und führt letztendlich zu geringeren Blockscherfestigkeiten.

Die wesentlichen Effekte sind graphisch in Abbildung 36 dargestellt. Diese werden im Folgenden kurz erläutert:

- **Bild A:** Gezeigt ist eine ideale Verteilung der Suszeptoren. Es befindet sich immer nur ein Suszeptor zwischen den Platten. Hierdurch werden Klebstofffugen im Bereich des Suszeptordurchmesser möglich.
- **Bild B:** Zeigt die in der Realität beobachtete Anordnung der Stahlwollefaser. Dieser bilden teilweise Knäule und führen zu einer Verbreiterung der Klebstofffuge.

- **Bild C:** Beim Erwärmen der Klebstoffuge und Anpressen der Platten, kann es aufgrund der Verknäulung, dass die Platte nicht exakt parallel zu einander gefügt werden. Dies führt dazu, dass die Benetzung der Platte mit dem Klebstoff nicht optimal ist (in Abbildung 36, C, links).
- **Bild D:** Aufgrund der vergrößerten Stärke an Stellen mit verstärkter Suszeptoransammlung, kann es dazu kommen, dass die Platten nicht optimal mit dem Klebstoff benetzt werden und es zwischendrin zu Lücken in der Klebstoffuge kommt.

Vor allem die unvollständige Benetzung nach **D** wurde bei den Verklebungen der zementgebundenen Platten beobachtet.



Quelle: Steven Eschig, WKI

Abbildung 36: Schematische Darstellung zur Verklebung der zementgebundenen Holzwerkstoffplatten unter Verwendung von mit Suszeptoren abgemischten Klebstoffen: A: Idealfall mit gleichmäßiger Suszeptorverteilung, B: Verbreiterung der Klebstoffuge durch lokale Überlagerungen der Suszeptoren, C und D: Möglichkeiten einer unzureichenden Benetzung der Platten resultierend aus lokaler Suszeptoranhäufung und -überlagerung

4.5 Wissenschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt konnte gezeigt werden, dass die hergestellten schaltbaren Klebstoffharze prinzipiell für Anwendungen im Bau geeignet sind. So konnten die Mindestanforderungen an Balken- und Brettschichtholz gemäß DIN EN 14080 mit einer Blockscherfestigkeit von $9,6 \pm 1,3 \text{ N/mm}^2$ ohne eingearbeitete Suszeptoren deutlich erfüllt werden. Das zeigt, dass die Klebstoffe über eine ausreichende Klebkraft verfügen.

Mit eingearbeiteten Suszeptoren konnten die Anforderungen nicht erfüllt werden. Hier konnte bisher nur eine Blockscherfestigkeit von $4,7 \pm 1 \text{ N/mm}^2$ erreicht werden. Hauptgrund ist vor allem eine inhomogene Verteilung der Einzelfasern im Klebstoffharz, was sich zum einen negativ auf eine gleichmäßige Erwärmung und damit die Schaltung der Klebstoffe auswirkt. Zum anderen wirken lokale Faseranhäufungen als eine Art Abstandhalter. Dies bedeutet, dass beim Fügen nicht über die gesamte Klebefläche ein gleichmäßiger Anpressdruck aufgebracht werden. Dies wirkt sich negativ auf die Benetzung der zementgebundenen Holzwerkstoffplatten mit dem Klebstoff und damit die Klebewirkung aus. Ein Forschungsansatz wäre, die Stahlwolle nicht in Form von kurzen Einzelfasern in das Harz einzurühren, sondern als dünnen flächiges Gewebes einzubringen.

Ein weiterer Ansatz wäre die zur Schaltung benötigte Wärme nicht über eine induktive Erwärmung einzubringen. Dies hätte den Vorteil, dass auf die Einarbeitung von Suszeptoren verzichtet werden kann. Vor dem Fügen konnten die stirnseitig auf einer zementgebundenen Holzwerkstoffplatten applizierten Klebstoffe z. B. durch gezieltes Anblasen mit Heißluft aufgeschmolzen und im heißen Zustand mit einer zweiten Platten gefügt werden. Zum erneuten Ausschalten der Verklebung könnten auf die Klebstofffuge Heizplatten aufgelegt werden und die Platten lokal über der Klebstofffuge erwärmt werden. Der Wärmeeintrag zur Klebstoffschaltung würde dann über die Wärmeleitung der zementgebundenen Holzwerkstoffplatten erfolgen. Ein Nachteil wäre, dass nicht nur der Klebstoff gezielt erwärmt würde sondern auch das Plattenmaterial in unmittelbarer Umgebung.

Im Projekt wurden ausschließlich zementgebundene Holzwerkstoffplatten verklebt. Der Ansatz der reversibel vernetzbaren und dadurch schaltbaren Klebstoffe lässt sich auch zur Verklebung anderer Materialien wie Vollholz, verschiedene Holzwerkstoffmaterialien, Metalle oder Kunststoffen nutzen. Hierfür müssen die Rezepturen der Harzzusammensetzungen entsprechend angepasst werden, um Viskositäten und Benetzungsverhalten einzustellen.

Auch für die Herstellung von Hybridwerkstoffen aus verschiedenen Materialien sind die schaltbaren Klebstoffe interessant. In solchen Hybridwerkstoffen führen oftmals Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten zu Verformungen oder zum Versagen der Klebwirkung. Aufgrund der dynamischen reversiblen Vernetzung der schaltbaren Klebstoffe können diese Spannungen über die Zeit oder durch Auslösen des zur Schaltung benötigten Triggers abgebaut werden. Ebenso sind Nachverformungen denkbar. So lassen sich beispielsweise zweidimensionale Hybridplatten herstellen, die durch Nachverformungen zu dreidimensionalen Formkörpern verarbeitet werden können. Dies hätte den Vorteil, dass sich Klebstoffapplikation, Fügung der Materialien und Verformung voneinander entkoppeln lassen. Prozesse werden dadurch deutlich flexibler.

Die Anwendungsbereiche für solche Hybridmaterialien sind vielfältig. Neben dem Baubereich sind schaltbare Klebstoffe im Automobilbereich, der Luftfahrt, dem Sport- und Freizeitbereich, der Elektronik und der Logistik denkbar. Also überall dort wo gleiche oder verschiedene Materialien miteinander schlüssig gefügt werden sollen. Da in allen Bereichen unterschiedliche Anforderungen an die Materialien gestellt werden, müssen entsprechend auch die Klebstoffe angepasst werden. Hier stehen Forschung und Entwicklung noch am Anfang.

Ebenso ergeben sich durch die Verwendung schaltbarer Klebstoffe neue Recyclingmöglichkeiten, da sich die einzelnen Materialien wieder sortenrein voneinander trennen lassen. So können entweder defekte Komponenten ausgetauscht werden oder die reinen Materialien sortenrein aufbereitet und zur Herstellung neuer Produkte eingesetzt werden.

Weitere Forschungsansätze ergeben sich in der Technik zum Auslösen der benötigten Trigger zur Schaltung der Klebstoffe. Die Induktion ist zwar eine Methode, die eine schnelle Erwärmung erlaubt, die flexible Anwendung der Technik z. B. auf der Baustelle ist bisher aber nicht praktikabel, da entsprechende technische Geräte nicht verfügbar sind. Hier ist derzeit nur eine feste Implementierung von Induktionsspulen in der Plattenfertigung realisierbar. Ansätze könnten daher sein entsprechende portable Induktionsgeräte zu entwickeln oder die zur Schaltung benötigte Wärme über andere Wege einzubringen.

5 Fazit

Es wurden verschiedene furfurylierte Polyurethanharze hergestellt. Die unvernetzten fu-PU wurden hinsichtlich Molmassenverteilung und Viskosität charakterisiert. Durch Abmischung mit einem Bismaleimid wurden die Harze vernetzt. Zur Optimierung wurden die Zusammensetzungen aus fu-PU und Bismaleimid variiert. Entscheidend für eine gute Vernetzung ist dabei das Verhältnis von Furan- zu Maleimid-Gruppen. Als optimal erwies sich ein Verhältnis von Mal : Fu von 0,8 : 1. Die Reversibilität der Vernetzung und damit der Schaltbarkeit in Abhängigkeit von der Harz-Zusammensetzung, dem Verzweigungsgrad und der Heizrate wurde mittels Differenz-Scanning-Kalorimetrie analysiert.

Für Verklebungsversuche wurden die Rezepturen BonD1002 [0,8] und BonD1005 [0,8] ausgewählt. Dabei zeigte sich, dass die Rezeptur BonD1002 [0,8] ungeeignet ist, da die geforderten Mindestanforderungen nicht erreicht werden. Die Rezeptur BonD1005 [0,8] lieferte vergleichbare Werte wie das Referenzsystem Aerodux. Durch weitere Optimierung und Anpassung in der Vorbehandlung der zementgebundenen Holzwerkstoffplatten konnten die geforderten Blockscherfestigkeiten von 6 N/mm² erreicht werden. Besonders geeignet erwies sich mit Jowapur® - 678.05 ein Primer der Firma Jowat. Mit der Rezeptur BonD1005 [0,8] konnten Blockscherfestigkeiten von $9,6 \pm 1,3$ N/mm² erreicht werden.

Zur Schaltung über eine induktive Erwärmung wurden Suszeptoren in die Harze eingearbeitet. Als geeignet erwies sich vor allem gemahlene Stahlwolle. MagSilica-Suszeptoren funktionieren ebenfalls benötigen aber länger zu Erwärmung und sind deutlich teurer. In Versuchen bei der Firma TRUMPF Hüttinger wurde gezeigt, dass eine Erwärmung innerhalb von 20 s auf die benötigten Schalttemperaturen möglich ist. Es zeigte sich aber auch, dass es teilweise nur zu lokalen Erwärmungen kam, was auf eine inhomogene Verteilung der Suszeptoren im Klebstoff und auf lokale Schwankungen in der Stärke des induktiven Feldes zurückzuführen ist.

Zudem zeigte sich, dass die Einarbeitung von Suszeptoren in den Klebstoffen zu einer Verschlechterung der Blockscherfestigkeiten führte. Diese lagen für das Harz BonD1005 [0,8] mit 10 m% gemahlener Stallwolle nur noch bei $4,7 \pm 1$ N/mm². Die geforderten 6 N/mm² wurden nicht erreicht. Als Hauptgrund vermuten wir die lokale Anhäufung von Fasern. Diese führt dazu, dass beim Fügen kein gleichmäßiger Druck über die gesamte Verklebungsfläche erreicht werden kann, da die angehäuften und übereinanderliegenden Suszeptoren als Abstandshalter fungieren. Dies wiederum ist von Nachteil für eine ganzheitlich Benetzung und wirkt sich dadurch negativ auf die Verklebung aus.

Für eine industrielle Anwendung ist die Erwärmung mit ein- oder mehrspuligen Induktoren, die sich ober- und unterhalb der Klebstoffuge befinden, am Praktikabelsten. Hierzu sind weitergehende Untersuchungen nötig, um beispielsweise den optimalen Abstand der Induktionsschleife zur Platte und zur Klebstoffuge zu ermitteln. Darüber hinaus muss der Einfluss der Größe der Suszeptoren auf die Verklebung genauer untersucht werden. Zusätzlich muss gewährleistet werden, dass die Anregung zeitgleich über mehrere Meter Spulenlänge möglich ist. Bevorzugt kann dies, über mehrere leicht versetzte Induktionsschleifen erreicht werden. Denkbar ist ebenfalls eine sehr große Induktionsschleife, was dann allerdings hohe Frequenzen und hohe Stromstärken erfordert, um die geforderte Stärke des elektromagnetischen Feldes zu erzielen. Die Anwendung dieser Technologie sehen wir vorerst nicht direkt auf der Baustelle, sondern direkt im Werk bei der Erzeugung endlos geklebter Platten

Grundsätzlich kann das Projekt als erfolgreich eingeschätzt werden. Es konnte eine skalierfähige Klebstoffrezeptur entwickelt werden, die die Anforderungen der Prüfnorm DIN EN 14080, Anhang D, erfüllt. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die Erwärmbarkeit via Induktion prinzipiell geeignet ist, um mit Suszeptoren abgemischte Klebstoffe zu erwärmen. Die Herausforderung besteht gegenwärtig darin die induktiv anregbaren Suszeptoren homogen im Harz zu verteilen, um eine gleichmäßige Erwärmung der Klebstoffuge zu erreichen. Eine alternative Möglichkeit wäre den Wärmeeintrag über Wärmeleitung durch eine flächige Erwärmung der gefügten Platten im Bereich der Klebstoffuge zu realisieren. Für eine praktische Anwendung muss zunächst noch geklärt werden, über welchen Weg der Wärmeeintrag idealerweise erfolgen kann.

6 Mitwirkende

Autorinnen und Autoren

Dr. Eschig, Steven (Fraunhofer-Institut für Holzforschung)

Meinlschmidt, Peter (Fraunhofer-Institut für Holzforschung))

Projektpartner und weitere Fördermittelgeber

Jowat SE, Ernst-Hilker-Straße 10-14, 32758 Detmold

SchwörerHaus KG, Hans-Schwörer-Straße 8, 72531 Hohenstein-Oberstetten

TRUMPF Hüttinger GmbH & Co. KG, Bötzingen Straße 80, 79111 Freiburg

Fachliche Betreuung

Dipl.-Ing Steffen Kisseler

Brüggemann Kisseler Ingenieure

7 Literaturverzeichnis

Banea, Mariana D.; da Silva, Lucas F. M.; Campilho, Raul D. S. G.; Sato, Chiaki (2014): Smart Adhesive Joints. An Overview of Recent Developments. In: *The Journal of Adhesion* 90 (1), S. 16–40. DOI: 10.1080/00218464.2013.785916.

Das, Sandip; Samitsu, Sadaki; Nakamura, Yasuyuki; Yamauchi, Yoshihiro; Payra, Debabrata; Kato, Kazuaki; Naito, Masanobu (2018): Thermo-resettable cross-linked polymers for reu-sable/removable adhesives. In: *Polym. Chem.* 9 (47), S. 5559–5565. DOI: 10.1039/C8PY01495G.

Heinzmann, Christian; Coulibaly, Souleymane; Roulin, Anita; Fiore, Gina L.; Weder, Christoph (2014): Light-Induced Bonding and Debonding with Supramolecular Adhesives. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (7), S. 4713–4719. DOI: 10.1021/am405302z.

Husemann, M.; ZÖLLNER, S.; Westphal, A. (2008): Elektrisch erwärmbare haftklebmasse. Veröffentlichungsnr: EP1606337 B1.

Inglis, Andrew J.; Nebhani, Leena; Altintas, Ozcan; Schmidt, Friedrich Georg; Barner-Kowollik, Christopher (2010): Rapid Bonding/Debonding on Demand. Reversibly Cross-Linked Functional Polymers via Diels–Alder Chemistry. In: *Macromolecules* 43 (13), S. 5515–5520. DOI: 10.1021/ma100945b.

Jiang, Yi; Woortman, Albert J. J.; van Alberda Ekenstein, Gert O. R.; Petrović, Dejan M.; Loos, Katja (2014): Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters Using 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan as the Building Block. In: *Biomacromolecules* 15, S. 2482–2493. DOI: 10.1021/bm500340w.

Jones, I. P. (2016): Konstruktion und Untersuchung eines Systems zur induktiven Erwärmung durchströmter Speichermedien. Hochschule Esslingen Fakultät Gebäude-Energie-Umwelt, Bachelorarbeit, Studiengang Gebäude-, Energie- und Umwelttechnik.

Kavitha, A.; Singha, Nikhil K. (2007): A tailor-made polymethacrylate bearing a reactive diene in reversible diels–alder reaction. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45, S. 4441–4449. DOI: 10.1002/pola.22195.

Kavitha, A. Amalin; Singha, Nikhil K. (2010): Smart “All Acrylate” ABA Triblock Copolymer Bearing Reactive Functionality via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Demonstration of a “Click Reaction” in Thermoreversible Property. In: *Macromolecules* 43, S. 3193–3205. DOI: 10.1021/ma902203r.

Kötteritzsch, Julia; Hager, Martin D.; Schubert, Ulrich S. (2015): Tuning the self-healing behavior of one-component intrinsic polymers. In: *Polymer* 69, S. 321–329. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.03.027.

Kötteritzsch, Julia; Stumpf, Steffi; Hoepfener, Stephanie; Vitz, Juergen; Hager, Martin D.; Schubert, Ulrich S. (2013): One-Component Intrinsic Self-Healing Coatings Based on Reversible Crosslinking by Diels–Alder Cycloadditions. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 214, S. 1636–1649. DOI: 10.1002/macp.201200712.

Maciejewski, A.; Steer, R. P. (1993): The photophysics, physical photochemistry, and related spectroscopy of thiocarbonyls. In: *Chemical Reviews* 93, 67–98.

Murray, B. C. M.; Tong, T. H.; Hreha, R. D. (2016): Reversible thermoset adhesives. Veröffentlichungsnr: US 9260640 B1.

Nacke, B.; Baake E. (2014): „Induktives Erwärmen“; Vulkan-Verlag GmbH, ISBN 978-3-8027-2384-1.

- Oehlenschlaeger, Kim K.; Guimard, Nathalie K.; Brandt, Josef; Mueller, Jan O.; Lin, Ching Yeh; Hilf, Stefan et al. (2013): Fast and catalyst-free hetero-Diels-Alder chemistry for on de-mand cyclable bonding/debonding materials. In: *Polymer Chemistry* 4, S. 4348–4355. DOI: 10.1039/C3PY00476G.
- Oehlenschlaeger, K. K.; Mueller, J. O.; Brandt, J.; Hilf, S.; Lederer, A.; Wilhelm, M. et al. (2014). Adaptable Hetero Diels–Alder Networks for Fast Self-Healing under Mild Conditions. In: *Advanced Materials* 26, 3561–3566.
- Turkenburg, D. H.; Fischer, H. R. (2015): Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites. In: *Polymer* 79, S. 187–194. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.10.031.
- Turkenburg, Daniël Hendrik; van Bracht, Henk; Funke, Björn; Schmider, Martin; Janke, Doreen; Fischer, Hartmut Rudolf (2017): Polyurethane adhesives containing Diels–Alder-based thermoreversible bonds. In: *Journal of Applied Polymer Science* 134 (26). DOI: 10.1002/app.44972.
- Xu, Jianan; Li, Zhiying; Wang, Bao; Liu, Fengya; Liu, Yudong; Liu, Fengqi (2019): Recyclable biobased materials based on Diels–Alder cycloaddition. In: *J Appl Polym Sci* 136 (18), S. 47352. DOI: 10.1002/app.47352.
- Yoshie, Naoko; Yoshida, Shoma; Matsuoka, Koji (2019): Self-healing of biobased furan poly-mers. Recovery of high mechanical strength by mild heating. In: *Polymer Degradation and Stability*. 161, S. 13–18. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.007.
- Zeng, Chao; Seino, Hidetake; Ren, Jie; Hatanaka, Kenichi; Yoshie, Naoko (2013): Bio-Based Furan Polymers with Self-Healing Ability. In: *Macromolecules* 46, S. 1794–1802. DOI: 10.1021/ma3023603.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien mit Ethen	12
Abbildung 2: Ausgewählte Diene und Dienophile	12
Abbildung 3: Schematische Darstellung der reversiblen Diels-Alder-Reaktion von Furanen und Maleimiden	13
Abbildung 4: Möglichkeiten zur Herstellung reversibel vernetzbarer Polymere	14
Abbildung 5: Schematische Darstellung der reversiblen Vernetzung	15
Abbildung 6: Prinzip der induktiven Anregung. Mithilfe einer stromdurchflossenen Spule wird ein elektromagnetisches Wechselfeld im Werkstück erzeugt, das sich hierdurch kontaktlos erwärmen lässt.	15
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Herstellung der reversibel vernetzbaren Polyurethanharze	18
Abbildung 8: Einfluss der Harzzusammensetzung auf die Harzstruktur	19
Abbildung 9: Induktionsspule, die quer zur Förderbandrichtung angebracht auch im Durchlauf Klebstoffugen erwärmen kann.	20
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur induktiven Anregung von Suszeptoren im Klebstoff, bestehend aus einer Induktionseinheit (Induktor, Kühler, Induktionsspule) und Thermografiekamera zur schnellen Messung der Temperatur des Klebstoffes.	20
Abbildung 11: Arbeitsplan	22
Abbildung 12: Vergleich der Viskositäten der fu-PU's mit MDI bei verschiedenen Verzweigungsgraden	25
Abbildung 13: Vergleich der Viskositäten der fu-PU's mit PPG2000 mit HDI und MDI bei verschiedenen Verzweigungsgraden	25
Abbildung 14: Ergebnisse der GPC-Messungen zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der hergestellten furfurylierten Polyurethane	27
Abbildung 15: Diels-Alder-Reaktion von Furanen und Maleimide reagieren zum Cycloadditionsprodukt	28
Abbildung 16: Schema der Diels-Alder-Reaktion von Furan und Maleimid und Strukturen der endo- und exo-Cycloadditionsprodukte.	29
Abbildung 17: DSC-Aufheizkurven von BonD1005 [0,8] bei 10 K/min	30
Abbildung 18: Umsatz der Vernetzung in Abhängigkeit von der Heizrate, Reihe: PPG1000 / TMP // MDI, Maleimid : Furan = 0,8, Bezeichnung an der x-Achse: molares Verhältnis PPG1000 : TMP (Heizrate in K)	31
Abbildung 19: Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit vom verwendeten PPG, Reihen mit MDI, Maleimid : Furan = 0,8; Bezeichnung an der x-Achse: molares Verhältnis PPG : TMP (verwendetes PPG)	31
Abbildung 20: Induktor der Firma Hüttinger (links) zur Anregung der Suszeptoren und Messung des Temperaturanstiegs mit einer Thermographiekamera Equus 327 k der Firma Ircam (rechts).	34
Abbildung 21: Gleichzeitige induktive Anregung von Edelstahlwolle, Eisenpulver 63µm und Eisenpulver Chemical S 30 µm und Carbonyleisen-Pulver (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten).	34

- Abbildung 22: Gleichzeitige induktive Anregung von Bronzepulver - 75 – 250 µm, Edelpulver 45 – 150 µm und Aluminium-Pulver, 0 – 100 µm (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten). 35
- Abbildung 23: Gleichzeitige induktive Anregung von Kupfer-Spänen - extra fein, Kupferpulver 315 µm, Kupferpulver - 63 µm und Kupferpulver - 38 µm (oben) und deren Temperaturentwicklung (unten). 35
- Abbildung 24: Unterschiedliche Mengen Eisenpulver in frischem Weißleim. 36
- Abbildung 25: Temperaturverteilung nach induktiver Anregung der Eisenpulverpartikel in frischem (feuchten) Weißleim. 37
- Abbildung 26: Zerkleinerte Edelpulver die zu unterschiedlichen Masseprozent (2% / 5% / 10% / 20%) in Weißleim eingerührt wurde (oben) und Temperaturverteilung nach induktiver Anregung derselben Partikel im trockenen Leim. 37
- Abbildung 27: Unterschiedlich lange Edelpulverfäden von ca. 10 mm bis 1,5 mm Länge (links) und Temperaturverteilung nach kurzer induktiver Anregung (rechts). 38
- Abbildung 28: TRUMPF – Hüttinger Induktor mit Doppel- Induktionsspule. Links wurde der mit Suszeptoren versehene Klebstoff auf der zementgebundenen Platte in der Mitte der Spule platziert während er sich im Bild rechts nah an der Spule befindet. 38
- Abbildung 29: Geänderte Induktor Konfiguration mit der Doppel- Induktionsspule. Links befindet sich der mit Suszeptoren versehene Klebstoff unterhalb der Spule während im rechten Bild die Spule den Klebstoff umschließt. 39
- Abbildung 30: Linien - Induktor mit einfacher Spule die von einem Ferritmantel umgeben ist und sich direkt über der Klebstofffuge befindet 39
- Abbildung 31: Ungleichmäßige Verteilung der gemahlener Edelpulver im Klebstoff 40
- Abbildung 32: Verklebungsversuche im Labor (links), Blockscherprüfung an Zwick/Roell Z010 (rechts) 41
- Abbildung 33: Einzelmessungen der Blockscherprüfung für Aerodux (links); BonD1002 (mittig) und Bond1005 (rechts) 42
- Abbildung 34: Einzelmessungen der Blockscherprüfung mit BonD1005 [0,8] von links nach rechts: ohne Vorbehandlung, Druckluft vorgereinigt, feucht abgewischt, mit Jowapur® - 678.05 43
- Abbildung 35: Einzelmessungen der Blockscherprüfung mit BonD1005 [0,8] von links nach rechts: ohne Suszeptor, mit 10 m% gemahlener Stahlwolle, mit 10 m% gemahlener Stahlwolle und anschließender Temperierung bei 130 °C, alle Proben wurden vor Klebstoffapplikation mit dem Primer Jowapur® - 678.05 behandelt 44
- Abbildung 36: Schematische Darstellung zur Verklebung der zementgebundenen Holzwerkstoffplatten unter Verwendung von mit Suszeptoren abgemischten Klebstoffen: A: Idealfall mit gleichmäßiger Suszeptorverteilung, B: Verbreiterung der Klebstofffuge durch lokale Überlagerungen der Suszeptoren, C und D: Möglichkeiten einer unzureichenden Benetzung der Platten resultierend aus lokaler Suszeptoranhäufung und -überlagerung 45

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeits- und Zeitplan des Projektes Bonding on Demand-Klebstoffe (BonD)	22
Tabelle 2: Zusammensetzungen der hergestellten Polyurethanharze	24
Tabelle 3: Messwerte der GPC-Messungen	27
Tabelle 4: Einwaagen und Zusammensetzungen der Abmischungen von fu-PU und MPBMal	28
Tabelle 5: Bezeichnung, Größe und Foto der untersuchten Suszeptoren	32
Tabelle 6: Bewertung der induktiven Anregbarkeit untersuchter Suszeptoren	36
Tabelle 7: Verwendete Induktoren bei der Firma Hüttinger Trumpf	38
Tabelle 8: Ermittelte Bruchlasten und Blockscherfestigkeiten	41
Tabelle 9: Blockscherfestigkeiten verklebter zementgebundener Holzwerkstoffplatten mit unterschiedlicher Vorbehandlung unter Verwendung des Harzes BonD1005	43
Tabelle 10: Blockscherfestigkeiten verklebter zementgebundener Holzwerkstoffplatten mit BonD1005 ohne Suszeptor und mit 10% gemahlener Stahlwolle nach induktiver Anregung	44

10 Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere, Einheit Stromstärke
AP	Arbeitspaket
Fu	Furan
Fu-PU	Furfuryliertes Polyurethan
H	Henry, Einheit Induktivität
HDI	Hexamethylendiisocyanat
Hz	Hertz, Einheit der Frequenz
GPC	Gelpermeationschromatographie
m%	Massenprozent
Mal	Maleimid
MDI	Methylendiphenyl-diisocyanat
mmol	Mol, Einheit der Stoffmenge
MPBMal	1,1'-(Methylendi-4,1-phenylen)-bismaleimid
MS	Meilenstein
NCO	Isocyanat-Funktion
OH	Hydroxy-Funktion
Pas	Pascalsekunde, Einheit der Viskosität
PPG1000	Polypropylenglykol1000
PPG2000	Polypropylenglykol2000
PU	Polyurethan