



Untersuchung chemischer Reaktionen mit langen Reaktionszeiten im Mikrowellenfeld

Prof. Dr. rer. nat. Dieter Greif, Hochschule Zittau/Görlitz (FH), FB Math./Naturwissenschaften
 Dr. rer. nat. Annett Fuchs, Hochschule Zittau/Görlitz (FH), FB Math./Naturwissenschaften

In den Jahren 1945-1947 befasste sich P. Spencer bei Raytheon mit Radarstrahlung. Bei seinen Experimenten bemerkte er, dass durch Radar-Antennen auch Wärme erzeugt wird. Das eher zufällige Ergebnis dieser Untersuchungen war der Haushalt-Mikrowellenofen. Im Laufe der folgenden Jahre wurden verschiedene Anwendungen der Mikrowellentechnik entwickelt. Dazu zählen u. a.

- Trocknung verschiedener Materialien wie Holz, Papier, Gummi, Tabak, Leder
- Trocknung von Obst, Gemüse und anderen Lebensmitteln
- Extraktionsprozesse
- Polymerisationsprozesse, Vulkanisieren, Behandlung von Elastomeren

Allein in der Synthesechemie blieb der Einsatz der Mikrowellentechnik für lange Zeit eine exotische Anwendung. Es dauerte immerhin 40 Jahre bis diese Technologie in die Synthesechemie eingeführt wurde. 1986 erschienen die ersten beiden Publikationen von R. Gedye et al. [1] und R. J. Giguere et al. [2], die über die Beschleunigung chemischer Reaktionen unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung berichteten. In inzwischen über 1300 Publikationen mit stark zunehmender Tendenz wird bestätigt, dass mikrowellenunterstützte Synthesen dem Synthesechemiker völlig neue Wege zum Reaktionsprodukt eröffnen. Durch direktes Einkoppeln der Energie in die chemische Reaktion wird die notwendige Aktivierungsenergie für diese Reaktion in kürzester Zeit zugeführt; Zeitverkürzungen um den Faktor 100 bis 1000 sind keine Seltenheit. Die heute allgemein anerkannten Vorteile der Mikrowellensynthese sind:

Zeiteffizienz	→	Geringe Reaktionszeiten aufgrund optimaler Energieeintragung und Energieaufnahme
Energieeffizienz	→	Reduzierter Energieverbrauch durch optimale Energieeintragung und Energieaufnahme
Stoffeffizienz	→	Hohe Ausbeuten, wenig Nebenprodukte, hohe Reinheit der Reaktionsprodukte

Bei der Übertragung konventionell ablaufender chemischer Reaktionen auf Reaktionen im Mikrowellenfeld ist es erforderlich, bestimmte Randbedingungen zu beachten.

Als variierbare Reaktionsparameter stehen die Temperatur, der Druck und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, insbesondere die Auswahl der Lösungsmittel, zur Verfügung. Bei der Methodenentwicklung stellt die Temperatur die beste Regelgröße dar, da die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion entscheidend von der Temperatur abhängig ist. Wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt, so werden im Prinzip die konventionellen Bedingungen nachempfunden, dass heißt, die maximal erreichbare Temperatur hängt vom Siedepunkt der im Reaktionsgemisch vorliegenden Komponenten ab. In den meisten Fällen wird sie bestimmt durch den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels. Für Arbeiten unter Normaldruck werden in der Literatur folgende Richtlinien angegeben, die die Zeiteffizienz bei Anwendung der Mikrowellentechnologie auf chemische Reaktionen sehr gut widerspiegeln:

<u>Konventionelle Durchführung:</u>	<u>Mikrowellenreaktor:</u>
4 Stunden	10 min
8-18 Stunden	30 min
> 18 Stunden	1 Stunde

Die Temperatur in einem Reaktionsgemisch kann durch Anwendung von Druck über den Siedepunkt bei Atmosphärendruck gesteigert werden. Bei der Methodenentwicklung wird die Temperatur schrittweise erhöht, bis die optimale Reaktionstemperatur gefunden wurde. Der gesteigerte Umsatz muss mit der möglichen Bildung von Nebenprodukten korreliert werden. Reaktionen unter Druck haben jedoch den Nachteil, dass während der Reaktion keine Reaktanten zugefügt werden können und die umsetzbaren Stoffmengen begrenzt sind.

In einem weiteren Schritt wird die Reaktionszeit ermittelt, die für eine maximale Produktbildung notwendig ist. Danach kann versucht werden, die Reaktion hinsichtlich der Stoffeffizienz zu optimieren. So können die Verhältnisse der Reaktanten verändert oder bei Verwendung flüssiger Stoffe auf Lösungsmittel verzichtet werden. Das Lösungsmittel übt entscheidenden Einfluss auf die Aufnahme und Wirkung der

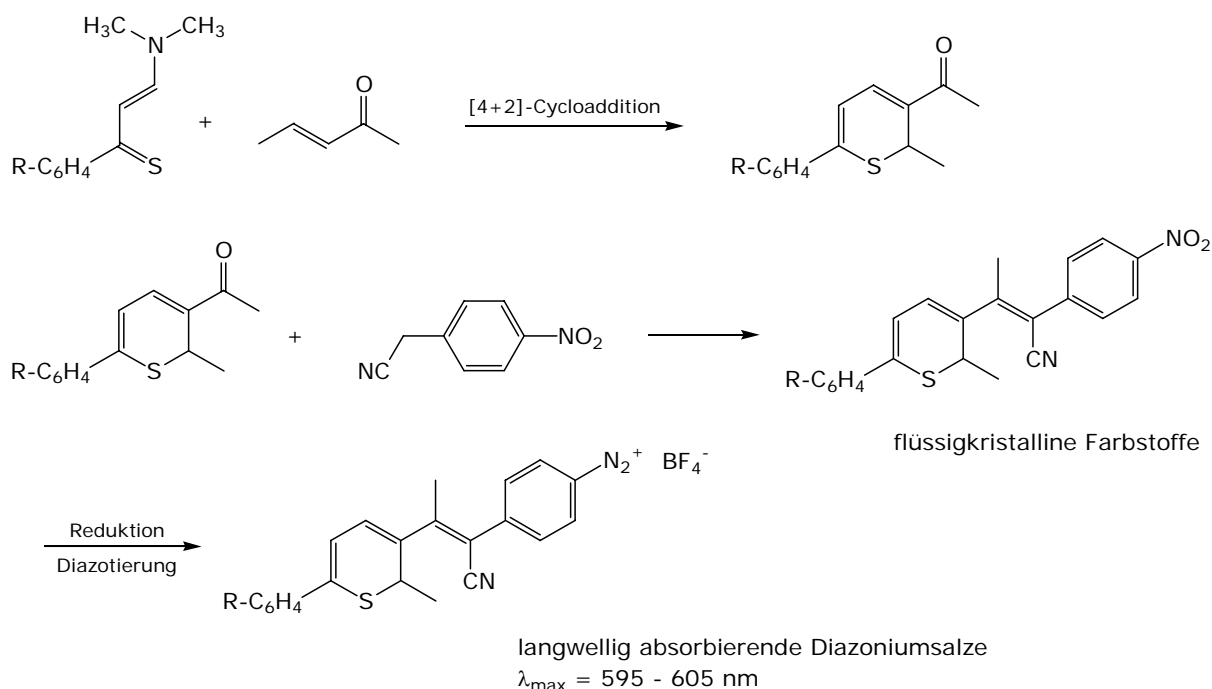


eingestrahltener Energie aus. Bei der Reaktion unpolarer Reaktanten kann ein polares Lösungsmittel als Energieüberträger fungieren. Andererseits kann ein unpolares Lösungsmittel thermische Wärme, die bei der Reaktion polarer Reaktanten entsteht, aufnehmen und so die Reaktion „kühlen“.

Weiterhin unterscheidet sich die Technologie des Mikrowelleneintrages in chemische Reaktionen erheblich davon, ob Feinchemikalien oder Bulk-Produkte synthetisiert werden sollen. Das oberste Ziel bei der Synthese von Feinchemikalien (z. B. Pharmaka, Reagenzien für analytische, biochemische und biotechnologische Zwecke oder auch spezielle Farbstoffe) ist eine exzellente Reinheit der Produkte bei möglichst kurzen Reaktionszeiten. Mit dem Eintrag von Mikrowellenenergie ist dieses Ziel ohne Schwierigkeiten erreichbar. Bei der Synthese von Bulk-Produkten stehen die Einsparung von Energie durch kurze Reaktionszeiten im Mittelpunkt des Interesses. Bisher gibt es aber kaum Untersuchungen darüber, mit welchen Methoden sich Mikrowellenenergie problemlos in entsprechend große Reaktoren eintragen lässt. Das sog. Upscaling von erfolgreich eingeführten Labormethoden auf technische Verfahren ist ein bisher noch nicht gelöstes Problem bei der Anwendung der Mikrowellentechnologie in chemischen Reaktionen. In den folgenden Abschnitten werden chemische Reaktionen mit langen Reaktionszeiten und hohem Energiebedarf vorgestellt, mit denen sich die Autoren in eigenen Projekten befasst haben. Dazu zählen Heterocyclensynthesen, die Darstellung fluoriertes Amphetamine, die Herstellung von Fettsäureestern, die Hydrolyse von Stärke und Cellulose zu Mono- und Disacchariden und energie-, stoff- und zeiteffiziente chemische Funktionalisierung von Fettstoffen unter Mikrowellenbedingungen.

Synthese von Heterocyclen

[4+2]-Cycloadditionsreaktionen beanspruchen nach wie vor erhebliches präparatives und mechanistisches Interesse. Die fast unerschöpfliche Variierbarkeit der Komponenten dieser Reaktion bietet einen Zugang zu wichtigen Verbindungsklassen der organischen Chemie. Durch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Enaminothioketonen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen lassen sich funktionell substituierte 2H-Thiopyrane herstellen. Das präparative Potential dieser in 3-Position substituierten 2H-Thiopyrane liegt in der Abwandlung zu langwellig absorbierenden Diazoniumsalzen bzw. zu flüssigkristallinen Farbstoffen begründet.



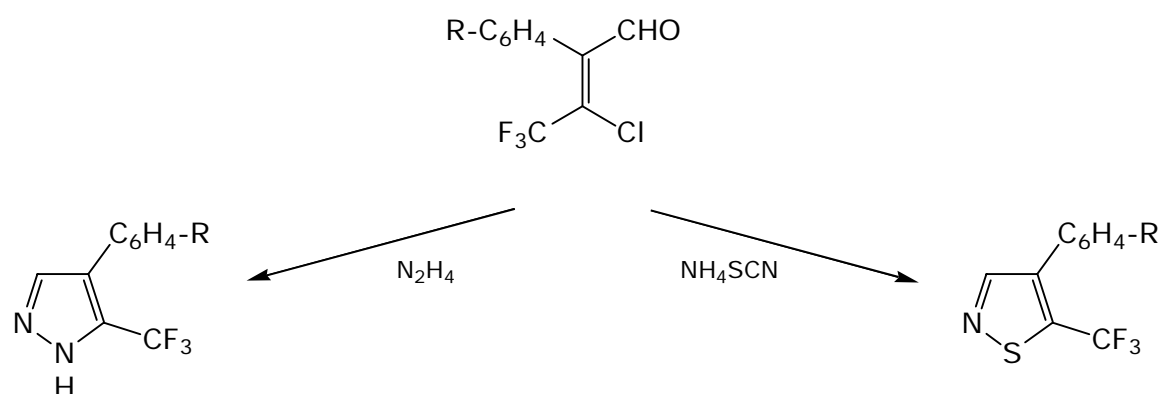
Der Schlüsselschritt dieser Synthesesequenz stellt eine [4+2]-Cycloadditionsreaktion dar. Unter konventionellen Bedingungen benötigt man für die Reaktion zehn bis 20 Stunden bei 80 °C, um vernünftige Ausbeuten zu erreichen. Systematische Untersuchungen zum Eintrag von Mikrowellenenergie in diese Reaktion ergaben, dass sich die Reaktionszeit drastisch verkürzt, wenn man in einem Druckreaktor bei 120 °C arbeitet. In diesem Fall waren die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen der



Enaminothioketone an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen bereits nach zehn Minuten beendet; die Ausbeute lag bei durchschnittlich 80 %.

Fluorierte heterocyclische Verbindungen besitzen eine erhebliche Bedeutung in der Pharmazie und der Agrochemie. Eine Reihe von antiviralen, antitumoralen und fungiziden Stoffen konnten synthetisiert werden, bei denen die Fluorsubstitution der Schlüssel für ihre biologische Aktivität ist. Mit der Darstellung der β -Chlor- β -trifluormethylvinylaldehyde wurde eine Klasse von *building blocks* erschlossen, die vor allem die Synthese fluorierter Heterocyclen wie Pyrazole und Isothiazole gestatten.

β -Chlor- β -trifluormethylvinylaldehyde reagieren mit Hydrazin zu 5-Trifluor-methylpyrazolen, die Reaktion mit Ammoniumrhodanid ergibt 5-Trifluor-methylisothiazole. Konventionell werden diese Reaktionen so durchgeführt, dass die Reaktionspartner für längere Zeit (ein bis sechs Stunden) in einem entsprechenden Lösungsmittel unter Rückfluss erwärmt werden. Die Dauer der beiden Reaktionen lässt sich erheblich verkürzen, wenn die Synthese im Mikrowellendruckreaktor bei 110 °C bzw. 120 °C durchgeführt wird; gleichzeitig beobachtet man, bedingt durch die kurzen Reaktionszeiten und die höhere Temperatur, eine bemerkenswerte Steigerung der Ausbeute.

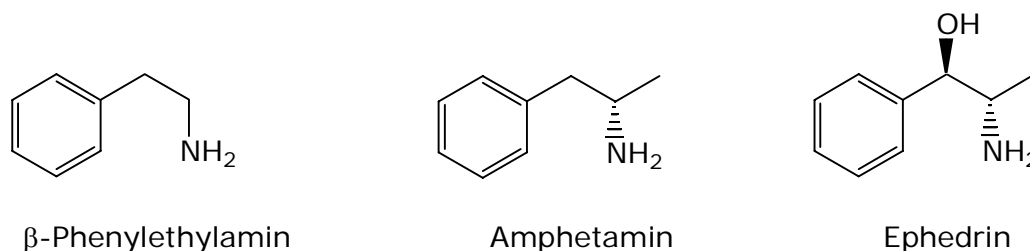


Konventionell	MW-Reaktor
Ethanol	Ethanol
78 °C	120 °C
1 Stunde	10 Minuten
64 % Ausbeute	90 % Ausbeute

Konventionell	MW-Reaktor
Aceton	Aceton
56 °C	110 °C
6 Stunden	13 Minuten
56 % Ausbeute	85 % Ausbeute

Synthese fluorierter Amphetamine

β -Phenylethylamin ist eine Teilstruktur zahlreicher bekannter schmerzbetäubender und euphorisierender Wirkstoffe natürlicher Herkunft. Es ist selbst das Stammskelett mehrerer nichtheterocyclischer Alkaloide mit anregender bis berauschender Wirkung wie Ephedrin und Mescaline, aber auch die Leitstruktur zahlreicher synthetischer Präparate, die sich auf dem illegalen Betäubungsmittelmarkt verbreiten. Die am häufigsten vorkommenden Phenylalkylamine sind die β -Phenylethylamine, die α -Methyl- β -phenylethylamine (Amphetamine) und vom Ephedrin abgeleitete Verbindungen:



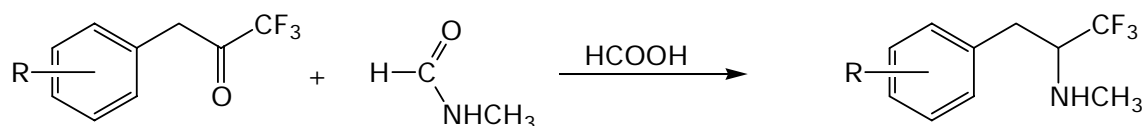


Diese Verbindungen sind in ihren pharmakologischen Wirkungen dem körpereigenen Stoff Adrenalin verwandt. So wirken sie allesamt leistungssteigernd und vermitteln Wohlbefinden, Zufriedenheit und Gelassenheit.

Neben dem Missbrauch dieser Verbindungen, besonders im Leistungssport und als Partydrogen, existieren wichtige medizinische Anwendungen:

- Asthmamittel, aufgrund der bronchienerweiternden Wirkung
- Appetitzügler zur Gewichtsreduzierung
- Ruhigstellung von Personen, die unter aggressivem Verhalten oder Hyperaktivitätsstörungen leiden
- Behandlung der Narkolepsie

Durch den gezielten Einbau von Fluor in diese biologisch aktiven Verbindungen gelingt es, die Eigenschaften und damit die pharmakologische Wirkung entscheidend zu beeinflussen. Der Schlüsselschritt zur Synthese fluorierter Amphetamine stellt eine reduktive Aminierung von Benzyltrifluormethylketonen nach LEUCKART-WALLACH dar. Diese Reaktionen verlaufen unter konventionellen Bedingungen bei hohen Temperaturen und benötigen mehrere Stunden (übliche Bedingungen sind 195 °C und 15 bis 20 Stunden Reaktionsdauer). Bedingt durch die recht harten Reaktionsbedingungen sind die Ausbeuten bei LEUCKART-WALLACH-Reaktionen oft nicht zufriedenstellend. Deshalb wurde die reduktive Aminierung substituierter Benzyltrifluormethylketone mit N-Methylformamid/Ameisensäure unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung untersucht.



	Dauer	Lösungsmittel	Temperatur	Ausbeute
Konventionell	15-20 Std.	Ameisensäure	230 °C	30-40 %
Mikrowellenfeld	5 Std.	Ameisensäure	180 °C	50-60 %

Die Ergebnisse zeigen, dass die mikrowellenunterstützte Synthese fluorierter Amphetamine im Vergleich zum konventionellen Verfahren besser abläuft, ein entscheidender Einfluss auf die Reaktionsbedingungen konnte in diesem Fall jedoch nicht nachgewiesen werden.

Synthese von Fettsäureestern

Öle und Fette besitzen in der chemischen Industrie den größten Einsatzfaktor unter den nachwachsenden Rohstoffen. Fettsäuremethylester sind, aufgrund ihrer chemischen Funktionalisierung begehrte Rohstoffe für die chemische Industrie und dienen im Fall der Fettsäuremethylester als Treibstoff (Biodiesel). Die Synthese einer Reihe von Estern unter Mikrowellenbedingungen ist in der Literatur beschrieben, z. T. sind diese Verfahren auch patentiert worden.

In Kooperation mit einem Unternehmen der chemischen Industrie wurden gezielt Synthesemöglichkeiten von Methylpalmitat, Methylstearat, Isopropylaurat und Glycerintriacetat unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung untersucht. Die Ergebnisse gestalten sich recht unterschiedlich. Während Methylpalmitat und Methylstearat bei Reaktionstemperaturen von 140 °C bereits nach 15 Minuten mit über 80 % Ausbeute gebildet werden, wird Laurinsäure bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen nur zu 16 % mit Isopropanol verestert. Glycerintriacetat entsteht in einer Ausbeute von 40 % bei 215 °C, die Dauer der Reaktion beläuft sich dann auf 60 Minuten. Eine weitere Bestrahlung der Reaktionsmischung mit Mikrowellen ergab keine Verbesserung des Umsatzes.

Biodiesel stellt ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuremethylestern dar, wobei Ester von Carbonsäuren mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen dominieren (Stearinsäure, Ölsäure, Linol- und Linolensäure sowie Erucasäure). Die Rohstoffe für die Herstellung der Fettsäuremethylester sind chemisch gesehen Triglyceride, Ester der genannten Fettsäuren und Glycerin. Die Alkohololyse, also die Umesterung des Öls/Fettes mit Methanol, ist das weitaus interessanteste Verfahren zur Herstellung von Biodiesel, da man die entstehenden Methylester in der gesamten Kettenverteilung verwenden kann. Die chemische Struktur von Biodiesel begünstigt eine vergleichsweise schadstoffarme Verbrennung, insbesondere betrifft dies die Partikel-Emissionen. Eindeutig überlegen ist Biodiesel dem herkömmlichen



Diesel in der Kohlenstoffbilanz. Bei Verbrennung biogener Treibstoffe wird höchstens soviel Kohlendioxid freigesetzt wie die Pflanze zuvor aufgenommen hat. Biokraftstoffe tragen also nicht zum Treibhauseffekt bei.

Die Herstellung von Biodiesel ist seit längerem im großtechnischen Maßstab möglich. Es existieren Batch-Verfahren, Semi-Batch-Verfahren und kontinuierliche Prozesse. Batch-Verfahren werden überwiegend in Kleinanlagen mit einer Kapazität von 300 bis 1000 jato eingesetzt. Diese Kleinanlagen beliefern überwiegend die lokale Landwirtschaft. Aufgrund der Struktur sind sie technisch anders gestaltet als die „chemischen Produktionsanlagen“ von 50.000 bis 120.000 jato. Kontinuierliche Verfahren sind dagegen für größere Umesterungskapazitäten (ab etwa 50.000 jato) interessant. Für alle hier genannten Verfahren gilt, dass sie mehrere Verfahrensstufen für die Herstellung von Biodiesel benötigen. In einem von der AiF geförderten Kooperationsprojekt „Entwicklung eines neuartigen Mikrowellenreaktors für chemische Prozesse – Untersuchung und Qualifizierung der Stoffwandlung und der Gerätetechnik im Hinblick auf eine Anlagenlösung“ ist es gelungen, ein mikrowellenunterstütztes Verfahren zur Herstellung von Biodiesel aus nativen Ölen zu entwickeln, mit dem es möglich ist, in einer einzigen Stufe (in 15 bis 20 Sekunden) und unter sehr geringem Energieaufwand die Ausgangsstoffe Rapsöl und Methanol vollständig in Biodiesel umzuwandeln. Dieses Verfahren ist europaweit patentiert worden. Damit sind die Voraussetzungen für die Entwicklung einer marktfähigen großtechnischen Lösung gegeben.

Holzverzuckerung

Bereits 1819 wurde die erste Holzverzuckerung durch BRACONNET durchgeführt. Er arbeitete mit 90%-iger Schwefelsäure und erzielte dabei gute Ausbeuten. Im weiteren Verlauf des 19. Jahrhundert wurden weitere Verfahren zur Holzverzuckerung entwickelt. Es konnte sich jedoch keines dieser Verfahren großtechnisch durchsetzen, was auf hohen Energiebedarf, die Korrosion der Anlagen und auf die aufwendige Aufbereitung zurückzuführen ist. Dennoch wurden in Deutschland über Jahrzehnte hinweg zwei Verfahren betrieben, die kurz beschrieben werden sollen.

Beim SCHOLLER-TORNESCH-Verfahren erfolgt die Holzverzuckerung mit verdünnter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur und unter Druck. Weil unter diesen Bedingungen jedoch die gebildeten Monosaccharide wieder zersetzt werden können, arbeitet man nach dem Prinzip der Druckperkolation. Dabei wird die Säure schubweise im Perkolator durch das zerkleinerte Holz gedrückt und die entstandenen Zucker rasch aus der Reaktionszone entfernt. Gearbeitet wird bei einer Anfangstemperatur von 150 °C, die bis auf 185 °C gesteigert wird. Die Verzuckerung ist nach 10 bis 14 Stunden abgeschlossen. Nach diesem Verfahren können aus 1 t Nadelholz bis zu 500 kg reduzierende Zucker und etwa 300 kg Lignin gewonnen werden. Das RHEINAU-MANNHEIM-Verfahren wurde von BERGIUS entwickelt. Dabei wurde das Holz zunächst zerkleinert und im Anschluss mit 35%-iger Schwefelsäure vorhydrolysiert. Die Haupthydrolyse erfolgte mit 41%-iger Salzsäure. Die Hydrolysate wurden eingedampft und einer Nachhydrolyse mit 0,5%-iger Salzsäure bei 120 °C unterzogen. Mit einer solchen Anlage wurden aus 1 t Holz circa 600 kg Zucker gewonnen, davon 295 kg Vorzucker und 405 kg Hauptzucker, der 280 kg reines Glucose-Monohydrat ergab.

In einem Kooperationsprojekt mit dem TZ Zittau wurde gezielt untersucht, welche Möglichkeiten existieren, die Verzuckerung verschiedener Polysaccharide unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung energie-, zeit- und stoffeffizient zu realisieren. Folgende Ergebnisse wurden erzielt. Die Hydrolyse des Polysaccharids Stärke mit 0,5%-iger Essigsäure ergab bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C und einer Reaktionsdauer von 40 Minuten 100 % reduzierbare Zucker, die sich zu 84,3 % aus Glucose und 15,7 % aus Maltose zusammensetzten. Die Bedingungen für die Hydrolyse des Polysaccharids Cellulose stellen sich wie folgt dar: 1%-ige Salzsäure, 150 °C Reaktionstemperatur und 40 Minuten Reaktionsdauer. Dabei betrug der Umsatz lediglich 40 %. Von einer weiteren Optimierung des Umsatzes wurde abgesehen, da der Mikrowellenreaktor bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten stark von der salzsauren Lösung angegriffen wird. Die Verzuckerung der Cellulose im Naturprodukt Heu lief in Gegenwart von 0,5%-iger Salzsäure bei 170 °C Reaktionstemperatur innerhalb von 20 Minuten vollständig ab. Somit kann festgestellt werden, dass die Verzuckerung von Polysacchariden in Gegenwart von Mikrowellen wesentlich effektiver abläuft als unter konventionellen Bedingungen.

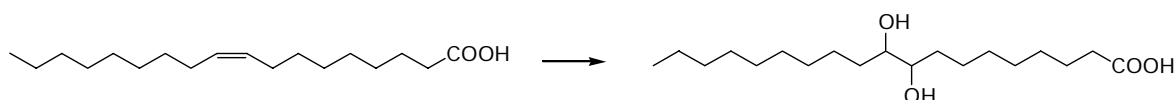
Reaktionen von Fettstoffen im Mikrowellenfeld

In den letzten Jahren ist das Interesse an natürlich vorkommenden Fettstoffen wieder stark angestiegen. Chemische Umwandlungen, der im allgemeinen als Triacylglyceride vorkommenden Fette, sollen neue Einsatzgebiete für diese nachwachsenden Rohstoffe erschließen. Für viele dieser Reaktionen sind zum Teil drastische Reaktionsbedingungen und/oder lange Reaktionszeiten und/oder der Einsatz teurer Katalysatoren notwendig.



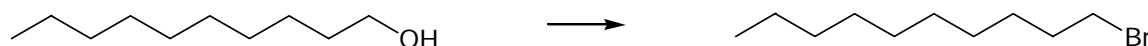
Der nichtklassische Energieeintrag in chemische Reaktionen von Fettstoffen soll vor allem dazu führen, energieintensive und stoffintensive herkömmliche Verfahren zu ersetzen. Gleichzeitig können sich auch neue Reaktionsmöglichkeiten der Fettstoffe ergeben, die das Angebot an Chemieprodukten aus Fetten erweitern und zu neuen oder verbesserten technischen Anwendungen führen können.

In einem aktuellen Forschungsprojekt, gefördert von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, wurde die Synthese von Dihydroxyfettsäuren im Mikrowellenfeld untersucht.

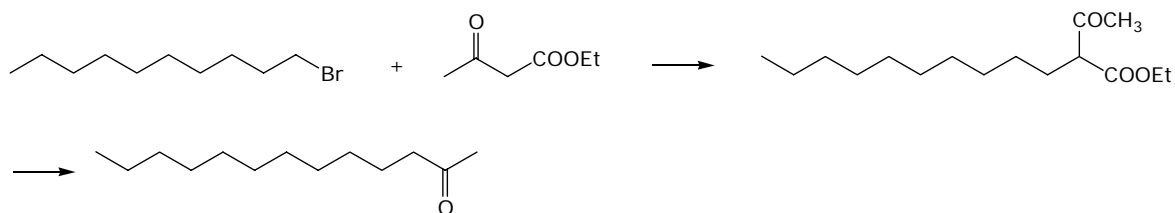


Ausgehend von Ölsäure bildet sich durch Epoxidierung mit Perameisensäure bei Raumtemperatur das entsprechende Epoxid. Dieses wird in einer zweiten Reaktionsstufe mittels wässriger Natronlauge bei 100 °C über mehrere Stunden hydrolysiert. Die entstehenden Dihydroxysäuren sind wertvolle chemische Grundprodukte in der Oleochemie. Es wurde gefunden, dass die zweite Reaktionsstufe im Mikrowellenfeld schon nach 3,5 min beendet ist und zudem die Reaktionstemperatur auf 60 °C gesenkt werden kann.

Aus Fettsäuren werden industriell Fettalkohole hergestellt, die ebenfalls als Grundchemikalien für die weitere Veredlung von Fettstoffen mit unterschiedlichsten Funktionen eingesetzt werden. Die Darstellung von Halogenalkanen ausgehend von Fettalkoholen unter Mikrowellenbedingungen wurde untersucht.



Im Vergleich zur konventionellen Synthese, bei der der Fettalkohol mit Bromwasserstoff und Schwefelsäure als Katalysator mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt wird, ist die Darstellung unter Mikrowellenbedingungen in 35 min beendet. Gleichzeitig kann die Ausbeute auf 85 % gesteigert werden. Durch Reaktion von Halogenalkanen mit der 1,3-Dicarbonylverbindung Acetessigsäureethylester und anschließende Verseifung und Decarboxylierung ist die Synthese langkettiger Alkylmethylketone möglich.



Für den ersten Teilschritt der Reaktionssequenz konnten durch systematische Methodenentwicklung die optimalen Reaktionsbedingungen unter Mikrowellenbedingungen gefunden werden. Bei einer Temperatur von 125 °C ist die Reaktion in 10 min beendet. Höhere Temperaturen führen zur ungewünschten Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Produkt unter Bildung der entsprechenden Fettsäureethylester. Bei dieser Reaktion wird Acetessigsäureethylester im zweifachen Überschuss eingesetzt. Stoffoptimierungen ergaben, dass dieser Überschuss bis auf das 1,5-fache gesenkt werden kann, sich jedoch dadurch längere Reaktionszeiten ergeben und sich der Anteil am oben erwähnten unerwünschten Nebenprodukt erhöht. Die Übertragung der zweiten Reaktionsstufe hin zum Methylketon ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Auf Grund der Reaktionsart und der daran beteiligten Stoffe kann davon ausgegangen werden, dass sich auch für diese Reaktion eine zeit- und energieeffizientere Synthese entwickeln lässt.



PCR mit Mikrowellen

Dipl.-Ing. Thomas Krahn, biotix GmbH Potsdam

Die biotix GmbH hat 2001 zum ersten Mal nachgewiesen, dass die PCR (Polymerase Kettenreaktion) auch ausschließlich durch elektromagnetische Mikrowellenstrahlung induziert werden kann. Die inzwischen patentierte Technologie wurde mit Hilfe des FUTOUR Programms in einen gebrauchsfertigen Prototypen umgesetzt, welcher in Geschwindigkeit, Größe und geringem Stromverbrauch alle konventionellen PCR Maschinen in den Schatten stellt.

Geschwindigkeit

Da sich beim konventionellen PCR Gerät der massive Metallblock stetig aufheizen und abkühlen muss, wird sehr viel Zeit für die Änderung der Temperatur benötigt.

Bei dem biotix Cycloer wird durch die Mikrowellenstrahlung ausschließlich das winzige Probenvolumen aufgeheizt. Der Reaktor selbst bleibt konstant auf Umgebungstemperatur. Damit ist nur ein leichter Windhauch nötig, um praktisch sofort von 95 °C auf 55 °C abzukühlen.

Eine komplette Mikrowellen-PCR mit 30 Zyklen dauert weniger als eine halbe Stunde. Qualitativ gibt es keine Einbußen gegenüber der konventionellen Methode.

Mit energiesparender Mikrowellentechnologie zum tragbaren Batterie-PCR-Gerät

Die PCR Diagnostik dringt in immer mehr alltägliche Anwendungsbereiche vor. Ein tragbares, universell einsetzbares „Bed-Side“ Analysegerät für die Molekulargenetik ist daher äußerst willkommen. Bereits der derzeitige biotix Mikrowellen-PCR Prototyp verbraucht nur ein Fünftel der Leistung von einem Peltier-Gerät, weil er die Energiezufuhr nur auf das tatsächliche Probenvolumen beschränkt. Mit der derzeit von biotix entwickelten 24 GHz Technologie wird nochmals eine Maßstabsverkleinerung um den Faktor 4 möglich. Damit sind der Miniaturisierung und der Flexibilität keine Grenzen mehr gesetzt:

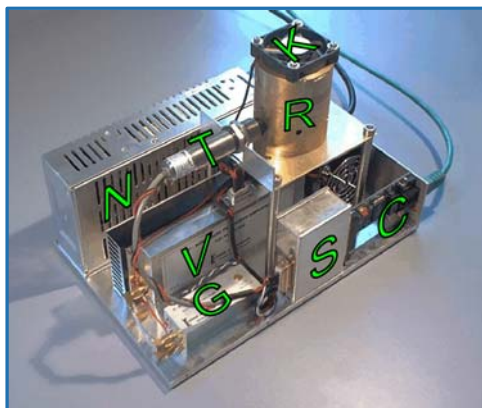
Erreger von Infektionskrankheiten können direkt am Patienten mit PCR diagnostiziert werden. Damit kann auf massive Breitspektrumantibiotika verzichtet werden und die individuelle Medikation kann endlich realisiert werden.

Biologische Waffen und natürliche Epidemien können direkt und sofort am Ort des Geschehens genauestens molekulargenetisch entschlüsselt werden, ohne dass ein Transport der Erreger in ein Biologisches Sicherheitslabor notwendig wird.

Die Identität von Menschen, Tieren und Pflanzen kann innerhalb von Minuten mit einer Mikrowellen PCR bestimmt werden. Damit ist es z. B. möglich einen Straftäter während einer Verfolgung sicher zu identifizieren.

Interessante technische Details

Anstatt eines Magnetrons verwenden die biotix Cycloer einen volltransorisierten Mikrowellengenerator, der einen Topfkreisreaktor speist. Der resonante Frequenzabgleich gewährleistet einen optimalen Wirkungsgrad bei der Temperaturerhöhung in der Probenkapillare. Der verzögerungsfreie Infrarotdetektor misst zehn mal pro Sekunde die tatsächliche Temperatur des PCR Ansatzes und ermöglicht damit dem Mikrokontroller eine Präzisionssteuerung entlang eines beliebigen Temperaturprofils. Die Software des biotix Cycloers ist von vornhinein netzwerkorientiert ausgelegt. Um in Zukunft eine absolute Flexibilität zu gewährleisten, ist eine drahtlose Netzwerkanbindung mit Mikrowellen (Bluetooth) geplant.



- K) Lüfter zum Kühlen
- R) Mikrowellen-Reaktor
- T) IR Temperaturfühler
- N) Netzteil
- G) Mikrowellen Generator
- V) Mikrowellen Verstärker
- S) Steuerelektronik
- C) TCP/IP Controller



Maßstabänderungen mikrowellenassistierter Reaktionen und Prozesse

Dr. rer. nat. Matthias Nüchter, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena
 Prof. Dr. Bernd Ondruschka, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena

Die Nutzung von Mikrowellen als Energiequelle für chemische Reaktionen und Prozesse ist ein in den letzten Jahren intensiv untersuchtes [1-3], aber auch kontrovers diskutiertes Forschungsfeld [4-7]. Eine z. Z. kaum noch überschaubare Vielzahl von Publikationen beschäftigt sich mit diesem Thema. Eine umfangreiche jedoch unvollständige Übersicht gibt [2g].

Mikrowellenunterstützte Extraktionsmethoden wurden vor allem durch die Arbeitsgruppen um Ganzler [8] und Lopez-Avila [9] aber durch Arbeiten der eigenen Arbeitsgruppe [10] bekannt.

Bei kritischem Studium der aktuellen Publikationen fallen mehrere Punkte ins Auge:

- Es gibt kaum eine Reaktion, welche noch nicht im Mikrowellenfeld getestet wurde.
- Die Reaktionsbedingungen und die genutzten Mikrowellensysteme sind aber so mangelhaft beschrieben, dass in einem hohen Prozentsatz aller publizierten Ergebnisse eine Reproduktion unmöglich ist.
- Keine einzige Reaktion wurde ausschließlich im Mikrowellenfeld gefunden, es gibt stets analoge Beispiele unter klassischen Bedingungen.

Vor kurzer Zeit wurden in [11] unter der Rubrik „Highlight“ und in [12-14] Beiträge veröffentlicht, welche uns veranlassten, mit eigenen Argumenten und experimentellen Erfahrungen, einige der dort diskutierten Thesen aus unserer Sicht darzustellen bzw. zu präzisieren. In den folgenden Kapiteln soll auf einige angewandte Aspekte der Nutzung eines nichtklassischen Energieeintrages näher eingegangen und an Hand eigener Experimente einige Möglichkeiten der mikrowellenassistierten Synthese in größerem Maßstab dargestellt werden.

Dazu ist in Abbildung 1 die zeitliche Entwicklung der Zahl von Publikationen zu mikrowellen-assistierten Reaktionen dargestellt [15]. Die ersten chemischen Reaktionen im Sinne der organischen Synthesechemie stammen aus dem Jahr 1986 [16, 17].

Die Nutzung von Mikrowellen zur Aktivierung chemischer Reaktionen im weiteren Sinn war jedoch bereits früher für eine relativ große Zahl von unterschiedlichen Einsatzgebieten wie Sintern, Trocknung, Schmelzprozesse und Auftauvorgänge bekannt. Es zeigt sich eine rasante Entwicklung auf diesem Gebiet, welche bis heute anhält. Im Gegensatz zu vielen in den letzten Jahren bearbeiteten Themen kann hier kaum von einer Modeerscheinung gesprochen werden. Das liegt zum einen an den teilweise überraschenden Ergebnissen, zum anderen an den Innovationen, welche die Mikrowellenaktivierung erforderlich machte.

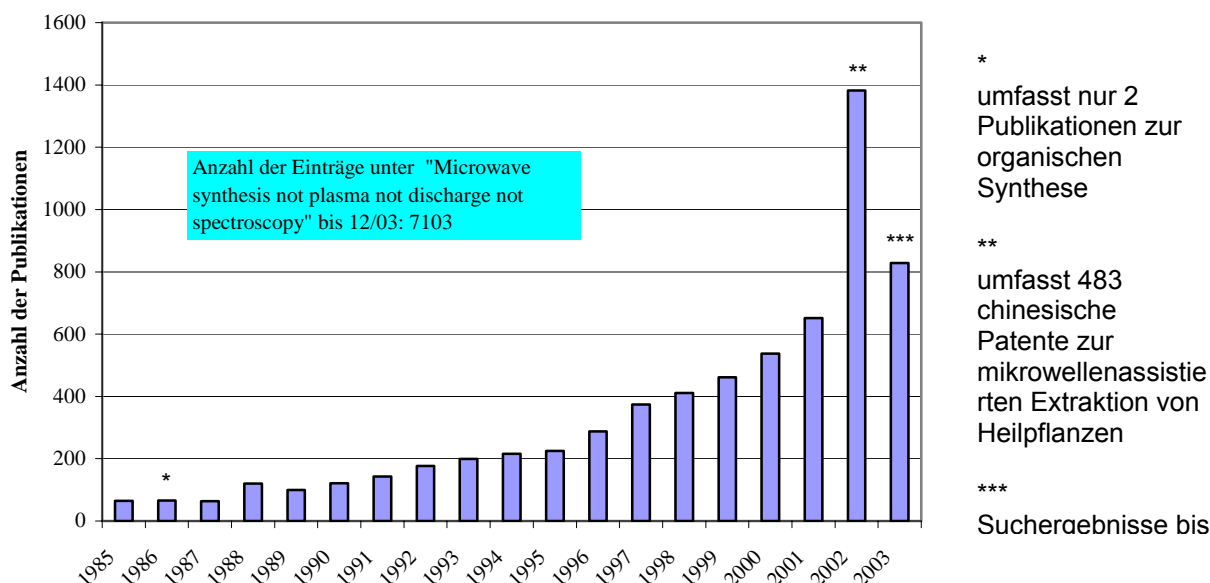


Abb. 1: Anzahl der Publikationen zum Suchbegriff „microwave synthesis...“ [15] in Anhängigkeit vom Erscheinungsjahr



Interessanterweise wurde im Fall des Mikrowelleneinsatzes in der Synthesechemie eine Energiequelle für Forschungszwecke eingesetzt, welche bereits seit einigen Jahrzehnten für weitaus „trivialere“ Zwecke, wie Kochen, Warmhalten von Speisen, Trocknung u. ä. genutzt wurde [18]. Die hierfür vorhandenen Geräte zeichneten sich durch einen hohen Sicherheitsstandard im Umgang mit der elektromagnetischen Strahlung aus, waren und sind aber für die Durchführung chemischer Reaktionen nur bedingt geeignet. Die Festlegung und Kontrolle der Versuchsparameter ist auf die Begrenzung des Leistungseintrages und der Bestrahlungszeit beschränkt. Messungen von Druck und Temperatur waren und sind mit enormen Problemen verbunden, was den Vergleich mit konventionellen Reaktionen erschwert und der Spekulation über nichtthermische (oder Mikrowellen-) Effekte Tür und Tor öffnet [19-24]. Die Steuerung erfolgt lediglich über den Leistungseintrag, eine Temperaturbegrenzung erfolgt nicht. Die seit einigen Jahren vorangetriebene Entwicklung technischer, speziell für chemische Anwendungen geeigneter Systeme hat die Möglichkeiten der mikrowellen-assistierten Reaktionsführung relativiert, aber auch so viele Vorteile aufgezeigt, dass ein zunehmendes Interesse an der Überführung dieser Methode in den technischen Maßstab zu beobachten ist. Bei allen Diskussionen um die Vorteile des mikrowellenassistierten Leistungseintrages in chemische Reaktionen und Prozesse ist stets zu bedenken, dass die Energie der Mikrowellenquanten viel zu gering ist, um chemische Reaktionen direkt zu initiieren. In Tabelle 1 sind unterschiedliche Bindungsenergien der Energie von Mikrowellenquanten unterschiedlicher Frequenz gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass zur Anregung chemischer Reaktionen eine Akkumulierung von Energie im Reaktionsgemisch erforderlich ist.

		Energie [eV] ^[b]	Energie [kJ mol ⁻¹]
1	CC-Einfachbindung	3,61 ^[c]	347
2	CC-Doppelbindung	6,35 ^[c]	613
3	CO-Einfachbindung	3,74 ^[c]	361
4	CO-Doppelbindung	7,71 ^[c]	744
5	CH-Bindung	4,28 ^[c]	413
6	OH-Bindung	4,80 ^[c]	463
7	Wasserstoffbrückenbindung	0,04-0,44 ^[d]	4 - 42
8	MW 0,3 GHz	1,2*10 ⁻⁶	0,00011
9	MW 2,45 GHz	1,0*10 ⁻⁵	0,00096 ≈ 1 J/mol
10	MW 30 GHz	1,2*10 ⁻³	0,11

Tabelle 1: Einige Bindungsstärken ^[a] im Vergleich zu unterschiedlichen Mikrowellenenergien

^[a] Weitere Beispiele zu Stärken chemischer Bindungen: J. A. Kerr "Strengths of Chemical Bonds" in: CRC Handbook of Chemistry and Physics, (Ed.: D. R. Lide) 76th ed., CRC press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo **1992**, Sec. 9, 51

^[b] 1 eV = 1.602177 * 10⁻¹⁹ J

^[c] P. W. Atkins, „Physical Chemistry“, Oxford University Press, Oxford **1990**, 938

^[d] D. A. C. Stuergea, P. Gaillard, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* 1996, **31**, 87

Energieeffizienz von Mikrowellenreaktionen

Prinzipiell wird bei der Diskussion des Argumentes „Energieeffizienz“ ein Bezug zu Vergleichsgrößen hergestellt. Die Tatsache, ob Mikrowellenenergie zur Aktivierung chemischer Reaktionen effizienter als andere Energien genutzt werden kann, ist ad hoc nicht zu beantworten. In [11] und in der Mehrzahl der publizierten Arbeiten, siehe [2g], wird lediglich auf Untersuchungen Bezug genommen, in denen wenige mmol eines Reaktionsgemisches mit vergleichsweise hoher Leistung (300 bis 1000 W) bestrahlt werden. Ein Wirkungsgrad mit dem eine Effizienz des Mikrowelleneintrages diskutiert werden könnte, wurde u. E. bisher nur selten in die Betrachtungen einbezogen [s. a. 5]. Diese Diskussion kann man solange vernachlässigen, solange über die Reaktionen von Kleinstmengen (mmol) gearbeitet wird. Kommt jedoch die Frage nach einer Maßstabsvergrößerung (mmol → mol → kmol) in Betracht, so zeigt sich schnell die Sackgasse des bisherigen Vorgehens.

Die Ermittlung der eingesetzten Energie (1 und 2) und der zum Erreichen der beschriebenen Temperatur erforderlichen Energie (3) folgt einfachem physikalischem Grundwissen.

$$\begin{array}{ll}
 P = U \cdot I & (1) \\
 Q_{th} = \Delta T \cdot c_p \cdot m & (3)
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ll}
 Q_{el} = P \cdot t & (2) \\
 \eta = Q_{th} / Q_{el} & (4)
 \end{array}$$

Aus der erforderlichen und der eingesetzten Energie lässt sich der Wirkungsgrad η (Gl. 4) errechnen, eine dimensionslose Größe, welche die effektive Umwandlung von Mikrowellenenergie in thermische



beschreibt. Die abgegebenen Mikrowellenleistungen werden vom Hersteller der Mikrowellensysteme nach einem genormten Verfahren bestimmt [25], so dass man bei der in Gl. (4) eingesetzten Werten auf relativ verlässliche Angaben zurückgreifen kann.

Überprüft man die in [11] und [12] zitierten und die Mehrzahl der veröffentlichten Arbeiten, so wird man feststellen, dass allermeist „mit Kanonen auf Spatzen“ geschossen wurde. So werden beispielsweise 2,5 ml Reaktionsgemisch mit 150 - 250 W Mikrowellenleistung für 4 – 9 min bestrahlt. Dabei werden auf den ersten Blick geringe Werte zwischen 32 und 120 kJ Energie eingestrahlt. Setzt man die erforderlichen Stoffdaten ein, so findet man, dass theoretisch lediglich 1 – 1,5 kJ zur Aufheizung des Reaktionsgemisches auf die angegebene Temperatur erforderlich sind. Der Wirkungsgrad liegt damit zwischen 0,05 und 0,01 und somit weit entfernt von einer effektiven Energienutzung. Zur weiteren Betrachtung des Begriffes Energieeffizienz möchten wir auf den kürzlich erschienenen eigenen Beitrag [5] verweisen. Die in der Literatur formulierten Zusammenhänge, wonach sowohl die absorbierte Energie [1b] als auch der Quotient aus Temperatur- und Zeitänderung [26] proportional zum Quadrat des Betrages der elektrischen Feldstärke sind, konnten durch umfangreiche Aufheizversuche verschieden polarer Substanzen im Mikrowellenfeld bestätigt werden. Weiterhin ist zu beachten, dass die Umwandlung von elektrischer Energie in Mikrowellenenergie einen Wirkungsgrad von 0,5 bis 0,65 aufweist [27].

Eine besondere Rolle bei der Behandlung von Reaktionsgemischen der organischen Chemie spielt die Steuerung des Energieeintrages nach Erreichen vordefinierter Reaktionsbedingungen. In Haushalt-Mikrowellengeräten können lediglich die Zeit und die während dieser Zeit eingestrahelte Leistung als Reaktionsparameter eingestellt werden, somit ist die Temperatur unbestimmt, sie steigt während der Bestrahlung auch ständig an. Eine, wenn auch unzureichende Methode ist das Ein- und Ausschalten des Mikrowellenfeldes in einem vorbestimmten Zeitintervall [28]. Dagegen ist bei modernen Labor-Mikrowellensystemen ein PC-gesteuertes Regelsystem Stand der Technik, welches erlaubt, die zu erreichende Temperatur und/oder den Druck als Grenzparameter einzustellen. Das ist zum einen aus sicherheitstechnischen Gründen im Umgang mit Chemikalien wichtig, zum anderen aber auch für die Reproduzierbarkeit von Reaktionsabläufen und fallweise für Maßstabsvergrößerungen unverzichtbar. Nach Erreichen der festgelegten Grenzparameter wird die Bestrahlung auf ein zum Halten dieser Parameter notwendiges Maß reduziert, was entscheidend zur Effizienz des Energieeintrages mit Mikrowellen beiträgt. Die Mikrowellenenergie dringt fast verlustfrei durch die Reaktorwände in die Reaktionsgemische ein und wird dort in Wärmeenergie umgewandelt, welche weitgehend im Reaktionsgemisch akkumuliert wird und auch verbleibt, da die Reaktormaterialien sehr gute Wärmeisolatoren sind.

Mit dieser Art der Steuerung gelingt es, die Temperatur im Reaktionsgemisch auf ± 1 K bzw. den Druck auf $\pm 0,5$ bar genau zu steuern, was mit konventionellen Heizungen nur in Ausnahmefällen realisierbar ist. Sind die erreichten Reaktionsparameter nicht bekannt, so wird durch die unregelmäßige Energieeinstrahlung eine oft wesentlich höhere Temperatur als in konventionellen Reaktionen erreicht, was nun auf Grund verkürzter Reaktionszeiten und zum Teil auch höherer Ausbeuten wiederum zu Spekulationen über nichtthermische Effekte führen kann. Gleichzeitig muss auf größere Mengen an Reaktionsgemisch verzichtet werden, da das Explosions- bzw. Brandrisiko nicht mehr beherrschbar ist. Dazu kommt, dass Haushalt-Mikrowellensysteme aus Gründen der elektromagnetischen Abdichtung vollkommen geschlossene Systeme darstellen, welche zur Nutzung vergleichsweise einfacher Reaktionsgefäße wie offene Bechergläser oder GC-Vials zwingen, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stark erschwert.

Mit anderen Worten: Es ist nicht verwunderlich, dass sich 2,5 ml Reaktionsgemisch schnell aufheizen, wenn sie über mehrere Minuten ununterbrochen mit 250 W Mikrowellenleistung behandelt werden. Sollte es zum Beispiel gelingen, diese Energiemenge mit einer thermischen Heizung (Solarspiegel?, Bunsenbrenner?) kontrolliert auf ein kleines Gefäß zu konzentrieren, so sollten ähnliche Aufheizeffekte und ähnliche Reaktionen die Folge sein. Vergleichbare Leistungen (120-500 W) werden bei konventioneller thermischer Heizung in 250-1000 ml Heizkörben genutzt, allerdings, und deshalb mit wesentlich längeren Aufheizzeiten, für viel größere Stoffmengen und mit gänzlich anderen Wärmeübergängen.

Hier zeigt sich aber ein u. E. großer Vorteil des Mikrowelleneintrages: Man ist in der Lage, große Leistungen genau zu dosieren und schnell in Reaktionsgemische einzubringen, welche in der Lage sind, Mikrowellen zu absorbieren. Das dabei einfache Reaktionsparameter wie Ansatzgrößen und Gefäßmaterial eine nicht unbedeutende Rolle spielen, zählt sicher zu den Punkten, an welchen viele Synthesechemiker noch Lernbedarf haben.



Scale-Up und Scale-down mikrowellenassistierter Reaktionen und Prozesse

Eine häufig wiederkehrende Forderung bei Einführung neuer Technologien ist die Möglichkeit der Maßstabsübertragung insbesondere in den Pilot- und nachfolgend in den technischen Maßstab.

Die derzeit am Markt befindlichen technischen Mikrowellensysteme wurden ursprünglich für chemische Aufschlüsse (Totalmineralisierung als Probenvorbereitung für AAS u. ä.) entwickelt. Damit waren die Größen der ersten auch für Synthesechemie zu nutzenden Reaktoren festgelegt. Mit Nutzinhalt von 25 – 50 ml, in Einzelfällen 250 ml, konnten Reaktionen im 10 – 50 mmol Maßstab durchgeführt werden. Auf die Nutzung des Konzepts der lösungsmittelfreien Reaktionen wurde in [10] ausführlich eingegangen. In der Weiterentwicklung dieser Systeme für Anwendungen in der organischen Chemie sind nun zwei Richtungen zu erkennen.

Zum einen geht der Trend in die Entwicklung kleinerer Geräte bzw. auf einen sehr speziellen Anwendungszweck zugeschnittene Systeme. Die kleinen Geräte (s. Tabelle 1) gestatten Reaktionen von mmol-Mengen in kurzer Zeit (wenige Minuten) bei vergleichsweise hohem Energieeintrag.

Diese Geräte verfügen über kleine Mikrowellencavities (etwa 1 l) oder haben eine Einbauöffnung für den Reaktor direkt im Wellenleiter, in welchen oft nur kleine, geschlossene Reaktoren in Form von GC-Vials genutzt werden können. Diese Systeme sind für den organischen Chemiker von Vorteil, wenn lediglich nach einer Ja/Nein - Antwort bezüglich des Versuchsergebnisses zu fragen ist. Werden weitergehende Fragestellungen etwa nach genauen und vergleichbaren Reaktionsbedingungen, der Kinetik oder Erweiterung der Synthese auf 0,1 mol Produkt (Faktor 100) laut, so versagt diese Geräteanordnung. Zu den Herstellern und Anbietern dieser Optionslinie zählt die Fa. Personal Chemistry (S) (jetzt Biotage) mit den mit unterschiedlichen Automatisierungsgrad ausgestatteten Geräten der EMRYS-Linie, die inzwischen nicht mehr existierende Fa. Prolabo (F) mit den als „echte“ monomode Systeme ausgelegten Geräten der „Synthewave“-Reihe und das „Discovery“-System der Fa. CEM (US). Die Fa. CEM produziert darüber hinaus eine Reihe von Multimode-Geräten, welche für die Probenvorbereitung (Aufschluss, Veraschung) konzipiert sind und auch gelegentlich zur Durchführung organischer Synthesen beschrieben werden [29]. Dabei stellen die Geräte der EMRYS-Reihe und das „Discovery“-System wohl keine echten Monomode-Systeme, sondern Multimode-Systeme mit einer hohen Leistungsdichte dar.

In einer zweiten Entwicklungsrichtung steht die Bereitstellung eines Baukastensystems für unterschiedliche Reaktoren, welche in ein Grundsystem integriert werden können, im Mittelpunkt (ETHOS-System der Fa. MLS/Milestone). Dieses System ermöglicht die Entwicklung eines Konzepts zur vergleichenden Überführung von bisher klassisch beheizten Reaktionen in das Mikrowellenfeld. Abhängig von den jeweiligen Erfordernissen gestatten diese Geräte durch Einsatz unterschiedlicher Reaktoren in einem Grundgerät eine flexible Reaktionsführung, die Reaktionsparameter exakt zu beschreiben. Gleichzeitig ist es aber möglich, durch genaue Reproduktion der konventionellen Bedingungen klassische und mikrowellenassistierte Reaktionen miteinander zu vergleichen und so die Vorteile des Mikrowellen-Processings herauszuarbeiten.

In diesem Baukastensystem können Reaktionen im mmol- bis zum mol-Maßstab durchgeführt werden, aber auch die Überführung von Batchreaktionen in ein kontinuierliches System ist denkbar, was für einige Reaktionstypen bereits erprobt wurde. Vom Grundsystem abgeleitet, steht ein robustes Anfängersystem (PRAKTIKA, microCHEMIST) mit vereinfachter Messtechnik zur Verfügung, welches es gestattet, die neuen Gesichtspunkte des Energieeintrags mittels Mikrowellen auch in Lehre und Ausbildung zu vermitteln [30].

Weiterhin wurde vom Grundsystem eine Pilotanlage abgeleitet, in welcher erste Studien zur realen Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Die derzeit zur Verfügung stehenden Anlagen ETHOS PILOT 4000/4001 haben eine Kapazität von etwa 5 kg Reaktionsgemisch pro Stunde und sind so bereits für die Produktion von hochwertigen Feinchemikalien, z. B. aus dem Pharmabereich, geeignet.

Als Ergebnis einer langjährigen Entwicklung sowohl auf gerätetechnischer als auch auf chemisch-technologischer Seite ist ein Konzept zur Überführung konventioneller Reaktion in das Mikrowellenfeld entstanden, welches versucht, Lösungen sowohl im „down scale“ als auch im „up scale“ für chemische Synthesen anzubieten (Abb. 2).

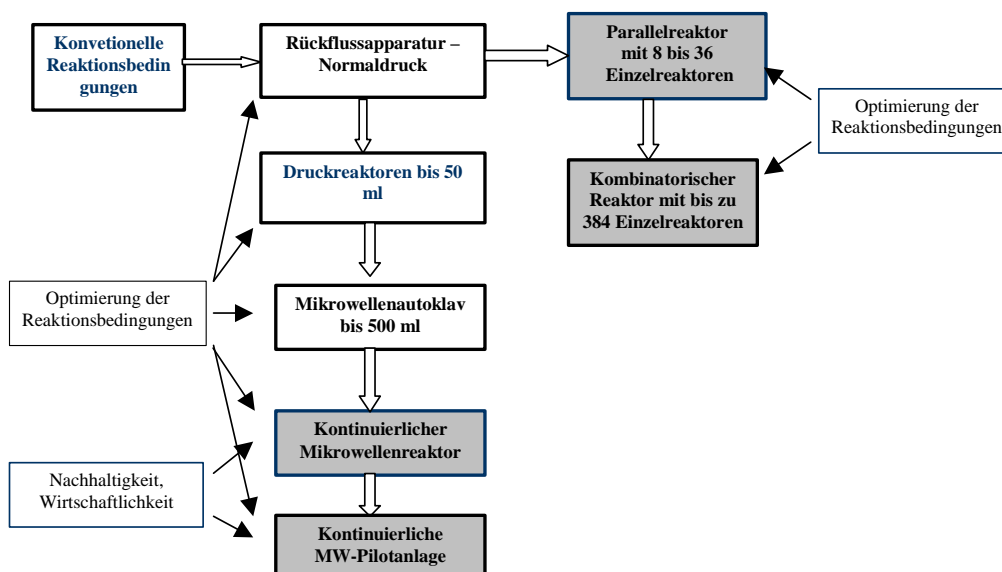


Abbildung 2: Konzept zur Überführung konventioneller Reaktionen in das Mikrowellenfeld

Anwendungsbeispiele

1. Durchführung von Parallelreaktionen

Die rechte Seite der Abbildung 2 zeigt den Teil des Konzeptes zur Parallelisierung chemischer Reaktionen im Mikrowellenfeld. Ziel dieser Arbeiten ist die Überführung der Vorteile des mikrowellenassistierten Prozessings in die kombinatorische Chemie. Die Technologie der Durchführung von „High throughput screening“ (HTS)-Verfahren wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht [31] und die Mikrowellenstrahlung wurde in einer Reihe von Arbeiten genutzt um Parallelsynthesen effektiver zu gestalten [32-35]. Allgemein werden zwei unterschiedliche Methoden genutzt, um Parallelsynthesen im Mikrowellenfeld durchzuführen:

(i) EXPLORER-System (CEM) und EMRYS-Systeme (Personal Chemistry)

(ii) ETHOS (MLS/Milestone) und Multiwave 3000 (PAAR)

(i) Die erste Variante gestattet die Nutzung kleiner Mikrowellensysteme mit hoher Leistungsdichte zur Bestrahlung kleiner Stoffmengen (bis zu 50 ml) und kleiner Reaktoren (GC-Vials). Diese Methode wird von den Firmen CEM und Personal Chemistry eingesetzt (vgl. Tab. 3). Kurze Reaktionszeiten unter kontrollierten Bedingungen (Temperaturmessung mit IR-Sensor) werden genutzt für ein „step-by-step“-Processing einer großen Anzahl von Proben.

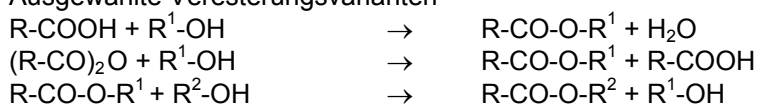
ii) Das ETHOS System der Firma MLS/Milestone erlaubt dagegen die gleichzeitige Bestrahlung einer vieler Proben (Reaktionsvolumen: bis zu 50 ml) in einem wesentlich größerem Mikrowellenraum bei geringer Leistungsdichte unter identischen Bedingungen. Dafür wurden in enger Kooperation zwischen der Firma MLS GmbH und dem ITUC der Friedrich-Schiller-Universität Jena mehrere Rotorreaktoren entwickelt, welche die gleichzeitige Behandlung von bis zu 192 Reaktionsgemischen gestatten. Erste Testreaktionen sind in [36] beschrieben. Es ist bemerkenswert, dass mit Einführung dieser Systeme nicht mehr die eigentliche Reaktionszeit der Zeit bestimmende Schritt bei der Durchführung chemischer Reaktionen ist, sondern das Datenmanagement, Probenvorbereitung, Aufarbeitung und Analytik die meiste Zeit in Anspruch nehmen.

2. Scale-up: Veresterung von Linalool mit Carbonsäureanhydriden

Veresterungsreaktionen wurden bereits in unterschiedliche Varianten im Mikrowellenfeld durchgeführt (Schema 1) [37]. Dabei wurde auch festgestellt, dass übereinstimmenden Reaktionsbedingungen zwischen konventioneller und mikrowellenassistierter Reaktion keine Unterschiede in den kinetischen Parametern der Reaktion gefunden wurden [38].

Schema 1

Ausgewählte Veresterungsvarianten





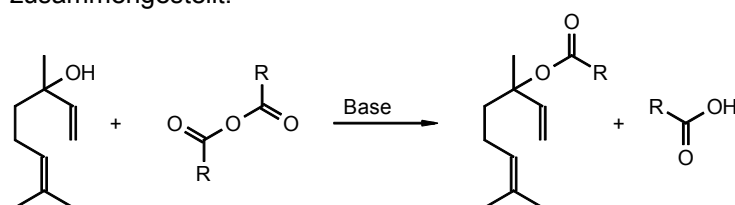
Die Veresterung tertiärer Alkohole ist ein seit langem bekannter Prozess, welcher jedoch mit einer Reihe von Problemen behaftet ist [39], insbesondere wenn weitere funktionelle Gruppen vorhanden sind und der Prozess von Labor- in den Pilotmaßstab überführt werden soll.

Im Rahmen einer generellen Überarbeitung des Prozesses wurde der Einsatz von Mikrowellenenergie zur Veresterung von Linalool mit verschiedenen Carbonsäureanhydriden untersucht (Schema 2).

In einem ersten Schritt wurden die Parameter des Batchprozesses analysiert und an die Nutzung von Mikrowellen als Energiequelle angepasst. Dabei gelang es die Reaktionszeiten stark zu verkürzen, so dass in einem zweiten Entwicklungsschritt die Reaktion in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden konnte.

In diesem Zusammenhang soll ein Protokoll vorgeschlagen werden, welches gestatten sollte mikrowellenassistierte Reaktionen zu reproduzieren und welches alle Fakten und Daten enthält, um eine Reaktion genau zu beschreiben und somit in Zukunft validierbar zu gestalten. Die Protokollierung (Tab. 3) sollte auch ein wichtiger Schritt sein, um zum einen Maßstabsvergrößerungen erfolgreich durchzuführen und um zum anderen auch anderen Arbeitsgruppen die Möglichkeit zu geben, Ergebnisse nachzuvollziehen.

Im tabellarischen Protokoll der Reaktion (Tab. 3, 1. Schritt) sind die Parameter der kontinuierlichen Veresterung von Linalool mit Carbonsäureanhydriden im Mikrowellensystem ETHOS contFLOW zusammengestellt.



Schema 2 Herstellung von Linalylestern (vgl. Tabelle 3, 1. und 2, Schritt)

Mit diesen Parametern konnten orientierende Experimente in einer Mikrowellenpilotanlage ETHOS PILOT 4000 durchgeführt werden. Nach einer kurzen Startphase zeigte die Reaktion im 25 kg Maßstab über die gesamte Reaktionszeit einen konstanten Umsatz im angestrebten Bereich und eine gleichmäßige Ausbeute an Linalylpropionat (Tab. 2).

Reaktorstandzeit [min]	Ausbeute an Linalylpropionat (GC, Fl.-%)
42	49,7
120	52,2
215	50,8
Durchschnittliche Ausbeute	51,1

Tabelle 2: Ausbeuten an Linalylpropionat bei unterschiedlichen Reaktorstandzeiten in einem 5-h-Experiment zur kontinuierlichen Veresterung von Linalool mit Propionsäureanhydrid (ETHOS PILOT 4001, Verweilzeit 12 min, i. e. 2.2 l/h, 1000 W, 10 bar, vgl. Tab. 3)

Parallel zur eigentlichen Reaktion wurden alle weiteren thermischen Verfahrensschritte des Herstellungsprozesses von Linalylpropionat auf die Möglichkeit des Einsatzes von Mikrowellen untersucht. Dazu wurde das Reaktionsgemisch (Umsatz > 50 %) in eine Reaktivdestillation [40, 41] überführt, in welcher die entstehende Carbonsäure im leichten Vakuum bei 10-20 K unter der eigentlichen Reaktionstemperatur liegenden Werten abgetrennt wurde (2. Schritt in Tab. 3).

Dadurch konnte das sich einstellende Reaktionsgleichgewicht vollständig auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben werden. Der Verlust an Linalool (Dehydratisierung zu Olefinen, Umlagerung zu Nerol und Geraniol und Bildung isomerer Ester) war kleiner 10 %.

Im tabellarischen Protokoll (Tab. 3) sind alle erforderlichen Daten zur Herstellung von Linalylpropionat zusammengefasst.



Tabelle 3: Vorläufiges Protokoll – Veresterung von Linalool mit Carbonsäureanhydriden

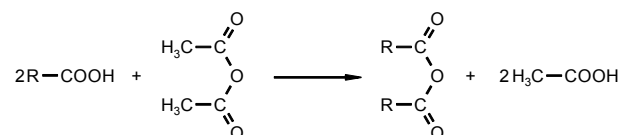
1. Allgemeine Daten	1. Schritt: kontinuierliche Reaktion	2. Schritt: Reaktivdestillation	3. Schritt: Reaktivdestillation – Reaktion von Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid
Mikrowellensystem	ETHOS contFLOW,	ETHOS MR	ETHOS MR
Hersteller	MLS GmbH Leutkirch	MLS GmbH Leutkirch	MLS GmbH Leutkirch
Herstellungsjahr	1998	1997	1997
2. Systembeschreibung			
Cavityvolumen	42 l	42 l	42 l
max. Mikrowellenleistung	1000 W	1000 W	1000 W
Magnetroncharakteristik	2 Industriemagnetrone; leistungsreduziert von 800 auf 500 W.		
Leistungsdosierung	10 W Schritte	10 W Schritte	10 W Schritte
Bestrahlungsmodus	multimode	multimode	multimode
Bestrahlungsart	unpulsed	unpulsed	unpulsed
3. Reaktor und Programm			
Reaktortyp	contFLOW Reaktor; Pumpe: KM281, Aldos Eichler GmbH	Rektifizierungsapparatur mit 2 000 ml Kolben	Rektifizierungsapparatur mit 2 000 ml Kolben
Temperaturmessung	geschirmtes Thermoelement,	faseroptischer Sensor	faseroptischer Sensor
Sicherheitsausrüstg.	MW-Lecksensor		
MW-Kontrollprogramm	10 min /500 W / auf 150 °C - 300 min / 500 W / bei 150 °C	5 min / 750 W / bis 135 °C - schrittweise (1 K) bis 142 °C abhängig vom Destillationsfortgang / 500 W / Zeit: 600 min	5 min / 750 W / bis 125 °C - schrittweise (1 K) bis 130 °C abhängig vom Destillationsfortgang / 500 W / Zeit: 480 min
max. Temperatur	160 °C	145 °C	135 °C
max. Druck	15 bar		
min. Druck		80 mbar	100 mbar
Durchschnittsleistg.	500 W,	432 W,	482 W
Energieeintrag	4 500 kJ (kW _s)	10 388 kJ (kW _s)	9 328 kJ (kW _s)
Rührung im Reaktor		Magnetührstab, 30 mm Kreuzform	Magnetührstab, 30 mm Kreuzform
4. Chemische Daten			
Ansatzgröße	10 mol	1 300 ml Reaktionsgemisch	1 300 ml Reaktionsgemisch
Menge und Verhältnis der Komponenten	Linalool : Carbonsäureanhydrid= 1 : 1,5 ; 10 : 15 mol	Reaktionsgemisch aus 1. Schritt	Destillate aus 2. Schritt mit äquimolekularen Mengen von Essigsäureanhydrid
Katalysator/ Aktivator	Kaliumcarboxylat, 18 mmol / mol Linalool		
Dosierung der Reaktionskomponenten	Vorgemischtes Gemisch wird durch den Reaktor gepumpt.		Die Komponenten werden vor Einbau des Kolbens vorgelegt und gemischt.
Reaktionsdurchführung	Kontinuierliche Reaktion, Verweilzeit: 12 min	Destillation von Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid und kleiner Mengen Terpenolefine aus der Mischung vom 1. Schritt	Destillation von Essigsäure



1. Allgemeine Daten	1. Schritt: kontinuierliche Reaktion	2. Schritt: Reaktivdestillation	3. Schritt: Reaktivdestillation – Reaktion von Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid
Kühlmethode	Direktkühlung	Luftkühlung nach Destillationsende	Luftkühlung nach Destillationsende
Aufarbeitung		Nach Filtration des Aktivators erfolgt Hydrolyse, waschen mit Sodalösung und Vakuumfeindestillation	Vakuumfeindestillation des Rohprodukts
Ausbeute	Umsatz etwa 50 %	Ausbeute nach Aufarbeitung: 85 % Linalylcarboxylat	95 % Carbonsäureanhydrid
Analysen	GC	GC, GC-MS, NMR	GC, GC-MS, NMR

Die Untersuchungen zur Reaktivdestillationen zeigen deutlich die Vorteile des Einsatzes von Mikrowellenenergie. Durch die direkt im Destillationssumpf gemessene Temperatur und den umgekehrten Wärmefluss im Kolben, bedingt durch die Nutzung der Mikrowellenstrahlung, werden Überhitzungen der Wandflächen vermieden, welche bei konventionellen Destillationen auftreten. Die Folge sind höhere Ausbeuten, Unterdrückung von Zersetzungsreaktionen und längere Standzeit des Destillationssystems. Die Vermeidung von Zersetzungsprodukten ist für eine Reihe von Anwendungen von großer Bedeutung, z. B. in der Herstellung von Komponenten für Geruchsstoffe, da bereits Spuren von Nebenprodukten den olfaktorischen Eindruck einer Substanz stören können.

Neben der Reaktivdestillation zur quantitativen Veresterung von Linalool wurde auch das Recycling der als Nebenprodukt erhaltenen Carbonsäure als Reaktivdestillation ausgeführt (Schema 3).



Schema 3 Herstellung von Carbonsäureanhydriden (vgl. Tabelle 3, 3.Schritt)

Gemische aus höheren Carbonsäuren (C₃ und C₃+) und Essigsäureanhydrid wurde im Mikrowellenfeld auf 120-125 °C erwärmt (Kp. von Essigsäure: 118 °C) und die gebildete Essigsäure wurde destillativ im milden Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Damit gelingt es die schwerer zugänglichen höheren Carbonsäureanhydride komplett zur Reaktion zu bringen und lediglich Essigsäure als Nebenprodukt zu produzieren, welche vergleichsweise problemlos entsorgt werden kann.

Die Methode ist sehr gut geeignet, um größere Mengen höherer Carbonsäureanhydrid (im Labor bis zu 2 kg) herzustellen, die bei kommerziellen Herstellern teilweise nur schwer erhältlich sind. Da Essigsäureanhydrid ein sehr preiswerter Ausgangsstoff ist und die so herstellbaren Carbonsäureanhydride interessante Zwischenprodukte in der Kosmetik- und Pharmaindustrie sind, sollte dieses Verfahren auch von industriellem Interesse sein.

Bei Nutzung einer wirksamen Destillationskolonne stören die als Intermediate entstehenden gemischten Anhydride die Aufarbeitung nicht, diese sind stets nur im Sumpfkolben nachweisbar. Die zur Verfügung stehende Leistung des Mikrowellensystems ETHOS MR ist bei weitem ausreichend, um die hier diskutierten Mengen Reaktionsgemisch auf der erforderlichen Temperatur zu halten und die Destillation durchzuführen. Begrenzender und zeitbestimmender Faktor ist in diesem Fall die Kapazität der Destillationskolonne.

Wichtig ist anzumerken, dass die Vakuumfeindestillationen der Riechstoffester und der höheren Anhydride aus Sicherheitsgründen nicht im Mikrowellenfeld durchgeführt werden sollten. Bei Drücken unter 80 mbar besteht die Gefahr der Plasmazündung im Mikrowellenfeld, weshalb die Durchführung von Reaktionen und Prozessen mit entzündlichen Systemen in diesem Bereich generell vermieden werden sollte [42].



Die durchgeführten Untersuchungen zur Veresterung von Linalool mit Carbonsäureanhydriden lassen sich in dem in Abbildung 3 dargestellten Fließschema zusammenfassen.

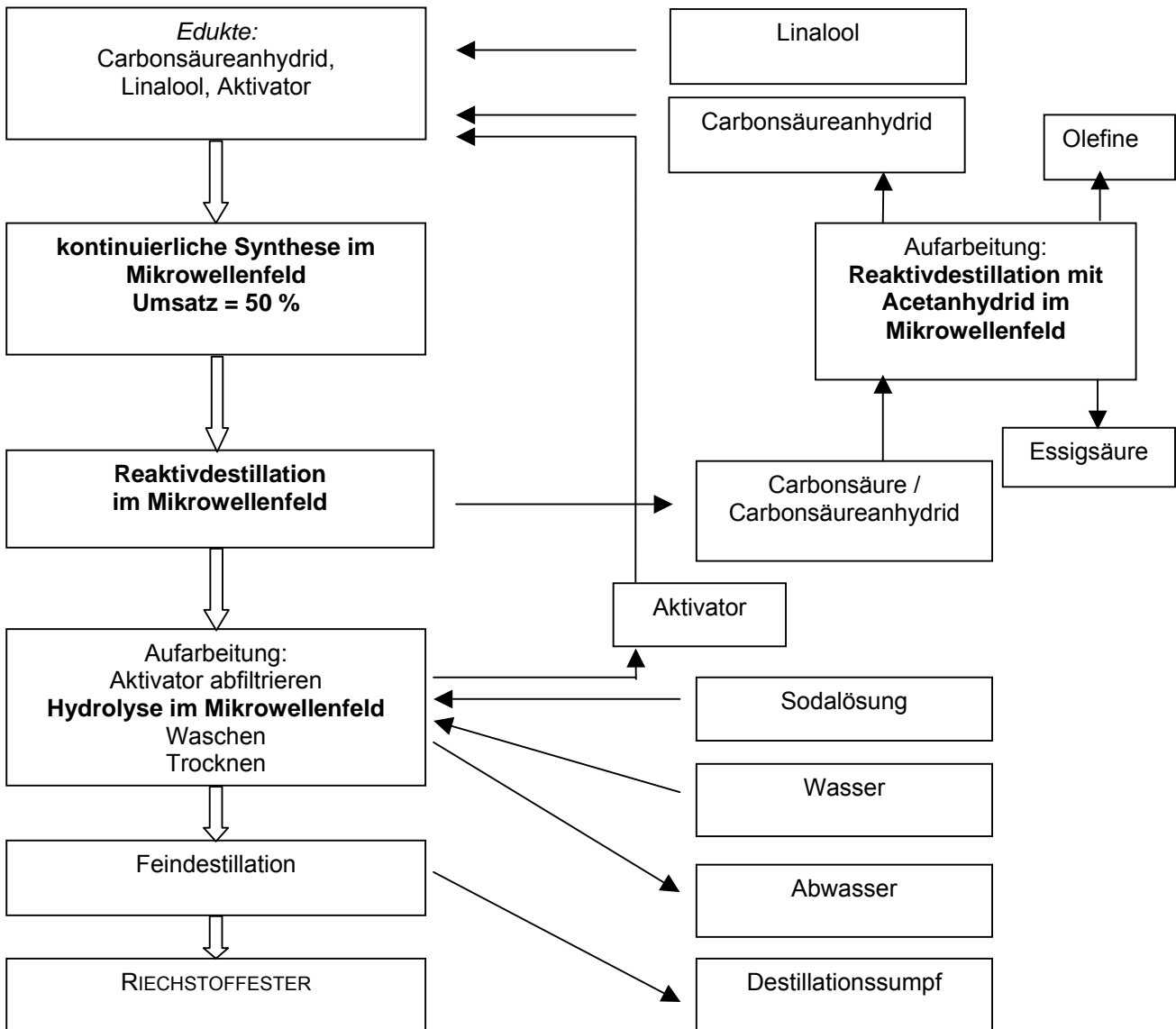


Abb. 3: Vorschlag für ein Verfahrensfliessbild zur mikrowellenassistierten Synthese von Linalylcarboxylaten

Ausblick

Ziel unserer weiteren Arbeiten zum Einsatz von Mikrowellenstrahlung ist die ganzheitliche Betrachtung und Hinterfragung aller bisher genutzten Reaktionsparameter, um unkonventionelle Wege zur Durchführung eigentlich lange bekannter Reaktionen aufzuzeigen.

Es gilt die Vorteile des Mikrowellen-Processings zu nutzen, um Reaktionen, welche bisher durch ungünstige Reaktionsparameter (lange Reaktionszeit bei vergleichsweise niedriger Temperatur, Nachreaktionszeiten, Lösungsmiteinsatz, Überschuskomponenten, Batchbetrieb u. ä.) nur schwer durchführbar waren und deshalb einer Prozessanalyse bedürfen, im Bedarfsfalle zu beschleunigen und auch in kontinuierliche Verfahren zu übertragen.

Dazu werden die i. d. R. bekannten Bedingungen der konventionellen Reaktion in einem ersten Schritt in einem oft mit dem konventionellen weitgehend identischen Aufbau (z. B. Rückflussapparat) in das Mikrowellenfeld übertragen. Beginnend an dieser Stelle sind alle konventionellen Bedingungen zu hinterfragen und im Sinne der Nachhaltigkeit zu verändern.

Literatur



- [1] a) R. N. Gedye, F. E. Smith, K. Ch. Westaway, *Can. J. Chem.* 1988, **66**, 17, b) R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proc. Int.* 1991, **23**, 685, c) D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst *Chem. Soc. Rev.* 1991, **20**, 1, d) A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* 1994, **29**, 195, e) S. Caddick, *Tetrahedron* 1995, **51**, 10403, f) Ch. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.* 1995, **48**, 1665, g) K. C. Westaway, R. N. Gedye, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* 1995, **30**, 219
- [2] a) A. K. Bose, B. K. Banik, N. Lavlinskaja, M. Jayaraman, M. S. Manhas, *CHEMTECH* 1997 (9), 18, b) S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.* 1997, **26**, 233, c) C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 1998, **27**, 213, d) R. N. Gedye, J. B. Wei, *Can. J. Chem.* 1998, **76**, 525, e) R. S. Varma, *Green Chem.* 1999, **1**, 43, f) N. Elander, J. R. Jones, S.-Y. Lu, S. Stone-Elander, *Chem. Soc. Rev.* 2000, **29**, 239, g) P. Lidström, J. Tieney, B. Wathey, J. Westmann, *Tetrahedron* 2001, **57**, 9225, h) F. Chemat, E. Esveld, *Chem. Eng. Tech.* 2001, **24**, 735, i) M. Larhed, Ch. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* 2002, **35**, 717
- [3] a) D. M. P. Mingos, A. G. Whittaker "Microwave Dielectric Heating Effects in Chemical Synthesis", in: "Chemistry Under Extreme or Non-classical Conditions", (Eds.: R. van Eldik, C. D. Hubbard) John Wiley & Sons and Spektrum Akademischer Verlag Co-Publication: New York and Heidelberg 1997, 479, b) D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst "Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry", in: Microwave Enhanced Chemistry (Eds.: H. M. Kingston, St. J. Haswell) ACS, Washington (DC) 1997, 3, c) G. Majetich, K. Wheless "Microwave Heating in Organic Chemistry - An Update", in: Microwave Enhanced Chemistry (Eds.: H. M. Kingston, St. J. Haswell) ACS, Washington (DC) 1997, 455, d) R. S. Varma "Environmentally benign organic transformations using microwave irradiation under solvent-free conditions", in: Green Chemistry – Challenging Perspectives (Eds.: P. Tundo, P. Anastas) Oxford University Press, Oxford (UK) 2000, 221, s. a. R. S. Varma "Advances in Green Chemistry: Chemical Syntheses Using Microwave Irradiation", AZREFI Special Publication No 008, Bangalore, India, 2002 (Adresse für Freixemplare: azrefi@astrazeneca.com), e) A. Loupy (Ed.) "Microwaves in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim 2002, f) B. H. Hayes "Microwave Synthesis", CEM Publishing, Matthews, NC, 2002
- [4] a) M. Nüchter, B. Ondruschka, A. Jungnickel, U. Müller, *J. Phys. Org. Chem.* 2000, **13**, 579, b) M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Lautenschläger, *Synth. Commun.* 2001, **31**, 1277, c) R. Trotzki, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chemistry*, 2003, **5**, 285, d) M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chemistry*, 2004, **6**,
- [5] M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied, W. Lautenschläger, *Chem. Ing. Tech.* 2002, **74**, 910, engl. version: *Chem. Eng. Technol.* 2003, **26**, 1207
- [6] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathe, *Synthesis* 1998, 1213
- [7] a) R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefevre, M. Audhuy, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 7099, b) D. A. C. Stuerger, P. Gaillard, *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, 1996, **31**, 101
- [8] K. Ganzler, I. Szinai, A. Salgó, *J. Chromatogr.* 1990, 520, 257
- [9] V. Lopez-Avila, R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim, W.F. Beckert, *Anal. Chem.* 1995, **67**, 2096
- [10] a) U. Nüchter, B. Ondruschka, H. G. Struppe, M. Nüchter, *Chem. Technik* 1998, **50**, 249, b) C. Struppe, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Chem. Technik* 1999, **51**, 127
- [11] a) N. Kuhnert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 1863, b) Ch. Strauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 3589
- [12] M. Larhed, A. Hallberg, *Drug Discovery Today* 2001, **5**, 406
- [13] A. Matlack, *Green Chemistry* 2003, **5**, G7
- [14] D. Adam, *Nature* 2003, **421**, 571
- [15] Suche in SciFinder Scholar: „Microwave synthesis, not plasma, not discharge, not spectroscopy“, Dez. 2003
- [16] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* 1986, **27**, 279
- [17] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 1986, **27**, 4945
- [18] www.pueschner.com/dt/basics
- [19] R. S. Varma, R. Dahiya, S. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 1997, **38**, 2039
- [20] a) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* 2001, **57**, 9199, b) L. Perreux, A. Loupy, F. Volatron, *Tetrahedron* 2002, **59**, 2155, c) L. Perreux, A. Loupy, M. Delmotte, *Tetrahedron* 2003, **59**, 2185
- [21] Z. Zhang, L. Zhou, M. Zhang, H. Wu, Z. Chen, *Synth. Comm.* 2001, **31**, 2435
- [22] a) R. Carta, L. Loddò, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **41**, 5912, b) D. Stuerger, K. Gonon, M. Lallemand, *Tetrahedron* 1993, **49**, 6224
- [23] S.-T. Chen, P.-H. Tseng, H.-M. Yu, C.-Y. Wu, K.-F. Hsiao, S.-H. Wu, K.-T. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.* 1997, **44**, 169
- [24] R. Dagani, *Chem. Eng. News* 1997, **75**, 26
- [25] Europäische Standard SN 60706, 1995, "Method for measurement serviceability of microwave devices for domestic use and similar purposes"
- [26] C. A. Vriezinger, *J. Appl. Physics* 1999, **85**, 3774
- [27] M. Nüchter, B. Ondruschka, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Jena 2000-2003
- [28] H. Koshima, K. Kitsunai, *Heterocycles* 2002, **57**, 1299
- [29] a) Y.-S. Hon, T.-R. Hsu, C.-Y. Chen, Y.-H. Lin, F.-J. Chang, C.-H. Hsieh, P.-H. Szu, *Tetrahedron* 2003, **59**, 1509, b) G. R. Brown, A. J. Foubister, C. A. Roberts, S. L. Wells, R. Wood, *Tetrahedron Letters* 2001, **42**, 3917
- [30] www.oc-praktikum.de
- [31] a) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 2333, b) R. P. Hertzberg, A. J. Pope, *Current Opin. Chem. Bio.* 2000, **4**, 445, c) E.H. Ohlstein, R. R. Ruffolo Jr., J. D. Elliott, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2000, **40**, 177
- [32] C. O. Kappe, D. Kumar, R. S. Varma, *Synthesis* 1999, 1799
- [33] I. A. Cotterill, A. Y. Usyatinsky, J. M. Arnold, D. S. Clark, J. S. Dorick, P. C. Michels, Y. L. Khmelitsky, *Tetrahedron Lett.* 1998, **39**, 1117
- [34] A. Lew, P. O. Krutzik, M. E. Hart, A. R. Chamberlin, *J. Comb. Chem.* 2002, **4**, 95
- [35] C. Kappe, A. Stadler, cf. [3e], chap. 12, 405
- [36] M. Nüchter, B. Ondruschka, *Molecular Diversity* 2003, **7**, 253
- [37] a) G. Pipus, I. Plazl, T. Koloini, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **41**, 1129, b) X. Liao, G. S. V. Raghavan, V. A. Yaylayan, *Tetrahedron Lett.* 2002, **43**, 45
- [38] a) E. Esveld, F. Chemat, J. v. Haveren, *Chem. Eng. Tech.* 2000, **23**, 279, b) E. Esveld, F. Chemat, J. v. Haveren, *Chem. Eng. Technol.* 2000, **23**, 429
- [39] Autorenkollektiv, „Organikum“, 20th ed., Wiley-VCH, Weinheim; New York, 1999, 444
- [40] a) M. F. Malone, M. F. Doherty, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, **39**, 3953, b) S. Steinigeweg, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **41**, 5483



- [41] P. Moritz, S. Blagov, H. Hasse, *Chem. Ing. Tech.* 2003, **74**, 1207
[42] H. Drost „Plasmachemie“ Akademie-Verlag, Berlin **1978**, 69



Investigations on the Temperature Answer of Microwave Processed Materials for Industrial Applications

Dr. Manju Paulson, Prof. Dr. Lambert Feher, Prof. Dr. Manfred Thumm
 Institut für Hochleistungsimpulse- und Mikrowellentechnik, FZ Karlsruhe
 Institut für Höchstfrequenztechnik und Elektronik, Universität Karlsruhe

INTRODUCTION Microwave processing of materials

- Advantages reduction in processing time, energy saving etc.
- Hinderances non-uniform temperature distribution inside the processed samples
- Aim investigations on the temperature profiles of microwave processed materials
 microwave characterisation/ classification of materials based on its material parameters including electro-magnetic, thermal and processing

Material Parameters

Electromagnetic Parameters

Complex Dielectric Constant $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

Loss factor $\epsilon''(\omega) = \epsilon_d''(\omega) + \epsilon_e''(\omega) + \epsilon_c''(\omega) + \epsilon_{imp}''(\omega) + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$

Loss Tangent $\tan \delta_{eff} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ Polarisation Losses+ Conductive Losses

Penetration Depth

Thermal Parameters

Specific Heat Capacity C_p Thermal Conductivity σ_T

Amount of heat required to raise a Kg by 1°C

Density ρ

Processing Parameters

Temperature ($T_{process}$), Geometrical size and Power (P_{elec})

Analytical Electro-Thermal Models

Analytical solution for Microwave source and Heat Equation

Microwave Source-ID EM Model

3D Solution of Helmholtz's Equation, Derived by L. Feher in [1]

$$\langle E^2(x) \rangle = \langle P_{elec} \rangle \chi \Xi(x)$$

$\Xi(x)$ energy distribution profile χ electromagnetic coupling coefficient

$$\chi = \frac{\beta \delta}{\beta \sinh(2\delta x_0) - \delta \sin(2\beta x a)} \quad \beta = k_0 \sqrt{\epsilon} \cos\left(\frac{1}{2} \arctan \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'}\right) \quad \delta = k_0 \eta \sin\left(\frac{1}{2} \arctan \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'}\right)$$

$$\Xi(x) = \cosh(2\delta(x-x_0)) + \cosh(2\delta x) - \cos(2\beta(x-x_0)) - \cos(2\beta x)$$

Heat Equation

$$C_p(\vec{x}, T) \rho(\vec{x}, T) \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot (\sigma_T(\vec{x}, T) \nabla T(\vec{x}, t)) = \frac{1}{2} \sigma(\vec{x}, T) |\vec{E}(\vec{x})|^2 - \epsilon(\vec{x}, T) k_B \left(T^4(\vec{x}) - T_{ambient}^4 \right) \frac{dA}{dV}$$

Electromagnetic contribution Radiation

$C_p(\vec{x}, T)$ Specific heat capacity, J/KgK $\sigma(\vec{x}, T)$ electrical conductivity, S/m

$\rho(\vec{x}, T)$ density, Kg/m³ $\epsilon(\vec{x}, T)$ surface emissivity

$\sigma_T(\vec{x}, T)$ thermal conductivity, W/m K k_B Stefan Boltzmann's constant, 5.603 10⁻⁸ W/m²K⁴

Stationary 1D Electro-Thermal Model

$\nabla(\sigma_T) \rightarrow 0$ Assumed for heated samples $\frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0$ stationary state

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(\vec{x}) = -\frac{1}{\sigma_T} \left[P_{rad} + \frac{1}{2} \sigma \langle E^2(\vec{x}) \rangle \right] \rightarrow \text{Poisson's Equation}$$

$$T(x) = S + \kappa [P(x) + A(x)]$$

Surface term

Electromagnetic Coupling Coefficient

Relates to the dielectric permeability properties of the material

Relates to the absorption properties of the material

$$S = \sqrt{\frac{\langle P_{elec} \rangle}{2A k_B \epsilon_0} + \frac{\epsilon_{ambient} T_{ambient}^4}{\epsilon(0)}} \quad \kappa = \frac{\langle P_{elec} \rangle}{4A \sigma_T} \chi$$

$$P(x) = \frac{1}{\beta^2} \{ \cos(2\beta(x-x_0)) + \cos(2\beta x) - \cos(2\beta x_0) - 1 \}$$

$$A(x) = \frac{1}{\delta^2} \{ \cosh(2\delta(x-x_0)) + \cosh(2\delta x) - \cosh(2\delta x_0) - 1 \}$$

Unable to give physical insight into the system's behavior before reaching stationary state.

Material behavior in the initial stages of heating?



Quasi-Stationary 1D Electro-Thermal Model

$$C_v(\bar{x}, T) \rho(\bar{x}, T) \frac{\partial T(\bar{x}, t)}{\partial t} - \nabla(\sigma_r(\bar{x}, T) \nabla T(\bar{x}, t)) = \frac{1}{2} \sigma(\bar{x}, T) |\bar{E}(\bar{x})|^2$$

Radiation term neglected, assuming the surface is kept at constant temperature or insulated

Study of initial heating inside the material

$$\frac{\partial T(\bar{x}, t)}{\partial t} - k_1 \frac{\partial^2 T(\bar{x}, t)}{\partial x^2} = \varphi(x)$$

Diffusion Coefficient, $k_1 = \frac{\sigma_r}{C_v(\bar{x}, T) \rho(\bar{x}, T)}$

Source $= \varphi(x) = \frac{(Pelec) \chi \bar{E}(x)}{A} \frac{1}{C_v(\bar{x}, T) \rho(\bar{x}, T)}$

Green's Function for the dirchlet boudary condition, boundaries kept at constant temperature or insulated

$$u(0, \tau) = T_{ambient}, u(x_a, \tau) = T_{ambient}$$

$$G(\xi, \tau; x, t) = \frac{2}{x_a} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{k_1 n^2 \pi^2 (t-\tau)}{x_a^2}} \sin \frac{n\pi x}{x_a} \sin \frac{n\pi \xi}{x_a}$$

Whole Problem including Boundary Conditions and Initial Condition

$$u(x, t) = \int_0^t \int_0^{x_a} G(\xi, \tau; x, t) \varphi(\xi, \tau) d\xi d\tau$$

Propogates the effect of sources

$$- \int_0^{x_a} k_1 u(x_a, \tau) G_\xi(\xi, \tau; x, t) d\tau + \int_0^t k_1 u(0, \tau) G_\xi(0, \tau; x, t) d\tau$$

Propogates the effect of boundary condition

$$- \int_0^{x_a} u(\xi, 0) G_\xi(\xi, 0; x, t) d\xi + \int_0^{x_a} u(\xi, 0) G_\xi(\xi, 0; x, t) d\xi$$

Propogates the effect of Initial condition

Statistical measure of Temperature Variation – Normalized Variance

- Measure of relative heating homogeneity
- Temperature independent quantity
- Response variable

$$\bar{V} = \sum_{x=0}^{x=x_a} \frac{(T(x) - \bar{T})^2}{\bar{T}^2}$$

$$\bar{V} = \frac{\langle T^2(x) \rangle - \langle \bar{T} \rangle^2}{\langle \bar{T} \rangle^2} = \frac{\left\{ \frac{1}{x_a} \int_0^{x_a} T^2(x) dx - \left(\frac{1}{x_a} \int_0^{x_a} T(x) dx \right)^2 \right\}}{\left(\frac{1}{x_a} \int_0^{x_a} T(x) dx \right)^2}$$

RESULTS

Stationary Electro-Thermal Model (Brief Review)

Material Classification/Parameter Optimization

Data for 60 different materials collected and optimized.

Materials include food, organic liquids, polar compounds, waxes, oils, rubber, plastics, wood, ceramics and minerals.

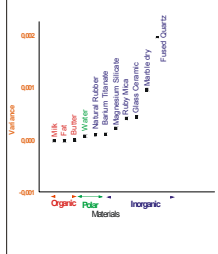
Data include full set of electromagnetic, thermal and processing parameters like frequency, permittivity, loss factor, electrical conductivity, depth of penetration, specific heat capacity, thermal conductivity, geometrical size, processing temperature and power.

Main parameters responsible for uniform heating are thermal conductivity, processing temperature and geometrical size.

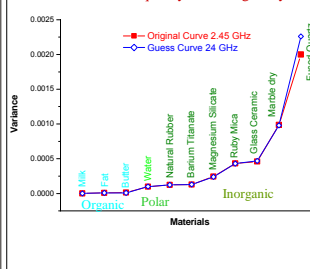
Electromagnetic parameters play limited role except in the situation when their values are very high.

Safe parameters are calculated as a stable processing parameter limit using the statistical iterative procedure.

Materials obey temperature Homogeneity in a natural order



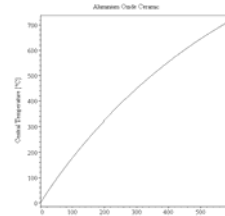
Effect of Frequency on homogeneity



Manju Paulson, Lambert Feher and Manfred Thumm "Improving heating uniformity by parameter optimization of a stationary electro-thermal model", 9th International Conference on Microwave & RF Heating, 2nd - 5th September 2003, Loughborough University, UK.

Quasi-Stationary Electro-Thermal Model

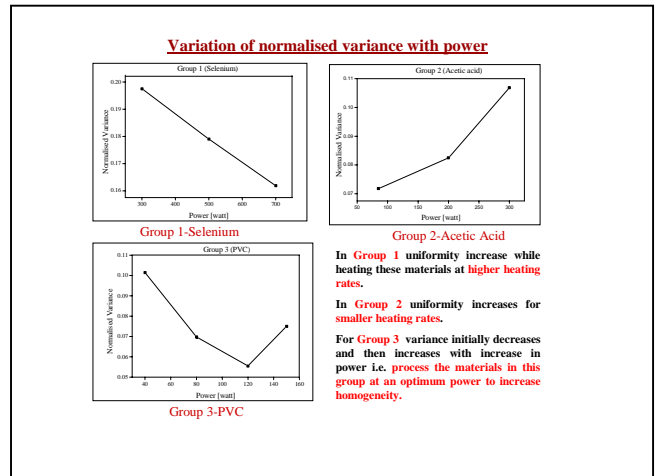
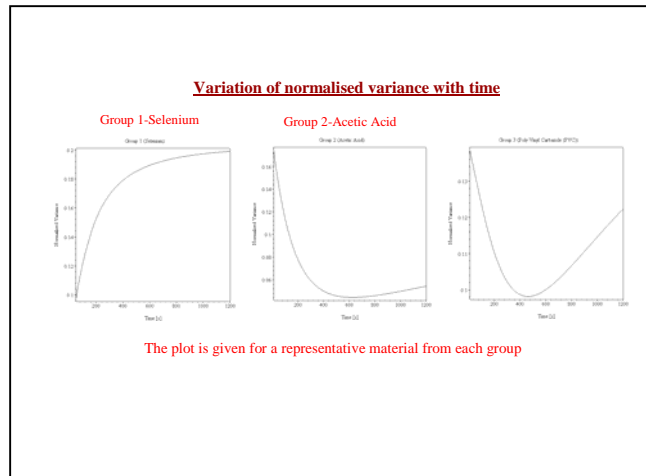
Central Temperature Plot for Aluminium Oxide Ceramic



$$(e_s = 5.5, \sigma = 0.57, \sigma_r = 0.035, \sigma_t = 0.169, \frac{W}{mK} = 795, \frac{J}{KgK} = 1400, \rho = 1.40 \frac{kg}{m^3}, x_s = 0.031m, p_{max} = 72W)$$

Compared with the results obtained in [2, Figure 58] using THESIS- 3D simulation code and experiment.

The plots agrees in the initial stages of heating and validate the theory.



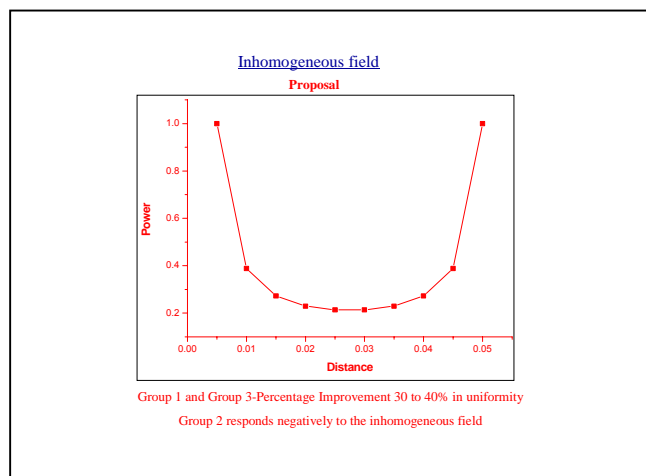
Material Classification/Grouping

Material	Dielectric		Thermal data			Processing data			
	eps'	eps''	c.v	sigma	T	rho	Group size		
	J/KgK	W/mK	Kg/m3	Fpro	Group size	0.01m	0.05m	0.1m	
Group III (Variance initially decreasing and then increasing)									
Styrene monomer	2.4	0.0048	1.7E+03	0.24287	1.0E+03	100	2	3	1
Polyethylene	2.25	2.60E-03	2.28E+03	0.35	9.18E+02	70	2	3	1
Cellulose acetate	2.91	0.08148	1.46E+03	0.33472	1.20E+03	70	2	3	3
PTFE	2.1	0.00032	1.03E+03	0.25	2.20E+03	70	2	3	3
Neoprene	2.84	0.1362	2.18E+03	0.1924	1.25E+03	150	2	3	3
Natural	2.15	0.0064	2.05E+03	0.13807	9.30E+02	150	2	3	3
Bees Wax	2.35	0.0118	3.43E+03	0.20	9.60E+02	150	2	3	3
Poly methyl Metha	2.6	0.01482	1.46E+03	0.2032	1.18E+03	70	2	3	3
BunaS Rubber wit	6.3	0.1701	1.76E+03	0.2426	1.00E+03	150	1	3	3
PolyVinyl Carbazol	2.8	0.0023	1.30E+03	0.1548	1.18E+03	70	2	3	3
Group II (Variance decreasing) with time									
Acetic acid	6.1	0.5561	2.18E+03	0.17	1.05E+03	100	1	3	2
Distilled(25°C)	76.7	12	4.18E+03	0.61	9.97E+02	100	1	2	2
Melamine Formal	4.93	0.50779	1.67E+03	0.35564	1.50E+03	70	1	1	2
Nitrile	2.8	0.0500	1.97E+03	0.2426	1.00E+03	150	2	1	1
Methanol	24	15.36	2.54E+03	0.202	7.87E+02	100	1	2	2
Balsa Wood	1.21	0.0121	2.93E+03	0.05	1.28E+02	150	1	2	2
Ethanol	6.5	1.625	2.44E+03	0.171	7.85E+02	100	1	2	2
Milk(7.3%moisture	51	30.09	3.98E+03	0.91	1.02E+03	100	1	2	2

Handle with Care !!!
 Decrease heating rate for smaller sizes
 Heat larger sizes at optimum power
 More Safe !!!
 Mainly organic compounds
 More homogeneous than other groups

Material	Dielectric		Thermal data			Processing data			
	eps'	eps''	c.v	sigma	T	rho	Group size		
	J/KgK	W/mK	Kg/m3	Fpro	Group size	0.01m	0.05m	0.1m	
Group I (Variance increasing with time)									
Fused Quartz	3.8	0.0004	7.48E+02	1.38	2.20E+03	600	2	1	1
BoroSilicate Glass	4.05	0.004293	6.68E+02	1.046	2.52E+03	200	2	1	1
Fused Silica	3.78	0.0002	7.48E+02	1.3807	2.20E+03	200	2	1	1
Polyvinyl alcohol	3.74	0.2057	1.28E+03	0.7949	1.29E+03	70	2	1	1
Bakelite	3.7	1.62E-01	1.95E+03	0.232	1.27E+03	70	2	1	1
Magnesium Silicat	5.9	0.07038	8.37E+02	5.85	3.00E+03	600	1	1	1
Butyl Rubber	2.35	0.0021	1.97E+03	0.087	9.00E+02	70	2	3	1
Acetone	20.6	0.8652	2.18E+03	0.16	7.85E+02	100	1	1	2
Glass Ceramic	6	0.03	7.82E+02	3.97	2.00E+03	600	1	1	1
Heptane	2	0.0002	2.24E+03	0.128	6.80E+02	100	1	1	1
Carbon Tetra Chlor	2	0.0008	6.68E+02	0.104	1.58E+03	100	2	1	1
Marble,dry	9	0.22	8.78E+02	2.51	2.70E+03	600	1	1	1
Selenium	6	0.00108	3.22E+02	0.75	4.78E+03	600	1	1	1
Sealite	6.25	0.003469	8.37E+02	3.35	3.00E+03	600	1	1	1
Nylon 66	3.03	0.03678	1.53E+03	0.24	1.12E+03	70	2	3	1
Nylon 610	2.84	0.03328	1.53E+04	0.242	1.12E+03	70	2	1	1
Acetal	2.76	0.0120	1.23E+03	0.30	1.42E+03	70	1	1	1
Phenol Formaldeht	4.71	0.206238	1.67E+03	0.2032	1.28E+03	70	1	1	1
Concrete	4.5	0.0500	8.82E+02	1.28	2.20E+03	600	1	1	1
Olive Oil	2.46	0.1501	1.85E+03	0.17	9.20E+02	150	2	1	1
Mahogany	1.95	0.08894	5.44E+02	0.1207	2.33E+03	150	2	1	1
Sandy soil,dry	2.55	0.016	7.53E+02	0.33	1.60E+03	600	2	1	1
Nitrile	2.8	0.0500	1.97E+03	0.2426	1.00E+03	150	2	1	1
Urea Formaldehtyc	4.79	0.3324	1.67E+03	0.1255	1.50E+03	70	1	1	2

Process Refinement !!!
 Cannot be processed with homogeneous fields
 Inhomogeneous field Processing?
 Mainly inorganic compounds and low absorption organic compounds
 Less homogeneous than other groups



CONCLUSION

- The transient behaviour of the system is analysed by developing a novel quasi-stationary electro-thermal model using Greens function technique.
- This new model is explained for simplest insulated case imposing Dirichlet boundary condition, boundaries being kept at constant temperature.
- The temporal responses of the materials with wide range of characteristics are compared. Materials showing similar behaviour are grouped and heating rates are optimised.
- Materials obey homogeneity in a natural order
- No significant improvement in uniformity with frequency
- The investigation carried out using both quasi-stationary electro-thermal model and stationary electro-thermal model explains the physical origin of non-uniform temperature distribution in the initial and the final stages of heating respectively.



Pulvermetallurgische Produkte durch Mikrowellenapplikation

Dr.-Ing. Thomas Schubert, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung
Dr. rer. nat. Jürgen Schmidt, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung
Dr. Thomas Weißgärber, Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung

Stand der Mikrowellensintertechnik

Die Mikrowellen-Technik wird seit Mitte der siebziger Jahre auch zum Erwärmen und Kompaktieren von keramischen Werkstoffen eingesetzt [1]. Dabei wird der Spezialkeramik eine besondere Rolle beigemessen (z.B. Al_2O_3 [2], AlN [3], Ferrite [4, 5], SiAlON [6], Si_3N_4 [7, 8], Titanate [9-11], ZrO_2 [12]). Technisch besteht vor allem bei der Herstellung von Gebrauchskeramik Interesse an der Erwärmung mit Mikrowellenstrahlung. Entsprechende industrielle Anlagen sind zur Zeit in Japan in der Erprobungs- und Produktionsphase [13].

Hauptargument ist die Energieeinsparung, welche durch niedrigere Sintertemperaturen sowie eine Verkürzung der Prozesszeit bedingt wird. So zeigten detaillierte Untersuchungen an Aluminiumoxid bzw. Aluminiumoxid-Mischungen, dass sich die Sintertemperatur um mehrere hundert Grad Celsius verringern lässt, da die Mikrowellenstrahlung die Sinterkinetik beschleunigt [14]. Ähnliches wird auch für andere Systeme (z. B. Si_3N_4) berichtet. Neben einer gesteigerten Prozesseffizienz kommt es auch zu einer Verminderung des Kornwachstums im Sinterkörper, wodurch Gefüge mit feineren Körnern und einer homogeneren Korngrößenverteilung erhalten werden, was Vorteile im Eigenschaftsbild erzeugt.

Auch für metallische, d.h. elektrisch leitende Systeme wurde die Mikrowellentechnik evaluiert und z.B. für das **Sintern von Hartmetall** in den Technikumsmaßstab überführt [15-19]. Hartmetall unterscheidet sich erheblich von keramischen Materialien bzgl. seines Verhaltens im Mikrowellenfeld. Sowohl der Hartstoff Wolframcarbid als auch das als Binder genutzte Kobalt besitzen bei Raumtemperatur eine gewisse elektrische Leitfähigkeit. Durch den metallischen Charakter erhöht sich die Reflektivität und verringert sich die Absorptionsfähigkeit. Hier erlaubt die Volumenheizung der Mikrowellenstrahlung in Kombination mit einer konventionellen Heizung eine wesentliche Verkürzung der Prozesszeit und somit eine durch den geringeren Produktionsaufwand bedingte Kostenersparnis. So hergestellte Schneidwerkzeuge weisen zudem eine höhere Härte bei gleicher Festigkeit auf. Dies führt zu einer verlängerten Standzeit gegenüber konventionell gesinterten Werkzeugen (Bild 1).

Neben der erzielten Feinkörnigkeit der Gefüge spielt hierbei auch die homogenere Verteilung der Binderphase eine Rolle [21]. Eine Modifizierung des Gefüges und die Möglichkeit einer Oberflächenvergütung im laufenden Prozess öffnen dabei weitere Einsatzfelder.

In den Jahren 1998 bis 2002 wurde in einem Industrie- und Institutsconsortium unter der Leitung der European Powder Metallurgy Association (EPMA) und Beteiligung des Fh-IFAM, der Universität Bayreuth, LS Werkstoffverarbeitung und 15 PM-Firmen eine (nicht öffentliche) Studie zum Einsatz des **Mikrowellensinterns von PM-Stahl** durchgeführt [22]. Die Untersuchungen zeigen, dass geforderte Enddichten beim MW-Sintern früher erreicht werden als mit dem konventionellen Verfahren. Die maximalen Härtewerte werden ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen erreicht [20]. Daneben zeichnen sich die untersuchten Proben auch durch eine höhere Duktilität aus, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen im MW-Feld gesintert werden (Bilder 2 und 3).

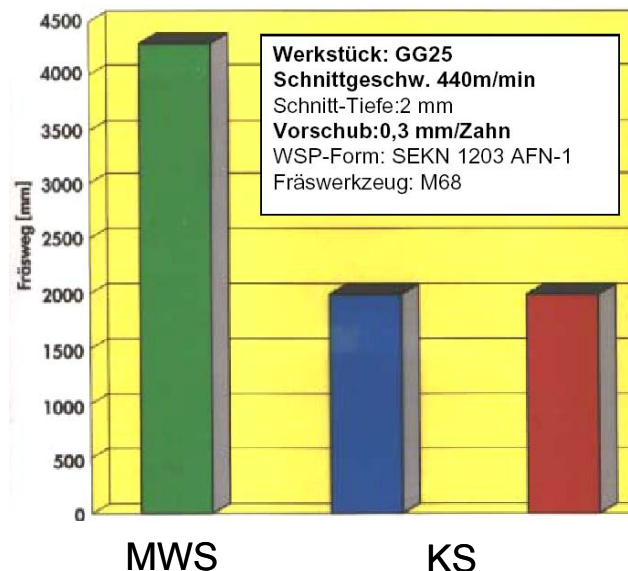


Bild 1: Frästests an mikrowellengesinterten (MWS) und konventionell gesinterten (KS) Hartmetall-Schneidwerkstoffen [20].

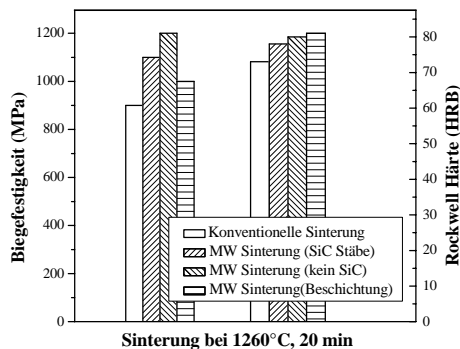


Bild 2: Biegefestigkeit und Härte nach Mikrowellensintern und konventionellen Sintern von Atomet AXD 3401 ($\text{Fe}_{0,8}\text{C}_{2,0}\text{Cu}$) [23]

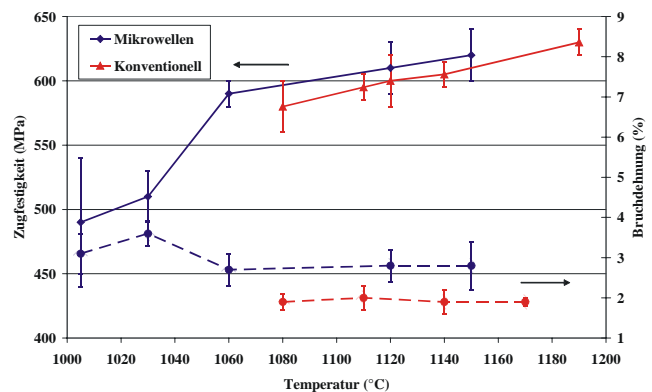


Bild 3: Abhängigkeit von Zugfestigkeit und Bruchdehnung von der Haltetemperatur beim Mikrowellensintern und konventionellen Sintern von Distaloy AE ($\text{Fe}_{0,5}\text{C}_{3,75}\text{Ni}_{1,4}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}$) [20].

Die Behandlung mit Mikrowellen beeinflusst offensichtlich den Sinterprozess und resultiert in positiven Veränderungen der Mikrostruktur von PM-Stahl. Im Rahmen der Studie wurden auch komplexere Formkörpern (z.B. Zahnräder) endformnah gesintert.

Vorteile einer Mikrowellenapplikation in der Pulvermetallurgie

Der Vorteil von Mikrowellen für das Erwärmen, speziell auch für das Sintern von Materialien, liegt in der gleichmäßigeren Verteilung der Energie im Volumen des Werkstücks. Eine konventionelle Heizung, d. h. über Konvektion und/oder Infrarotstrahlung transportierte Wärme erzeugt einen Temperaturgradienten, bei dem das Werkstück außen wärmer ist als innen. Mikrowellen werden dagegen bevorzugt im Volumen absorbiert, wodurch ein inverser Temperaturgradient ausgebildet werden kann. Durch die Kombination beider Techniken (Hybridheizung) verbinden sich die jeweiligen Vorteile, wobei jedoch werkstoff-/bauteilspezifische Besonderheiten herausgestellt werden müssen.

Generell lassen sich folgende Aussagen zur Prozesstechnik zusammenfassen:

- Mikrowellenunterstützte Hybrid-Erwärmung erlaubt die **Verkürzung von Prozesszeiten** beim Sintern, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht wird.
- Mikrowellen können auch zu einer schonenden und raschen **Entbinderung von Grünkörpern** vor dem Sintern beitragen [24]. Durch die MW-typische Volumenheizung werden die Temperaturgradienten im Werkstück reduziert, so dass das Entfernen des Binders schneller erfolgen kann [25].
- Die gleichmäßige Erwärmung im gesamten Volumen führt zu **geringeren Spannungen im fertigen Bauteil**.
- Eine **Integration** der Mikrowellenerwärmung in bestehende Sintertechnik ist möglich.
- Durch die beschleunigte Erwärmung ist die **Erhaltung von sinteraktiven Zuständen** im Grünling, also einer hohen Defektdichte, bis zur Sintertemperatur möglich.
- Die Mikrowellenstrahlung bewirkt eine **Beeinflussung der Hochtemperaturphase** durch „nicht-thermische Effekte“ welche die Sinterkinetik beeinflussen.

Diese so genannten „nicht-thermische Effekte“ beruhen auf der Wirkung der elektromagnetischen Strahlung, in der sich das Sintergut befindet:

- Der direkte Einfluss des elektromagnetischen Wechselfeldes kann das **Sintern bei niedrigeren Temperaturen** durch eine veränderte Sinterkinetik ermöglichen. Damit kann eine erhebliche Energieersparnis verbunden sein.
- Veränderter Abbau von Porosität in allen Sinterstadien führt zu einem **geringeren Anteil an Porosität**. Im Vergleich mit konventionell gesinterten Proben können deutlich engere Porengrößenverteilungen auftreten.



- Mittels Mikrowellensinterung ist eine **Verifizierung bzw. Verbesserung der mechanischen Eigenschaften** (Härte, Zugfestigkeit und Bruchdehnung) bei gleichzeitig niedrigeren Sintertemperaturen für PM-Stahl möglich.

Durch das elektromagnetische Wechselfeld kann es in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zu einer Ionisation kommen, in deren Folge sich ein Plasma bilden kann. Durch den Einfluss von Oberflächenplasmen auf das Werkstück sind weitere Effekte bekannt, die sich durch geschickte Prozessführung nutzen lassen.

- **Selektives Anätzen** der Oberfläche.
- **Kurzzeitiges Anschmelzen** der Oberfläche.
- Oberflächenmodifikation durch chemische Reaktion mit der Ofenatmosphäre (z.B. Nitrierungen)

Mikrowellentechnik am IFAM Dresden

Am IFAM Dresden ist ein Mikrowellen-Hybrid-Hochtemperaturkammerofen *MIHTK 80/17 MO*, Typ Multimode-Kaltwandofen mit Heißwand-Resonator aus Molybdän (Bild 4), für das Sintern von PM-Werkstoffen in Betrieb, in dem das gesamte pulvermetallurgische Spektrum bearbeitet werden kann. Diese Versuchsanlage wurde in enger Kooperation von der GERO Hochtemperaturöfen GmbH/Neuhausen und InVerTec e.V./Bayreuth entwickelt. Die konventionelle elektrische Erwärmung erfolgt mit Mo-Heizern (150 kW), Mikrowellen (2.45 GHz, 6 kW) werden über Hohlleiter eingespeist. Der Ofen ist explosionsgeschützt und für einen Betrieb in Ar, N₂ und H₂-Atmosphäre bis 1700°C ausgelegt. Das Nutzvolumen beträgt etwa 50 l. Der Ofenraum enthält keine faserkeramische Isolierung, so dass auch hohe Ansprüche an die Sinteratmosphäre gestellt werden können. Ein effektives Entbindern von Grünkörpern ist im Partialdruckbetrieb vorgesehen.

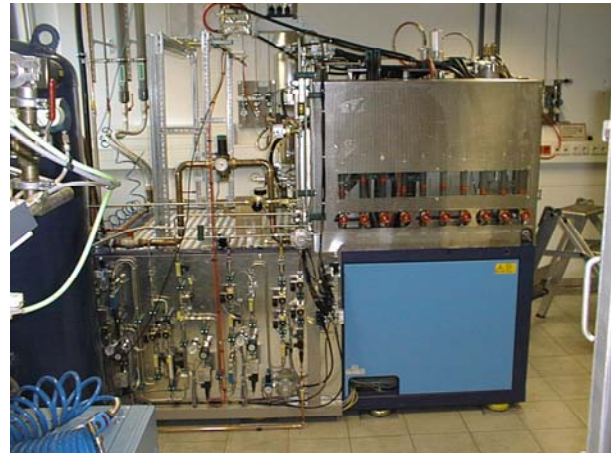
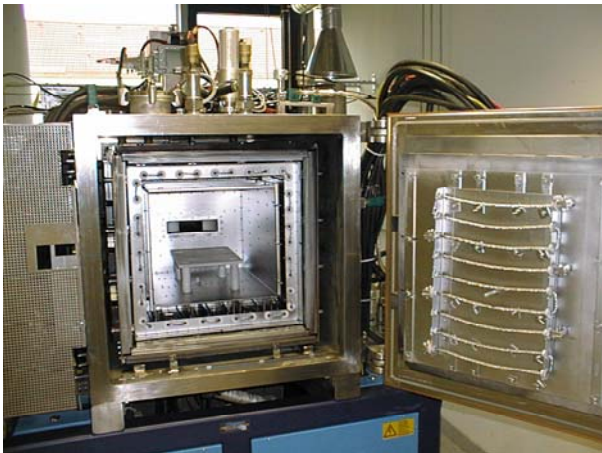


Bild 4: Innenansicht (links) des Mikrowellen-Kammerofens am IFAM Dresden mit einfachem Chargiergestell aus hBN. Außenansicht (rechts) des Mikrowellenkammerofens am IFAM Dresden.

Perspektiven des Mikrowellensinterns und Projektstruktur

Pulvermetallurgische Erzeugnisse (Präzisionsformteile, Filter, Sintergleitlager, zelluläre Strukturen) werden in vielen technischen Bereichen vor allem wegen ihrer hohen Wirtschaftlichkeit und funktionellen Flexibilität zunehmend eingesetzt. Die Entwicklungen in der Pulvermetallurgie werden heute hauptsächlich vom Kraftfahrzeugbau getragen, der die steigenden Anforderungen an die Produkte besonders auch hinsichtlich ihrer Qualität bestimmt (Bild 5).

Marktvolumen Welt: ~ 6250 Mio. Euro

Anwendungsbereiche Westeuropa

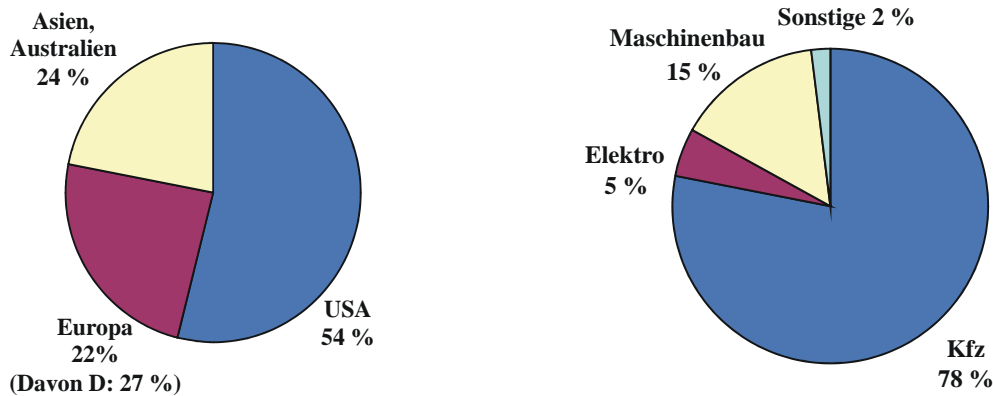


Bild 5: PM-Produkte in 2001, Marktvolumen und Anwendungsbereiche [26].

Im Durchschnitt enthält ein europäischer PkW heute ca. 8,5 kg Sinterformteile; es wird mit einer durchschnittlichen Steigerung des Sintermetalleinsatzes von ca. 3,5% pro Jahr gerechnet. In Nordamerika ist der Einsatz von PM-Teilen doppelt so hoch wie in Europa (Bild 6).

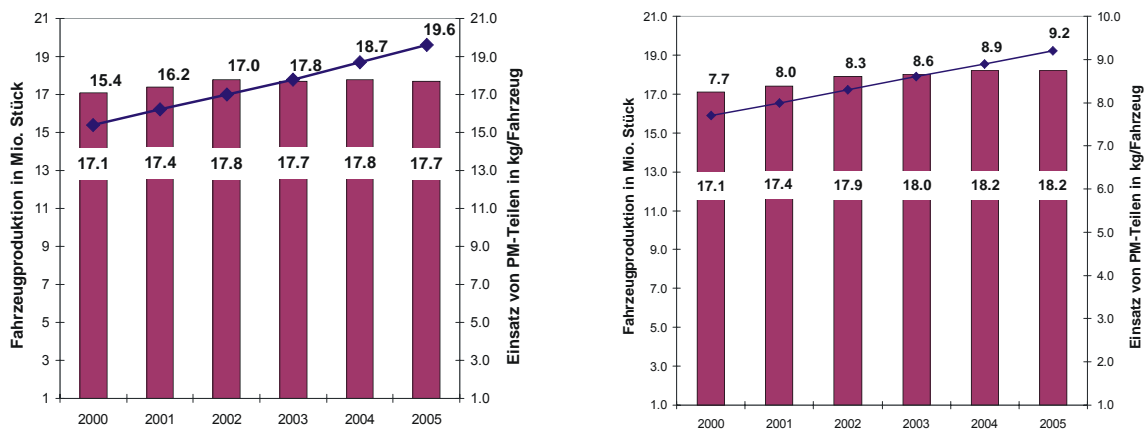


Bild 6: Marktentwicklungen der Automobilproduktion in Nordamerika (links) und Westeuropa (rechts) [27].

Beim Einsatz von PM-Produkten steht heute die wirtschaftliche Komponente im Vordergrund. Das Erwärmen von PM-Bauteilen im Mikrowellenfeld hat erhebliche Entwicklungspotenziale als industriell anwendbare Technologie. Durch eine gleichmäßige Hybridbeheizung (Mikrowellenerwärmung und konventionelle Heizung über Konvektion und/oder Infrarotstrahlung) können die Prozesszeiten beim Sintern aber insbesondere beim Entbindern verkürzt werden. Darüber hinaus kann auch bei der Mikrowellensinterung von Stahl ein gegenüber der konventionellen Sinterung sehr geringer spezifischer Energieverbrauch pro Bauteil erzielt werden (Bild 7).

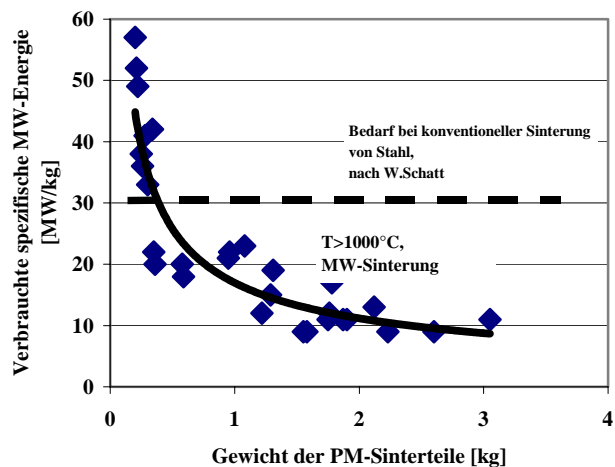


Bild 7: Einfluss der Ofenbeladung auf den spezifischen Energieverbrauch beim Mikrowellensintern von Stahl mit 2,45 GHz-Mikrowellenstrahlung ohne zusätzliche Heizquellen [20].

Diese ökonomisch wichtigen Aspekte der Energieeinsparung durch Verringerung der Sintertemperatur und der Effizienzsteigerung durch Verringerung der Prozesszeit können allerdings beim derzeitigen Stand der Technik noch nicht



mit der von der Industrie erwarteten Zuverlässigkeit nachgewiesen werden [20]. Neben diesen Prozesseinflüssen werden direkte Einflüsse des elektromagnetischen Wechselfeldes auf das Sinterverhalten und damit auf das Eigenschaftsbild (z.B. Verbesserung der mechanischen Festigkeit/Duktilität) diskutiert.

Das Ziel des vorgesehenen Vorhabens ist daher, auf bestimmte Werkstoffe und Bauteile (Formteile und zelluläre Strukturen auf Stahlbasis) abgestimmte Sinterregimes zu entwickeln, um für die industriellen Anwender überzeugende Kostenbilanzen abschätzen und PM-Produkte hoher und reproduzierbarer Qualität herstellen zu können. Das vorgesehene Bündnis umfasst derzeit zwei Industriepartner (Cloyes Europe GmbH und Glatt GmbH Dresden) und zwei Institute (IFAM Dresden, Uni Jena). Die Herausforderung besteht darin, die Mikrowellentechnologie zur Erwärmung metallischer Strukturen zu einem Reifegrad zu entwickeln, der eine industrielle Umsetzung ermöglicht. Weiterhin sollen entsprechende Bauteile anwendungsnah getestet werden.



Teilprojekt „Formkörper aus PM-Stahl“

Im Rahmen des angestrebten Projektes soll eine bauteilbezogene Werkstoff-/Technologieentwicklung bei Anwendung von Mikrowellenfeldern zur Herstellung komplexer Stahlformkörpern durchgeführt werden. Als wesentliche Zielstellungen sind zu nennen:

- Die Verkürzung der Prozesszeiten durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung zu einem oder mehreren Zeitpunkten im Sinterzyklus,
- Die Verbesserung werkstoffspezifischer Energiebilanzen bei der Bauteilherstellung,
- Vorbereitung einer Umsetzung des MW-Einsatzes unter produktionsrelevanten Bedingungen,
- Die Untersuchung der zusätzlichen Effekte im Mikrowellenfeld beim Entbindern, Sintern und Nachbehandeln in ausgewählten Werkstoffsystemen und deren Übertragbarkeit auf reale Bauteile (Technologie → Struktur/Gefüge → Eigenschaften).

An diesem Projekt ist das IFAM Dresden und die Firma Cloyes Europe GmbH, Zittau beteiligt.

Teilprojekt „Zellulare Werkstoffe“

Auf dem Gebiet der metallischen Hohlkugelstrukturen ist das IFAM Dresden gemeinsam mit der Firma Glatt weltweit führend. Bedingt durch die Geometrie- und Werkstoffflexibilität können mit metallischen Hohlkugeln bzw. Hohlkugelstrukturen verschiedene Anwendungsbereiche erschlossen werden (Bild 8). Es ist davon auszugehen, dass erste praktische Anwendungen in den nächsten 2-3 Jahren einsatzfähig sind.

Eine Mikrowellenapplikation kann bei der Entbinderung und Sinterung von hochporösen Werkstoffen vorteilhaft sein, da durch die hohe Eindringtiefe der Mikrowelle eine schnelle Erwärmung des gesamten Volumens ermöglicht wird. Der Einsatz von Mikrowellen während der Entbinderung von hochporösen Materialien verspricht eine erhebliche Prozesszeitverkürzung gegenüber konventionellen Prozessen. Durch die Volumenheizung ist es möglich eine vollständige Entbinderung ohne die Gefahr lokaler Übertemperaturen zu erhalten. Die Pyrolyse des Binders und Plastifikators wird somit besser steuerbar, was gerade für hochlegierte, korrosionsfeste Stähle vorteilhaft ist. Durch den Einsatz der Hybridtechnik aus konventioneller und Mikrowellen-Heizung soll im Rahmen dieses Projektes eine wesentlich homogenere und effektive Entbinderung/Sinterung von großvolumigen Bauteilen erfolgen.

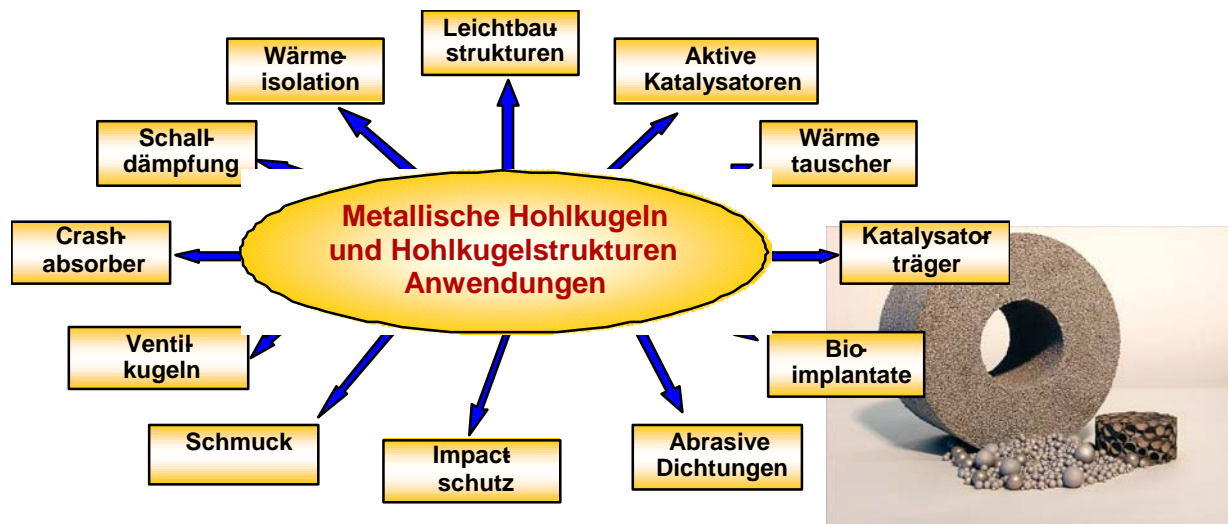


Bild 8: Anwendungsgebiete für metallische Hohlkugeln und Hohlkugelstrukturen [28].



Hohlkugeln aus metallischen oder keramischen Materialien stellen auch interessante Katalysatorprecursoren für katalytische Prozesse dar. In Abhängigkeit vom eingesetzten Material und vom Anwendungsgebiet sind sie mit einer oder mehreren Schichten zu versehen. Als Beschichtungsmethoden kommen dabei beispielsweise Galvanik, PVD oder Sol-Gel Verfahren infrage. Diese Beschichtungsschritte sind in starkem Maße abhängig von der Natur der Kugeloberfläche (chemische Zusammensetzung, Phasenbestand, BET-Oberfläche, Porosität). Es ist zu erwarten, dass nach zwei unterschiedlichen Verfahren (konventionell, MW-Sintern) hergestellte Hohlkugeln sich in den obengenannten Eigenschaften unterscheiden und somit die Palette der Katalysatorprecursoren vorteilhaft erweiterbar ist.

An diesem Projekt werden eine Firma (Glatt GmbH, Dresden) und zwei Institute (IFAM Dresden, ITUC der Uni Jena) beteiligt sein.

Zusammenfassung

In der Pulvermetallurgie sind Effizienzsteigerung und die Erschließung neuer Anwendungen untrennbar mit der Entwicklung neuer Sinterverfahren verbunden. Aus den erzielbaren Werkstoffeigenschaften und der im Vergleich zu konventioneller Heizung höheren Anzahl frei wählbarer Prozessparameter ist ein großes Potenzial der Mikrowellensinter-technologie sowohl im Hinblick auf Kostensenkung bei der Herstellung konventioneller Werkstoffe als auch für die Weiterentwicklung und Optimierung pulvermetallurgischer Erzeugnisse erkennbar.

Nahezu vier Fünftel aller pulvermetallurgischen Erzeugnisse gehen in den Fahrzeugbau. Da es sich bei „werkzeugfallenden“ Fertigteilen aus Sinterstahl um ein Massenprodukt handelt, kann die Reduzierung von laufenden Kosten durch eine Effizienzerhöhung der Wärmebehandlung durch Mikrowellenapplikation die Marktposition der PM-Industrie ausbauen. Darüber hinaus liegt im Fahrzeugbau ein großes Potential für den Einsatz zellulärer pulvermetallurgischer Strukturen (z.B. Stahl-Hohlkugeln). Neben der drastischen Gewichtsreduzierung- und damit Materialeinsparung können durch zelluläre Werkstoffe weitere anwendungsspezifische Eigenschaften, wie Schallabsorption, Wärmeisolation, Energieabsorption, mechanische Dämpfung, Stoff- und Energietransport oder katalytische Effekte, realisiert werden.

- [1] M. L. Levison
Patent US 3 585 258 (15.06.1971)
- [2] J. P. Cheng, D. Agrawal, Y. J. Zhang, R. Roy
Microwave Sintering of Transparent Alumina
Materials Letters 56(4), 2002, 587-592
- [3] T. Matsumoto, Y. Makino, S. Miyake
Enhanced Sintering of Aluminium Nitride with the Millimeter-Wave Heating
Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress (K. Kosuge, H. Nagai (Hrsg.)), Kyoto 2000, 663-666
- [4] H. Saita, F. Yi, A. Nakano, D. Agrawal, M. T. Lanagan, T. R. Shrout, C. A. Randall
Microwave sintering study of NiCuZn ferrite ceramics and devices
Japan Soc. Appl. Phys 41(1), 2002, 86-92
- [5] C. Y. Tsay, K. S. Liu, I. N. Lin
Co-Firing of Mn-Zn and Ni-Zn Ferrites using Conventional and Microwave Sintering Technology
Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress (K. Kosuge, H. Nagai (Hrsg.)), Kyoto 2000, 671-673
- [6] M. Panneerselvam, K. J. Rao
A microwave method for the preparation and sintering of β' -SiAlON
Materials Research Bulletin 38, 2003, 663-667
- [7] G. Xu, H. Zhuang, W. Li, F. Wu
Microwave sintering of α/β -Si₃N₄
Journal of the European Ceramic Society 17(8), 1997, 977-981
- [8] M. I. Jones, M. C. Valecillos, K. Hirao, Y. Yamauchi
Grain growth in microwave sintered Si₃N₄ ceramics sintered from different starting powders
Journal of the European Ceramic Society 22(16), 2002, 2981-2988
- [9] H. Takahashi, K. Kato, J. Qiu, J. Tani, K. Nagata
Properties of lead zirconate titanate ceramics determined using microwave and hot-press hybrid sintering process
Jpn. J. Appl. Phys. 1, 40(9B), 2001, 5642-5646
- [10] P. Takahashi, K. Kato, J. Qiu, J. Tani



- Property of lead zirconate titanate actuator manufactured with microwave sintering process
Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, 40(2A), 2001, 724-727
- [11] P. Piluso, I. Gaillard, N. Lequeux, P. Boch
Reaction sintering of mullite and aluminum titanate in a 2.45 GHz microwave oven
Annales de Chimie (Science des Materiaux) 21(2-3), 1996, 123-143
- [12] D. D. Upadhyaya, A. Ghosh, G. K. Dey, R. Prasad, A. K. Suri
Microwave sintering of zirconia ceramics
Journal of Materials Science 36(19), 2001, 4707-4710
- [13] M. Sato et al.
Development of Microwave Kilns for Industries in Japan
9th International Conference on Microwave and High Frequency Heating
Loughborough, UK, 2003
- [14] Microwave Processing of Materials
Committee on Microwave Processing of Materials (Hrsg.)
National Academy Press, Washington, D.C., 1994
- [15] M. Willert-Porada, T. Gerdes, K. Rödiger, H. Kolaska
Einsatz von Mikrowellen zum Sintern pulvermetallurgischen Produkte
Metall, 50, 1996, 744-752
- [16] D.K. Agrawal, A.J. Papworth, J. Cheng, H. Jain, D.B. Williams
Microstructural Examination by TEM of WC/Co Composites Prepared by Conventional and Microwave Processes
Proc. 15th International Plansee Seminar-2001, v.2, G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz (Hrsg.), Plansee AG, Reutte, Austria, 2001 pp. 677-684.
- [17] D.K. Agrawal, J. Cheng, A. Lackner, W. Ferstl
Microwave Sintering of Commercial WC/Co Based Hard Metal Tools
Proc. European Conference on Advances in Hard Materials Production EURO PM'99, EPMA, Shrewsbury, UK, pp. 175-182.
- [18] T. Gerdes, M. Willert-Porada, K. Rödiger,
Microwave Sintering of Tungsten-Cobalt Hardmetals
Mater. Res. Soc. Symp.Proc., v.430, 1996, 45-50.
- [19] T. Gerdes, M. Willert-Porada, K. Rödiger, K. Dreyer
Microwave Reaction Sintering of Tungsten Carbide - Cobalt Hardmetals
Mater. Res. Soc. Symp.Proc., v.430, 1996, 175-180.
- [20] M. Willert-Porada, H.-S. Park, F. Petzoldt, B. Scholz
Stand der Technik und Perspektiven des Mikrowellensinterns von Metallen und Hartmetallen
Pulvermetallurgie in Wiss. und Praxis, H. Kolaska (Hrsg.) Bd. 18, 2002, 103-133
- [21] D.K. Agrawal, A.J. Papworth, J. Cheng, H. Jain, D.B. Williams
Microstructural Examination by TEM of WC/Co Composites Prepared by Conventional and Microwave Processes
Proc. 15th International Plansee Seminar-2001, v.2, G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz (Hrsg.), Plansee AG, Reutte, Austria, 2001 pp. 677-684.
- [22] MICROWAVE SINTERING OF STEELS I + II
<http://www.epma.com>
- [23] R.M. Anklekar, D.K. Agrawal, R. Roy
Microwave Sintering and mechanical properties of PM copper steel
Powder Metallurgy v.44, 2001, 355-362
- [24] K. Y. Lee, E. D. Case, J. Asmussen, Jr., M. Siegel
Binder burn-out in a controlled single-mode microwave cavity
Scripta Materialia 35, 1996, 107-111
- [25] T. Gerdes
Mikrowellensintern von metallisch-keramischen Verbundwerkstoffen
Dissertation Universität Dortmund 1996
- [26] H. P. Koch
Wirtschaftliche Werkstoff- und Verfahrenskonzepte für beanspruchungsgerechte PM-Bauteile
Pulvermetallurgie in Wiss. und Praxis, H. Kolaska (Hrsg.) Bd. 18, 2002, 3-27
- [27] P. Deliomini
Entwicklungschancen der Sinterbranche aus Sicht eines Automobilherstellers
Pulvermetallurgie in Wiss. und Praxis, H. Kolaska (Hrsg.) Bd. 18, 2002, 161-173
- [28] G. Stephani, U. Waag, H. Göhler, B. Kieback, H. Schneiderei, F. Bretschneider
Strukturelle und funktionelle Hohlkugelstrukturen



Entwicklungschancen der Sinterbranche aus Sicht eines Automobilherstellers
Pulvermetallurgie in Wiss. und Praxis, H. Kolaska (Hrsg.) Bd. 18, 2002, 211-223.



Entwicklung von Mikrowellentechnologien zur Härtung / Vernetzung von Duromerharzen

Dr. Michaela Gedan-Smolka, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Prof. Dr.-Ing. Michael Zocher, Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Fachbereich Elektrotechnik

Teil 1: Polymerchemische Grundlagen

1. Mikrowellenanwendungen auf dem Polymergebiet

Erste Bestrebungen zur Nutzung von Mikrowellen auf dem Polymerengebiet sind schon seit den siebziger Jahren insbesondere aus der Patentliteratur bekannt. Dabei handelte es sich einerseits um speziell für den Mikrowelleneinsatz zugeschnittene Klebstoffrezepturen auf Melamin-Harnstoffbasis [1] bzw. Herstellung von Polymerschäumen auf Polyisocyanatbasis als Dämmmaterial für Kühlschränke [2]. In US 3821337 [3] ist zudem die Nutzung der Mikrowellen zur Nachvernetzung eines bei 55°C thermisch vernetzten Schaumkörpers aus Phenol-Formaldehydharzen beschrieben, an dessen Oberfläche während der Nachvernetzung im Gegensatz zu einer thermischen Temperung keine Blasenbildung beobachtet wird. Ob diese Technologien Anwendungsrelevanz gefunden haben ist nicht bekannt.

Insgesamt wurden auf dem Polymergebiet bisher nur wenige Anwendungen beschrieben, die im wesentlichen drei Kategorien zuzuordnen sind:

- Medizinischer Bereich
- Polymersynthese
- Technischer Bereich

Im medizinischen Bereich können Mikrowellen zur Herstellung medizintechnischer Artikel und von Hygieneartikeln eingesetzt werden [4]. Darüber hinaus wird über mikrowelleninitiierte Pfropfpolymerisation eine Oberflächenmodifizierung von Polymer substraten, wie Polyamid, Polyurethan oder Polyethylenterephthalat erzielt [5].

Relativ weit verbreitet ist eine Mikrowellennutzung zur Herstellung und Reparatur dentalprothetischer Kunststoffherzeugnisse auf Acrylatbasis [6,7].

Auf dem Gebiet der Polymersynthese sind Mikrowellen bisher nur aus zwei Arbeiten bekannt:

- Herstellung von Polykondensationsharzen für den Coil-Coating –Bereich [8]
- Synthese von Polyamiden aus Aminosäuren, Lactamen [9].

Eine technische Nutzung der Mikrowellen ist für die Herstellung von Abdichtungsbändern durch Polymerisation ungesättigter Monomere (Acrylsäureester), die Beschichtung von Metallwerkstoffen durch Laminieren mit isolierenden Schichten aus synthetischem Reaktivharz oder die Herstellung von Glasfaserrohren beschrieben [10,11]. Für letztere Anwendung stellt die Nutzung von Mikrowellen eine Alternative zur IR-Härtung dar.

Alle bisher beschriebenen Anwendungen basieren auf der Standardfrequenz des Mikrowellenfeldes von 2,45 GHz.

Anstrengungen zur Entwicklung von besser für den Vernetzungsprozess ausgerichteten, modifizierten Geräten wurden bisher nur an zwei Stellen beschrieben. Shull u. a. veröffentlichten eine Technologie zur Temperaturkontrolle bei der Vernetzung von Polymercompositen [12]. Lauf u. a. patentierten einen Mikrowellenapparat zur Härtung von Polymeren, an dem die Mikrowellenfrequenz variierbar ist [13].

2. Stand der Technik / Chemische Befestigungen

Die Befestigungssysteme in Europa werden nach Eligehausen und Malleé [14] in 2 verschiedenen kommerziellen Ausführungen angeboten. Man unterscheidet Dübel, bei denen der Mörtel in Glaspatronen oder Kunststoffschläuchen enthalten ist, und Injektionssysteme bei denen die reaktiven Komponenten in einer Kartusche platziert sind. Nach dem Stand der Technik handelt es sich in beiden Fällen um 2-K-Systeme, das heißt die Reaktivkomponenten dürfen erst zeitnah zur Applikation miteinander in Kontakt gebracht werden. Das Bindemittel des Mörtels kann aus Kunstharz, Zement oder aus einer Mischung aus organischen und anorganischen Komponenten bestehen.

Chemische Befestigungsmassen nach dem Stand der Technik weisen einige Nachteile auf.

Besondere Einschränkungen hinsichtlich der Applikationstechnologie und dem Fertigungsablauf resultieren aus den relativ langen und zudem wetterabhängigen Vernetzungszeiten von mindestens 30 Minuten bei 20°C bzw. ca. 5 Stunden bei –5 °C. In diesem Zusammenhang ist auch zu berücksichtigen dass die endgültige Auszugsfestigkeit erst nach Stunden oder Tagen erreicht ist.



Die Systeme sind entweder flüssig oder niedrigviskos, sodass eine Anwendung in vertikaler Richtung oder Überkopf nicht möglich ist. Viele Systeme enthalten zudem niedermolekulare, toxische Substanzen als Comonomere. So ist z. B. in chemischen Befestigungen auf Vinylesterbasis in der Regel Styren als Comonomer enthalten.

3. Chemische Grundlagen für die Neuentwicklung

Im Rahmen eines vom Sächsischen Ministerium für Wirtschaft und Arbeit geförderten Verbundprojektes (SMWA-Projekt 6056/928) wurden chemisch-technologische Grundlagen für ein neues chemischen Befestigungssystem erarbeitet, dass diese Nachteile nicht mehr aufweist. Ziel dieser Arbeiten war insbesondere eine viskose, nicht toxische, chemisch härtende Masse mit Härtungstemperaturen <10 Minuten. Im Rahmen des Projektes wurde nachgewiesen, dass solche Massen sowohl auf Basis von Additionsreaktionen als auch auf Basis von Kondensationsreaktionen prinzipiell realisierbar sind. Bei den Additionsreaktionen wurden dabei Epoxy-/Polyestersysteme bzw. Polyurethan-/ Polyestersysteme untersucht. Bei den Kondensationsreaktionen kamen Phenol-Novolac-harze oder Melaminharze im Gemisch mit Urotropin als Vernetzer zum Einsatz. Die Aushärtung wurde in beiden Fällen über den Eintrag von thermischer Energie realisiert.

Die Applikation der festen Befestigungsmasse erfolgte unter Laborbedingungen nach folgendem Ablauf:

1. Aufheizen eines Stahllankers M12 im Wärmeofen auf eine definierte Substrattemperatur, die der Ausgangsvernetzungs-temperatur entspricht.
2. Einfüllen einer definierten Menge Polymerpulver bzw. eines gesinteren Polymerformkörpers in ein definiertes Bohrloch.
3. Eindrehen des vorgewärmten Ankers mittels Bohrschrauber.

Ergebnisse für das Polymerkomposit Phenolharz 0205 DF 04 mit 50 Gew.% Füllstoff unter Variation des Urotropingehaltes sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Befestigungsmasse wurde dabei als Pulver appliziert.

Probe – Urotropingehalt (Gew.%)	Füllstoff	Härtungs- bedingungen T (°C) / Zeit	AUSZUG (kN)
Vollanker (Ø11) Eindringtiefe: 10 cm Pulver			
Verbundmörtel VM 150	-	RT / 45 min	36
Verbundmörtel VM 150	-	RT / 5 Tage	53
GKEW2 F65EST-10	Quarz	250 / ~ 5 min	39
GKEW2 F65EST-7,5	Quarz	250 / ~ 5 min	40
GKEW2 F65EST-5	Quarz	250 / ~ 5 min	44,5

Tab. 1: Ergebnisse der Auszugsversuche für die reaktive Masse Phenolharz 0205 DF 04/ Urotropin mit 50 Gew.% Füllstoff /pulverförmige Applikation

In Gegenwart von Quarz als Füllstoff wurde mit einem Anteil von 5 Gew.% Urotropin der höchste Auszugswert erreicht. Die Auszugsversuche wurde dabei 5 Minuten nach der Applikation des Ankers im Substrat durchgeführt. Ein kommerzieller Verbundmörtel VM 150 mit einer Mindesthärtungszeit bei 20°C von 45 Minuten zeigte nach dieser Applikationszeit nur Auszugskräfte um 36 kN. Nach 5 Tagen hatte sich dieser Wert dann auf 53 kN erhöht.

Ergebnisse zur Applikation von Gips-gefüllten Composites in Gestalt gesinterter Formkörper sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die besten Ergebnisse wurden hier bei Verwendung von 10 Gew.% Urotropin und einer Substrattemperatur des Metallankers von 280°C erhalten.



Probe- Urotropingehalt (Gew.%)	Füllstoff	Härtungs- bedingungen T (°C) / Zeit	Auszug (kN)
Vollanker (Ø11)	Eindringtiefe: 11 cm	gesintertes Material	
GKEW2 F95-5	Gips	260 / ~ 5 min	33
GKEW2 F95-10	Gips	280 / ~ 5 min	45
GKEW2 F96-10	Gips	300 / ~ 5 min	42

Tab. 2: Ergebnisse der Auszugsversuche für die reaktive Masse Phenolharz 0205 DF 04/ Urotropin mit 50 Gew.% Füllstoff / Applikation als Sinterformkörper

Zusammenfassend ist zu konstatieren, dass im Rahmen des SMWA-Verbundprojektes die prinzipielle Realisierbarkeit eines neuen Konzeptes für die Applikation chemischer Befestigungen nachgewiesen wurde. Die untersuchten Duromer-Composite weisen im Vergleich zum Stand der Technik folgende Vorteile auf:

- vollständige Aushärtung bei Temperaturen >200°C in weniger als 5 Minuten
- keine toxischen oder flüchtigen Inhaltsstoffe
- garantierte homogene Netzwerkstruktur im gesamten Verbund
- unbegrenzt Lagerstabilität der vorgemischten Masse
- selbstschäumendes Bindemittelsystem
- Ausweitung der Einsatzgebiete auf Überkopf- und hängende Applikation
- maximale Verbundfestigkeit sofort nach der Applikation

Das neue chemische Befestigungssystem wurde von der KEW - Kunststoffherzeugnisse Wilthen GmbH zum Patent angemeldet (DE 102 32 762).

Gegenstand eines Nachfolgevorhabens, das im Rahmen des Netzwerkes Mikrowellentechnologie bearbeitet werden soll, ist die Realisierung einer definierten und gleichmäßigen Erwärmung der Duromer-masse im Substrat. Es ist zu untersuchen, ob die bekannten Vorteile der Mikrowellenerwärmung, wie gleichmäßige Erwärmung im Volumen, niedrigere Spitzentemperaturen und daraus resultierender geringerer Energieverbrauch, auch für diese spezielle Anwendung nutzbar sind. Ziel des Vorhabens soll ein Prototyp einer innovativen chemischen Befestigung für Schwerlastbefestigungen sein. Zur Erreichung dieses Zieles sind drei Arbeitsschwerpunkte interdisziplinär zu bearbeiten:

Chemisch/ Stofflich: Entwicklung und Anpassung der Duromermasse für eine mikrowelleninitiierte Vernetzung

Gerätetechnisch: Entwicklung eines mobilen Mikrowellenapplikators

Technologisch: Entwicklung einer Applikationstechnologie



1.1. Ursachen der Erwärmung im Mikrowellenfeld

Nichtleitende Materialien können durch Einwirkung elektromagnetischer Felder erwärmt werden. Das Wirkungsprinzip kann folgendermaßen beschrieben werden:

- Das elektrische Feld polarisiert Ladungen im Material (es richtet sie aus).
- Die Ladungen sind unfähig, den extrem schnellen Änderungen des elektrischen Feldes zu folgen.

Es resultiert eine Phasenverschiebung zwischen Polarisationsvektor und elektrischer Feldstärke. Das führt zu einem elektrischen Strom, der seinerseits zu einer Erwärmung des Materials führt (siehe Bild 1). Der Prozess wird demzufolge „Dielektrische Erwärmung“ genannt.

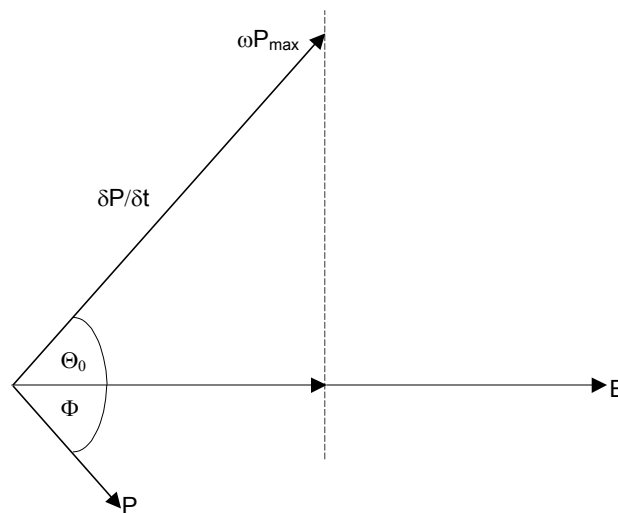


Bild 1

Es gilt [15,16]:

$$\vec{E} = \vec{E}_{\max} \sin \omega t \quad (1.1)$$

$$\vec{P} = \vec{P}_{\max} \sin(\omega t - \Phi) \quad (1.2)$$

Φ gibt die Phasendifferenz zwischen \vec{E} und \vec{P} an, wie in Bild 1.1 dargestellt. Der resultierende Strom, herrührend von der Ladungsausrichtung, ist gegeben durch

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \omega \vec{P}_{\max} \cos(\omega t - \Phi) \quad (1.3)$$

Die Leistung, die pro Volumeneinheit in das Dielektrikum abgegeben wird, ist

$$P = |\vec{E}| \left| \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right| = \frac{1}{2} |\vec{E}_{\max}| |\vec{P}_{\max}| \omega [\sin(2\omega t - \Phi) + \sin \Phi] \quad (1.4)$$

Die mittlere Leistung ergibt

$$P_{\text{Mittel}} = \frac{1}{2} |\vec{E}_{\max}| |\vec{P}_{\max}| \omega \sin \Phi = \frac{1}{2} |\vec{E}_{\max}| |\vec{P}_{\max}| \omega \cos \theta_0 \quad (1.4)$$

Wenn $|\vec{P}|$ und $|\vec{E}|$ in Phase sind, so ist $\Phi = 0$ und keine Leistung wird an das Dielektrikum abgegeben.



1.2. Mathematische Beschreibung

Das Durchflutungsgesetz als Maxwellsche Gleichung für sinusförmige zeitliche Änderungen der Feldgröße wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{J} = \kappa \vec{E} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.5)$$

Die Größe κ repräsentiert die elektrische Leitfähigkeit des Mediums.

Die Stromdichte wird durch zwei Anteile repräsentiert, die Verschiebungsstromdichte ($\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$) und die Leitungsstromdichte ($\kappa \vec{E}$). Die Verluste können mit Leitungseffekten im Stoff in Zusammenhang gebracht werden. Somit kann man Gleichung (1.5) umschreiben:

$$\vec{J} = j\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_r - j \frac{\kappa}{\omega \varepsilon_0}) \vec{E} \quad (1.6)$$

Im verlustlosen Medium ist $\kappa = 0$, deswegen wird

$$\vec{J} = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.7)$$

Ein Vergleich von (1.6) und (1.7) liefert

$$\vec{J} = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (1.8)$$

wobei

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r - j \frac{\kappa}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.9)$$

definiert werden kann. Die Größe $\varepsilon'' = \frac{\kappa}{\omega \varepsilon_0}$ repräsentiert die Verluste im Stoff. Eine andere Größe für die Quantifizierung der Verluste ist der Verlustfaktor:

$$\tan \delta_\varepsilon = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.10)$$

Die Größe δ_ε wird als Verlustwinkel bezeichnet. Es gilt $\delta_\varepsilon = \Phi$ (siehe Bild 1)

1.3. Frequenzabhängiges Verhalten

Debye [17] entwickelte die bekannte Gleichung

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon_d'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{DC} - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.11)$$

wobei ε_{DC} und ε_∞ die Dielektrizitätskonstanten bei Gleichstrom bzw. bei sehr hohen Frequenzen darstellen. Die Größe τ ist die Entspannungszeitkonstante für den Auf- und Abbau von Polarisation, wenn ein externes Feld angelegt bzw. wieder entfernt wird.

Aus Gleichung (1.11) resultiert:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{DC} - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.12)$$

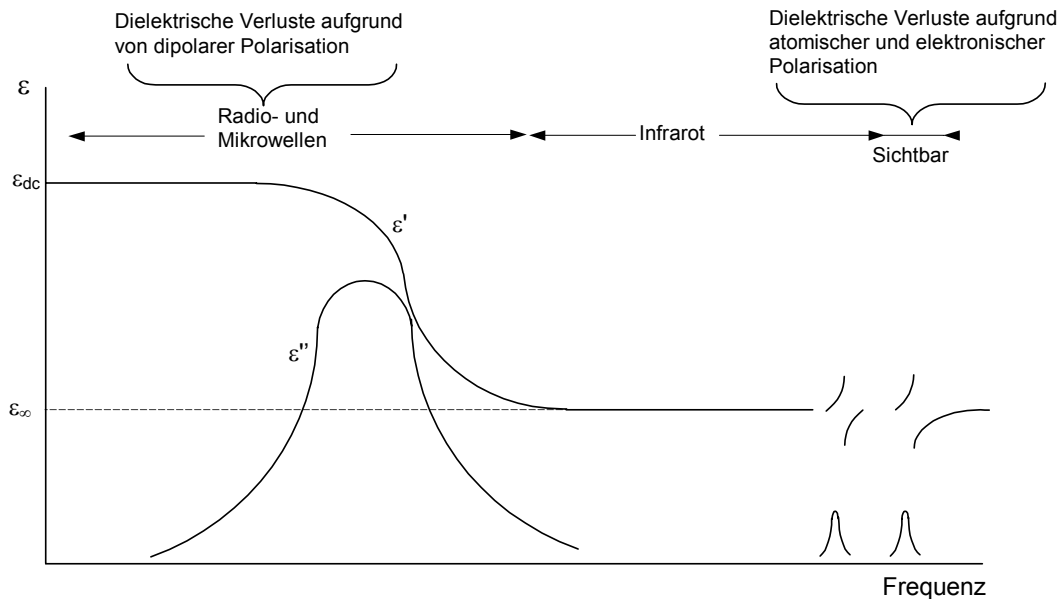
$$\varepsilon_d'' = \frac{(\varepsilon_{DC} - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.13)$$

Das frequenzabhängige Verhalten nach den Gleichungen (1.12) und (1.13) ist im Bild 2 dargestellt.

Es gibt also für derartige Materialien einen optimalen Frequenzbereich, für den ein maximaler Verlustfaktor vorliegt und demzufolge eine sehr gute Umwandlung der elektromagnetischen in



Wärmeenergie erfolgt. Dieser Frequenzbereich liegt je nach Material zwischen einigen 100 MHz bis zu etwa 10 GHz.



2. Anwendung der Mikrowelle

Im Bild 3 ist eine Übersicht über die z.Z. wichtigsten Frequenzbereiche für die industrielle Anwendung dargestellt:

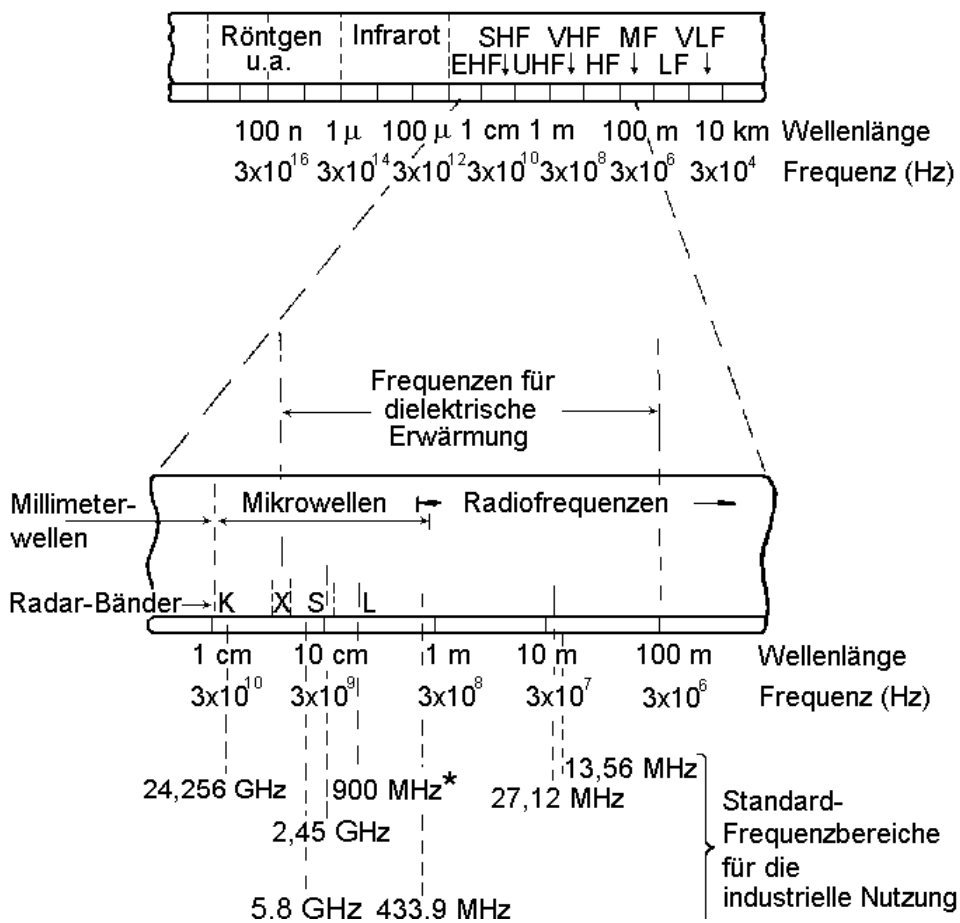


Bild 3: * Beinhaltet 869 MHz (Großbritannien) und 915 MHz (USA)



Für den Einsatz der dielektrischen Erwärmung wurden bestimmte Frequenzbereiche freigegeben, die man als sogenannte ISM-Bänder (industrial, scientific, and medical purposes – industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen) bezeichnet.

Optimal für Erwärmungsprozesse hinsichtlich der Ergebnisse und der Bereitstellung von Equipment durch die Industrie sind die ISM-Bänder auf den Frequenzen 2,45 GHz und 5,8 GHz.

2.1. Mikrowellen-Erwärmungsanlagen

Mikrowellen-Erwärmungsanlagen können unterschieden werden in sogenannte „Applikator-Systeme“ und „Offene Systeme“.

Applikator-Systeme

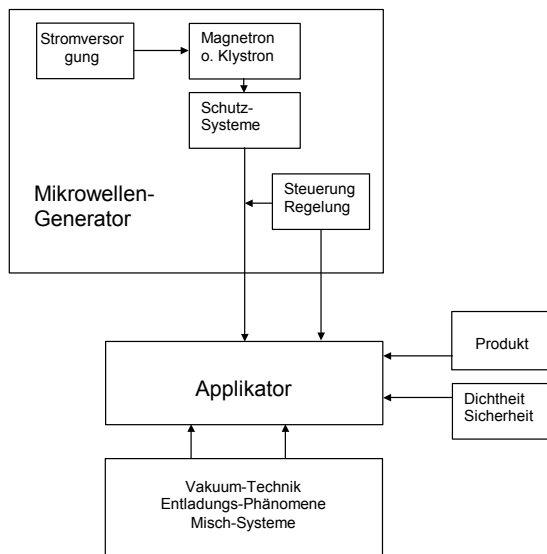


Bild 4

Im Bild 4 ist das Block-Diagramm der Struktur einer Mikrowellen-Erwärmungsanlage zu sehen. Die Grundkomponenten sind der Mikrowellen-Generator und der Applikator.

Unter einem Applikator versteht man das Volumen, in dem das Produkt dem elektromagnetischen Feld ausgesetzt wird. Er stellt einen elektromagnetisch abgeschirmten Raum dar, mit dem die Anforderungen an die Maximalwerte parasitärer Abstrahlungen ohne weiteres erfüllt werden können.

Offene Systeme

Im Bild 5 ist das Prinzip eines offenen Systems dargestellt. Es existiert hier ein speziell ausgelegtes Strahlersystem, welches die elektromagnetische Energie in ein zu erwärmendes Material einkoppelt. Bei diesem Verfahren resultiert eine mehr oder weniger starke Streuung der Energie in benachbarte Gebiete, so dass hier ein gewisses Gefahrenpotenzial für Personen resultieren kann. Außerdem besteht die Möglichkeit einer Störung von Kommunikationssystemen, die im gleichen Frequenzgebiet arbeiten, wie zum Beispiel WLAN oder BLUETOOTH.

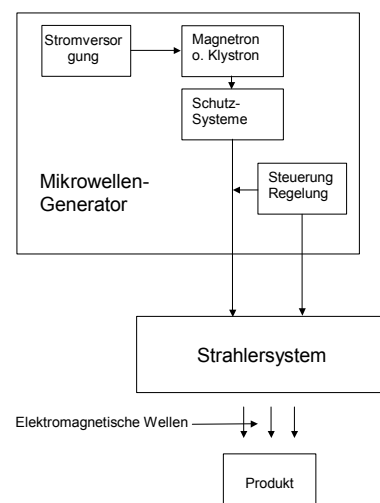


Bild 5



3. Einsatz für Befestigungssysteme

Im Bild 6 ist die Anwendung schematisch dargestellt. In ein Bohrloch im Baustoff, der durch die dielektrischen Eigenschaften ϵ'_B und ϵ''_B gekennzeichnet ist, wird ein Duromerharz mit ϵ'_D und ϵ''_D eingebracht. Mit diesem Duromerharz soll ein Metallanker im Bohrloch befestigt werden. Das Harz wird durch Erhitzung gehärtet. Wichtig ist die gleichmäßige Erwärmung im gesamten Volumen, um eine gute Homogenität und eine möglichst kurze Härtungszeit zu erreichen, um zum Beispiel auch Deckenkonstruktionen zu realisieren. Hier bietet sich der Einsatz von Mikrowellen-Erwärmungssystemen an, da dieser Effekt von anderen Erwärmungsverfahren nicht oder nur mit deutlich schlechteren Ergebnissen erreichbar wäre, wie zum Beispiel längere Aushärtzeit, mögliche Inhomogenitäten im Material, höherer Energieaufwand u.a.

Es gibt aber beim Einsatz eines Mikrowellensystems eine Reihe von Problemen, die mit der notwendigen Ausführung als offenes System zusammenhängen:

- Arbeits- und Gesundheitsschutz
- EMV-Probleme

Ziel des vorliegenden Projektes ist die Entwicklung eines mobilen Gerätes für die Anwendung im Baubereich, welches durch Baupersonal im normalen Baubetrieb bedient werden soll. Folgende Lösungsschritte sind durchzuführen:

1. Qualifizierung der Eigenschaften des Duromerharzes, so dass es sich in elektromagnetischer Hinsicht von seiner Umgebung abhebt, d.h. es muss das elektromagnetische Feld in seinem Volumen konzentrieren und die Energie mit hohem Wirkungsgrad in Wärme umwandeln, das ist die Voraussetzung für schnelle und homogene Erwärmung. Gleichzeitig wird dadurch auch die Streustrahlung stark eingeschränkt.
2. Entwicklung eines angepassten Strahlersystems, welches schon von vornherein die Energie in dem zu bearbeitenden Volumen konzentriert – es resultiert eine weitere Reduzierung der Streustrahlung.
3. Entwicklung einer zusätzlichen Vorrichtung, die den Betrieb nur in der vorgeschriebenen Arbeitsposition zulässt, damit wird eine unsachgemäße Verwendung ausgeschlossen.

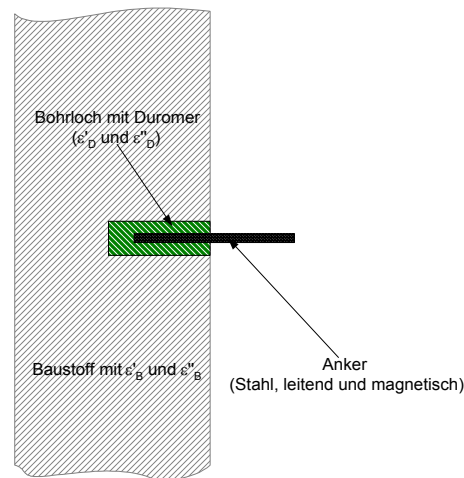


Bild 5

Literaturverzeichnis:

- [1] K. Tanaka; H. Mochizuki; Jpn. Kokai Tokkyo Koho: JP 54080337 (Priorität 1977)
- [2] H. W. Deaton; General Motors Corp: US 3288894 (Priorität 1966)
- [3] E. J. Bunclark, C. Warrington, E. O. Forster; Esso Research and Engineering Co.: US 3821337 (Priorität 1973)
- [4] G. Martinez Barrera, A. Lopez, u.a.: International J. Of Polymeric materials 45 (2000) 41 ff.
- [5] P. Ottersbach, M. Inhester, Hüls AG: DE 19754565, (Priorität 1997)
- [6] V. Blagojevic, V. M. Murphy: J. of Oral Rehabilitation, 10 (1999) 804 ff.
- [7] M. Seghatol, J.-P. Durand: WO 200018191 (Priorität 1999)
- [8] Schenectady Midland: GB 2061130, (Priorität 1979)
- [9] British Petroleum Co.: GB 1534151, (Priorität 1975)
- [10] E. T. Thostenson, T. W. Chou : Polymer Composites 2 (2001) 197 ff.
- [11] V. I. Dubkova, S. V. Bordusov u.a.: J. of Engineering Physics and Thermophysics, 6 (1997) 977 ff.
- [12] P. J. Shull, D. H. Hurley u. a.: Polymer Engineering and Sci. 5 (2000) 1157 ff.
- [13] R. J. Lauf, D. W. Bible u. a., Lockheed Martin Energy Systems, Inc., USA : US 5721286 (Priorität 1998)
- [14] R. Eligehausen, R. Mallée: Befestigungstechnik im Beton- und Mauerbau, Ernst & Sohn (2000) 26[15]
M. Zocher: Mikrowellen-Erwärmung – Grundlagen und Verfahren, Wissenschaftliche Berichte Nr. 1830 – 1835, Heft 68/2001, Hochschule Zittau/Görlitz (FH)



- [16] A. C. Metaxas & R. J. Meredith: Industrial Microwave Heating, Peter Penegrinus Ltd. 1983
- [17] P. Debye: Polar Molecules, Chemical Catalog, New York (1929)



Mikrowellenbasiertes Thermoadhäsionsscheiden beim Kunststoff-Recycling

Prof. Dr.-Ing. Jürgen I. Schoenherr, Hochschule Zittau/Görlitz (FH)

Dipl.-Ing. Toni A. Baloun, Hochschule Zittau/Görlitz (FH)

Dipl.-Ing. Christian W. Winkler, Hochschule Zittau/Görlitz (FH)

Prof. Dr.-Ing. Michael Zocher, Hochschule Zittau/Görlitz (FH)

Prof. Dr.-Ing. habil. Gert Schubert, TU Bergakademie Freiberg

Abstract:

Kunststoffe weisen wegen ihrer Eigenschaftsvielfalt, Kombinationsfähigkeit (Copolymerisate, Blends) und dem hohen Innovationspotential sehr breite und stetig steigende Einsatzmöglichkeiten auf. Mangels geeigneter und effizienter Aufbereitungsprozesse für feindisperse Kunststoffabfälle werden diese, obwohl inhaltlich bereits weitestgehend aufgeschlossen, derzeit fast ausschließlich durch Deponieren beseitigt. Dies trifft im Besonderen für allseits bekannte Problemabfälle, wie Kabelrecyclingabfall, Shredderleichtgut und diverse Schrotte aus der Elektrotechnik und Elektronik zu. In Zusammenarbeit zwischen der Hochschule Zittau/Görlitz und der TU Bergakademie Freiberg wurde ein neuartiges Wirkprinzip, die Thermoadhäsionsscheidung, zur Anwendung als selektiver Sortierprozess bei der Kunststoffaufbereitung entwickelt und optimiert. Die grundlagen- und angepassten Untersuchungen zeigen, dass sowohl eine modifizierte klassische Thermoadhäsion als auch eine mikrowellenbasierte Thermoadhäsion der Schlüssel zu einem selektiven Sortieren der vorgenannten Problemfälle sein kann.

1. Einführung

Kunststoffe sind innovative Werkstoffe und bekanntermaßen Wegbereiter für ökonomischen, ökologischen und sozialen Fortschritt. Wegen Ihrer Eigenschaftsvielfalt und Kombinationsfähigkeit ersetzen sie traditionelle Werkstoffe und eröffnen Ingenieuren und Konstrukteuren die Möglichkeit zur Umsetzung neuartiger Ideen [JUNGBAUER, 1994].

Weltweit wurden im Jahr 2003 etwa 202 Mio. t Kunststoffe produziert. Das bedeutet einen Zuwachs von über 4 % im Vergleich zum Vorjahr [VKE, 2004]. Nach aktuellen Prognosen wird der Pro-Kopf-Verbrauch von Kunststoffen bis 2010 jährlich um weitere 4 % ansteigen [LINDNER et al., 2001].

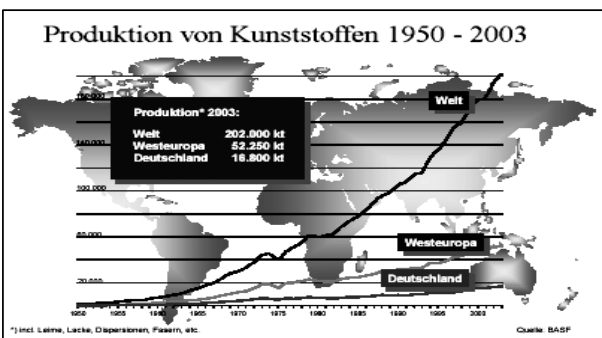


Abb. 1: Entwicklung der Kunststoffproduktion [VKE, 2004]

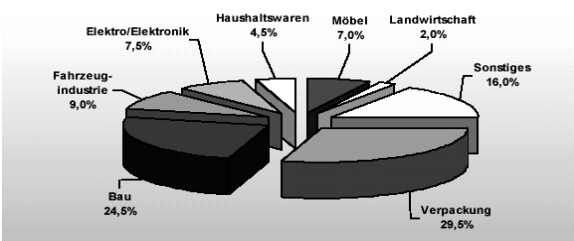


Abb. 2: Einsatz von Kunststoffen, 2001 [CONSULTIC, 2001]

Unter Beachtung sehr stark variierender Nutzungszeiten, erscheinen Abschätzungen zum gegenwärtigen und zukünftigen Anfall sowie der Qualität von Kunststoffabfällen als sehr problematisch [LINDNER et al., 2001; SCHOENHERR et al., 2002a].

In Deutschland werden, mit Stand 2001, große Anteile der Kunststoffabfälle (ca. 1 Mio.t/a) über ein Recycling der Produktions- und Verarbeitungsabfälle verwertet. Bei den Postconsumer-Abfällen überwiegt der Verpackungsabfall mit etwa 1,25 Mio. t/a. Im Vordergrund steht das Produktrecycling mit einem Anteil von etwa 48 % [VKE, 2004]. Aus heutiger Sicht werden demnach in Deutschland in Summe



weniger als 58 % aller Kunststoffabfälle verwertet. Hierbei dominiert die werkstoffliche Verwertung mit einem Anteil von 62,5 % gegenüber der rohstofflichen Verwertung mit 13,2 % und der energetischen Beseitigung mit etwa 24,3 %. Der somit verbleibende Kunststoffabfall wird bis heute ausnahmslos über Deponien beseitigt [CONSULTIC, 2001]. Aus gesamtgesellschaftlicher Sicht besteht hierin ein Problemlösungsanspruch im Sinne einer sinnvollen Etablierung einer modernen Kreislaufwirtschaft.

2. Stand der Technik beim Recycling vermischter Kunststoffabfälle

Obwohl über 100 verschiedene Kunststoffarten mit noch viel größerer Sortenvielfalt hergestellt werden, beschränken sich die zu recycelnden Kunststoffe auf nur wenige dominierende Arten, wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyurethan (PUR) mit einem Anteil von mehr als 75 %.

Beim Einbeziehen sonstiger technischer Thermoplaste wie Polyethylenterephthalat (PET), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyoxymethylen (POM), Polybuten (PB) und Polycarbonat (PC) wird ein Gesamtanteil über 95 % erreicht [CONSULTIC, 2001].

Sortierprozess	Trennmerkmale
Dichtesortieren	Stoffdichte und stationäre Sinkgeschwindigkeit
Flotation	Grenzflächeneigenschaften (Benetzbarkeit)
Magnetsortieren	Magnetisierbarkeit (magn. Suszeptibilität)
Elektrosortieren	Volumen- und Oberflächenleitfähigkeit, Kontakt- und Reibungspolarisation
manuelles Klauben	Produktform, Partikelform, Farbe, Glanz, Reflexion, Transparenz, Rauigkeit, ... usw.
opto-elektronisches Klauben	Form, Farbe, Reflexion, Transmission, NIR-, MIR-, SW-NIR-Adsorption, Traceraktivität, ...
thermisches Klauben	Erweichungspunkt (selektive Agglomeration), Wärmeleitung, Wärmekapazität
physiko-mechanisches Klauben	Elastizität/Plastizität, Oberflächenrauigkeit, Flächigkeit, ...

Für die Verwertung vermischter Kunststoffabfälle existieren zwei grundsätzliche Möglichkeiten: das werkstoffliche und das rohstoffliche Recycling. Bei ersterem werden die Makromolekülketten in monomere Bausteine aufgespalten, gereinigt und anschließend zu neuen Makromolekülen synthetisiert. Hiermit lassen sich, jedoch nur unter sehr hohem Kostenaufwand, neuwertige Kunststoffe herstellen [HÄRDTLE et al., 1991]. Unter werkstofflichem Recycling wird das Umschmelzen einzelner Kunststoffsorten zur Herstellung neuwertiger Erzeugnisse nach

Tab. 1: Sortierprozesse beim Aufbereiten vermischter Kunststoffe

vorangegangenen Aufbereitungs- und Sortierprozessen verstanden. Das einfachste und preiswerteste Recyclingverfahren ist somit das direkte Umschmelzen der unsortierten Kunststoffabfälle. Durch Verunreinigungen und Inkompatibilitäten können jedoch meist nur minderwertige Produkte mit verschlechterten mechanischen und optischen Eigenschaften hergestellt werden, was deren Vermarktung behindert oder stark erschwert [MENGENS et al., 1992]. Das mechanische bzw. physikalisch-chemische Aufbereiten der Kunststoffabfälle mit dem Ziel des Erzeugens hochreiner Recyclate, gewinnt, bedingt durch niedrige Betriebskosten und eine gute Umweltverträglichkeit bzw. „Öko-Effizienz“, zunehmend an Bedeutung [EHRIG, 1992; JENSEITS et al., 2003].

Das werkstoffliche Recycling kann produktspezifisch mit einer manuellen Demontagestufe beginnen. Danach erfolgt, generell durch mehrstufiges Zerkleinern, der Aufschluss der Kunststoffe. Im Anschluss daran werden vorhandene Störstoffe, wie Metalle, organische und anorganische Verschmutzungen durch entsprechende verfahrenstechnische Prozesse abgetrennt. Kernstück der werkstofflichen Kunststoffverwertung ist in jedem Fall das Aufbereiten durch Sortieren [HEYDE, 2003]. Bei den einzelnen Sortierprozessen werden die verschiedensten stofflichen Merkmale der Kunststoffe zu deren Trennung ausgenutzt. In der Tab. 1 ist eine Übersicht zu den wesentlichen, gegenwärtig praktizierten Sortierprozessen (Stand der Technik), unter Beachtung der jeweiligen Trennmerkmale und Sortierprinzipien, angegeben. Die zu trennenden Kunststoffe müssen sich dabei in mindestens einer auf sie direkt oder indirekt beziehbaren physikalisch-chemischen Stoffeigenschaft signifikant voneinander unterscheiden. Nur bei hinreichend großen Trennmerkmalsunterschieden ist eine selektive Trennung möglich. Im Anschluss an das möglichst sortenreine Sortieren werden die jeweiligen Kunststoffprodukte durch einfaches temperaturbasiertes Aggregieren oder durch Extrudieren regranuliert. Zur Abtrennung verbliebener Verunreinigungen, wie Sand, Etikettenreste, Aluminium- und andere Metallsplinter, Textilgewebe, Holz, usw., kann z. B. ein Schmelzefilter eingesetzt werden, welcher alle Störstoffe bei Partikelgrößen größer 20 - 100 µm direkt bei der Verarbeitung abtrennt [MENGENS et al., 1992].



Das Betreiben von Sortieranlagen mit den in Tab. 1 aufgelisteten Sortierprozessen ist derzeit noch mit vielen Problemen behaftet. Vorteile sind gegenwärtig nur in einer effektiven Umsetzung eines „Produkt“-Sortierens oder im Sortieren grobstückiger Stoffströme zu finden. Damit ist in der Regel der Durchsatz stark limitiert und ein Massengutsortieren für zerkleinerte und aufgeschlossene feindisperse Kunststoffe im Partikelbereich zwischen 1 - 5 mm zumeist nicht möglich. Die Trennschärfe beim Massengutsortieren mit herkömmlichen Prozessen bleibt damit unbefriedigend. Alterungseffekte sowie oberflächige Verschmutzungen stören zudem und sind nur durch aufwendige und kostenintensive Wasch- und Trocknungsprozesse zu entfernen. Es besteht aus gesamtgesellschaftlicher Sicht dringender Lösungsbedarf, der gegenwärtig nur durch geeignete Prozesse und/oder Prozesskombinationen erreichbar erscheint [SCHOENHERR et al., 2002a; SCHOENHERR et al., 2002b].

3. „Thermoadhäsion“ - ein selektiver Sortierprozess

Es ist bekannt, dass das Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten von Kunststoffen für deren Identifikation genutzt werden kann [BRAUN, 1998]. Alle Überlegungen, die thermischen Trennmerkmale für das Sortieren von Kunststoffgemischen zu verwenden, dürften letztlich auf dieser Tatsache beruhen. Seit etwa 15 Jahren werden folglich verschiedenste Patente mit unterschiedlichen Wirkmechanismen zu dieser Thematik veröffentlicht [SCHOENHERR et al., 2002a; BALOUN et al., 2003].

Bislang ist mit Ausnahme einer Anlage der Fa. SALYP N.V. in Belgien [KISER, 2003; WINSLOW et al., 2003], keine großtechnische Umsetzung solcher Verfahrensvorschläge bekannt. Neben den kompliziert zu realisierenden Technologien liegt der wenig verbreitete Einsatz thermoadhäsiver Trennprozesse auch daran, dass bei fast allen Sortieraufgaben nur aufgeschlossene grobstückige Produkt- oder Kunststoffgemische (z. B. Kunststoffflaschen oder Jogurtbecher) verarbeitet werden können [BLETSCH, 1995, AMAN et al, 1999]. Zudem sind die Grundlagen der Adhäsion zwischen erweichten Polymeren und den entsprechenden Trägeroberflächen noch ungenügend erforscht, so dass keine Generalisierungsmöglichkeiten für die Prozessoptimierung bestehen.

Die Nutzung des Wirkmechanismus der Thermoadhäsion ermöglicht das selektive Abtrennen von Kunststoffarten aus einem Kunststoffgemisch, vorausgesetzt, dass hinreichend große thermische Eigenschaftsunterschiede bestehen. Das für das Haften notwendige Erweichen der zu sortierenden Partikeln kann einerseits durch allseitige Erwärmung im beheizten Raum oder andererseits durch eine entsprechend temperierte Auflageplatte erfolgen. Zudem sind auch Stofferwärmungen aus dem Inneren des Teilchens selbst durch Einwirkung von Mikrowellen möglich. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Erwärmung der Partikeln sowohl über Mikrowellenfelder als auch klassisch über die Kontaktstelle an einer beheizten Auflageplatte zum Erreichen einer selektiven Trennung führt und damit neuartige Wege beim Sortieren von Kunststoffgemischen eröffnet [BALOUN et al., 2003; BALOUN et al., 2004].

4. Versuchsmaterial

Die Untersuchungen zum thermoadhäsiven Anhaftverhalten von Kunststoffen wurden an insgesamt 17 verschiedenen Arten von neuen, unverarbeiteten Kunststoffgranulaten (vgl. Tab. 1) der Partikelgrößenklasse 2 - 3,15 mm bzw. 3,15 - 4 mm vorgenommen.

Kunststoffart	Sortenanzahl	Kunststoffart	Sortenanzahl
PE (Polyethylen)	6	PBT (Polybutylenterephthalat)	1
PP (Polypropylen)	3	TPU (Thermoplastisches Polyurethan)	1
PA (Polyamid)	4	TPE (Thermoplastisches Elastomer)	1
PVC (Polyvinylchlorid)	28	PMMA (Polymethylmethacrylat)	1
PUR (Polyurethan)	3	PMP (Poly-4-methylpenten-1)	1
PS (Polystyrol)	1	PET (Polyethylenterephthalat)	1
PB (Polybuten-1)	1		
PC (Polycarbonat)	1	EPDM (Ethylen/Propylen/Dien-Copolymer)	1
POM (Polyoxymethylen)	1	Gummi	2

Tab. 2: Übersicht zu getesteten Versuchsmaterialien

Die Kornform der Partikeln ist zum überwiegenden Teil zylindrisch. Der Kornformfaktor Ψ_A (Sphärizität nach WADELL) weist Werte zwischen 0,76 bis 0,98 auf.



5. Untersuchungen/Ergebnisse zur klassischen Thermoadhäsion

Die Vorgehensweise bei den Laborversuchen zur klassischen Thermoadhäsionsscheidung wurde intern standardisiert [SCHOENHERR et al., 2002; BALOUN et al., 2003; BALOUN et al., 2004] und kann hiernach in vier Schritte unterteilt werden:

1. einzelnes Aufbringen der aufgeschlossenen Partikeln auf eine beheizte Auflageplatte
2. selektives Erweichen und Anhaften der Partikeln
3. Prüfen des Haftens durch Wenden der Auflageplatte um 180° (Schwerkrafteinfluss)
4. Rückwenden der Auflageplatte und geeignetes rückstandsfreies Abnehmen der vormals anhaftenden Teilchen

Die Umsetzung derartiger Versuchabläufe erfolgt zunächst in einfachen Handversuchen durch direkte und indirekte Erwärmung [SOMMER, 2000; SCHOENHERR et al., 2002a]. Zur Minimierung des subjektiven Einflusses und zum Erreichen reproduzierbarer Ergebnisse ist eine spezielle Labor-Thermoadhäsions-Untersuchungsapparatur (Typ: TaA1) an der Hochschule Zittau/Görlitz) entwickelt worden. Diese wird seither für Grundlagenversuche verwendet [BALOUN et al., 2003]. Die kleintechnischen Versuche zum Aufzeigen des technischen Umsetzungspotentials des Thermoadhäsionsprinzips erfolgen an einem ebenfalls an der Hochschule Zittau/Görlitz entwickelten Pilot-Thermoadhäsions-Trommelscheider (Typ: TaTr1) [BALOUN, 2002; BALOUN et al., 2004].

5.1. Laboruntersuchungen an der Thermoadhäsions-Anhaftapparatur (TaA1)

Die Versuchsapparatur arbeitet mit direkter Erwärmung der Auflageplatte. Kernstück des Gerätes (s. Abb.3) ist eine polierte, beheizte Edelstahlplatte mit einem Durchmesser von 100 mm. Zur Vermeidung eines Temperaturgradienten über dem Heizplattendurchmesser sind zwei voneinander unabhängig regelbare Heizkreise installiert.

Die Regelung der Heizplattentemperatur erfolgt stufenlos über PID-Regler und entsprechende Temperatursensoren direkt auf der Heizplattenoberfläche. Hiermit kann eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,5\%$ der betrachteten Temperatur garantiert werden. Weiterhin verfügt die Apparatur über einen



Abb. 3: Thermoadhäsions-Anhaftapparatur, Typ: TaA1, Bauart: Hochschule Zittau/Görlitz, 2003

steuerbaren Antrieb, welcher die Heizplatte um 180°, unter Beachtung eines verzögerten Wendebeginns und eines gedämpften Wendestopps wendet und so die Haftungsprüfung in reproduzierbarer Weise ermöglicht. Die Auflagezeitdauer der Partikeln auf der Heizplatte sowie die Haltezeitdauer in der gewendeten Stellung ist über elektronische Zeitschalter von 0 – 60 s stufenlos einstellbar.

Um eine Zentrifugalkraftwirkung auf die Partikel während der Wendephase zu minimieren, ist die Lage der Heizplatte entsprechend absenkbar, so dass die Drehachse genau durch den Partikelschwerpunkt verläuft. Das Auflegen sowie die Entnahme der Partikeln erfolgt mittels Pinzette von Hand.

Als Auswertekriterium der Anhaftuntersuchungen wird

eine Haftwahrscheinlichkeit $H_3(T)$ definiert, welche das Verhältnis von anhaftenden Partikeln zur Gesamtheit der aufgegebenen Partikeln repräsentiert. In Abb. 4 sind die Haftwahrscheinlichkeitsverteilungen ausgewählter Versuchsmaterialien dargestellt. Es wird deutlich, dass ein selektives Sortieren einzelner Stoffe oder Stoffgruppen hiernach gut möglich ist. Damit können die Ergebnisse vorangegangener eigener Untersuchungen [SCHOENHERR et al., 2002a; BALOUN et al., 2003] verifiziert werden. Ebenfalls geht aus der Gesamtheit aller bislang durchgeführten Versuche hervor, dass eine Vielzahl von Einflussfaktoren wie Kontaktgeometrie, Kontaktdauer, sowie andere physikalisch-chemische Eigenschaften bzw. thermisch verursachte Eigenschaftsänderungen das Anhaften der Kunststoffe modifizieren.

Zur Beurteilung der Sortierbarkeit einzelner Kunststoffsorten durch Thermoadhäsion ist die statistische Darstellung der Anhaftwahrscheinlichkeitsverteilungen ungeeignet (s. Abb. 4), da keine praktikable und eindeutige Abgrenzung stoffspezifischer Haftbereiche möglich ist.

Die Darstellung der Anhafttemperaturbereiche ($T_{A,0\%}$ - $T_{A,100\%}$) wie z. B. in Abb. 5 gezeigt, ermöglicht dagegen eine praxisorientierte Interpretation der Durchführbarkeit des Sortierens durch Thermoadhäsion. Die gezeigten Anhafttemperaturbereiche der Stoffsorten enthalten sowohl die Temperatur bei der die Haftung beginnt ($T_{A,0\%}$ - niedrigste Adhäsionstemperatur) als auch jene, bei der letztlich alle Kunststoffpartikel der entsprechenden Sorte an der Auflageplatte anhaften ($T_{A,100\%}$ - vollständige Haftung,



eigentliche Adhäsionstemperatur). Aus der Abb. 5 ist zu erkennen, dass sich die Anhafttemperaturbereiche einiger Kunststoffsorten hinreichend deutlich voneinander unterscheiden und somit das Sortieren durch Thermoadhäsion für Kunststoffgemische einer speziellen Zusammensetzung prinzipiell möglich ist.

Je nach Zusammensetzung lassen sich durch Variation der Auflagetemperatur stufenweise z. B. folgende genannte Produkte und/oder Produktgruppen selektiv abscheiden:

- ◆ eine PB-Fraktion,
- ◆ eine PE-Fraktion und/oder eine TPE- und PE-Mischfraktion,
- ◆ eine TPU-, PVC-, PUR-, PA-, POM- und PP-Mischfraktion,
- ◆ eine PMP-Fraktion,
- ◆ eine PET-Fraktion und
- ◆ eine Gummifraktion (ohne Haftung im untersuchten Temperaturbereich).

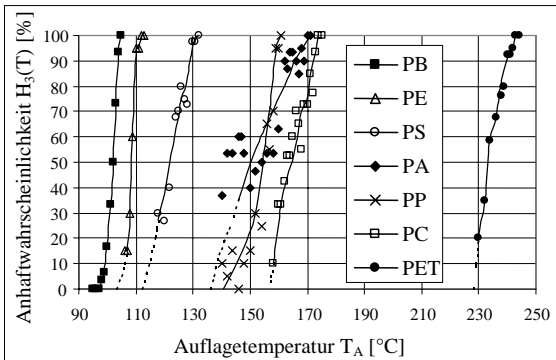


Abb. 4: Anhaftwahrscheinlichkeiten ausgewählter Kunststoffe

Hiernach erscheinen derzeit bei feindispersen Stoffen nicht beherrschte Sortieraufgaben, wie das selektive Trennen von PE/PP-Gemischen, das Abtrennen von PVC aus speziellen Mischungen sowie das Nachreinigen von PET als durchaus praktikabel.

In Summe ist eine sehr unterschiedliche Schwankungsbreite des Anhaftens bezüglich der einzelnen Stoffarten zu verzeichnen. Die genauen Ursachen hierfür sind bislang noch nicht endgültig aufgeklärt. Es liegt die Vermutung nahe, dass bedingt durch Kornform-, Auflast- und Anhaftflächenunterschiede verschieden große Kontaktflächenunterschiede zwischen der Auflageplatte und den Partikeln bestehen, welche die Adhäsionswirkungen beeinflussen. Es ist zu erwarten, dass bei einer geeigneten technischen Umsetzung des Sortierprozesses derartige Effekte minimierbar sind [BLETSCH, 1995; AMAN, 1999; BALOUN et al., 2004]. Untersuchungen zu verschiedenen Randparametern (z. B. Partikelmasse, Partikelgeometrie, Auflagedauer, Auflagetemperatur, Auflagematerial und -rauigkeit, ...) sowie anderen stoffbezogenen Einflüssen (z. B. Alterungseffekte, Rezeptur von Compounds, Grundstoffanteil, ...) haben gezeigt, dass diese Bedingungen und Einflüsse nachweisbare Ergebnisvariationen bewirken, aber dennoch für verschiedenste Trennaufgaben beherrschbar sind. Dieser Umstand ermöglicht, unter Beachtung einer hinreichenden Trennmerkmalsunterscheidung, ggf. sogar die Trennung von Stoffsorten innerhalb einer Stoffart, z. B. bei verschiedenen PVC-Compounds [BALOUN et al., 2004].

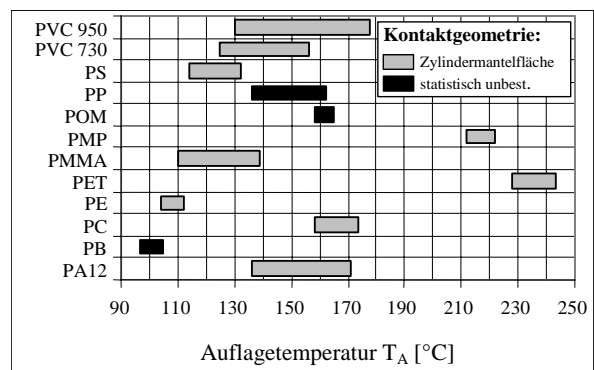


Abb. 5: Anhafttemperaturbereiche ausgewählter Kunststoffe ($T_{A,0\%}$ bis $T_{A,100\%}$)

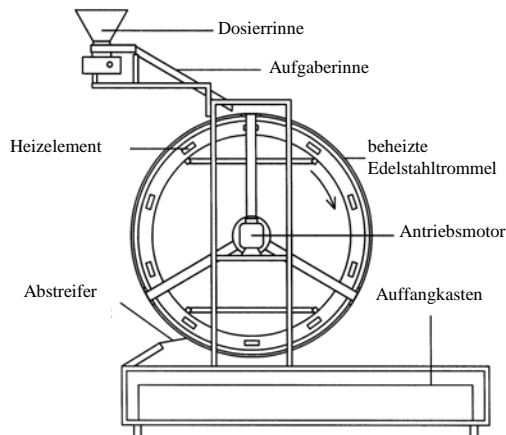
5.2 Pilot-Untersuchungen am Thermoadhäsionstrommelscheider (TaTr1)

Basierend auf den bisherigen Versuchsergebnissen zur Thermoadhäsion wurde an der Hochschule Zittau/Görlitz ein kleintechnischer Thermoadhäsionsscheider für feindisperse Kunststoffgemische entwickelt. Die Abb. 6 zeigt den schematischen Aufbau des Thermoadhäsionstrommelscheiders vom Typ: TaTr1. Kernstück des Gerätes ist eine mit einer Heizleistung von 10 kW versehene, stufenlos drehzahlregelbare Edelstahltrommel. Für die Thermoadhäsionstrennung wird das zu sortierende Gut über eine verstellbare Dosierrinne in der Nähe des Trommelscheitelpunktes bei entsprechend temperierter Trommeloberfläche aufgegeben. Im Bereich bis zum Abrollpunkt erfolgt die selektive Anhaftung einer Kunststoffart. Nicht haftende Partikel werden von der Trommel abgeworfen, während die anhaftenden Partikel durch einen Abstreifer von dieser zwangsweise gelöst werden. Dadurch wird die räumliche Trennung des zu sortierenden Gutes erreicht.

Die ersten kleintechnischen Versuche am Thermoadhäsionstrommelscheider (TaTr1) erbringen den grundsätzlichen Nachweis der apparativen Umsetzung des Thermoadhäsionswirkprinzips. Als Versuchsmaterialien werden neben ausgewählten Kunststoffgranulaten auch reale Recyclingmaterialien (Mahlgut, 3,15 – 5 mm) von ungebrauchten Einwegspritzen (PE, PP-Copolymer) sowie von verwendeten



Hämodialysekartuschen (PP) untersucht. Aus Vorversuchen unter Ausnutzung anderer Trennmerkmale, analog zu Tabelle 1, ist bekannt, dass derartige Trennungen mit großen Problemen behaftet sind, da die Trennmerkmale nur ungenügende Unterschiede besitzen [BALOUN, 2002].



Die Ergebnisse der Untersuchungen mit diesem Material auf dem TaTr1 bei einer Trommeldrehzahl von etwa 1 min^{-1} (Umfangsgeschwindigkeit $u = 0,05 \text{ m/s}$) und einer Trommeloberflächentemperatur $T_A = 140,0 \text{ °C}$ sind in Abb. 7 dargestellt. Aus der Darstellung wird deutlich, dass die Abwurfverteilungsfunktionen $H_3(l)$ eine sehr gute Trennung bzw. Sortierbarkeit der untersuchten PE- und PP-Kunststoffsorten auf dem Thermoadhäsionstrommelscheider belegen.

Abb. 6: Schematischer Aufbau des Thermoadhäsionstrommelscheiders, Typ: TaTr1

Während die Kurven der PE-Materialien nahezu identisch verlaufen, unterscheiden sich diese bei den PP-Materialien geringfügig. Die Ursache hierfür kann auf Stoff- aber auch Kornformunterschiede zurückzuführen sein. Insgesamt liegen die Kurven der PE- bzw. PP-Sorten aber hinreichend weit auseinander. Wählt man einen theoretischen Trennschnitt bei $l = 360 \text{ mm}$ (markiert durch die vertikale

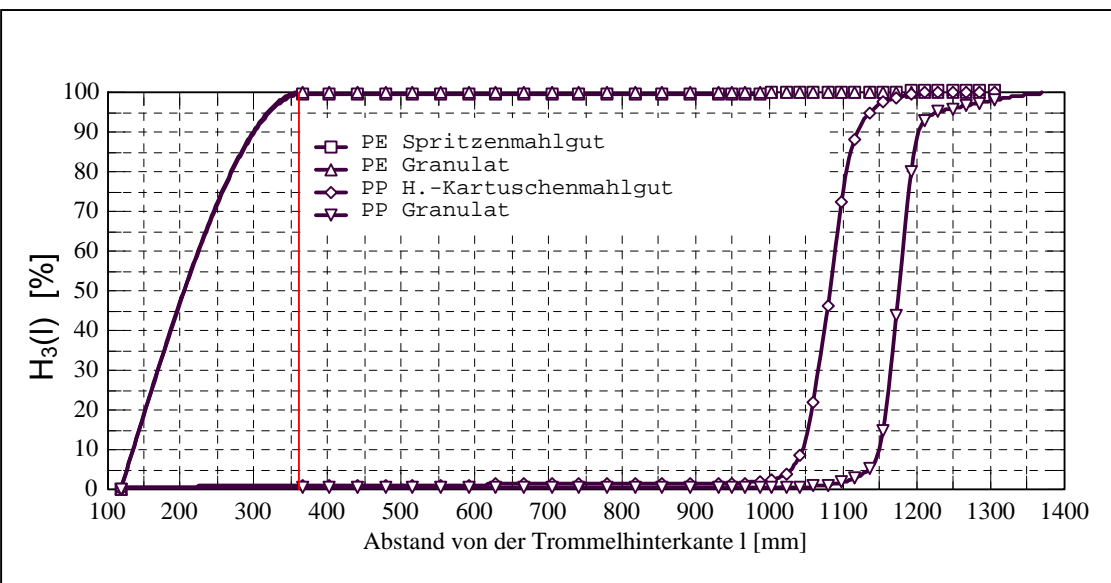


Abb. 7: Abwurfverteilungssummenfunktionen $H_3(l)$ für Granulat und Mahlgut von PE und PP

Linie), so erhält man folgende Kennwerte für das Ausbringen R der Versuchsmaterialien in das Produktfach des Abstreifers:

- PE-Spritzenmahlgut $R = 99,35 \%$
- PE-Granulat $R = 99,92 \%$
- PP-Hämodialysekartuschenmahlgut $R = 0,83 \%$
- PP-Granulat $R = 0,07 \%$.

Die technische Umsetzbarkeit der Kunststoffsortierung am TaTr1 kann hiermit grundsätzlich belegt werden. Die Trennung anderer realer Materialgemische (z. B. Schredderleichtgut aus der Automobilschrottverwertung, ...) ist im Weiteren noch nachzuweisen. Es ist zu erwarten, dass auf Grund verschiedener anderer Einflüsse (z. B. Verschmutzungen, usw.) und einer gegenseitigen Beeinflussung der unterschiedlich haftenden Partikeln, die avisierten sehr guten Trennschärfen nicht erreicht werden. Unter Anpassung der technischen Lösung sollten derartige negative Effekte jedoch minimierbar sein [BALOUN, 2002].



6. Untersuchungen/Ergebnisse zur mikrowellenbasierten Thermoadhäsion

Bei der bisher betrachteten „herkömmlichen“ Erwärmung dringt die Wärme(Energie) immer von der Oberfläche bzw. Kontaktfläche durch Wärmeleitung in das Innere des Körpers ein. Bei der Mikrowellenerwärmung dagegen wird die Wärme direkt im Stoffinneren „erzeugt“. Die Ursache für die Erwärmung nichtleitender Stoffe liegt einerseits in der Fähigkeit eines elektrischen Feldes die Ladungen im Stoff zu polarisieren und andererseits in der Unfähigkeit der Polarisation, den extrem schnellen Änderungen des elektrischen Feldes zu folgen. Diesen Effekt bezeichnet man als stoffspezifischen dielektrischen Verlust, der dann stoffimmanent zu einer unterschiedlichen Erwärmung führt [ZOCHER, 2001]. Somit ist es möglich, selektiv bestimmte Komponenten eines Stoffgemisches zu erwärmen. Die Mikrowellenerwärmung wurde etwa vor etwa 60 Jahren als industrieller Prozess eingeführt [METAXAS et al., 1993].

6.1 Theoretische Betrachtungen zur Mikrowellenerwärmung

Die Mikrowellenerwärmung gehört zu den durchdringenden Erwärmungsprozessen. Die dafür verwendeten elektromagnetischen Felder arbeiten im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz und werden als Mikrowellen bezeichnet. Für die Mikrowellenerwärmung sind in Deutschland nur die Frequenzen 915 MHz (mit Sondergenehmigung), 2,45 GHz, 5,8 GHz und 24,25 GHz zugelassen [PERSCH,1997; ZOCHER, 2001]. Die Wechselwirkungen zwischen einem elektrischen Feld und einem Dielektrikum hat ihre Ursache in der Reaktion von Ladungen auf das schnell wechselnde elektrische Feld. Hierdurch kommt es zur Verschiebung der Ladungen aus ihrer Gleichgewichtslage. Dies führt zu induzierten Dipolen, die ihrerseits wieder auf das angelegte Feld reagieren. Hierfür sind aus der Literatur verschiedene induzierte Polarisierungen bekannt [ZOCHER, 2001]. Diese Polarisationsmechanismen, gepaart mit einer eventuellen Gleichstromleitfähigkeit des jeweiligen Stoffes, sind die Basis für die dielektrische Erwärmung.

Die Dielektrizitätskonstante ϵ' und die Verlustzahl ϵ'' dienen zur Charakterisierung der Eigenschaften eines Dielektrikums. Der Quotient aus Verlustzahl und Dielektrizitätskonstante wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ definiert. Während ϵ' als Maß für das Energiespeichervermögen gilt, bezeichnet ϵ'' den in Wärme umwandelbaren „Energieverlust“. Der dielektrische Verlust umfasst alle möglichen Verluste, sowohl diejenigen, die durch eine verminderte Leitfähigkeit als auch jene, die durch die Reorientations-Polarisation hervorgerufen werden. Letztere scheint für industrielle Anwendungen in der Mikrowellenerwärmung in einem Frequenzbereich > 1 GHz am bedeutendsten zu sein, da für viele polare Stoffe die Zeitkonstante für den Auf- und Abbau von Polarisierungen in der Größenordnung der Periode des Hochfrequenzsignals liegt. Es gilt zu beachten, dass der dielektrische Verlust nicht nur stoff- sondern auch frequenzabhängig ist. In Abb. 8 sind der grundsätzliche Verlauf der Dielektrizitätskonstanten (ϵ' und ϵ'') über der Frequenz schematisch dargestellt. Bei niedrigen Frequenzen können die Ladungen ohne Zeitverzögerung dem angelegten Feld folgen und ϵ' befindet sich an seinem Maximalwert. Das bedeutet, dass die gesamte eingebrachte Energie im Dielektrikum gespeichert werden kann und der dielektrische Verlust (ϵ'') folglich klein ist. Mit zunehmender Frequenz sind die Dipole nicht mehr in der Lage ihre Ausgangsposition während des Feldwechsels zu erreichen, so dass die Polarisation immer mehr hinter dem Feldwechsel zurück bleibt. Damit ist immer weniger Energie aus dem Feld im Stoff speicherbar und ϵ' sinkt. Parallel dazu steigen die dielektrischen Verluste ϵ'' an, wodurch die dem Feld entzogene Energie im Material zunehmend in Wärme umgewandelt wird. Bei weiterer Frequenzzunahme ist auch hier in Analogie zum Verhalten von ϵ' eine Abnahme zu verzeichnen. Es ist bekannt, dass die dielektrischen Verluste neben der Frequenz auch von anderen Einflussgrößen, wie z. B. der Stofffeuchte und der Stofftemperatur abhängig sind [KUMMER et al., 1989; ZOCHER, 2001].

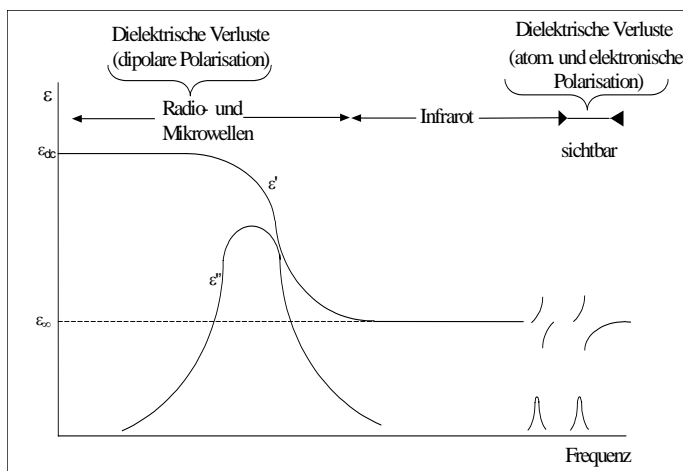


Abb. 8: Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Frequenz [METAXAS et al., 1993]



6.2 Voruntersuchungen zu den dielektrischen Eigenschaften von Kunststoffen

Zur Bewertung des Materialverhaltens in der Mikrowelle und damit einer möglichen Erwärmung sowie Trennbarkeit durch Thermoadhäsion, können die zu sortierenden Kunststoffe einer Materialcharakterisierung hinsichtlich ihres dielektrischen Verlustes unterzogen werden. Somit kann u. a. der Erfolg eines derartigen mikrowellenbasierten Sortierens abgeschätzt werden. Aus der Literatur geht hervor, dass Messwerte für $\tan \delta$, ϵ' und ϵ'' an Kunststoffen nur bei bestimmten Einzelfrequenzen, höchstens jedoch bei 1 MHz ermittelt werden [DOMININGHAUS, 1998]. Für Flüssigkeiten sind Messungen bis 100 MHz standardisiert. Dabei wird in der Regel auf die DIN 53483, Teil I bis III, Bezug genommen.

In der vorliegenden Problemstellung müssen die Untersuchungen jedoch auf Messfrequenzen ab 300 MHz bis etwa 6 GHz, also auf wesentlich höhere Arbeitsfrequenzen, abzielen. Folglich kann die Bestimmung der dielektrischen Stoffeigenschaften nur mit spezieller Messtechnik erfolgen. Der

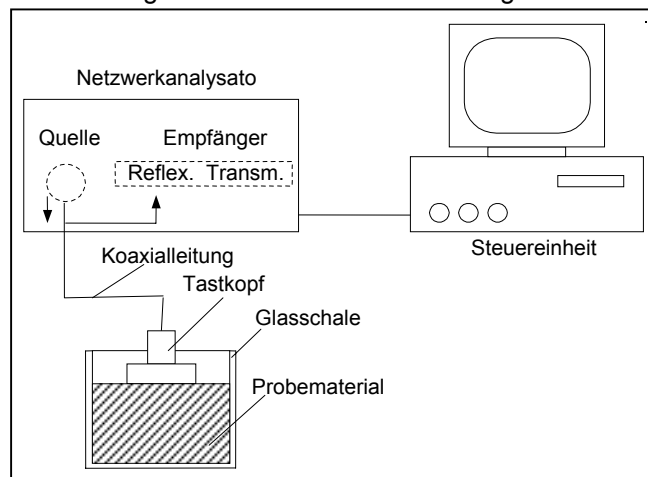


Abb. 9: Versuchsaufbau zur Bestimmung der dielektrischen Stoffkennzahlen

verwendete Messplatz (vgl. Abb. 9) wird von der Firma AGILENT TECHNOLOGIES DEUTSCHLAND GmbH, Berlin, vertrieben. Kernstück ist dabei das „Dielectric Probe KIT“ 85070 C. Im direkten Kontakt des Tastkopfes mit der jeweiligen Probe werden die dielektrischen Eigenschaften analysiert und als dielektrische Verlustzahl ϵ'' , Dielektrizitätskonstante ϵ' und dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ ausgewiesen. Zum Messplatz gehören noch ein Netzwerkanalysator (Typ 8753 E) und eine Steuer- und Visualisierungseinheit mit spezieller Software. In Vorbereitung der Versuche wurden die in Granulatform (3 - 4 mm) vorliegenden Kunststoffpartikeln in einer Laborschlagmühle zerkleinert und durch Klassieren die Korngrößenfraktion < 0,5 mm gewonnen und im Messbereich 0,3 bis 6 GHz analysiert. Die

Porosität des Materials wurde durch geeignete Probenvorbereitung vereinheitlicht. PUR wurde abweichend davon als Feststoffzylinderstück mit den Abmessungen $D = 18 \text{ mm}$, $H > 50 \text{ mm}$ untersucht.

Die Kalibrierung des Messplatzes erfolgte anhand der Herstellerangaben vor jeder Messung. Zur Fehlerbestimmung wurden alle Messungen mindestens 3 mal wiederholt.

Aus der Abb. 10 ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte der dielektrischen Verlustzahl ϵ'' gut mit der Theorie (vgl. Abb. 8) harmonisieren. Hiernach ist für die Verlustzahl (sowohl stoff- als auch frequenzabhängig) eine „Glockenkurve“ zu erwarten. PUR befindet sich im betrachteten Intervall offensichtlich auf dem

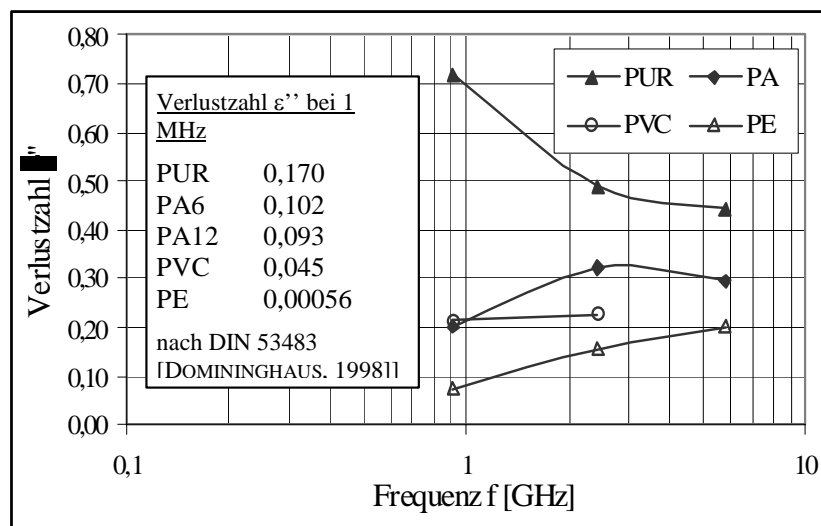


Abb. 10: Dielektrische Verluste ausgewählter Kunststoffe

absteigenden Ast und weist eventuell im tieferen Frequenzbereich sein Maximum auf. Für PA könnte das ϵ'' -Maximum oberhalb von 2 GHz liegen. Die Verlustzahl von PVC und PE dagegen sollten sich noch im ansteigenden Kurventeil befinden. Die relative Lage der Verluste zueinander belegt, dass bei einer Frequenz von 915 MHz eine Abtrennung von PUR aus einem Gemisch mit PA und PVC und ebenfalls PE möglich sein sollte. PUR weist die höchste Verlustzahl aus und sollte damit die zeiteffektivste Erwärmung bei speziellen Leistungseinträgen aufweisen. Im Gegensatz dazu hat PE einen sehr kleinen ϵ'' -Wert und sollte sich nicht oder nur geringfügig erwärmen und bei einer Trennung im Rückstand

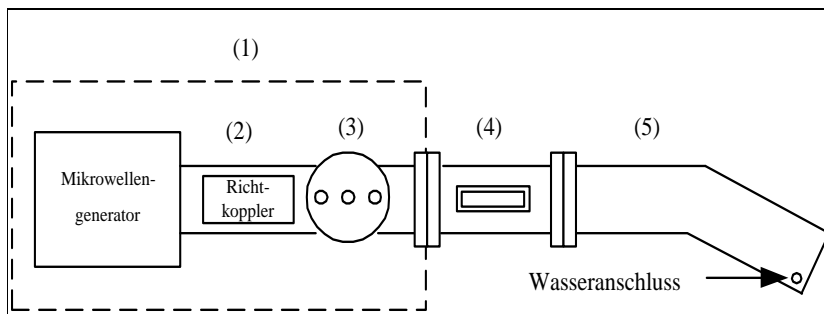


verbleiben. Wegen der ähnlichen Verlustzahlen ist eine Sortierung von PVC und PA bei 915 MHz durch Thermoadhäsion nicht wahrscheinlich.

Wird die Frequenz auf 2,45 GHz, welche der üblichen Arbeitsfrequenz von Mikrowellengeräten entspricht, angehoben, weisen die Verlustzahlen von allen untersuchten Kunststoffen signifikant unterschiedliche Beträge auf. Hiernach ist bei gestufter Umsetzung einer mikrowellenbasierten Thermoadhäsion zu erwarten, dass alle untersuchten Kunststoffe untereinander selektiv sortierbar sind. Bei 5,8 GHz sind die Differenzen der ϵ'' -Werte zwischen den einzelnen Kunststoffen zwar geringer als bei 2,45 GHz, jedoch ist auch hier eine Trennbarkeit der untersuchten Stoffe als wahrscheinlich anzusehen.

6.3 Untersuchungen zum mikrowellenbasierten Sortieren von Kunststoffen

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass Multimode-Mikrowellen, wie z. B. handelsübliche Mikrowellen, zum Erwärmen von Kunststoffteilchen ungeeignet sind, weil ein nicht definierter Feldverlauf existiert. Die Versuche in einem gerichteten Mikrowellenfeld einer 2,45 GHz-Labormikrowelle dagegen, weisen definierte, gezielt nutzbare Feldformen auf. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 11 dargestellt. Zum Einsatz kommt ein Mikrowellengenerator, für 2,45 GHz (1) mit einer stufenlos regelbaren Leistung bis 2 kW (Hersteller: Fa. Fricke & Mallah MICROWAVE TECHNOLOGY GmbH, Peine). Der Generator



besteht aus einem wassergekühlten Magneton mit einem Steuer-/Regelteil, einem Richtkoppler (2) sowie einem Dreischraubentransformator (3) zum Abgleichen der Reflexion. Der Applikator (4) wurde für die Versuchszwecke speziell als Wanderwellen-Applikator, Typ WWA1, gefertigt.

Der verwendete Applikator WWA1 besteht aus einem 50 cm langem Rechteckhohlleiter der Reihe R 26. Seitlich ist ein Langloch (10 x 50 mm)

Abb. 11: Versuchsaufbau zur Untersuchung der mikrowellenbasierten Thermoadhäsion

eingearbeitet.

Um das Austreten von Mikrowellenfeldern zu verhindern, wurden rechts und links des Hohlleiterapplikators zwei speziell ausgelegte und dimensionierte Stützen angebracht. Diese dienen zum verifizierbaren Einbringen und damit Führen der zu untersuchenden Proben. Die Anordnung der Zugriffsöffnung in exakt der Hälfte der breiteren Seite des Hohlleiters (vgl. Abb. 11), ergibt sich zwangsläufig, da sich hier bekanntermaßen das Maximum der Feldstärke befindet [KUMMER, 1989]. Unmittelbar nach dem Applikator (4) ist ein Leistungsabschluss (5) montiert. Für die vorliegenden Versuche ist hierfür eine einfache, ständig durchströmte Kühlwasserlast gewählt worden. Diese hat die Aufgabe, die von den Kunststoffteilchen nicht absorbierte Energie restlich aufzunehmen. Um negative Auswirkungen der Wasserlast auf die Kunststoffenerwärmung und den Thermoadhäsionsvorgang (kondensierender Wasserdampf) zu vermeiden, ist zwischen Applikator und Leistungsabschluss eine mikrowellendurchlässige Dampfsperre aus einer dünnen Teflonfolie angebracht.

Bei den durchgeführten Untersuchungen zur mikrowellenbasierten Thermoadhäsion werden je Versuchspunkt 10 Granulatteilchen des jeweiligen Kunststoffes statistisch zufällig auf die Auflage aufgebracht und im Applikator dem Mikrowellenfeld ausgesetzt. Dabei wird die Mikrowellenleistung (P) im Bereich von 500 bis 2000 W und die Verweildauer (t_v) zumeist in 5-Sekundenschritten im Bereich von 5 bis 50 s variiert. Bei erfolgreicher Erwärmung der Partikeln, d. h. bis zum Erreichen oder Überschreiten des jeweiligen stoffbezogenen Schmelzpunktes, erfolgt eine Anhaftung an der Auflage, die dann statistisch als Anhaftwahrscheinlichkeit $H_0(t_v)$ auswertbar ist. Bei fehlender oder nur ungenügender Erwärmung ist somit keine Anhaftung (Thermoadhäsion) zu erwarten. Zur statistischen Sicherung werden die einzelnen Versuche mindestens 3 mal pro Versuchspunkt wiederholt.



Im Ergebnis dieser umfangreichen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sich analog zu den Vorversuchen zur Bestimmung des dielektrischen Verlustes (ϵ''), verschiedene Kunststoffarten

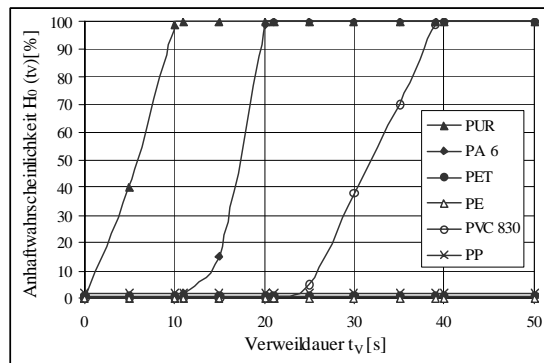


Abb. 12:
Mikrowellenbasierte
Thermoadhäsionsversuche (2000 W,
Applikator WWA1, Teflonauflage)

mittels Mikrowellen erwärmen lassen. Bei genügender Erwärmung haften diese an der Auflage per Thermoadhäsion selektiv an. Die Untersuchungsergebnisse sind beispielhaft in der Abb. 12 dargestellt. Wie aus Abb. 12 ersichtlich, reagiert PUR am besten auf die Mikrowellen. Damit können die Voruntersuchungen aus Pkt. 6.2 (vgl. Abb. 10) bestätigt werden. Bereits nach etwa 10 s Verweildauer ist bei PUR eine 100%-ige Anhaftwahrscheinlichkeit erreicht. Bei PA beginnen erst bei einer Verweildauer von 15 s die ersten Teilchen anzuhaften. Wegen der fehlenden Überlappung erscheint eine Trennung von PUR und PA über die Variation der Verweildauer (Durchsatz) und/oder der Mikrowellenleistung gut möglich. TPU verhält sich wie PUR und ist nicht separat abtrennbar. Bei PVC 830 haften die ersten Teilchen erst bei einer Verweildauer von etwa 25 s an der Auflage an. Andere PVC-Sorten zeigen ähnliche, sogar noch verzögertere

Verhaltensweisen. Nach vorlaufender PUR- und PA-Abscheidung kann nunmehr PVC vom restlichen Material getrennt werden. Da keine Überlappungen vom Anhaftbeginn (Beginn der Thermoadhäsion) bis zur vollständigen Anhaftung aller Teilchen einer Stoffsorte (garantierte Haftung von 100 % der Kunststoffteilchen) zwischen PUR, PA wie auch PVC vorliegen, ist für derartige Stoffgemische eine ausgeprägt selektive Trennung durch Thermoadhäsion zu erwarten. Die bisher nur schwer mögliche Abtrennung von PVC erscheint somit durchführbar. Weitere Modifikationen des Trennprozesses lassen sich durch wechselseitige Variation von Mikrowellenleistung und Verweildauer erreichen, sofern der zum Anschmelzen der Kunststoffteilchen notwendige Energieeintrag nicht unterschritten wird. Weiterhin ist eine Veränderung der Anhaftunterlage denkbar.

Alle anderen untersuchten Kunststoffarten, wie PET, PP, PE, PS und PBT zeigen keine ausreichende Erwärmung und folglich auch keine thermoadhäsive Anhaftung, bis zur untersuchten Verweildauer von 50 s bei maximaler Mikrowellenleistung. Auch weitere Tastversuche mit Verweildauern bis zu 160 s erbrachten keine Anhafteffekte mit vorgenannten Kunststoffen. PMMA, PMP und POM erwärmten sich geringfügig, jedoch nicht bis zur erforderlichen Anhafttemperatur. Bei geeigneter angepasster Auflage, Energiedichte und Verweildauer könnte auch für diese Stoffe eine mikrowellenbasierte thermoadhäsive Trennung möglich werden. Zur weiteren Optimierung, des aus heutiger Sicht als vorteilhaft anzusehenden mikrowellenbasierten Kunststofftrenns, ist die Entwicklung und Untersuchung weiterer Applikatoren notwendig. Als Applikatorbauformen für weiterführende Versuche erscheinen derzeit sowohl ein anpassbarer Durchlauf-Applikator, der problemgemäß im Gegenstrom gefahren werden sollte, als auch ein Mäander-Applikator als sinnvoll. Im Besonderen kann auch die Verwendung eines speziellen Einmoden-Resonators als sehr vorteilhaft für die Problemstellung propagiert werden. Hiermit lassen sich hohe Felddichten und effektive Erwärmungsbedingungen bei minimaler Verweildauer und maximierbarem Massendurchsatz erreichen.

7. Verwertungsanspruch

Der Einsatz neuartiger effektiver und betriebswirtschaftlich effizienter Technologien und/oder Technologiekombinationen zum Sortieren von vermischten Kunststoffabfällen ist ein generelles Erfordernis einer modernen Kreislaufwirtschaft. Neue selektiv arbeitende Kunststofftrenntechnologien können dabei sehr vorteilhaft beim werkstofflichen Verwerten der Kunststoffabfälle aus den einzelnen Herstellungs- und Verarbeitungsbetrieben der Kunststoffindustrie eingesetzt werden. Die zumeist eindeutig definierte, langzeitstabile und begrenzte Sortenvielfalt der Kunststoffabfallmischungen ist hier von besonderem Vorteil.

Neben derartigen Einsatzfeldern sind in der heutigen Zeit weitere Problemfelder existent zu deren Lösung das selektive Sortieren aufgeschlossener feindisperser Kunststoffsorten eine grundlegende Voraussetzung darstellt und spezielle Lösungen anbieten kann.



Dies betrifft z. B.:

- die Gewinnung von Kunststoffen durch Aufbereitung der Abfälle/Schrotte von Elektronik- und elektrotechnischen Geräten (WEEE)
- Gewinnung von Kunststoffen durch Aufbereitung von Shredderleichtabfällen/ -mischschrotten (SR-Shredderrückstand) aus der Verwertung von Alttautos, oder als Mischschrott aus der Verwertung von „Brauner“ und „Weißer“ Ware
- Gewinnung von Kunststoffen bei der Aufbereitung von Kabelrecyclingabfällen (Abfälle aus dem Altkabelrecycling)
- Nachreinigung von selektierten PET-Produktströmen beim PET-Recycling zur Abreinigung von PVC-Anteilen

Der Verwertungsanspruch einer neu zu entwickelnden und auf Grundlage der Mikrowellentechnik arbeitenden Kunststofftrennung soll im Nachfolgenden beispielhaft an der Aufbereitung der Shredderleichtfraktion aus dem Alttauto- bzw. Alttautomischschrottreycling dargestellt werden. Gemäß dem Stand der Technik (vgl. Abb.13) wird die Alttautoverwertung so betrieben, dass über eine Demontagestufe zunächst noch verwendbare oder weiter verwertbare Baugruppen zumeist manuell demontiert werden. Dabei erfolgt eine Entfrachtung des Alttautos um etwa 20 % [GOLDMANN, 2003]. Die weitere Aufbereitung des Alttautos erfolgt nach einer Kompaktierstufe und Aufschlusszerkleinerung. Hiernach können infolge Nutzung einfacher Aufbereitungsprozesse (vgl. Tabelle 1) bereits einzeln verwertbare Gutströme erzeugt werden. Mangels geeigneter Sortiertechnologien, insbesondere bei der Abtrennung feindisperser Kunststoffe, besteht für die bei der Alttautoverwertung verbleibende Shredderrückfraktion derzeit kein Verwertungsanspruch. In Deutschland fallen, mit stetig steigendem Trend, etwa 400.000 t/a derartiger Shredderrückstände an, die folglich fast ausnahmslos auf Deponien beseitigt werden müssen (s. Abb. 13).

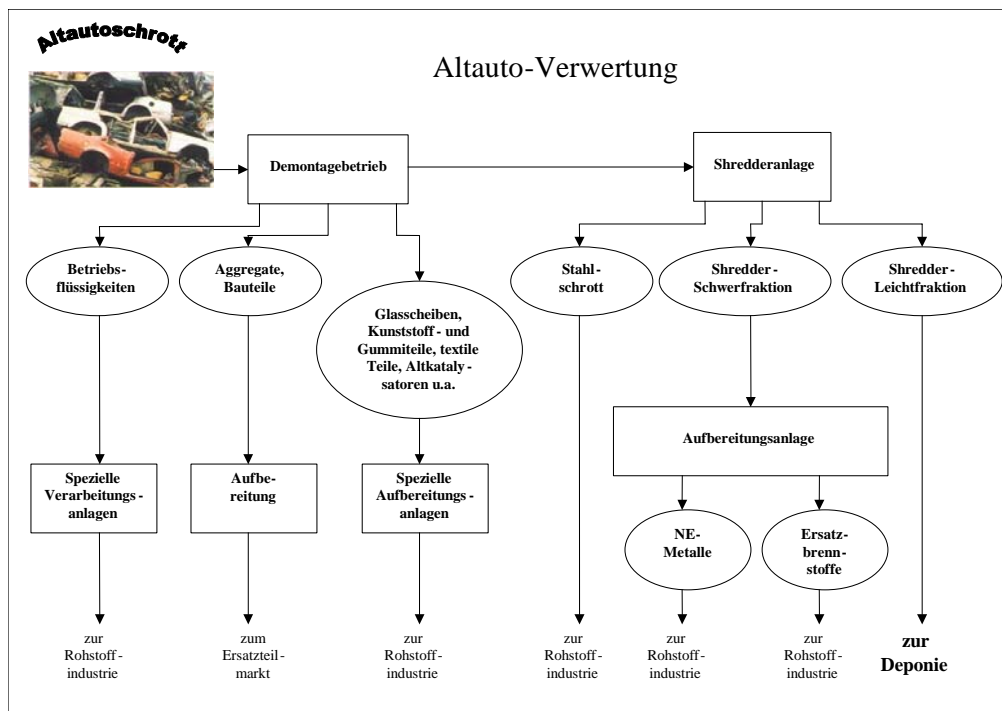


Abb. 13: Alttauto-Verwertung (Stand der Technik), modifiziert nach [SCHUBERT et al., 2003; GOLDMANN, 2003]

Die Zusammensetzung zweier vorklassierter Korngrößenklassen, der zur Zeit noch nicht verwertbaren Shredder-Leichtfraktion, kann beispielsweise aus Tab. 3 entnommen werden [SCHUBERT et al., 2003].



Materialgruppe	Shredderleichtgut: 2-20 mm		Shredderleichtgut: > 20 mm	
	Anteil %	Gewinnungs- und Verwertungsanspruch	Anteil %	Gewinnungs- und Verwertungsanspruch
Fe / NE-Metalle, metal. Verbunde	14,7	+	14,0	+
Kunststoffe	61,1	-	44,9	-
Schaumstoffe	1,5	-	3,2	-
Gummi (mit/ohne Textilanteilen)	8,0	-	15,3	-
freie Textilfasern	3,8	-	12,7	-
Leder	1,1	-	2,8	-
Holz	6,3	-	5,7	-
min. Bestandteile	0,5	+	0	+
Sonstiges	3,0	-	1,2	-

+ Gewinnung möglich, Verwertung gesichert
 - Gewinnung z. Z. nicht möglich und Verwertung z. Z. ebenfalls nicht gesichert

Tab.3: Zusammensetzung der Shredder-Leichtfraktion, [SCHUBERT et al., 2003]

In der Abb. 14 ist ein konzeptioneller Ansatz zur Aufbereitung von Shredderleichtgut gezeigt. Nur bei Nutzung geeigneter neuartiger

Kunststoffsortiertechniken kann der derzeit bestehende Stand der Technik erweitert werden und das derzeit auf Deponien beseitigte Shredderleichtgut wird aufbereitbar. Sowohl die Metalle und die metallhaltigen Verbunde als auch die aufgeschlossenen Textilfasern und der mineralische Schweranteil können nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung selektiv gewonnen und auch verwertet werden [SCHUBERT et al., 2003].

Der nun verbleibende Rest (s. Tab. 3) besteht zu etwa 85 % bzw. 79 % aus einer Kunststoff/Gummi-Mischfraktion (vgl. Tab.3). Unter Einsatz der hier vorgestellten klassischen als

auch mikrowellenbasierten neuartigen Kunststoffsortierung durch Thermoadhäsionist zu erwarten, dass sowohl sortenreine Kunststoffprodukte hergestellt werden können als auch Gummi selektiv abtrennbar ist. Im Besonderen erscheint damit auch das Abtrennen der PVC-Fraktion machbar, wonach der

verbleiverbleibende Kunststoffrest, mitsamt der anderen heizwerttragenden Fraktionen (Leder, Holz, Textilfasern, usw.), in jedem Fall einer thermischen Nutzung als Ersatzbrennstoff zugeführt und damit verwertet werden kann (s. Abb.14). Postuliert man das Erzeugen einer sortenreinen und verwertbare PVC-Fraktion, könnte der noch zu deponierende Rest somit fast vollständig vermieden werden.

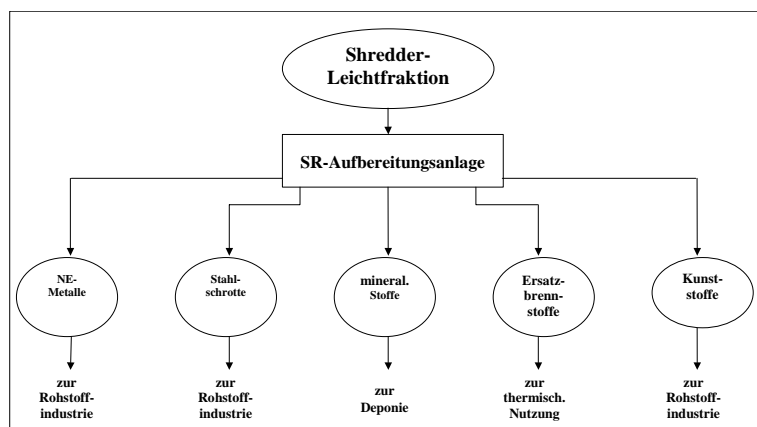


Abb. 14: Neue Konzeption zur Verwertung der Shredder-Leichtfraktion

8. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Kunststoffe sind wegen ihrer Eigenschaftsvielfalt im Einsatz sehr weit verbreitet. Dementsprechend ist mit einem erheblichen Massenaufkommen an Kunststoffabfall zu rechnen. Die Verwertung verschiedener Kunststoffverbunde ist derzeit nicht möglich. In Umsetzung des Kreislaufwirtschaftsgedankens besteht großes Interesse, die Recyclingquoten für Kunststoffe zu erhöhen und möglichst sortenreine Kunststoffprodukte zu gewinnen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind die Kunststoffe durch Zerkleinern aufzuschließen und als feindisperses System aufzubereiten. Wegen der besonderen Stoffeigenschaften feindisperser Kunststoffgemische versagen klassische Sortiertechniken, da diese zu teuer oder nur für große Stückgrößen geeignet sind. Ein besonderer Schwerpunkt liegt somit auf der Untersuchung neuer Wirkprinzipien, um Massengüter in Korngrößenbereichen von 1 – 5 mm mit hoher Trenngüte aufbereiten zu können.



Das Thermoadhäsionssortieren stellt für das Verwerten feindisperser Kunststoffe ein effektives Wirkprinzip dar. Beim klassischen Prozess werden die Schmelzpunkte der jeweiligen Kunststoffe als Trennmerkmal benutzt. Das erweichungs- bzw. schmelzpunkt-konforme selektive Anhaften an einer Auflage kann folglich zum Ausschleusen dieser Kunststoffsorte aus einem kontinuierlichen Stoffstrom genutzt werden. Grundlegende Versuche im Labor- und Pilotmaßstab bestätigen die Wirksamkeit sowie die praktikable Umsetzbarkeit einer derartigen Stofftrennung. Im kleintechnischen Versuch am Trommelscheider konnten bei der PE/PP-Trennung Produktausbringenswerte über 99 % erreicht werden. Mit Hilfe von Laboruntersuchungen kann die technische Umsetzung optimiert und verifiziert werden. Je nach Aufgabezusammensetzung können spezielle Produkte oder Produktgemische mit hoher Sortenreinheit gewonnen werden. Dadurch sind auch bisher als nicht oder schwierig trennbar eingeschätzte Kunststoffgemische, wie z. B. PE und PP mit sehr gutem Erfolg zu sortieren. Die postulierte hohe Trenngüte wird auch durch Schwankungen in der Zusammensetzung der jeweiligen Kunststoffarten nur geringfügig beeinträchtigt, da der Wirkmechanismus hauptsächlich auf die Kunststoffgrundsubstanz zu beziehen ist. Alterungseffekte verändern die Adhäsionstemperatur der zu trennenden Kunststoffe nur unwesentlich, weshalb eine effektive Thermoadhäsionsscheidung sowohl für Neuware als auch Altabfall gleichermaßen gut realisiert werden kann. Störend für die Trennung wirken schwankende Gutfeuchten, durch eine z. T. drastische und nicht vorkalkulierbare Verminderung der Trenngüte. Einflüsse unterschiedlicher Partikelformen bzw. Kontaktgeometrien auf das Thermoadhäsionssortieren sind ebenfalls gegeben, aber durch eine technische Anpassung der apparativen Umsetzung minimierbar.

Die Voruntersuchungen belegen, dass, in Übereinstimmung mit der Theorie, die betrachteten Kunststoffe analog zu den bei der betrachteten Frequenz bestehenden dielektrischen Verlust selektiv erwärmt werden können. Hohe Verlustzahlen bedeuten eine vorteilhaftere Erwärmungscharakteristik. Diese können im Weiteren sowohl durch die Leistung als auch die Verweildauer in der Mikrowelle noch variiert werden. Bei vergleichbaren Erwärmungsbedingungen in einer 2,45 GHz-Mikrowelle lassen sich PUR, gefolgt von PA und dann noch PVC stufenweise und selektiv durch mikrowellenbasierte Thermoadhäsion aus den voraus gebildeten Mischprodukten abtrennen. Alle anderen untersuchten Kunststoffe, wie z. B. PP, PE, PET, PS und PBT werden im betrachteten Mikrowellenfeld nur geringfügig erwärmt und sind daher nicht zur Thermoadhäsion befähigt. Es ist zu erwarten, dass bei Nutzung einer anderen Mikrowellenfrequenz (z. B. 915 MHz oder 5,8 GHz) und eines anderen Applikators (z. B. Einmoden-Resonator) sowie einer weiteren Prozess- und Technologieoptimierung die Trennung auf weitere Kunststoffe z. B. POM, PMMA und PMP erweiterbar ist und insgesamt die Trenncharakteristik optimiert werden kann.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass bei aufgeschlossenen Kunststoffpartikeln der Korngrößenklasse 1 - 5 mm und bei Nutzung einer geeigneten technischen Umsetzung einer mikrowellenbasierten Thermoadhäsion allein oder in Kombination mit einer klassischen Thermoadhäsion eine effektive technische Massenstromsortierung vermischter Kunststoffe und damit die Lösung einer Vielzahl anwendungsorientierter Problemstellungen gut möglich ist.

Quellenverzeichnis

AMAN et al., 1999:

Aman, S.; Tomas, J.: Sortieren von Kunststoffen durch elektro-thermisch beeinflusste Haft Eigenschaften. Preprints, TU Berlin, 1. Kolloquium „Sortieren“, 7./8.10.1999, Berlin, S. 119 ff.

BALOUN, 2002:

Baloun, T. A.: Sortieren von Kunststoffen durch Thermoadhäsion an einem neuartigen Scheider. Diplomarbeit, Hochschule Zittau/Görlitz, 2002

BALOUN, 2003:

Baloun, T. A.; Schoenherr, J. I.; Schubert, G.: Untersuchungen zur thermischen Sortierung von Kunststoffen. TU Berlin, 3. Kolloquium: „Sortieren“, 09./10.10. 2003, Berlin, S. 166 ff.

BALOUN et al., 2004:

Baloun, T. A.; Schoenherr, J. I.; Schubert, G.: Thermal Adhesion as a Means Sorting Plastics. Pre-Prints, SME Annual Meeting, Denver, CO, USA, February 23rd-25th, 2004, pp. 04-138

BLETSCH, 1995:

Bletsch, S.: Untersuchungen zum Haftverhalten von Kunststoffen an beheizten Oberflächen im Hinblick auf die Entwicklung eines Sortierverfahrens für Kunststoffgemische. Dissertation, RWTH Aachen, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, 1995

BRAUN, 1998:

Braun, D.: Erkennen von Kunststoffen – Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln. 3. ergänzte und erw. Aufl., Hanser Verlag, München, Wien, 1998

CONSULTIC, 2001:

CONSULTIC Marketing & Industrieberatung GmbH (Hrsg.): Produktions- und Verbrauchsdaten für



- Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2001. 2. Aufl., <<http://www.vke.de>>, recherchiert: 15.05.2003
- DOMININGHAUS, 1998:
Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 5. neu und erw. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998
- EHRIG, 1992:
Ehrig, R.J.: Plastics Recycling. Hanser Verlag, München, 1992
- GOLDMANN, 2003:
Goldmann, D.: Plastics Recovery from ASR. In: APME-Association of Plastics Manufacturers (Hrsg.): IdentiPlast-Conference, Preprints at Delegate Pack, Sess. 7, Brüssel, 28./29.04.2003
- HÄRDITLÉ et al., 1991:
Härdtle, G.; Marek, K.; Bilitewski, B.; Kijewski, K.: Recycling von Kunststoffabfällen. 2. Aufl., Schmidt-Verlag, Berlin, 1991
- HEYDE, 2003:
Heyde, W.: Developing markets for plastic recyclates from packaging waste in Germany. In: APME-Association of Plastics Manufacturers (Hrsg.): IdentiPlast-Conference, Preprints at Delegate Pack, Sess. 4, Brüssel, 28./29.04.2003
- JENSEITS et al., 2003:
Jenseits, W.: Recovery options for plastic parts from End-of-Life-Vehicles: an eco-efficiency assessment. In: APME-Association of Plastics Manufacturers (Hrsg.): IdentiPlast-Conference, Preprints at Delegate Pack, Sess. 6, Brüssel, 28./29.04.2003
- JUNGBAUER, 1994:
Jungbauer, A.: Recycling von Kunststoffen. Vogel Buchverlag, Würzburg, 1994
- KISER, 2003:
Kiser, K. (Hrsg.): Finding value in fluff. Scrap, Institute of Scrap Recycling Industries, Jan./Febr. 2003, S. 63 ff.
- KUMMER, 1989:
Kummer, M.: Grundlagen der Mikrowellentechnik. 2. Aufl., Verlag Technik, Berlin, 1989
- LINDNER et al., 2001:
Lindner, Chr.; Feldmann, H.: Kunststoffabfälle – Ist-Situation und Ausblick bei Produktion und Entsorgung. In: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Nr. 162, Technische Universität München, 2001, S. 158 ff.
- MENGES et al., 1992:
Menges, G.; Michaeli, W.; Bittner, M. (Hrsg.): Recycling von Kunststoffen. Hanser Verlag, München, 1992
- METAXAS et al., 1993:
Metaxas, A.C.; Meredith, R.J.: Industrial Microwave Heating. Reprinted 1993, Publ. by Peter Peregrinus Ltd., London, 1993
- PERSCH, 1997:
Persch, C.: Messung von Dielektrizitätskonstanten im Bereich von 0,2 bis 6 GHz und deren Bedeutung für die Mikrowellenerwärmung von Lebensmitteln. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1997
- SCHOENHERR et al., 2002a:
Schoenherr, J. I.; Schubert, G.; Demczenko, F.: New Developments in Plastics Separation. Pre-Prints, 2002 SME Annual Meeting, Phoenix, AZ, USA, Febr. 25th-27th, 2002, pp. 02-158
- SCHOENHERR et al., 2002b:
Schoenherr, J. I.; Baloun, T. A.: Developments in Cable Recycling Technology. Pre-Prints, 2002 SME Annual Meeting, Phoenix, AZ, USA, Febr. 25th-27th, 2002, pp. 02-58
- SCHUBERT et al., 2003:
Schubert, G.; Jäckel, H.-G.: Automatische Kläubung der Schwermetallmischkonzentrate. Interner unveröffentlichter Forschungsbericht: 2003/02-5, TU Bergakademie Freiberg, 2003
- SOMMER, 2000:
Sommer, A.: Untersuchungen zum Anschmelzverhalten von Kunststoffen im Rahmen einer rückstandsfreien Verwertung von Kabelrecyclingreststoffen. Diplomarbeit, Hochschule Zittau/Görlitz, 2000
- VKE, 2004:
VKE - Verband Kunststoffherstellende Industrie (Hrsg.): Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen. <<http://www.vke.de>>, Recherche: 16.04.2004
- WINSLOW et al., 2003:
Winslow, G.R.; et al.: Advanced separation of plastics from shredder residue. In: APME-Association of Plastics Manufacturers (Hrsg.): IdentiPlast-Conference, Preprints at Delegate Pack, Sess. 7, Brüssel, 28./29.04.2003
- ZOCHER, 2001
Zocher, M.: Mikrowellen-Erwärmung, Grundlagen und Verfahren. Festveranstaltung: „50 Jahre Elektrotechnik-Ausbildung in Zittau“, Hochschule Zittau/Görlitz, 27./28.09.2001, Wiss. Berichte Nr. 1830-1835, Heft 68, 2001, S. 74 ff.