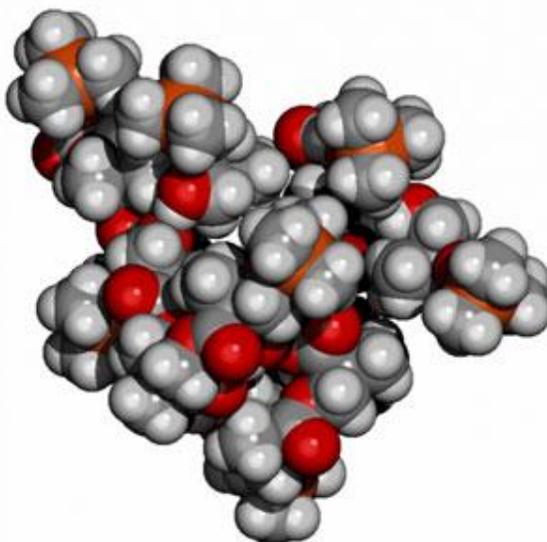


Facharbeit

Leistungskurs Chemie Jgst. 12

- Herr Dr. Schmidt -

Von der Herstellung bis zur Anwendung der Klebstoffe anhand von ausgewählten Beispielen



A	Einleitung	1
1	Die Chemie der Klebstoffe im Detail	2
1.1	Die Bindungskräfte.....	2
1.1.1	Adhäsion	2
1.1.2	Kohäsion.....	3
1.2	Benetzung, Oberflächenenergie und Optimierung einer Klebung.....	4
2	Ausgewählte Klebstoffe im Fokus	5
2.1	Physikalisch abbindende Klebstoffe	5
2.1.1	Dispersionsklebstoffe und die Emulsionspolymerisation.....	5
-	Die Herstellung des Monomers Vinylacetat	5
-	Die Emulsionspolymerisation	6
-	Die Anwendung	7
2.2	Chemisch reagierende Klebstoffe.....	8
2.2.1	Methylmethacrylate (MMA) und die radikalische Polymerisation.....	8
-	Die Herstellung des Monomers MMA	8
-	Die radikalische Polymerisation	9
-	Die Anwendung	10
2.2.2	Phenolformaldehydharze und die Polykondensation.....	10
-	Die Herstellung der Ausgangsstoffe Phenol und Formaldehyd	10
-	Die Entstehung von Resol	10
-	Die Polykondensation	11
-	Die Anwendung	12
2.2.3	Polyurethane und die Polyaddition.....	12
-	Die Herstellung der Ausgangsstoffe	12
-	Die Polyaddition in der Klebfuge	12
-	Die Anwendung	14
3	Grundsätzliches über Klebstoffe und Klebungen	14
I	Anhang	15

Einleitung

Klebstoffe sind ein unverzichtbarer Bestandteil unseres Alltags. Trotz der geringen Beachtung, die man ihnen schenkt, erfüllen sie elementare Aufgaben, die sonst nur unzureichend oder gar nicht zu bewerkstelligen wären. In nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens und der Industrie bedient man sich der Klebstoffe um zwei oder mehrere Substrate miteinander zu verbinden, mit dem Ziel, Verbundwerkstoffe von enormer Bedeutung zu schaffen. Aufgrund der mit Abstand größten Flexibilität im Vergleich zu allen anderen bekannten Füge-techniken, lassen sich durch eine Klebung fast alle technischen Werkstoffe miteinander verbinden.

Die Produktions- und Verbrauchszahlen belegen den immensen Bedarf an Klebstoffen:

Alein in Deutschland liegen diese jährlich bei mehr als 500.000 Tonnen – Tendenz steigend.

Und auch die Produktvielfalt ist erheblich: auf dem Markt befinden sich über 25.000 verschiedene Produkte – maßgeschneidert für (fast) jeden Zweck.

Diese Tatsache zeugt zugleich von der Verschiedenheit der Klebstoffe.

Je nach Einsatzgebiet, muss ein Klebstoff ganz speziellen Anforderungen genügen und dementsprechend unterschiedlich sind die chemischen Grundlagen.

Angesichts der hochmodernen Klebstoffe unserer Zeit ist es doch erstaunlich wie lange der Mensch das Kleben schon praktiziert. Von 8000 v. Chr. bis heute streckt sich die faszinierende Geschichte.

Hochkulturen wie die der Babylonier benutzten schon um 5000 v. Chr. verschiedene Pflanzenharze oder Asphalt als Klebstoffe beim Bau von Häusern und Tempeln. Die Ägypter führten erstmals den Beruf des Leimkochers - Kellopsos genannt - ein. Aber auch die Sumerer, Azteken und Mesopotamier trugen nicht unwesentlich zum Fortschritt des Klebens bei.

Mit der Erfindung des Buchdrucks in der Mitte des 15. Jahrhunderts gewannen die Klebstoffe schließlich weiter an Bedeutung und das erste Patent auf einen Klebstoff wurde im Jahre 1754 in England angemeldet.

Die Erfindung der Vulkanisierbarkeit von Kautschuk 1841 durch Goodyear läutete die Geschichte der synthetischen Klebstoffe ein. Deren steigender Bedarf im 19. Jahrhundert sorgte letztendlich für das Entstehen der Klebstoffindustrie. 1902 war es dann soweit: die ersten vollsynthetischen Kunststoffe, zu denen es in der Natur keine Parallelen mehr gab, wurden erforscht: Die Phenolharze (-> 2.2.2), deren technische Nutzung 1905 begann und die von Baekeland unter dem Namen „Bakelite“ vertrieben wurden. Dies war ein entscheidender Schritt in der Kunststoffentwicklung: Von der Nutzung von Naturstoffen über die chemische Modifizierung hin zu den vollsynthetischen Kunststoffen.

Darüber hinaus wurde 1914 der für die Klebstoffherstellung auch heute noch sehr häufig verwendete synthetische Rohstoff, das Polyvinylacetat (-> 2.1.1) von Rolett und Klatt patentiert.

Es folgten die Epoxidharze und die Polyurethane (-> 2.2.3) und nach dem zweiten Weltkrieg die Methacrylat-Klebstoffe (-> 2.2.1).

Doch damit war und ist der Entwicklung noch kein Ende gesetzt, denn dem Kleben wird sich durch neue Produkte, noch wirtschaftlichere Prozessabläufe und verbesserte Fertigungstechnologien eine viel versprechende Zukunft eröffnen.

Viel Spaß beim Lesen!

1 Die Chemie der Klebstoffe im Detail

1.1 Die Bindungskräfte

Durch eine Klebung entsteht ein Verbundsystem. Die Festigkeit dieses Systems hängt maßgeblich von drei Faktoren ab, nämlich von den Einzelfestigkeiten der Füge­teile, den Grenzschichten zwischen Klebstoff und Füge­teil und letztendlich von der Klebschicht selbst. Deshalb ist die Gesamtfestigkeit auch hier nur so groß, wie die des schwächsten Gliedes.

1.1.1 Adhäsion

Die Anhaftung an den Festkörper kann einerseits durch eine mechanische Verankerung zustande kommen, d.h. der Klebstoff oder die ausgehärtete Klebschicht „verhakt“ sich in den Poren und Kapillaren der Füge­teiloberfläche. Man spricht auch von einer Mikroverklammerung bzw. *mechanischer Adhäsion*. Im Normalfall wird ihr allerdings eine geringe Bedeutung beigemessen, genau wie der *Autoadhäsion*, welche von einer Diffusion der verschiedenen Materialien ineinander ausgeht.

Eine viel wichtigere Rolle spielt die *spezifische Adhäsion*. Gemeint sind hiermit alle chemischen und physischen Haftmechanismen, die auf Haupt- und Nebervalenzen beruhen. Die für die Ausbildung der Wechselwirkungen nötigen Kräfte haben allerdings nur eine Reichweite von 0.1 bis 0.5 nm.

Somit ist der Bereich, in dem sich die Grenzflächenreaktionen, die für die Festigkeit einer Klebung relevant sind, abspielen, sehr klein und eine mikroskopischen Annäherung unabdingbar.

Bei den Haftmechanismen muss differenziert werden zwischen starken chemischen Bindungen und schwächeren molekularen Wechselwirkungen. Chemische Bindungen sind allerdings nur in wenigen Fällen relevant, so z.B. bei Kombinationen von Epoxidharz und Aluminium.

Im Gegensatz zu diesen Hauptvalenzbindungen, sind es im Normalfall die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Klebstoffmolekülen und denen der Festkörperoberfläche, wie beispielsweise van der Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die beachtliche makroskopische Festigkeiten hervorrufen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es nicht nur eine Adhäsionsschicht, sondern auch noch eine Übergangsschicht gibt. Letztere ist gekennzeichnet durch eine kontinuierliche Veränderung der Struktur, der Zusammensetzung und der makroskopischen Eigenschaften des Klebstoffs und fungiert somit als Verbindung zwischen Kohäsionsschicht, in der der Klebstoff in seinem üblichen Zustand vorliegt, und Adhäsionsschicht. Bedingt durch die auf die Moleküle wirkenden Kräfte, liegt der Klebstoff hier nämlich in einer modifizierten molekularen Struktur vor.

Die Aufgabe eines Klebstoffs besteht nun also darin, die Adhäsionskräfte durch mikroskopische Annäherung an die Oberfläche wirken zu lassen. Man könnte auch sagen, dass der Klebstoff eine Art Brücke darstellt, deren eigene Stabilität von der Kohäsion abhängt.

1.1.2 Kohäsion

Durch die Kohäsion wird die innere Festigkeit eines Klebstoffs beschrieben, d.h. der Klebstoff weist hier seine nominellen Kunststoffeigenschaften auf. Diese werden hervorgerufen durch die Anziehungskräfte zwischen gleichartigen Atomen bzw. Molekülen - hauptsächlich Haupt- und Nebervalenzen. Im Einzelnen wären dies:

- die chemischen Bindungen innerhalb der Klebstoff-Polymere
- die chemischen Bindungen, die zur Vernetzung des Polymers führen
- die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Klebstoff-Molekülen
- die mechanischen Verklammerungen verschiedener Klebstoff-Moleküle.

Letztere sind vor allem bei Thermoplasten, in denen lineare Polymerstränge vorliegen, relevant.

Außerdem spielt das Molekulargewicht des Klebstoffpolymers eine entscheidende Rolle, da Polymere erst ab einem bestimmten Polymerisationsgrad messbare Festigkeitseigenschaften aufweisen. Dieser beläuft sich in der Regel auf ca. 50 bis 100 angelagerte Monomere.

Folgerichtig ist jeder Klebstoff dadurch gekennzeichnet, dass er aus Makromolekülen besteht, die für seine innere Festigkeit sorgen. Auch die Viskosität ist abhängig von der Länge der Makromoleküle.

Ferner kann die Kohäsionsschicht jedoch auch nahezu irrelevant für das Verhalten einer Klebung sein: Das ist dann der Fall, wenn aufgrund dicker Übergangszonen oder dünner Klebfugen das Verhalten der gesamten Klebung von der Übergangsschicht abhängt und keine Kohäsionszone vorliegt.

1.2 Benetzung, Oberflächenenergie und Optimierung einer Klebung

Benetzung. Ob es zu einem Adhäsionsaufbau kommt ist auch abhängig davon, ob die an der Klebung mitwirkenden Atome und Moleküle in der Lage sind, sich aneinander anzunähern. Für eine gute Adhäsion sind deshalb Benetzung und Adsorption, also die Frage inwiefern Moleküle sich ausbreiten bzw. ins Innere der Nachbarphase eindringen können, maßgeblich. Der Grad der Benetzung hängt von der Oberflächenspannung ab. Sie ist ein Effekt, der dazu führt, dass die Oberfläche einer Flüssigkeit in einen Zustand minimaler

Ausdehnung strebt. Sie bezeichnet auch die Grenzflächenspannung, die auf die Grenzfläche zweier Stoffe in beliebiger Phase wirkt. Dank der *Young-Gleichung* weiß man: Ist die Oberflächenspannung der Klebstoffoberfläche gegenüber der Fügeteiloberfläche klein und die Grenzflächenspannung für ein jeweiliges System konstant, dann ist der Benetzungswinkel α gering und die Benetzung des Klebstoffs gut.

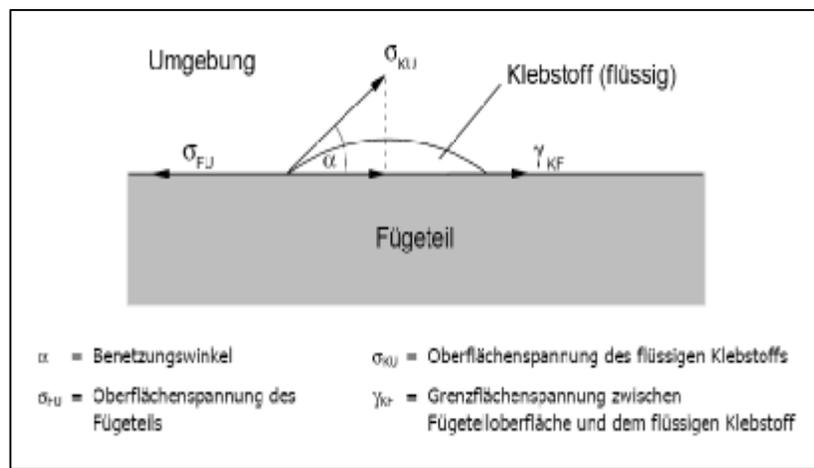


Abb. 1^[55]: Schematische Darstellung der Oberflächenenergie

Dass eine gute Benetzung allein nicht ausreichend ist, verdeutlicht der Edelstahl:

Trotz hoher Oberflächenspannung und somit guter Benetzbarkeit, bietet er bedingt durch seinen passiven Charakter, der sich in der Bindungsträgheit äußert, den Klebstoffen schlechte Adhäsionsmöglichkeiten.

Auch die rheologischen Eigenschaften - Viskosität und Thixotropie - eines Klebstoffs nehmen Einfluss auf die Fähigkeit eine Fügeiteiloberfläche zu benetzen. Für die Viskosität ist der Molekülaufbau zu betrachten:

Die Länge von Haupt- und Seitenketten sowie die Existenz von polaren Gruppen. Letztere sind ausschlaggebend für die Beweglichkeit der Seitenglieder und Kettensegmente. Je höher die Viskosität, umso leichter ist das Abfließen an den Klebfugenrändern zu vermeiden. Die Viskosität lässt sich variieren durch die Zugabe von entsprechenden Verdickungsmitteln oder Lösungsmittelzusätzen.

Die Thixotropie gibt an, inwiefern ein flüssiger Stoff aufgrund mechanischer Einwirkungen, wie z.B. Rühren oder Schütteln vorübergehend in einen Zustand niedriger Viskosität übergeht. Thixotropiermittel ermöglichen somit, dass das Abfließen an vertikalen Klebflächen, sowie das Aufsaugen des Klebstoffs bei porösen Fügeiteilwerkstoffen verhindert und gleichzeitig eine verbesserte Auftrag- bzw. Verstreichbarkeit des Klebstoffs sowie höhere Klebschichtdicken erreicht werden.

Haftvermittler. Sie kommen dann zum Zuge, wenn Fügeiteiloberfläche und Klebstoff inkompatibel sind, beispielsweise im Falle einer unzureichenden Benetzung. Ausgestattet mit bifunktionellen chemischen Gruppen - abgestimmt auf Fügeiteiloberfläche bzw. Klebstoff - gehen die meisten Haftvermittler chemische Bindungen mit den Partnern ein.

Aktivierung der Oberfläche / Oberflächenbehandlung. Um die Festigkeit schließlich zu optimieren oder wie im Falle des Edelstahls erst zu ermöglichen, ist es unter anderem nötig die Oberfläche - auf chemischem oder mechanischem Wege - zu aktivieren, wodurch es zu physikalisch bzw. chemisch reaktiven Stellen kommt, welche wiederum atomare und molekulare Wechselwirkungen ermöglichen.

Diese energetisch exponierten Stellen sind Grundvoraussetzung für optimale Haftungskräfte.

Grundsätzlich wird zwischen *Oberflächenvorbereitung* (Säubern, Passendmachen, Entfetten),

Oberflächenvorbehandlung (mechanisch, chemisch, elektrochemisch) und *Oberflächennachbehandlung* (Klimatisierung, Konservierung, Auftrag von Haftvermittlern) unterschieden.

Eine Oberflächenbehandlung ist unabdingbar. Vor allem das Säubern, aber auch das Entfetten, sind nötig um die erwartete Klebfestigkeit zu erreichen. Letzteres geschieht normalerweise durch den Einsatz organischer Lösungsmittel oder alkalischer Reinigungsbäder.

Faustregel. Die Adhäsion ist dann ausreichend hoch, wenn nicht sie, sondern die Kohäsion das limitierende Glied im Klebeverbund ist. Um dafür optimale Bedingungen zu schaffen, ist die Abstimmung des Klebstoffs - gegebenenfalls des Haftvermittlers - auf die Chemie der Fügeiteiloberfläche notwendig.

Den Trugschluss, die mikroskopische Adhäsion ließe direkt den Schluss auf die makroskopische Verbundfestigkeit zu (und umgekehrt), gilt es zu vermeiden, da die makroskopischen kohäsiven Merkmale größtenteils durch die Klebstoffbasis und -formulierung definiert sind.

Eine optimale Kohäsion entsteht durch eine optimale Aushärtung.

2 Ausgewählte Klebstoffe im Fokus

Der Begriff Klebstoff ist ein Überbegriff - nicht zu verwechseln mit Kleber. Aufgrund der enormen Vielfalt der Klebstoffe, ist es nötig sie zu klassifizieren.

Entweder wählt man als Kriterium die Art der chemischen Zusammensetzung oder die Art des Verfestigungsmechanismus.

Eine Einteilung in Duromere, Elastomere und Thermoplaste - wie bei den Kunststoffen üblich - erweist sich als weniger sinnvoll, da beispielsweise Klebstoffe auf Basis von Polyurethanen verschiedenartig aushärten können. Während Duromere sich durch engmaschige und Elastomere durch weitmaschige Vernetzung kennzeichnen, sind Thermoplaste lediglich linear verzweigt. Bei letzteren sind die Polymerketten nur durch relativ schwache van der Waals-Kräfte aneinander gebunden, weshalb sie nur bedingt wärmebeständig sind, gleichzeitig aber über eine gute Löslichkeit in spezifischen Lösungsmitteln verfügen. In Duromeren hingegen sind die Molekülketten über kovalente Bindungen engmaschig vernetzt, wodurch die Makromoleküle unbeweglich sind. Deshalb sind sie nahezu unschmelzbar, unlöslich und nicht plastisch verformbar.

Den Kompromiss bilden die Elastomere mit ihrer weitmaschigen Vernetzung.

Bei den Klebstoffen wird nun letztendlich unterschieden zwischen chemisch härtenden und physikalisch abbindenden.

Eine Aufzählung aller Klebstoffarten würde sich an dieser Stelle jedoch als müßig erweisen und somit sollen hier nur die grundlegenden Prozesse an vier ausgewählten und mustergültigen Beispielen erläutert werden.

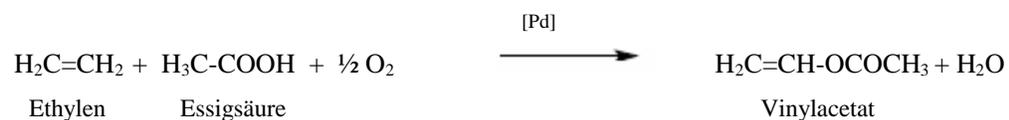
2.1 Physikalisch abbindende Klebstoffe

Diese Klebstoffe befinden sich beim Auftragen schon in ihrem chemischen Endzustand. Es handelt sich um Makromoleküle, genauer gesagt Polymere, die verflüssigt werden können, damit sie sich optimal an die Fügeoberflächen anschmiegen können.

Zu dieser Gruppe zählen unter anderem Schmelzklebstoffe, lösungsmittelhaltige Nassklebstoffe, Kontaktklebstoffe, wasserbasierte Klebstoffe, Plastisole, Haftklebstoffe und Dispersionsklebstoffe.

2.1.1 Dispersionsklebstoffe und die Emulsionspolymerisation

Die Herstellung des Monomers Vinylacetat. Vinylacetat erhält man durch die Palladium-katalysierte Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase. Bei diesem kontinuierlichen, homogenen Gasphasenprozess mit einer Reaktionstemperatur von ca. 200°C und einem Druck von bis zu 10bar werden Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff durch einen Röhrenreaktor geführt, wo dann die katalysierte Reaktion abläuft:



Die Emulsionspolymerisation. Die Emulsionspolymerisation hat sich als gängigste Variante profiliert, Vinylacetat technisch zu polymerisieren. Dies nicht zuletzt aufgrund ihrer hohen Reaktionsgeschwindigkeit, der hohen Polymermasse und der Tatsache, dass dieses Verfahren ohne organische Lösungsmittel auskommt. Darüber hinaus ist das für eine Polymerisation typische Problem der Hitzeentwicklung durch das Wasser bereits gelöst und eine Erhöhung der Viskosität ist im Normalfall ebenfalls ausgeschlossen.

Die Emulsionspolymerisation gehorcht im Prinzip denselben Gesetzen wie die radikalische Polymerisation in Lösung, läuft allerdings nicht in einer zusammenhängenden Phase ab.

Nachdem das Reaktionsgemisch auf Reaktionstemperatur gebracht wurde, liegen - vor Beginn der Reaktion - zwei Phasen vor: Wasser und Monomer. Das wasserunlösliche Vinylacetat wird dann in Wasser emulgiert. Um diese Emulsion zu stabilisieren nutzt man Tenside, die die Grenzflächenspannung des Wassers herabsetzen. Sie weisen ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende auf. Letztere lagern sich zusammen, während sich die hydrophilen Enden zur wässrigen Phase hin ausrichten. Diese geschlossenen Assoziateneinheiten nennt man Micellen. Damit diese entstehen können, muss die kritische *Micellbildungskonzentration* überschritten werden, d.h. es muss eine gewisse Zahl an Emulgatoren, also Tensiden, vorhanden sein. Erst nach Überschreitung dieser Grenze bilden sich nämlich die Micellen mit einem Durchmesser von ca. 4nm, bestehend aus ca. 40 bis 50 Molekülen. Die Monomere befinden sich schließlich entweder in den emulgierten Monomertropfchen, oder in den Micellen, welche dadurch ihren Durchmesser um ca. 1nm vergrößern.

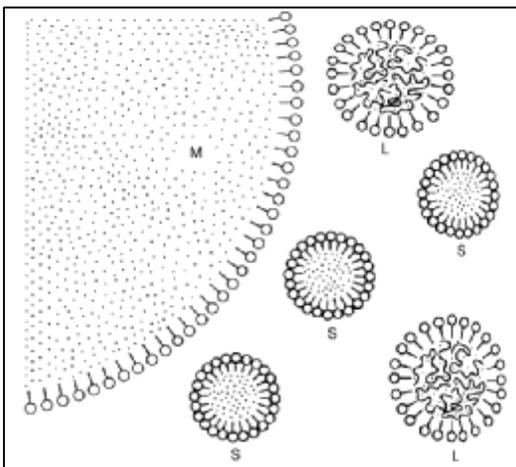


Abb. 2^[54]: Größenverhältnisse:
 S = monomerhaltige Seifenmicelle
 L = Latex-Partikel
 M = Monomertropfen

Für den eigentlichen Start der Kettenwachstumsreaktion ist auch hier ein Initiator - welcher im Übrigen wasserlöslich ist - nötig und das System setzt sich somit insgesamt zusammen aus Monomer, Lösemittel (Wasser), Emulgator (Tensid) und Radikalbildner.

Der wasserlösliche Initiator - z.B. ein Peroxidsulfat oder Redoxsystem - startet die Reaktion in der wässrigen Phase.

Die hierbei entstehenden Radikale dringen beim Auftreffen auf eine Micelle dort ein (diffundieren) und setzen die Polymerisation in Gang.

Die einzelnen Schritte sollten bekannt sein, werden jedoch in Abschnitt 2.2.1 an einem anderen Beispiel erläutert.

Da die Konzentration der Micellen millionenfach größer ist als

die Zahl der Monomertropfchen, liegt die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens eines Radikals zugunsten der Micellen. Die Micelle wird so zum Polymerteilchen. Aufgrund der hohen „Monomer-Dichte“ und des kontinuierlichen Diffusionsprozesses von Monomeren aus den Monomertropfchen über die wässrige Phase in die Micellen, bricht die Polymerisation nicht ab. Somit wächst das Polymerteilchen weiter und lagert weitere Tenside an, wodurch die einstige Micelle logischerweise auch weiter wächst.

Über einen gewissen Zeitraum stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein: bei konstanter

Reaktionsgeschwindigkeit wird soviel Monomer, wie eintritt, durch Polymerisation verbraucht. Die Micellen, in denen die Polymerisation abläuft, werden zu einer wässrigen Dispersion von Polymeren, sog. *Latex-Teilchen*.

Wegen des Gleichgewichtszustands hat man den großen Vorteil, dass der Polymerisationsgrad nahezu konstant bleibt und man deshalb einheitliche Makromoleküle erhält.

Eine ausreichende Initiatorkonzentration vorausgesetzt, kommt es anschließend zur Monomerverarmung:

Im Laufe der Reaktion werden alle Monomere aus den Monomertropfen sowie die reinen Tensid-Micellen aufgebraucht. Das Kettenwachstum geht also solange weiter, wie Monomere vorhanden sind. Aber auch wenn kein Emulgator mehr vorhanden ist, kann das Polymerteilchen nicht mehr wachsen.

Im Laufe dieser Reaktion ist die ursprüngliche Emulsion in eine tensidisch stabilisierte Suspension von Polyvinylacetatteilchen übergegangen, welche zu wasserlöslichen Pulvern eingetrocknet werden kann.

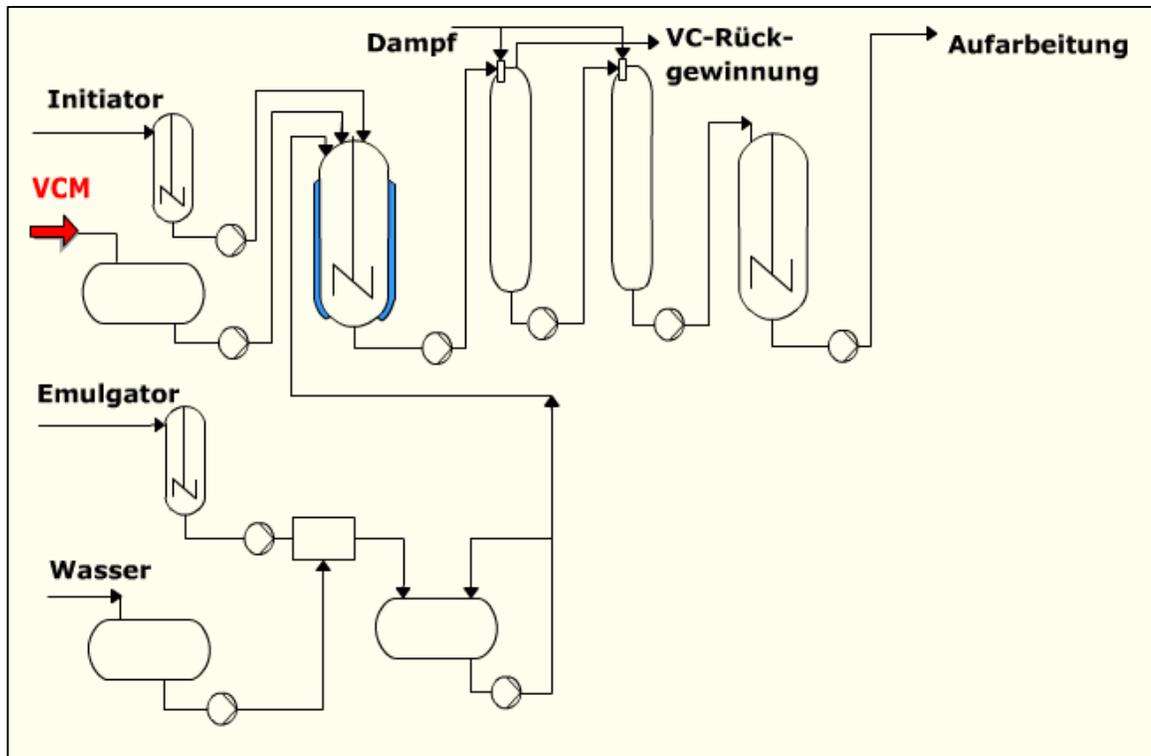


Abb. 3^[49]: Technische Skizze zur Emulsionspolymerisation (Monomer: Vinylchlorid)

Die Anwendung. Polyvinylacetat wird in fester Form für Schmelzkleber, in Lösung für Alleskleber und in Suspension z.B. für Holzleime verwendet.

Bei ihrer Verwendung als Dispersionsklebstoffe sind Polyvinylacetate sog. heterogene Systeme, d.h. sie beinhalten eine Polymer- und eine Wasserphase. Durch den Einsatz von Hilfsstoffen und Emulgatoren werden die Klebstoffpartikel auf Abstand gehalten, wodurch sie im flüssigen, verarbeitbaren Zustand vorliegen.

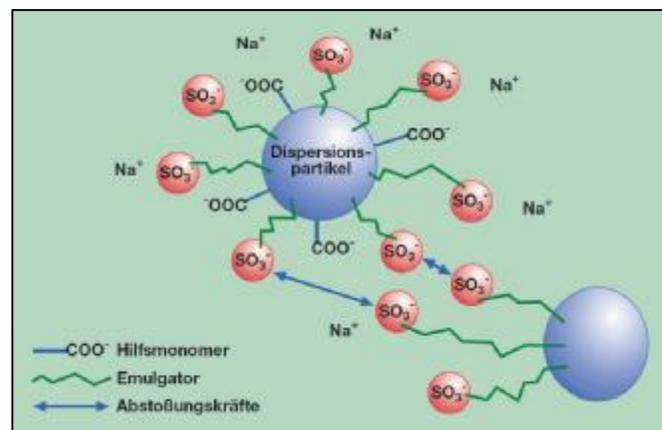


Abb. 4^[11]: Stabilisierung der Klebstoffpartikel durch Hilfsstoffe und Emulgatoren

Der Abbindevorgang läuft durch Entweichen des Wassers ab. Entweder es verdunstet oder es dringt in die Füge­teile ein. Durch das Verschwinden des Wassers steigt einerseits die Konzentration an Klebstoffpartikeln und andererseits kommt es zu einer kontinuierlichen Annäherung der Klebstoffpolymere. Man spricht auch von einer Filmbildung. Schematisch sieht das ganze wie folgt aus:

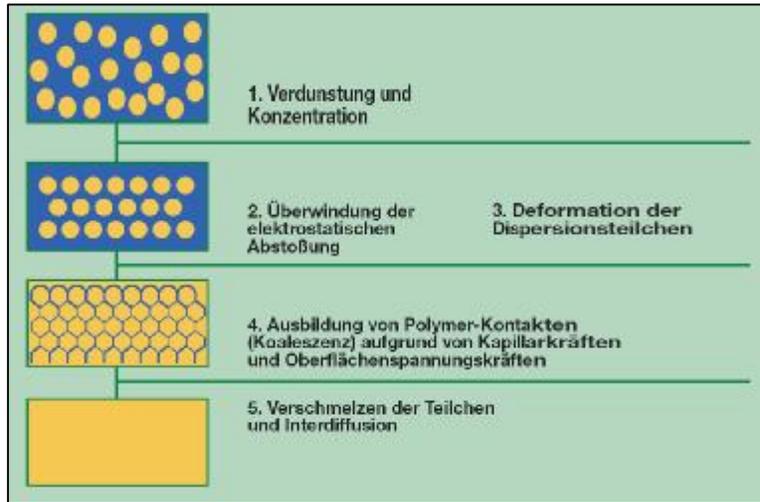


Abb. 5^[1]: Filmbildung einer Dispersion in der Klebfuge

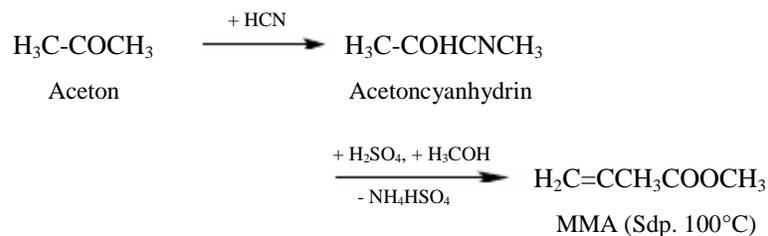
Thermoplastische Dispersionsklebstoffe auf Basis von Polyvinylacetat eignen sich vor allem für den Einsatz als Holzleime. Holz bietet aufgrund der Cellulose mit ihren vielen OH-Gruppen optimale Bedingungen für die Ausbildung der Adhäsionsschicht und auch die thermischen Beanspruchungen sind bei Holzklebungen gering. Dementsprechend findet Polyvinylacetat auch eine große Verwendung bei Papierklebungen. Außerdem bildet es die Basis von lösungsmittelhaltigen Nassklebstoffen und wasserbasierten Klebstoffen, sowie Polyvinylalkohol.

2.2 Chemisch reagierende Klebstoffe

Die Gruppe der chemisch härtenden Klebstoffe umfasst drei Untergruppen. Die Einteilung erfolgt nach der zugrunde liegenden Polyreaktion - Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition. Außerdem muss unterschieden werden ob es sich um sog. 1-Komponenten- oder 2-Komponentenklebstoffe handelt. Erstere liegen bereits in ihrer endgültigen Mischung vor, sind jedoch chemisch blockiert. Um den Aushärteprozess zu initiieren bedarf es hoher Temperaturen, bestimmter Substanzen oder Medien wie Licht. 2-Komponentenklebstoffe hingegen sind mechanisch blockiert und reagieren nach Mischung spontan mit ihren Reaktionspartnern.

2.2.1 Methylmethacrylate (MMA) und die radikalische Polymerisation

Die Herstellung des Monomers MMA. MMA gewinnt man durch Hydrolyse und Dehydratisierung von Acetoncyanhydrin zu Methacrylsäure und gleichzeitiger Veresterung mit Methanol bei einer Reaktionstemperatur von 100°C und wasserfreier Schwefelsäure als Katalysator.



Die radikalische Polymerisation. Da es sich um einen chemisch reagierenden Klebstoff handelt, findet die Ausbildung von Makromolekülen erst während des Aushärtvorgangs in der Klebfuge statt. Dabei läuft eine Radikalkettenpolymerisation ab. In unserem Fall ist der Radikalbildner Dibenzoylperoxid und der Beschleuniger N,N-Dimethyl-p-toluidin, welcher durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie den Zerfall des Peroxids nahe Raumtemperatur ermöglicht. Wir wollen uns kurz die einzelnen Reaktionsschritte ansehen.

Am Anfang steht die *Radikalbildung*:

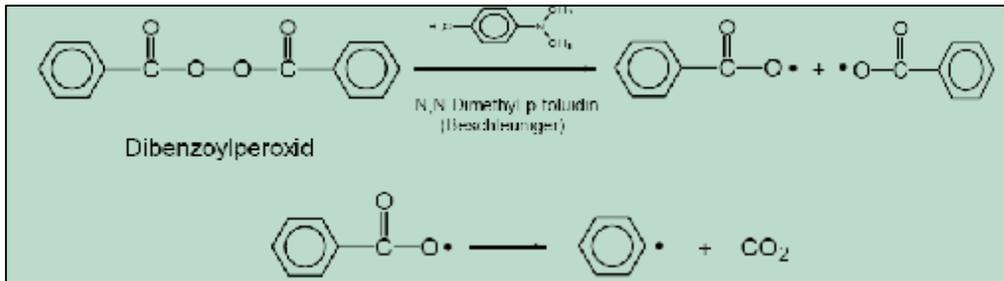


Abb.6^[1]: Entstehung der Radikale unter Einwirkung des Beschleunigers

Die O-O-Einfachbindung des Peroxids kann aufgrund ihrer äußerst geringen Bindungsenergie sehr leicht homolytisch gespalten werden. Dabei entstehen zwei Radikale, mit jeweils einem Einzelelektron. Diese initiieren nun den Kettenstart indem sie mit einem Monomer reagieren und zwar unter Aufspaltung der C=C-Doppelbindung, da diese ja nur 1,75 mal so stark wie die C-C-Einfachbindung ist.

Das Einzelelektron befindet sich jetzt an dem C-Atom, von welchem vorher die C=C-Doppelbindung ausging. Anschließend beginnt das *Kettenwachstum* oder auch Propagierung genannt. Die Polymerkette wächst indem wiederholt Monomermoleküle an das ungepaarte Elektron des aktiven Endes addiert werden.

Dabei wird die Radikalfunktion auf das neu gebundene Monomer übertragen:

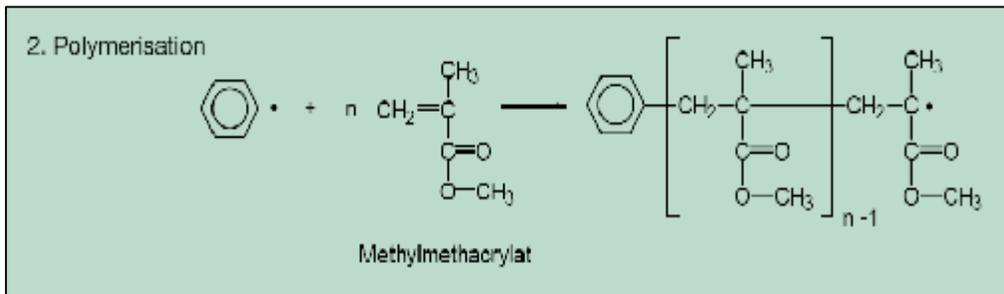


Abb.7^[1]: Kettenwachstum

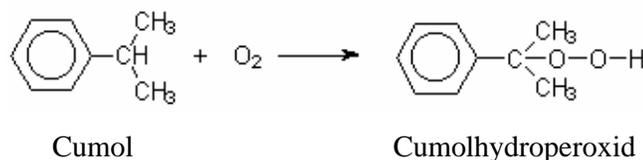
Schließlich kommt es zum *Kettenabbruch* bzw. zur Determinierung. Dabei wird das aktive Ende der Polymere zerstört. Dies ist beispielsweise möglich durch *Rekombination*, wobei zwei Einzelelektronen eine Einfachbindung bilden und das neu entstandene Molekül nicht mehr reaktiv ist. Eine weitere Möglichkeit ist die *Disproportionierung*: Hierbei klaut das eine Radikal dem anderen Radikal von dem C-Atom, welches dem C-Atom mit dem ungepaarten Elektron benachbart ist, ein H-Atom und geht mit diesem eine C-H-Bindung ein. Es entsteht ein Alkan. Das andere Radikal mit den zwei freien Einzelelektronen wird zum Alken, da die zwei freien Einzelelektronen sich zu einem bindenden Elektronenpaar zusammenschließen und somit eine C=C-Doppelbindung entsteht.

Schließlich sind auch noch Übertragungsreaktionen mit dem Lösungsmittel, Initiator, Monomer oder dem Polymer selbst möglich.

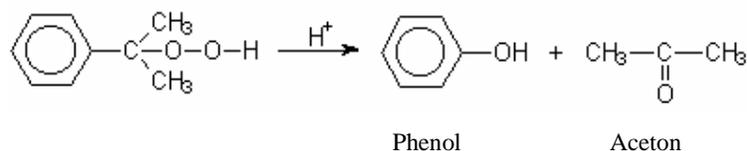
Die Anwendung. Aufgrund ihrer 2-Komponenten-Beschaffenheit werden MMA mit Hilfe von Doppelkartuschen aufgetragen und mit direktem Härterzusatz verarbeitet. Es besteht sogar die Möglichkeit die unterschiedlichen Komponenten auf jeweils ein Füge-teil aufzubringen. Methylmethacrylate härten zu Thermoplasten aus, wobei diese dennoch relativ hohen Temperaturen (teilweise bis 180°C) standhalten können. Sie verfügen über gute Haftungseigenschaften auf Kunststoffen und werden bevorzugt in Automobil- und Schienenfahrzeugbau eingesetzt, wo sie Kunststoffe untereinander und mit Metallen verkleben.

2.2.2 Phenolformaldehydharze und die Polykondensation

Die Herstellung der Ausgangsstoffe Phenol und Formaldehyd. Die gängigste Variante Phenol herzustellen ist die „Phenolsynthese nach Hock“. Dieses industrielle Verfahren basiert auf Cumol, einer farblosen Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist. Durch Luftoxidation wird es in Cumolhydroperoxid überführt:



Anschließend wird Cumolhydroperoxid durch Säurebehandlung in Phenol, welches zur Gruppe der Hydroxy-Benzole gehört, und in das bereits bei MMA erwähnte Aceton gespalten:



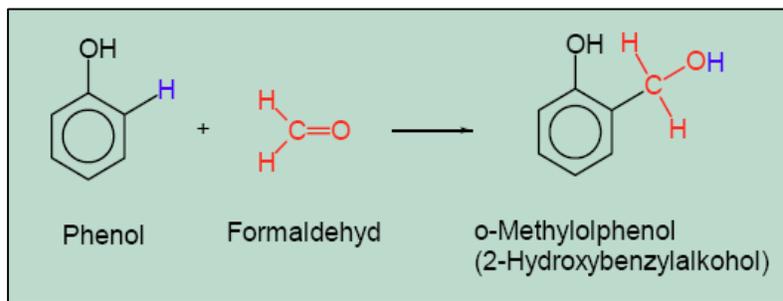
Formaldehyd lässt sich ebenfalls durch Luftoxidation an Fe-Molybdänoxid-Kontakten herstellen (1), oder aber durch die Dehydrierung von Methanol am Silberkontakt (2). Es ist die billigste und reaktivste Carbonylkomponente.



Die Entstehung von Resol. Bevor der Klebstoff appliziert wird, entsteht bereits Resol als Additionsprodukt von Formaldehyd und Phenol, vorausgesetzt die Reaktion läuft unter alkalischen Bedingungen ab. Dort liegt das Phenol als Phenolatanion vor und zwar im mesomeren Zustand, d.h. die negative Ladung ist delokalisiert. Folglich kann sich die negative Ladung an unterschiedlichen Stellen befinden – bevorzugt in o- und p-Stellung – die dann extrem reaktiv gegenüber Elektrophilen sind.

Dort findet dann eine Addition des Formaldehydmoleküls statt, da dessen C-Atom positiv polarisiert ist.

Das Proton kann sich dann an den Aldehydsauerstoff der Carbonyl-Gruppe addieren:



Aufgrund des Überschusses an Formaldehyd (Molverhältnis von ca. 1:0,4 bis 1:0,8) und der Mesomerie können auch mehrere Formaldehydmoleküle addiert werden und so erhält man schließlich Phenolalkohole mit 1-3 Methylol-Gruppen.

Abb.8^[1]: Reaktion von Phenol und Formaldehyd

Die so entstehenden Phenol-Aldehyd-Addukte sind Präpolymere bzw. Reaktionsharze.

Das Produkt kann nun ebenfalls mit Phenol reagieren. Dabei findet eine Vorkondensation statt, wobei Methylenbrücken entstehen:

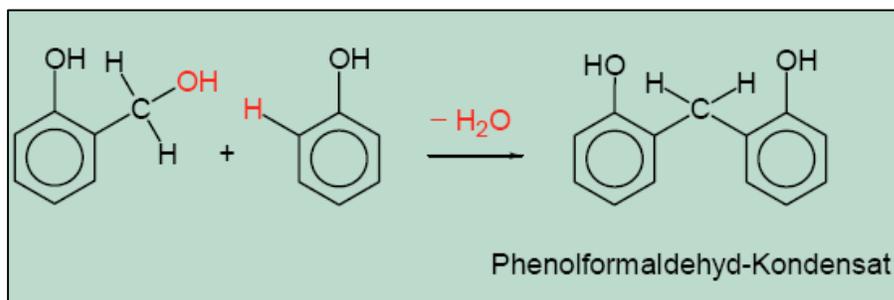


Abb.9^[1]: Vorkondensation von Resol und Phenol

Die Produkte verfügen über zahlreiche OH-Gruppen, wodurch die Bedingungen für die Ausbildung von zwischenmolekularen Wechselwirkungskräften wie Wasserstoffbrücken ideal sind und wodurch sich die hohe Festigkeit dieser Makromoleküle bereits teilweise erklärt.

Die Polykondensation. Die eigentliche Entstehung der Makromoleküle findet aber auch hier erst in der Klebfuge statt und zwar durch eine Polykondensation. Typisch für diesen Reaktionstyp ist die Abspaltung eines niedermolekularen Nebenprodukts und dass die verschiedenen Monomere über mindestens zwei funktionelle Gruppen oder andere reaktionsfähige Zentren verfügen. Somit können sie an beiden Enden reagieren, was zu der Entstehung von Oligomeren führt, welche wiederum miteinander oder mit längeren Ketten reagieren können. Die Polykondensation ist vom Prinzip her eine sog. *Stufenreaktion*. Diese Reaktion verläuft in Stufen unter Abspaltung von Wasser. Wie oben erwähnt kann bei der Polymerisation das Wachstum durch Rekombination gestoppt werden. Dies ist bei der Polykondensation nicht der Fall, denn hier kann sich ein Monomer auch an eine bestehende Kette anlagern. Die Wachstumsreaktion wird nicht beendet, da die für die Reaktion relevanten funktionellen Gruppen ja an beiden Enden der Moleküle sind. Somit kann die Reaktion solange fortlaufen bis keine funktionellen Gruppen, hier vor allem die reaktive Methylol-Gruppe, der Ausgangsstoffe mehr zur Verfügung stehen. Außerdem verfügen einige der Monomere über mehr als zwei funktionelle Gruppen, wodurch engmaschige, räumliche Vernetzungen entstehen, also im Endeffekt Duromere (Abb. 11).

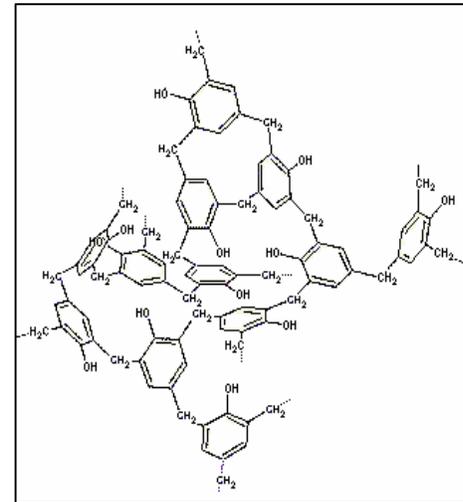
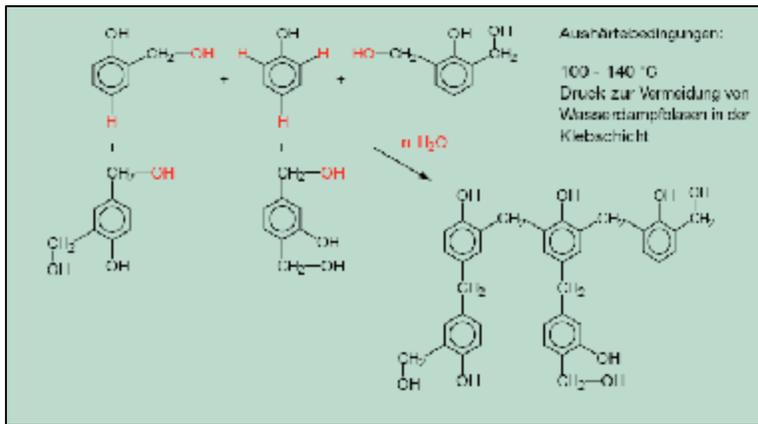


Abb.10^[1]+11^[48]: Polykondensation + Räumliche Vernetzung

Die Anwendung. Reine Phenolformaldehydharze bzw. Phenolharze sind sehr spröde, weshalb sie oft mit elastizitätserhöhenden Zusätzen versehen werden. Dadurch erreicht man eine hohe Stabilität der Klebung und gute mechanische Eigenschaften. Die Adhäsion ist ebenfalls sehr gut, genau wie ihre Langzeitbeständigkeit. Sie härten bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C aus. Bedingt durch die hohen Temperaturen liegt das Wasser gasförmig vor. Um einem Aufschäumen vorzubeugen, erfolgen die Klebungen deshalb meist unter hohem Druck. Da Phenoplaste zu Duromeren aushärten, kommen sie vor allem dort wo Hitzebeständigkeit gefragt ist, wie z.B. bei Brems- und Kupplungsbelegen, und bei strukturellen Aluminiumklebungen im Flugzeugbau zum Einsatz. Aber auch bei strukturellen Holzklebungen. Durch den Einsatz von Phenolderivaten als Ausgangsmonomer kann man sogar noch höhere Vernetzungsgrade und somit noch bessere Witterungsresistenz erreichen.

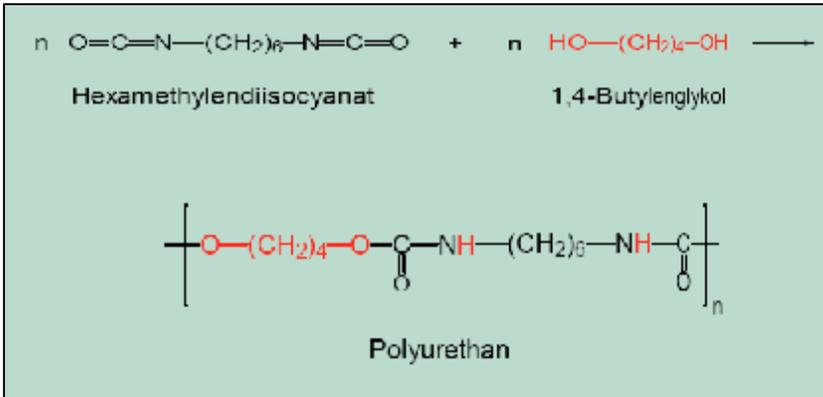
2.2.3 Polyurethane und die Polyaddition

Der Vollständigkeit halber wollen wir uns an dieser Stelle noch mit den von O. Bayer entwickelten Polyurethanen beschäftigen. Diese sind entweder als 1- oder 2-Komponenten-Systeme erhältlich. Letztere sollen an dieser Stelle erläutert werden. Polyurethane entstehen durch das Vermischen der 2 Komponenten. Einerseits die Harz-Komponente - meist ein Poly-Glykol mit endständigen OH-Gruppen - und andererseits der Härter in Form eines modifizierten Isocyanats. Beim Aushärteprozess findet eine Polyaddition statt.

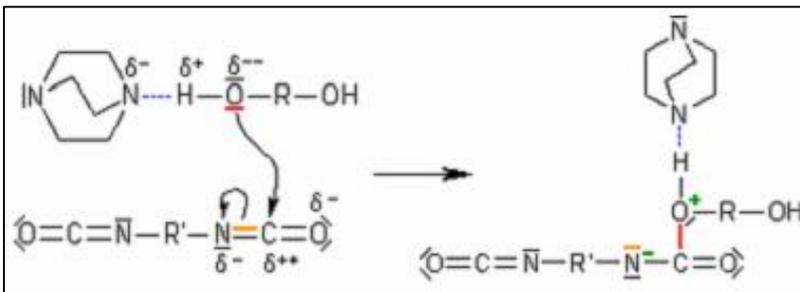
Die Herstellung der Ausgangsstoffe. Hexamethylendiisocyanat (HDI) erhält man durch die Umsetzung von dem hochgiftigen Phosgen mit Hexamethyldiamin:



Die Polyaddition in der Klebfuge. Im Gegensatz zur Polykondensation werden hierbei keine Nebenprodukte abgespalten, da sich Atome und Elektronenpaare nur verschieben (in der Zeichnung rot markiert):

Abb. 12^[1]: Polyaddition

Damit die Reaktion ablaufen kann, bedarf es eines Katalysators. Hierfür kommt zum Beispiel Diazobicyclooctan (DABCO) in Frage. Wichtig ist, dass der Kat. über ein nucleophiles Zentrum verfügt, welches von positiv geladenen/polarisierten Atomen angezogen wird und ein freies Elektronenpaar (FEP) besitzt. Ein solch positives Atom ist das H-Atom in der Hydroxy-Gruppe des 1,4-Butylenglykols. Zwischen dem nucleophilen Stickstoffatom des Katalysators und diesem H-Atom bildet sich eine Wasserstoffbrücke aus, wodurch die negative Partialladung am Sauerstoff der Hydroxy-Gruppe verstärkt wird. Das O-Atom ist nun bestrebt diesen Überschuss abzubauen und sucht sich ein elektrophiles Atom. Jetzt kommt die Isocyanat-Gruppe des Hexamethylen-diisocyanats ins Spiel: Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenzen ist das C-Atom dort sehr stark positiv polarisiert.



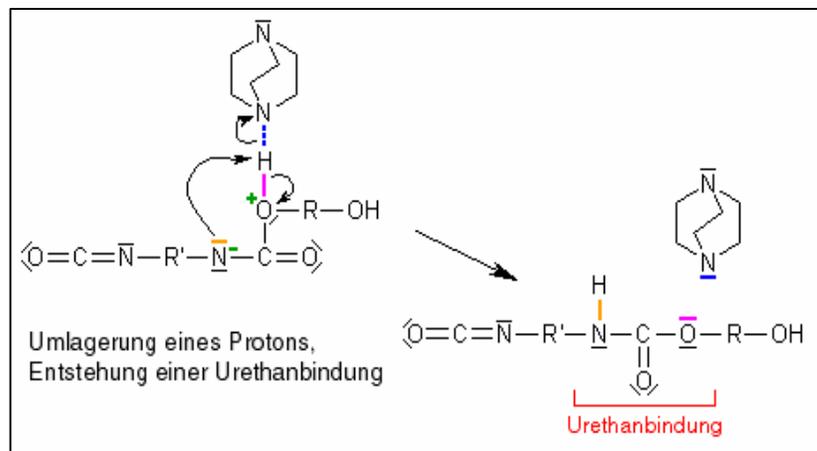
Das O-Atom übt infolge dessen einen nucleophilen Angriff aus: Durch eines seiner zwei freien Elektronenpaare baut es eine Einfachbindung zu diesem C-Atom auf. Dabei wird eine der beiden

Bindungen der C=N-Doppelbindung heterolytisch gespalten und das N-Atom bekommt aufgrund seiner höheren EN das Elektronenpaar der

Bindung in Form eines FEP.

Dadurch wird es negativ polarisiert.

Da die eben erwähnte Elektronenpaarbindung zwischen O- und C-Atom durch ein freies Elektronenpaar des O-Atoms zustande gekommen ist, ist dieses nun positiv polarisiert. Deshalb spaltet sich das H-Atom als Proton ab, geht mit dem N-Atom der

Abb. 13+14^[45]: Schematische Darstellung der Polyaddition

Isocyanat-Gruppe eine Bindung ein und das O-Atom verliert seine positive Partialladung aufgrund des von dem Proton hinterlassenen FEP. Es entsteht eine Urethanbindung und der Katalysator kann unverändert die nächste Wasserstoffbrücke ausbilden.

Die eigentliche Wachstumsreaktion verläuft nun nach denselben Gesetzen wie bei der Polykondensation, also in Stufen, da das entstehende Molekül ebenfalls bifunktionell ist. Dabei entstehen lineare Polyurethanmoleküle.

Die Anwendung. Die endgültige Aushärtung von Polyurethanen kann bis zu mehreren Tagen andauern. Der Prozess wird durch Erwärmen beschleunigt, wodurch auch gleichzeitig die Festigkeit steigt. Sie werden bevorzugt eingesetzt im Karosseriebau und zum Verbinden von Materialien mit stark unterschiedlichen Last- und Temperaturdehnungsverhalten, sowie beim Glasscheibenkleben in Fahrzeugen. Polyurethane können aber auch als Dispersionsklebstoffe eingesetzt werden. Dort werden sie vor allem in der Schuhindustrie eingesetzt.

3 Allgemeine Infos über Klebstoffe und Klebungen

Zum Abschluss soll nun unser Augenmerk auf die Besonderheiten von Klebstoffen gerichtet werden.

Nach DIN 19620 handelt es sich bei Klebstoffen um „nichtmetallische Werkstoffe, mit denen Fügeiteile durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) miteinander verbunden werden, ohne dass sich das Gefüge und die Oberfläche der Fügeiteile wesentlich ändern.“^[1]

Dieser Satz macht bereits deutlich, dass das deformationsmechanische Verhalten durch eine Klebung reduziert wird. So werden die Fügeiteile beispielsweise nicht durch Schrauben oder Nieten geschwächt. Als Konsequenz ergibt sich eine gleichmäßigere Kraftübertragung. Im Autobau spielt dies zum Beispiel eine große Rolle.

Des Weiteren wird eine Veränderung der Materialeigenschaften der Fügeiteile durch hohe Temperaturen, wie dies beim Schweißen der Fall ist, ausgeschlossen. Hinzu kommt noch, dass durch eine Klebung sehr verschiedenartige Werkstoffe verbunden und aufgrund der dichten Verbindungsflächen mögliche Korrosionsangriffe stark reduziert werden können.

Und trotzdem bieten sie unglaubliche Power: Richtig formuliert und angepasst, lassen sich mit Klebstoffen sogar ganze Autos heben und das bei einer Klebefläche von nur wenigen Quadratzentimetern.

Andererseits nutzt man sie aber auch in der Elektronikindustrie, wo sie Kleinstteile verbinden.

Allerdings haben Klebstoffe den Nachteil, dass einige der für die Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe sehr giftig oder sogar krebserregend, wie z.B. Formaldehyd und viele Klebstoffe nicht biologisch abbaubar sind.

Außerdem können bei der Verbrennung von ihren Abfällen giftige Dämpfe entstehen.

Zum Abschluss zeigt Abb.15 die verschiedenen Beanspruchungsarten einer Klebung.

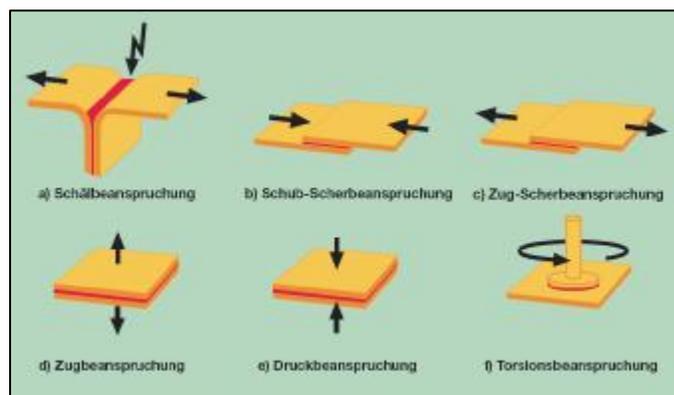


Abb.15^[1]:

Beanspruchungsarten einer Klebung

I Anhang

I.1.a Literaturverzeichnis

- [1] Industrieverband Klebstoffe / Fond der Chemischen Industrie
Informationsserie des Fonds der Chemischen Industrie 27 Kleben/Klebstoffe
- [2] Hans Beyer
Lehrbuch der Organischen Chemie / Beyer
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1991
- [3] Prof. Dr. Hans Rudolf Christen / Prof. Dr. Fritz Vögtle
Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung Band 1+ 2
Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main 1988
- [4] Dr. sc. nat. Hans Rudolf Christen
Grundlagen der organischen Chemie
Verlag Sauerländer Aarau, Diesterweg, Salle Frankfurt am Main 1970
- [5] Dipl.-Chemiker Dr. rer. nat. A. Willmes
Taschenbuch Chemische Substanzen
Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 1993/2001
- [6] Bertram Philipp / Peter Stevens
Grundzüge der Industriellen Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1987
- [7] Waltler Michaeli, Helmut Greif, Hans Kaufmann, Franz-Josef Vossebürger
Technologie der Kunststoffe
Carl Hanser Verlag München Wien 1992
- [8] Dr. Otto-Albrecht Neumüller
Römpps Chemie Lexikon
Franckh'sche Verlagshandlung, W.Keller & Co., Stuttgart 1985
- [9] Heribert Rampf
Organische Chemie für die Oberstufe
Mentor-Verlag Dr. Ramdohr KG, München 1984
- [10] Ronald Breslow
Organische Reaktionsmechanismen
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982
- [11] Peter Skyes
Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1986
- [12] Rainer Koch
Umweltchemikalien
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989
- [13] S. Hauptmann
Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie
Teubner, Stuttgart 1991

- [14] Peter Sykes
Wie funktionieren organische Reaktionen?
Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001
- [15] Walter Hellerich, Günther Harsch, Siegfried Haenle
Werkstoff-Führer Kunststoffe
Carl Hanser Verlag München Wien, 1978
- [16] Gerd Habenicht
Kleben – erfolgreich und fehlerfrei
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mBH, Braunschweig/Wiesbaden 2001
- [17] Wieland Gattermann
Die Praxis des organischen Chemikers
De Gruyter, York 1982
- [18] Chemie heute
Sekundarbereich II
Schroedel Verlag, 1998
- [19] Schwarz/Ebeling/Lüpke
Kunststoffverarbeitung
Vogel Verlag und Druck KG, Würzburg 1991

I.1.b Nachweis der URL's

- [20] http://www.krones.com/kic-krones/de/2390_DEU_krones_group.htm
- [21] http://webfarm2.millenniums.net:8080/archery/wissen/kleb/kleb2_html
- [22] http://www.hochschulstellenmarkt.de/info/a/ad/adha_sion.html
- [23] <http://www.chemie.uni-muenchen.de/didaktik/material/natur/kleben/kohaesion.htm>
- [24] <http://bieson.ub.uni-bielefeld.de/volltexte/2003/210/pdf/0092.pdf>
- [25] http://www.bakelite.de/ger/PDF/PH_Leitfaden.pdf
- [26] <http://enius.de/bauen/kleber-montagestoffe.html>
- [27] http://www.kunststoff-institut.de/K-Impulse/Erscheinungsdaten/KI12/body_ki12.html
- [28] <http://www.chempage.de/theorie/chemie/kunststoffe/verarbeit.htm>
- [29] <http://www.sk-hameln.de/kleben01.htm>
- [30] http://www.wacker.com/internet/noc/Products/PT_BasChe/P_Ace/P_Ace_VAM/
- [31] <http://www.ifam.fhg.de/index.php?seite=2804/polymerchemie/>
- [32] http://www.kern-gmbh.de/index_glossar.html?http://www.kern-gmbh.de/kunststoff/service/glossar/eva.htm
- [33] <http://www.vs-c.de/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/vergleich>

- [34] <http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/emulsionspolymerisation.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/reaktion.vscml.html>
- [35] <http://www.vs-c.de/frame/ch/9/mac/advent/reaktionstechnik/verfahren,/ch/9/mac/reaktionstechnik/polymerisationsverfahren/emulsion/emulsionein>
- [36] http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/aufklaerung/aufklaerung.vlu.html
- [37] <http://www.vs-c.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/9/mac/stufen/stufenreaktionen.tra/Vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/einleitung/polykondein.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/einleitung/schmelz.vscml.html>
- [38] http://www.vs-c.de/beispiele/Chemie/Organische_00032Chemie/
- [39] <http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/phenoplaste/phenoplast.vlu.html>
- [40] http://www.lern1.de/schule4u/desktop_chemie/daten/auto/part_42/c42130.htm
- [41] http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_pheno.htm
- [42] http://www.gefahrstoffdaten.de/822-06-0_942.htm
- [43] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kunststoffchemie#Polyaddition>
- [44] <http://www.uni-siegen.de/dept/fb08/vorlorm/sld007.htm>
- [45] <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/polyadd.htm>
- [46] <http://www.chm.tu-dresden.de/mtc/Skript/Radikalische%20Polymerisation.pdf>
- [47] <http://www.imeter.de/interim/Oberflaechenspannung/ZurOberflaechenspannung1.htm>
- [48] http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Bakelite-d.htm
- [49] <http://www.vs-c.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/andere/pvc/pvc.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/andere/pvc/emulsion.vscml.html>
- [50] <http://www.tobias-hanhart.de/Referate/Klebstoffe/Klebstoffe.html>
- [51] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/klebstoffe/klebstoffe.htm>
- [52] <http://www.tomchemie.de/Klebstoffe.htm>

I.1.c Sonstige Quellen

- [53] Brockhaus Multimedia 2005 Premium

I.1.d Dissertationen

- [54] Ulrich Bernd Koch
Emulsionspolymerisation von wasserunlöslichen Saccharidderivaten
- [55] Markus Haufe
Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen

I.2 Arbeitsplan

Weihnachtsferien 2004/2005	Themensuche
14. Januar 2005	Einigung mit Herrn Dr. Schmidt auf das Thema
21. Januar 2005	Kontaktaufnahme mit <ul style="list-style-type: none"> - Industrieverband Klebstoffe - Henkel - Uhu - Jowat - ALFA Klebstoffe - 3M Deutschland - DELO - Bayer Material Science
25. Januar 2005	Stadtbücherei Ratingen, Empfang der Informationen des Industrieverbands
26. Januar 2005	Beginn der Erarbeitungsphase + Internetrecherche
29./30. Januar 2005	Quellenauswertung + erste Gliederung
5./6. Februar 2005	Erstellung von Kapitel 1
11. Februar 2005	Besuch der Universitätsbibliothek in Düsseldorf
12./13. Februar 2005	Erstellung von 2.1 und 2.2.1
15. Februar 2005	Empfang der Informationen von DELO
16. Februar 2005	Empfang der Informationen von Henkel
19./20. Februar 2005	Erstellung von 2.2.2
26./27. Februar 2005	Erstellung von 2.2.3 + 3
Februar 2005	Vereinzelte Rücksprachen mit Herrn Dr. Schmidt, Nutzung der Schulbibliothek
5./6. März 2005	Feinschliff, Layout
12. März 2005	Fertigstellung der Arbeit

I.3 Abschlusserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die Stellen, die im Wortlaut oder dem Inhalt nach aus anderen Quellen entnommen sind, mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum

Unterschrift