

Vincentz Network GmbH & Co KG

Bodo Müller | Walter Rath

Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen

Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis

2., erweiterte und überarbeitete Auflage

Umschlagbilder: BASF SE, Ludwigshafen

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Müller, Bodo und Rath, Walter

Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis
2., überarbeitete und erweiterte Auflage

Bodo Müller | Walter Rath

Hannover: Vincentz Network, 2009

Farbe und Lack Edition

ISBN 978-3-86630-818-3

ISBN 3-86630-818-3

© 2009, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Plathnerstr. 4c, 30175 Hannover, Germany

Das Werk einschließlich seiner Einzelbeiträge und Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt.

Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechts ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar.

Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Das Verlagsverzeichnis schickt Ihnen gern:

Vincentz Network GmbH & Co. KG, Plathnerstr. 4c, 30175 Hannover, Germany

Tel. +49 511 9910-033, Fax +49 511 9910-029

buecher@farbeundlack.de

www.farbeundlack.de

Satz: Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, Germany

Druck: Quensen Druck + Verlag GmbH & Co. KG Lamspringe, Germany

ISBN 978-3-86630-818-3

ISBN 3-86630-818-3

Farbe und Lack Edition

Bodo Müller | Walter Rath

Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen

Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis

2., überarbeitete und erweiterte Auflage

FARBE UND LACK Seminare

LEHRGANG LACKTECHNOLOGIE

Lernen Sie in fünf aufeinander aufbauenden Modulen die gesamte Wertschöpfungskette einer Beschichtung kennen, angefangen bei naturwissenschaftlichen Grundkenntnissen über eingesetzte Rohstoffe und der Lackformulierung bis zur Applikation, Filmbildung und anschließender Charakterisierung.

_ **Modul 1**

Das Bindemittel – Rückgrat eines Lacksystems

_ **Modul 2**

Lacke: Rohstoffe, Rezeptierung, Herstellung

_ **Modul 3**

Lackphysik und Filmbildung

_ **Modul 4**

Applikation

_ **Modul 5**

Charakterisierung von Beschichtungen

Die aktuellen Termine und weitere Informationen finden Sie hier:

www.farbeundlack.de/veranstaltungen



Auf ein Wort

Rezepturen sind streng gehütete Geheimnisse. Das gilt auch für die Kleb- und Dichtstoffindustrie. Richtrezepturen der Rohstoffhersteller und Patentbeispiele sind fallweise verfügbar, können aber ohne sorgfältige Auswahl und Aufbereitung nicht in einem Lehrbuch verwendet werden. Eine didaktisch sinnvolle und sachkundige Auswahl, Kommentierung bzw. Wertung von Formulierungen hatten sich die Autoren schon in der 1. Auflage zur Aufgabe gemacht und nun erscheint die 2., überarbeitete Auflage des Buches Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. So konnten kleinere Fehler beseitigt, zusätzliche Abbildungen eingefügt und – wo notwendig – inhaltliche Ergänzungen und Aktualisierungen vorgenommen werden. Darüber hinaus wurde das vorliegende Buch um den vollständig neuen Abschnitt über Design und Prüfung von Klebverbindungen erweitert.

Die Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen wird in folgenden Schritten vermittelt: In jedem Abschnitt werden zunächst Grundlagen der Anwendung und der Chemie des jeweiligen Kleb- oder Dichtstofftyps erklärt. Danach werden praktische Formulierungshinweise gegeben und bestehende Rezepte (Richtrezepturen oder Patentbeispiele) analysiert; dabei werden wichtige Rezepturkenngrößen lehrbuchmäßig berechnet. Auch Anfänger können die Rezepturberechnungen Schritt für Schritt nachvollziehen.

Durch eine Auswahl bestehender Kleb- und Dichtstoffsysteme beschränkt sich das vorliegende Buch auf höherwertige Typen, wobei die verwendeten Rezepturen in der Regel aus Richtrezepten oder Patentbeispielen entwickelt wurden und nicht als sofort produktionsfähige Formulierungen verstanden werden können.

Es hat sich als günstig erwiesen, Klebstoffe einerseits (Teil II) sowie Dicht- und Klebdichtstoffe andererseits (Teil III) nach unterschiedlichen Kriterien zu gliedern. Klebstoffe werden in Teil II nach ihrem Abbindemechanismus eingeteilt, in physikalisch abbindende und reaktive Systeme sowie Haftklebstoffe; die Anwendungen werden dabei mitbeschrieben. Die Einteilung nach dem Abbindemechanismus ist nahe verwandt zu einer Einteilung nach der Applikationsform. Die Applikationsform von Dicht- und Klebdichtstoffen, mit Ausnahme der wässrigen Polyacrylate, ist lösemittelfrei, deshalb bietet sich hier die Gliederung im Teil III nach den Anwendungen an. Im Teil IV wird schließlich auf die Prüfung von Kleb- und Dichtstoffen eingegangen.

Ziel des vorliegenden Lehrbuchs über Kleb- und Dichtstoffformulierung ist es, Laboranten, Bachelors, Ingenieuren, Masters und insbesondere Berufsanfängern den Einstieg in die Formulierungspraxis zu ermöglichen. Dabei müssen Grundlagen der Chemie vorausgesetzt werden. Darüber hinaus kann es auch als Nachschlagewerk für alle an Kleb- und Dichtstoffen interessierte Leser dienen.

Die Autoren möchten die Fachleute ausdrücklich ermuntern, ihnen unter Angabe der Quelle und ggf. mit einer kurzen Anwendungsbeschreibung solche Formulierungsbeispiele zu schicken, so dass sie in einer möglichen dritten Auflage des vorliegenden Buches berücksichtigt werden können.

Esslingen und Aachen, im September 2009

Bodo Müller und Walter Rath

E-Mail-Adressen: bodo.mueller@hs-esslingen.de und rath@fh-aachen.de

Haftungsausschluss

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Autoren lediglich ihre persönliche Auffassung nach bestem Wissen und Gewissen wiedergeben. Dies entbindet den Leser nicht davon, eigene Nachforschungen bei der An- oder Verwendung der verschiedenen beschriebenen Verfahren oder Erzeugnisse anzustellen und/oder ergänzende Beratungsleistungen einzuholen. Eine Haftung der Autoren ist insofern unter allen rechtlichen Gesichtspunkten ausgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

Teil I	Allgemeine Grundlagen	13
1	Einführung	13
1.1	Begriffsbestimmungen	13
1.2	Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen	16
1.3	Wirtschaftliche Bedeutung	18
1.4	Literaturverzeichnis	21
2	Adhäsion/Haftung	22
2.1	Benetzung von Substraten	22
2.2	Haftkräfte und -mechanismen	26
2.3	Haftvermittler/Haftsichten	31
2.3.1	Silan-Haftvermittler	31
2.3.2	Dünne Polymerhaftsichten	32
2.3.2.1	Polyacrylsäuren	32
2.3.2.2	Phenolharze	33
2.4	Literaturverzeichnis	34
3	Systematik der Kleb- und Dichtstoffe	35
Teil II	Klebstoffe	38
1	Physikalisch abbindende Klebstoffe	38
1.1	Lösemittelhaltige Klebstoffe	38
1.1.1	Grundlagen	38
1.1.1.1	Polymere in Lösung	38
1.1.1.2	Herstellung und Formulierung	41
1.1.1.3	Applikation	42
1.1.2	Chemie lösemittelhaltiger Klebstoffe	46
1.1.2.1	Polyurethane (<i>PUR</i>)	46
1.1.2.2	Polychloroprene	50
1.1.2.3	Nitrilkautschuke	54
1.1.2.4	Polyacrylate	55
1.1.2.5	Polyvinylchlorid	58
1.1.2.6	Polyvinylacetate	59
1.2	Wässrige Dispersionsklebstoffe	61

1.2.1	Grundlagen	61
1.2.1.1	Dispersionen, Theorie und Stabilisierung	61
1.2.1.2	Formulierung wässriger Dispersionsklebstoffe	65
1.2.1.3	Applikation wässriger Dispersionsklebstoffe	66
1.2.2	Chemie wässriger Dispersionsklebstoffe	70
1.2.2.1	Polyurethane (<i>PUR</i>)	70
1.2.2.2	Polychloroprene	75
1.2.2.3	Polyacrylate	76
1.2.2.4	Polyvinylacetat und Derivate	78
1.3	Schmelzklebstoffe	81
1.3.1	Grundlagen	81
1.3.1.1	Aufbau und Abbindeprozess	81
1.3.1.2	Applikation	84
1.3.2	Chemie und Formulierung der Schmelzklebstoffe	90
1.3.2.1	Polyolefine und Copolymere	91
1.3.2.2	Polyester	96
1.3.2.3	Polyamide	101
1.3.2.4	Block-Copolymere auf Basis Polystyrol	105
1.3.2.5	Acrylate	105
1.3.2.6	Spezialprodukte	105
1.4	Literaturverzeichnis	106
2	Reaktive Klebstoffe	107
2.1	Grundlagen	107
2.1.1	Harze	107
2.1.2	Anwendungen	107
2.1.3	Komponenten und Härtingsprozesse	108
2.1.4	Toxikologie	112
2.2	Polyadditionsklebstoffe	113
2.2.1	Polyurethane	113
2.2.1.1	Grundlagen	113
2.2.1.2	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen	120
2.2.1.3	Stöchiometrische Betrachtungen	124
2.2.1.4	Formulierung reaktiver PUR-Klebstoffe	131
2.2.1.4.1	2K-PUR-Klebstoffe	132
2.2.1.4.2	Feuchtigkeitshärtende 1K-PUR-Klebstoffe	136
2.2.1.4.3	Heißhärtende 1K-PUR-Klebstoffe	141
2.2.2	Epoxide	144
2.2.2.1	Grundlagen	144
2.2.2.2	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen	160
2.2.2.3	Stöchiometrische Betrachtungen	161
2.2.2.4	Formulierungen	164
2.2.2.4.1	2K-Epoxidklebstoffe	164
2.2.2.4.2	Heißhärtende 1K-Epoxidklebstoffe	167
2.2.2.4.3	UV-härtende 1K-Epoxidklebstoffe	169
2.3	Polymerisationsklebstoffe	171
2.3.1	Acrylate	171
2.3.1.1	Grundlagen	171
2.3.1.2	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen	174
2.3.1.3	Formulierungen	175

2.3.1.3.1	2K-Acrylatklebstoffe	175
2.3.1.3.2	Anaerob härtende Acrylat-klebstoffe	180
2.3.1.3.3	Strahlungshärtende Acrylatklebstoffe	185
2.3.2	Cyanacrylate	188
2.3.2.1	Grundlagen	188
2.3.2.2	Struktur/Eigenschafts-beziehungen	190
2.3.2.3	Formulierungen	190
2.4	Polykondensationsklebstoffe	193
2.4.1	Phenolharze	193
2.4.1.1	Grundlagen	193
2.4.1.2	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen	199
2.4.1.3	Formulierungen	201
2.5	Reaktive Schmelzklebstoffe	204
2.5.1	Konzeptionen	204
2.5.2	Feuchtigkeitshärtende PUR-Schmelzklebstoffe	205
2.5.2.1	Grundlagen	205
2.5.2.2	Aufbau und Formulierung	207
2.5.3	Feuchtigkeitshärtende POR-Schmelzklebstoffe	215
2.5.3.1	Grundlagen und Aufbau	215
2.5.3.2	Formulierungen	215
2.5.4	Heißhärtende Epoxy-Schmelzklebstoffe	217
2.5.4.1	Grundlagen und Aufbau	217
2.5.4.2	Formulierungen	219
2.5.5	Strahlenvernetzende Acrylat-Schmelzklebstoffe	220
2.6	Literaturverzeichnis	223
3	Haftklebstoffe	225
3.1	Grundlagen.....	225
3.1.1	Charakterisierung	225
3.1.2	Struktur/Eigenschaftsbeziehungen	225
3.1.3	Applikation	226
3.2	Lösemittelhaltige Haftklebstoffe	227
3.2.1	Naturkautschuk	227
3.2.2	Acrylate	228
3.3	Wässrige Dispersionen	229
3.4	Schmelzhaftklebstoffe	231
3.4.1	Styrol-Block-Copolymere	231
3.4.2	Ethylvinylacetate (EVA)	233
3.4.3	Ataktisches Polypropylen	233
3.5	UV-vernetzende Systeme	233
3.6	Anwendungen	237
3.7	Literaturverzeichnis	237
Teil III	Dichtstoffe und Klebdichtstoffe	238
1	Klebdichtstoffe in der Autoindustrie	238
1.1	Grundlagen	238
1.2	Hitzehärtende Klebdichtstoffe im Automobilrohbau	241
1.2.1	Plastisole	242

1.2.2	Kautschuke	244
1.3	Scheibenverklebung durch Klebdichtstoffe	247
1.3.1	Feuchtigkeitshärtende 1K-Polyurethane	248
1.3.2	Reaktionshärtende 2K-Polyurethane	252
1.3.3	Heißapplizierbare 1K-Polyurethane	253
1.3.4	Primer	254
1.4	Literaturverzeichnis	255
2	Dichtstoffe für Mehrscheibenisoliertglas	257
2.1	Grundlagen	257
2.2	Isoliertglas-Dichtstoffe	259
2.2.1	Primärdichtung (Butylkautschuk)	259
2.2.2	Sekundärdichtung	260
2.2.2.1	2K-Polyurethane	260
2.2.2.2	2K-Polysulfide	262
2.2.2.3	Heißapplizierbare thermoplastische Elastomere (1K)	263
2.2.2.4	Systemvergleich	266
2.3	Literaturverzeichnis	268
3	Baudichtstoffe	269
3.1	Grundlagen	269
3.2	Einteilung von Baudichtstoffen	271
3.2.1	Polyurethane	272
3.2.1.1	Feuchtigkeitshärtende 1K-PUR-Systeme	273
3.2.1.2	Reaktionshärtende 2K-PUR-Systeme	274
3.2.2	Polysulfide	276
3.2.3	Silicone	277
3.2.4	Silanmodifizierte Dichtstoffe	280
3.2.5	Polyacrylat-Dispersionen	283
3.2.6	Primer	286
3.3	Literaturverzeichnis	287
Teil IV	Design und Prüfung von Klebeverbindungen	288
1	Grundlagen	288
1.1	Systembetrachtung	288
1.2	Kohäsion von Klebstoffen und Viskoelastizität	289
1.3	Thermomechanische Eigenschaften	291
2	Belastungsanalysen von Klebeverbindungen	293
2.1	Vorbemerkung	293
2.2	Mechanische Belastungen	293
2.2.1	Statische Belastungen	293
2.2.1.1	Analyse der Scherbelastung	294
2.2.1.2	Analyse der Schälbelastung	296
2.2.2	Dynamische Belastungen	297
2.2.2.1	Einfluss der Belastungsgeschwindigkeit	297
2.2.2.2	Periodische Belastungen	298
2.3	Analyse von Alterungseinflüssen	299

2.3.1	Thermische Belastungen	299
2.3.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Scher- und Schälfestigkeit	299
2.3.1.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	299
2.3.1.3	Phasenumwandlungen	299
2.3.1.4	Zersetzung organischer Polymere	300
2.3.2	Analyse der Belastung durch Medien	300
2.3.2.1	Quellung	300
2.3.2.2	Hydrolyse	301
2.3.2.3	Unterwanderung	301
2.4	Anisotrope Effekte	301
3	Regeln	302
4	Prüfung von Klebeverbindungen	304
4.1	Grundlagen	304
4.1.1	Vorbemerkungen	304
4.1.2	Vorprüfungen	305
4.1.2.1	Handfestigkeit	305
4.1.2.2	Raupentest	306
4.1.2.3	Schlagfestigkeit	306
4.1.2.4	Wasserbeständigkeit	306
4.1.3	Bruchbildbeurteilung	306
4.1.4	Genormte und definierte anwendungsorientierte Prüfungen	308
4.2	Mechanische Prüfverfahren	308
4.2.1	Statische Prüfungen	308
4.2.1.1	Zugscherfestigkeit (ZSF)	308
4.2.1.2	Zugfestigkeit	309
4.2.1.3	Schälfestigkeit	309
4.2.2	Prüfungen statischer Langzeitbelastungen	310
4.2.2.1	Zeitstandfestigkeit, Kriechbeständigkeit	310
4.2.2.2	Keiltest (wedge test)	311
4.2.3	Dynamische Prüfungen	311
4.2.3.1	Schlagfestigkeit	311
4.2.3.2	Dauerschwingfestigkeit, Ermüdungsbeständigkeit	312
4.3	Beständigkeits- und Alterungsprüfungen	312
4.3.1	Prüfung von Temperatureinwirkung	312
4.3.1.1	Temperaturbeständigkeit	312
4.3.1.2	Temperaturabhängigkeit der Klebefestigkeit	312
4.3.2	Prüfung der Feuchtigkeitseinwirkung	313
4.3.2.1	Wasserlagerung	313
4.3.2.2	Kochwassertest	313
4.3.2.3	Kondenswasserprüfung	313
4.3.2.4	Kataplasmatest	313
4.3.3	Kombinierte und variable Einflüsse	313
4.3.3.1	Klimawechseltest	313
4.3.3.2	VDA Wechseltest	314
4.3.3.3	Spezifische Medien	314
4.3.3.4	Salzsprühtests	314
4.3.3.5	Spannungsrisskorrosion	314
4.3.3.6	Licht	315
4.3.3.7	Prüfung von Emissionen	315

4.4	Haftklebstoffe	316
4.4.1	Tack	316
4.4.2	Schälfestigkeit/Peel	317
4.4.3	Kriechfestigkeitsmessungen	318
4.5	Zerstörungsfreie Prüfung	318
5	Literatur	319
	Allgemeine Literaturhinweise	320
	Lebensläufe	322
	Index	323

Teil I Allgemeine Grundlagen

1 Einführung

Kleben ist heute in vielen Bereichen des täglichen Lebens und der Industrie ein unverzichtbares Fügeverfahren, um zwei oder mehrere Substrate dauerhaft miteinander zu verbinden. Dadurch können Verbundwerkstoffe geschaffen werden, die die Herstellung innovativer Produkte in vielen Fällen erst möglich machen^[1]. Klebstoffe sind Zwischenprodukte (Prozessmaterialien); Endprodukte sind die verklebten Substrate

Alleine in Deutschland wurden in 2007 fast 800.000 Tonnen Klebstoff im Wert von fast 1,5 Mrd. Euro produziert und auch verbraucht – Tendenz steigend. Für die unterschiedlichsten Anwendungen bieten die Klebstoffhersteller über 25.000 verschiedene Produkte an – maßgeschneidert für (fast) jeden Zweck^[1].

Das Gebiet der Kleb- und Dichtstoffe ist chemisch und auch anwendungstechnisch gesehen so vielfältig wie kaum ein anderes. Dieses Buch kann nur die wichtigsten Typen beschreiben, wobei diese Auswahl natürlich subjektiv ist.

Der Titel des Buches „Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen“ macht deutlich, dass der Schwerpunkt auf den Stoffen, d.h. der Chemie liegt und etwas weniger im Bereich der Füge- und Verbindungstechnik (Kleben und Dichten). Die hier zugrunde liegende Technologie kann mit gutem Recht als interdisziplinär bezeichnet werden. Abbildung I-1.1 macht den Versuch, dies zu verdeutlichen und stellt die Adhäsion (Haftung, siehe auch Kapitel I-2) ins Zentrum^[2].

Darüber hinaus soll Abbildung I-1.2 diese Interdisziplinarität bzw. Komplexität anhand der Einflussgrößen auf die Festigkeit einer Klebung aufzeigen^[3].

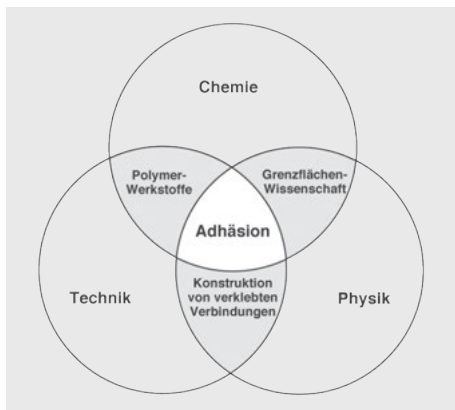


Abbildung I-1.1: Interdisziplinarität

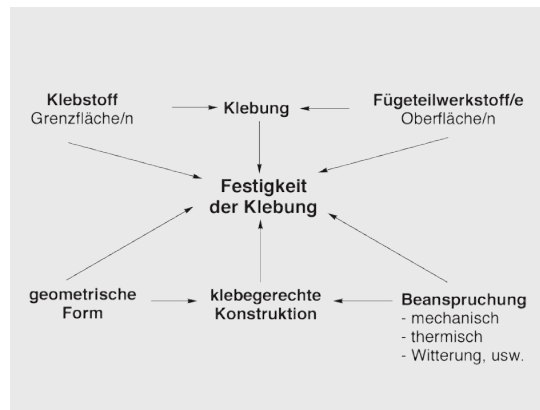


Abbildung I-1.2: Einflussgrößen auf die Festigkeit einer Klebung

1.1 Begriffsbestimmungen

Klebstoffe

Ein Klebstoff ist ein nichtmetallischer Stoff, der Fügeteile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann^[3]. Klebstoffe werden in einem fließfähigen

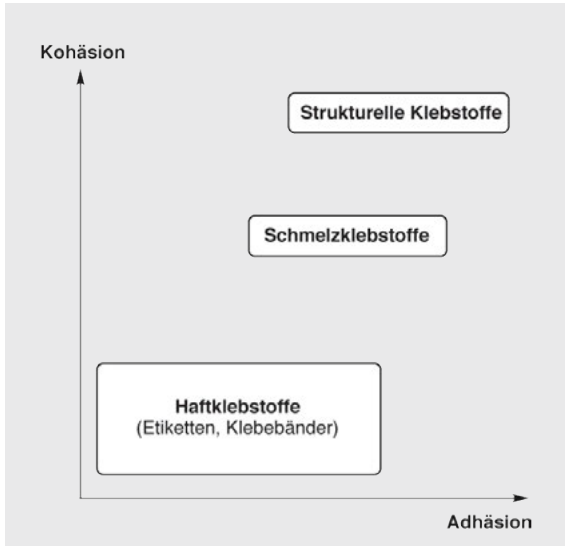


Abbildung I-1.3: Vereinfachte Einteilung von einigen Klebstoffen nach Adhäsion und Kohäsion

ist die Bezeichnung für den Zusammenhalt von Stoffen. Die Kohäsion ist somit ein Sonderfall der Adhäsion, bei der gleichartige Teilchen aneinander haften.

Als Kleben bezeichnet man das Fügen gleicher oder ungleicher Werkstoffe unter Verwendung eines Klebstoffs^[3].

Strukturelles Kleben beschreibt eine durch Kleben mögliche, dauerhafte konstruktive Gestaltung mit hoher Festigkeit bzw. Steifigkeit; d.h. Verklebungen mit hoher Adhäsion und Kohäsion (Abbildung I-1.3).

Als Klebefuge bezeichnet man den Zwischenraum zwischen zwei Klebflächen, der durch eine Klebstoffschicht ausgefüllt wird.

Dichtstoffe

Ein Dichtstoff ist ein Werkstoff zur Abdichtung von Fugen (hierunter fallen auch feste Materialien wie z.B. Gummiprofile). Eine Fugendichtungsmasse ist ein Dichtstoff, der im plastischen Zustand in eine Fuge eingebracht wird. Eine Fuge ist ein beabsichtigter oder toleranzbedingter Raum zwischen Bauteilen; eine Dichtstofffuge ist in der Regel viel breiter als die Klebefuge (s.o.). Dichtstoffe sind somit fugenfüllend.

In der Praxis wird meistens nur der Begriff Dichtstoff verwendet. In diesem Buch werden unter Dichtstoffen pastöse Materialien, die in der Fuge zu mehr oder weniger festen Materialien abbinden, verstanden. Dichtstoffe sollen dafür sorgen, dass fertigungs-, montage- oder aus anderen Gründen bedingte Trennstellen an Bauteilen gleichartiger oder unterschiedlicher Materialzusammensetzung dicht sind im Hinblick auf:

- Gase,
- Flüssigkeiten,
- Feststoffe (z.B. Staub),
- Energieverluste,
- Lärm.

Dazu kommt noch die Forderung nach elastischer Lagerung (z.B. Glasscheiben auf Metall) oder Korrosionsverhinderung bei direktem Metall-Metall-Kontakt. Darüber hinaus muss ein Dichtstoff

Zustand appliziert, benetzen die Substrate (Fügeteile) und binden danach physikalisch oder chemisch ab (sie verfestigen).

Klebstoffe übertragen Kräfte zwischen den verklebten Fügeteilen; man erhält kraftschlüssige Verbindungen wie bei anderen Fügeverfahren: z.B. Schweißen, Löten, Nieten. Klebverbindungen bewirken aber eine gleichmäßigere Kräfteverteilung über die gesamte Klebfläche; die gleichmäßigeren Spannungsverhältnisse erlauben vielfach eine Ausnutzung der Materialstärke bis zur Belastungsgrenze; man kann dünnere, leichtere Werkstoffteile verwenden.

Unter Adhäsion versteht man die Haftwirkung zwischen einer festen Grenzfläche und einer zweiten Phase; Kohäsion

natürlich (wie ein Klebstoff) gut haften und eine an die Anwendung angepasste Festigkeit (Kohäsion) aufweisen.

Abgebundene Dichtstoffe übertragen in der Praxis nur geringe Kräfte zwischen den abgedichteten Teilen (meist deutlich kleiner 1 MPa). Die Funktionsfähigkeit eines verfestigten Dichtstoffs wird wesentlich von seinem elastischen Rückstellvermögen bestimmt^[6]. Im Idealfall wäre das elastische Rückstellvermögen 100%; in der Praxis ist es jedoch niedriger. D.h. ein fester Dichtstoff hat neben seiner Elastizität auch einen mehr oder weniger ausgeprägten plastischen Anteil. In Einzelfällen kann eines plastisches Verhalten auch erwünscht sein.

Klebdichtstoffe

Der Übergang von großer und keiner Kraftübertragung ist aber fließend. Den technisch außerordentlich wichtigen Übergangsbereich zwischen reinen Kleb- und reinen Dichtstoffen bilden die sog. Klebdichtstoffe. Abbildung I-1.4 macht den Versuch, die schwierige (weil unscharfe) Abgrenzung zwischen Kleb-, Klebdicht- und Dichtstoffen anhand des Spannungs-Dehnungsverhaltens zu verdeutlichen.

Ein zweites Einteilungskriterium ist die Fähigkeit zur Füllung von Fugen. Dichtstoffe sind fugenfüllend (bis mehrere cm), Klebstoffe sind nicht fugenfüllend (Klebefugen ≤ 1 mm). Klebdichtstoffe nehmen auch hier eine Zwischenstellung ein und können bis etwa 5 mm fugenfüllend sein. Abbildung I-1.5 macht den Versuch, die Unterschiede zwischen Kleb-, Klebdicht- und Dichtstoffen qualitativ darzustellen.

Weiteres zur Systematik von Kleb- und Dichtstoffen findet sich in Kapitel I-3.

Vorteile des Klebens^[5]

- + Gleichmäßige Spannungsverteilung über die gesamte Klebefläche,
- + Keine thermische Gefügebeeinflussung von Metall-Legierungen (wie z.B. beim Schweißen),
- + Kein thermisch verursachter Bauteilverzug,
- + Verbinden unterschiedlicher Werkstoffe möglich (z.B. Glas-Metall),
- + Keine Kontaktkorrosion (beim Verbinden elektrochemisch unterschiedlicher Metalle),
- + Verbinden sehr dünner Bauteile möglich (z.B. Folien),
- + Verbinden von wärmeempfindlichen Stoffen möglich (z.B. Kunststoffe),
- + Gewichtersparnis gegenüber anderen Fügeverfahren,
- + Kombination mit Schrauben, Nieten oder Punktschweißen möglich.

Nachteile des Klebens^[5]

- Eingeschränkte Reparatur- und Recycling-Möglichkeiten,

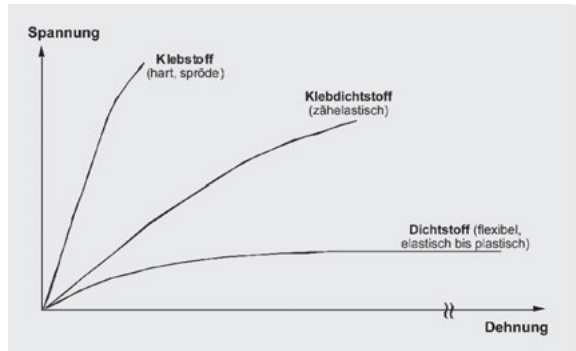


Abbildung I-1.4: Qualitatives Spannungs-Dehnungsverhalten von Kleb-, Klebdicht- und Dichtstoffen

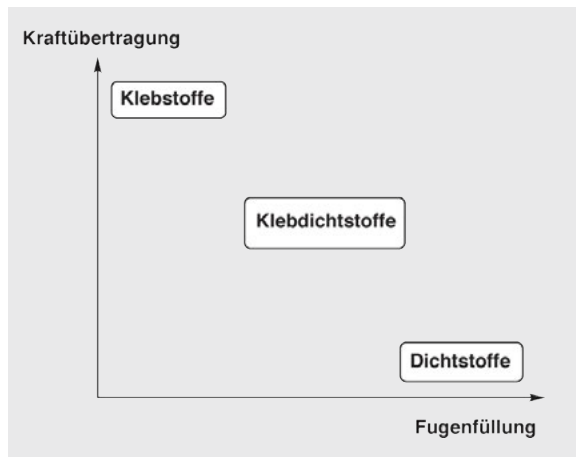


Abbildung I-1.5: Schematische Einteilung von Kleb-, Klebdicht- und Dichtstoffen

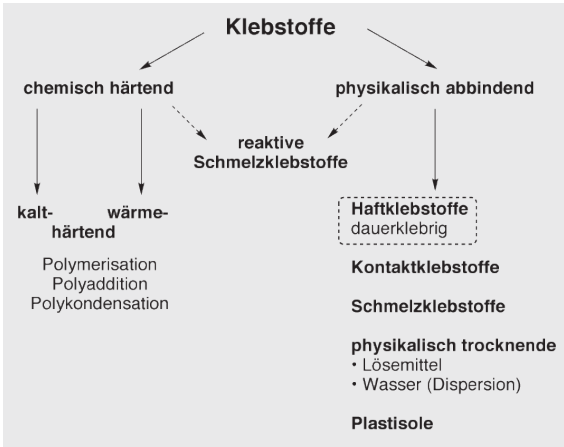


Abbildung I-1.6: Einteilung von Klebstoffen nach ihrem Abbinde-mechanismus (wichtigste Mechanismen)

- Begrenzte thermische Beständigkeit von Verklebungen,
- Kriechneigung,
- Aufwändige Kontroll- und Qualitätssicherungsverfahren,
- Alterung von organischen Klebeschichten (z.B. Autoxidation),
- Prozessparameter müssen genau eingehalten werden.

1.2 Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen

Bei der Applikation müssen Kleb- und Dichtstoffe fließfähig sein, um die Füge-teile benetzen zu können, was eine Voraussetzung für die Haftung ist (Kapitel I-2). Das Abbinden von Kleb- und Dichtstoffen wird auch Verfestigung genannt und ist der Übergang vom fließfähigen in den festen Zustand; dies kann rein physikalisch oder auch durch chemische Reaktionen erfolgen. Abbildung I-1.6 stellt die wichtigsten Mechanismen schematisch dar.

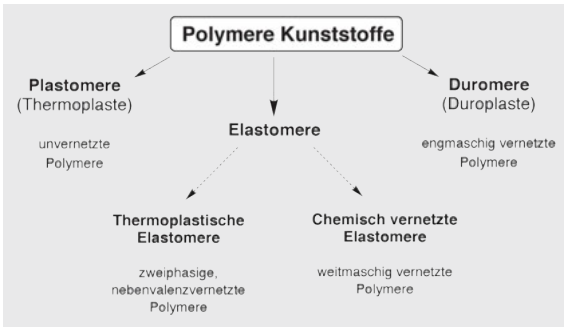


Abbildung I-1.7: Einteilung polymerer Kunststoffe

Eine Sonderstellung nehmen die dauerklebrigen Haftklebstoffe (z.B. für Etiketten oder Klebebänder) ein, die streng genommen gar nicht abbinden. Haftklebstoffe können als Lösung, als wässrige Dispersion oder als Schmelze (alle drei physikalisch abbindend) bzw. sogar als UV-vernetzende Systeme (reaktiv) appliziert werden; d.h. sie sprengen das vereinfachte Schema in Abbildung I-1.6.

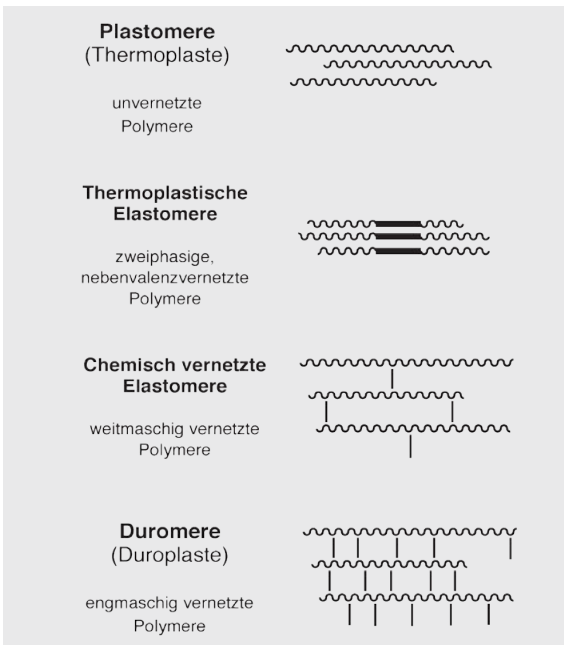


Abbildung I-1.8: Schematische Darstellung polymerer Kunststoffe

Physikalisches Abbinden

Beim physikalischen Abbinden liegen die Bindemittel-Polymere bereits vor^[3].

Sie können einmal durch Lösen oder Dispergieren in Lösemitteln (einschließlich Wasser) in einen fließfähigen Zustand gebracht werden. Das Abbinden der gelösten oder dispergierten Bindemittel erfolgt durch Verdunsten des Lösemittels; vgl. physikalische Trocknung von Lacken^[4]. Eine andere

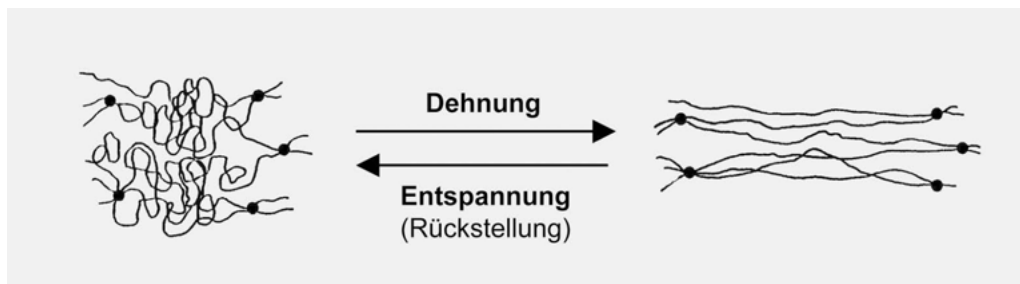


Abbildung I-1.9: Schematische Darstellung der Entropie- bzw. Gummielastizität

Möglichkeit besteht im reversiblen Schmelzen von thermoplastischen Polymeren. Kontaktklebstoffe binden meist durch Teilkristallisation der Polymere ab. Das besondere Abbinden von Plastisolen (Gelieren) wird in Kap. III-1.2.1 ausführlich beschrieben werden.

Alle physikalisch abgebundenen Kleb- und Dichtstoffe sind Plastomere (siehe unten) und haben deren Nachteile wie z.B. mangelnde Lösemittelbeständigkeit und Wärmestandfestigkeit.

Chemisches Abbinden

Bei chemisch abbindenden Kleb- und Dichtstoffen liegen die Bindemittel als fließfähige Monomere oder Präpolymere vor^[3] und es findet wie bei chemisch härtenden Lacken^[4] eine Molmassenvergrößerung und eine mehr oder weniger ausgeprägte Vernetzung statt. Je nach Vernetzungsgrad erhält man Duromere oder chemisch vernetzte Elastomere (siehe folgender Abschnitt).

Organische Bindemittel für Kleb- und Dichtstoffe als polymere Kunststoffe

An dieser Stelle sollen Kleb- und Dichtstoffe einmal aus der Sicht der Kunststofftechnik betrachtet werden. Denn im Wesentlichen sind organische Bindemittel in abgebundenen und damit festen Kleb- bzw. Dichtstoffen nichts anderes als polymere Kunststoffe und können wie diese eingeteilt werden (Abbildungen I-1.7 und I-1.8)^[4].

Durch physikalische Trocknung oder Abkühlung von Schmelzen erhält man Plastomere. Durch chemische Reaktion (Härtung) erhält man je nach Vernetzungsgrad Duromere oder chemisch vernetzte Elastomere. Eine Sonderstellung nehmen die thermoplastischen Elastomere ein, die zwar als Schmelze verarbeitbar sind, aber bei Raumtemperatur durch Nebervalenzvernetzung ein elastisches Verhalten aufweisen (siehe Kapitel II-1.3 und III-2.2.2.3). Alle in Abbildungen I-1.7 und I-1.8 gezeigten polymeren Kunststofftypen finden als Kleb- oder Dichtstoffe Anwendung und werden im Verlauf dieses Buches an konkreten Beispielen erläutert.

Dem Begriff der Elastizität kommt bei Kleb- und insbesondere bei Dichtstoffen große Bedeutung zu. Elastizität ist die Eigenschaft fester Stoffe, nach einer Deformation wieder in ihren ursprünglichen Zustand überzugehen (elastische Rückstellung). Abbildung I-1.9 stellt die bei Polymeren vorkommende Entropieelastizität (Gummielastizität) schematisch dar. Die Entropieelastizität resultiert aus dem Bestreben von Polymeren, eine möglichst ungeordnete Form (mit hoher Entropie) anzunehmen. Abbildung I-1.10 zeigt anschaulich das elastische Verhalten und insbesondere die elastische Rückstellung von Polysulfidbaudichtstoffen (Kapitel III-3.2.2). Bei Krafteinwirkung wird der Polysulfidichtstoff deformiert (Abbildung I-1.10 links) und kehrt nach Beendigung der Krafteinwirkung wieder in den ursprünglichen Zustand zurück (Abbildung I-1.10 rechts).

Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen

Bei der Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen können grundsätzlich zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden (Abbildung I-1.11).

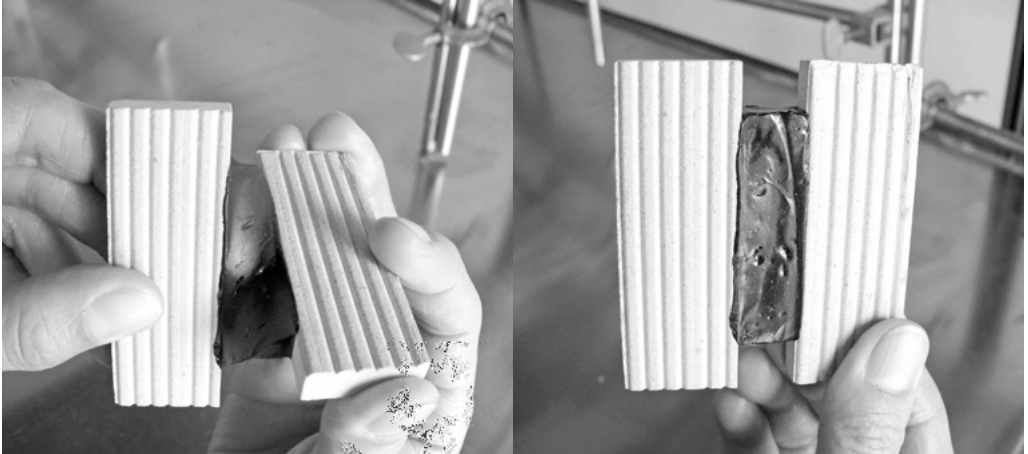


Abbildung I-1.10: Prüfkörper mit verfestigtem Polysulfidbaudichtstoff, rechts ohne und links bei Krafteinwirkung

Von Seiten der Lackformulierung [4] her kennt man das Mischen von kommerziellen Rohstoffen, während bei Kleb- und Dichtstoffen auch Formulierungen mit eingeschlossener Polymersynthese vorkommen (Abbildung I-1.11). Als Beispiel seien Klebdichtstoffe für die Verklebung von Kfz-Windschutzscheiben genannt (Kapitel III-1.3), bei denen es sog. Eintopfverfahren gibt. Während dieses „Eintopf-Prozesses“ werden gleichzeitig die Rezepturbestandteile gemischt, Füllstoffe dispergiert und ein isocyanatterminiertes Präpolymer hergestellt.

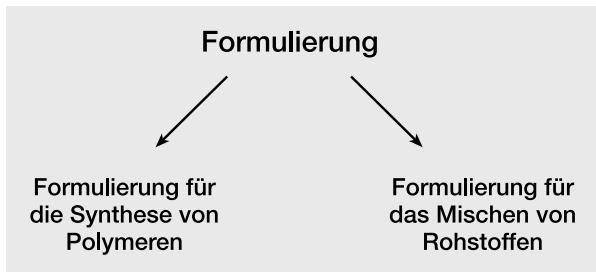


Abbildung I-1.11: Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen

Ähnlich wie bei Beschichtungen ist eine neue Entwicklungsrichtung bei Klebstoffen der Einsatz von nanopartikularen, oberflächenmodifizierten und damit verstärkenden Füllstoffen zur Verbesserung von mechanischen Eigenschaften ^[13] zu sehen.

1.3 Wirtschaftliche Bedeutung

Klebstoffe

Der weltweite Klebstoffbedarf wird in 2007 auf 11 Millionen Tonnen geschätzt. Die regionale Verteilung des Klebstoffverbrauchs zeigt Abbildung I-1.12.

Die vielfältigen Anwendungen von Klebstoffen zeigt Abbildung I-1.13^[8]. Der größte Anteil von Klebstoffen wird im Bereich der Papier- und Verpackungsindustrie verbraucht (Abbildung I-1.13); bei Verpackungen handelt es sich meist um kurzlebige Massenartikel^[8]. Wie bei Lacken und Beschichtungen^[4] machen auch bei Klebstoffen die Anwendungen im Bauwesen einen großen Teil aus.

Die verschiedenen Anwendungsformen von Klebstoffen zeigt Abbildung I-1.14^[9]. Ähnlich wie bei Lacken^[4] dominieren bei Klebstoffen die wässrigen Systeme; allerdings sind bei Klebstoffen auch die emissionsfreien und recyclebaren Schmelzklebstoffe (Hot Melts, Kapitel II-1.3) von großer wirtschaftlicher Bedeutung (Abbildung I-1.14). Lösemittelhaltige Systeme befinden sich aus den bekannten ökologischen Gründen auf dem Rückzug.

Abb. I-1.12

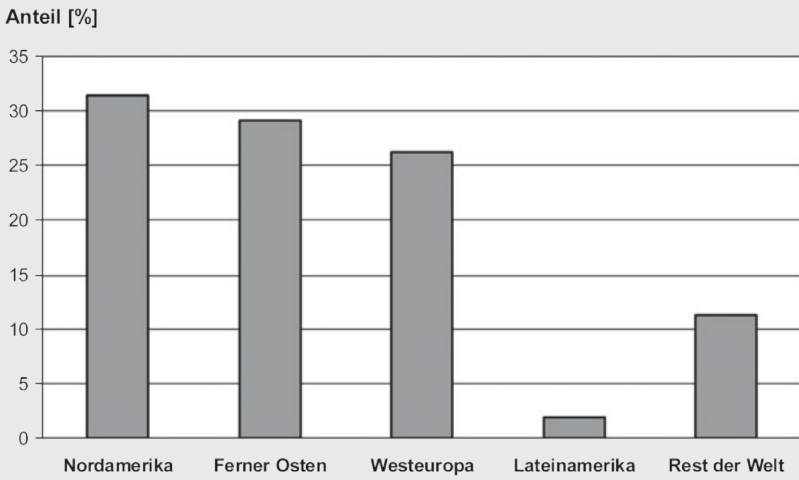


Abb. I-1.13

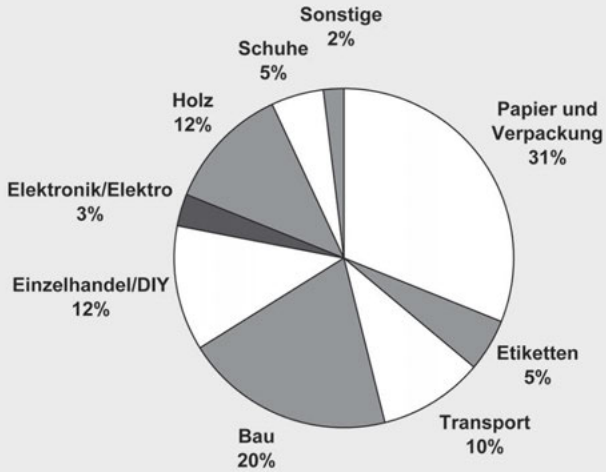


Abb. I-1.14

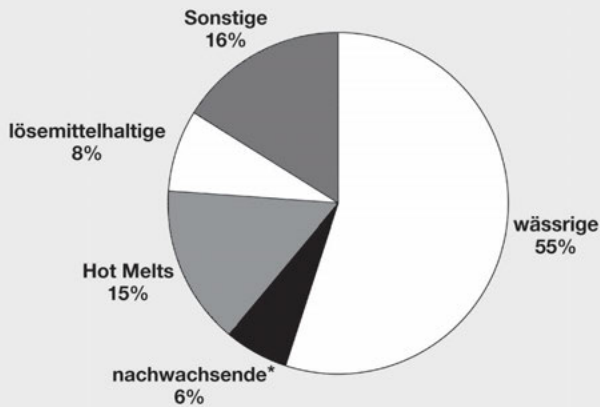


Abbildung I-1.12: Regionale Gliederung der Nachfrage nach Kleb- und Dichtstoffen in 2007 (100 % entspricht 11 Mio. Tonnen)^[7]

Abbildung I-1.13: Europäischer Klebstoffmarkt

Abbildung I-1.14: Anwendungsformen von Klebstoffen*

* nachwachsende = auf Basis nachwachsender Rohstoffe

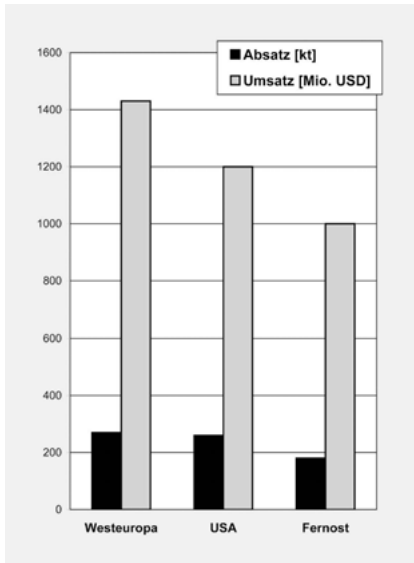


Abbildung I-1.15: Regionale Verteilung des Dichtstoffverbrauchs (2002)

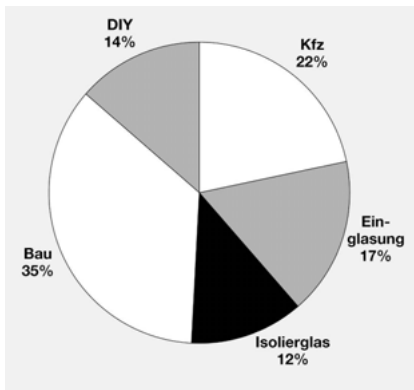


Abbildung I-1.16: Endabnehmermarkt für elastische Dichtstoffe in Europa

Dichtstoffe

Die regionale Verteilung des Dichtstoffverbrauchs zeigt Abbildung I-1.15^[10].

Die verschiedenen Anwendungsbereiche für Dichtstoffe zeigt Abbildung I-1.16^[11]. Die Anwendungen im Baubereich [incl. Einglasung, Isolierglas (IGS) und Do it yourself (DIY)] dominieren hier eindeutig.

Die verschiedenen Rohstoffgrundlagen für die wichtigsten Dichtstoffsysteme (gegliedert nach Regionen) zeigt Abbildung I-1.17^[10].

Hier dominieren die Silicon-Dichtstoffe, die zumeist im Baubereich eingesetzt werden (vgl. Abbildung I-1.16 oben). Alle in Abbildung I-1.17 aufgezeigten Dichtstofftypen werden im Verlauf des Buches noch erläutert.

Rohstoffbasen

Die verschiedenen Rohstoffbasen von Kleb- und Dichtstoffen zeigt Abbildung I-1.18^[12]; trotz der leicht veralterten Zahlen wird deutlich, wie vielfältig die Chemie der Kleb- und Dichtstoffe ist.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass nicht alle in Abbildung I-1.18 aufgeführten Kleb- und Dichtstofftypen in diesem Buch behandelt werden. Da das vorliegende Buch sich auf höherwertige Kleb- und Dichtstoffe beschränkt, werden beispielweise Bindemittel auf Basis von Aminoharzen und ein großer Teil der Phenolharztypen nicht beschrieben, da diese nur für die Herstellung von Spanplatten eingesetzt werden (Phenolharze siehe Kapitel II-2.4). Bei den Dichtstoffen werden z.B. die billigen Typen auf Bitumenbasis nicht besprochen.

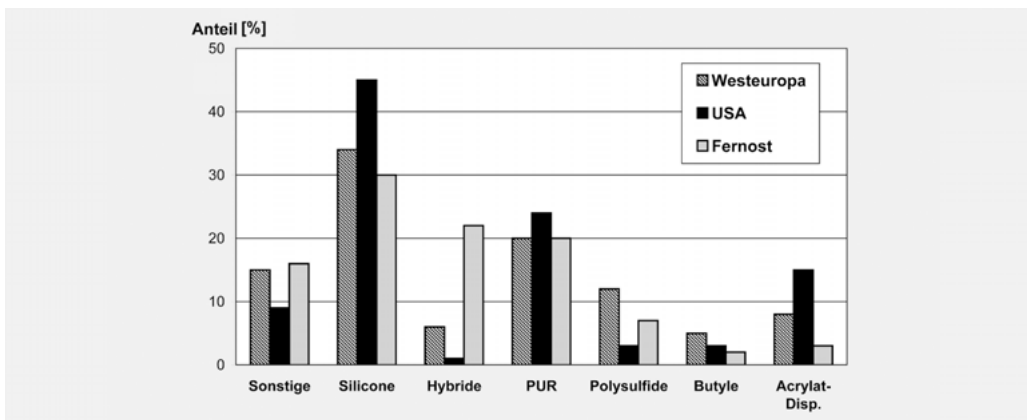


Abbildung I-1.17: Rohstoffgrundlagen für Dichtstoffe 2002 (gegliedert nach Regionen)^a
a) Hybride sind silanterminierte Präpolymere (Kap. III-3.2.4)

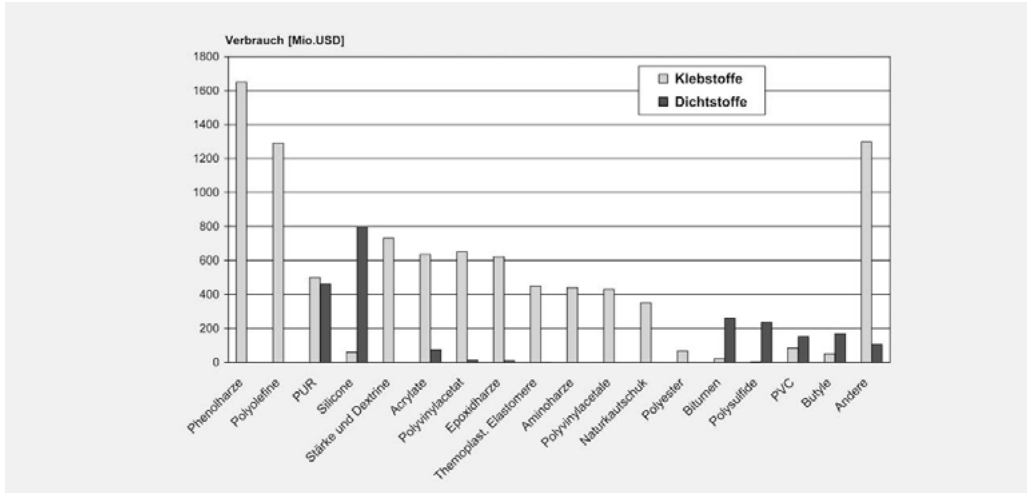


Abbildung I-1.18: Verbrauch von Klebstoffen nach ihrer Rohstoffbasis in den USA (1998)

1.4 Literaturverzeichnis

- [1] Informationsserie 27 „Kleben/Klebstoffe“, CD-ROM herausgegeben vom Fonds der Chemischen Industrie (2001)
- [2] E. M. Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants, McGraw-Hill, New York (2000)
- [3] G. Habenicht, Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendung, 4. Aufl., Springer Verlag (2002)
- [4] B. Müller, U. Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur, 3. Aufl., Vincentz Network (2009)
- [5] R. Domanski, Basiswissen Haftkleben (www.lohmann-gruppe.de, 2003)
- [6] J. Krobb, E. Wistuba, Adhäsion (1992) Nr. 5, S. 14-20
- [7] www.feica.com
- [8] H. Onusseit, Adhäsion, 47 (2003) Nr. 4, S. 20-24
- [9] H. Onusseit, Phänomen Farbe, Nr. 9/10 (2003) S. 14-19
- [10] H. Mack, Selecting the Right Aminosilane Adhesion Promoter for Hybrid Sealants, 2nd Organosilicon Days, München (2003)
- [11] Adhäsion, 40 (1996) Nr. 10, S. 13
- [12] U.S. Adhesives and Sealants Market to Reach \$ 13.5 Billion (2000) in www.adhesivesmag.com
- [13] S. Sprenger, A. J. Kinloch, J. H. Lee, C. Taylor, D. Eagan, Farbe & Lack, 112, Nr. 7, S. 37 - 40 (2006)

2 Adhäsion/Haftung

Die Haftfestigkeit ist ein Maß für den Widerstand einer Verklebung gegen ihre mechanische Trennung vom Füge­teil bzw. Untergrund (bei Zugbeanspruchung Kraft/Fläche: MPa bzw. N/mm², bei Schälbeanspruchung aber Kraft/Länge: N/mm). Im folgenden wird meist von Klebstoffen gesprochen; ähnliches gilt meist auch für Dichtstoffe und – wie schon früher beschrieben^[1] – für Lacke und Beschichtungen.

2.1 Benetzung von Substraten

Notwendige (aber nicht hinreichende) Voraussetzung für eine gute Haftung ist eine ausreichende Benetzung des (festen) Untergrunds/Substrats durch den flüssigen Klebstoff bei der Applikation. Die Grenzfläche Substrat/Luft (Oberfläche) wird dabei in eine Grenzfläche Substrat/Flüssigkeit umgewandelt. Beim anschließenden Abbinden des Klebstoffs durch Trocknung oder Härtung wird dieser fest und man erhält eine Grenzfläche Substrat/Feststoff.

An dieser Stelle muss angemerkt werden, das die Aggregatzustände von Klebstoffen in Einzelfällen recht schwierig zu definieren sind; man denke z.B. an dauerklebrige Haftklebstoffe auf Etiketten, die sich immer im Zustand einer hochviskosen Flüssigkeit befinden.

Oberflächen- und Grenzflächenspannung

In einer Flüssigkeit wie z.B. Wasser sind alle Moleküle im Innern der Flüssigphase gleichmäßig von Nachbarmolekülen umgeben. Damit sind diese Moleküle in allen Raumrichtungen den gleichen anziehenden Wechselwirkungen ausgesetzt, die sich gegenseitig aufheben (Abbildung I-2.1). An der Grenzfläche Wasser/Luft verändern sich diese Verhältnisse grundlegend, da hier ein Wassermolekül nur noch in der Grenzfläche und zum Flüssigkeitsinneren hin von anderen Wassermolekülen umgeben ist. Damit heben sich nicht mehr alle Anziehungskräfte auf; auf das Wassermolekül wirkt vielmehr eine Kraft, die in das Flüssigkeitsinnere weist (Abbildung I-2.1). Diese Kraft bewirkt, dass die Flüssigkeitsoberfläche möglichst klein wird. Ein Flüssigkeitstropfen

im schwerelosen Raum ist daher kugelförmig, da die Kugel bei maximalem Volumen eine minimale Oberfläche besitzt.

Diese Kraft muss quantifiziert werden. Unter der Grenzflächenspannung (γ) versteht man nun diejenige Kraft, die an 1 m einer gedachten, in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen befindlichen Linie wirkt [Kraft/Länge = N/m; Angabe meist in mN/m, früher dyn/cm]. Ist eine Phase Luft, spricht man auch von einer Oberflächenspannung.

Um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern, müssen Moleküle aus dem Innern an die Oberfläche gebracht werden; d.h. Anziehungskräfte müssen überwunden werden, was Arbeit bzw. Energieaufwand erfordert.

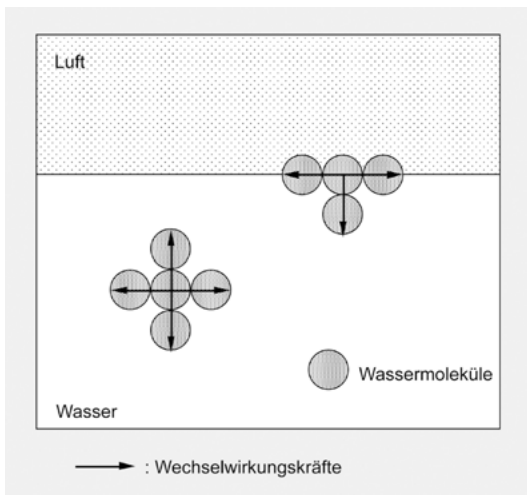


Abbildung I-2.1: Kräftediagramm zur Erklärung der Oberflächenspannung

Die folgende Dimensionsbetrachtung zeigt, dass eine Energie/Fläche gleich einer Kraft pro Länge ist; d.h. die Oberflächenspannung gibt auch die Oberflächenenergie wieder, so als:

$$\frac{\text{Energie}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Länge}} ; \text{ d.h. Grenz- bzw. Oberflächenspannung}$$

Beispiele für Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten (Grenzflächenspannungen gegen Luft) werden in Tabelle I-2.1 gegeben.

Je höher die Oberflächenspannung, desto höher ist die Kohäsion einer flüssigen Phase, d.h. desto stärker die Wechselwirkungen der Atome bzw. Moleküle miteinander. Wassermoleküle sind durch Wasserstoffbrücken stark assoziiert, was Oberflächenspannung bewirkt; die Wasseroberfläche verhält sich wie eine „Haut“. Je unpolarer die Flüssigkeiten sind, desto geringer wird dann auch ihre Oberflächenspannung.

Benetzung

Die Benetzung einer Festkörperoberfläche (Substrat) durch eine Flüssigkeit ist vereinfacht in Abbildung I-2.2 dargestellt.

Ein Maß für die Benetzung ist der Randwinkel Θ zwischen dem Festkörper und einem aufgetragenen Flüssigkeitstropfen (Abbildung I-2.2). Je kleiner der Randwinkel Θ , desto besser ist die Benetzung.

Der Benetzungsvorgang wird durch die Young'sche Gleichung beschrieben:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \Theta$$

Für die Spreitung, gleichbedeutend mit dem Auseinanderlaufen des Flüssigkeitstropfens auf dem Substrat, gilt $\Theta = 0^\circ$ und damit $\cos \Theta = 1$.

Eingesetzt in die Young'sche Gleichung ergibt sich $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L$ bzw. $\gamma_L = \gamma_S - \gamma_{SL}$.

Tabelle I-2.1: Oberflächenspannungen [mN/m] von Flüssigkeiten

Quecksilber *	500
Wasser	73
Epoxidharze	45–60
Acrylatharze	32–40
Butylglykol	30–32
Xylol	30–32
Butylacetat	28
Butanol	23
Hexan	18–20

* Flüssiges Metall (zum Vergleich).

Der Vergleich verschiedener Literaturstellen zeigt geringfügige Schwankungen der Werte.

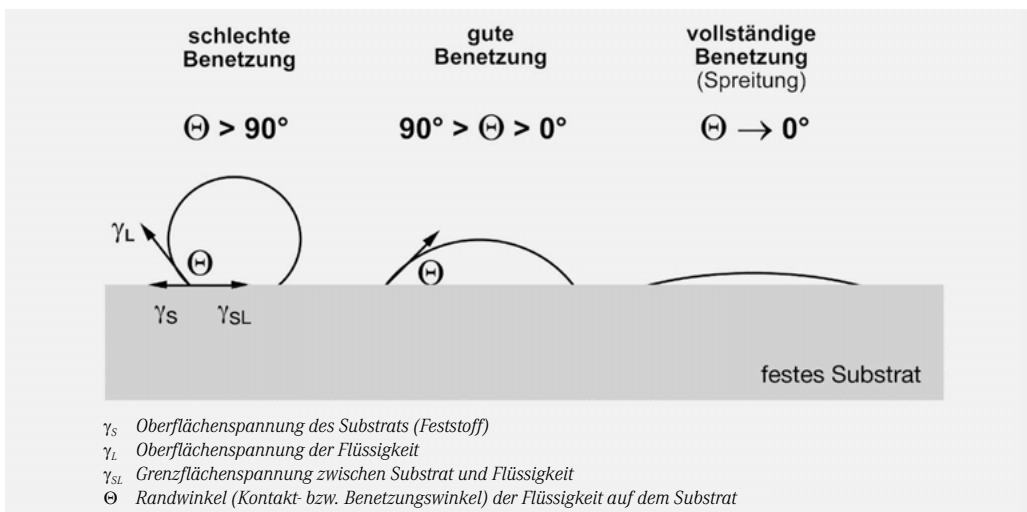


Abbildung I-2.2: Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit

Tabelle I-2.2: Kritische Oberflächenspannungen [mN/m] von festen Substraten

Glas	73
Phosphatierter Stahl	43–46
Polyvinylchlorid	39–42
Verzinnter Stahl*	ca. 35
Aluminium*	33–35
Polyethylen	31–39
Polypropylen	28–30
Stahl (unbehandelt)*	29
Polydimethylsiloxan	19
Polytetrafluorethylen	19

*Gilt für feste Metalloberflächen, geschmolzene (flüssige) Metalle haben wesentlich höhere Oberflächenspannungen (siehe Quecksilber in Tab. I-2.1)^[17].

Der Vergleich verschiedener Literaturstellen zeigt geringfügige Schwankungen der Werte.

Daraus folgt: Soll eine Flüssigkeit die Oberfläche eines festen Substrats benetzen, muss ihre Oberflächenspannung niedriger als die des Substrats sein ($\gamma_L < \gamma_S$). Mit anderen Worten, wenn eine Flüssigkeit eine höhere Oberflächenspannung als das Substrat hat, kann keine Benetzung erfolgen.

In der Literatur findet man bei Metallen häufig Angaben von Oberflächenspannungen zwischen einigen Hundert und einigen Tausend mN/m (siehe Quecksilber in Tabelle I-2.1); diese Werte beziehen sich aber auf die flüssigen Metalle bei den jeweiligen Schmelztemperaturen^[17]. Für die Benetzung ist jedoch die Oberflächenspannung (bei Raumtemperatur) der festen, mit Oxid- und Adsorbatschichten überzogenen Metalloberflächen wichtig (Tabelle I-2.2). Die kritische Oberflächenspannung von Feststoffen (Glas, Metall, Kunststoff) lässt sich indirekt über Benetzungsversuche (Messung von Randwinkeln, Zismann-Methode) bestimmen^[14,16,17] und ist in Tabelle I-2.2 angegeben.

Bei Substraten sind mögliche Veränderungen der Oberfläche (z.B. Oxidschichten, Formtrennmittel usw.) zu berücksichtigen, die einen großen Einfluss auf die Oberflächenspannung haben können (siehe Tabelle I-2.3).

Metalloberflächen

Tabelle I-2.3: Randwinkel von Wasser auf unterschiedlichen Aluminiumoberflächen bei RT

Aluminiumoberfläche	Randwinkel Θ ($\pm 5^\circ$)
Walzblank	63
Gebeizt mit handelsüblichem Beizmittel	22
Gebeizt mit NaOH	31

Wenn die Voraussetzung für eine Benetzung $\gamma_L < \gamma_S$ streng gilt, dann dürfte Wasser auf Metalloberflächen nicht spreiten (vgl. relativ niedrige Oberflächenspannungen von einigen Metalloberflächen in Tabelle I-2.2). Das zeigen Randwinkelmessungen

von Wassertropfen auf unterschiedlich vorbehandelten Aluminiumblechen (Tabelle I-2.3); Wasser benetzt zwar in allen Fällen, aber in keinem Fall erfolgt Spreitung.

Abbildung I-2.3 zeigt modellhaft eine Aluminiumoberfläche^[2], die – wie alle Oberflächen von Gebrauchsmetallen – besser als Aluminiumoxidoberfläche bezeichnet werden sollte. Wenn die Kriterien für Abbildung I-2.3 streng gelten würden, müsste die hydratisierte Aluminiumoxidoberfläche von Wasser vollständig benetzt werden, was aber nicht der Fall ist (Tabelle I-2.3). Abbildung I-2.3 stellt eine Vereinfachung der wahren Situation dar; ESCA/XPS-Messungen zeigen, dass unterschiedlich vorbehandelte Aluminiumoberflächen neben Aluminium und Sauerstoff einen erheblichen Anteil an Kohlenstoff aufweisen, der wahrscheinlich aus der Umgebung adsorbiert wurde (z.B. Kohlendioxid oder Kohlenwasserstoffe)^[3]; siehe auch Kapitel I-2.3.2.2 (Abbildung I-2.21). D.h. es gibt meist noch kein klares Bild über die Struktur von Metalloberflächen; sicher ist aber, dass im wesentlichen Metalloxide vorliegen.

Kunststoffoberflächen

Noch komplizierter sind technische Kunststoffoberflächen aufgebaut^[2]. Bei Kunststoffen besteht oft das Problem, dass die Volumeneigenschaften (Eigenschaften des Grundwerkstoffs, „bulk“) nicht den Oberflächeneigenschaften entsprechen. Die Ursachen dafür kön-

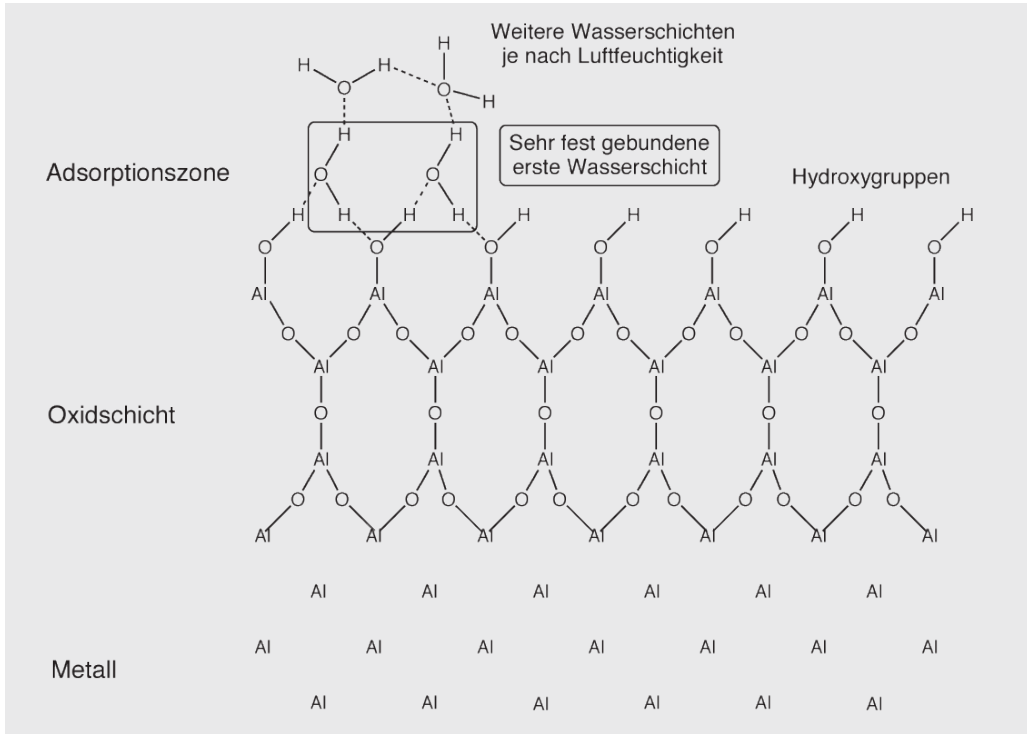


Abbildung I-2.3: Hydratisierte Aluminium(oxid)oberfläche (vereinfachte Modellvorstellung)

Ähnliche Verhältnisse für $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$

nen sowohl in der Zusammensetzung des Kunststoffes als auch im Herstellungs- bzw. Verarbeitungsverfahren liegen. Meist hat man hier eine energiearme Oberfläche (niedrige Oberflächenspannung) vorliegen, was eine unzureichende Benetzbarkeit zur Folge hat.

Zusammensetzung von Kunststoffen

Viele Kunststoffe enthalten niedrigmolekulare Bestandteile, wie Additive (z.B. Stabilisatoren), Reste von Lösemitteln und teilweise Weichmacher. Alle diese Komponenten können, wenn sie an der Oberfläche vorhanden sind, die Haftung beeinträchtigen. Viele niedrigmolekulare Bestandteile neigen auch dazu, zur Oberfläche zu wandern (migrieren) und sich dort anzureichern. Dadurch bildet sich an der Kunststoffoberfläche eine Trennschicht (Abbildung I-2.4).

Herstellungs- bzw. Verarbeitungsverfahren von Kunststoffen

a) Formtrennmittel

Damit sich gespritzte oder gepresste Kunststoffteile problemlos von der Form trennen lassen, werden interne und externe Trennmittel eingesetzt. Interne Formtrennmittel werden bereits dem Kunststoffgranulat zugemischt und sind damit im ganzen Kunststoffteil verteilt; ein Anschleifen der Oberfläche ist dann meist nutzlos. Interne Formtrennmittel erzeugen Oberflächen, die schwer oder nicht benetzbar

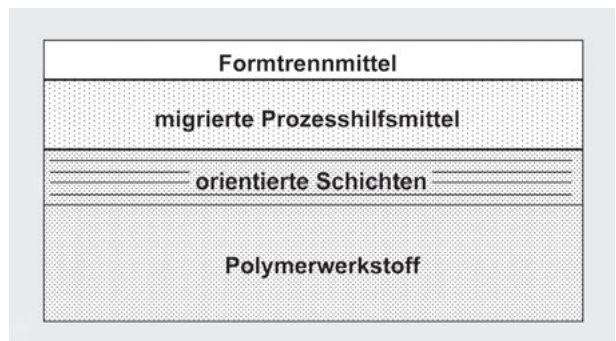


Abbildung I-2.4: Technische Kunststoffoberfläche

sind. Externe Formtrennmittel werden dagegen in das geöffnete Werkzeug gesprüht; sie basieren auf Paraffinen, Seifen und Ölen (auch Siliconöl). Bedingt durch die Verarbeitung befinden sich externe Formtrennmittel später dann nicht nur in der Oberflächenschicht sondern auch in darunter liegenden Schichten.

b) Verarbeitungsbedingte Oberflächeneigenschaften

Beim Spritzgießen oder Pressen von Kunststoffteilen können sich Oberflächeneigenschaften ausbilden, die nicht mit den Volumeneigenschaften identisch sind. Diese Materialzonen werden in der Praxis als Spritz- oder Presshaut bezeichnet. Es handelt sich dabei um sehr glatte und verdichtete Oberflächen (orientierte Schichten, Abbildung I-2.4).

Verbesserung der Benetzung

Insbesondere bei wässrigen Klebstoffen ist häufig $\gamma_L > \gamma_S$, was zu einer unzureichenden Benetzung führt. Es bieten sich grundsätzlich zwei Wege an, die Benetzung zu verbessern:

- Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers (γ_L) durch Zusatz von Netzmitteln (siehe ^[1]).
- Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats (γ_S).

Bei Metallen bietet sich hierfür z.B. das Phosphatieren an (siehe Tabelle I-2.2).

Die Oxidation von Kunststoffoberflächen (z.B. durch Beflammen) erzeugt polare Gruppen (z.B. -OH, -COOH) auf der Oberfläche und erhöht somit ebenfalls die Werte für γ_S . Eine ausführliche Beschreibung der Oberflächenvorbereitung bzw. -behandlung für verschiedenste Kunststoffe findet sich in der Literatur ^[2,10,15]. Manchmal genügt schon Anschleifen oder Schmirgeln bzw. Reinigen mit Lösemitteln oder geeigneten wässrigen Reinigern, um die Benetzbarkeit von Kunststoffoberflächen zu verbessern.

Darüber hinaus können noch haftungsfördernde Primer appliziert werden. Beispielsweise lassen sich Polyolefine (niedrige Oberflächenspannung, Tabelle I-2.2) mit chlorierten Polymeren beschichten, diese erhöhen die Oberflächenspannung ^[2].

2.2 Haftkräfte und -mechanismen

Bis heute gibt es noch keine umfassende Adhäsionstheorie; nur Teilbereiche können theoretisch erklärt werden. Die messbare Haftfestigkeit setzt sich wahrscheinlich je nach Substrat/Klebstoff-Kombination aus verschiedenen Faktoren additiv zusammen.

Adhäsion/Kohäsion

Kleb- und Dichtstoffe müssen eine ausreichende Adhäsion/Haftfestigkeit zu den verbundenen Substraten aufweisen (und eine genügende Kohäsion).

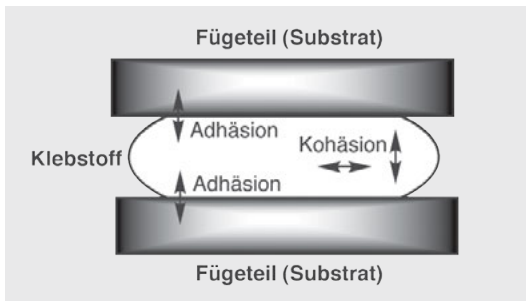


Abbildung I-2.5: Geklebtes System

Die Adhäsion wird definiert als die Wirkung von Anziehungskräften an der Grenzfläche zwischen unterschiedlichen festen Phasen.

Unter Kohäsion versteht man die Wirkung von Anziehungskräften innerhalb einer Phase (hier Kleb- oder Dichtstoffphase). Kohäsion ist ganz allgemein die Bezeichnung für den Zusammenhalt von Stoffen und ist damit als ein Sonderfall der Adhäsion



Abb. I-2.6

— grenzflächennahe Klebstoffsichten (nm-Bereich)

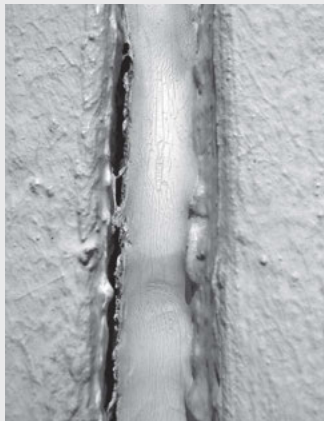


Abb. I-2.7

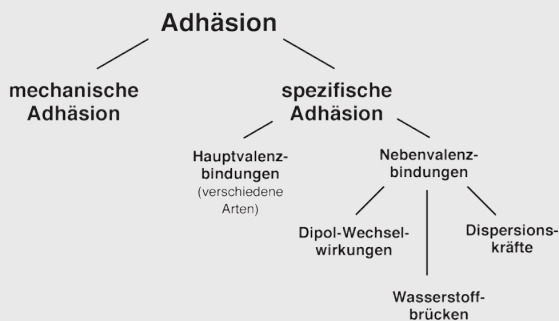


Abb. I-2.8

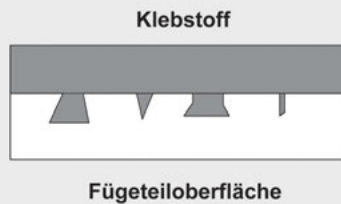


Abb. I-2.9

Abbildung I-2.6: Kunststoff-Metall-Verklebung (vereinfachte Darstellung)

Abbildung I-2.7: Flankenabrissschnitt bei einer Dehnungsfuge (links)

Abbildung I-2.8: Adhäsionsarten

Abbildung I-2.9: Mechanische Adhäsion

sion, anzusehen, bei der nur gleichartige Teilchen aneinander haften. Abbildung I-2.5 visualisiert Adhäsion und Kohäsion bei einer Verklebung.

Schadensbilder

Beim Versagen von Kleb- oder Dichtstoffen können – je nach relativer Stärke von Adhäsion und Kohäsion – folgende Schadensbilder auftreten.

- Adhäsionsbruch: Adhäsion < Kohäsion
- Kohäsionsbruch: Adhäsion > Kohäsion (meistens erwünscht)
- beide Bruchbilder: Adhäsion \approx Kohäsion
- Bruch im Substrat: Adhäsion und Kohäsion > Substratfestigkeit

Es muss allerdings daraufhingewiesen werden, dass viele Bruchbilder als Adhäsionsbrüche bewertet werden, obwohl sie in Wirklichkeit Kohäsionsbrüche sind und zwar in einer grenzflächennahen Klebstoffschicht mit geringerer Festigkeit („weak boundary layer“, Abbildung I-2.6), was man optisch häufig nicht erkennen kann. Die Zusammensetzung des Klebstoffs bzw. die Anordnung der Polymermoleküle in der grenzflächennahen Schicht unterscheidet sich häufig von der in der „reinen“ Kleb- oder Dichtstoffphase (Volumeneigenschaften, „bulk“). Beispielsweise bildet sich so zwischen einem auf dem Substrat chemisorbierten Polymer (Monolage) und der Polymerphase eine Zone geringerer Festigkeit. Der Einfachheit halber wird dieses unerwünschte Schadensbild meist auch als Adhäsionsbruch bezeichnet.

Grenzflächennahe Schichten geringerer Festigkeit können aber auch bei Kunststoffsubstraten (siehe Abbildung I-2.4 oben) oder Metallen (bestimmte Oxidschichten) auftreten^[2]. Abbildung I-2.7 zeigt als anschauliches Beispiel für ein Adhäsionsversagen den sogenannten Flankenabriss des verfestigten Dichtstoffs in einer Dehnungsfuge (siehe auch Kapitel III-3). Der Dichtstoff verliert dadurch seine abdichtende Funktion.

Adhäsionstheorien

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen *spezifischer Adhäsion* (Grenzflächenwechselwirkung unabhängig von der geometrischen Gestalt der Oberfläche) und *mechanischer Adhäsion* (Abbildung I-2.8) Die *mechanische Adhäsion* (Verklammerung, Abbildung I-2.9) kommt zustande durch das Eindringen des flüssigen oder zumindest fließfähigen Klebstoffs in Vertiefungen (Poren, Rauigkeit) des Substrats und nachfolgend die mechanische Verankerung des darin ausgehärteten Klebstoffs.

Voraussetzungen für eine gute mechanische Adhäsion sind gute Benetzung des Substrats durch den flüssigen Klebstoff und niedrige Viskosität; letzteres ist bei Schmelzklebstoffen oder heiß-applizierten Dichtstoffen manchmal schwierig zu erreichen.

Aus Tabelle I-2.4 folgt, dass eine optimale Haftung durch Hauptvalenzbindungen zwischen Klebstoff und Substrat erreicht wird. Im Folgenden sollen daher zuerst die Hauptvalenzbindungen besprochen werden.

Ionische Bindungen

Tabelle I-2.4: Bindungstypen und -energien^[4]

Bindungstyp	Bindungsenergie [kJ/mol]
Hauptvalenzbindungen	
• Ionische Bindungen (Salze)	600–1000
• Kovalente Bindungen	60–700
Nebervalenzbindungen	<50

Je nach Literaturstelle können diese Energieangaben leicht variieren. Nebervalenzbindungen je nach Typ teilweise $\ll 50$ kJ/mol.

Ionische Bindung (z.B. Salzbildung) entsteht beispielsweise mit carboxygruppenhaltigen Klebstoffpolymeren auf mineralischen Substraten, wie Metalloxidschichten, Phosphatschichten usw. (Abbildung I-2.10 und I-2.11).

Abbildung I-2.10 zeigt dazu eine Säure-Base-Reaktion zwischen