

FORSCHUNGSBERICHT

Entwicklung eines Verfahrens zur einfachen und schnellen Abschätzung der Adhäsion in Klebsystemen mittels Wetting Envelope

Wetting Envelope

David Herbig, Thorsten Fladung, Michael Hoffmann, Jana Kolbe, Michael Heilig,
Eduard Kraus

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 21696 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Kurzfassung

Zwar ist bekannt, dass kontrollierbare Oberflächeneigenschaften, wie u. a. Oberflächenenergie bzw. Benetzbarkeit und Oberflächenrauheit entscheidend für den Adhäsionsaufbau sind, jedoch gibt es in der Klebtechnik aktuell noch kein etabliertes Verfahren zur einfachen und schnellen Vorhersage der Adhäsion von Klebstoff und Fügepartner. Ziel dieses Forschungsvorhabens war es deshalb, das in der Lackbranche bereits etablierte Modell der Wetting Envelope, welches sich ausschließlich auf Benetzbarkeit stützt, auf Klebstoffe zu übertragen. Die Bestimmung der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten und Klebstoffen erfolgt üblicherweise durch Kontaktwinkelmessungen am hängenden Tropfen. Diese Methode stößt jedoch ab einer gewissen Klebstoffviskosität an ihre Grenzen, weswegen im Projekt alternative Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie (z.B. inverse Gaschromatographie) eingesetzt und evaluiert wurden.

Im Verlauf des Projekts konnte gezeigt werden, wie die Benetzungseigenschaften neben der Oberflächenenergie auch von der Rheologie und der Aushärtung des Klebstoffs beeinflusst werden. Auf Basis dieser beiden Einflussgrößen lässt sich eine ganzheitliche Betrachtung des Benetzungsverhaltens ableiten, die wesentlich über das ursprüngliche Modell der Wetting Envelope hinausgeht. Insgesamt betrachtet existiert demnach kein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen den Oberflächenenergien von Klebstoff und Fügepartioberfläche einerseits und dem Benetzungsverhalten andererseits, so dass sich die Wetting Envelope-Theorie nicht direkt auf die Klebtechnik übertragen lässt. In ähnlicher Weise lassen sich auch zwischen den gemessenen Festigkeiten bzw. Adhäsionsarbeiten und den jeweiligen berechneten Werten für die Adhäsionsarbeit aus Oberflächenenergie-Messungen nicht für alle Klebstoffe eine eindeutige Korrelation feststellen. Für ein im Forschungsprojekt verwendetes 1K PU-System konnte keine Adhäsionsvorhersage getroffen werden, während bei einem 2K Epoxid-Klebstoff die berechnete Adhäsionsarbeit direkt mit der Haftfestigkeit korrelierte.

Abstract

Although it is known that controllable surface properties, such as surface energy or wettability and surface roughness, are decisive for the adhesion build-up, there is still no established method for an easy and quick prediction of the adhesion of an adhesive and joining partner in bonding technology. The aim of this research project was therefore to transfer the wetting envelope model, which is already established in the coatings industry and is based exclusively on wettability, to adhesives. The surface energy of liquids and adhesives is usually determined by measuring the contact angle on a pendant drop. However, this method reaches its limits above a certain adhesive viscosity, which is why alternative measurement methods for determining the surface energy (i.e. inverse gas chromatography) were used and evaluated in the project.

In the course of the project, it was possible to show how the wetting properties are influenced not only by the surface energy but also by the rheology and curing of the adhesive. Based on these two influencing variables, a holistic view of the wetting behavior can be derived, which goes significantly beyond the original model of the wetting envelope. Overall, there is no simple functional relationship between the surface energies of the adhesive and the surface of the bonded part on the one hand and the wetting behavior on the other, so that the wetting envelope theory cannot be transferred directly to adhesive bonding technology. Similarly, a clear correlation between the measured strengths or adhesion work and the respective calculated values for the adhesion work from surface energy measurements cannot be established for all adhesives. No adhesion prediction could be made for a 1C PU system used in the research project, whereas the calculated work of adhesion correlated directly with the bond strength for a 2C epoxy adhesive.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben & Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung.....	2
2 Stand der Technik.....	3
2.1 Benetzung und Oberflächenenergie.....	3
2.1.1 Benetzungstheoretische Ansätze	4
2.1.2 Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble und Aufbau der Wetting Envelope	5
2.1.3 Methode nach van Oss, Chaudhury und Good.....	8
2.1.4 Säure-Base-Eigenschaften nach Berger	8
2.1.5 Methoden zur Ermittlung der Oberflächenenergie.....	9
2.2 Kleben und Adhäsionsaufbau	14
2.2.1 Kleben.....	14
2.2.2 Adhäsion und Kohäsion	14
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	16
4 Durchgeführte Arbeiten	17
4.1 Verwendete Materialien.....	17
4.1.1 Anmischen der Klebstoffe	18
4.1.2 Aushärtung der Klebstoffe	18
4.1.3 Herstellung der Silikone	19
4.2 Oberflächenvorbehandlung mittels Atmosphärendruckplasma.....	19
4.3 Analysemethoden.....	20
4.3.1 Kontaktwinkelmessung	20
4.3.2 Wilhelmy Plattenmethode	23
4.3.3 Inverse Gaschromatographie	24
4.3.4 Rauheitsmessungen	26
4.3.5 Rheologische Untersuchungen	26
4.4 Untersuchung der mechanischen Festigkeit	26
4.4.1 Zugscherversuche	26
4.4.2 Bruchbildbewertung	27
5 Diskussion der Ergebnisse	29
5.1 Bestimmung der Oberflächenenergie der Substrate	29
5.1.1 Polypropylen.....	29

5.1.2	Sylgard	32
5.1.3	Xiameter	34
5.2	Rauheitsmessungen der Polypropylen-Oberfläche	35
5.3	Rheologische Messungen der Klebstoffe	36
5.4	Bestimmung der Oberflächenenergie der Klebstoffe	47
5.4.1	Ergebnisse aus der Kontaktwinkelmessung	47
5.4.2	Ergebnisse aus der inversen Gaschromatographie	57
5.4.3	Korrelation der beiden Messmethoden	64
5.5	Korrelationsfindung mittels mechanischer Prüfung	67
5.6	Anwendbarkeit & Übertragbarkeit des Wetting Envelope Modells auf Klebstoffe	71
6	Zusammenfassung	78
7	Abbildungsverzeichnis	80
8	Literatur	85
9	Anhang	89

Projektsteckbrief

Zwar ist bekannt, dass kontrollierbare Oberflächeneigenschaften, wie u. a. Oberflächenenergie bzw. Benetzbarkeit und Oberflächenrauheit entscheidend für den Adhäsionsaufbau sind, jedoch gibt es in der Klebtechnik aktuell noch kein etabliertes Verfahren zur einfachen und schnellen Vorhersage der Adhäsion von Klebstoff und Fügepartner. Ziel dieses Forschungsprojekts war es deshalb, das in der Lackbranche bereits etablierte Modell der Wetting Envelope, welches sich ausschließlich auf Benetzbarkeit stützt, auf Klebstoffe zu übertragen. Die Bestimmung der Oberflächenenergie von Klebstoffen erfolgt üblicherweise durch Kontaktwinkelmessungen am hängenden Tropfen. Diese Methode stößt jedoch ab einer gewissen Klebstoffviskosität an ihre Grenzen, weswegen im Projekt alternative Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie (z.B. inverse Gaschromatographie) evaluiert und eingesetzt wurden. Im Verlauf des Projekts konnte gezeigt werden, wie die Benetzungseigenschaften neben der Oberflächenenergie auch von der Rheologie des Klebstoffs und der Chemie der Klebstoffklasse beeinflusst werden. Auf Basis dieser Einflussgrößen lässt sich eine ganzheitliche Betrachtung des Benetzungsverhaltens ableiten, die wesentlich über das ursprüngliche Modell der Wetting Envelope hinausgeht.

AiF/IGF-Projekt 21696 N

„Entwicklung eines Verfahrens zur einfachen und schnellen Abschätzung der Adhäsion in Klebsystemen mittels Wetting Envelope“

Dauer: 01.05.2021 – 30.10.2023

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

3M Deutschland GmbH	John P. Kummer GmbH
ADC Automotive Distance Control Systems GmbH	Klebtechnik Dr. Hartwig Lohse e.K.
AUDI HUNGARIA Zrt.	Krüss GmbH
BASF Polyurethanes GmbH	L&L Products
Behr-Hella Thermocontrol GmbH	Leica Camera AG
BMW AG	LUM GmbH
Bosch Rexroth AG	Mercedes-Benz AG
Bostik GmbH	Miele & Cie. KG
Brose Fahrzeugteile SE & Co. KG	Panacol-Elosol GmbH
BYK-Chemie GmbH	Plasmatreat GmbH
Carl Zeiss SMT GmbH	PSS Belgium NV
celotec GmbH & Co. KG	REHAU Automotive SE & Co. KG
CG Rail GmbH	relyon plasma GmbH

Continental Automotive Technologies GmbH	Robert Bosch GmbH
DataModul	Siemens Gamesa Renewable Energy
DEKA Kleben & Dichten.	Sika Deutschland GmbH
DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA	Sika Schweiz AG
Diener electronic GmbH + Co. KG	Sika Technology AG
Dow Silicones Deutschland GmbH	Stockmeier Urethanes GMBH & CO. KG
Drei Bond GmbH	Synthomer Deutschland GmbH
Epoxy Technology Europe GmbH	UNITECH Deutschland
Evonik Ressource Efficiency	WEICON GmbH & Co. KG
H.B. Fuller Adhesives Deutschland GmbH	Weiss Chemie + Technik GmbH & Co. KG.
HELLA GmbH & Co. KGaA	WEVO-CHEMIE GmbH
HWL consulting	Wittenstein SE
iKTZ - Innovative Klebtechnik Zimmermann GmbH	ZF Friedrichshafen AG
Ingenieurbüro IAB	

1 Einleitung

1.1 Anlass für Forschungsvorhaben & Problemstellung

Eine wesentliche Voraussetzung für zufriedenstellende Ergebnisse beim Kleben, Bedrucken, Lackieren, Laminieren, Beschichten und Färben von verschiedenen Materialien wie Metallen, Kunststoffen oder Gläsern sind angepasste und kontrollierte Oberflächeneigenschaften. Insbesondere in der Klebtechnik zählt hierzu die Oberflächenenergie (OFE) bzw. die Benetzbarkeit der Oberfläche mit einem Klebstoff als notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für eine gute Haftung [1]. Für die Bewertung der Benetzungseigenschaften sind daher Verfahren zur Bestimmung definierter Oberflächeneigenschaften von besonderer Bedeutung.

In der Industrie ist bisher weitestgehend die Verwendung von Testtinten als genormtes Verfahren (DIN ISO 8296) zur Abschätzung der OFE die Standardmethode zur Bestimmung der Benetzbarkeit, da die Handhabung einfach und schnell abläuft. Im Forschungsumfeld werden allerdings überwiegend Kontaktwinkelmessungen verwendet, die eine bedienerunabhängige und detailliertere Aussage über die Benetzbarkeit und der bloßen Auswertung der OFE nach verschiedenen Benetzungstheorien bspw. nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble (OWRK) ermöglichen [2–4]. Bei beiden Methoden (Testtinten und Kontaktwinkelmessungen) ist jedoch eine direkte Korrelation der berechneten OFE mit der Adhäsion des Klebstoffs nur bedingt möglich [5]. Die Verwendung komplexerer Theorien (wie z. B. van Oss, Chaudhury und Good (vOCG) [6–9], Berger [10], etc.), die auch Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche und des benetzenden Mediums berücksichtigen, zeigen allerdings eine bessere Korrelation [11]. Gerade die Bereitstellung der notwendigen Messdaten bzw. die Auswertung dieser Daten ist sehr zeitintensiv, weshalb solche Methoden bisher keinen Einzug in die Industrie finden. Die bisherige Vorgehensweise ist also entweder relativ einfach und schnell, aber wenig präzise bzw. schlecht geeignet zur Abschätzung der Adhäsion oder gut geeignet, aber relativ aufwändig und komplex.

Die in der Lackbranche bereits etablierte Methode der Wetting Envelope verspricht bei der Übertragung auf die Klebtechnik eine einfache und schnelle Vorhersage der Benetzbarkeit von Klebstoffen auf Oberflächen [12]. Dazu muss das bisher kaum für Klebstoffe genutzte auf OWRK aufbauende Modell zur Abschätzung der Adhäsion um weitere Einflussfaktoren wie z.B. der rheologischen Eigenschaften oder möglicher Fügepartikel-Klebstoff-Interdiffusion erweitert werden. Ein derart modifiziertes Modellsystem soll dazu beitragen, dass umfangreiche Versuchsreihen zur optimalen Klebstoffauswahl reduziert und zielführender aufeinander abgestimmt werden können. Kleine und mittlere Unternehmen (KMU) profitieren davon insbesondere durch Zeit-, Kosten- und Performance-Vorteile im Wettbewerb sowie durch einfache und schnelle Abschätzung der Adhäsion in Klebsystemen mittels Wetting Envelope.

Eine wesentliche Herausforderung bei der Anwendung der Wetting Envelopes in der Klebtechnik stellt die Bestimmung der Oberflächenenergie insbesondere von höherviskosen Klebstoffen dar, da hierbei weder Messungen am hängenden Tropfen noch Randwinkelmessungen am liegenden Tropfen ohne weiteres möglich sind [13]. Zudem ist der

Einfluss von Füllstoffen auf die Oberflächenenergie bzw. das Benetzungsverhalten des Klebstoffs unbekannt.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel des Forschungsprojekts besteht darin, das in der Lacktechnik etablierte Konzept der Wetting Envelope auf die Klebtechnik zu übertragen. Um dieses Ziel erreichen zu können, muss zunächst eine Methode entwickelt werden, welche eine Bestimmung der Oberflächenenergie auch von hochviskosen Klebstoffen ermöglicht, da die Bestimmung der Oberflächenenergie mit der herkömmlichen Tropfenkonturmesssystemen für derartige Klebstoffsysteme an ihre Grenzen stößt. Als eine solche alternative Methode soll hier die inverse Gaschromatographie weiterentwickelt werden.

Darüber hinaus sollen neben der Oberflächenenergie auch andere klebstoffspezifische Kenngrößen wie die Viskosität, der Füllstoffanteil, die Interdiffusion zwischen Klebstoff und Fügepart sowie dessen Rauheit in das Modell einfließen. Die Einbeziehung dieser Größen in die Wetting Envelope soll maßgeblich dazu beitragen, die in der aktuellen Forschung bestehende Diskussion, ob eine innere Beziehung zwischen Haftung bzw. Adhäsion und Benetzung besteht, aufzuklären. Mit den Ergebnissen dieses Forschungsprojekts sollen über den Aufbau und der Bereitstellung einer Datenbank zur einfachen Prognose der Benetzbarkeit Informationslücken geschlossen und die optimale Klebstoffauswahl auf konkreten Fügeparten erleichtert werden, was die Untersuchungen vor allem für KMU besonders interessant macht.

Aus dieser Zielsetzung ergeben sich für das Forschungsprojekt folgende Arbeitshypothesen:

- Die mit den beiden unterschiedlichen Methoden Kontaktwinkelmessung und inverser Gaschromatographie bestimmten Oberflächenspannungen lassen sich für niedrigviskose Klebstoffe korrelieren.
- Es besteht eine Abhängigkeit zwischen dem Füllstoffgrad und der Oberflächenenergie der Klebstoffe.
- Durch die Erweiterung der Wetting Envelope um die Viskositätsabhängigkeit sowie Interdiffusionsprognose lässt sich die Benetzung von besonders hochviskosen Klebstoffen auf Oberflächen besser vorhersagen.
- Die Wetting Envelope kann durch die Modellerweiterung zur Abschätzung der Adhäsion in Klebverbindungen eingesetzt werden.
- Die Ergebnisse lassen sich auf weitere Klebstoffsysteme übertragen.
- Die entwickelte Methode ist wirtschaftlich und die generierte Datenbank von KMU leicht anwendbar.

2 Stand der Technik

2.1 Benetzung und Oberflächenenergie

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einem Klebstoff gilt als notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für eine gute Haftung [1]. Das Benetzungsverhalten wird sowohl von der Flüssigkeit als auch von dem zu benetzenden Festkörper beeinflusst. In Abbildung 1 sind Flüssigkeitstropfen gezeigt, die beim Benetzen einer Oberfläche ein unterschiedliches Verhalten aufzeigen. Bei einer vollständigen Benetzung breitet sich der Tropfen über die größtmögliche Fläche aus, er spreitet. Bei schlechter Benetzung wird die Grenzfläche von Tropfen und Oberfläche minimiert, der Tropfen ist kugelförmig. Häufig werden Zustände zwischen den beiden beschriebenen Extremfällen beobachtet. [14]

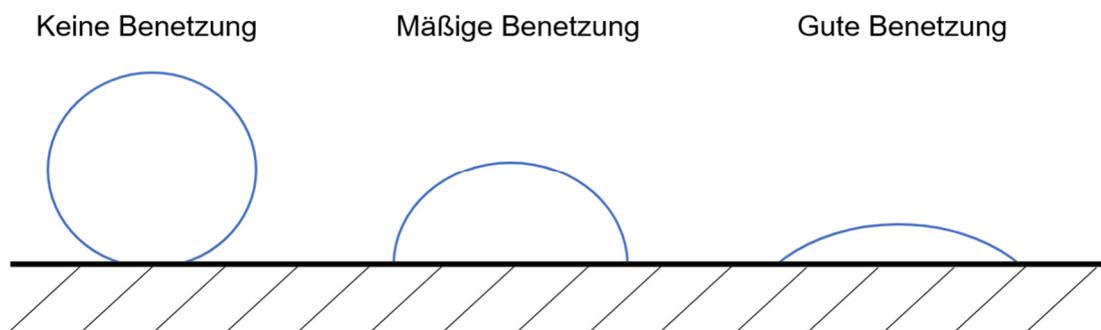


Abbildung 1: Unterschiedliches Benetzungsverhalten von Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche [14].

Wird eine Tangente an den benetzenden Tropfen am Dreiphasenpunkt (flüssig-fest-gasförmig) angelegt, kann der Winkel zwischen der benetzten Oberfläche und der Tangente bestimmt werden (vgl. Abbildung 2). Dieser Winkel wird als Kontaktwinkel bezeichnet und ist ein Maß für die Benetzung. Bei Kontaktwinkeln nahe 0° ist die Benetzung maximal, der Tropfen spreitet. Bei Winkeln ab 90° ist das Benetzungsvermögen gering. [14]

Ursache des Benetzungsverhaltens ist die Wechselwirkung der Oberflächenenergien von Festkörper und benetzender Flüssigkeit. An der Oberfläche von Stoffen wirken Bindungskräfte, die nicht abgesättigt sind. Diese Kräfte führen zur Ausbildung der Oberflächenenergie [14]. Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts handelt es sich um eine freie Oberflächenenergie [1]. Für Flüssigkeiten wird für das physikalisch äquivalente Phänomen häufig der Begriff Oberflächenspannung verwendet. Im Rahmen dieses Berichts wird zur Vereinfachung sowohl für Flüssigkeiten als auch für Festkörper ausschließlich der Begriff Oberflächenenergie verwendet.

Mithilfe verschiedener Methoden kann auf die thermodynamischen Eigenschaften einer Oberfläche geschlossen werden, die gemäß der Benetzungstheorien Hinweise über die an der Oberfläche erzielbare Haftung geben können [14]. Diese werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

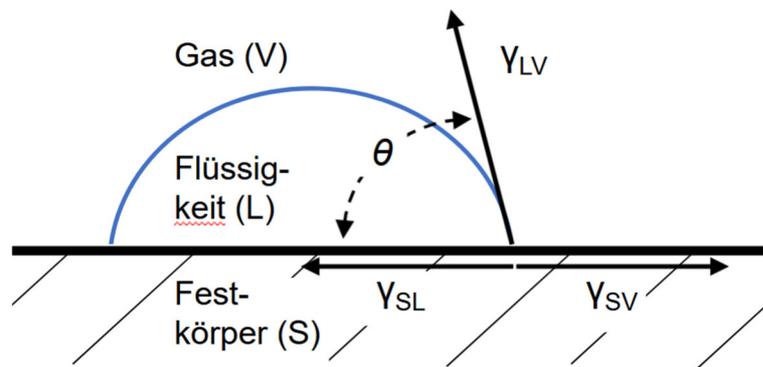


Abbildung 2: Durch das Anlegen einer Tangente kann der Kontaktwinkel θ eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche bestimmt werden [14]. Die Grenzflächenenergien zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit γ_{SL} , Festkörperoberfläche und Gas γ_{SV} und Flüssigkeit und Gas γ_{LV} sind eingezeichnet.

2.1.1 Benetzungstheoretische Ansätze

Aus Abbildung 2 kann mit der Oberflächenenergie des Festkörpers γ_S , der Oberflächenenergie der Flüssigkeit γ_L , der Grenzflächenenergie zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit γ_{SL} und dem Kontaktwinkel θ die sogenannte Young'sche Gleichung abgeleitet werden [14, 15]:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1)$$

Beim idealen Auftrennen der Grenzschicht zweier durch Adhäsion verbundener Körper muss Arbeit geleistet werden, die Adhäsionsarbeit genannt wird [16]. Bei reversiblen Bedingungen wurde für die Adhäsionsarbeit W_A folgender Zusammenhang abgeleitet [14]:

$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad (2)$$

Aus der Kombination von Gleichung (1) und Gleichung (2) wird die Young-Dupré'sche Gleichung erhalten [14]:

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Entsprechend der obigen Definition führt eine hohe Adhäsionsarbeit zu einer hohen Haftung. Aus Gleichung (3) folgt, dass dies dann erreicht wird, wenn der Kontaktwinkel klein ist [14]. Eine Bedingung dieser Theorie ist allerdings die Reversibilität des Vorgangs, welche für Klebvorgänge nicht immer gewährleistet werden kann [14].

Die Oberflächenenergie γ kann nach Fowkes in additive Komponenten aufgeteilt werden [8, 17]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (4)$$

Die Komponenten entsprechen dabei den Dispersionswechselwirkungen γ^d , den induktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen γ^i , den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen γ^p , den Wasserstoffbrücken-Bindungen γ^h , den π -Bindungen oder Wechselwirkungen durch Ausbildung von π -Komplexen γ^π , den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen γ^{ad} und den

elektrostatischen Wechselwirkungen γ^e . Verbindungen, bei denen die Bindungen zwischen einem Elektronenakzeptor und einem Elektronendonator unter Einbeziehung der π -Elektronen des Donors aufgebaut werden, sind ebenso unter π -Bindungen zusammengefasst [8].

Die Terme der Dispersionswechselwirkung, der induktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können nach van Oss et al. [6, 18] zu einer Lifshitz-Van-der-Waals-Komponente (LW) kombiniert werden:

$$\gamma^{LW} = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p \quad (5)$$

Die anderen vier Terme der Oberflächenenergie können nach Fowkes und Mostafa [19] zu einer Säure-Base-Komponente (*acid-base*, AB) zusammengefasst werden [8]:

$$\gamma^{AB} = \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \quad (6)$$

Daraus folgt, dass die Gesamt-Oberflächenenergie als die Summe aus der Lifshitz-Van-der-Waals- und der Säure-Base-Komponente dargestellt werden kann [8]:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (7)$$

2.1.2 Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble und Aufbau der Wetting Envelope

Eine Standardmethode in der industriellen Anwendung und der Forschung zur Berechnung der Oberflächenenergie eines Festkörpers ist die Methode nach OWRK [2–4]. Dabei werden die Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten analysiert. Das Verfahren ist in der Norm DIN EN ISO 19403 [20] standardisiert. Anknüpfend an die Methode nach Fowkes [17, 21] wird die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit über die jeweiligen Oberflächenenergien und über einen Wechselwirkungsterm der beiden Phasen berechnet. Dieser Wechselwirkungsterm wird als geometrischer Mittelwert der dispersen Lifshitz-Van-der-Waals- und der polaren Säure-Base-Komponente der Oberflächenenergie für jede der beiden Phasen definiert [2]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB}} \right) \quad (8)$$

In Verbindung mit Gleichung (2) ergibt dies für die Adhäsionsarbeit:

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB}} \right) \quad (9)$$

Durch das Gleichsetzen und Linearisieren von Gleichungen (3) und (9) wird folgende Form erhalten:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^{LW}}} = \sqrt{\gamma_S^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB}} \sqrt{\frac{\gamma_L^{AB}}{\gamma_L^{LW}}} \quad (10)$$

Wird nun der Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen auf der Festkörperoberfläche bestimmt, kann durch Auftragung von $\frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^{LW}}}$ gegen $\sqrt{\frac{\gamma_L^{AB}}{\gamma_L^{LW}}}$ und Durchführung einer linearen Regression die Oberflächenenergie des Festkörpers bestimmt und in die Lifshitz-Van-der-Waals- und Säure-Base-Komponente aufgeteilt werden. Dabei entspricht der Ordinatenabschnitt $\sqrt{\gamma_S^{LW}}$ und die Steigung der Regressionsgeraden $\sqrt{\gamma_S^{AB}}$ [2].

Aus den Gleichungen (3) und (9) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^{AB} \gamma_L^{AB}} \right) \quad (11)$$

Die Lösung dieser Gleichung lässt sich durch eine sogenannte Wetting Envelope grafisch darstellen. Dafür wird ein Benetzungsparameter R über folgende geometrische Betrachtung definiert [22]:

$$R = \sqrt{(\gamma_L^{LW})^2 + (\gamma_L^{AB})^2} \quad (12)$$

Durch Einführung des Hilfsparameters φ , der definiert ist über $R \cos \varphi = \gamma_L^{LW}$ und $R \sin \varphi = \gamma_L^{AB}$, folgt mit der Separation der Oberflächenenergie der Flüssigkeit in die beiden Komponenten nach Gleichung (7) in Verbindung mit den Gleichungen (11) und (12):

$$R(\varphi) = \left[\left(\frac{2}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{\sqrt{\cos \varphi \cdot \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\sin \varphi \cdot \gamma_S^{AB}}}{\cos \varphi + \sin \varphi} \right) \right]^2 \quad (13)$$

Dies ermöglicht die Auftragung der Wetting Envelope für einen Festkörper mit bekannter Oberflächenenergie und bekannten polaren und dispersen Komponenten. Durch Eintragung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergie einer Flüssigkeit kann die Benetzung vorhergesagt werden. Liegt das Wertepaar innerhalb der zwischen den beiden Achsen aufgespannten Fläche der Wetting Envelope, kommt es zur Benetzung mit dem gewählten Kontaktwinkel θ .

Bei vollständiger Benetzung des Flüssigkeitstropfens auf dem Festkörper, was einem Kontaktwinkel von 0° entspricht, vereinfacht sich Gleichung (13) zu folgender Gleichung:

$$R(\varphi) = \left(\frac{\sqrt{\cos \varphi \cdot \gamma_S^{LW}} + \sqrt{\sin \varphi \cdot \gamma_S^{AB}}}{\cos \varphi + \sin \varphi} \right)^2 \quad (14)$$

Dadurch kann eine Wetting Envelope zur Vorhersage einer vollständigen Benetzung entwickelt werden. Dies ist in Abbildung 3 beispielhaft gezeigt.

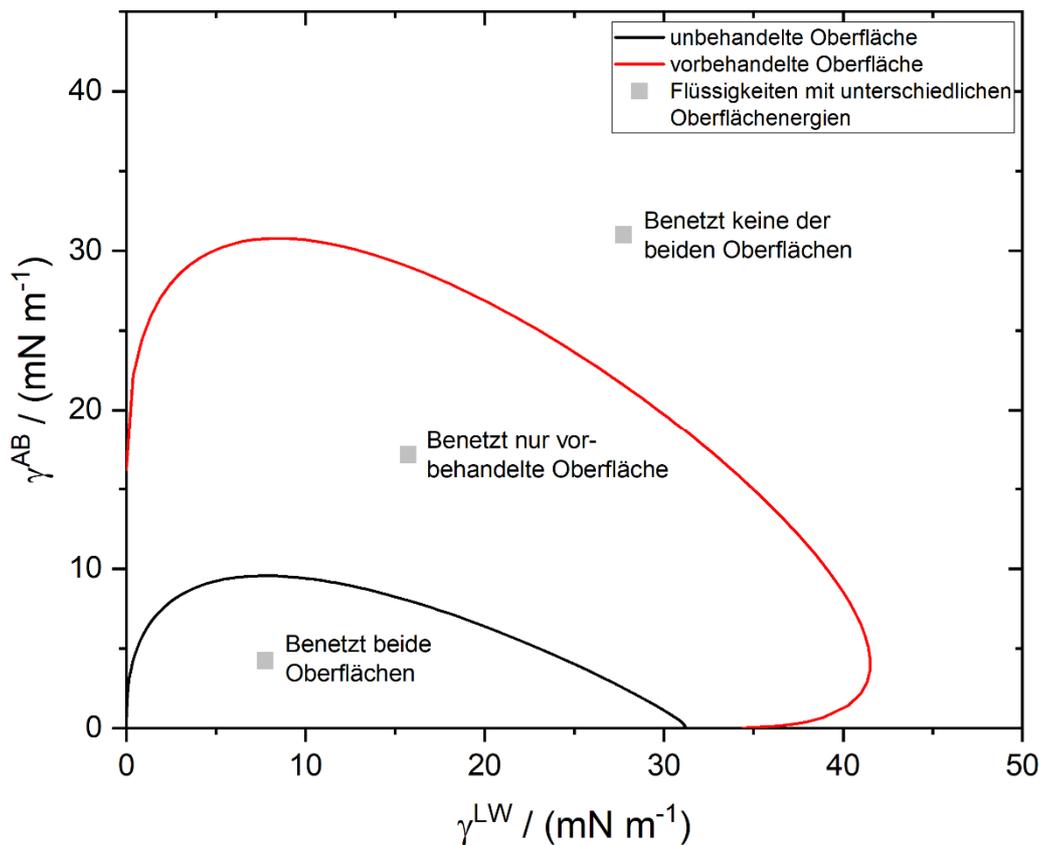


Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung einer Wetting Envelope zur Vorhersage der vollständigen Benetzung. Die Benetzungsprofile einer unbehandelten und einer vorbehandelten Oberfläche mit den Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenenergie sind aufgezeigt.

Bekanntlich ist eine gute Benetzung eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende, Voraussetzung für Adhäsion bzw. Haftung [1]. In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen wird beschrieben, dass eine innere Beziehung zwischen Benetzung und Haftung nicht notwendigerweise gegeben ist [14, 23, 24]. Demgegenüber stehen Arbeiten, welche die Wetting Envelope zur Haftungsbeurteilung bereits erfolgreich eingesetzt haben. So konnte das Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik der Universität Paderborn im Rahmen eines IGF-Projekts eine Korrelation zwischen Benetzbarkeit und Bruchbildern aus Peel-Tests für unterschiedliche Klebstoffe nachweisen [25]. Auch andere Autoren geben Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen Benetzung und mechanischer Haftung [26, 27]. Dennoch ist davon auszugehen, dass neben der thermodynamischen Betrachtungsweise basierend auf Kontaktwinkelmessungen nach OWRK auch die rheologischen Eigenschaften des Klebstoffs während der Aushärtung sowie die Rauheit des Fügeparts eine mitentscheidende Rolle bei der Adhäsionsvorhersage bzw. beim Haftungs-aufbau spielt. Deswegen sollten innerhalb dieses Forschungsprojekts die genannten zusätzlichen Einflüsse neben der Benetzung in das bereits bestehende Modell der Wetting Envelope aufgenommen und dadurch erweitert werden, um eine schnelle Abschätzung der Adhäsion in Klebsystemen zur ermöglichen.

2.1.3 Methode nach van Oss, Chaudhury und Good

Die Methode nach van Oss, Chaudhury und Good (vOCG-Methode) knüpft an Gleichung (7) an und führt eine Separation der Säure-Base-Komponente der Oberflächenenergie in einen Lewis-sauren Parameter γ^+ und einen Lewis-basischen Parameter γ^- ein. Bei der Lewis-Säure handelt es sich um einen Elektronenakzeptor, bei der Lewis-Base um einen Elektronendonator. [6, 7]

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (15)$$

Die Adhäsionsarbeit zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche ergibt sich aus der Kombination der sauren Komponente der einen Phase mit der basischen Komponente der anderen Phase und umgekehrt [7]:

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} \right) \quad (16)$$

Für die Bestimmung der sauren und basischen Parameter eines Festkörpers müssen Kontaktwinkelmessungen mit mindestens drei Flüssigkeiten mit bekannten Oberflächenenergien und -anteilen verwendet werden [7].

2.1.4 Säure-Base-Eigenschaften nach Berger

Durch Berger wurde die OWRK-Methode erweitert, indem sieben Prüfflüssigkeiten zur Untersuchung eines Materials verwendet werden. Zwei der Prüfflüssigkeiten sind Lewis-Basen, zwei sind Lewis-Säuren, die so gewählt werden, dass zwei Paare mit ähnlichen Oberflächenenergien erhalten werden. Häufig werden die Kombinationen Anilin/Phenol und Formamid/Glycerin verwendet. Ist die Oberfläche Lewis-sauer oder Lewis-basisch, beeinflusst dies den Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfen der Prüfflüssigkeit. Dieser Effekt zeigt sich im Vergleich der aus den Kontaktwinkeln der Prüfflüssigkeiten bestimmten Oberflächenenergien der Festkörperoberfläche und kann durch die Einführung des Aciditätsparameters D nach Berger (Berger-Parameter) verdeutlicht werden [10]:

$$D = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Anilin})} + \sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Formamid})} \right) - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Phenol})} + \sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Glycerin})} \right) \quad (17)$$

Nimmt der Berger-Parameter einen hohen Wert an, bedeutet dies, dass die Oberfläche sauer ist. Ist der Wert negativ, handelt es sich um eine basische Oberfläche. [10]

Durch die geringe Oberflächenenergie der Flüssigkeiten Phenol und Anilin kommt es schnell zur Spreitung auf Kunststoffoberflächen, vor allem nach Vorbehandlung der Oberfläche. Aus diesem Grund wurde der modifizierte Berger-Parameter D' eingeführt, der nur von einem Säure-Base-Paar, Formamid und Glycerin, bestimmt wird [9]:

$$D' = \sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Formamid})} - \sqrt{\gamma_S^{AB}(\text{Glycerin})} \quad (18)$$

Zur Abschätzung der Adhäsion eines Klebstoffs auf einem Substrat kann die Differenz ihrer modifizierten Berger-Parameter $\Delta D'$ (Gleichung (19)) bestimmt werden. Ist die

Differenz groß, bedeutet dies, dass eine Oberfläche wesentlich saurer bzw. basischer als die andere ist, was zu einer Verstärkung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche und damit zur Erhöhung der adhäsiven Kräfte führen kann.[9]

$$\Delta D' = |D'(\text{Klebstoff}) - D'(\text{Substrat})| \quad (19)$$

2.1.5 Methoden zur Ermittlung der Oberflächenenergie

2.1.5.1 Tropfenkonturanalyse

Für die Berechnungen der im vorherigen Kapitel vorgestellten thermodynamischen Benetzungstheorien müssen die Kontaktwinkel der Prüflüssigkeiten auf der Substratoberfläche bestimmt werden. Dies kann mittels Tropfenkonturanalyse mit einem Kontaktwinkelmessgerät durchgeführt werden. Das Verfahren ist in der Norm DIN EN ISO 19403-2 [20] standardisiert. Ein Tropfen wird auf die zu untersuchende Oberfläche abgelegt (vgl. Abbildung 4a) und optisch analysiert. Die Kontur des Tropfens wird mit einem geeigneten Verfahren ausgewertet, wobei ein Fit an die Tropfenkontur angelegt wird (vgl. Abbildung 4b) [20]. Häufig kann die Tropfenkontur mit einem Young-Laplace-Fit abgezeichnet werden. In bestimmten Fällen muss der Kontaktwinkel aber durch den Fit von Tangenten oder Kreisen ermittelt werden. Dies ist unter anderem notwendig, wenn der Kontaktwinkel unter 20° fällt oder wenn die Tropfenform bei höherviskosen Flüssigkeiten (z. B. Klebstoffen) durch die Viskosität beeinflusst wird.

Analog zur Tropfenkonturanalyse des liegenden Tropfens kann die Messung auch am hängenden Tropfen durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist ebenfalls in der Norm DIN EN ISO 19403-3 [28] standardisiert. Hierbei wird ein Tropfen dosiert und seine Kontur optisch analysiert und ausgewertet (vgl. Abbildung 5) [28].

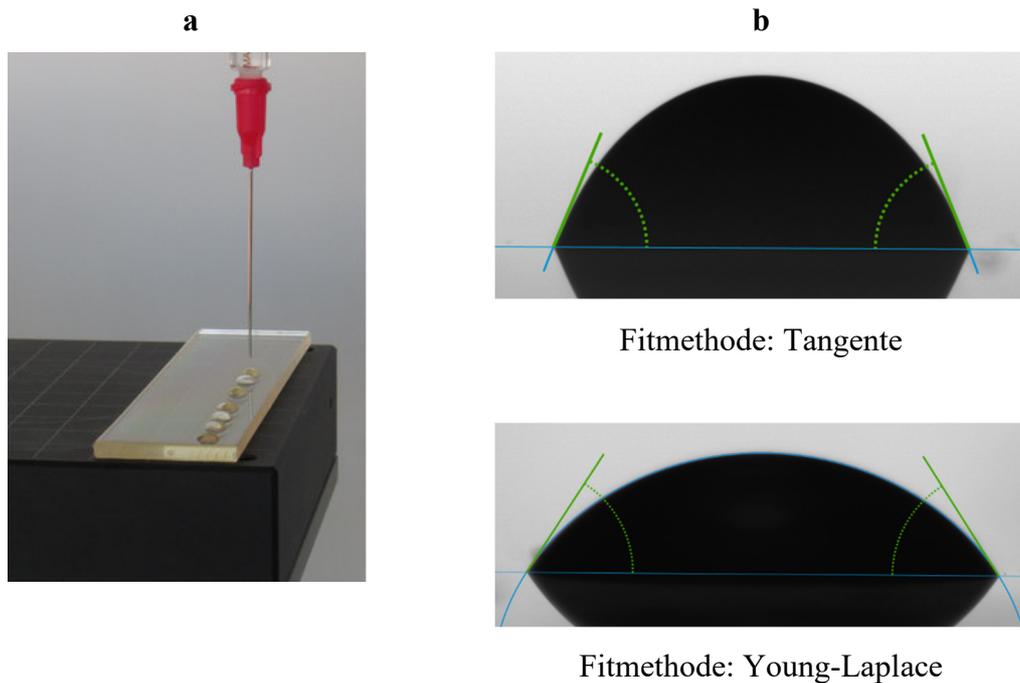


Abbildung 4: a) Mit einer Kanüle werden Flüssigkeitstropfen auf einem zu untersuchenden Substrat abgelegt, b) mithilfe von Bildaufnahmen der abgelegten Tropfen wird ihre Tropfenkontur analysiert, um den Kontaktwinkel zu bestimmen. Basislinie und Fit sind in blau eingezeichnet, der daraus abgeleitete Kontaktwinkel des Tropfens in grün.

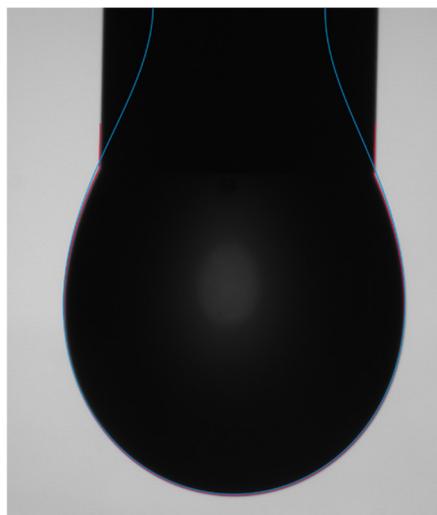


Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines hängenden Tropfens. Anhand der Konturanalyse des Tropfens kann die Oberflächenenergie der Flüssigkeit bestimmt werden. Der Fit der Tropfenkontur ist in blau eingezeichnet.

Die Tropfenform kann mithilfe des sogenannten B-Faktors beschrieben werden. Zur Analyse der Tropfenkontur des hängenden Tropfens wird in einem numerischen Verfahren der B-Faktor variiert, bis die berechnete Tropfenkontur mit der tatsächlichen übereinstimmt [28]. Aus der Konturanalyse kann anschließend die Oberflächenenergie der Flüssigkeit bestimmt werden.

Wird ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit anschließend auf eine vollständig disperse Oberfläche abgelegt, können aus dem resultierenden Kontaktwinkel die polaren und dispersen Energieanteile nach OWRK bestimmt werden. Dieses Verfahren ist in der Norm DIN EN ISO 19403-5 [29] beschrieben. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie der Flüssigkeit berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\gamma_L^{LW} = \frac{(1 + \cos \theta)^2 \cdot \gamma_L^2}{4\gamma_S} \quad (20)$$

Aus dem dispersen Oberflächenenergieanteil der Flüssigkeit und der Gesamt-Oberflächenenergie der Flüssigkeit lässt sich nach Umstellung von Gleichung (7) der polare Oberflächenenergieanteil bestimmen.

2.1.5.2 Wilhelmy-Plattenmethode

Eine alternative Messmethode zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Tensiometer ist die Wilhelmy-Plattenmethode. Hierbei wird eine Platte senkrecht in eine Flüssigkeit eingetaucht. Anhand der Kraft F , die auf diese Platte wirkt, der benetzten Länge L und dem Kontaktwinkel θ kann die Oberflächenenergie γ_L bestimmt werden (Gleichung (21)).

$$\gamma_L = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (21)$$

2.1.5.3 Inverse Gaschromatographie

Die inverse Gaschromatographie (iGC) wird als physikalische Charakterisierungsmethode zur Analyse der Oberfläche von Festkörpern genutzt. Im Vergleich zur traditionellen, analytischen Gaschromatographie (GC) sind bei der iGC die Rollen der stationären (festen) und mobilen (gasförmigen) Phasen vertauscht [30]. Während im Falle der traditionellen GC eine Säule (feste Phase) zur Trennung und Charakterisierung verschiedener Gase verwendet wird, kommen im Falle der iGC-Gase zur Charakterisierung des zu untersuchenden Feststoffs zum Einsatz.

Während eines iGC-Experiments werden bekannte organische Lösemittel in gasförmigem Zustand als Sonde in einen konstanten Heliumgasstrom injiziert, welcher die feste Phase in der Säule durchströmt.

Die Verweilzeit der Sondenmoleküle wird mittels traditioneller GC-Detektoren (z. B. Flammenionisationsdetektoren, FID) gemessen. Basierend auf der Verweilzeit (Retentionszeit) des Gases, dessen chemischen Eigenschaften, Größe und Konzentration sowie der Temperatur der Säule kann eine breite Palette von physikalisch-chemischen Eigenschaften des Festkörpers ermittelt werden. Die Hauptanwendung der iGC ist die Messung von Oberflächenenergien, Sorptionsenthalpien, Löslichkeitsparametern oder Adsorptionisothermen von Festkörpern. Die Analyseprobe kann als Faser, Partikel oder auch als Film vorliegen.

Eine fundamentale Größe der inversen Gaschromatographie ist das Retentionsvolumen (V_N). Dieses wird wie folgt aus der durchschnittlichen Verweilzeit (t_R) eines Sondenmoleküls in der Säule berechnet:

$$V_n = jw^*(t_R - t_0) \frac{T_s}{T^*} \quad (22)$$

mit

V_n : Retentionsvolumen; j : James-Martin Korrektur; t_R : Retentionszeit; t_0 : Dead volume Zeit; w^* : Ausgangsflussrate (bei 1 atm und Referenztemperatur); T^* : Referenztemperatur; T_s : Säulentemperatur.

Hier ist t_0 die Verweilzeit für eine nicht mit der Probe wechselwirkende Substanz (»Dead volume time«, typischerweise Methan), die das rein physikalische Durchströmen der Probe charakterisiert. Die Retentionszeit eines Sondenmoleküls wird dagegen primär durch die Wechselwirkung mit der Probe bestimmt.

Zur Bestimmung von Oberflächenenergien nach Schultz [31] ergibt sich die freie Gibbs'sche Adsorptions-Enthalpie bei unendlicher Verdünnung aus dem oben beschriebenen Retentionsvolumen zu:

$$-\Delta G_{ad,j}^0 = N_A \sigma_j^A W_{ad,j} 1.0 \cdot 10^{-3} \quad (23)$$

$$-\Delta G_{ad,j}^0 = RT \ln V_{N,j} + C \quad (24)$$

mit

$G_{ad,j}^0$: Standard molar Gibb Frei Energie der Adsorption; σ_j^A : Querschnitt für Molekül j ; N_A : Avogadrokonstante; $W_{ad,j}$: Adhäsionsarbeit für Molekül j .

Die Konstante C hängt dabei von der Wahl des thermodynamischen Referenzzustands ab. Für die Adhäsionsarbeit (»Work of adhesion«) gilt nach dem van Oss-Modell [32]:

$$W_{ad,j} = W_{ad,j}^{LW} + W_{ad,j}^{AB} \quad (25)$$

$$W_{ad,j} = 2 \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{L,j}^{LW}} + 2 \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{L,j}^+} + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{L,j}^-} \quad (26)$$

Hier ist γ_s^{LW} die Lifshitz-van der Waals Komponente der Oberflächenenergie des Festkörpers und γ_s^- sowie γ_s^+ sind die Donor- und Akzeptor-Komponenten des spezifischen Anteils. Die mit L indizierten Konstanten sind die entsprechenden Werte für die Lösungsmittel.

Für die gesamte Oberflächenenergie des Festkörpers folgt:

$$\gamma_s^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (27)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2 \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (28)$$

Für rein unpolare (z.B. n-Alkane) Sonden mit verschwindend geringen polaren Anteilen gilt vereinfacht [31]:

$$RT \ln V_{N,j} = S (2 N_A \sigma_j^A \sqrt{\gamma_{L,j}^{LW}}) [1.0 \cdot 10^{-3} [J/m]] - C \quad (29)$$

$$\gamma_s^{LW} = S^2 \quad (30)$$

Demnach kann die Lifshitz-van der Waals Komponente der Oberflächenenergie des Festkörpers aus der Steigung S im sog. Schultz-Diagramm (siehe Abbildung 6) bestimmt

werden, bei dem der Ausdruck $RT \ln V_N$ für unpolare Sonden gegen rechte Seite in der obigen Gleichung aufgetragen wird (»Alkane Linie«).

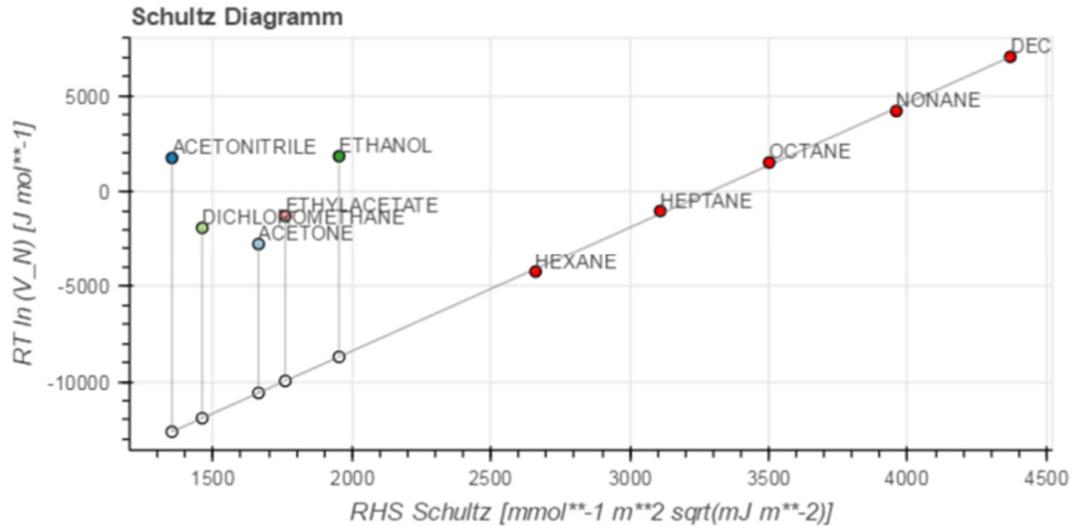


Abbildung 6: Beispiel für ein Schultz Diagramm zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels iGC.

Der spezifische Anteil der freien Gibbs'schen Adsorptionsenthalpie für die polaren Sonden (ΔG^{AB}) ergibt sich mittels der Definition eines rein apolaren Referenzzustands, welcher im Schultz-Diagramm durch Extrapolation der Alkan-Linie bestimmt wird (In der obigen Abbildung durch weiße Kreise dargestellt).

$$-\Delta G_{ad,j}^{AB} = \Delta G_{ad,j}^{LW} - \Delta G_{ad,j}^0 \quad (31)$$

$$-\Delta G_{ad,j}^{AB} = -RT \ln V_{N,j,ref} + RT \ln V_{N,j} \quad (32)$$

Hier ist $V_{N,j,ref}$ der Referenzzustand für die polaren Sonden.

Die spezifische Komponente der Oberflächenenergie des Festkörpers kann schließlich im einfachsten Fall durch Messung der freien Adsorptionsenthalpie für ein Sonden-Paar bestimmt werden, das jeweils nur basische und nur saure (»Acid/Base«) Komponenten aufweist. Typischerweise wird dazu Ethylacetat als Lewis-Basie sowie Dichlormethan als Lewis-Säure verwendet.

$$-\Delta G_{ad,DCM}^{AB} = 2N_A \sigma_{DCM}^A \left(\sqrt{\gamma_s^- \gamma_{DCM}^+} \right) 1.0 \cdot 10^{-3} \quad (33)$$

$$-\Delta G_{ad,EA}^{AB} = 2N_A \sigma_{EA}^A \left(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{EA}^-} \right) 1.0 \cdot 10^{-3} \quad (34)$$

Die numerischen Werte für die spezifische Komponente der Oberflächenenergie des Festkörpers hängen schließlich noch von der verwendeten Skala ab [33].

2.2 Kleben und Adhäsionsaufbau

2.2.1 Kleben

Das Kleben lässt sich wie das Schweißen oder Löten in die Gruppe der stoffschlüssigen Füge-technologien eingliedern. Dieses Verfahren ermöglicht es, Werkstoffe mit sich selbst oder mit anderen Materialien mit Hilfe eines Klebstoffs, der auf die Füge-teile aufgebracht wird, stoffschlüssig miteinander zu verbinden [14, 34]. Der Klebstoff an sich ist ein nichtmetallischer, meist pastöser Stoff, welcher die zu fügenden Werkstoffe durch die Synergie aus seiner inneren Festigkeit (Kohäsion) und den Bindekräften zwischen Klebstoff- und Füge-teilmolekülen (Adhäsion) fest verbinden kann [35]. Zwar zeigen Klebverbindungen Nachteile bei Schälbeanspruchung oder hohen Temperaturen, fördern dagegen aber den Erhalt der Werkstoffeigenschaften von Füge-teilen. Insbesondere ermöglicht das Kleben die Kombination unterschiedlicher Materialien, den Ausgleich von Füge-teiltoleranzen und gewährleistet eine gleichmäßige Spannungsverteilung im Bauteil [36].

2.2.2 Adhäsion und Kohäsion

Für eine verlässliche Funktion der Klebverbindung müssen sowohl die Adhäsion, also die Bindungskräfte zwischen Füge-teil und Klebschicht, als auch die Kohäsion, also die Bindungskräfte in der Klebschicht, ausreichend groß sein [14]. Die Kohäsion stellt vor allem eine Eigenschaft des Klebstoffs dar, während es sich bei der Adhäsion um eine Eigenschaft des gesamten Systems handelt. Aus diesem Grund ist es wichtig, bei Versagen einer Klebverbindung zwischen Kohäsion, Adhäsion und Füge-teileigenschaften als Ursache zu differenzieren (s. Kapitel 4.4.2). Es existieren verschiedene erklärungs-theoretische Ansätze zur Beschreibung der Adhäsion, die genauen Vorgänge sind aber aufgrund ihrer Komplexität noch nicht vollständig aufgeklärt [14]. Häufig wird zwischen zwei Adhäsionsarten unterschieden, der mechanischen und der spezifischen Adhäsion [1]. Eine Übersicht ist in Abbildung 7 gezeigt.

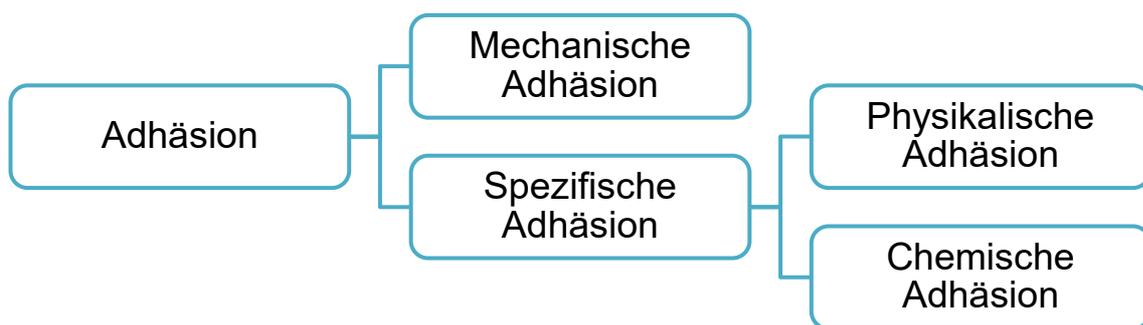


Abbildung 7: Vereinfachter Überblick über Adhäsionsmechanismen [1, 37].

Der mechanischen Adhäsion liegt die Vorstellung zugrunde, dass sich der Klebstoff in Mikrostrukturen der Werkstoffoberflächen verankert und somit ein mechanischer Formschluss gebildet wird [38].

Entscheidender für die Oberflächenhaftung von Klebstoffen sind jedoch die chemischen Aspekte der Adhäsion wie kovalente Bindungen sowie die physikalischen Wechselwirkungen wie z. B. van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrücken. Diese Adhäsionsterme

werden zur spezifischen Adhäsion zusammengefasst [39]. Abbildung 8 zeigt mögliche Mechanismen, die zur Adhäsion beitragen können. Alle atomaren bzw. molekularen Kräfte der Kohäsion sowie der Adhäsion weisen eine geringe Reichweite von ca. 0,1 nm bis 1,0 nm auf [40].

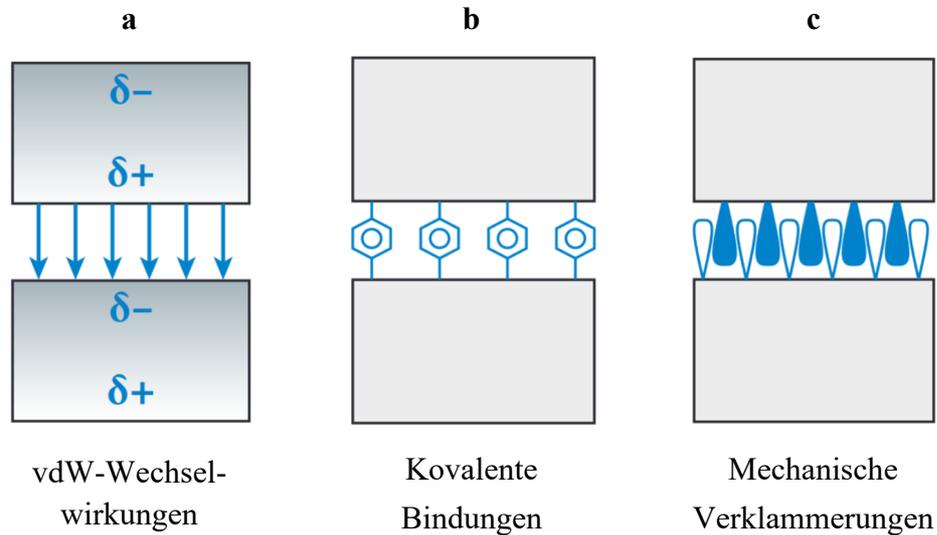


Abbildung 8: Verschiedene Mechanismen tragen zur Gesamtdhäsion bei: a) zwischenmolekulare Van-der-Waals(vdW)-Kräfte, b) kovalente chemische Bindungen, c) mechanische Verklammerungen [41].

Um optimale Adhäsionskräfte zu erreichen, ist oft eine ausreichende Reinigung beziehungsweise Aktivierung der Oberfläche notwendig [42]. Dies betrifft vor allem unpolare Kunststoffe wie PP, die allgemein als schwer zu verkleben gelten [1]. In Kapitel 4.2 wird dies genauer betrachtet. Des Weiteren können Bindungskräfte zwischen der Oberfläche des Fügeparts und dem Klebstoff nur ausgebildet werden, wenn eine ausreichende Benetzung des Klebstoffs auf der Oberfläche gegeben ist [1].

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Der Lösungsweg des Forschungsprojekts umfasst die Weiterentwicklung eines Verfahrens zur einfachen und schnellen Abschätzung der Adhäsion in Klebsystemen durch Erweiterung des Wetting Envelope-Modells. Um dieses Verfahren insbesondere auch für hochviskose und gefüllte Klebstoffsysteme nutzbar zu machen, wird die Methode der Kontaktwinkelmessung mit der inversen Gaschromatographie als alternative Technik zur Bestimmung der Oberflächenenergie kombiniert. Darüber hinaus soll das Modell zur Beschreibung der Benetzungseigenschaften um den Einfluss der rheologischen Parameter erweitert werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse tragen bei zu einem tieferen Verständnis von der Adhäsion zwischen Klebstoff und Substrat. Das methodische Gesamtkonzept des Projekts, die Aufteilung der Forschungseinrichtungen sowie die Arbeitspakete (AP) sind in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: Methodisches Gesamtkonzept.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Verwendete Materialien

Im Rahmen des Projekts wurden der Kunststoff PP (*Hostacom X M2 U34 102942*, LyondellBasell) sowie sieben verschiedene Klebstoffe, darunter Polyurethan- und Epoxidharz-Klebstoffe (vgl. Tabelle 1) auf Wunsch des projektbegleitenden Ausschusses (pbAs) untersucht.

Tabelle 1: Bezeichnung, Art und Hersteller der verwendeten Klebstoffe.

Bezeichnung	Klebstoff	Klebstoffart	Hersteller
WE-001	Sikaflex WE-001	Polyurethan	Sika Deutschland GmbH
WE-002	Sikaflex WE-002	Polyurethan	Sika Deutschland GmbH
WE-003	Sikaflex WE-003	Polyurethan	Sika Deutschland GmbH
WE-004	Sikaflex WE-004	Polyurethan	Sika Deutschland GmbH
CR8014	DELO-DUOPOX® CR8014	Epoxidharz	Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA
AD895	DELO-DUOPOX® AD895	Epoxidharz	Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA
Modell- klebstoff	Desmophen® 1262 BD Desmodur® VL 51	Polyurethan	Covestro AG

Vier der Klebstoffe (WE-001 bis WE-004) sind experimentelle einkomponentige (1K) Polyurethan-Klebstoffe (Sika Deutschland GmbH). Genauere Informationen über die Zusammensetzung sind den Forschungsinstituten aufgrund der Entwicklungsphase der Klebstoffe nicht bekannt. Die Klebstoffe härten durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur aus.

Bei den beiden Klebstoffen der Firma Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA handelt es sich um kommerzielle zweikomponentige (2K) Epoxidharz-Klebstoffe. Der Klebstoff AD895 ist gefüllt und pastös [43]. Der Klebstoff CR8014 ist ungefüllt und fließfähig [44]. Die Füllstoffe der kommerziellen Klebstoffe sind nicht bekannt.

Um den Einfluss von Füllstoffen auf die Klebstoffeigenschaften genauer zu untersuchen, wurde ein ungefüllter Modellklebstoff verwendet und nach der Zugabe von Füllstoffen untersucht. Beim Modellklebstoff handelt es sich um einen 2K-Polyurethan-Klebstoff, bestehend aus den Komponenten Desmophen® 1262 BD [45, 46] und Desmodur® VL 51 [47, 48] (Covestro AG). Bei Desmodur® VL 51 handelt es sich um aromatische Polyisocyanate, basierend auf Diphenylmethandiisocyanat. Desmophen® 1262 BD besteht aus einem linearen Polypropylenglykol. Als Füllstoffe wurden eine mit Dimethyldichlorsilan hydrophobierte pyrogene Kieselsäure (pyrogenes Siliciumdioxid, AEROSIL® R 972, Evonik Operations GmbH, folgend als Aerosil bezeichnet) und Calciumcarbonat (Calcit, sh minerals GmbH) verwendet.

Außerdem wurden als Referenzoberflächen ein Silikonelastomer (SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer, Dow Chemical, folgend als Sylgard bezeichnet) und eine Silikonflüssigkeit (XIAMETER™ PMX-200 Silicone Fluid, Dow Chemical, folgend als Xiameter bezeichnet) charakterisiert.

4.1.1 Anmischen der Klebstoffe

Die 1K-Klebstoffe WE-001 bis WE-004 konnten direkt verwendet werden. Der Klebstoff CR8014 wurde im vom Hersteller angegebenen Mischungsverhältnis [44] im Vakuum-zentrifugalmischer (THINKY MIXER ARV-310P (CE), THINKY CORPORATION, Tokyo (Japan)) bei 1.500 rpm und 10 kPa für 60 s, dann bei 750 rpm und 10 kPa für 180 s gemischt und entgast. Der Klebstoff AD895 wurde mithilfe eines passende Statikmischers der Firma Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. gemischt.

Der Modellklebstoff wurde zu verschiedenen Gewichtsanteilen mit den Füllstoffen Aerosil und Calcit gemischt (vgl. Tabelle 2). Das Calcit wurde vorher für eine Stunde bei 200 °C getrocknet und bis zur Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

Tabelle 2: Probenbezeichnung und Gewichtsanteil der Füllstoffe Aerosil und Calcit im Modellklebstoff.

Probenname	Gewichtsanteil Calcit im Modellklebstoff / Gew.-%	Probenname	Gewichtsanteil Aerosil im Modellklebstoff / Gew.-%
MK-ungefüllt	0	MK-2%Aero	2
MK-20%Calc	20	MK-4%Aero	4
MK-40%Calc	40	MK-6%Aero	6
MK-60%Calc	60	MK-8%Aero	8

Vor der Mischung der beiden Komponenten für den Modellklebstoff wurde der Polyol-Komponente 4 Gew.-% des Molekularsiebs SYLOSIV® A 300 zugegeben, um vorhandene Feuchtigkeit zu absorbieren. Um eine homogene Dispergierung der Füllstoffe im Modellklebstoff zu erzielen, wurden die Füllstoffe nachfolgend in kleinen Mengen zur Polyol-Komponente gegeben und jeweils bei 2.000 rpm ohne Vakuum für je 45 s gemischt. Nach dem Einmischen des Füllstoffs wurde die Polyisocyanat-Komponente im entsprechenden Verhältnis zugegeben und bei 2.000 rpm und 50 kPa für 60 s gemischt und entgast. Für den ungefüllten Klebstoff wurde nur der letzte beschriebene Schritt durchgeführt, um die beiden Komponenten zu mischen und zu entgasen.

4.1.2 Aushärtung der Klebstoffe

Die Klebstoffe wurden angemischt (vgl. Kapitel 4.1.1) und für die Kontaktwinkelmessungen mit Prüfflüssigkeiten mit einer Schichtdicke von 200 µm auf Glasplatten mit einem automatischen Filmaufziehgerät (Standard AB4220, TQC GmbH, Hilden) gerakelt. Die Messungen wurden direkt im Anschluss durchgeführt, um die Klebstoffe im flüssigen Zustand untersuchen zu können. Dies wurde für die Klebstoffe WE-001 bis WE-004,

CR8014 und AD895 durchgeführt. Anschließend wurden die gerakelten Klebstoffe für mindestens sieben Tage bei Normklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) gelagert, um vollständig auszuhärten und auch im ausgehärteten Zustand charakterisiert werden zu können. Dies wurde mit allen in Kapitel 4.1 beschriebenen Klebstoffen und Klebstoffproben durchgeführt.

4.1.3 Herstellung der Silikone

Die zwei Komponenten zur Herstellung des Silikonelastomers Sylgard wurden im vom Hersteller angegebenen Mischverhältnis [49] im Vakuummischer gemischt und entgast. Anschließend wurde die Flüssigkeit mit einer Schichtdicke von 200 µm auf eine Glasplatte gerakelt und mindestens sieben Tage bei Normklima gelagert.

Die Silikonflüssigkeit Xiameter konnte wie erhalten verwendet werden. Sie wurde ebenfalls mit einer Schichtdicke von 200 µm auf eine Glasplatte gerakelt.

4.2 Oberflächenvorbehandlung mittels Atmosphärendruckplasma

Die PP-Platten wurden zuerst in einem mit Isopropanol gefüllten Ultraschallbad für 20 s gereinigt und anschließend mit entionisierter Druckluft getrocknet und gesäubert. Danach wurden die Platten unbehandelt verwendet oder ADP-vorbehandelt.

Die Vorbehandlungen wurden mit ADP (Plasmagenerator FG5001, Plasmaerzeuger RD2004 und rotierende Edelstahl-Düse des Typs 22826 (Behandlungsbreite ca. 22 mm), Plasmatrete GmbH, Steinhagen) durchgeführt. Der Behandlungsabstand und die Behandlungsgeschwindigkeit wurden variiert (vgl. Tabelle 3). In den Probenbezeichnungen wird zuerst der Behandlungsabstand und anschließend die Behandlungsgeschwindigkeit genannt.

Tabelle 3: Parameter der PP-Oberflächenvorbehandlung mittels ADP.

Probenbezeichnung	Behandlungs- abstand / mm	Behandlungs- geschwindigkeit / (mm/s)
Unbehandelt	-	-
14 mm, 150 mm/s	14	150
12 mm, 150 mm/s	12	150
10 mm, 150 mm/s	10	150
8 mm, 200 mm/s	8	200
8 mm, 150 mm/s	8	150
8 mm, 100 mm/s	8	100
8 mm, 50 mm/s	8	50

4.3 Analysemethoden

4.3.1 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mittels Tropfenkonturanalyse mit dem Kontaktwinkelmessgerät Drop Shape Analyzer DSA30 (KRÜSS GmbH, Hamburg) durchgeführt. Die Auswertung der Tropfen und die Berechnungen der Oberflächenenergien und -energieanteile erfolgten mit der Software ADVANCE (KRÜSS GmbH, Hamburg), mit Ausnahme der Berger-Parameter, die manuell berechnet wurden. Zur Auswertung wurden die in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Gleichungen verwendet.

Es wurde darauf geachtet, dass sich eine symmetrische Tropfenform ausbildete und der von der Software angelegte Konturfit mit der Tropfenkontur übereinstimmte. Für liegende Tropfen wurde standardmäßig ein Young-Laplace-Fit verwendet.

4.3.1.1 Kontaktwinkelmessungen mit Prüflüssigkeiten

Die Bestimmung der Oberflächenenergien und -anteile erfolgte über die Messung der Kontaktwinkel abgelegter Tropfen von vier verschiedenen Prüflüssigkeiten. Als Prüflüssigkeiten wurden Wasser, Diiodmethan, Formamid und Glycerin in der Reinheit p.a. verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Auswertung wurde eine Tropfenkonturanalyse analog zur Norm DIN EN ISO 19403-2 [20] angewendet. Nach dem Ablegen der Tropfen wurde die zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels beobachtet, um einen geeigneten Zeitpunkt für die eigentliche Messung auszuwählen, bei dem der Tropfen das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat. Es wurden Wartezeiten nach dem Ablegen zwischen 7 und 200 s festgelegt (vgl. Anhang Abbildung 61). Für die Auswertung nach OWRK wurden die Kontaktwinkel von Wasser- und Diiodmethan-Tropfen auf der Oberfläche bestimmt, für die Auswertung nach vOCG und Berger die Kontaktwinkel von Wasser-, Diiodmethan-, Formamid- und Glycerin-Tropfen. Es wurden, abweichend zur Norm, die von Kraus *et al.* [50] bestimmten Oberflächenenergiewerte der Prüflüssigkeiten verwendet. Die Werte sind in Tabelle 4 gezeigt.

Es wurden zur statistischen Absicherung jeweils mindestens fünf Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche abgelegt und ausgewertet. Die Volumina der Tropfen lagen für Wasser, Formamid und Glycerin zwischen 2 und 3 μl , für Diiodmethan zwischen 1 und 2 μl .

Die beschriebenen Messungen wurden zur Charakterisierung der Silikon-Oberflächen durchgeführt. Außerdem wurden die gerakelten Klebstoffe sowohl im flüssigen als auch im ausgehärteten Zustand vermessen. Für die Klebstoffe, die direkt nach dem Rakeln im flüssigen Zustand vermessen wurden, wurden die Kontaktwinkel 7 s nach dem Ablegen der Prüflüssigkeitstropfen bestimmt, da eine längere Wartezeit zu einer größeren Interaktion und eventuell Migration zwischen den Prüflüssigkeitstropfen und der flüssigen Klebstoffoberfläche geführt hätte.

Tabelle 4: OFE-Komponenten und Parameter der verwendeten Prüflüssigkeiten nach Kraus et al [50].

Prüflüssigkeit	$\gamma_L /$ (mN m^{-1})	$\gamma_L^{\text{LW}} /$ (mN m^{-1})	$\gamma_L^{\text{AB}} /$ (mN m^{-1})	$\gamma_L^+ /$ (mN m^{-1})	$\gamma_L^- /$ (mN m^{-1})
Wasser	72,0	22,0	50,0	28,3	22,2
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0	0,0	1,3
Formamid	58,3	32,3	26,0	5,2	32,4
Glycerin	64,0	34,0	30,0	32,7	6,8

In der oben beschriebenen Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Kontaktwinkel von Prüflüssigkeitstropfen wurde auf der gerakelten, ausgehärteten CR8014-Oberfläche mit der Prüflüssigkeit Formamid ein von den anderen Messungen abweichendes Verhalten beobachtet: Der Kontaktwinkel von Formamid fiel dabei über die Messzeit sprunghaft ab. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Oberflächenenergie von Formamid am hängenden Tropfen bestimmt. Anschließend wurde der Tropfen auf der Klebstoffoberfläche abgelegt und nach einer Wartezeit von ca. 360 s wieder mit der Kanüle aufgenommen. Diese Wartezeit wurde gewählt, um den für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen relevanten Zeitrahmen abzudecken. Die Oberflächenenergie von Formamid am hängenden Tropfen wurde schließlich erneut bestimmt. Dies wurde mit vier Tropfen durchgeführt. Bei den Messungen am hängenden Tropfen wurde wie in Kapitel 4.3.1.2 beschrieben vorgegangen.

Die PP-Oberfläche wurde unbehandelt und nach ADP-Vorbehandlung (vgl. Kapitel 4.2) mit den vier Prüflüssigkeiten vermessen.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist auffällig, dass die eingezeichneten Punkte der Prüflüssigkeiten Formamid und Glycerin im Vergleich zur Regressionsgerade deutlich nach unten verschoben sind. Dieses Phänomen trat bei den Auftragungen nach OWKR im Rahmen der Arbeiten häufig auf. Aus diesem Grund wurde entschieden, bei den Auswertungen nach OWRK nur die Flüssigkeiten Wasser und Diiodmethan zu berücksichtigen und die Ergebnisse der Flüssigkeiten Glycerin und Formamid ausschließlich für die Auswertungen nach vOCG und Berger zu verwenden. Mit den gemessenen

Oberflächenenergie-Werten nach vOCG und dem Aciditätsparameter nach Berger konnten im Rahmen des Forschungsprojekts keine neuen Erkenntnisse bzw. Korrelationen hinsichtlich Benetzungs- oder Adhäsionsvorhersage im Vergleich zu den Ergebnissen nach OWRK erzielt werden. Die Ergebnisdarstellung in Kapitel 5 bezieht sich deshalb ausschließlich auf die ermittelten Ergebnisse nach OWRK. Im Anhang Abbildung 54 bis Abbildung 60 sind dennoch zur Vollständigkeit alle Ergebnisse zu den Messungen und Auswertungen nach vOCG sowie Berger aufgezeigt.

4.3.1.2 Kontaktwinkelmessungen an flüssigen Klebstofftropfen

Für alle Messungen der flüssigen Klebstoffe wurden die Klebstoffe wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben angemischt.

Messungen am hängenden Tropfen

Die Klebstoffe wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 19403-3 [28] im flüssigen Zustand am hängenden Tropfen vermessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgte mittels Tropfenkonturanalyse. Zur Berechnung ist die Dichte des Klebstoffs notwendig. Die Dichten der Klebstoffe wurden den entsprechenden Datenblättern entnommen bzw. gravimetrisch ermittelt. Die Dichten der untersuchten Mischungen wurden über die Dichten der Komponenten und dem Mischungsverhältnis abgeschätzt. Mit einer Küvette wurde der an der Kanüle hängende Tropfen vor Bewegung aufgrund von Luftströmungen geschützt (vgl. Abbildung 9). Außerdem wurden Verdunstungseffekte verringert, indem die Küvette im unteren Bereich mit einigen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt wurde. Es wurde darauf geachtet, dass der Formparameter (B-Faktor) des Tropfens innerhalb des in der Norm empfohlenen Bereichs von $0,60 \pm 0,06$ liegt. Zur statistischen Absicherung wurden für jeden Klebstoff mindestens zehn Tropfen ausgewertet, um die Gesamt-Oberflächenenergien der Flüssigkeiten zu erhalten.

Für alle Klebstoffe wurde für die Messungen eine Kanüle mit einem Außendurchmesser von 1,8 mm verwendet. Da es nicht möglich war, mit einer Kanüle dieser Größe mit dem Klebstoff AD895 einen B-Faktor von $0,60 \pm 0,06$ einzustellen, wurde dieser zusätzlich mit Kanülen mit einem Außendurchmesser von 1,60 mm, 1,25 mm, 0,90 mm, 0,70 mm und 0,50 mm vermessen.

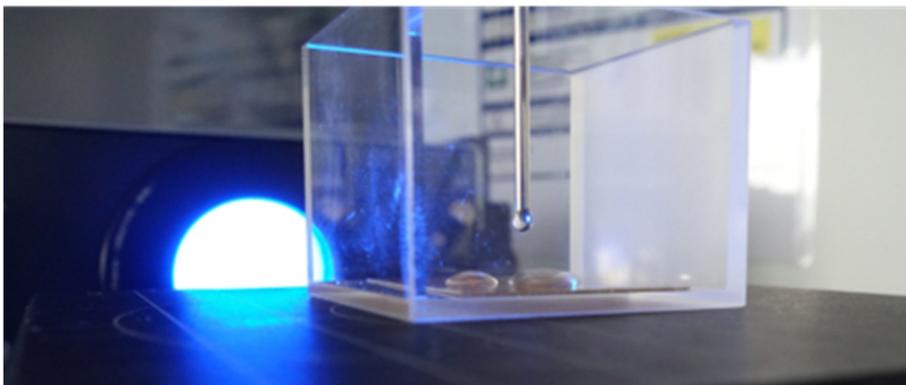


Abbildung 9: Fotografie einer Klebstoffmessung am hängenden Tropfen.

Bestimmung der Oberflächenenergieanteile der Klebstoffe

Um die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie der Klebstoffe zu bestimmen, wurden in Anlehnung an Norm DIN EN ISO 19403-5 [29] flüssige Klebstofftropfen auf der rein dispersen Oberfläche des Silikonelastomers Sylgard abgelegt. Für die Tropfenerzeugung wurde eine Dosiergeschwindigkeit der automatischen Dosiereinrichtung des Kontaktwinkelmessgeräts von $1 \mu\text{l s}^{-1}$ verwendet. Nach dem Ablegen des Tropfens wurde eine Wartezeit zwischen 7 und 200 s eingehalten, um zu gewährleisten, dass der Tropfen das thermodynamische Gleichgewicht erreichen kann. Zur besseren Vergleichbarkeit der Klebstoffe wurde für die Klebstoffe WE-001 bis WE-004 und den Modellklebstoff mit den verschiedenen Füllstoffen die Wartezeit auf 200 s zwischen Tropfenablage und Messung festgelegt. Für die Klebstoffe CR8014 und AD895 wurden andere Messzeitpunkte verwendet, um den abweichenden Verlauf des Kontaktwinkels zu berücksichtigen. Bei Tropfen des Klebstoffs CR8014 wurde ein Messzeitpunkt von 7 s nach Tropfenablage festgelegt, für AD895 eine Wartezeit von 120 s. Mittels Tropfenkonturanalyse wurden die Kontaktwinkel der liegenden Klebstofftropfen auf der dispersen Oberfläche bestimmt und zur Auswertung der Oberflächenenergieanteile der Klebstoffe nach den Gleichungen (7) und (10) genutzt.

Für jeden Klebstoff wurden zur statistischen Absicherung mindestens fünf Tropfen abgelegt und ausgewertet.

Kontaktwinkelmessungen von Klebstofftropfen auf PP

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurden flüssige Klebstofftropfen auf PP-Platten abgelegt. Die PP-Oberflächen wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mit ADP vorbehandelt. Auf die unbehandelte PP-Oberfläche und auf die Proben, die mit den Parametern 14 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit und 8 mm Abstand, 200 mm/s Geschwindigkeit vorbehandelt wurden, wurden Klebstofftropfen der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 abgelegt und ausgewertet. Auf alle anderen PP-Proben wurden Klebstofftropfen der Klebstoffe WE-001 und CR8014 abgelegt und ausgewertet. Es wurden jeweils mindestens fünf Tropfen auf eine Oberfläche abgelegt und ausgewertet. Bei allen Messungen wurde zwischen Tropfenablage und Kontaktwinkelaufnahme eine Wartezeit von 200 s angesetzt.

4.3.2 Wilhelmy Plattenmethode

Die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Wilhelmy-Plattenmethode des Klebstoffs AD895 erfolgte mit einem Tensiometer K100 (KRÜSS GmbH, Hamburg) mit der Standard-Platte Platin bei einer Temperatur von 23 °C. Dabei wurde die Platte mit einer Eintauchtiefe von 6 mm und einer Geschwindigkeit von 1 mm/min senkrecht in die Klebstoffflüssigkeit eingetaucht (vgl. Abbildung 10). Die Platin-Platte ist optimal benetzbar und führt zu einem theoretischen Kontaktwinkel von 0°. Über einen Zeitraum von 35 min wurden an einer Probe vier Messungen durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde eine Messzeit von 60 s gewählt, bei den folgenden max. 300 s. Der Mittelwert der Oberflächenenergie wurde aus den letzten fünf Messpunkten einer Messung gebildet, sofern die Standardabweichung einen Wert kleiner als $0,1 \text{ mN m}^{-1}$ annahm.

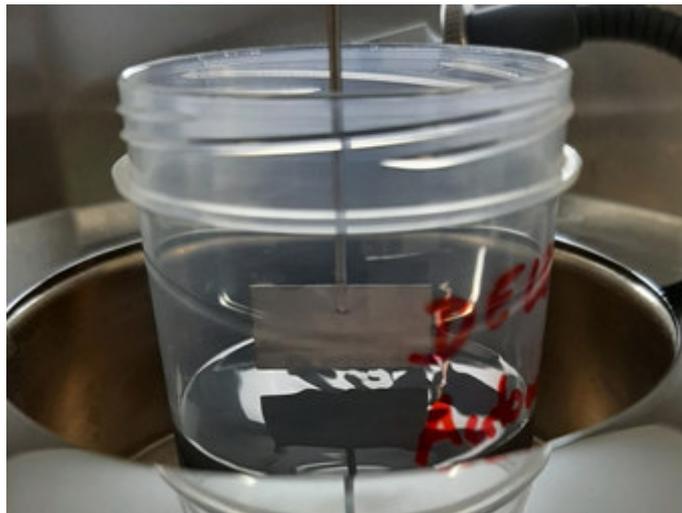


Abbildung 10: Messaufbau zur Bestimmung der Oberflächenenergie des Klebstoffs AD895 mittels Wilhelmy-Plattenmethode.

4.3.3 Inverse Gaschromatographie

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit einem kommerziellen inversen Gaschromatographen durchgeführt (Surface Energy Analyser, SEA®-Version 2 der Firma Surface Measurement Systems Ltd., London). Das Gerät ermöglicht Untersuchungen im Temperaturbereich von 30 °C bis 150 °C mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C und einer Stabilität von $\pm 0,1$ °C. Der Ofen ist für die Aufnahme von zwei 300 mm x 6 mm großen Glas- oder Edelstahlsäulen ausgelegt. Das automatische System zur Injektion von Sondenmolekülen umfasst zwölf Lösungsmittelreservoirs, die die Auswahl von zwölf verschiedenen Sondenmolekülen ermöglichen. Mehrere unabhängige elektronische Massendurchflussregler mit einem Durchflussbereich von $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bis $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ sorgen für eine genaue Steuerung und einen breiten Bereich von Injektionsmengen und Trägergasdurchfluss. Zur Detektion der Retentionszeiten wird ein Flammenionisationsdetektor verwendet.

Lösemittel-Injektionen erfolgten vollautomatisch mit der Cirrus – SEA Control Software (Advanced Version 1.4.0.0). Als Sonden-Moleküle kamen n-Alkane unterschiedlicher Kettenlängen sowie Dichlormethan und Essigsäureethylester als polare Sonden zum Einsatz. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Flussrate des Trägergases bei allen Experimenten 10 sccm bei einer relativen Luftfeuchte von 0 % und die Temperatur 30 °C.

Die Auswertung erfolgte mit der Surface Energy Analysis Software (Advanced Version 1.4.0.0) des Herstellers. Methan-Injektionen wurden zur Bestimmung der »Dead Volume Time« verwendet.

Probenpräparation

Für die Messungen wurden standardisierte Glassäulen mit einer Länge von 300 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm verwendet, welche an der Innenseite mit Dimethyldichlorsilan passiviert sind. Abbildung 11 zeigt beispielhaft IGC-Säulen, die zu Demonstrationszwecken mit einer variablen Menge an Probematerial befüllt, wurden.



Abbildung 11: Beispiele für die in den Untersuchungen verwendeten iGC-Säulen.

Wie oben (Kapitel 2.1.5.3) erwähnt kann die Probe kann als Faser, Partikel oder auch als Film vorliegen.

Im Falle von ausgehärteten Polymerproben wurden das Material mit einer Vibration-Mikromühle zu einem Pulver verkleinert und mit Hilfe eines Siebturms in Größenfraktionen aufgetrennt.

Im Falle nicht-ausgehärteten Klebstoffes, wurde eine Methode entwickelt, um ein (zäh)flüssiges Material messen zu können. Das Messgerät und das Messprinzip gehen von festen Proben aus. In diesem Projekt fließt das Material während der Messung je nach Viskosität in der Säule und der Klebstoff härtet während der Messung weiter aus. Damit ergeben sich mehrere Herausforderungen: (i) es muss verhindert werden, dass der Klebstoff während der Messung aus der Säule läuft, (ii) eine ausreichende Menge Klebstoff mit ausreichender effektiver Oberfläche muss vorhanden sein, und (iii) die Messungen müssen schnell erfolgen.

Um ein Herausfließen des Klebstoffes zu verhindern, wurde die IGC-Säule auf ganzer Länge locker mit Glaswolle gefüllt, dann wird eine definierte Menge Klebstoff über einen Trichter eingefüllt. Da der Klebstoff schlecht fließt wird mit einer Pumpe der Klebstoff weiter in die Säule gezogen (Unterdruck). Dieses Vorgehen löst die beschriebenen Probleme: der Klebstoff benetzt die locker gepackte Glaswolle und stellt damit die benötigte Oberfläche zur Verfügung; da eine sorgsam austarierte Menge Klebstoff verwendet wird, kann kein Klebstoff aus der Säule fließen, da nach dem Benetzen der Glaswolle nicht ausreichend Klebstoff am unteren Ende ankommt.

Die Probenpräparation lässt sich damit in folgende Schritte zusammenfassen: Vorbereitung der Säule, Mischen des Klebstoffes als Zeitpunkt t_0 & Füllen der Säule, Einbau der Säule in die IGC ($t_0 + \text{ca. } 15 \text{ min}$), Start der Messung ($t_0 + 25 \text{ min}$).

Messung

Um die Dauer der Messungen so gering wie möglich zu halten wurde ein minimaler Satz an Lösemitteln verwendet: drei Alkane für die Alkanlinie (Hexan, Pentane, Oktan) sowie Dichlormethan und Ethylacetat. Die Dauer einer Messung liegt damit bei ca. 3,5 h.

4.3.4 Rauheitsmessungen

Mithilfe eines Weißlichtinterferometers (WLI-MoB-100 mit einem 20-fach Objektiv, OPM Messtechnik GmbH, Ettlingen) wurden Rauheitsmessungen der PP-Proben, sowohl unbehandelt als auch nach ADP-Vorbehandlung, durchgeführt. Dafür wurde eine $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ große Fläche ausgemessen und in vier Quadranten von je $2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm}$ mit der Software Inspector (OPM Messtechnik GmbH, Ettlingen) ausgewertet. Für die Auswertung wurde ein Polynom 3. Grades als F-Operator verwendet. Außerdem wurde ein L-Filter von 2,5 mm und ein L/S-Verhältnis von 300:1 gewählt. Die Rauheitskennwerte wurden nach der Norm DIN EN ISO 25178 [51] bestimmt.

4.3.5 Rheologische Untersuchungen

Die rheologischen Untersuchungen erfolgten am Rheolyst 1000 der Firma TA Instruments. Die ungefüllten Klebstoffe wurden mit einem Kegel aus Edelstahl von einem Durchmesser von 60 mm und einem Winkel von 1:59:00 (grad:min:sec) (Spalt $64\text{ }\mu\text{m}$) gemessen. Die Untersuchung der gefüllten Klebstoffe erfolgte mit Hilfe einer parallelen Platte mit einem Durchmesser von 40 mm bzw. 60 mm Durchmesser. Gemessen wurde bei $23\text{ }^\circ\text{C}$. Auf ein Temperieren der Probe vor der Messung musste verzichtet werden, da die Härtingsreaktion unmittelbar nach dem Mischen einsetzte.

Der Klebstoff wurde jeweils unmittelbar vor jeder einzelnen Messung angemischt.

4.4 Untersuchung der mechanischen Festigkeit

4.4.1 Zugscherversuche

Zur Abschätzung der Haftungseigenschaften der untersuchten Klebstoffe auf dem ausgewählten PP wurden Zugscherversuche in Anlehnung an DIN EN 1465 [52] durchgeführt. Dazu wurden je zwei PP-Platten (teilweise vorbehandelt, s. Kapitel 4.2) mit den Klebstoffen WE-001 oder CR8014 überlappend miteinander verklebt. Mithilfe von Abstandshaltern wurde für CR8014 eine Schichtdicke von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$, für WE-001 von etwa 1 mm eingestellt. Eine Übersicht über die hergestellten Proben ist in Tabelle 5 dargestellt. Die Proben wurden zur Aushärtung und zum vollständigen Adhäsionsaufbau für sieben Tage bei Normklima gelagert. Anschließend wurden sie mit einer Universalprüfmaschine vom Typ Z250 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm), die mit einem 5 kN Kraftaufnehmer ausgestattet war, geprüft. Es wurde eine Vorkraft von 10 N angelegt. Um einen Bruch nach Norm im Zeitraum von $(65 \pm 20)\text{ s}$ zu erzielen, wurde für die Proben, die mit dem Klebstoff CR8014 geklebt wurden, eine Trenngeschwindigkeit von $2,0\text{ mm/min}$ eingestellt. Für die Proben des Klebstoffs WE-001 wurde eine Trenngeschwindigkeit von $0,5\text{ mm/min}$ gewählt. Die Proben wurden nach der Trennung zur Bruchbildbewertung fotografiert.

Des Weiteren wurden mit den gleichen Materialien 180° -Peeltests mithilfe einer Stahlfolie durchgeführt. Die Prüfungen sollten zusätzlich Erkenntnisse hinsichtlich Adhäsion bringen, jedoch kam es bei allen Versuchen zum adhäsiven Bruch auf der Stahlfolie, wodurch die Adhäsion zwischen Kunststoff und Klebstoff nicht bewertet werden konnte.

Tabelle 5: Überblick über die hergestellten Probekörper für den Zugscherversuch. Es wurden die Klebstoffe CR8014 und WE-001 verwendet und die ADP-Vorbehandlungsparameter von PP variiert.

Probekörper	Klebstoff	ADP-Vorbehandlungsparameter von PP
1 – 5	CR8014	keine
6 – 10	CR8014	8 mm, 200 mm/s
11 – 15	CR8014	8 mm, 150 mm/s
16 – 20	CR8014	8 mm, 100 mm/s
21 – 25	CR8014	8 mm, 50 mm/s
26 – 30	CR8014	10 mm, 150 mm/s
31 – 35	CR8014	12 mm, 150 mm/s
36 – 40	CR8014	14 mm, 150 mm/s
41 – 45	WE-001	keine
46 – 50	WE-001	8 mm, 200 mm/s
51 – 55	WE-001	8 mm, 150 mm/s
56 – 60	WE-001	8 mm, 100 mm/s
61 – 65	WE-001	8 mm, 50 mm/s
66 – 70	WE-001	10 mm, 150 mm/s
71 – 75	WE-001	12 mm, 150 mm/s
76 – 80	WE-001	14 mm, 150 mm/s

4.4.2 Bruchbildbewertung

Da die Auswertung der Zugscherprüfung die Festigkeit einer Klebverbindung ausschließlich quantitativ charakterisiert, bedarf es zum besseren Verständnis der Zugscherprüfungsergebnisse und zum Differenzieren der Brüche auch einer qualitativen Bewertung. Diese erfolgt oftmals anhand der in DIN EN ISO 10365 [53] aufgeführten Klassifizierung von Bruchbildern, welche schematisch in Abbildung 12 gezeigt ist.

Grundsätzlich werden dabei folgende Versagensbereiche unterschieden: Im Werkstoff (Substratbruch), im Klebstoff (Kohäsionsbruch) oder zwischen Werkstoff und Klebstoff (Adhäsionsbruch). Bei Ersterem wird wiederum zwischen Bruch im Substrat an ein oder mehreren Stellen (SF), dem kohäsiven Bruch im Füge teil (CSF) oder dem Bruch durch Delaminieren (DF) differenziert. Beim Kohäsionsbruch versagt die Klebschicht entweder mittig in der Klebfläche (CF) oder substratnah (SCF). Das Versagen zwischen Werkstoff und Klebstoff wird in Adhäsionsbruch (AF) und Adhäsions-/Kohäsionsbruch mit Schälung (ACFP) unterteilt [53].

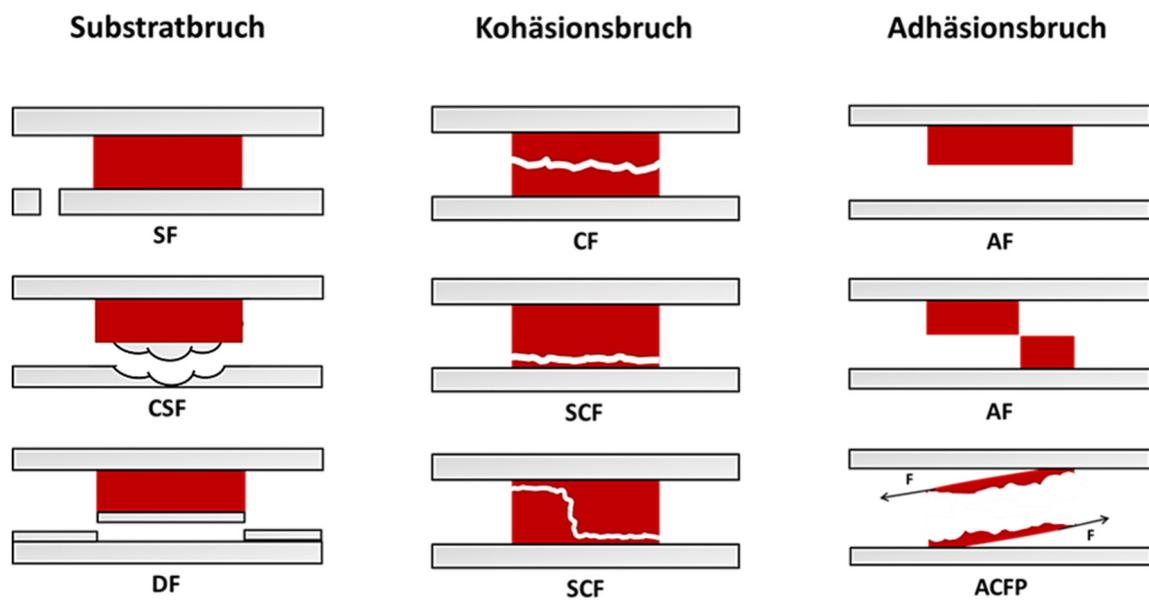


Abbildung 12: Klassifizierung von Bruchbildern nach DIN EN ISO 10365. In Anlehnung an [53].

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Bestimmung der Oberflächenenergie der Substrate

5.1.1 Polypropylen

Die gereinigten und vorbehandelten PP-Oberflächen wurden charakterisiert, indem die Kontaktwinkel von auf der Oberfläche abgelegten Prüfflüssigkeitstropfen bestimmt wurden. Als Referenz wurde dies auch auf einer unbehandelten Oberfläche durchgeführt.

Die zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der abgelegten Prüfflüssigkeitstropfen wurde beobachtet, um den optimalen Messzeitpunkt festzulegen. Die Messung sollte dann durchgeführt werden, wenn sich der Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und der Kontaktwinkel sich nur aufgrund von Verdunstung verändert. Die zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels von je zwei Tropfen der Prüfflüssigkeiten auf einer mit ADP (14 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit) vorbehandelten PP-Oberfläche ist beispielhaft in Abbildung 13 gezeigt.

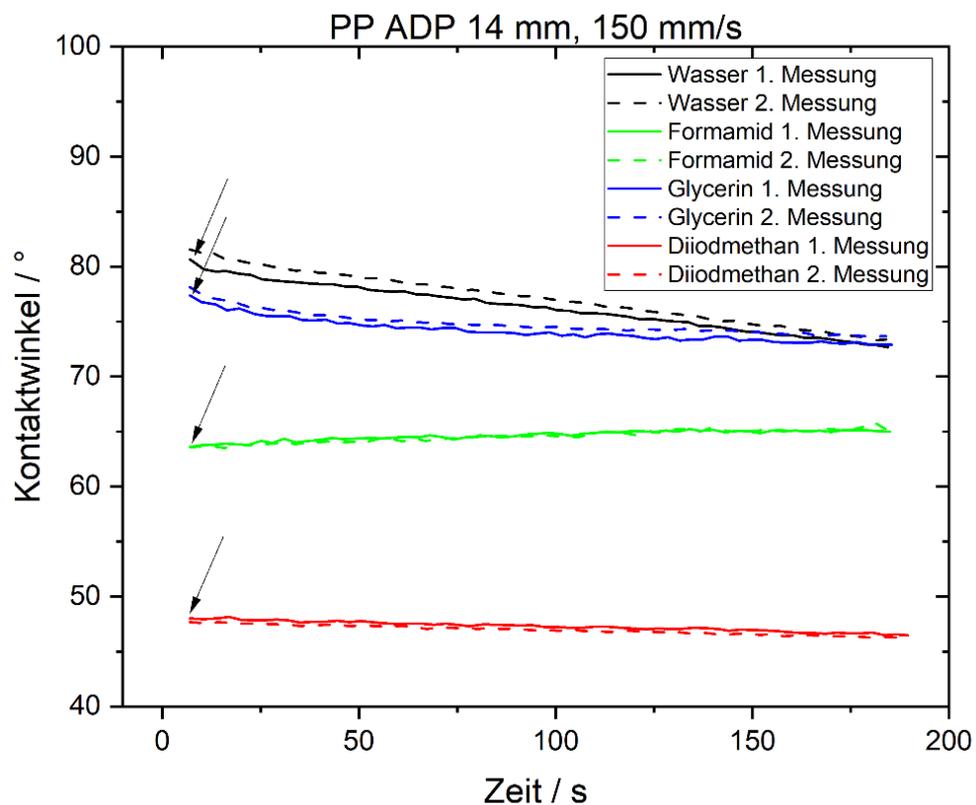


Abbildung 13: Zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels eines auf einer mit ADP (14 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit) vorbehandelten PP-Oberfläche abgelegten Tropfens der Prüfflüssigkeiten Wasser, Formamid, Diiodmethan und Glycerin. Die eingezeichneten Pfeile zeigen den Messzeitpunkt an.

Die Kontaktwinkel der Wasser-, Glycerin- und Diiodmethan-Tropfen sinken leicht, während die Kontaktwinkel der Formamid-Tropfen nahezu unverändert bleiben. Bei den Formamid-Tropfen wurde keine Volumenänderung aufgrund von Verdunstung beobachtet. Für die untersuchten PP-Oberflächen wurde deshalb eine Wartezeit von 7 s zwischen

Platzieren des Tropfens und Messen des Kontaktwinkels für alle Prüfflüssigkeiten festgelegt.

Nach dem Festlegen der Messzeitpunkte wurden dann, wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben, mindestens fünf Tropfen je Prüfflüssigkeit abgelegt und ausgewertet, um aus den Kontaktwinkeln die Oberflächenenergien und -energieanteile- zu bestimmen. Für die Ergebnisse nach OWRK-Theorie wurden die Prüfflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan verwendet.

Die Werte der Oberflächenenergieanteile nach OWRK (vgl. Abbildung 14) sind grafisch gegen die ADP-Vorbehandlungsparameter aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen der unbehandelten PP-Oberfläche sind als Referenz aufgetragen. Die Intensität der ADP-Vorbehandlung ist in der Auftragung von links nach rechts steigend, sie erhöht sich bei geringerem Behandlungsabstand und -geschwindigkeit-.

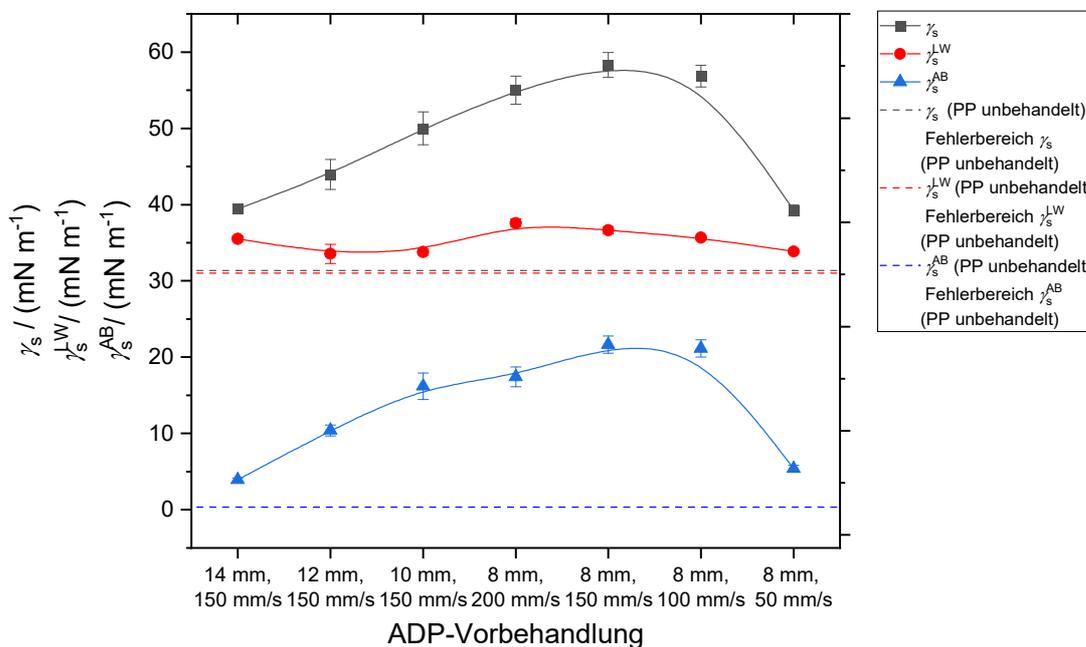


Abbildung 14: Oberflächenenergieanteile nach OWRK von mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz. Die ADP-Vorbehandlungsintensität steigt von links nach rechts.

Der disperse Anteil der Oberflächenenergie nach OWRK γ_s^{LW} steigt mit der Vorbehandlung gegenüber der Referenz leicht an und schwankt dann um einen Wert von etwa 35 mN m^{-1} bei den verschiedenen Vorbehandlungsparametern. Eine größere Veränderung ist im polaren Anteil der Oberflächenenergie γ_s^{AB} zu erkennen, der mit der Vorbehandlungsintensität bis zur Vorbehandlung mit den Parametern 8 mm Behandlungsabstand, 100 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit stark ansteigt. Dies ist auf den Einbau von Sauerstoff und dem Entstehen von polaren Hydroxy-, Carboxyl- und Carbonylgruppen zurückzuführen [1]. Danach kommt es zu einem starken Abfall der Oberflächenenergie. Bei 8 mm Abstand und 50 mm/s Geschwindigkeit ist die Vorbehandlungsintensität so groß, dass es zu einer Überbehandlung der Oberfläche kommt. Die Polymerketten

degradieren und die Oberflächenenergie sinkt [1]. Dies ist auch durch eine Verfärbung der Oberfläche zu erkennen (vgl. Abbildung 15).



Abbildung 15: Fotografie einer PP-Oberfläche nach der ADP-Vorbehandlung mit einem Behandlungsabstand von 8 mm und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 50 mm/s. Durch die Vorbehandlung entstand ein unregelmäßig heller gefärbter Bereich auf der schwarzen PP-Oberfläche.

Von Coronabehandlungen ist bekannt, dass entstehende Oxidationsprodukte an der Oberfläche polar sind, was die Oberflächenenergie des Kunststoffes erhöht. Die gebildete „low-molecular-weight oxidized molecules“ (kurz: LMWOM)-Schicht führt allerdings in vielen Fällen nicht zur Haftungssteigerung [14, 54]. Es ist daher von ähnlichen Effekten bei den mit ADP überbehandelten PP-Proben auszugehen. Außerdem ist es möglich, dass es durch die ADP-Vorbehandlung zu Veränderungen der Oberflächenrauheit kommt, was in Kapitel 5.2 näher untersucht wird.

Aus den Ergebnissen lassen sich nun die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Wetting Envelopes aufspannen, die die Benetzungsfähigkeit abbilden sollen (vgl. Abbildung 16). Nach der Theorie spannt diese Wetting Envelope den Bereich auf, in dem es zu einer vollständigen Benetzung durch eine Flüssigkeit kommen würde. Das Wertepaar der polaren und dispersen Oberflächenenergieanteile einer Flüssigkeit wird in den Graphen eingezeichnet, und falls dieser Punkt innerhalb der Wetting Envelope liegt, sollte ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf der untersuchten Oberfläche einen Kontaktwinkel von 0° aufweisen.

Anhand Abbildung 16 wird deutlich, dass die Benetzung von unbehandeltem PP nur durch Flüssigkeiten mit einer geringen Oberflächenenergie, vor allem mit einem geringen polaren Anteil, möglich ist. Durch die ADP-Vorbehandlungen vergrößert sich die Fläche der Wetting Envelopes. Daraus folgt, dass eine vollständige Benetzung auch für Flüssigkeiten mit einer höheren Oberflächenenergie möglich sein könnte. Die größten Flächen spannen die Wetting Envelopes bei der Vorbehandlung bei 8 mm Behandlungsabstand und 100 bzw. 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit auf. Diese Vorbehandlungs-Parameter sind also für Benetzungsuntersuchungen mit Klebstoffen besonders interessant. Durch die Überbehandlung bei 8 mm Abstand und 50 mm/s Geschwindigkeit wird die Fläche der Wetting Envelope wieder verkleinert, hier ist keine Verbesserung der Benetzung durch die stärkere Vorbehandlung zu erwarten.

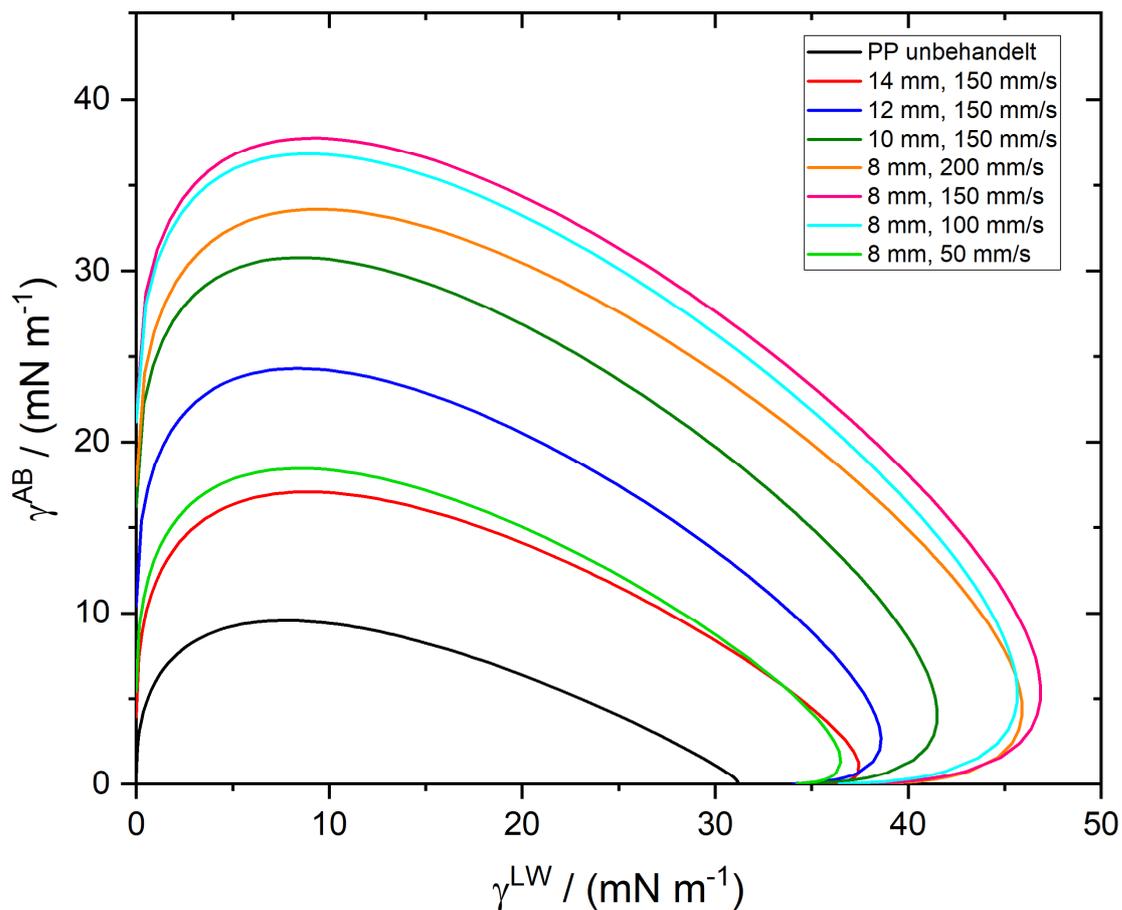


Abbildung 16: Wetting Envelopes für eine vollständige Benetzung einer PP-Oberfläche, unbehandelt und mit ADP-Vorbehandlung mit verschiedenen Parametern.

5.1.2 Sylgard

Das Silikonelastomer Sylgard wurde gerakelt und vollständig ausgehärtet. Die Oberfläche soll als disperse Referenzoberfläche für die Untersuchung der Klebstoffe verwendet werden und muss dafür hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie charakterisiert werden. Dazu wurde zuerst die zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel von Prüflüssigkeitstropfen auf der Oberfläche beobachtet und anhand dieser geeignete Messzeitpunkte für die Bestimmung der Oberflächenenergie des Referenzmaterials bestimmt (vgl. Abbildung 17, Tabelle 6).

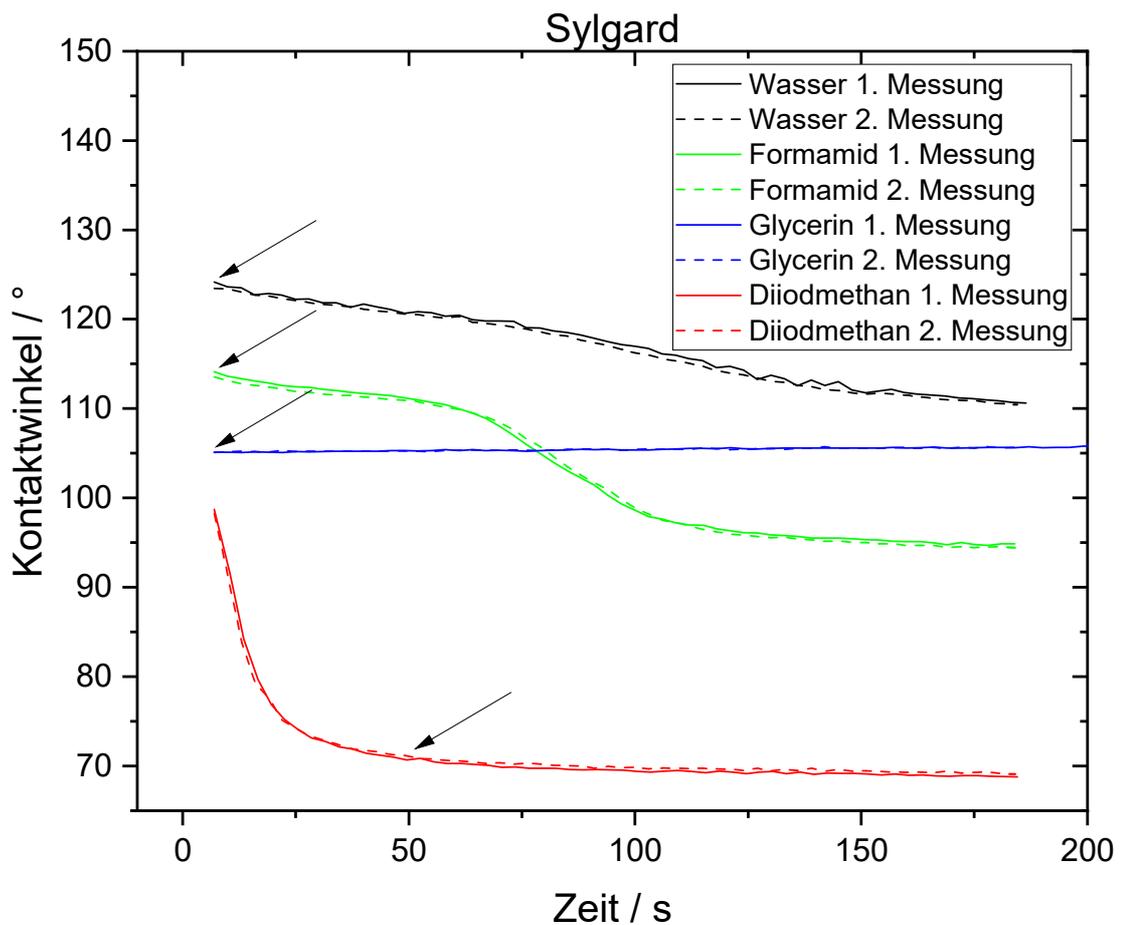


Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüflüssigkeitstropfen auf Sylgard.

Tabelle 6: Wartezeit zwischen Tropfenablage und Kontaktwinkelmessung der Prüflüssigkeitstropfen auf verschiedenen Oberflächen.

Oberfläche	Wartezeit für einen Tropfen / s			
	Wasser	Formamid	Glycerin	Diiodmethan
Sylgard	7	7	7	50

Anschließend wurden die Kontaktwinkel von mindestens fünf Prüflüssigkeitstropfen zum Messzeitpunkt bestimmt und hinsichtlich der Oberflächenenergien und -energieanteile nach OWRK ausgewertet (Tabelle 7). Der polare Anteil der Oberflächenenergie liegt unter $1,00 \text{ mN m}^{-1}$. Aus diesem Grund kann die Sylgard-Oberfläche für die Charakterisierung der Klebstoffe als nahezu vollständig disperse Oberfläche verwendet werden.

Tabelle 7: Oberflächenenergie γ_S , disperser Anteil γ_S^{LW} und polarer Anteil γ_S^{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK der Sylgard-Oberfläche.

Oberfläche	$\gamma_S /$ (mN m ⁻¹)	$\gamma_S^{LW} /$ (mN m ⁻¹)	$\gamma_S^{AB} /$ (mN m ⁻¹)
Sylgard	23,09 ± 0,16	22,51 ± 0,10	0,58 ± 0,06

5.1.3 Xiameter

Die Silikonflüssigkeit Xiameter könnte alternativ zu Sylgard als disperse Referenzoberfläche für die Messungen mit Klebstofftropfen verwendet werden. Da es sich um ein ein-komponentiges System handelt, wird es nicht durch Mischungsschwankungen beeinflusst und könnte eine verlässlichere Referenz darstellen. Dafür muss die Oberfläche hinsichtlich ihrer Oberflächenenergien charakterisiert werden.

Dafür wurden auf der gerakelten Silikonflüssigkeit Xiameter Tropfen der Prüfflüssigkeiten abgelegt. Die abgelegten Tropfen mischten sich instantan mit der Flüssigkeit, was in der Tropfenkontur erkennbar ist (vgl. Abbildung 18). Durch das Abflachen der Tropfen zu den Seiten hin war es nicht möglich, einen Kontaktwinkel auszuwerten. Der angelegte YoungLaplace-Fit kann die Tropfenkontur nicht wiedergeben. Es können keine Oberflächenenergien oder --energieanteile bestimmt werden, weshalb die Silikonflüssigkeit Xiameter nicht als Referenzoberfläche verwendet werden -kann.

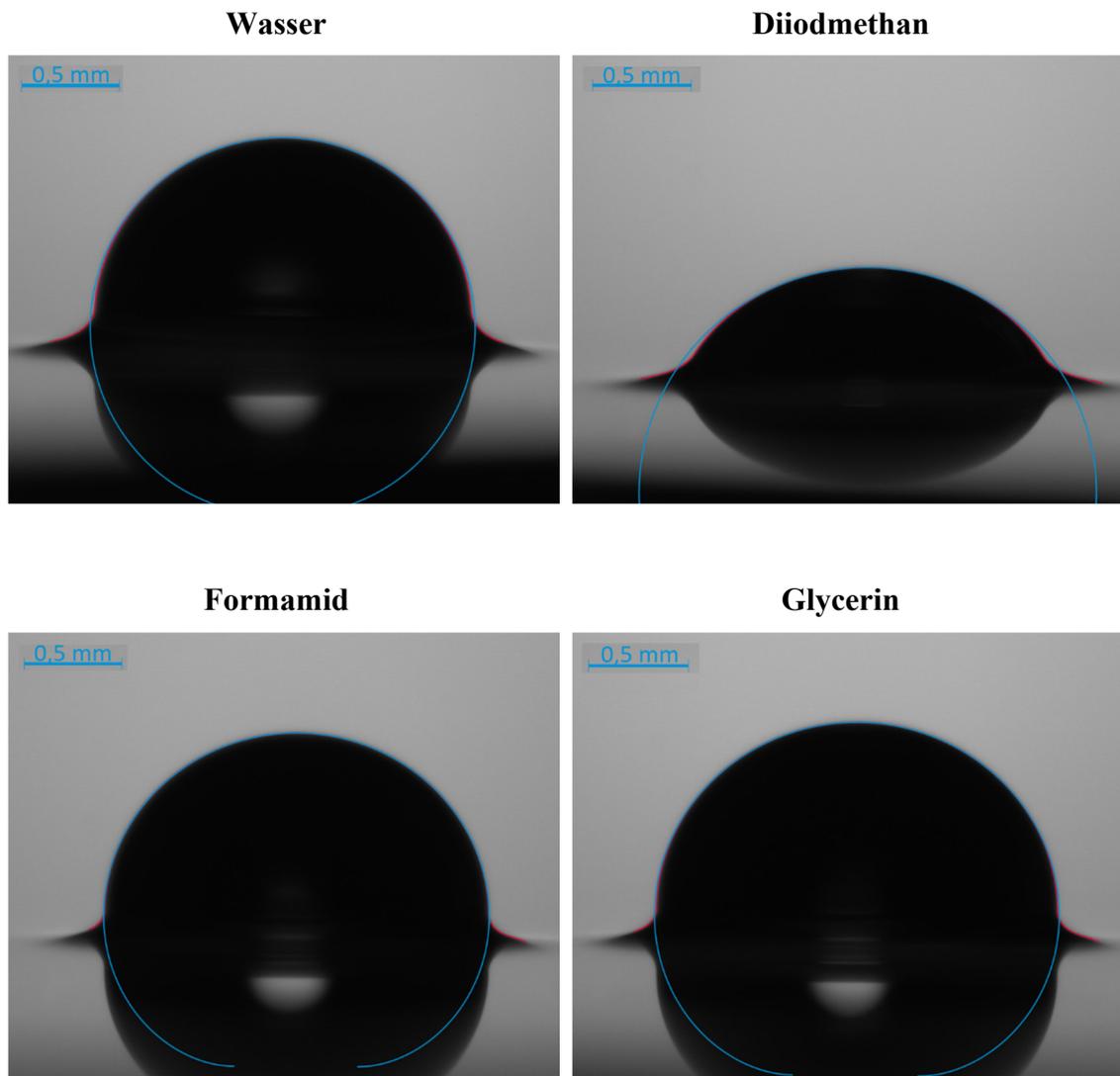


Abbildung 18: Tropfen der Prüfflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan, Formamid und Glycerin, abgelegt auf der Silikonflüssigkeit Xiameter. Die Tropfenkontur kann durch den angelegten Fit (eingezeichnet in blau) nicht vollständig abgebildet werden.

5.2 Rauheitsmessungen der Polypropylen-Oberfläche

Die Rauheitskennwerte der PP-Oberflächen wurden mittels Weißlicht-Interferometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 aufgetragen.

Die Rauheitskennwerte der PP-Oberfläche schwanken von der Vorbehandlung mit den Parametern 14 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit bis hin zu 8 mm Abstand, 200 mm/s Geschwindigkeit um die Referenzwerte der unbehandelten PP-Oberfläche. Der Faktor Rauheit ist somit für die Benetzungsvorhersage im Vergleich der genannten Vorbehandlungsintensitäten im untersuchten mikroskaligen Größenbereich vernachlässigbar und kann auch bei der Betrachtung der Adhäsion im Vergleich der Vorbehandlungsparameter vernachlässigt werden. Bei der Oberfläche, die mit den Parametern 8 mm Behandlungsabstand, 50 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit mit ADP vorbehandelt wurde, kam es zu einer signifikanten Erhöhung der Rauheit. Dies ist durch die

Überbehandlung ausgelöst. Es kam zur Degradation von Polymerketten und die Oberfläche wurde makroskopisch verändert.

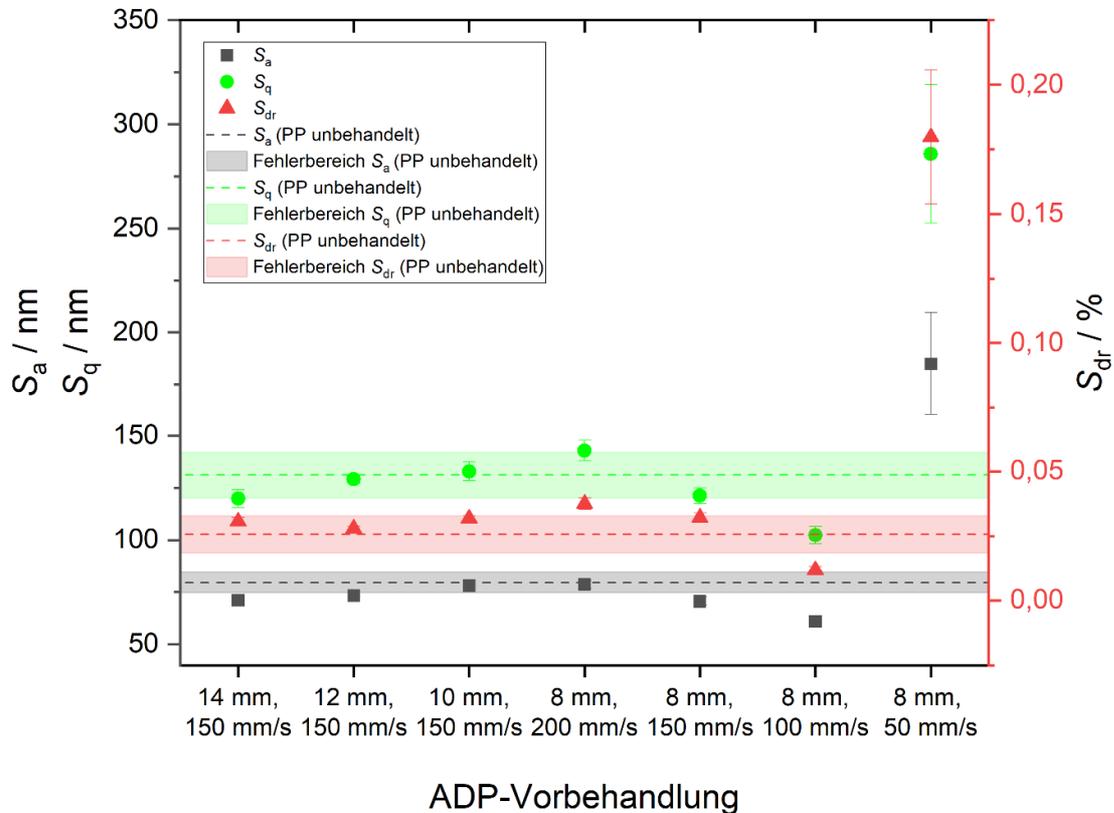


Abbildung 19: Oberflächenrauheitskennwerte der mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen. Die Werte einer unbehandelten PP-Oberfläche sind als Referenz eingetragen. Die Vorbehandlungsintensität steigt von links nach rechts an.

5.3 Rheologische Messungen der Klebstoffe

Das Fließverhalten von viskosen Medien hängt von der Temperatur, der Kraft, die auf das Medium wirkt, und oft auch von der Vorgeschichte der Probe ab. Ein Klebstoff, der auf ein Substrat appliziert wurde, ist während des Klebstoffauftrages bereits stark geschert worden. Das Ausmaß dieser Scherung ist wiederum abhängig vom Applikationsprozess. In den meisten Fällen ist allerdings davon auszugehen, dass Strukturen in der Probe, die sich während einer Ruhezeit aufbauen können, durch die Scherung während der Applikation zerstört wurden. Liegt der Tropfen auf dem Substrat, so wirkt nur noch die Schwerkraft auf den Tropfen, die ein Fließen bewirken kann. Diese Kraft ist relativ klein und der Tropfen befindet sich in einem Zustand der Ruhe. Innere Strukturen, wie sie für thixotrope Fluide bekannt sind, können aufgebaut werden. Für thixotrope Medien bedeutet das, dass die sogenannte Ruheviskosität im Laufe der Zeit auf einen Maximalwert ansteigt und dort verbleibt. Der gegenteilige Effekt – in der Rheologie als rheopex bezeichnet – wurde bei Klebstoffen noch nie beobachtet.

Um die viskosen Eigenschaften eines ruhenden Klebstofftropfens nach der Klebstoffapplikation auf einem Substrat zu messen, wird also ein Versuch benötigt, bei dem der Klebstoff bei einer möglichst kleinen Scherkraft untersucht wird. Zeigt der Klebstoff ein

thixotropes Fließverhalten, so muss die Probe vorgeschert werden, um alle inneren Strukturen im Fluid zu zerschneiden.

Ausgehend von diesen Überlegungen, wurde die folgende Vorgehensweise für die Charakterisierung des Fließverhaltens eines applizierten Klebstofftropfens gewählt:

1. Versuch: Scherrampe bis 100 1/s

In diesem Versuch soll zum einen geklärt werden, welches Fließverhalten vorliegt: thixotropes Fließverhalten, strukturviskoses Fließverhalten oder newtonsches Fließverhalten.

Ein Fluid hat ein newtonsches Fließverhalten, wenn die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit ist. Bei thixotropem Scherverhalten ist die Viskosität des Fluids abhängig von der Scherzeit: die Viskosität nimmt mit zunehmender Scherzeit ab. Strukturviskoses Fließverhalten ist dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität mit zunehmendem Schergefälle abnimmt. Dilatantes Fließverhalten ist bei Klebstoffen selten; die Viskosität nimmt mit zunehmendem Schergefälle zu. Es kann beispielsweise bei einer sehr hohen Packungsdichte kleiner sphärischer Füllstoffpartikel beobachtet werden.

Die Bestimmung des Fließverhaltens ist für die geplante Charakterisierung des Klebstofftropfens auf einem Substrat nach einer Klebstoffapplikation wichtig, um einen geeigneten rheologischen Versuch zu definieren.

Die zweite Information, die aus diesem ersten Versuch gewonnen wird, ist die Aussage darüber, bei welcher Scherkraft eine Scherrate von 10 1/s erreicht wird. Diese Information ist nötig für die Festlegung der Randbedingungen des zweiten Versuchs, bei dem das Fließverhalten bei sehr kleinen Scherkräften untersucht werden soll.

Versuchsdurchführung der 1. Versuchsreihe:

Temperatur: 23 °C

1. Rampe: von 0,1 1/s auf 100 1/s innerhalb von 10 Minuten; log Datenerfassung
2. Haltezeit von 1 Minute bei 100 1/s
3. Rampe von 100 1/s auf 0,1 1/s innerhalb von 10 Minuten; log Datenerfassung

Bei diesem Versuch handelt es sich um einen sogenannten thixotropen Loop. Mit Hilfe dieses Versuches können alle oben beschriebenen Typen des Fließverhaltens unterschieden werden:

Liegt newtonsches Fließverhalten vor, so ist die Viskosität unabhängig von Schergefälle und Scherzeit und es wird beim Auftrag der Viskosität gegen das Schergefälle eine Gerade parallel zur X-Achse erhalten.

Bei rein strukturviskosem oder scherverdünnendem Fließverhalten nimmt die Viskosität mit zunehmendem Schergefälle ab (1. Rampe) und mit abnehmendem Schergefälle wieder zu (2. Rampe). Die Messpunkte der 1. und der 2. Rampe liegen aufeinander.

Bei thixotropem Fließverhalten nimmt die Viskosität mit der Scherzeit ab. Das bedeutet, dass die Viskosität der Probe während der 1. Rampe ebenfalls abnimmt, da während des Versuches nicht nur die Scherrate verändert wird, sondern die Scherzeit zunimmt. Wird nur die 1. Rampe betrachtet, so kann nicht zwischen strukturviskosem und thixotropem Verhalten unterschieden werden. Bei rein thixotropem Verhalten des Klebstoffes, nimmt die Viskosität während der Messung der 2. Rampe jedoch nicht wieder zu. Dies würde

erst geschehen, wenn die Probe in Ruhe ist bzw. das Schergefälle so niedrig ist, dass die inneren Strukturen in der Probe wieder aufgebaut werden können. Bei rein thixotropem Fließverhalten bilden die Datenpunkte der 2. Rampe eine Parallele zur X-Achse.

Oft findet man bei Klebstoffen eine Mischung zwischen thixotropem und strukturviskosem Fließverhalten. In diesem Fall liegen die Datenpunkte der 2. Rampe unterhalb der 1. Rampe, steigen aber mit abnehmendem Schergefälle wieder an.

Da die untersuchten Klebstoffproben reaktiv sind und unmittelbar nach dem Mischen die Härtung bei Raumtemperatur einsetzt, wurde auf ein Temperieren der Probe vor der Messung verzichtet. Ebenso wurde die Haltezeit zwischen den beiden Rampen möglichst kurz gewählt.

Ergebnis der 1. Versuchsreihe – Füllstoff Calzit

In Abbildung 20 sind die Viskositäten in Abhängigkeit vom Schergefälle für den ungefüllten Modellklebstoff sowie für den Modellklebstoff mit unterschiedlichem Gehalt von Calzit MS 70 zusammengefasst.

Der ungefüllte Modellklebstoff sowie der mit 20 m% Calzit gefüllte Modellklebstoff zeigen keine erkennbare Abhängigkeit der Viskosität vom Schergefälle. Dies trifft für die 1. und 2. Rampe zu. Zu Beginn der Messung liegen die Datenpunkte noch nicht ganz auf einer Geraden. Dies liegt daran, dass die Probe aus oben diskutierten Gründen vor der Messung nicht temperiert wurde, sondern unmittelbar nach dem Mischen im Thinky Mischer ins Rheometer eingebracht und gemessen wurde. Durch die hohe Scherrung während des Mischvorganges ist die Temperatur der Probe leicht erhöht. Im Verlaufe der Messung stellt sich eine Proben temperatur von 23 °C ein.

Der Kurvenverlauf der Proben des Modellklebstoffes mit 40, 50, 60 und 70 m% Calzit zeigt eine abnehmende Viskosität mit zunehmendem Schergefälle. Die 2. Rampe lieferte das gleiche Bild. Es handelt sich also um ein strukturviskoses Fließen. Dies war auf Grund der Formanisotropie der Füllstoffpartikel zu erwarten.

Bei einigen Proben liegen die Werte, die während der 2. Rampe gemessen wurden, leicht oberhalb der Werte, die während der 1. Rampe ermittelt wurden. Dies ist mit der zunehmenden Viskosität während der Messung auf Grund der fortschreitenden Härtung zu erklären. Es handelt sich nicht um ein dilatantes Fließverhalten.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Kurven mit zunehmendem Füllstoffgehalt auf einem höheren Viskositätsniveau liegen. Über den gesamten gemessenen Scherratenbereich lässt sich feststellen, dass die Viskosität mit zunehmendem Füllstoffgehalt zunimmt. Auch dieses Ergebnis war zu erwarten.

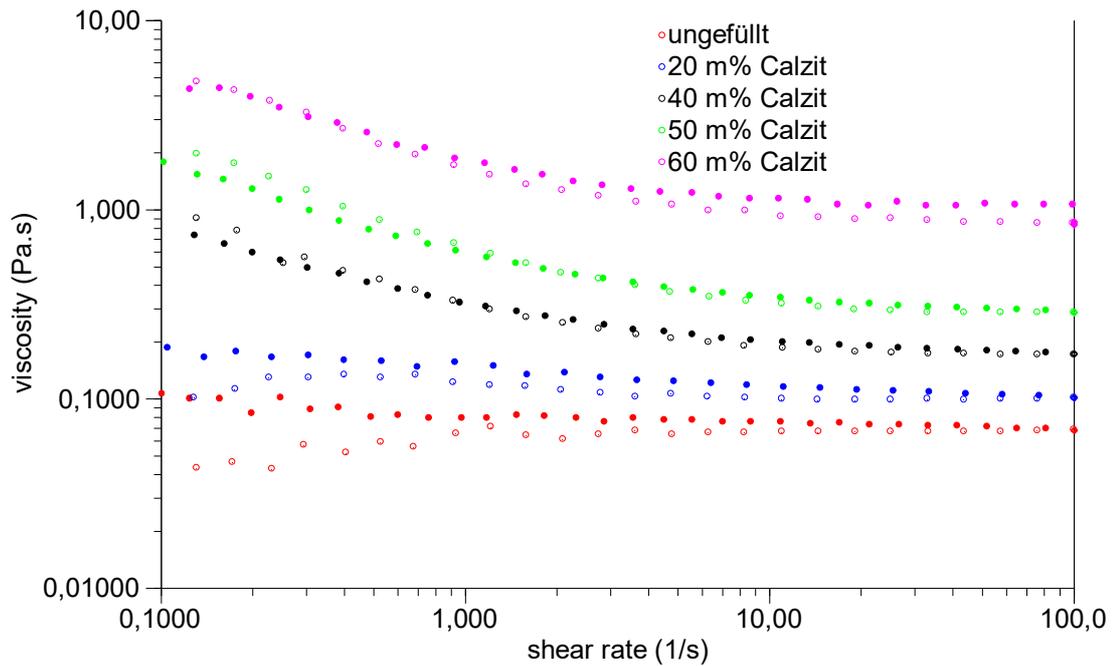


Abbildung 20: 1.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Schergefälle; Füllstoff Calzit MS 70; offene Kreise – 1. Rampe; ausgefüllte Kreise – 2. Rampe.a

Tabelle 8: Viskosität bei Scherrate 10 1/s; Füllstoff Calzit MS 70.

Füllstoffgehalt [m%]	shear stress [Pa]	Viskosität [Pa s]
0	0,99	0,11
20	0,99	0,12
40	2,25	0,21
50	2,98	0,35
60	9,92	0,91
70	75,40	6,95
75	527,00	57,96

Tabelle 8 zeigt die Viskositäten und den Scherstress, der bei den verschiedenen Proben bei einer Scherrate von 10 1/s gemessen wurde. Die Werte für den Scherstress wurden für das Setzen des Messfensters bei den scherstressabhängigen Messungen (2. Versuch) genutzt.

Ergebnis der 1. Versuchsreihe – Füllstoff Aerosil

Aerosil ist ein Füllstoff, der je nach Polarität der Oberfläche zu ausgeprägtem thixotropen Fließverhalten führen kann. Aerosil R 972 ist eine mit Dimethyldi-chlorsilan hydrophobierte pyrogene Kieselsäure. Damit wird eine starke Wechselwirkung zwischen den Füllstoffpartikeln unterdrückt.

In Abbildung 21 sind die Viskositäten in Abhängigkeit vom Schergefälle des oben beschriebenen Versuches für den ungefüllten Modellklebstoff sowie für den Modellklebstoff mit unterschiedlichem Gehalt an Aerosil R 972 dargestellt.

Wie bereits bei den mit Calzit MS70 gefüllten Proben steigt auch hier erwartungsgemäß die Viskosität mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Aufgrund der ablaufenden Härtingsreaktion während der Messung liegen die Datenpunkte der 2. Rampe leicht oberhalb der Datenpunkte der ersten Rampe. Die Viskosität ist abhängig vom Schergefälle: mit zunehmendem Schergefälle nimmt die Viskosität ab. Bereits ein relativ geringer Füllstoffgehalt führt zu einem relativ hohen Anstieg der Viskosität.

Tabelle 9 enthält die Werte für den Scherstress und die Viskosität, die bei einer Scherrate von 10 1/s erhalten wurden.

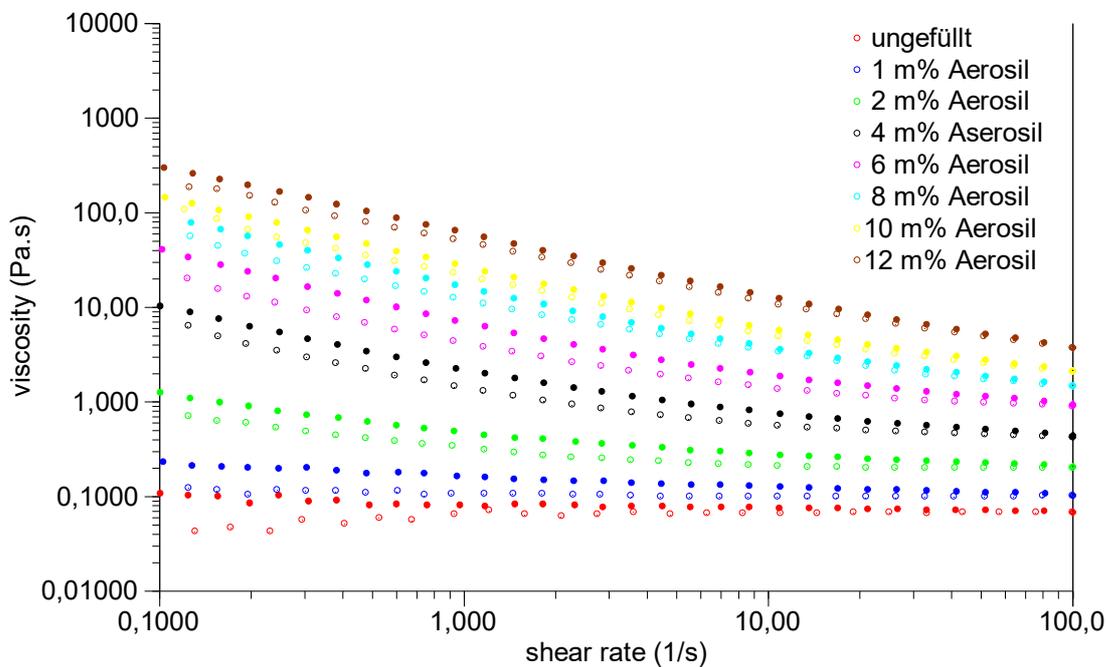


Abbildung 21: 1.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Schergefälle; Füllstoff Aerosil R 972; offene Kreise – 1. Rampe; ausgefüllte Kreise – 2. Rampe.

Tabelle 9: Viskosität bei Scherrate 10 1/s; Füllstoff Aerosil R 972.

Füllstoffgehalt [m%]	shear stress [Pa]	Viskosität [Pa s]
0	0,99	0,11
1	0,99	0,12
2	1,98	0,20
2	1,59	0,18
4	5,97	0,51
6	11,93	1,24
6	14,88	1,32
8	28,63	2,97
8	28,56	3,22
10	51,56	6,02
12	114,30	13,07

Versuchsdurchführung der 2. Versuchsreihe:

Temperatur: 23 °C

1. Rampe in Abhängigkeit des Scherstress über 3 Dekaden innerhalb von 10 Minuten; log Datenerfassung; 8 Punkte pro Dekade

Bei dem 2. Versuch geht es darum, das Fließen bei sehr kleinem Scherstress bzw. Schergefälle zu messen. Dafür wurde im 1. Versuch abgelesen, bei welchem Scherstress sich ein Schergefälle von 10 1/s eingestellt hat. Der 2. Versuch wurde bei einem um 3 Dekaden kleinerem Scherstress gestartet. Je nach Fließverhalten des Fluids reicht ein so kleiner Scherstress bereits aus, um Datenpunkte zu messen oder aber die Probe bleibt noch in Ruhe und es wird ein höherer Scherstress benötigt, um die Probe ins Fließen zu bringen. Damit soll erreicht werden, den Beginn des Fließens, also den Scherstress, der nötig ist, um den Klebstoff zum Fließen zu bringen, zu beobachten. Diese Werte hängen von der Vorgeschichte und Konditionierung der Probe sowie vom Beobachtungsfenster ab.

Ergebnis der 2. Versuchsreihe – Füllstoff Calzit

In Abbildung 22 sind die Viskositäten im Bereich des Fließbeginns in Abhängigkeit vom Scherstress für den ungefüllten Modellklebstoff sowie für den Modellklebstoff mit unterschiedlichem Gehalt an Calzit MS 70 zusammengefasst.

Beim ungefüllten Modellklebstoff sowie bei einem Füllstoffgehalt von 20 m% Calzit liegen die Messwerte fast parallel zur x-Achse. Die anfänglichen Schwankungen können darauf zurückgeführt werden, dass hier die gemessenen Werte bereits an der Grenze zu dem, was das Messgerät sicher erfassen kann, liegen.

Mit zunehmendem Füllstoffgehalt sind die folgenden Beobachtungen zu machen:

1. Die Kurvenform verändert sich. Bei geringerem oder keinem Füllstoffgehalt ergeben die Messpunkte eine Parallele zur X-Achse. Bei höherem Füllstoffgehalt wird eine Kurve erhalten, die eine Abnahme der Viskosität mit zunehmendem Scherstress beschreibt. Bei einem Füllstoffgehalt von 50 m% und 60 m% deutet sich zu Messbeginn ein Plateau an. Dies kann auf eine Fließgrenze hinweisen.
2. Der Beginn des viskosen Fließens verschiebt, sich zu höherem Scherstress. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird ein höherer Scherstress benötigt, damit die Probe während des Beobachtungszeitraums eine merkliche Deformation erleidet oder in ein Fließen übergeht.
3. Die Viskosität steigt. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt nimmt die Viskosität für den ersten Messpunkt zu und die gesamte Kurve liegt auf einem höheren Wertenniveau.

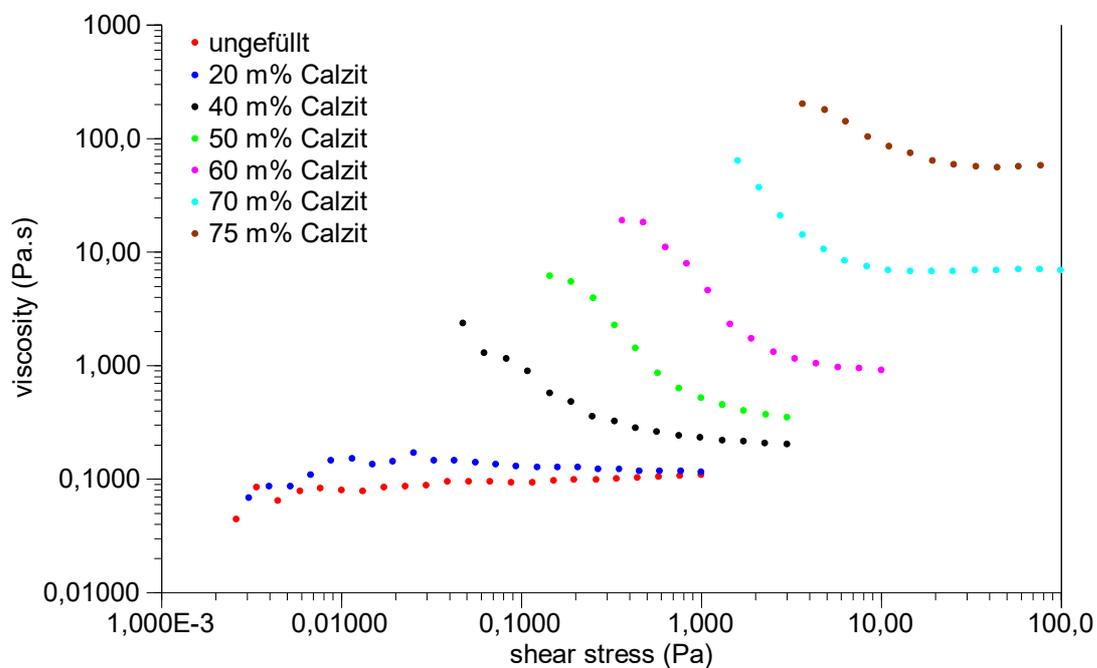


Abbildung 22: 2.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Scherstress; Füllstoff Calzit MS 70.

Tabelle 10 enthält die Werte für den jeweils ersten Messpunkt, der bei den gewählten Beobachtungsbedingungen erhalten wurde.

Tabelle 10: Werte für den jeweils ersten Messpunkt der Versuchsreihe 2; Füllstoff Calzit MS 70.

Füllstoffgehalt [m%]	shear stress [Pa]	shear rate [1/s]	Viscosity [Pa s]
0	2,60E-03	0,06	0,04
20	3,00E-03	0,05	0,07
40	0,047	0,02	2,30
50	0,14	0,02	6,10
60	0,36	0,02	18,90
70	2,24	0,033	65,60
75	3,64	0,02	198,00

Ergebnis der 2. Versuchsreihe – Füllstoff Aerosil

In Abbildung 23 sind die Viskositäten im Bereich des Fließbeginns in Abhängigkeit vom Scherstress für den ungefüllten Modellklebstoff sowie für den Modellklebstoff mit unterschiedlichem Gehalt an Aerosil R 972 dargestellt.

Hier ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Versuchen mit dem Füllstoff Calzit MS 70.

Mit zunehmendem Füllstoffgehalt sind mit dem Füllstoff Aerosil R 972 die folgenden Beobachtungen zu machen:

1. Die Kurvenform verändert sich: Bei einem geringen Füllstoffgehalt von 1 m% Aerosil R 972 bilden die Messwerte nahezu eine Parallele zur X-Achse. Bei höherem Füllstoffgehalt verändert sich die Kurvenform. Ab einem Füllstoffgehalt von 8 m% ist ein ausgeprägtes Plateau auf einem hohen Viskositätsniveau zu sehen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Deformation aber noch nicht um ein viskoses Fließen der Probe. Auffällig ist, dass der Beginn des Plateaus unabhängig vom Füllstoffgehalt im gleich Scherstressbereich beginnt.
2. Der Beginn des viskosen Fließens verschiebt sich mit zunehmendem Füllstoffgehalt zu höherem Scherstress.
3. Die Viskosität steigt. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt nimmt die ermittelte Viskosität bei Betrachtung des gleichen Scherstress zu.

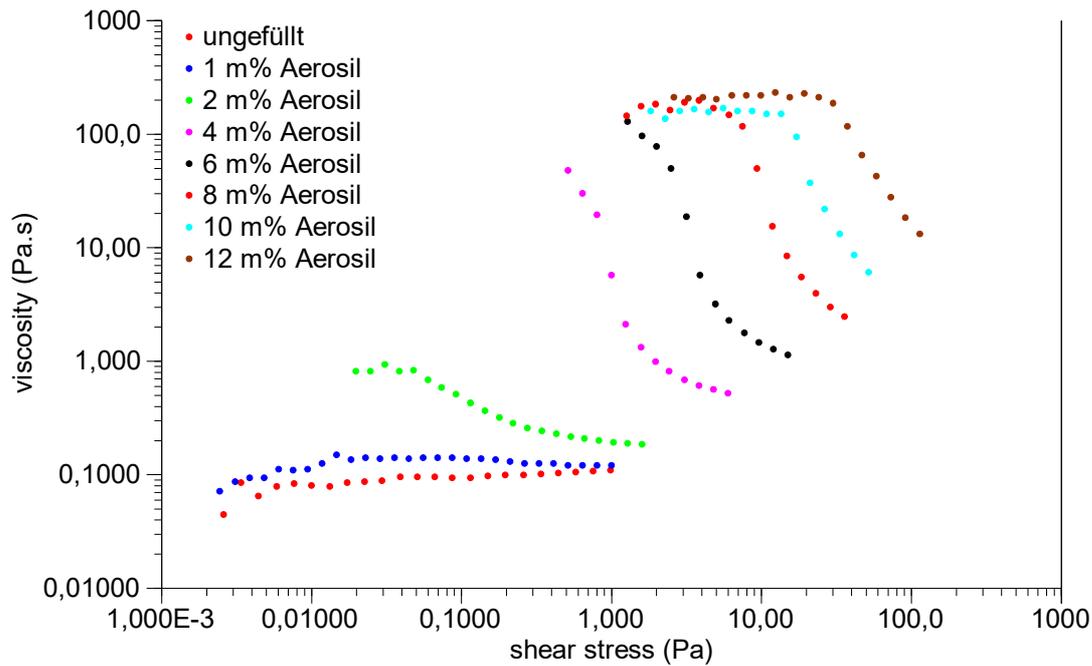


Abbildung 23: 2. Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Scherstress; Füllstoff Aerosil R 972.

Tabelle 11: Werte für den jeweils ersten Messpunkt der Versuchsreihe 2; Füllstoff Aerosil R 972

Füllstoffgehalt [m%]	shear stress [Pa]	shear rate [1/s]	Viscosity [Pa s]
0	2,59E-03	0,06	0,04
1	2,46E-03	0,04	0,07
2	1,98E-02	0,03	0,80
4	5,13E-01	0,01	47,00
6	1,03E+00	0,01	94,00
8	1,26E+00	0,01	143,00
10	1,83E+00	0,01	156,00
12	2,60	0,01	207,00

Fließverhalten bei geringem Scherstress in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt

In Abbildung 24 und Abbildung 25 sind der Scherstress und die Viskosität, die im Bereich geringen Scherstress gemessen wurden, in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zusammengefasst. Bei beiden Füllstoffen ist eine starke Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zu verzeichnen.

Die beiden Füllstoffe unterscheiden sich bezüglich des Füllgrades, der realisiert wurde und der Kurvenform, die die Abhängigkeit des Scherstress und der Viskosität vom Füllstoffgehalt bildet.

Mit dem Füllstoff Calzit MS70 wurde ein Füllstoffgehalt bis zu 70 m% realisiert. Im Bereich von 20 m% Füllstoff bis 70 m% Füllstoff lässt sich die Abhängigkeit mit Hilfe einer exponentiellen Funktion darstellen.

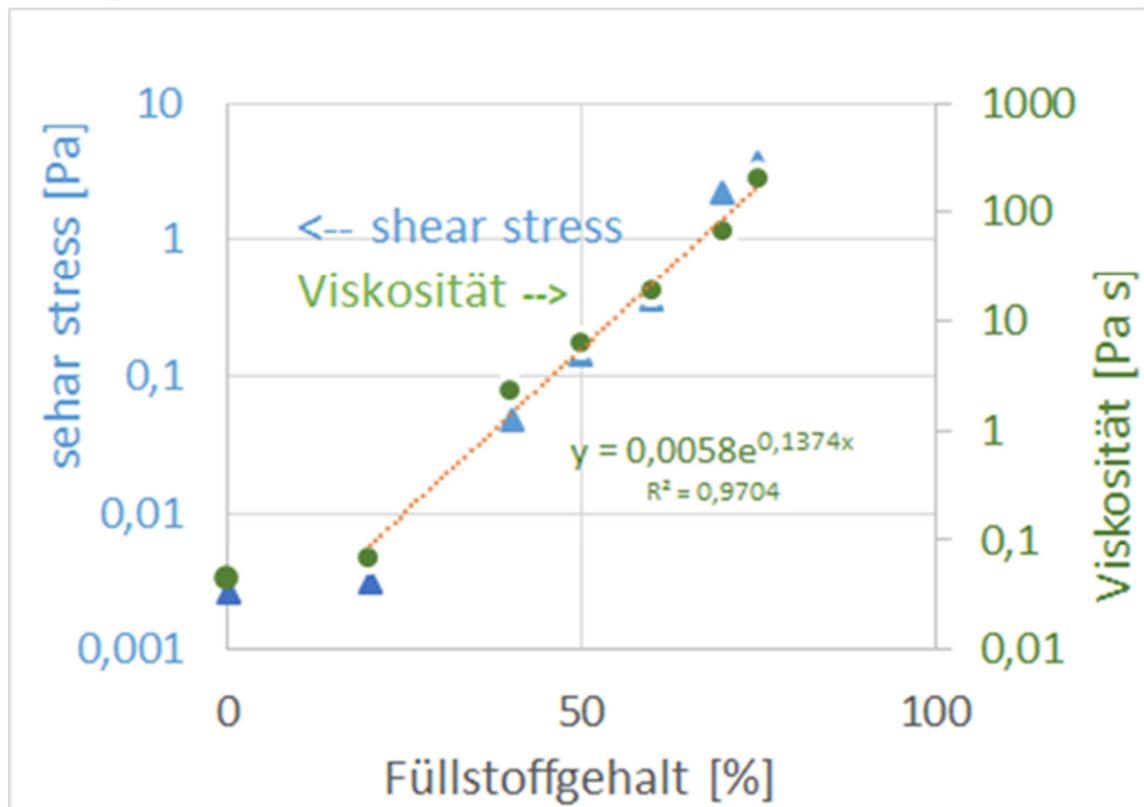


Abbildung 24: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Calzit MS 70

Mit dem Füllstoff Aerosil R 972 wurde ein Füllstoffgehalt bis 12 m% realisiert. Die ermittelten Viskositäten des jeweils ersten Datenpunktes liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Modifikationen mit Calzit MS 70. Die Abhängigkeit zwischen der Viskosität und dem Füllstoffgehalt ist beim Füllstoff Aerosil R 972 linear. Für eine bessere Veranschaulichung wurde der Zusammenhang sowohl mit logarithmischer als auch mit linearer Achse dargestellt.

Wird ab einem Füllstoffgehalt von 8 m% nicht der erste Messpunkt betrachtet, sondern der letzte Messpunkt des Plateaus, ergibt sich für die Viskosität ein ähnliches Bild (vgl. Abbildung 26). Die Punkte für den Scherstress liegen allerdings nicht mehr auf einer Geraden.



Abbildung 25: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Aerosil R 972

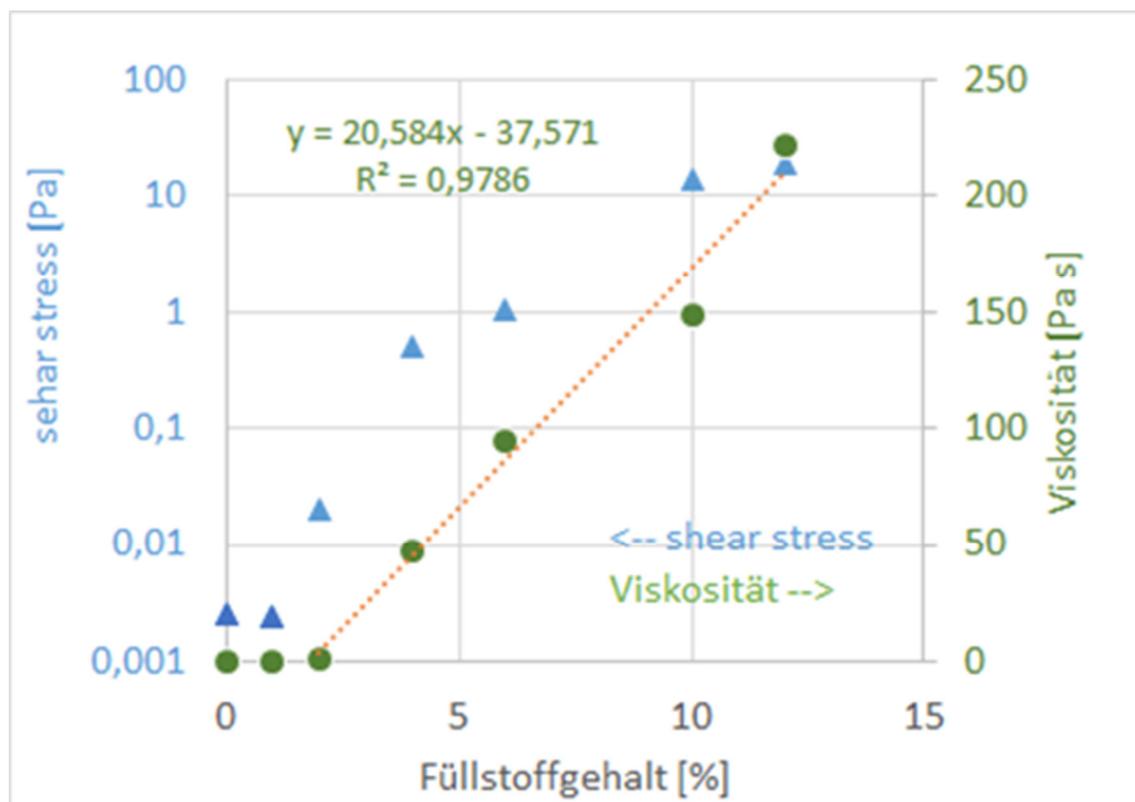


Abbildung 26: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes bzw. des Messpunktes am Plateauende (ab 8 m% Füllstoff) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Aerosil R 972

Zusammenfassung der Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf den Bereich geringer Scherspannungen, um den Zustand des applizierten liegenden Tropfens zu beschreiben. Während der ungefüllte Modellklebstoff ein newtonsches Fließverhalten zeigt, geht das Fließverhalten des gefüllten Modellklebstoffes in ein strukturviskoses Fließverhalten über. Mit steigendem Füllstoffgehalt nehmen sowohl die Viskosität als auch die Scherspannung, die nötig ist, damit ein Fließen beobachtet werden kann, zu. Der Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt

und Viskosität nahe dem Ruhezustand ist abhängig vom Füllstoff: für Calzit MS70 wurde ein exponentieller Zusammenhang gemessen (ab 20 m%), während die Viskosität beim Füllstoff Aerosil R 972 eine lineare Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt zeigt (ab ca. 2 m%).

Bei den Messungen wurde beobachtet, dass der ungefüllte Modellklebstoff sowie der Modellklebstoff mit geringem Füllstoffgehalt bereits bei der Applikation (z.B. mittels Pipette) auf der Peltierplatte des Rheometers fließt; bei hohem Füllstoffgehalt ist dies nicht mehr der Fall.

5.4 Bestimmung der Oberflächenenergie der Klebstoffe

Die Oberflächenenergien der Klebstoffe wurden mit verschiedenen Methoden bestimmt. Die Klebstoffe wurden sowohl im flüssigen als auch im ausgehärteten Zustand untersucht.

5.4.1 Ergebnisse aus der Kontaktwinkelmessung

5.4.1.1 Kommerzielle Systeme

Messungen mit Prüfflüssigkeiten

Mit den Prüfflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan, Formamid und Glycerin wurden die Oberflächen der Klebstofffilme direkt nach dem Rakeln und im ausgehärteten Zustand, nach einer Lagerzeit bei Normklima von mindestens sieben Tagen, vermessen.

Bei den Messungen mit Prüfflüssigkeiten direkt nach dem Rakeln, also auf dem flüssigen Klebstoff, wurden die Messungen 7 s nach Tropfenablage durchgeführt, um die Interaktionen zwischen flüssigem Klebstoff und Prüfflüssigkeit möglichst gering zu halten. Bei den Messungen auf den ausgehärteten Klebstoffen wurde die zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeitstropfen beobachtet, um den optimalen Messzeitpunkt festzulegen (vgl. Anhang Abbildung 61). Bei den Messungen auf dem ausgehärteten Klebstofffilm des Klebstoffs CR8014 ist auffällig, dass der Kontaktwinkel eines Formamid-Tropfens stufenartig abfällt (vgl. Abbildung 27).

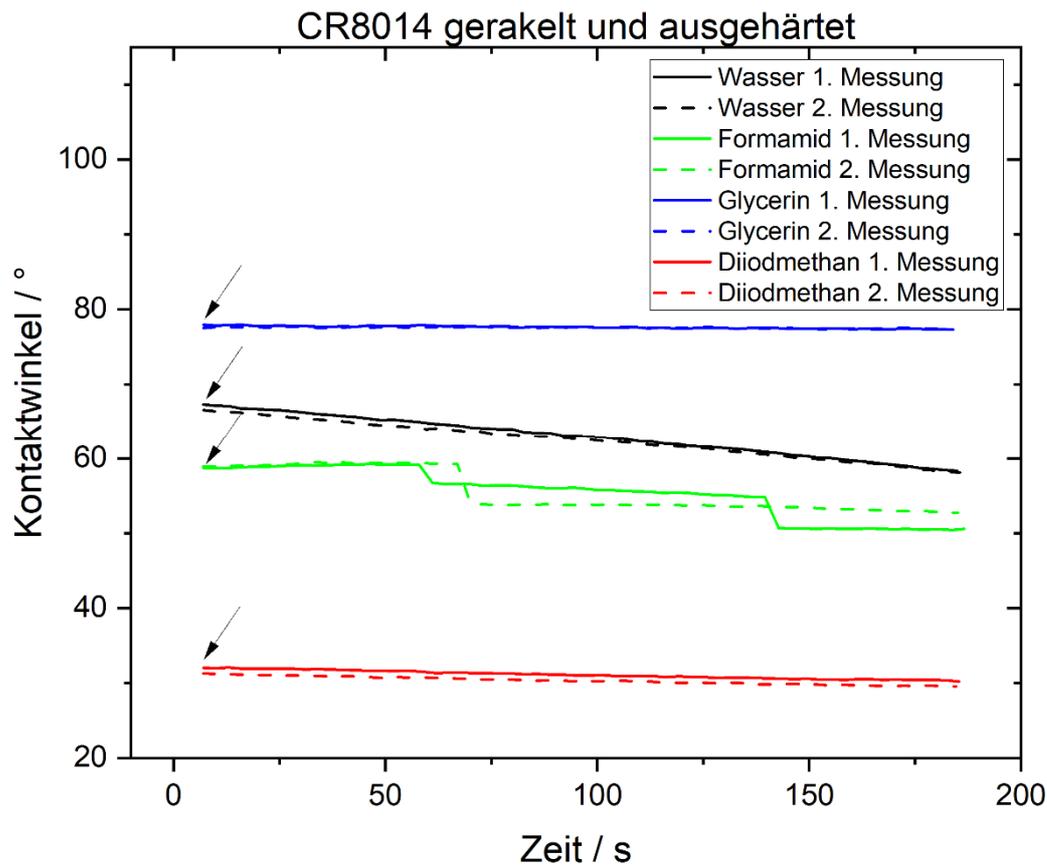


Abbildung 27: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeitstropfen auf dem ausgehärteten Klebstofffilm des Klebstoffs CR8014.

Der stufenartige Abfall des Kontaktwinkels von Formamid-Tropfen auf der gerakelten und ausgehärteten Klebstoffschicht des Klebstoffs CR8014 deutet auf eine mögliche Veränderung der Tropfen durch Migration zwischen dem Formamid und der Oberfläche hin. Um zu untersuchen, ob eine solche Interaktion auftrat, wurde zunächst die Oberflächenenergie eines hängenden Formamid-Tropfens (vgl. Abbildung 28a) bestimmt. Anschließend wurde dieser auf die Klebstoffoberfläche abgelegt und nach einer Wartezeit von ca. 360 s wieder aufgenommen. Die Oberflächenenergie des Formamid-Tropfens im hängenden Zustand (vgl. Abbildung 28b) wurde schließlich erneut bestimmt.

Der beschriebene Vorgang wurde mit insgesamt vier Tropfen durchgeführt. Anschließend wurde der Mittelwert der Oberflächenenergien der jeweiligen Tropfen bestimmt. Die Oberflächenenergie der hängenden Formamidtropfen hat sich durch die Ablage auf der Oberfläche der ausgehärteten Klebstoffschicht des Klebstoffs CR8014 von $55,25 \pm 0,76 \text{ mN m}^{-1}$ auf $46,43 \pm 0,26 \text{ mN m}^{-1}$ um mehr als 8 mN m^{-1} verringert. Dies zeigt, dass der Prüfflüssigkeitstropfen durch den Kontakt mit dem Klebstoff verändert wird. Eine mögliche Ursache wäre die Zusammensetzungsänderung des Tropfens aufgrund von Migration. Formamid könnte beispielsweise oligomere Bestandteile des Klebstoffs lösen. Aus diesem Grund wurde der Zeitpunkt der Kontaktwinkelmessungen der Formamidtropfen auf CR8014 auf 7 s festgelegt.

a

b

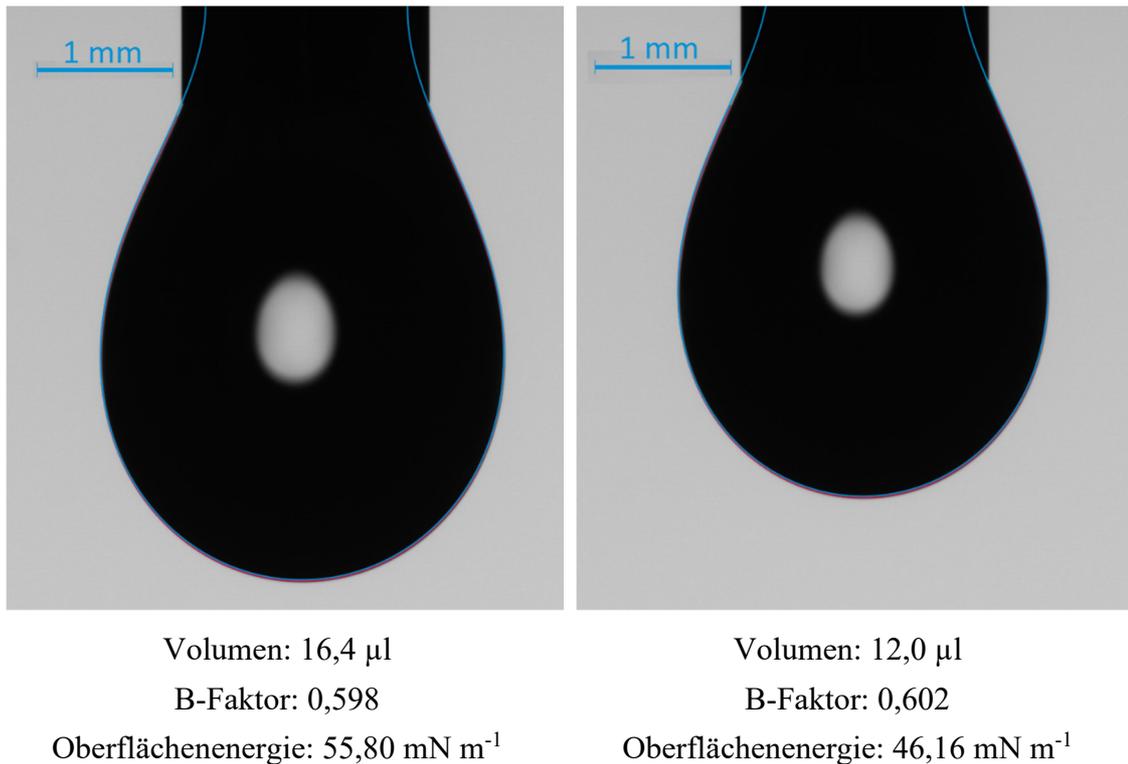


Abbildung 28: Beispielhafte Tropfenkontur eines Formamid-Tropfens zur Oberflächenenergiebestimmung am hängenden Tropfen, a) vor der Ablage des Tropfens auf der ausgehärteten CR8014-Klebstoffschicht, b) nach der Wiederaufnahme des Tropfens nach ca. 360 s.

Aus den Kontaktwinkeln der Prüfflüssigkeiten auf den verschiedenen gerakelten Klebstoffoberflächen, sowohl im flüssigen als auch im ausgehärteten Zustand, wurden die Oberflächenenergien, -energieanteile und Parameter nach OWRK ausgewertet. Die dispersen und polaren Oberflächenenergieanteile der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand sind in Abbildung 29 aufgetragen. Auffällig ist die große Ähnlichkeit der Oberflächenenergien der verschiedenen flüssigen Klebstoffe, wobei der disperse Anteil der Oberflächenenergie für alle flüssigen Klebstoffe etwas größer ist als der polare Anteil. Die Gesamt-Oberflächenenergie der flüssigen Klebstoffe liegt über 72 mN m^{-1} . Aus diesem Grund wäre eine vollständige Benetzung durch die Wassertropfen zu erwarten. Dies wurde allerdings nicht beobachtet, weshalb davon auszugehen ist, dass die Ergebnisse aufgrund des flüssigen Aggregatzustands der Klebstoffe fehlerbehaftet sind. Im flüssigen Klebstoff ist eine Rotation oder auch Migration von Molekülen wesentlich schneller möglich als in einem ausgehärteten System. Dies könnte zu der verbesserten Benetzung der Prüfflüssigkeitstropfen auf dem flüssigen Klebstoff beigetragen haben. Außerdem wäre es eine Erklärung für die Ähnlichkeit der Oberflächenenergien der verschiedenen flüssigen Klebstoffe.

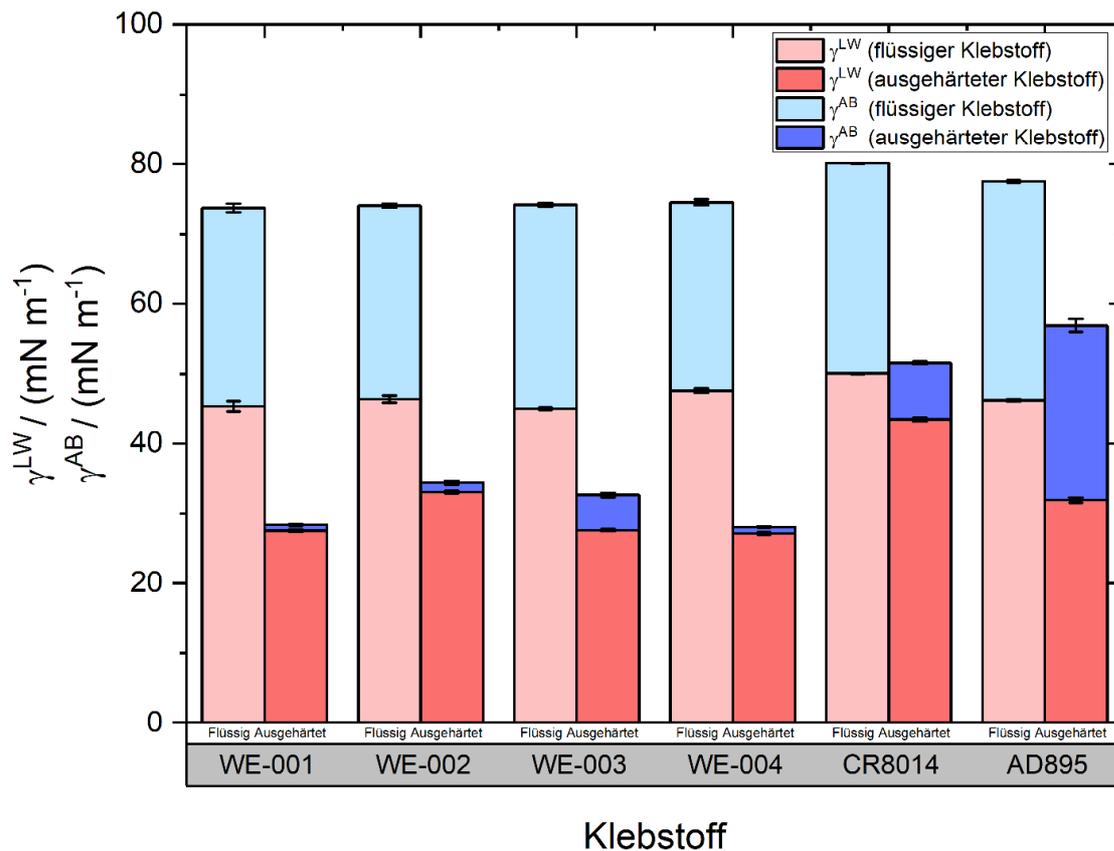


Abbildung 29: Disperser Anteil γ^{LW} und polarer Anteil γ^{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.

Bei den Klebstoffen WE-001 bis WE-004 handelt es sich um einkomponentige Polyurethan-Klebstoffe, die mit der Luftfeuchtigkeit aushärten. Bei den Kontaktwinkelmessungen mit der Prüflüssigkeit Wasser ist ebenfalls eine Reaktion zu erwarten, was eventuell zu einem niedrigeren Kontaktwinkel führt und den hohen polaren Anteil der Klebstoffe erklärt.

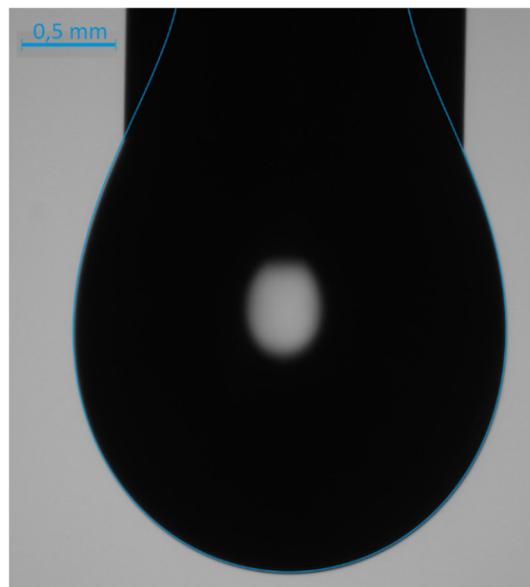
Durch die Aushärtung an Luft wird die Oberflächenenergie bei allen Klebstoffen verringert. Die Klebstoffe WE-001, WE-003 und WE-004 zeigen einen ähnlichen dispersen Anteil. Der disperse Anteil von WE-002 liegt höher. Der polare Anteil ist bei WE-001, WE-002 und WE-004 im Vergleich zum dispersen Anteil gering ausgeprägt. Da es sich bei diesen Klebstoffen um experimentelle Systeme handelt, sind nicht ausreichend Informationen über die Zusammensetzung der Klebstoffe bekannt, um diese mit den Oberflächenenergien in Verbindung zu stellen.

Insgesamt sinken die Oberflächenenergien durch die Aushärtung der Klebstoffe. Dies könnte daran liegen, dass im flüssigen Zustand reaktive und polare funktionelle Gruppen vorliegen, die bei der Aushärtung abreagieren. Die Messungen der flüssigen Klebstoffe wurden direkt nach einem Rakelprozess auf einer Glasoberfläche durchgeführt. Durch den zeitlichen Verlauf des Aushärtungsprozesses kann sich zusätzlich die Orientierung der Klebstoffkomponenten ändern, sodass die Oberflächenenergie verringert wird.

Die ausgehärteten Klebstoffe CR8014 und AD895 zeigen im Vergleich zu den Klebstoffen WE-001 bis WE-004 höhere Oberflächenenergien. Die Oberflächenenergie von AD895 zeigt auch einen großen polaren Anteil von etwa 25 mN m^{-1} , was daran liegen könnte, dass die Härter-Komponente von AD895 vor allem aus Aminen besteht. Die Harz-Komponente basiert sowohl bei dem Klebstoff AD895 als auch bei CR8014 auf Bisphenol A.

Messungen am hängenden Tropfen

Um die Oberflächenenergie der flüssigen Klebstoffe zu bestimmen, wurden Messungen am hängenden Tropfen durchgeführt. Dabei wird die Tropfenkontur des hängenden Klebstofftropfens analysiert und daraus die Oberflächenenergie berechnet. Die Tropfenkontur eines Klebstofftropfens ist beispielhaft in Abbildung 30 gezeigt. Bei den Messungen wurde der B-Faktor- möglichst bei 0,600 gehalten.



Volumen: $7,0 \mu\text{l}$
B-Faktor: 0,600
Oberflächenenergie: $34,05 \text{ mN m}^{-1}$

Abbildung 30: Tropfenkontur eines Tropfens des Klebstoffs CR8014, beispielhaft gezeigt für Messungen von Klebstofftropfen am hängenden Tropfen zur Bestimmung der Oberflächenenergie.

Bei den Messungen des Klebstoffs AD895 konnte der benötigte B-Faktor von $0,60 \pm 0,06$ mit den Kanülen mit einem Außendurchmesser von 1,8 mm nicht erreicht werden. Statt eines Tropfens bildete sich aufgrund der hohen Viskosität des Klebstoffs eine Art Strang aus. Aus diesem Grund wurde die Kanülengröße bei diesem Klebstoff variiert (vgl. Abbildung 31).

Dennoch konnte ein B-Faktor von $0,60 \pm 0,06$ nicht erreicht werden. Die Bestimmung der Oberflächenenergie von AD895 war somit über die Methode des hängenden Tropfens nicht möglich, sondern wurde mithilfe der Wilhelmy-Plattenmethode charakterisiert.

1,8 mm

1,6 mm

1,25 mm

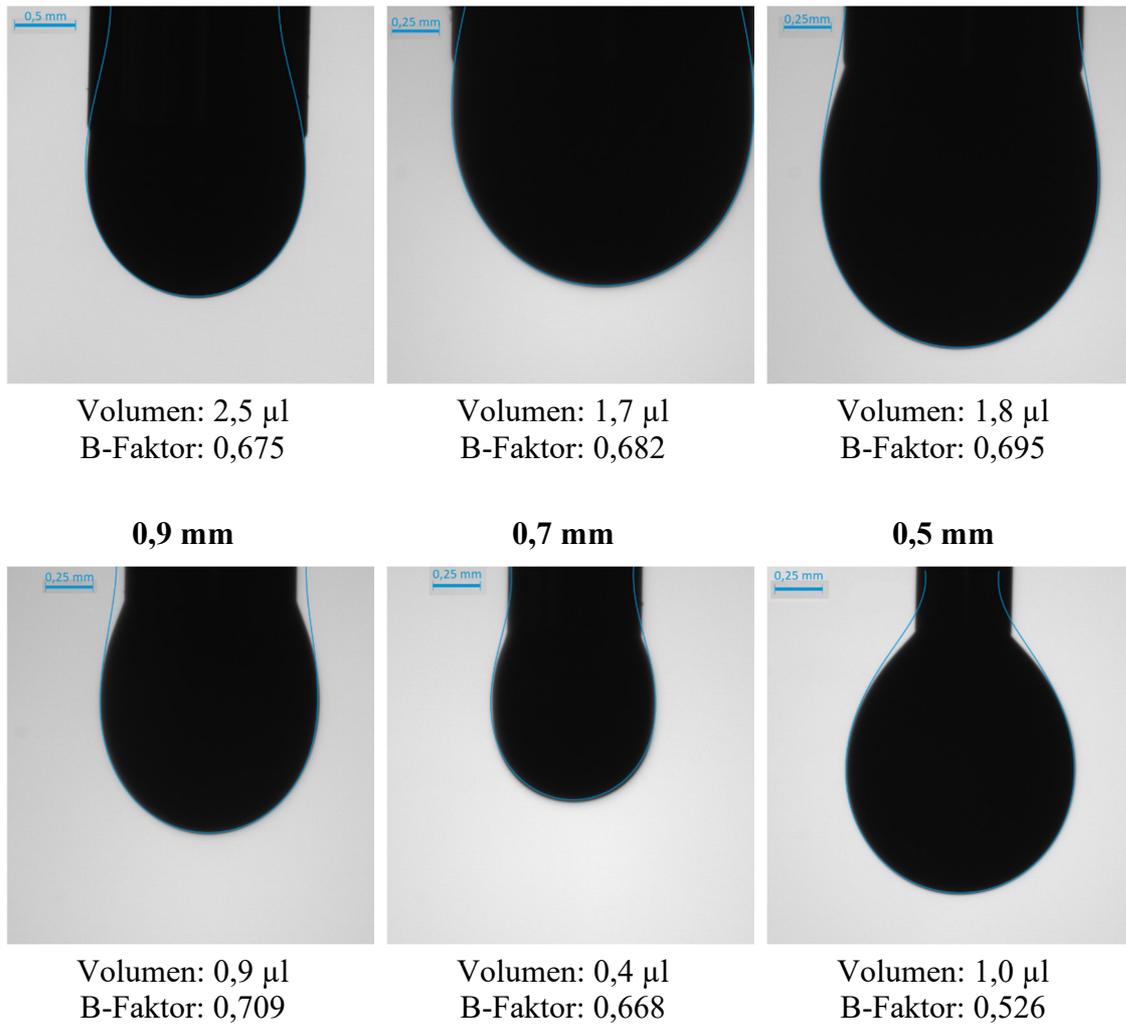


Abbildung 31: Tropfenkonturen des Klebstoffs AD895, dosiert durch Kanülen mit unterschiedlichem Außendurchmesser. Es ist erkennbar, dass der in blau eingezeichnete Fit des Tropfens nicht der Tropfenkontur entspricht.

Um die Oberflächenenergie der flüssigen Klebstoffe in einen dispersen und polaren Anteil aufzuteilen, wurden Klebstofftropfen auf der nahezu vollständig dispersen Sylgard-Oberfläche abgelegt und die Kontaktwinkel bestimmt. Zuerst wurde der zeitliche Verlauf der Kontaktwinkel auf der Oberfläche nach Tropfenablage untersucht, um den optimalen Messzeitpunkt festzulegen. Dies ist für die Klebstoffe WE-001 bis WE-004 beispielhaft in Abbildung 32 gezeigt.

Zu Beginn der Messung sinken die Kontaktwinkel der Klebstofftropfen stark ab. Nach etwa 25 s wird der Abfall der Kontaktwinkel geringer. Da die Klebstoffe insgesamt viskoser als die Prüflüssigkeiten sind, ist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts verlangsamt. Deshalb ist eine längere Wartezeit bis zur Messung des Kontaktwinkels zur Auswertung der Oberflächenenergien vorteilhaft. Durch den Aushärtvorgang wird die Viskosität bei längeren Wartezeiten allerdings erhöht, was das Spreiten des Tropfens weiter hemmt und die Messung durch Veränderung der Wechselwirkungen im Tropfen und zur Oberfläche hin verfälschen könnte. Deshalb wurde ein Messzeitpunkt von 200 s nach der Tropfenablage festgelegt, um die beiden beschriebenen Einflüsse

möglichst zu berücksichtigen. Der Messzeitpunkt beeinflusst die erhaltenen Oberflächenenergien nicht unwesentlich. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde der gleiche Messzeitpunkt für die Klebstoffe WE-001 bis WE-004 festgelegt.

Auch für den Modellklebstoff mit den verschiedenen Füllstoffen (s. Kapitel 5.4.1.2) wurde aus den genannten Gründen und der Betrachtung des Kontaktwinkelverlaufs der Messzeitpunkt auf 200 s festgelegt. Für die Klebstoffe CR8014 und AD895 wurde aufgrund des abweichenden Kontaktwinkelverlaufs eine andere Wartezeit gewählt (CR8014: 7 s, AD895: 120 s, s. Anhang Abbildung 62).

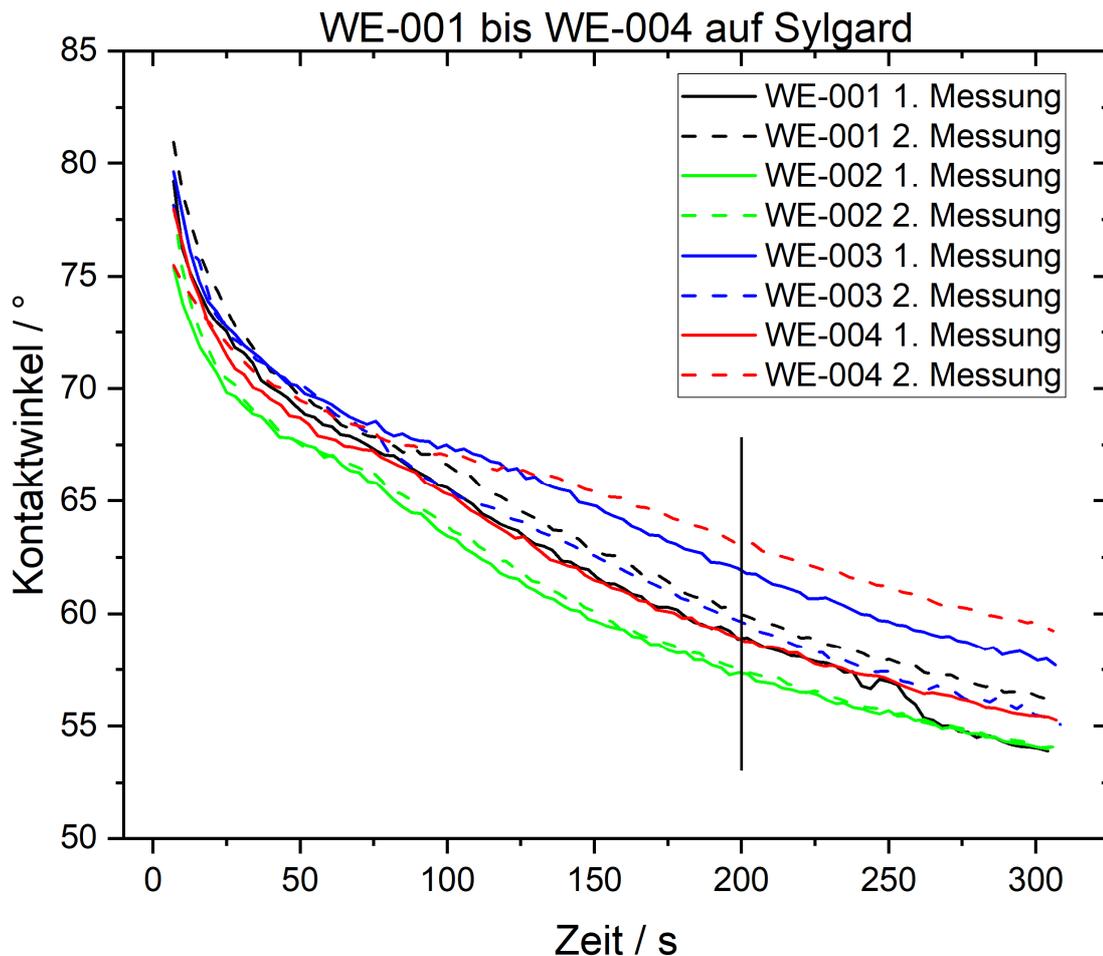


Abbildung 32: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel von Tropfen der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, abgelegt auf Sylgard.

Aus den zum beschriebenen Messzeitpunkt gemessenen Kontaktwinkeln und der bestimmten Gesamt-Oberflächenenergie kann nach Gleichung (20) der disperse Anteil der Oberflächenenergie bestimmt werden, indem Sylgard als vollständig disperse Oberfläche definiert wird. Anschließend kann nach Gleichung (7) aus dem dispersen Anteil der Oberflächenenergie und der Gesamt-Oberflächenenergie auf den polaren Anteil geschlossen werden.

Für den Klebstoff AD895 konnte zwar ein Tropfen auf Sylgard abgelegt und ein Kontaktwinkel dieses Tropfens bestimmt werden, da aber aus dem hängenden Tropfen keine Oberflächenenergie bestimmt werden konnte, wurde die gesamte Oberflächenenergie von AD895 mithilfe der Wilhelmy Plattenmethode bestimmt. Im Anschluss erfolgte die

rechnerische Bestimmung der Oberflächenenergieanteile analog zu den anderen kommerziellen Klebstoffen.

In Abbildung 33 sind die Oberflächenenergieanteile der flüssigen Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 grafisch aufgetragen. Die Klebstoffe zeigen, mit Ausnahme des AD895, ähnliche Oberflächenenergien und -energieanteile. Die Werte liegen zwischen etwa 29 und 35 mN m^{-1} . Der disperse Anteil stellt einen großen Anteil der Oberflächenenergie, der polare Anteil ist vergleichsweise klein. Der Klebstoff WE-002 hat die geringste Oberflächenenergie. Obwohl der Epoxidharz-Klebstoff CR8014 chemisch unterschiedlich zu den Polyurethan-Klebstoffen WE-001 bis WE-004 ist, ist seine Oberflächenenergie nur leicht vergrößert. Der Epoxidharz-Klebstoff AD895 setzt diesen Trend fort. Mit einer Oberflächenenergie von ca. 41 mN m^{-1} liegt der Klebstoff deutlich höher im Vergleich zu den PUR-Systemen. Auch der polare Anteil ist signifikant erhöht.

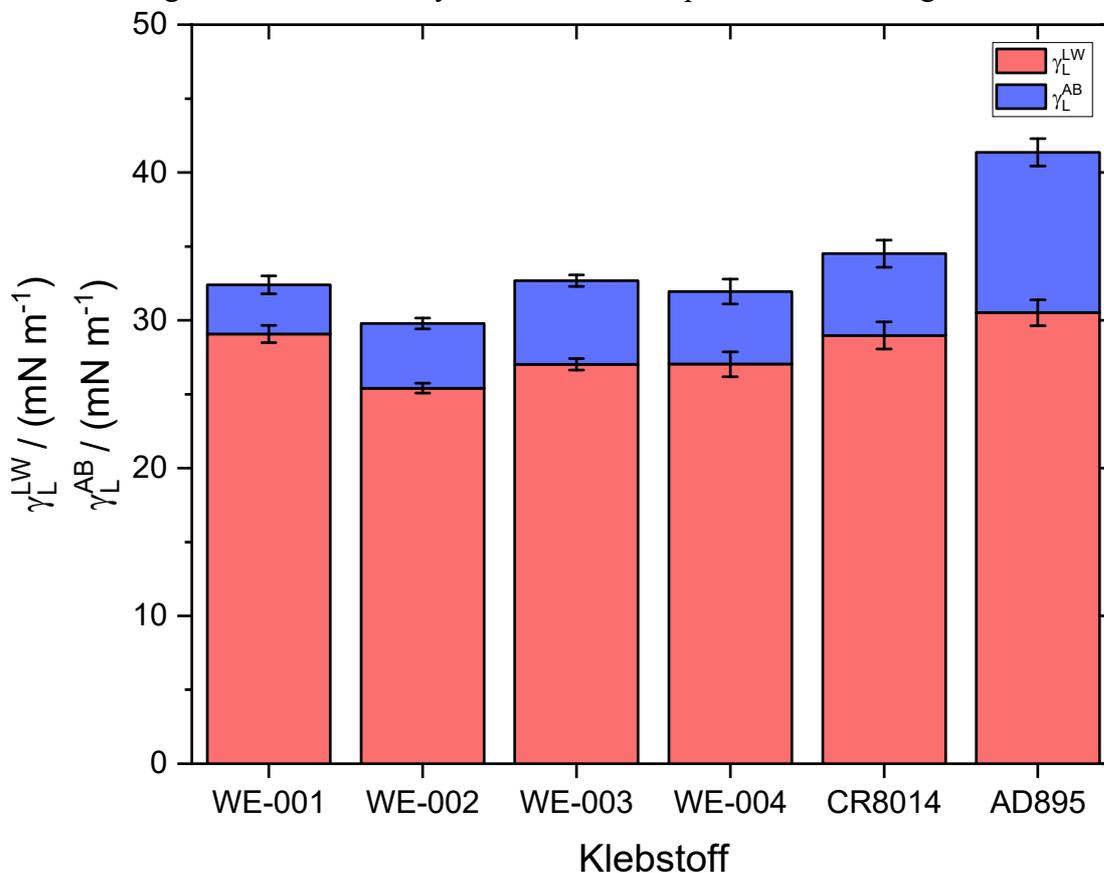


Abbildung 33: Oberflächenenergieanteile der flüssigen Klebstoffe WE-001 bis WE-004 und CR8014, bestimmt durch Messungen am hängenden Tropfen und Tropfenablage auf einer vollständig dispersen Oberfläche.

5.4.1.2 Modellklebstoff

Messungen mit Prüflüssigkeiten

Bei den Kontaktwinkeluntersuchungen mit den kommerziellen Klebstoffsystemen zeigte sich, dass die Messungen der zur Bestimmung der Oberflächenenergie auf flüssigen Klebstofffilmen durch Ablage von Prüflüssigkeiten aufgrund von Durchmischungseffekten nicht zielführend sind, da unrealistische Werte für die Oberflächenenergie ermittelt werden. Deshalb wurde für den Modellklebstoff auf diese Messungen verzichtet und nur der ausgehärtete Klebstofffilm sowie die Messung am hängenden Tropfen bzw. auf Sylgard betrachtet.

Die dispersen und polaren Oberflächenenergieanteile nach OWRK der ausgehärteten Modellklebstoffschichten mit verschiedenen Füllstoffen sind in Abbildung 34 aufgetragen.

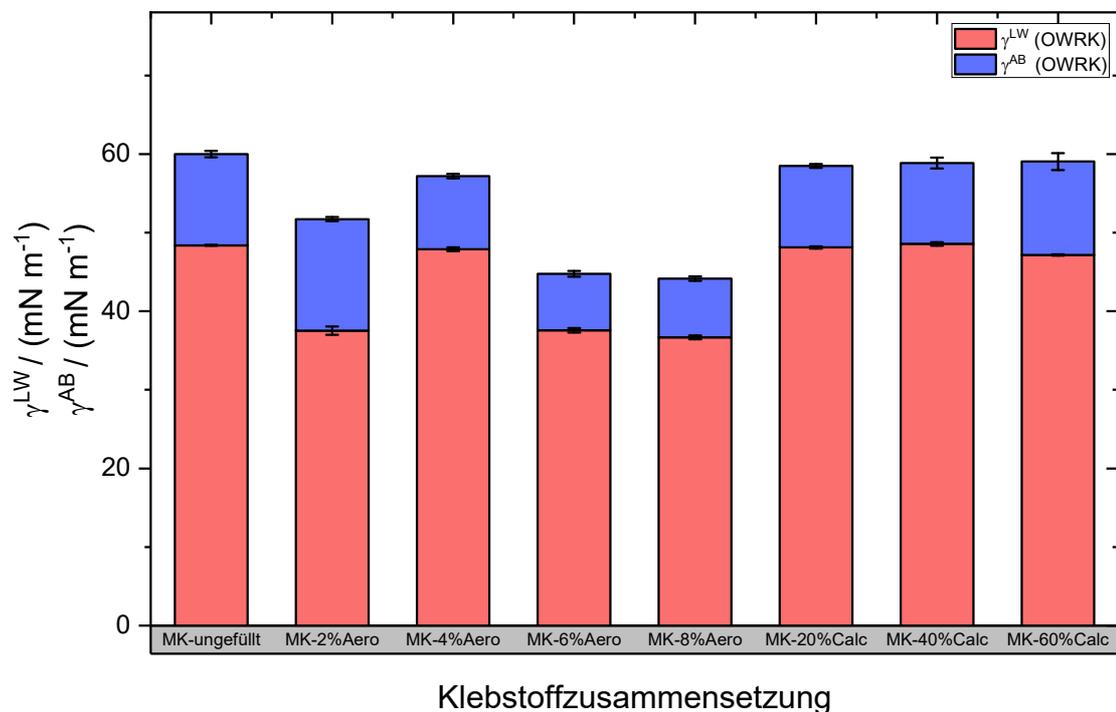


Abbildung 34: Disperser Anteil γ^{LW} und polarer Anteil γ^{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK der ausgehärteten Modellklebstoff-Schichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten.

Ausgehend von dem ungefüllten Modellklebstoff ist kein eindeutiger Trend der Oberflächenenergieanteile in Abhängigkeit des Aerosil-Anteils festzustellen. Durch den Füllstoff werden die Werte verringert, das Verhältnis von polaren und dispersen Anteilen verändert sich aber kaum. Ein möglicher Grund für die Abnahme der Oberflächenenergie mit steigendem Aerosil-Anteil ist die Hydrophobie des Füllstoffs. Nach Aushärtung des Klebstoffs ist es denkbar, dass sich der Füllstoff an der Oberfläche anlagert und dadurch die Hydrophobie des Modellklebstoffs erhöht.

Für den Füllstoff Calcit sind die Werte für die Oberflächenenergie (polar, dispers) relativ unverändert im Vergleich zum ungefüllten Modellklebstoff. Hier scheint im Gegensatz zum Aerosil der polare Füllstoff Calcit keinen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des ausgehärteten Klebstofffilms zu nehmen.

Um zu überprüfen, ob sich die Füllstoffe an der Oberfläche anreichern oder sich ins Bulk orientieren, ist es denkbar die Film-Oberfläche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zu analysieren. Dies konnte im Rahmen der Projektlaufzeit aber nicht realisiert werden.

Messungen am hängenden Tropfen

Die Oberflächenenergieanteile des Modellklebstoffs mit den verschiedenen Füllstoffen sind in Abbildung 35 grafisch dargestellt.

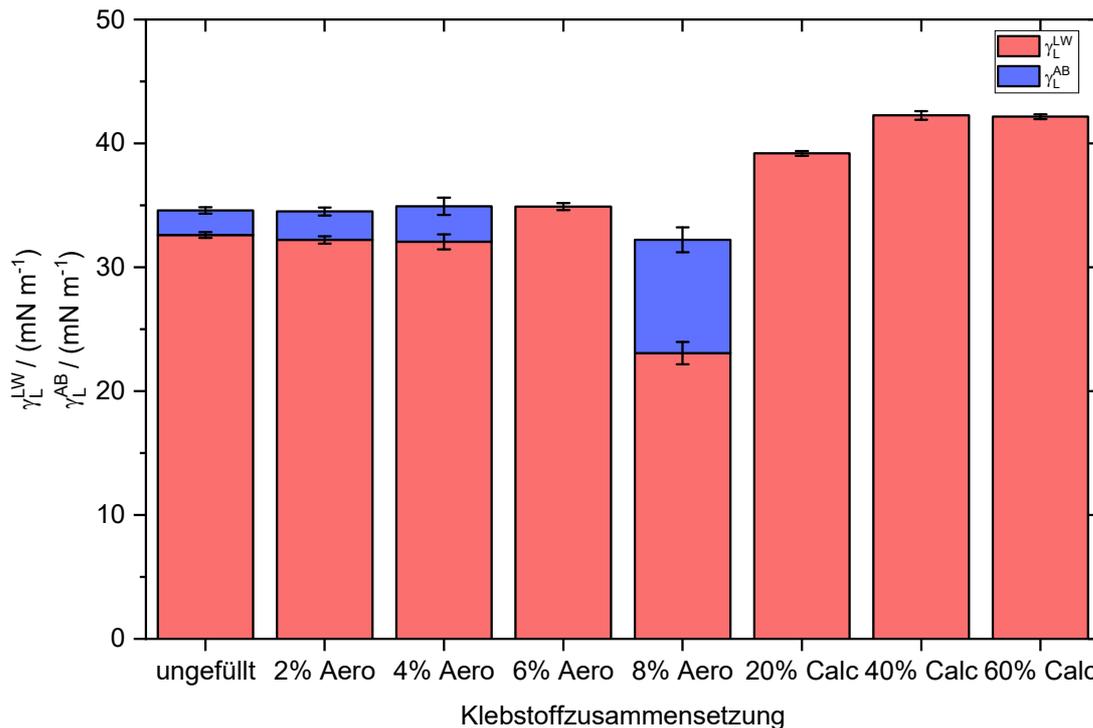


Abbildung 35: Oberflächenenergieanteile des flüssigen Modellklebstoffs mit verschiedenen Füllstoffen, bestimmt durch Messungen am hängenden Tropfen und Tropfenablage auf einer vollständig dispersen Oberfläche.

Bei der Bestimmung des dispersen Anteils wurde bei der Klebstoffprobe mit 6 Gew.-% Aerosil und allen Proben mit zugesetztem Calcit ein Wert erhalten, der größer als die vorher am hängenden Tropfen bestimmte gesamte Oberflächenenergie des Klebstoffs ist. Dadurch ergibt sich rechnerisch ein negativer polarer Anteil, was thermodynamisch nicht möglich ist. Für diese Proben wurde in Abbildung 35 ein polarer Anteil von 0 mN m⁻¹ eingetragen und die gesamte Oberflächenenergie, bestimmt durch die Messungen am hängenden Tropfen, als disperser Anteil eingetragen. Ein Grund für das Ermitteln negativer polarer Anteile könnte sein, dass der wahre Wert des polaren Anteils nahe null ist und durch die beginnende Aushärtung und dadurch erhöhte Viskosität ein zu hoher Kontaktwinkel auf Sylgard gemessen wird, was dann zu einem zu großen Wert für den dispersen Anteil führt. Es ist auffällig, dass dies vor allem bei den Proben vorkommt, denen Calcit zugesetzt wurde. Dies legt die Vermutung nahe, dass Calcit das Aushärteverhalten verändert.

Bei Betrachtung des dispersen Anteils der Oberflächenenergien des Klebstoffs mit zuge-setztem Calcit fällt auf, dass durch den Füllstoff die Oberflächenenergie im Vergleich zum ungefüllten Modellklebstoff erhöht wird.

Bei Zusatz von Aerosil ergibt sich bei 2 Gew.-% und 4 Gew.-% Aerosil keine Verände-rung zum ungefüllten Modellklebstoff, während bei 6 Gew.-% Aerosil der polare Anteil negativ und bei 8 Gew.-% der polare Anteil vergrößert ist. Es ist also kein klarer Trend beim Zusatz des Füllstoffs Aerosil erkennbar. Es ist denkbar, dass ab einem gewissen Schwellwert an Füllstoff eine Hydrophilierung der flüssigen Klebstoffoberfläche eintritt, da viele hydrophobe chemische Gruppen durch das zugesetzte Aerosil gebunden werden und so die hydrophilen funktionellen Gruppen an die Oberfläche wandern.

5.4.2 Ergebnisse aus der inversen Gaschromatographie

Die folgenden Abbildung 36 und Abbildung 37 (als boxplot) zeigen beispielhaft die mit der IGC bestimmten Oberflächenenergien für den mit 10 % Calcit gefüllten Modelkleb-stoff. Deutlich zu erkennen ist der Anstieg der Komponenten der Oberflächenenergie mit der Zeit, d.h. mit der Aushärtung des Klebstoffes. Die gemessenen Oberflächenenergien streuen für unterschiedliche Proben (Probe-zu-Probe Varianz) relativ stark. Die gezeigte Zeitachse beinhaltet leichte Zeitdifferenzen für die einzelnen Proben, die aus der Proben-präparation resultieren (Dauer vom Mischen bis zum Beginn der ersten Messung).

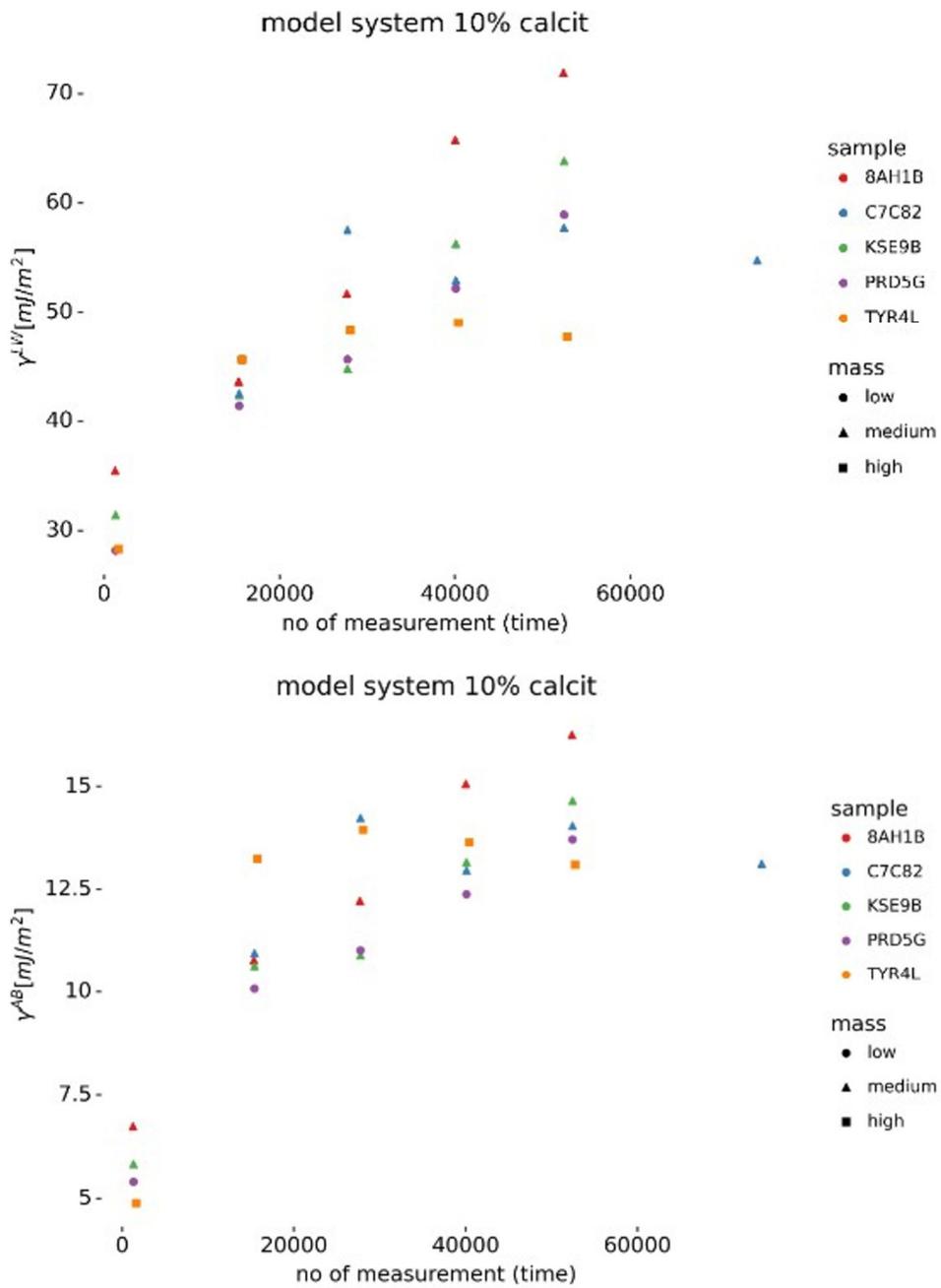


Abbildung 36: Gemessene Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW} (oben) und spezifische Komponente γ^{AB} (unten) – in Abhängigkeit von der Zeit für den Modelklebstoff mit 10 % Calcit. Unterschiedliche Proben sind durch verschiedene Farben kodiert.

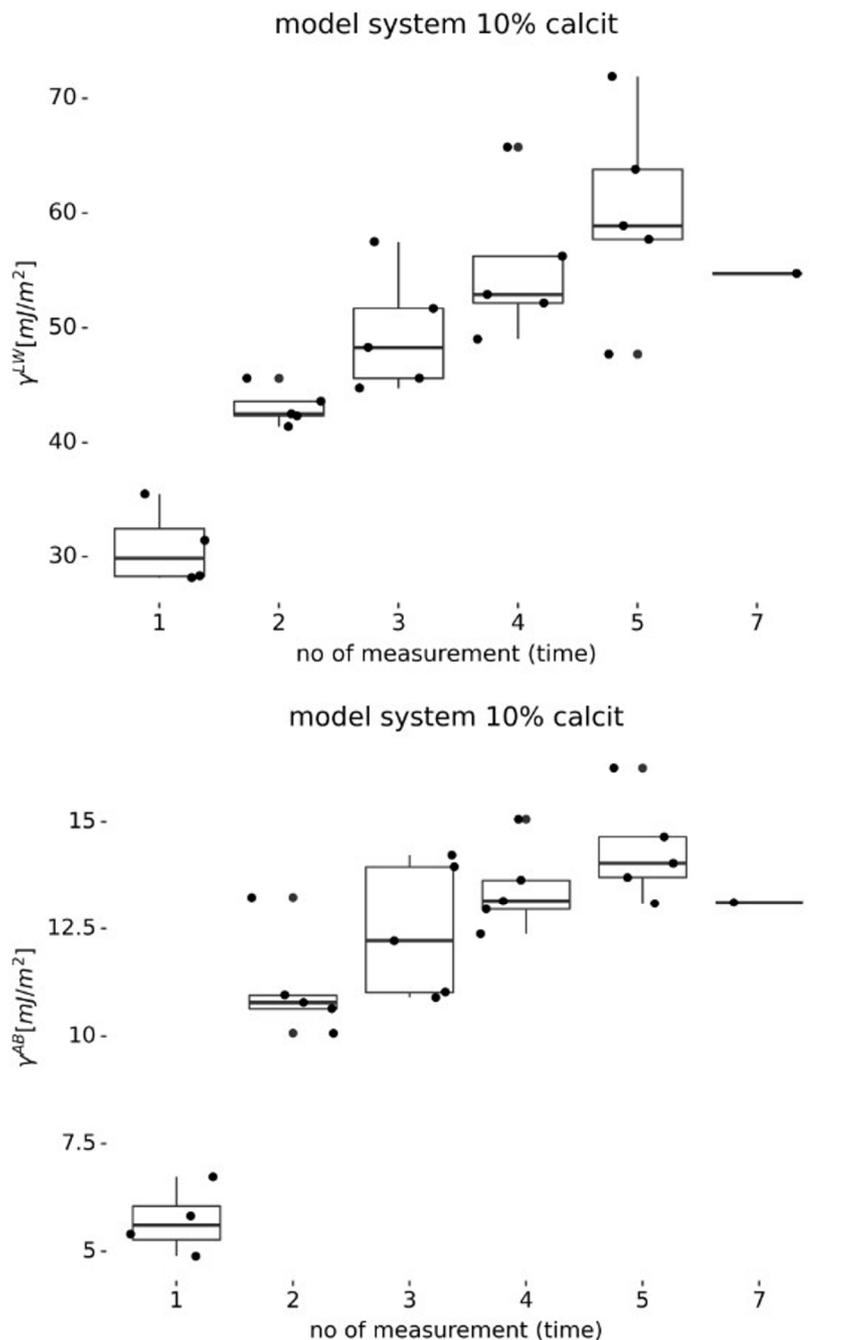


Abbildung 37: Gemessene Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW} (oben) und spezifische Komponente γ^{AB} (unten) – in Abhängigkeit von der Zeit für den Modellklebstoff gefüllt mit 10 % Calcit. Der Boxplot zeigt den Medianwert sowie oberes und unteres Quartil, zusätzlich sind die Messergebnisse der einzelnen Proben gezeigt.

Für die erste Messung (Start ca. 25 min nach dem Mischen) wurden im nächsten Schritt die Ergebnisse aggregiert und bezüglich ihrer Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt ausgewertet. Abbildung 38 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenenergie vom Füllstoffgehalt (Calcit) für den Modellklebstoff. Die Standardabweichung ist in schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

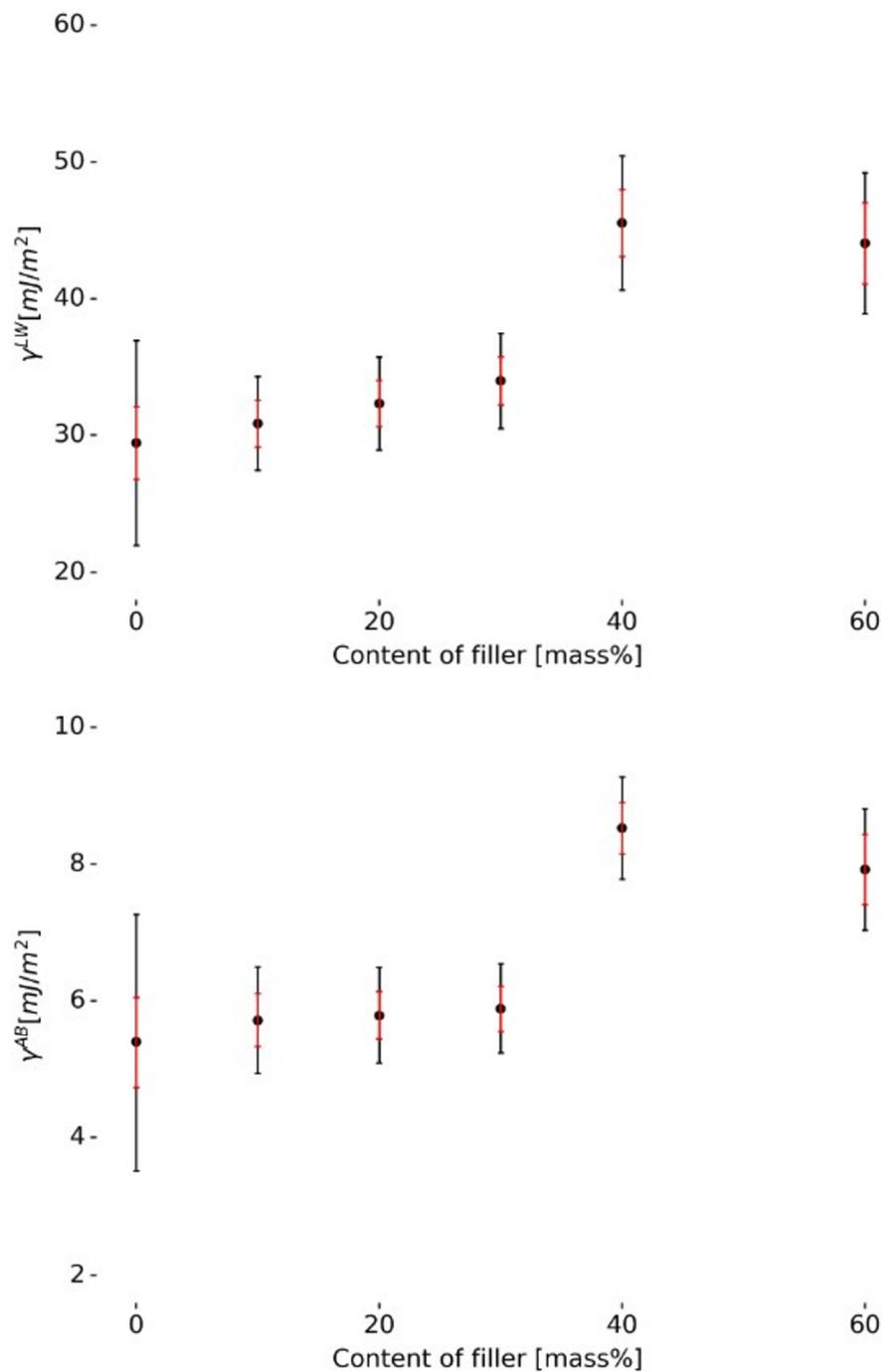


Abbildung 38: Aggregierte Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW} (oben) und spezifische Komponente γ^{AB} (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Oberflächenenergie (Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW} (oben) und spezifische Komponente γ^{AB} (unten)) bis 30 % Füllstoffgehalt nur wenig ansteigt und bei 40 % Füllstoffgehalt einen deutlichen Sprung macht und für höhere Füllstoffgehalte wieder sehr ähnlich ist.

Für Aerosil als Füllstoff zeigen die Ergebnisse ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 39). Im Unterschied zu Calcit erfolgt hier der Sprung in der Oberflächenenergie zwischen 0 % und 2 % Füllstoffgehalt (für Calcit zwischen 30 % und 40 %).

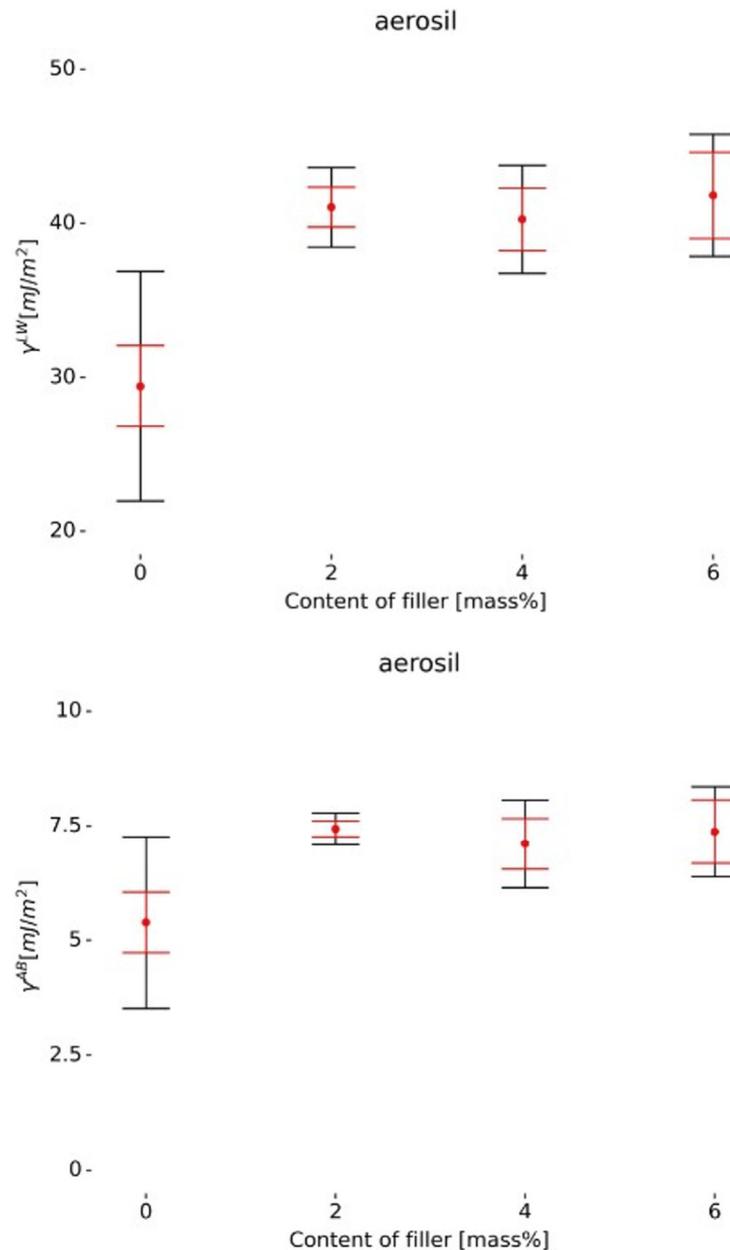


Abbildung 39: Aggregierte Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und spezifische Komponente g^{AB} (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Aerosil (Modellklebstoff). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

Wie oben ausgeführt gibt es zwischen den einzelnen Proben leichte Zeitdifferenzen, die aus der Probenpräparation resultieren, d.h. die erste Messung fand jeweils nach $25 \text{ min} \pm 3 \text{ min}$ statt. Um diesen Unterschied zu eliminieren wurden die Ergebnisse auf den Zeitpunkt Null extrapoliert.

Abbildung 40 zeigt beispielhaft für einen Füllstoffgehalt von 10 % Calcit die bestimmten Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und die Extrapolation auf $t=0$ (unten).

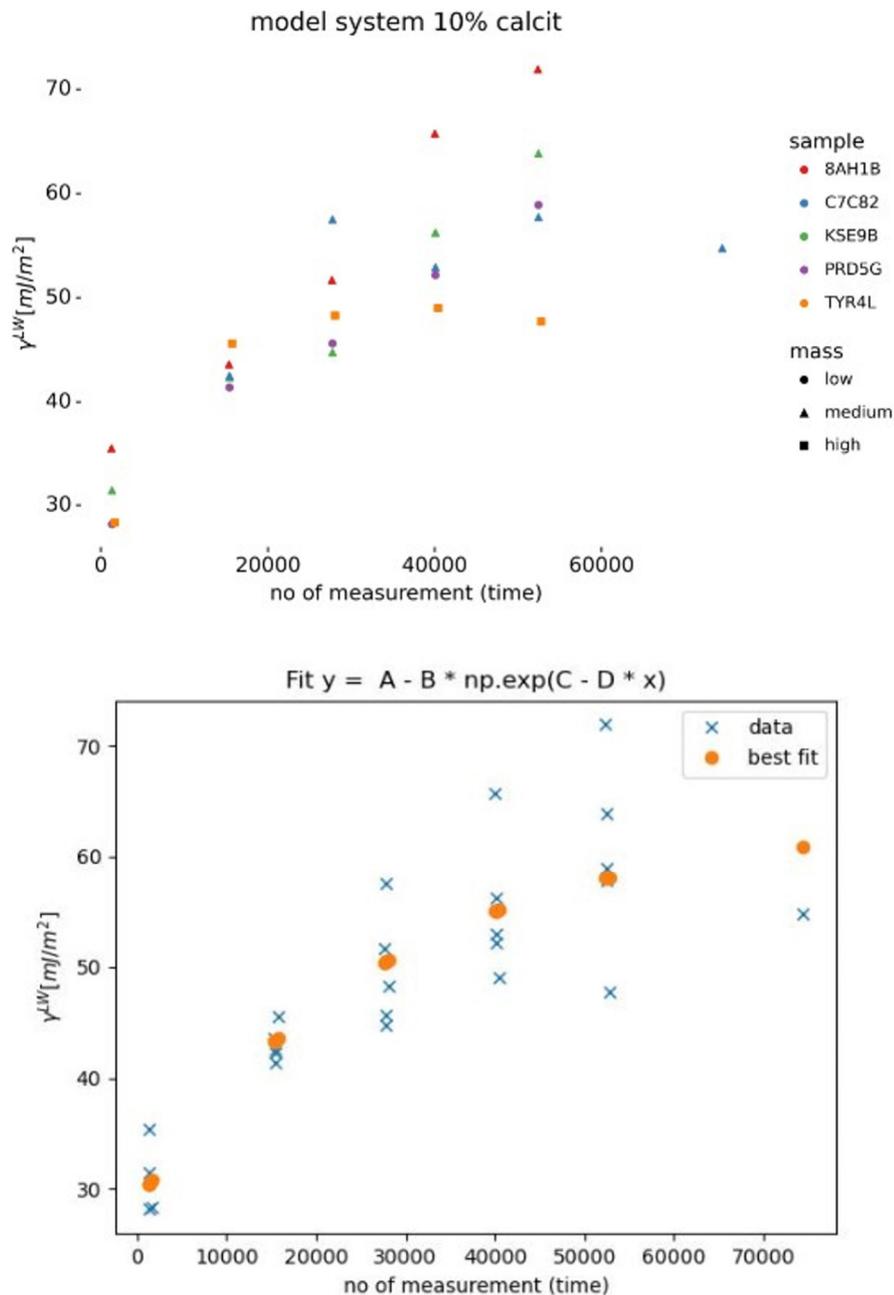


Abbildung 40: Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW} der Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Zeit für den Modellklebstoff gefüllt mit 10 % Calcit (oben). Extrapolation der Oberflächenenergie auf den Zeitpunkt Null (unten).

Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenenergie vom Füllstoffgehalt (Calcit) für den Modellklebstoff mit auf Zeitpunkt Null ($t = 0$) extrapolierten Werten. Der Vergleich mit den nicht-korrigierten Werten (siehe Abbildung 38) zeigt keine signifikanten Unterschiede; zwischen 30 % und 40 % Füllstoffgehalt kommt es zu einem Sprung in der Oberflächenenergie, ansonsten sind die extrapolierten Werte etwas niedriger.

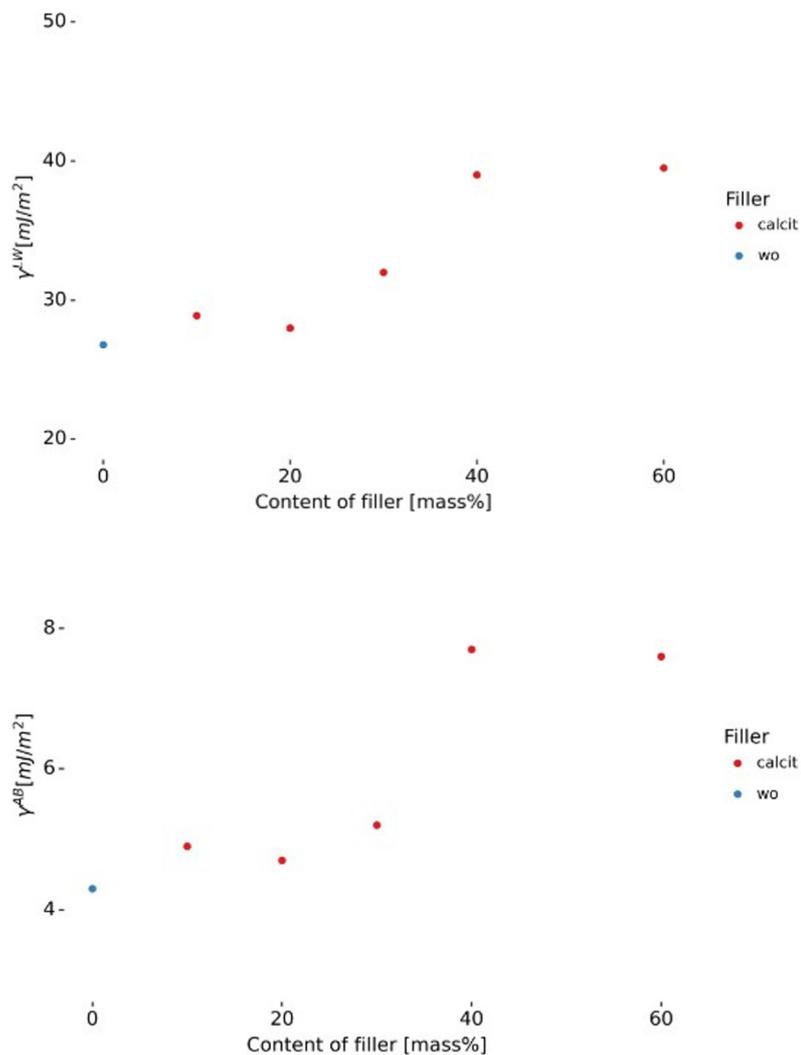


Abbildung 41: Extrapolierte ($t=0$) Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW}_0 (oben) und spezifische Komponente γ^{AB}_0 (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff).

Zusätzlich zu der Abhängigkeit der Oberflächenenergie vom Füllstoffgehalt ist eine Analyse der Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Zeit, d.h. hier vom Härungsverlauf möglich. Abbildung 42 zeigt den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt für die zweite Messung (oben) und dritte Messung (unten), d.h. ca. 4 bzw. 8 Stunden nach Beginn der ersten Messung.

Deutlich zu erkennen ist, dass eine Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt im Unterschied zur ersten Messung nicht mehr gegeben ist. Alle Werte bewegen sich auf dem Niveau, welches in der ersten Messung für 40 % und 60 % Füllstoffgehalt gefunden wurden.

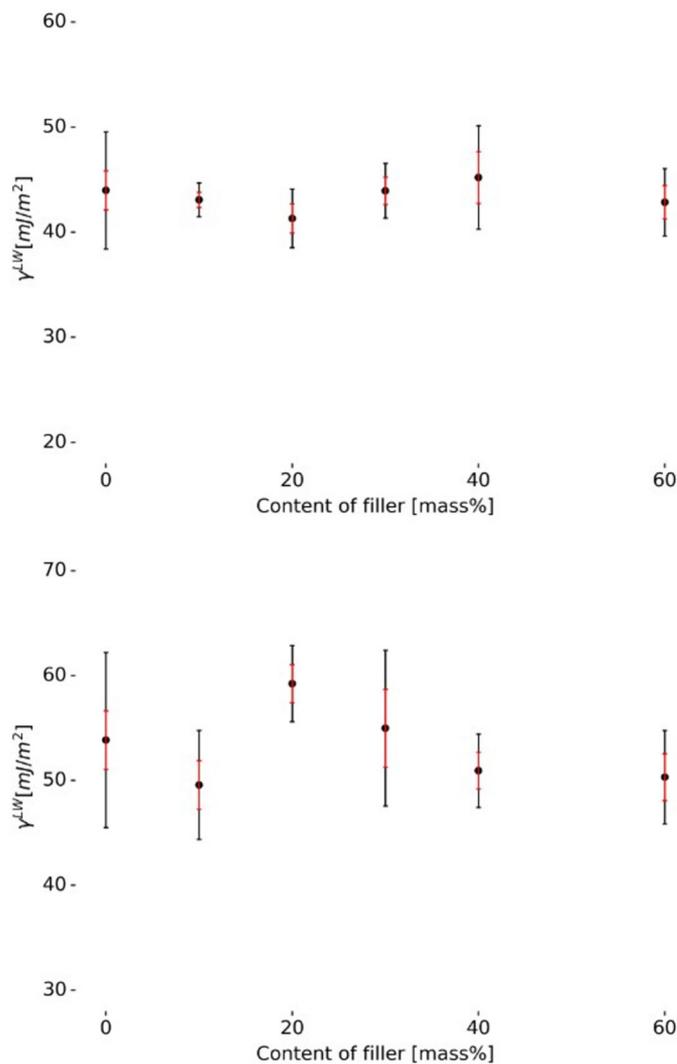


Abbildung 42: Extrapolierte ($t=0$) Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente γ^{LW}_0 – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff) im weiteren Härungsverlauf (oben: 2. Messung, unten: dritte Messung). Die Standardabweichung ist in schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

5.4.3 Korrelation der beiden Messmethoden

Die folgende Abbildung 43 stellt für den Modellklebstoff gefüllt mit Calcit die Ergebnisse der IGC die am hängenden Tropfen ermittelten gegenüber. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Werte bis 30 % Füllstoffgehalt, d.h. für niedrige Viskosität. Bei höherer Viskosität zeigt sich eine deutliche Abweichung, wobei die am hängenden Tropfen ermittelten Werte niedriger sind.

Für den mit Aerosil gefüllten Modellklebstoff ergibt sich ein ähnliches Bild; hier ist für das ungefüllte System die Übereinstimmung recht gut, für die gefüllten Varianten misst die IGC höhere Werte (vgl. Abbildung 44).

Auffällig ist, dass für beide Systeme die Abweichung zwischen IGC und hängendem Tropfen an der Stelle auftritt, an der die IGC-Ergebnisse einen Sprung zeigen.

Eine mögliche Erklärung ist die Änderung der Viskosität (über einen „kritischen“ Wert), die die Messung am hängenden Tropfen beeinflusst, die Messung in der IGC jedoch nicht.

Durch das Messprinzip der IGC ist das Experiment oberflächensensitiv, nicht jedoch davon abhängig wie sich die Probe in der Form verändert.

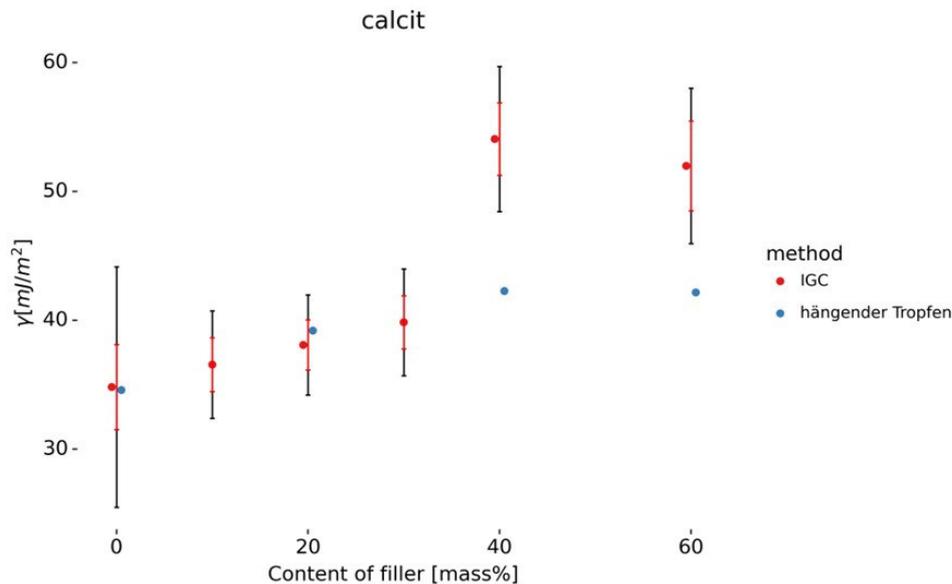


Abbildung 43: Oberflächenenergien – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff) gemessen am hängenden Tropfen (blau) und in der IGC (rot). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

Beim Vergleich der Ergebnisse der zwischen IGC und hängendem Tropfen stellt sich die Frage nach der Vergleichbarkeit der Auswertung nach Owens-Wendt und van Oss. In einer Arbeit von 2007 präsentierte Marian Zenkiewicz eine Analyse der Unterschiede in den Werten der freien Oberflächenenergie (OFE), die mit den Methoden von OWRK, vOCG und Neumann berechnet wurden [55]. Die mit diesen drei Methoden erzielten Ergebnisse wurden über den für Polymere üblichen Oberflächenenergie-Bereich (20-50 mN m⁻¹) miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass der relative Unterschied in der OFE zwischen den Ergebnissen der Neumann- und der vOCG- (oder OWRK-) Methode bis zu 21 % betragen kann, während der Unterschied zwischen den Ergebnissen der vOCG- und der OWRK-Methode deutlich geringer ist und 3 % nicht überschreitet. Das bedeutet, dass die Zahlenwerte der Messung mit IGC und am hängenden Tropfen mit angemessener Vorsicht durchaus verglichen werden können.

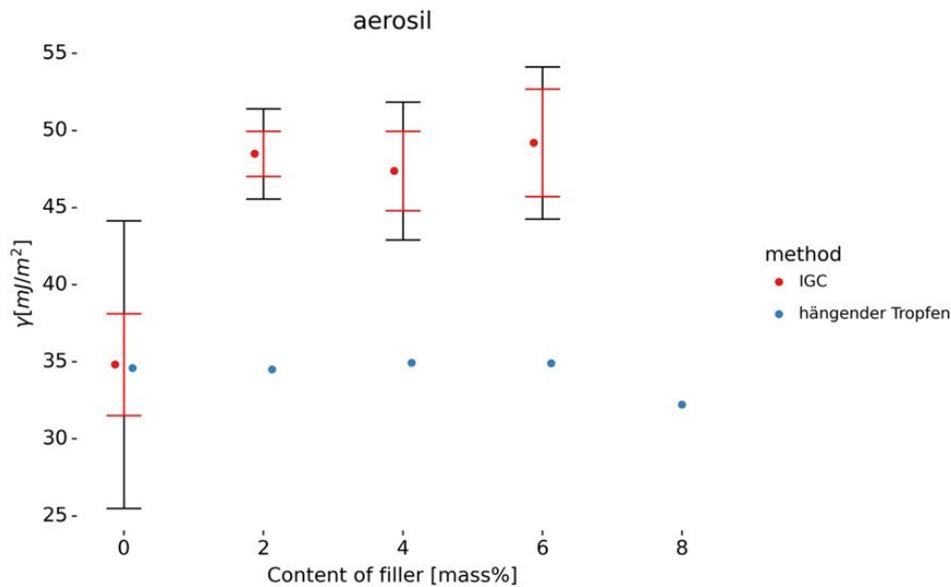


Abbildung 44: Oberflächenenergien – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Aerosil (Modellklebstoff) gemessen am hängenden Tropfen (blau) und in der IGC (rot). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.

Abbildung 45 zeigt den Wetting Envelope für Polypropylen sowie die mit der IGC gemessene Werte für die Oberflächenenergien. Als durchgezogene farbige Linien sind die Envelopes für unterschiedliche Kontaktwinkel eingezeichnet; die IGC-Ergebnisse sind in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt mit Calcit als verschiedene Symbole gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die IGC-Daten zu Envelopes mit größerem Winkel wandern; der ungefüllte Modellklebstoff liegt auf der 20° Linie, während der mit 30 % Calcit gefüllte Klebstoff auf der 40° liegt. Die mit 40 und 60 % gefüllten Systeme liegen noch weiter außerhalb und praktisch auf demselben Punkt. Was ein Hinweis darauf sein könnte, dass ab 40 % Füllstoffgehalt, das Material und damit die Messung durch den Füllstoff dominiert wird.

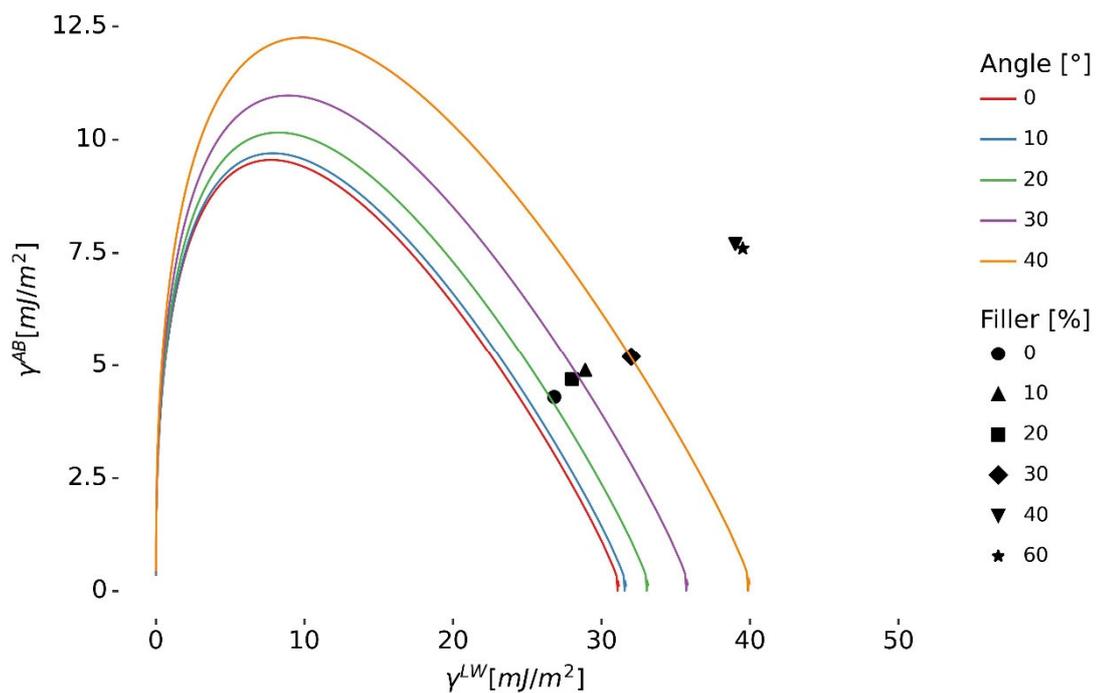


Abbildung 45: Wetting Envelope für Polypropylen. Envelopes für unterschiedliche Kontaktwinkel sind als durchgezogene farbige Linien eingezeichnet; IGC-Ergebnisse sind in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt mit Calcit als verschiedene Symbole gezeigt.

5.5 Korrelationsfindung mittels mechanischer Prüfung

Die mechanische Festigkeit steht in der Theorie über die Adhäsionsarbeit mit den thermodynamischen Daten der Klebstoffe und Füge­teile in Zusammenhang. Dabei kann die Adhäsionsarbeit nach Young-Dupré (Gleichung (3)) aus den gemessenen Kontaktwinkeln der Klebstofftropfen auf der PP-Oberfläche bestimmt werden, aber auch aus dem Verhältnis der Oberflächenenergien von Klebstoff und Oberfläche nach OWRK (Gleichung (9)). Dies ist in Abbildung 46 grafisch aufgetragen. Die nach Young-Dupré bestimmte Adhäsionsarbeit ist insgesamt geringer als die nach der OWRK-Theorie bestimmte. Die Werte für die unbehandelte PP-Oberfläche sind am geringsten, ansonsten ist die Adhäsionsarbeit nach Young-Dupré im Rahmen einer gewissen Schwankung für die verschiedenen ADP-Vorbehandlungsparameter weitgehend unverändert. Die Adhäsionsarbeit nach OWRK folgt dem Verlauf der durch die Vorbehandlung veränderten Oberflächenenergien der PP-Oberfläche (s. Kapitel 5.1.1). Ein Grund für die Abweichung der beiden Methoden wird vermutlich die hohe Viskosität der Klebstoffe sein, die das Erreichen eines niedrigen Kontaktwinkels stark erschwert.

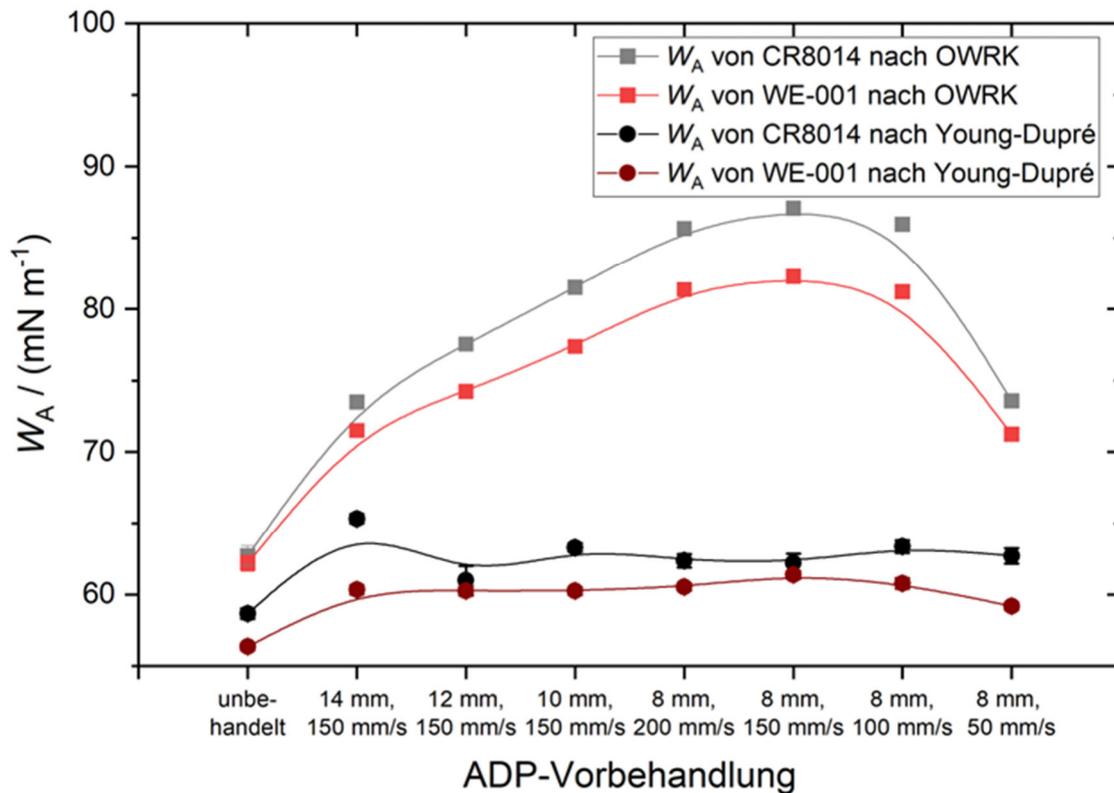


Abbildung 46: Adhäsionsarbeit W_A der Klebstoffe WE-001 und CR8014 nach OWRK und Young-Dupré mit der mit verschiedenen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Oberfläche.

Um den Zusammenhang zwischen Adhäsionsarbeit und mechanischer Festigkeit genauer bewerten zu können, wurden Zugscherversuche mit den beiden Klebstoffen WE-001 und CR8014 und den mit verschiedenen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Abbildung 47 und Abbildung 49 gezeigt und direkt mit den nach OWRK berechneten Adhäsionsarbeiten gegenübergestellt. Neben den Zugscherfestigkeiten ist auch die Versagensart zugeordnet, wobei ausschließlich Adhäsionsbrüche (AF), dargestellt in Schwarz, und Fügeiteilbrüche (SF), dargestellt in Rot, auftraten.

Bei den unbehandelten PP-Proben wurden die geringsten Zugscherfestigkeiten festgestellt. Es traten bei beiden Klebstoffen Adhäsionsbrüche auf. Durch die ADP-Vorbehandlung erhöhte sich die Zugscherfestigkeit für die Proben, die mit dem Klebstoff CR8014 geklebt wurden, stark. Bei den Vorbehandlungsparametern 10 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit und 8 mm Abstand, 200, 150 und 100 mm/s Geschwindigkeit traten für alle Proben mit dem Klebstoff CR8014 ausschließlich Fügeiteilbrüche auf.

Im Vergleich der Ergebnisse der Zugscherfestigkeiten von Klebstoff CR8014 mit der Adhäsionsarbeit nach OWRK, die dem Verlauf der Oberflächenenergien folgt, sind einige Gemeinsamkeiten erkennbar (vgl. Abbildung 47). Deutlich wird dies v.a. dadurch, dass durch die graphisch dargestellten Messwerte eine Ausgleichsgerade gelegt werden kann. Es kann demnach ein gewisser linearer Zusammenhang zwischen Klebfestigkeit und bestimmter Adhäsionsarbeit abgeschätzt werden. Die in Rot gekennzeichneten Werte

beschreiben Substratbrüche des PPs. Hier kann demnach keine direkte Aussage über die Adhäsion an der Grenzfläche getroffen werden. Da das Füge teil gebrochen ist, ist aber davon auszugehen, dass die Adhäsion an der Grenzfläche Klebstoff-Füge teil stärker war, wodurch sich die in Rot gekennzeichneten Werte auf der x-Achse nach rechts verschieben müssten. So würden die Werte möglicherweise noch besser der Linearität folgen.

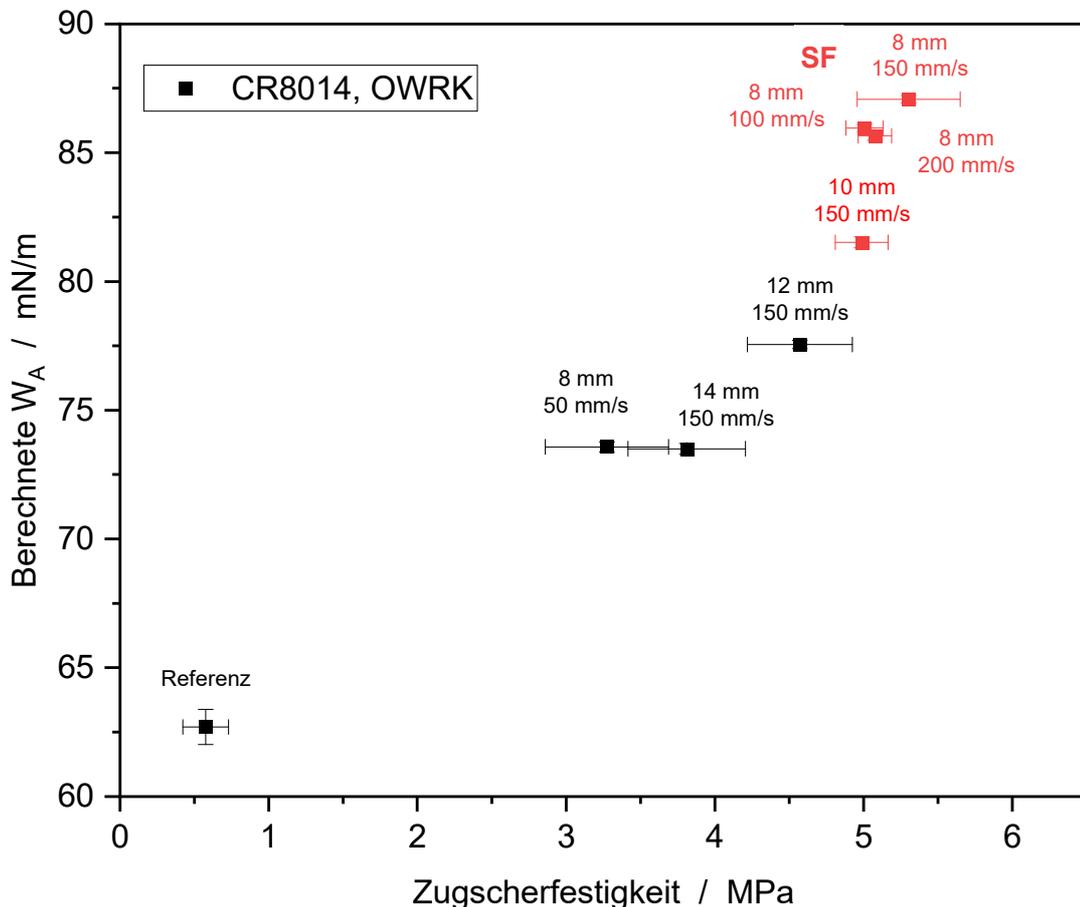


Abbildung 47: Zugscherfestigkeiten der geprüften Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff CR8014 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. In Rot sind Substratbrüche gekennzeichnet. Der Rest der Proben brach adhäsiv (schwarz).

Für den Klebstoff WE-001 wurden insgesamt im Vergleich zum Klebstoff CR8014 geringere Zugscherfestigkeiten gemessen (vgl. Abbildung 48). Es traten ausschließlich Adhäsionsbrüche auf. In der Graphik wurde die berechnete Adhäsionsarbeit aus den Oberflächenenergie-Daten mit der berechneten Arbeit aus der Zugscherprüfung (Fläche unter dem Kraft-Weg-Diagramm) verglichen. Für die Vorbehandlungsparameter 14 mm Abstand, 150 mm/s Geschwindigkeit und 12 mm Abstand, 150 mm/s Geschwindigkeit wurden die höchsten Zugscherfestigkeiten bestimmt. Eine stärkere Vorbehandlung führt zu einer sinkenden Zugscherfestigkeit. Bei der stärksten Vorbehandlung mit den Parametern 8 mm Abstand, 50 mm/s Geschwindigkeit wurde eine Zugscherfestigkeit gemessen, die kaum über dem Wert der unbehandelten PP-Probe liegt.

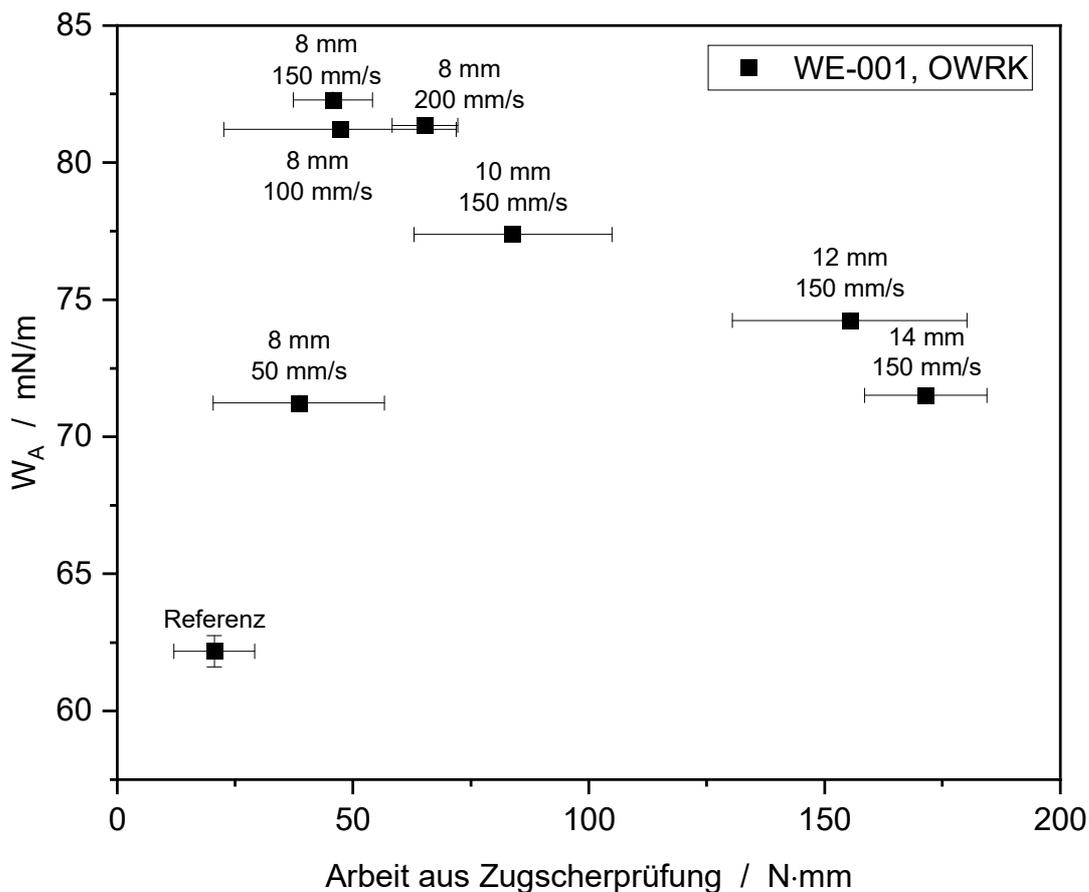


Abbildung 48: Arbeit aus der Prüfung der Zugscher-Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff WE-001 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. Die Proben brachen adhäsiv.

Die höchste Zugscherfestigkeit wurde bei den Parametern 14 mm Abstand, 150 mm/s Geschwindigkeit und 12 mm Abstand, 150 mm/s Geschwindigkeit erreicht (vgl. Abbildung 49). Dies kann nicht mit der bestimmten Adhäsionsarbeit nach OWRK begründet werden. Ein linearer Zusammenhang kann somit, im Gegensatz zum 2K-Epoxidklebstoff CR8014, beim 1K PU-Klebstoff WE-001 nicht abgeleitet werden. Es ist anzumerken, dass der 1K PU ein experimenteller Klebstoff der Fa. Sika ist, welcher nur für dieses Projekt zur Verfügung gestellt wurde. Dementsprechend war das Eigenschaftsprofil für die Bestimmung der Oberflächenenergie (lange Topfzeit, geringe Viskosität) abgestimmt. Eine Haftungsoptimierung des Klebstoffs auf PP wurde hingegen nicht priorisiert, weswegen die Korrelation von Haftfestigkeit und Adhäsionsarbeit wohl nicht gegeben ist.

Um die Korrelation zwischen Haftfestigkeit und Adhäsionsarbeit (nach OWRK) zu validieren, müssten weitere Klebstoffe bzw. andere Klebstofftypen untersucht werden.

In der Betrachtung der Adhäsionsarbeit nach Young-Dupré kann keine direkte Korrelation mit der Zugscherfestigkeit erkannt werden, weshalb auf eine graphische Gegenüberstellung verzichtet wird (zur Bestimmung der Adhäsionsarbeit (nach Young-Dupré) wird dabei ein Klebstofftropfen auf die Fügeoberfläche abgelegt). Dies ist eventuell darin begründet, dass die Kontaktwinkel der Klebstofftropfen vor allem auch von der Viskosität des Klebstoffs beeinflusst werden, während der Klebstoff bei der Herstellung der

Zugscherproben auf dem PP-Substrat verteilt wurde. Dabei war vermutlich nicht entscheidend, welchen Wert der Kontaktwinkel genau annimmt, sondern dass allgemein eine Benetzung möglich ist, was für alle untersuchten Proben gilt.

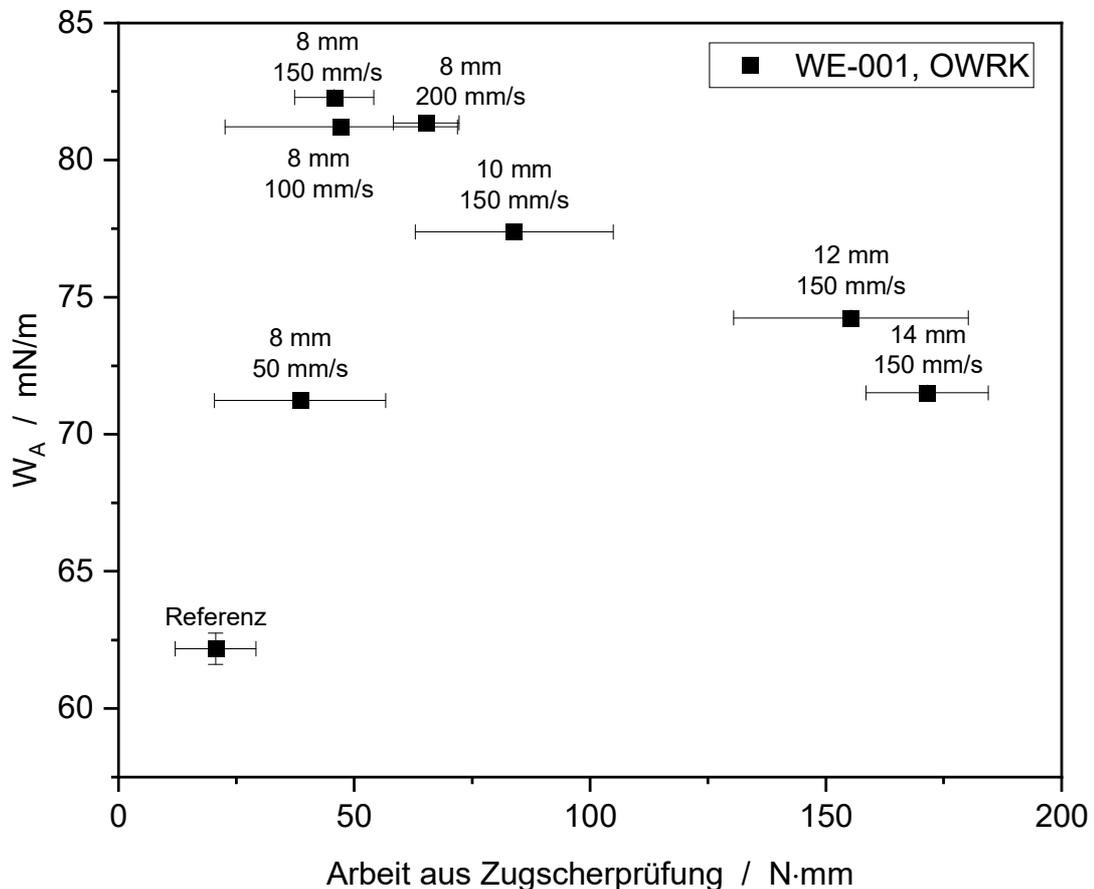


Abbildung 49: Zugscherfestigkeiten der geprüften Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff WE-001 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. Es zeigte sich ein durchweg adhäsives Bruchbild.

5.6 Anwendbarkeit & Übertragbarkeit des Wetting Envelope Modells auf Klebstoffe

Das Ziel des Forschungsprojekts ist das bestehende und auf OWRK aufbauende Wetting Envelope Modell aus der Lackbranche auf die Klebtechnik anzuwenden, um zunächst eine Vorhersage zur Benetzung treffen zu können. Unter Verwendung von PP bei unterschiedlichen ADP-Vorbehandlungszuständen als Modell-Oberfläche wurden verschiedene Wetting Envelopes nach Gleichung (14) aufgespannt. Werden die Oberflächenenergieanteile der Klebstoffe in die Wetting Envelopes eingetragen, kann der Theorie nach auf Grundlage der thermodynamischen Daten vorhergesagt werden, ob die Klebstoffe die Oberfläche benetzen. Wenn ein Klebstoff innerhalb der Wetting Envelope der PP-Oberfläche eingetragen wird, ist eine vollständige Benetzung, also ein Kontaktwinkel von 0° , zu erwarten. Für die verschiedenen Klebstoffe ist dies mit den Oberflächenenergieanteilen aus den Messungen am hängenden Tropfen in Abbildung 50 aufgetragen.

Für die Klebstoffe WE-001 bis WE-004 und CR8014 gilt, dass eine vollständige Benetzung für alle mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen zu erwarten ist, unabhängig von den gewählten Vorbehandlungsparametern. Die unbehandelte PP-Oberfläche wird nicht vollständig benetzt. Für den Klebstoff AD895 ist eine vollständige Benetzung für die stärker vorbehandelten PP-Oberflächen zu erwarten.

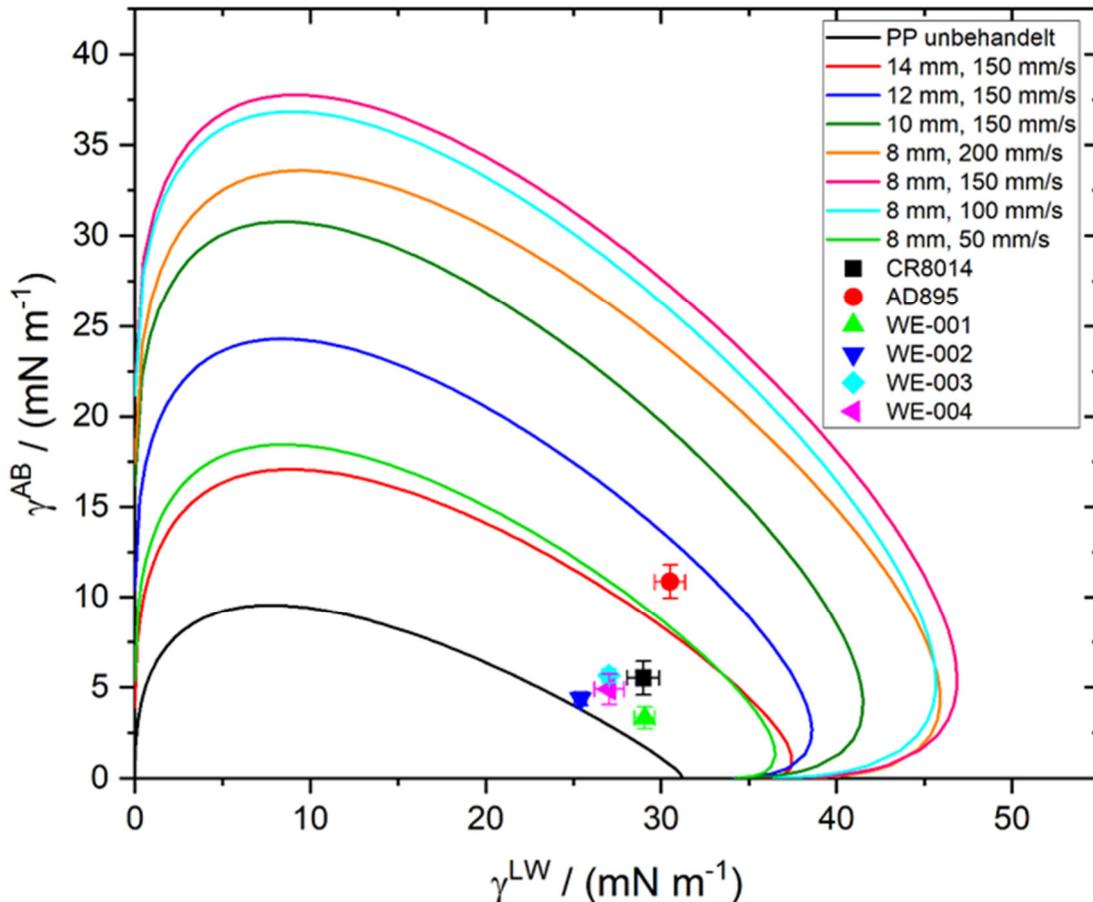


Abbildung 50: Wetting Envelopes für eine vollständige Benetzung des mit verschiedenen ADP-Parametern vorbehandelten PPs mit Darstellung der Oberflächenenergieanteile der kommerziellen Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895. Die Oberflächenenergieanteile wurden über Messungen am hängenden Tropfen bestimmt.

Um das Benetzungsverhalten zu untersuchen, wurden am Beispiel von CR8014 (2K Epoxid) und WE-001 (1K PU) Tropfen der Klebstoffe auf den jeweiligen PP-Oberflächen (unbehandelt, aktiviert) abgelegt (vgl. Abbildung 51). Ziel war es die Benetzungsvorhersage durch das Wetting Envelope Modell zu überprüfen.

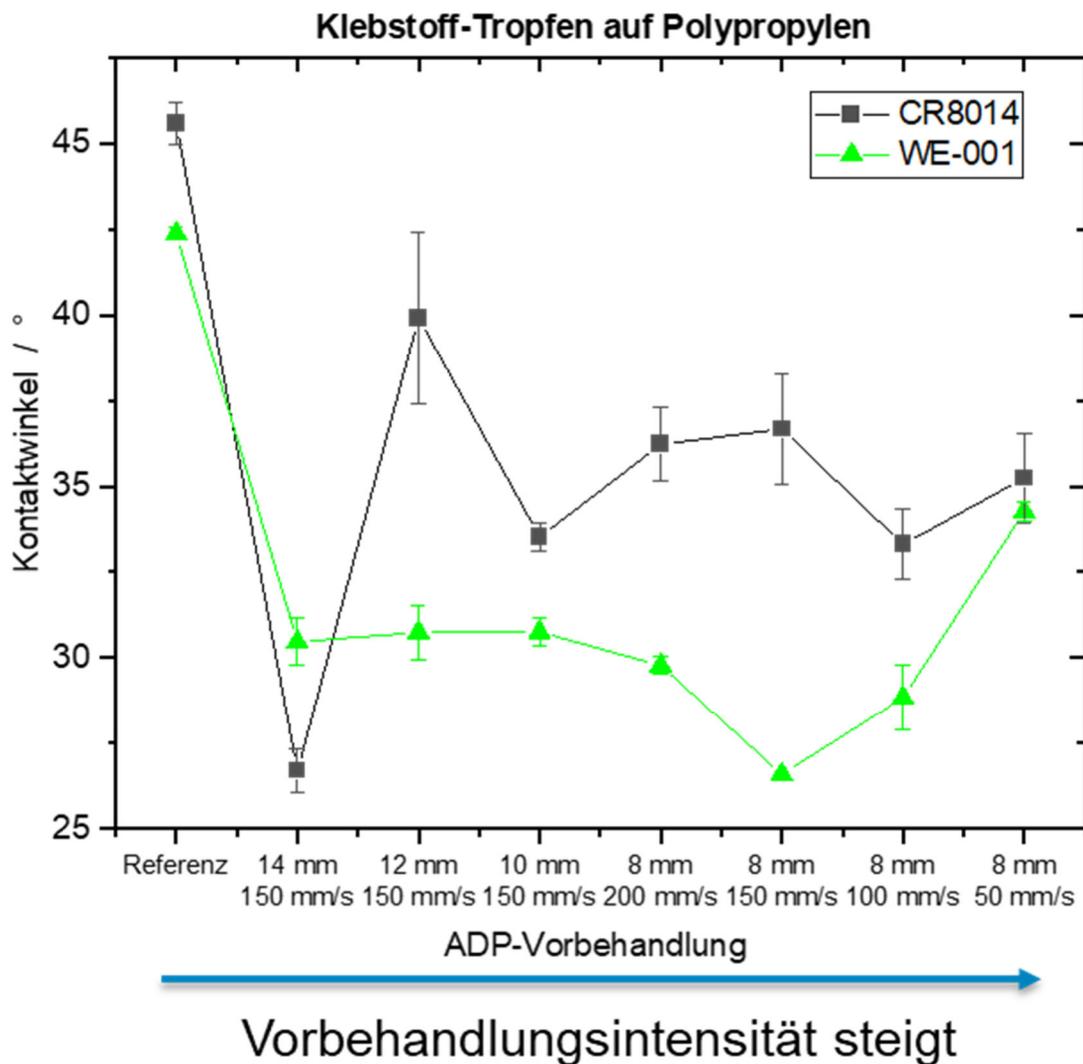


Abbildung 51: Darstellung des Kontaktwinkels zweier Klebstoffe CR8014 (schwarz) und WE-001 (grün) auf PP bei unterschiedlichen ADP-Vorbehandlungen nach einer Wartezeit von 200 s. Die Intensität der Aktivierung steigt mit von links nach rechts.

Die Kontaktwinkel aller Klebstofftropfen wurden dabei nach 200 s gemessen, um das thermodynamische Gleichgewicht nach Tropfenablage möglichst zu erreichen und die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen sicherzustellen. Die Wartezeit darf jedoch nicht zu groß gewählt werden, da der beginnende Aushärteprozess die Ergebnisse beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen, dass für beide untersuchte Klebstoffe der Kontaktwinkel auf der unbehandelten Oberfläche wie erwartet höher ist als auf den aktivierten Oberflächen. Beim Klebstoff WE-001 sinkt dieser von ca. 42° auf zunächst 30° bis hin zu 27° ab. Mit steigender Vorbehandlungsintensität und möglicher Überbehandlung bei der höchsten Behandlungsintensität (8 mm, 50 mm/s) steigt der Kontaktwinkel wieder auf ca. 35°. Beim 2K Epoxid CR8014 ergibt sich nach Vorbehandlung ebenfalls ein Abfall des Kontaktwinkes von 45° auf ca. 35 bis 40° mit einer Ausnahme bei niedriger Behandlungsintensität (14 mm, 150 mm/s) auf 26°. Für keinen der beiden Klebstoffe wurde eine vollständige Benetzung erreicht, die Vorhersagen der Wetting Envelopes der vollständigen Benetzung (0°) wurden also nicht erfüllt.

Die Benetzungsvorhersagen durch die aufgestellten Wetting Envelopes konnten nur bedingt bestätigt werden, auch wenn durch die ADP-Vorbehandlungen der Kontaktwinkel der Klebstofftropfen auf den PP-Oberflächen verringert wurde, die Benetzung also verbessert wurde. Bei den Kontaktwinkelmessungen wurde festgestellt, dass die Benetzung stark durch die Rheologie der Klebstoffe beeinflusst wurde. Der Kontaktwinkel wurde üblicherweise innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten nach Tropfenablage auf der Oberfläche bestimmt. Aufgrund der hohen Viskosität der Klebstoffe ist aber nicht gesichert, dass in diesem Zeitraum bereits das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde. Bei längeren Wartezeiten beginnt allerdings bereits der Aushärtprozess, was die Viskosität weiter erhöht und die Oberflächenenergie des Klebstoffs verändert. Die Problematik ist nochmals in Abbildung 52 aufgezeigt.

Am Beispiel der Klebstoffe WE-001 bis WE-004 ist dargestellt, wie sich der Kontaktwinkel einzelner Klebstofftropfen auf einer unvorbehandelten sowie einer vorbehandelten PP-Oberfläche mit der Zeit ändert. Aufgrund der Viskosität der Klebstoffe ist nicht, wie beispielsweise bei den für Kontaktwinkel üblichen Prüfflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht. Zwar lässt die lineare Darstellung bei der PP-Referenzoberfläche (oben links) vermuten, dass nach 200 s ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wurde, jedoch zeigt die doppel-logarithmische Darstellung, dass dieses noch nicht ausgebildet ist. Insbesondere bei den aktivierten PP-Oberflächen ist dieser Effekt noch deutlicher. Die doppel-logarithmische Darstellung (rechts unten) offenbart den noch immer abfallenden Kontaktwinkel. Somit spiegeln die in Abbildung 51 gezeigten Ergebnisse (v.a. bei Betrachtung der Vorbehandlungen) noch nicht den thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Klebstofftropfen wider. Es ist davon auszugehen, dass der „wahre“ Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewichtszustand niedriger liegt. Dieser ist jedoch für die verwendeten Klebstoffsysteme nicht bzw. nur schwer zugänglich, da mit zunehmender Wartezeit die Aushärtung des Klebstoffs immer weiter voranschreitet und somit gegenläufig zur Relaxation des Klebstoffs ist.

Aus der Young-Dupré-Gleichung (3) und dem OWRK-Modell (Gleichung (9)) ist es zusätzlich möglich einen theoretischen Kontaktwinkel zu berechnen, welcher abhängig von den Oberflächenenergie-Werten (polar, dispers) der Klebstoffe sowie Fügepartner bestimmt werden kann:

$$\theta = \arccos \left(\left(\frac{2}{\sigma_l} \left(\sqrt{\sigma_l^d \cdot \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \cdot \sigma_s^p} \right) \right) - 1 \right) \quad (22)$$

So kann direkt verglichen werden, in welchem Umfang und Art das angesetzte Wetting Envelope Modell von den tatsächlich gemessenen Werten abweicht.

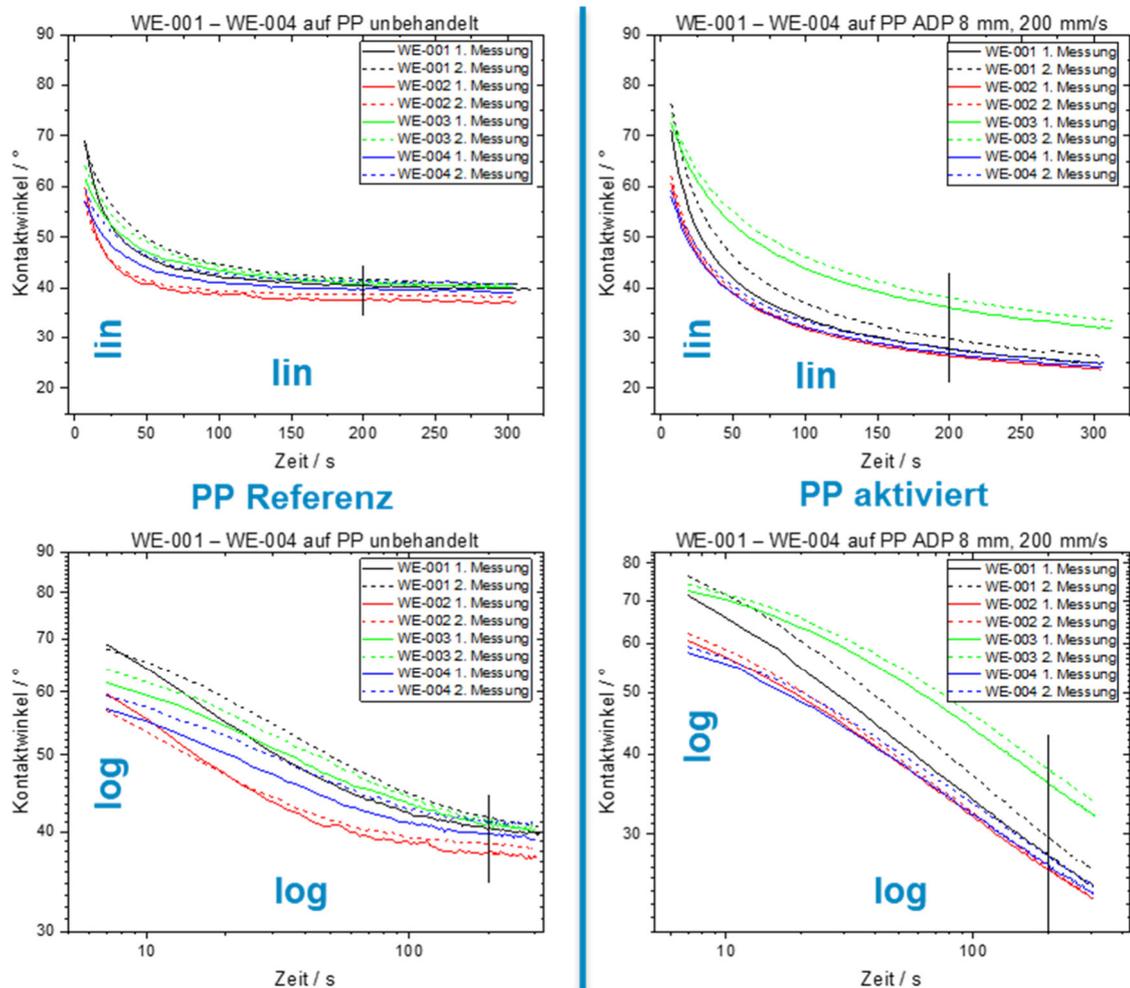


Abbildung 52: Abnahme des Kontaktwinkels von Klebstofftropfen (WE-001 bis WE-004) in Abhängigkeit von der Zeit. Links: unvorbehandelte PP-Referenz in doppel-linearer (oben) sowie doppel-logarithmischer Darstellung (unten). Rechts: vorbehandelte PP-Referenz in doppel-linearer (oben) sowie doppel-logarithmischer Darstellung (unten).

In Abbildung 53 sind die gemessenen und die theoretisch berechneten Kontaktwinkel der einzelnen Klebstofftropfen auf PP graphisch gegenübergestellt. Würde das Modell mit den gemessenen Werten übereinstimmen, lägen die eingezeichneten Punkte auf der Winkelhalbierenden zwischen x- und y-Achse. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Modell für alle Klebstoffe einen geringeren Kontaktwinkel prognostiziert als die gemessenen Werte (Kontaktwinkel wurden nach 200 s bestimmt) aufzeigen. Interessant sind v.a. die Klebstoffe WE-001 bis WE-004, da es sich bei diesen 1K PU-Klebstoffen um annähernd newtonsche Flüssigkeiten (vgl. Anhang Abbildung 63) handelt. Für niedrigviskose, newtonsche Flüssigkeiten (z.B. Wasser) ist zu erwarten, dass die Benetzungsvorhersage mittels Wetting Envelope möglich ist. Betrachtet man die Viskosität der vier Klebstoffe, so fällt auf, dass diese jedoch mit zunehmender Abweichung vom Modell (von $11,6^\circ$ auf $23,3^\circ$) tendenziell sinkt (vgl. Anhang Abbildung 63), die Ergebnisse also den entgegengesetzten Effekt zur Erwartung zeigen. Für geringere Viskositäten sollte eigentlich eine bessere Übereinstimmung mit dem Wetting Envelope Modell erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen somit, dass der Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit und Viskosität

nicht trivial ist und damit nicht über einen einfachen Korrekturfaktor beschrieben werden kann.

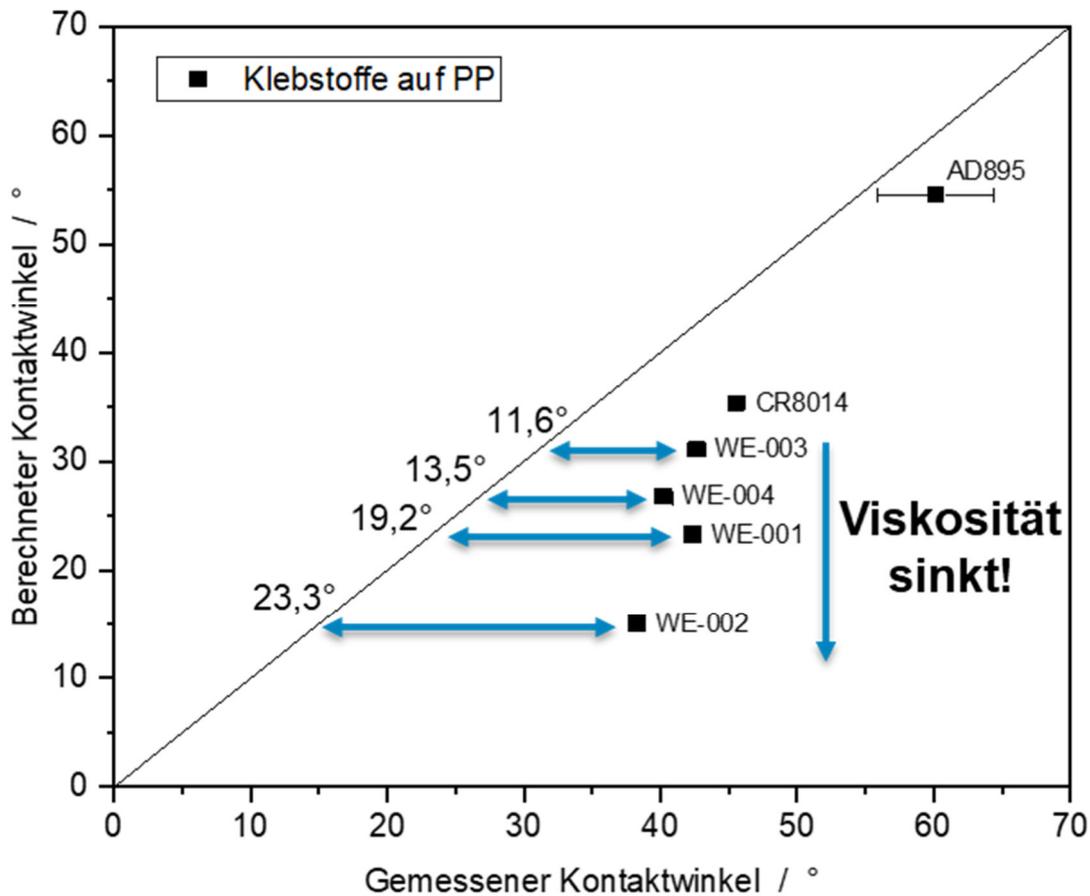


Abbildung 53: Gegenüberstellung von berechnetem Kontaktwinkel (OFE gemessen am hängenden Tropfen nach OWRK) und gemessenen Kontaktwinkel der kommerziellen Klebstoffe (WE-00X, CR8014, AD895) auf PP.

Das thixotrope Verhalten der Klebstoffe CR8014 und AD895 führt zusätzlich dazu, dass die Viskosität nicht als definierter Faktor in die Benetzungsvorhersage einbezogen werden kann. Dies erschwert es, Aussagen über die Kontaktwinkel von viskosen Klebstofftropfen zu treffen und stellt auch in Frage, wie realistisch ein Kontaktwinkel von 0° für einen Klebstofftropfen ist. Ein Kontaktwinkel von etwa 25° oder 30° , der für die untersuchten Klebstoffe teilweise erreicht wurde, entspricht einer guten Benetzung einer Oberfläche und könnte für viele Anwendungen der Klebtechnik ausreichend sein. Zusätzlich wird bei vielen Anwendungen der Klebtechnik der Klebstoff nicht aufgetropft, sondern aufgetragen und mit mechanischer Krafteinwirkung verteilt. Dieser zusätzliche mechanische Energieinput wird durch die durchgeführten Messungen nicht berücksichtigt.

Auch bei der Gegenüberstellung des berechneten Kontaktwinkels mit dem gemessenen Kontaktwinkel des gefüllten Modellklebstoffs zeigten sich analoge Ergebnisse zu den kommerziellen Klebsystemen. Neben den Oberflächenenergie-Werten aus der Kontaktwinkelmessung wurden zudem die Viskositäts-unabhängigen Daten aus der iGC-Messung betrachtet. Die Werte für die Oberflächenenergie aus beiden Messmethoden lagen, wie bereits in Kapitel 5.4.3 diskutiert, bei niedrigen Füllstoff-Anteilen auf einem

ähnlichen Niveau, während bei hohem Füllstoff-Anteil die ermittelten Werte aus der iGC-Messung niedriger waren als die, welche mit der Kontaktwinkel-Methode bestimmt wurden. Eine geringe Oberflächenenergie der Klebstoffe sollte wiederum in einer besseren Benetzung (niedrigere Kontaktwinkel) resultieren, was dazu führt, dass das Wetting Envelope-Modell unter Verwendung der iGC-Messwerte noch geringere Klebstoff-Kontaktwinkel als die Kontaktwinkel-Methode prognostiziert. Demnach kann auch über die ermittelten Oberflächenenergie-Werte der iGC-Messungen keine adäquate Benetzungsvorhersage von Klebstoffen getroffen werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes ergab sich zunächst die Herausforderung, die Oberflächenenergie von Klebstoffen unabhängig von deren Viskosität zu bestimmen. Für niedrigviskose Klebstoffe ist dies mit einer Randwinkelmessung am hängenden Tropfen einfach und zuverlässig möglich. Bei höherviskosen Systemen stößt diese Methode jedoch an Grenzen. Aus diesem Grund wurde die Technik der inversen Gaschromatographie (iGC) als eine alternative Methode zur Ermittlung der Oberflächenenergie weiterentwickelt, die in dieser Hinsicht weniger limitiert ist. Anhand von Vergleichsuntersuchungen an niedrigviskosen Klebstoffen konnte eine hohe Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden Methoden gezeigt werden. Damit konnte demonstriert werden, dass iGC grundsätzlich als Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Klebstoffen geeignet ist. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde die Probenpräparation und Messmethodik der iGC so optimiert, dass auch höherviskose Klebstoffe untersucht werden konnten. Erwartungsgemäß zeigen Randwinkelmessung und iGC bei höheren Klebstoff-Viskositäten signifikante Abweichungen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die Ergebnisse der Randwinkelmessung, anders als bei der iGC, sowohl von der Oberflächenenergie als auch von den rheologischen Eigenschaften des Klebstoffs abhängen. Die iGC-Resultate werden dagegen nicht von den rheologischen Gegebenheiten des Klebstoffsystems beeinflusst. Somit steht nun also mit der inversen Gaschromatographie eine Methode zur Verfügung, welche eine viskositätsunabhängige Bestimmung der Oberflächenenergie erlaubt, was eine Grundvoraussetzung für die Anwendung der Wetting Envelope auf die Klebtechnik darstellt.

Im Projektverlauf wurde die Abhängigkeit des Fließverhaltens vom Füllstoffgehalt für die beiden Füllstoffe Calzit MS 70 F (Calciumcarbonat) und Aerosil R 972 (pyrogene Kieselsäure) in einem 2K-PUR-Modellklebstoff eingehend untersucht. Dabei zeigte sich in beiden Fällen eine deutliche Abhängigkeit des Viskositätsanstiegs vom jeweiligen Füllstoffgehalt in der Polymermatrix des Klebstoffs. Zwischen dem gemessenen Werten für den jeweiligen Shear Stress und den Füllstoffgehalten des Modellklebstoffs ergaben sich dabei keine linearen Zusammenhänge.

Der Zusammenhang zwischen dem Benetzungsverhalten und den rheologischen Eigenschaften des Klebstoffs wurde in separaten Versuchsreihen näher betrachtet. Dazu wurden Tropfen des Modellklebstoffs mit verschiedenen Füllgraden auf unterschiedliche Modellsubstrate aufgebracht und das Benetzungsverhalten mikroskopisch bewertet. Dabei ließ sich für alle Substrate der Trend beobachten, dass sich die Benetzung des Klebstoffs mit zunehmendem Füllstoffgehalt verschlechtert.

Zur Bewertung des Modells, das der Auswertung der Kontaktwinkelmessungen zugrunde liegt, wurden die experimentell ermittelten Kontaktwinkel den theoretisch berechneten Werten gegenübergestellt. Hierbei ergab sich eine Diskrepanz in der Art, dass das Modell für alle betrachteten Klebstoffe geringere Kontaktwinkel prognostiziert, als tatsächlich gemessen wurden. Insbesondere sollte man für geringere Viskositäten eine bessere Übereinstimmung mit dem Modell erwarten, jedoch zeigen die Messungen eher einen entgegengesetzten Effekt. Diese Abweichungen zwischen den theoretisch erwarteten und den

experimentell bestimmten Werten lassen sich mutmaßlich auf das Fließverhalten der Klebstoffe zurückführen. Das in der Lackbranche etablierte und weit verbreitete Modell der Wetting Envelopes stößt bei der Benetzungsvorhersage von Klebstoffen deshalb auf gewisse Grenzen. So arbeitet die Lackbranche mit deutlich niederviskosen und häufig annähernd newtonschen Flüssigkeiten, wodurch die Benetzung ähnlich wie bei den üblich verwendeten Prüfflüssigkeiten zur Kontaktwinkelmessung kaum beeinflusst wird. Zudem setzt die Aushärtereaktion der Lacke, als sekundärer Prozess nach der Trocknung, im Vergleich zu Klebstoffen aufgrund des hohen Lösemittelgehalts häufig später an, weswegen dieser Effekt bei der Benetzung von Lacken auf Oberflächen meist vernachlässigt werden kann.

In ähnlicher Weise wie bei den experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Kontaktwinkeln lassen sich auch zwischen den gemessenen Festigkeiten bzw. Adhäsionsarbeiten und den jeweiligen berechneten Werten für die Adhäsionsarbeit nicht für alle Klebstoffe eine eindeutige Korrelation feststellen. Insgesamt betrachtet existiert demnach kein einfacher funktionaler Zusammenhang zwischen den Oberflächenenergien von Klebstoff und Fügeiteiloberfläche einerseits und dem Benetzungsverhalten andererseits, so dass sich die Wetting Envelope-Theorie nicht direkt auf Klebstoffe unterschiedlicher Klebstoffklassen übertragen lässt.

Neben den, in diesem Forschungsprojekt, betrachteten Methoden, sind alternative Ansätze für weiterführende Untersuchungen zur Vorhersage der Benetzbarkeit sowie Adhäsion in Klebsystemen denkbar. So wurde mit dem pbA beim Abschlusstreffen diskutiert nichtaushärtende Klebstoffe, wie UV-Klebstoffe oder 1K-Epoxide zu untersuchen, um bei den Messungen (IGC, Kontaktwinkel) kein veränderliches System und somit gleichbleibende Eigenschaften des Klebstoffs über die Messzeiten zu gewährleisten. Zudem besteht die Möglichkeit den thermodynamische Gleichgewichtszustand eines Klebstofftropfens durch akustische bzw. mechanische Stimuli (z.B. Vibration) beschleunigt zu erzwingen [56]. Während der Projektlaufzeit sind außerdem Forcensiometer auf den Markt gekommen, die die Möglichkeit bieten makroskopische Adhäsionsmessungen zwischen Klebstoff und Fügeiteil durchzuführen.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Unterschiedliches Benetzungsverhalten von Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche [14].	3
Abbildung 2: Durch das Anlegen einer Tangente kann der Kontaktwinkel θ eines Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche bestimmt werden [14]. Die Grenzflächenenergien zwischen Festkörperoberfläche und Flüssigkeit γ_{SL} , Festkörperoberfläche und Gas γ_{SV} und Flüssigkeit und Gas γ_{LV} sind eingezeichnet.	4
Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung einer Wetting Envelope zur Vorhersage der vollständigen Benetzung. Die Benetzungsprofile einer unbehandelten und einer vorbehandelten Oberfläche mit den Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenenergie sind aufgezeigt.....	7
Abbildung 4: a) Mit einer Kanüle werden Flüssigkeitstropfen auf einem zu untersuchenden Substrat abgelegt, b) mithilfe von Bildaufnahmen der abgelegten Tropfen wird ihre Tropfenkontur analysiert, um den Kontaktwinkel zu bestimmen. Basislinie und Fit sind in blau eingezeichnet, der daraus abgeleitete Kontaktwinkel des Tropfens in grün.	10
Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines hängenden Tropfens. Anhand der Konturanalyse des Tropfens kann die Oberflächenenergie der Flüssigkeit bestimmt werden. Der Fit der Tropfenkontur ist in blau eingezeichnet.	10
Abbildung 6: Beispiel für ein Schultz Diagramm zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels iGC.....	13
Abbildung 7: Vereinfachter Überblick über Adhäsionsmechanismen [1, 37].....	14
Abbildung 8: Verschiedene Mechanismen tragen zur Gesamtadhäsion bei: a) zwischenmolekulare Van-der-Waals(vdW)-Kräfte, b) kovalente chemische Bindungen, c) mechanische Verklammerungen [41]......	15
Abbildung 9: Fotografie einer Klebstoffmessung am hängenden Tropfen.	22
Abbildung 10: Messaufbau zur Bestimmung der Oberflächenenergie des Klebstoffs AD895 mittels Wilhelmy-Plattenmethode.....	24
Abbildung 11: Beispiele für die in den Untersuchungen verwendeten iGC-Säulen..	25
Abbildung 12: Klassifizierung von Bruchbildern nach DIN EN ISO 10365. In Anlehnung an [53]......	28
Abbildung 13: Zeitliche Entwicklung des Kontaktwinkels eines auf einer mit ADP (14 mm Behandlungsabstand, 150 mm/s Behandlungsgeschwindigkeit) vorbehandelten PP-Oberfläche abgelegten Tropfens der Prüfflüssigkeiten Wasser, Formamid, Diiodmethan und Glycerin. Die eingezeichneten Pfeile zeigen den Messzeitpunkt an..	29
Abbildung 14: Oberflächenenergieanteile nach OWRK von mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz. Die ADP-Vorbehandlungsintensität steigt von links nach rechts.	30
Abbildung 15: Fotografie einer PP-Oberfläche nach der ADP-Vorbehandlung mit einem Behandlungsabstand von 8 mm und einer Behandlungsgeschwindigkeit von 50	

mm/s. Durch die Vorbehandlung entstand ein unregelmäßig heller gefärbter Bereich auf der schwarzen PP-Oberfläche.....	31
Abbildung 16: Wetting Envelopes für eine vollständige Benetzung einer PP-Oberfläche, unbehandelt und mit ADP-Vorbehandlung mit verschiedenen Parametern.	32
Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeitstropfen auf Sylgard.	33
Abbildung 18: Tropfen der Prüfflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan, Formamid und Glycerin, abgelegt auf der Silikonflüssigkeit Xiameter. Die Tropfenkontur kann durch den angelegten Fit (eingezeichnet in blau) nicht vollständig abgebildet werden.	35
Abbildung 19: Oberflächenrauheitskennwerte der mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen. Die Werte einer unbehandelten PP-Oberfläche sind als Referenz eingetragen. Die Vorbehandlungsintensität steigt von links nach rechts an.....	36
Abbildung 20: 1.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Schergefälle; Füllstoff Calzit MS 70; offene Kreise – 1. Rampe; ausgefüllte Kreise – 2. Rampe.a	39
Abbildung 21: 1.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Schergefälle; Füllstoff Aerosil R 972; offene Kreise – 1. Rampe; ausgefüllte Kreise – 2. Rampe.....	40
Abbildung 22: 2.Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Scherstress; Füllstoff Calzit MS 70.	42
Abbildung 23: 2. Versuchsreihe; Viskosität in Abhängigkeit vom Scherstress; Füllstoff Aerosil R 972.	44
Abbildung 24: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Calzit MS 70.....	45
Abbildung 25: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Aerosil R 972.....	46
Abbildung 26: Scherstress und Viskosität des jeweils ersten Messpunktes bzw. des Messpunktes am Plateauende (ab 8 m% Füllstoff) in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt; Füllstoff Aerosil R 972	46
Abbildung 27: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüfflüssigkeitstropfen auf dem ausgehärteten Klebstofffilm des Klebstoffs CR8014.	48
Abbildung 28: Beispielhafte Tropfenkontur eines Formamid-Tropfens zur Oberflächenenergiebestimmung am hängenden Tropfen, a) vor der Ablage des Tropfens auf der ausgehärteten CR8014-Klebstoffschicht, b) nach der Wiederaufnahme des Tropfens nach ca. 360 s.	49
Abbildung 29: Disperser Anteil γ_{LW} und polarer Anteil γ_{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.	50
Abbildung 30: Tropfenkontur eines Tropfens des Klebstoffs CR8014, beispielhaft gezeigt für Messungen von Klebstofftropfen am hängenden Tropfen zur Bestimmung der Oberflächenenergie.....	51

- Abbildung 31: Tropfenkonturen des Klebstoffs AD895, dosiert durch Kanülen mit unterschiedlichem Außendurchmesser. Es ist erkennbar, dass der in blau eingezeichnete Fit des Tropfens nicht der Tropfenkontur entspricht.52
- Abbildung 32: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel von Tropfen der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, abgelegt auf Sylgard.53
- Abbildung 33: Oberflächenenergieanteile der flüssigen Klebstoffe WE-001 bis WE-004 und CR8014, bestimmt durch Messungen am hängenden Tropfen und Tropfenablage auf einer vollständig dispersen Oberfläche.54
- Abbildung 34: Disperser Anteil γ_{LW} und polarer Anteil γ_{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK der ausgehärteten Modellklebstoff-Schichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten. 55
- Abbildung 35: Oberflächenenergieanteile des flüssigen Modellklebstoffs mit verschiedenen Füllstoffen, bestimmt durch Messungen am hängenden Tropfen und Tropfenablage auf einer vollständig dispersen Oberfläche.56
- Abbildung 36: Gemessene Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und spezifische Komponente g^{AB} (unten) – in Abhängigkeit von der Zeit für den Modelklebstoff mit 10 % Calcit. Unterschiedliche Proben sind durch verschiedene Farben kodiert.58
- Abbildung 37: Gemessene Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und spezifische Komponente g^{AB} (unten) – in Abhängigkeit von der Zeit für den Modelklebstoff gefüllt mit 10 % Calcit. Der Boxplot zeigt den Medianwert sowie oberes und unteres Quartil, zusätzlich sind die Messergebnisse der einzelnen Proben gezeigt.59
- Abbildung 38: Aggregierte Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und spezifische Komponente g^{AB} (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.60
- Abbildung 39: Aggregierte Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} (oben) und spezifische Komponente g^{AB} (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Aerosil (Modellklebstoff). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.61
- Abbildung 40: Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW} der Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Zeit für den Modelklebstoff gefüllt mit 10 % Calcit (oben). Extrapolation der Oberflächenenergie auf den Zeitpunkt Null (unten).62
- Abbildung 41: Extrapolierte ($t=0$) Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW_0} (oben) und spezifische Komponente g^{AB_0} (unten) – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff).63
- Abbildung 42: Extrapolierte ($t=0$) Oberflächenenergien – Lifshitz-van der Waals Komponente g^{LW_0} – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff) im weiteren Härtingsverlauf (oben: 2. Messung, unten: dritte Messung). Die Standardabweichung ist in schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet.64

- Abbildung 43: Oberflächenenergien – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Calcit (Modellklebstoff) gemessen am hängenden Tropfen (blau) und in der IGC (rot). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet..... 65
- Abbildung 44: Oberflächenenergien – in Abhängigkeit vom Füllgrad mit Aerosil (Modellklebstoff) gemessen am hängenden Tropfen (blau) und in der IGC (rot). Die Standardabweichung ist in Schwarz, der Standardfehler in Rot eingezeichnet..... 66
- Abbildung 45: Wetting Envelope für Polypropylen. Envelopes für unterschiedliche Kontaktwinkel sind als durchgezogene farbige Linien eingezeichnet; IGC-Ergebnisse sind in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt mit Calcit als verschiedene Symbole gezeigt.
67
- Abbildung 46: Adhäsionsarbeit W_A der Klebstoffe WE-001 und CR8014 nach OWRK und Young-Dupré mit der mit verschiedenen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Oberfläche. 68
- Abbildung 47: Zugscherfestigkeiten der geprüften Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff CR8014 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. In Rot sind Substratbrüche gekennzeichnet. Der Rest der Proben brach adhäsiv (schwarz). 69
- Abbildung 48: Arbeit aus der Prüfung der Zugscher-Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff WE-001 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. Die Proben brachen adhäsiv..... 70
- Abbildung 49: Zugscherfestigkeiten der geprüften Proben der mit unterschiedlichen ADP-Parametern vorbehandelten PP-Platten und dem Klebstoff WE-001 aufgetragen gegen die nach OWRK bestimmte Adhäsionsarbeit. Es zeigte sich ein durchweg adhäsives Bruchbild. 71
- Abbildung 50: Wetting Envelopes für eine vollständige Benetzung des mit verschiedenen ADP-Parametern vorbehandelten PPs mit Darstellung der Oberflächenenergieanteile der kommerziellen Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895. Die Oberflächenenergieanteile wurden über Messungen am hängenden Tropfen bestimmt..... 72
- Abbildung 51: Darstellung des Kontaktwinkels zweier Klebstoffe CR8014 (schwarz) und WE-001 (grün) auf PP bei unterschiedlichen ADP-Vorbehandlungen nach einer Wartezeit von 200 s. Die Intensität der Aktivierung steigt mit von links nach rechts. .. 73
- Abbildung 52: Abnahme des Kontaktwinkels von Klebstofftropfen (WE-001 bis WE-004) in Abhängigkeit von der Zeit. Links: unvorbehandelte PP-Referenz in doppel-linearer (oben) sowie doppel-logarithmischer Darstellung (unten). Rechts: vorbehandelte PP-Referenz in doppel-linearer (oben) sowie doppel-logarithmischer Darstellung (unten).
75
- Abbildung 53: Gegenüberstellung von berechnetem Kontaktwinkel (OFE gemessen am hängenden Tropfen nach OWRK) und gemessenen Kontaktwinkel der kommerziellen Klebstoffe (WE-00X, CR8014, AD895) auf PP..... 76
- Abbildung 54: Oberflächenenergieanteile nach vOCG von mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz. 89

- Abbildung 55: Saure und basische Parameter nach vOCG und modifizierter Berger-Parameter von mit ADP vorbehandelten PP- Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz. 89
- Abbildung 56: Disperser Anteil γ_{LW} und polarer Anteil γ_{AB} der Oberflächenenergie nach vOCG der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.....90
- Abbildung 57: Saurer Parameter γ_+ und basischer Parameter γ_- der Oberflächenenergie nach vOCG der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.....90
- Abbildung 58: Modifizierter Berger-Parameter D' der Klebstoffschichten der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand. 91
- Abbildung 59: Disperser Anteil γ_{LW} und polarer Anteil γ_{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK und vOCG der ausgehärteten Modellklebstoff-Schichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten. 91
- Abbildung 60: Saurer Parameter γ_+ und basischer Parameter γ_- der Oberflächenenergie nach vOCG und modifizierter Berger-Parameter D' der ausgehärteten Modellklebstoffschichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten.92
- Abbildung 61: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüflüssigkeitstropfen auf den gerakelten und ausgehärteten Klebstoffschichten der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895.....93
- Abbildung 62: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel von Tropfen der Klebstoffe CR8014, AD895 und des Modellklebstoffs mit verschiedenen Füllstoffen, abgelegt auf Sylgard. 94
- Abbildung 63: Fließkurven der Klebstoffe WE-001 bis WE-004.95

8 Literatur

- [1] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [2] D. K. Owens und R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 13, Nr. 8, S. 1741–1747, 1969.
- [3] W. Rabel, "Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren", *Farbe und Lack*, Jg. 10, Nr. 77, S. 997–1005, 1971.
- [4] D. H. Kaelble, "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids", *The Journal of Adhesion*, Jg. 2, Nr. 2, S. 66–81, 1970.
- [5] Krüss GmbH, *Application Report AR272: Why test inks cannot tell the full truth about surface free energy*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.kruss-scientific.com/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-ar272-de.pdf.
- [6] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury und R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", *Chem. Rev.*, Jg. 88, Nr. 6, S. 927–941, 1988.
- [7] C. Della Volpe und S. Siboni, "Acid–base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good–van Oss–Chaudhury theory", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 14, Nr. 2, S. 235–272, 2000.
- [8] E. Kraus *et al.*, "Perspektiven der Säure-Base-Methode zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren", *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 87, Nr. 10, S. 1334–1341, 2015.
- [9] E. Kraus *et al.*, "Analysis of the low-pressure plasma pretreated polymer surface in terms of acid–base approach", *Applied Surface Science*, Jg. 371, S. 365–375, 2016.
- [10] E. J. Berger, "A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 4, Nr. 1, S. 373–391, 1990.
- [11] I. A. Starostina, O. V. Stoyanov und R. Y. Deberdeev, *Polymer Surfaces and Interfaces: Acid-Base Interactions and Adhesion in Polymer-Metal Systems*. Hoboken: Apple Academic Press, 2014.
- [12] Krüss GmbH, *Application Report AR256e: Ozone treatment of polymer surfaces*. [Online]. Verfügbar unter: <https://orbitresearch.co.in/pdf/kruss-ar256-en.pdf>.
- [13] *DIN EN ISO 19403-1:2019-08, Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [14] M. Rasche, *Handbuch Klebtechnik*. München: Hanser, 2012.
- [15] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids", *Proc. R. Soc. Lond.*, Jg. 1, S. 171–172, 1832.
- [16] H. Baumann, *Leime und Kontaktkleber: Theoretische Grundlagen Eigenschaften - Anwendung*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1967.
- [17] F. M. Fowkes, "Donor-Acceptor Interactions at Interfaces", *The Journal of Adhesion*, Jg. 4, Nr. 2, S. 155–159, 1972.

- [18] C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*. CRC press, 2006.
- [19] F. M. Fowkes und M. A. Mostafa, "Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Jg. 17, Nr. 1, S. 3–7, 1978.
- [20] *DIN EN ISO 19403-2:2019-08, Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 1: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [21] F. M. Fowkes, "Attractive Forces at interfaces", *Ind. Eng. Chem.*, Jg. 56, Nr. 12, S. 40–52, 1964.
- [22] J.-H. Ha, H.-C. Kim, Y. K. Kim und T.-Y. Kwon, "An Evaluation of Wetting and Adhesion of Three Bioceramic Root Canal Sealers to Intraradicular Human Dentin" (eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 11, Nr. 8, 2018.
- [23] J. H. Kamps *et al.*, "Electrolytic Surface Treatment for Improved Adhesion between Carbon Fibre and Polycarbonate" (eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 11, Nr. 11, 2018.
- [24] E. Bagda, "Haftfestigkeit zwischen Polymeren", *Farbe und Lack*, Jg. 84, Nr. 6, S. 403–404, 1978.
- [25] AiF Abschlussbericht Nr.: 14430, *Fixierung von lackierten Bauteilen während der Klebstoffaushärtung*. Paderborn: LWF, 2007.
- [26] Matt McGreevy, *Wetting Envelope as a Tool for Maximizing Bond Strength*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.hbfuller.com/en/north-america/news-and-events/glue-talk-blog/2018/august/wetting-envelope-as-a-tool-for-maximizing-bond-strength>.
- [27] M. A. Belcher, C. J. Wohl, J. W. Hopkins und J. W. Connell, "Laser surface preparation and bonding of aerospace structural composites", 2010.
- [28] *DIN EN ISO 19403-3:2020-0, Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 3: Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Methode des hängenden Tropfens*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [29] *DIN EN ISO 19403-5:2020-04, Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 5: Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten aus Kontaktwinkelmessungen auf einem Festkörper mit rein dispersem Anteil der Oberflächenenergie*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [30] J. R. Conder und C. L. Young, *Physicochemical measurement by gas chromatography*. Chichester: Wiley, 1979.
- [31] J. Schultz, L. Lavielle und C. Martin, "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites", *The Journal of Adhesion*, Jg. 23, Nr. 1, S. 45–60, 1987.
- [32] R. N. Wenzel, "Surface Roughness and Contact Angle", *J. Phys. Chem.*, Jg. 53, Nr. 9, S. 1466–1467, 1949.
- [33] G. M. Dorris und D. G. Gray, "Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 77, Nr. 2, S. 353–362, 1980.

- [34] E. Witten, *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*, 4. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [35] Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e.V., *DVS 2204-1 Kleben von thermoplastischen Kunststoffen*. Düsseldorf: DVS Media GmbH.
- [36] M. Pröbster, *Elastisch kleben: Aus der Praxis für die Praxis; mit zahlreichen Tabellen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2013.
- [37] A. Risse, *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätektechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [38] H. Schürmann, *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, 2. Aufl. Berlin: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [39] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin: Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 2014.
- [40] A. H. Fritz und G. Schulze, Hg., *Fertigungstechnik*, 11. Aufl. Berlin: Springer Vieweg, 2015.
- [41] L. Heepe und S. N. Gorb, "Biologically Inspired Mushroom-Shaped Adhesive Microstructures", *Annu. Rev. Mater. Res.*, Jg. 44, Nr. 1, S. 173–203, 2014.
- [42] M. Heilig, E. Kraus, T. Hochrein und M. Bastian, "Charakterisierung und Qualitätssicherung von Oberflächenvorbehandlungen auf Kunststoffbauteilen", *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 95, Nr. 9, S. 1428–1440, 2023.
- [43] Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, *Technisches Datenblatt DELO-DUOPOX AD895*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.delo.de/produkte/detail/downloads/datasheet/DELO-DUOPOX_AD895_TIDB-de.pdf?type=5001 (Zugriff am: 20.05.22).
- [44] Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, *Technical Datasheet DELO-DUOPOX CR8014*. [Online]. Verfügbar unter: https://www.supratec-syneo.com/wp-content/uploads/2020/02/DELO-DUOPOX_CR8014_TIDB-en.pdf (Zugriff am: 20.05.22).
- [45] Covestro AG, *Product Datasheet Desmophen® 1262 BD*. [Online]. Verfügbar unter: https://solutions.covestro.com/en/products/desmophen/desmophen-1262-bd_05629268-17947404?SelectedCountry=AU (Zugriff am: 20.05.22).
- [46] Covestro AG, "Sicherheitsdatenblatt Desmophen® 1262 BD", 2020.
- [47] Covestro AG, *Product Datasheet Desmodur® VL 51*. [Online]. Verfügbar unter: https://solutions.covestro.com/de/products/desmodur/desmodur-vl-51_04360559-17844532?SelectedCountry=AU (Zugriff am: 20.05.22).
- [48] Covestro AG, "Sicherheitsdatenblatt Desmodur® VL 51", 2021.
- [49] The Dow Chemical Company, *SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit Technical Data Sheet*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dow.com//en-us/document-viewer.html?docPath=/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/11/11-31/11-3184-sylgard-184-elastomer.pdf> (Zugriff am: 23.05.22).
- [50] E. Kraus, L. Orf, M. Heilig, B. Baudrit, I. Starostina und O. Stoyanov, "Characterization of Polymer Surfaces by the Use of Different Wetting Theories Regarding

- Acid-Base Properties", *International Journal of Polymer Science*, Jg. 2017, S. 1–7, 2017.
- [51] *DIN EN ISO 25178-2:2012-09 Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [52] *DIN EN 1465:2009-07, Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [53] *Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder*, DIN EN ISO 10365:1995-08, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, 1995.
- [54] E. Prinz und K.-H. Meyer, *Entwicklungsfortschritte im Bereich Elektrode/Dielektrikum*. Papier + Kunststoff-Verarbeiter, 1984.
- [55] M. Żenkiewicz, "Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods", *Polymer Testing*, Jg. 26, Nr. 1, S. 14–19, 2007.
- [56] F. J. M. Ruiz-Cabello, M. A. Rodríguez-Valverde und M. Cabrerizo-Vílchez, "A new method for evaluating the most stable contact angle using tilting plate experiments", *Soft Matter*, Jg. 7, Nr. 21, S. 10457, 2011.

9 Anhang

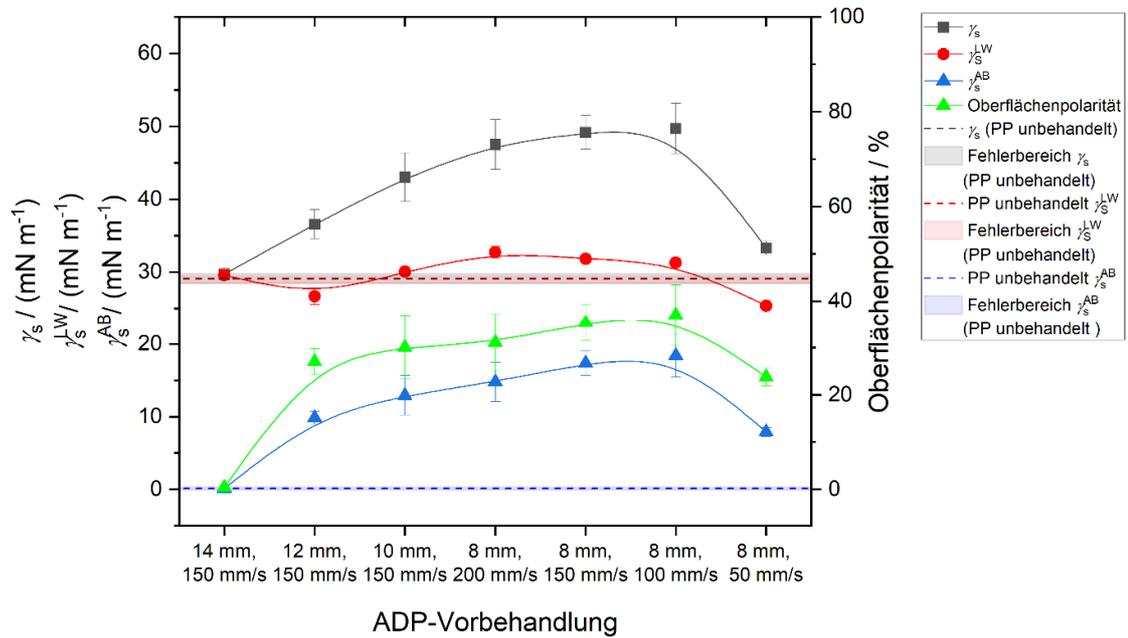


Abbildung 54: Oberflächenenergieanteile nach vOCG von mit ADP vorbehandelten PP-Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz.

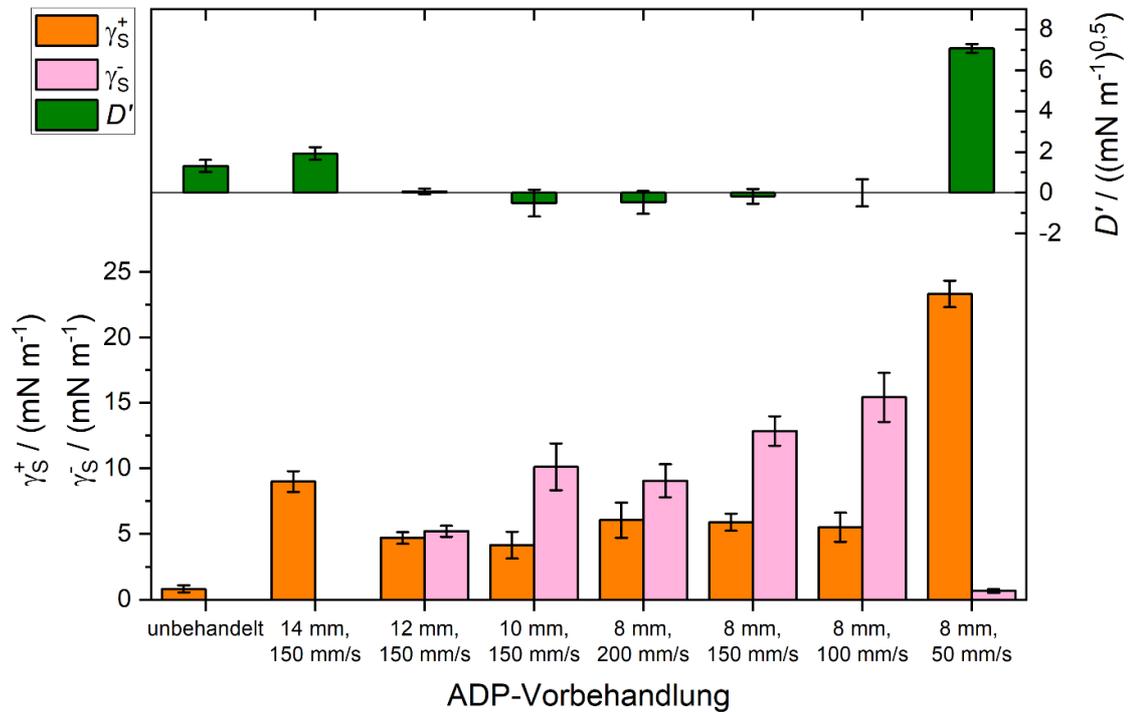


Abbildung 55: Saure und basische Parameter nach vOCG und modifizierter Berger-Parameter von mit ADP vorbehandelten PP- Oberflächen und unbehandeltem PP als Referenz.

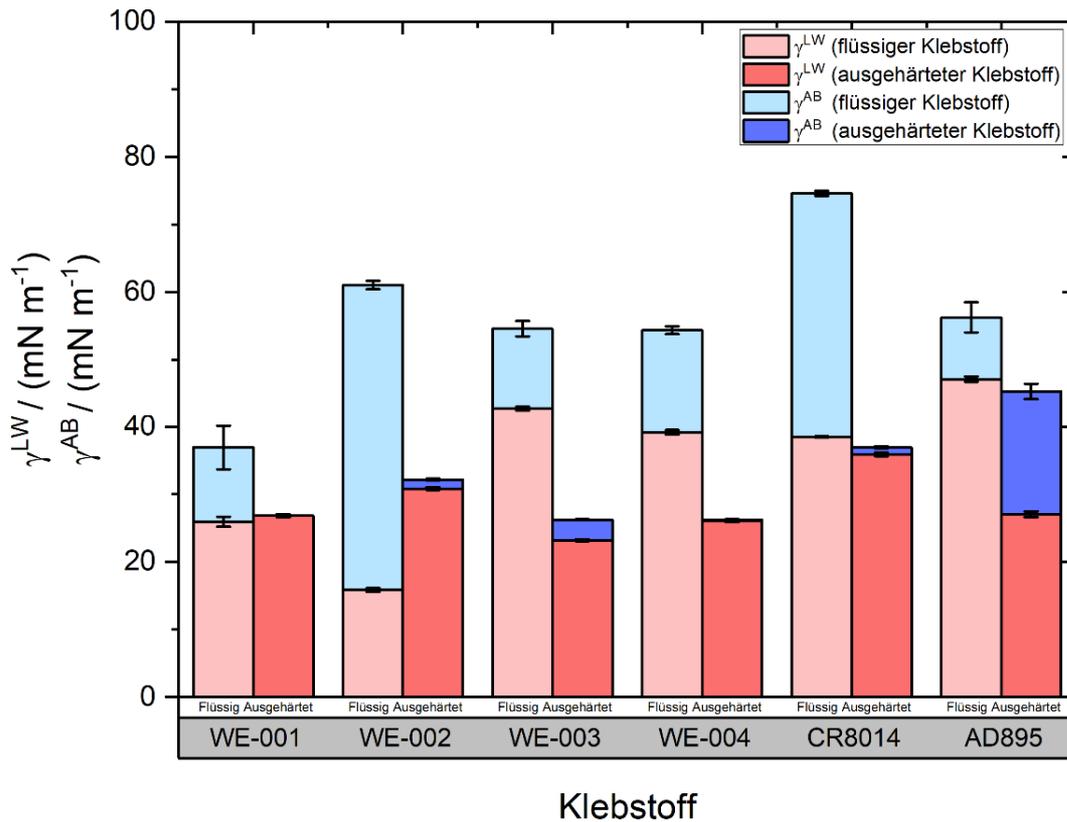


Abbildung 56: Disperser Anteil γ^{LW} und polarer Anteil γ^{AB} der Oberflächenenergie nach vOCG der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.

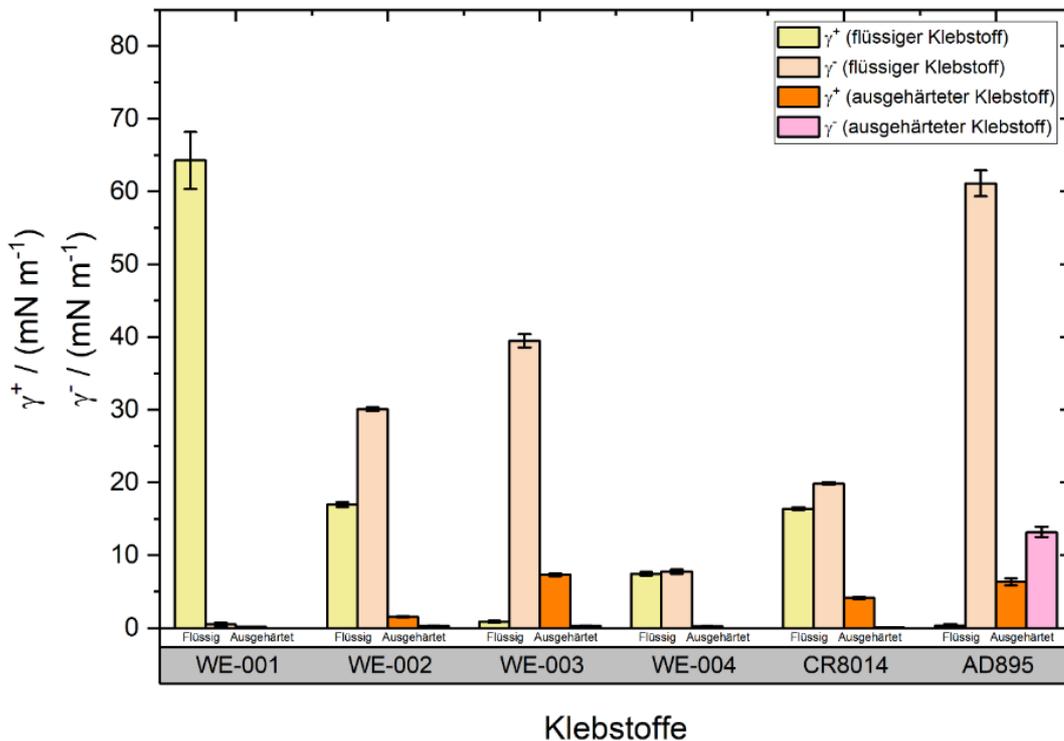
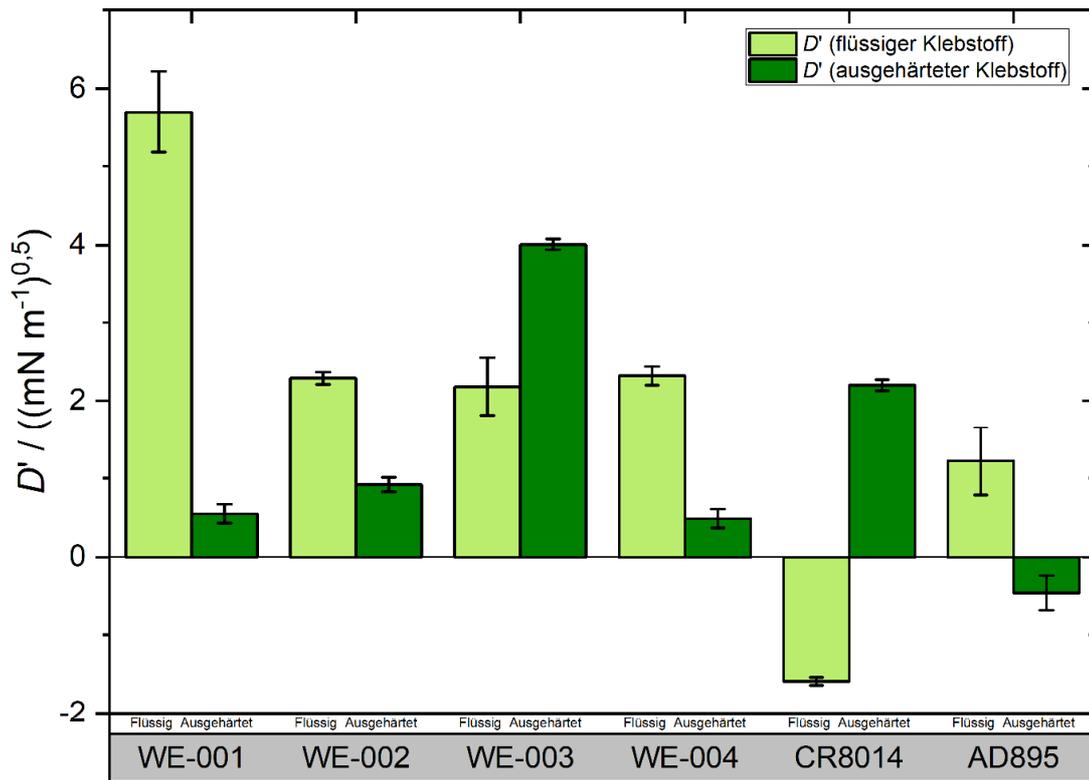
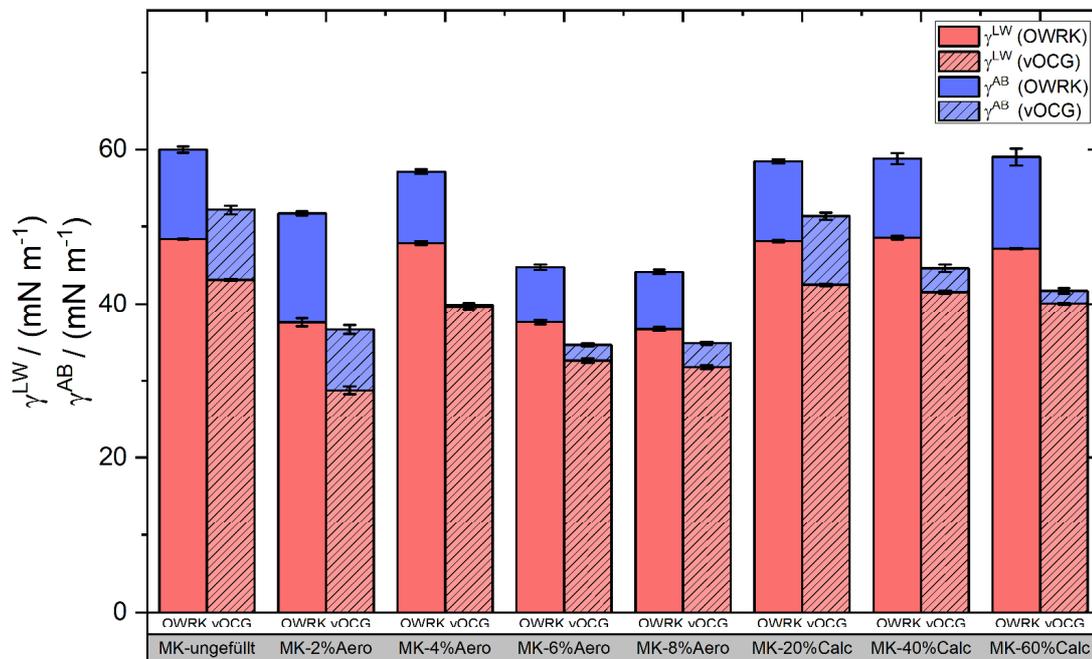


Abbildung 57: Saurer Parameter γ^+ und basischer Parameter γ^- der Oberflächenenergie nach vOCG der gerakelten Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.



Klebstoffe

Abbildung 58: Modifizierter Berger-Parameter D' der Klebstoffschichten der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895 im flüssigen und ausgehärteten Zustand.



Klebstoffzusammensetzung

Abbildung 59: Disperser Anteil γ^{LW} und polarer Anteil γ^{AB} der Oberflächenenergie nach OWRK und vOCG der ausgehärteten Modellklebstoff-Schichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten.

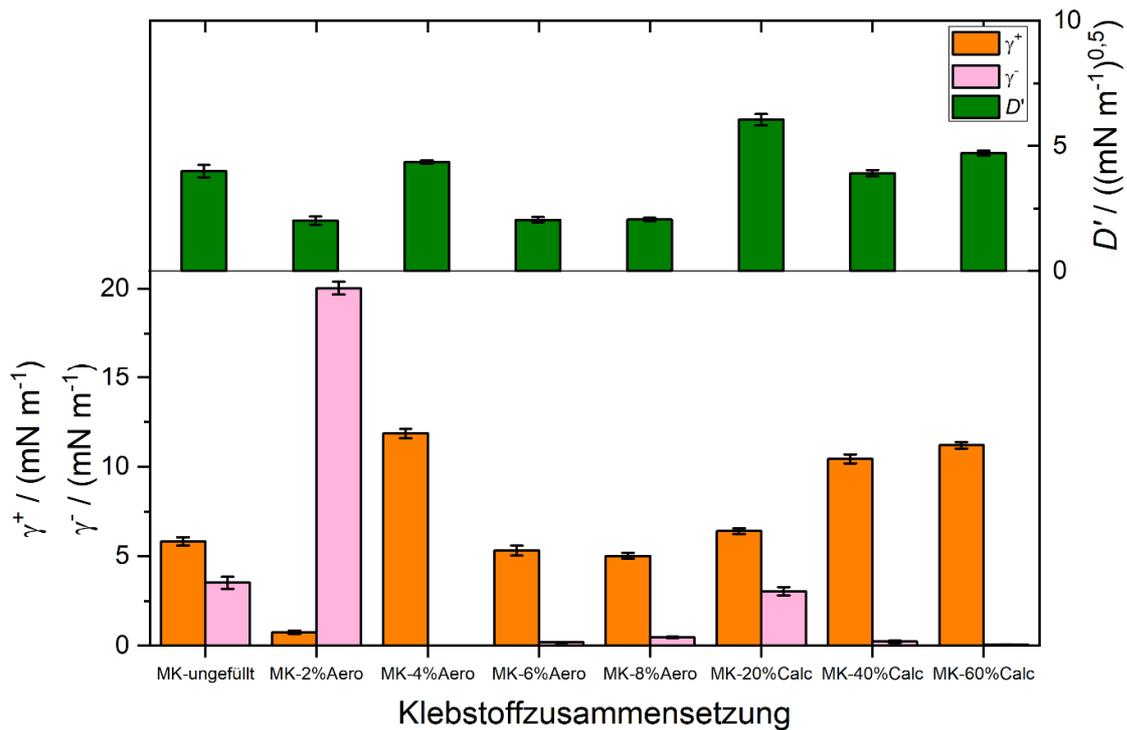


Abbildung 60: Saurer Parameter γ^+ und basischer Parameter γ^- der Oberflächenenergie nach vOCG und modifizierter Berger-Parameter D' der ausgehärteten Modellklebstoffschichten mit verschiedenen Füllstoffgehalten.

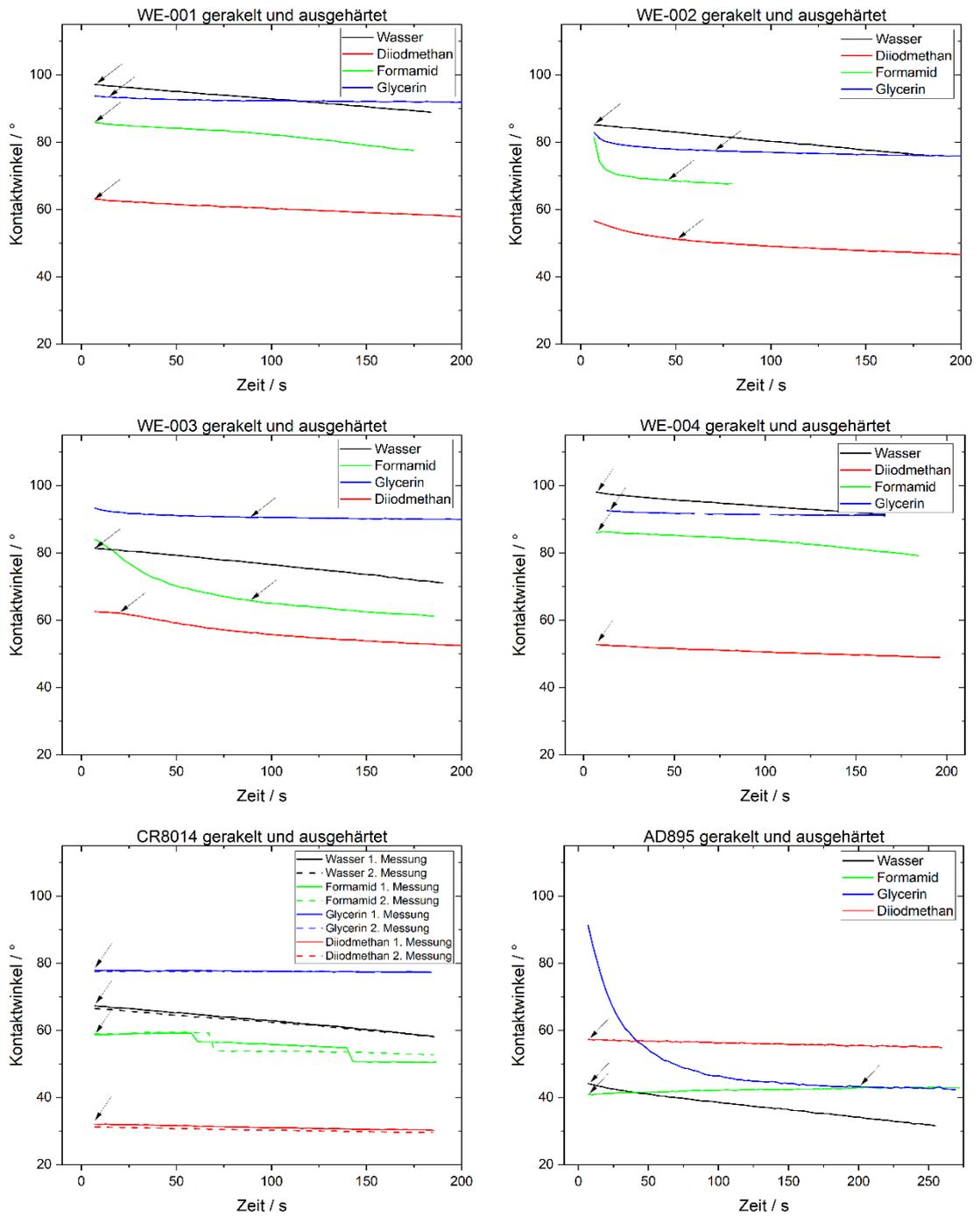


Abbildung 61: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel der Prüflüssigkeitstropfen auf den gerakelten und ausgehärteten Klebstoffschichten der Klebstoffe WE-001 bis WE-004, CR8014 und AD895.

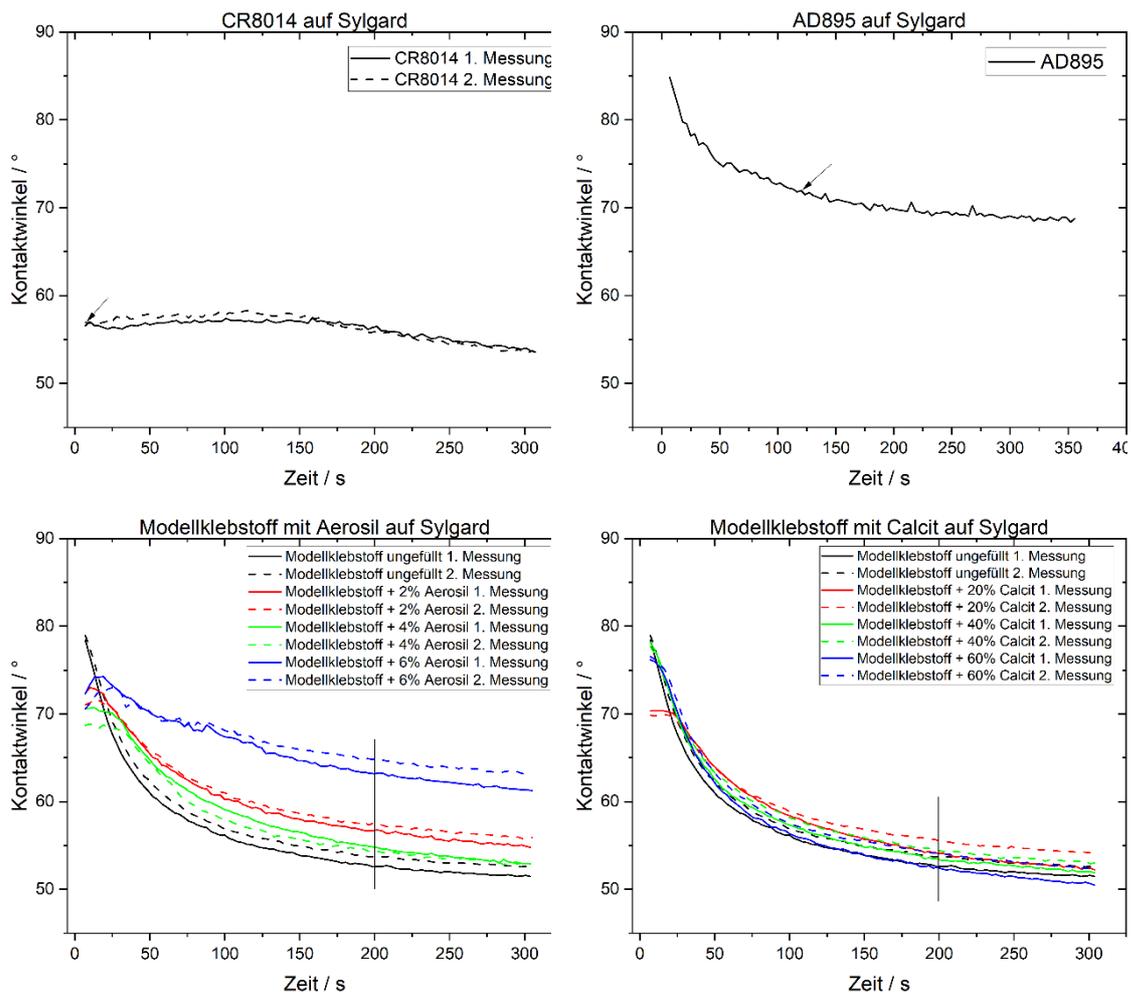


Abbildung 62: Zeitliche Entwicklung der Kontaktwinkel von Tropfen der Klebstoffe CR8014, AD895 und des Modellklebstoffs mit verschiedenen Füllstoffen, abgelegt auf Sylgard.

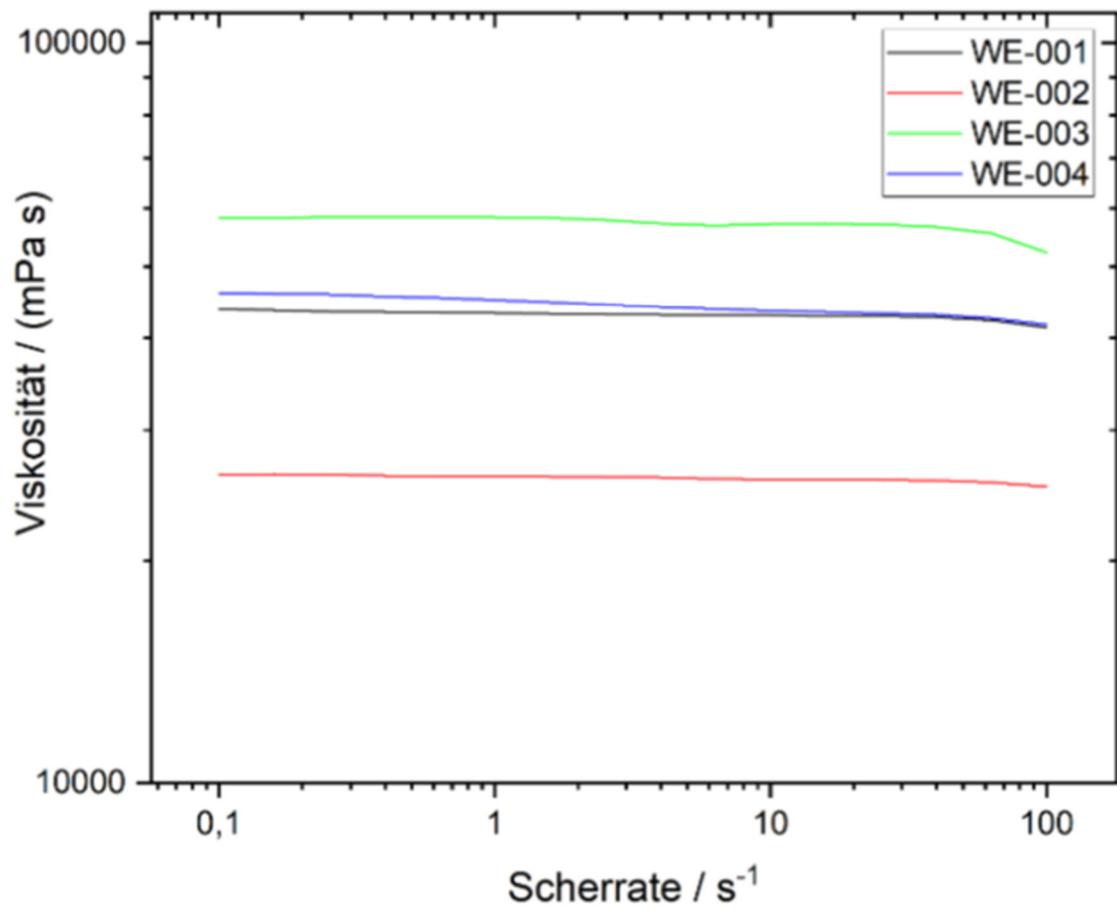


Abbildung 63: Fließkurven der Klebstoffe WE-001 bis WE-004.