

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

80. JAHRGANG

NR. 16 · SEITE 641–672

21. AUGUST 1968

## Neuere Entwicklungen auf dem Klebstoffgebiet

von A. MATTING UND W. BROCKMANN<sup>[\*]</sup>

*Die Anwendungsgebiete für Klebstoffe konnten durch Verwendung synthetischer organischer Hochpolymerer wesentlich erweitert werden. Heute lassen sich neben Holz, Leder und Papier auch Glas, hochfeste Kunststoffe und Metalle mit solchen Klebstoffen verbinden. Sie genügen hinsichtlich Haftkraft, Verformbarkeit und mechanischen Gütekriterien auch bei hohen Temperaturen den Anforderungen. Als besonderer Fortschritt sind chemisch oder mechanisch blockierte Polymersysteme anzusehen, bei deren Verwendung als Klebstoffe der beträchtliche technische Aufwand beim Härteten herabgesetzt werden kann.*

### 1. Einführung

Die Technik des Klebens ist seit Jahrtausenden bekannt. Sie besteht darin, zwischen zu verbindende Teile einen Stoff zu bringen, der die Klebeflächen benetzt, d.h. pastös oder flüssig ist, und sich dann verfestigt, wobei er Kräfte von einem Teil in das andere überträgt.

Schon früh verwendete man als Klebstoffe organische, hochmolekulare Produkte in kolloidaler Form, die sich aus Pflanzen, Häuten, Muskelgeweben oder Knochen gewinnen ließen. Hierzu gehört u.a. das Kollagen (Molekulargewicht 20000 bis 200000), das in wässriger Lösung noch heute bevorzugt als Leim zum Verbinden von Holz, Papier und Textilien verwendet wird. Nach dem Eindringen des Wassers in die porösen Oberflächen härtet der Kleber aus.

Eine weitere Gruppe natürlicher Klebstoffe sind die Caseinleime. Technologisch verhält sich Casein (Molekulargewicht etwa 300000) den Kollagenleimen ähnlich; es hat jedoch den Vorteil, gegen Wasser beständig gemacht werden zu können<sup>[1, 2]</sup>. Caseinleime sind heute noch verbreitet und dienen bevorzugt zum Verbinden von Holz, obwohl Festigkeit und Klimabeständigkeit dieser Klebungen hohen Anforderungen nicht immer standhalten.

Ein Beispiel für die Verleimbarkeit von Holz mit Caseinklebern gaben die Starrluftschiffe von Schütte-Lanz, deren gesamtes Tragkörpergerüst vor und während des ersten

Weltkrieges aus verleimten Sperrholzträgern bestand. Diese Verbindungen waren jedoch – trotz Schutzanstrichen – den Witterungseinflüssen, vor allem über der Nordsee, nicht gewachsen.

Natürliche Klebstoffe bestanden schon in vorrömischer Zeit u.a. aus Blut auf der Basis von Albumin und Hämoglobin. Derartige Klebstoffe lassen sich durch Formaldehyd, Ketone, Phenole und Alkohole modifizieren und dienen heute in einigen Ländern zum Verkleben von Sperrholz. Darüber hinaus sind Stärke- und Cellulose-Klebstoffe sowie Produkte auf der Grundlage von Kautschuk üblich, die sich vielseitig modifizieren lassen und billig sind.

In neuester Zeit werden den Klebstoffen aber Werte für Eigenfestigkeit, Haftvermögen und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen abverlangt, denen die Produkte tierischer oder pflanzlicher Herkunft häufig nicht mehr genügen.

Vor etwa dreißig Jahren wurden – zunächst in der Holzindustrie – mit Erfolg synthetisch hergestellte Hochpolymere als Kleber verwendet. Den Anfang der Kunststoff-Klebtechnik bildete die Holzverleimung mit Phenol-Formaldehyd-Polykondensaten. Bald konnten auch Metalle mit organischen Bindemitteln hochfest verklebt werden; diese Verbindungen vermochten noch bis 450 °C Kräfte zu übertragen.

### 2. Forderungen an Klebstoffe

#### 2.1. Benetzen und Erstarren

Klebstoffe müssen sich vor dem Verfestigen in flüssigem oder niederviskosem Zustande befinden, um die Fügeteile vollständig zu benetzen, deren Oberfläche eine möglichst große Zahl von Klebstoffmolekülen

[\*] Prof. Dr.-Ing. habil. A. Matting und Dipl.-Ing. W. Brockmann  
Institut A für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule  
3 Hannover, Im Moore 11

[1] E. Plath: Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe. 4. Aufl.,  
Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1963.

[2] R. S. R. Parker u. P. Taylor: Adhesion and Adhesives. Pergamon Press, London 1966.

adsorbieren soll. Dazu müssen Klebstoffe, die sich bereits in ihrem chemischen Endzustand befinden, kolloidal aufgeschwemmt oder gelöst werden. Sind die Fügeteile porös, so können sie das Lösungsmittel aufnehmen. Bei nicht porösem Haftgrund muß das Lösungsmittel vor dem Fügen abdampfen können; außerdem ist ein Anpreßdruck erforderlich. Die Festigkeit der Klebung folgt aus den molekularen Kräften, die innerhalb der aufeinandergepreßten Klebschichten im Kontakt mit den Fügeteilen wirken.

Dies gilt auch für schmelzbare Substanzen, z.B. Teerarten oder thermoplastische Kunststoffe, die – unter Wärme aufgebracht – sich anschließend beim Abkühlen verfestigen. Die Wärmebeständigkeit derartiger Verklebungen ist jedoch begrenzt.

Eine dritte Möglichkeit bieten Substanzen, die im niedermolekularen Zustande aufgetragen und adsorbiert werden und während der Aushärtung in einen hochmolekularen Zustand übergehen. Klebungen dieser Art sind deshalb bedeutungsvoll, weil die während des Aushärtens entstehenden chemischen Bindungen zu höchstmöglichen Festigkeiten führen, ohne den Klebstoß über Gebühr zu erwärmen. Im Regelfalle verlaufen diese Reaktionen ohne kritische Volumenveränderungen, und die ausgelösten inneren Spannungen sind gering. Weiterhin ist es beim chemischen Vernetzen möglich, den thermoplastischen, als vorpolymerisiertes Fadenmolekül vorliegenden Klebstoff in ein räumlich verzweigtes Netzwerk, den duroplastischen Zustand, zu überführen und damit ein günstiges Wärme- und Verformungsverhalten der Klebverbindung zu erreichen.

Das Aushärten schließt sich dem Auftragen dieser Klebstoffe und dem Zusammenlegen der zu verbindenden Teile an.

### 2.1.1. Auslösen der Vernetzung

Einige Klebstoffe mit bereits vorvernetzten Molekülen lassen sich durch Erwärmen der Klebschicht ohne Zugabe von Katalysatoren vernetzen. Derartige Klebstoffe brauchen vor dem Auftragen nicht aus zwei oder mehreren mischbaren Komponenten zu bestehen. Typische Beispiele sind die Phenolharze und ihre Modifikationen. Zum Aushärten ist Druck erforderlich, um das bei der Polykondensation in Dampfform abgespaltene Wasser aus der Klebstoffsubstanz auszupressen. Diese Klebstoffe werden in fester – oft filmartiger – oder lösungsmittelhaltiger, pastöser Form sowie in wässrigen Dispersionen verwendet. Das Härteln bedingt meist einen hohen apparativen Aufwand für Heizvorrichtungen und Pressen oder Autoklaven; die Härtezeit ist dagegen mit etwa 30 bis 90 min relativ kurz.

Anderen Klebstoffen werden vor dem Auftragen ein Härtner und gegebenenfalls weitere Komponenten zugesetzt, oder es werden mehrere Komponenten vermischt. Derartige Klebstoffe vernetzen bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhten Temperaturen in wesentlich kürzerer Zeit. Der Härtner besteht beispiels-

weise bei Polyester aus Katalysatoren, hauptsächlich Peroxiden, während beim Vernetzen von Epoxidharzen zwei Stoffe miteinander reagieren, z.B. Epoxidharze mit primären oder sekundären Aminen unter Öffnung des Epoxidrings. Die Härtezeit, während der die Teile durch Vorrichtungen zu fixieren sind, da der Klebstoff im unvernetzten Zustand keine Kräfte übertragen kann, beläuft sich auf etwa 6 bis 24 Stunden. Sie läßt sich durch Erwärmung verkürzen, was aber erhöhten apparativen Aufwand bedingt.

Die Vernetzung kann auch durch Aufheben einer chemischen oder mechanischen Blockierung polymerisationsfähiger Gemische ausgelöst werden (siehe Abschnitt 4).

## 2.2. Adhäsion

Neben technologisch einfacher Aushärtbarkeit und hoher Eigenfestigkeit müssen die Klebschichten auf den Fügeteilen fest haften. Sind die Fügeteile porös wie Holz oder Papier oder lassen sie sich zumindest in den Grenzflächen durch Bestandteile des Klebers anlösen oder aufquellen, so daß dieser in sie eindringen kann, handelt es sich um eine „mechanische Adhäsion“, die von der chemischen Struktur der Haftpartner nur bedingt abhängt. Sie kann als ein mechanisches Verklammern angesehen werden.

Sind die Fügeteile dagegen glatt und nicht porös, so daß ein mechanisches Verklammern auszuschließen ist, spricht man von „spezifischer Adhäsion“. Auch bei unterschiedlichen Haftpartnern wie Kunststoffen und Metallen ist die Festigkeit des Verbundes nach geeigneter Oberflächenbehandlung oft größer als die Eigenfestigkeit der Kunststoffe. Ursache für die Haftung sind in erster Linie die zwischenmolekularen van-der-Waals-Kräfte, von denen der Dipol-Dipol-Bindung (Keesom-Kräfte) und der Dipol-Induktions-Bindung (Debye-Kräfte) gegenüber den Dispersionskräften (London-Kräfte) die größere Bindungsenergie zukommt. Um gute Haftfestigkeiten beim Verkleben polarer oder polarisierbarer Werkstoffe zu erzielen, sind daher polare Gruppen in den Klebstoffmolekülen notwendig<sup>[3]</sup>. Daneben besteht die Möglichkeit, in die Grundsubstanz Monomere mit polaren und leicht reagierenden Gruppen einzupolymerisieren, die die Haftung verbessern. Bindemittel, die keine polaren Gruppen enthalten, eignen sich nur zum Verkleben nicht polarer und nicht polarisierbarer Werkstoffe.

Die Reaktionen, die in Grenzflächen zwischen gleichartigen und ungleichartigen Substanzen zur Haftung führen, sind bisher nicht befriedigend zu deuten. Die Fähigkeit benetzender Klebstoffe, an den Fügeteilen zu adsorbieren und primäre Bindungen einzugehen, läßt sich aus ihrer chemischen Struktur voraussagen. Welche Vorgänge an Fügeteiloberflächen, beispielsweise von Holz oder Metallen – vorbehandelt oder nicht vorbehandelt –, die Haftfestigkeit bestimmen, ist dagegen nur unzureichend bekannt.

Immerhin wurde in Einzelfällen bewiesen, daß – neben den van-der-Waals-Kräften – selbst verschiedenartige

[3] N. A. de Bruyne, J. appl. Chem. 6, 303 (1956).

Haftpartner die wesentlich festere chemische Bindung einzugehen vermögen. So schließt sich der Adsorption aliphatischer Carbonsäuren an Aluminium-Werkstoffe, deren Oberflächen in nahezu allen Fällen mit Oxiden und Oxidhydraten bedeckt sind, eine Chemosorption an<sup>[4]</sup>. Beim Verkleben mit Phenolharzklebstoffen lassen sich entlang der Grenzflächen Aluminiumphenolate nachweisen<sup>[5]</sup>. Ferner gelang es, die Haftkräfte schlecht haftender Kunststoffe, z.B. Polypropylen, durch Aufpropfen reaktiver Gruppen, z.B. Dihydroxyboranyl- oder Epoxygruppen, wesentlich zu verbessern<sup>[6]</sup>.

Die Eigenschaften, die ein Klebstoff aufweisen muß, um auf bestimmten Werkstoffen nach einer spezifischen Vorbehandlung fest zu haften (d.h. nachdem eine Festkörperoberfläche „haftfreudig“ gemacht worden ist), sind nur empirisch ermittelt worden. Diese Kenntnisse sind noch unzureichend.

### 2.3. Verformungseigenschaften

Klebverbindungen gelten im technologischen Sinne als Verbundkörper; sie bestehen oft aus Teilen sehr unterschiedlicher Art. Das Verhalten eines Verbundes unter Last ist nicht allein eine Funktion von Festigkeit und Haftung der Partner. Es ist vor allem dann nicht als einheitlich zu betrachten, wenn die Partner unterschiedliche Verformungseigenschaften haben. Wegen des heterogenen Aufbaus genügt es nicht, die ertragbare Festigkeit aus der Gesamtbelastung und dem beanspruchten Querschnitt als mittlere Spannung zu errechnen, die – unter vergleichbaren Bedingungen – in homogenen Körpern als gleich groß angenommen werden kann. Im Verbund stellt sich wegen der unter gleicher Last abweichenden Verformung der Partner ein ungleichmäßiger Spannungszustand mit ausgeprägten Spannungsspitzen ein. Die Belastbarkeit des Verbundes hängt dann von der Höhe der örtlichen Spannung ab. Ein Bruch kann daher eintreten, auch wenn die mittlere Spannung verhältnismäßig niedrig liegt.

Der Spannungsverlauf in einer Klebverbindung läßt sich einerseits konstruktiv, z.B. durch die Form der Fugen, beeinflussen. Zum andern gelingt es, dem Klebstoff Eigenschaften zu erteilen, die große Spannungsunterschiede durch plastisches Verformen ausgleichen können. Dies ist auf zwei Arten zu erreichen: Erstens können die duroplastischen Basisharze mit thermoplastischen Harzen kombiniert werden, beispielsweise Phenolharze mit Polyvinylverbindungen wie PV-Alkoholen, PV-Chloriden, PV-Acetat, PV-Formal. Diese Thermoplaste behindern sterisch ein dichtes Vernetzen des Kondensats und reagieren teilweise mit den Hydroxymethylgruppen des Phenolformaldehydresols. Darüber hinaus erniedrigen sie die Viskosität des Ge-

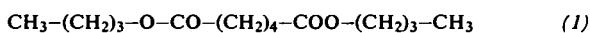
[4] G. Sandstede, E. Robens u. G. Walter in: Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe. Universitätsdruckerei Mainz 1961, Bd. III.

[5] L. Dimter, Dissertation, Universität Leipzig, 1963.

[6] A. F. Lewis u. L. J. Forrestal in: Adhesion. ASTM Special Technical Publication. American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1964, S. 59.

mischs vor dem Härteln und verbessern die Benetzungeigenschaften. Die thermoplastische Komponente härtet in einigen Fällen ebenfalls aus, verhindert jedoch ein vollständig ausgebildetes räumliches Netzwerk, das sich wegen seiner „molekularen Verspannung“ spröde verhalten würde<sup>[7]</sup>. Ähnliche Arten der Modifikation haben sich auch bei anderen Harztypen, z.B. Epoxidharzen mit Polyamiden, bewährt. Außerdem bevorzugt man für Klebstoffe Harztypen, die auf Grund sperriger Seitenketten oder fehlender Symmetrie beim Vernetzen wenig zur „Kristallisation“, d.h. zur Micellenbildung neigen. Hierzu gehören Polyvinylester, Polymethacrylsäure, Epoxid- und Phenolharze.

Zweitens ist die Verformbarkeit von Kunststoffen durch Weichmacher zu beeinflussen. Dies sind Monomere, die an der Vernetzung nicht teilnehmen und einerseits eine vollständige räumliche Vernetzung behindern, andererseits als „Schmiermittel“ zwischen den Makromolekülen für deren Beweglichkeit im festen Zustand sorgen. Sie müssen mit der Grundsubstanz stabil mischbar sein, in Kunststoffen mit Dipolen selber Dipole besitzen und längere Kohlenwasserstoffreste enthalten, die die „Schmierwirkung“ fördern, die Flüchtigkeit und das Diffusionsvermögen aber verringern. Als brauchbarer Weichmacher gilt beispielsweise Adipinsäure-butylester (I)<sup>[8]</sup>.



Grundsätzlich sind flexible Kunststoffe weniger fest und neigen zum Kriechen unter Langzeitbelastung. Im Einzelfall muß deshalb entschieden werden, ob Verformbarkeit oder Festigkeit der Vorzug zu geben ist.

Aufschluß über die Verformbarkeit von Klebstoffen, die darüber hinaus von der Temperatur abhängt, gibt der Torsionsschwingversuch, aus dessen Ergebnissen sich die Dämpfung der Klebstoffsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Schubmodul errechnen lassen. Die Größe des Schubmoduls kennzeichnet in Abhängigkeit von der Temperatur die Zustandsformen von Klebstoffen. Hierdurch lassen sich die Breite des Einfrier- und des Erweichungsreichs, in dem das Maximum der Dämpfung liegt, sowie des gummi-elastischen Bereichs erkennen. Ein Vergleich zwischen dem sich mit der Temperatur ändernden Gleitmodul und der Festigkeit von Klebverbindungen ergibt, daß die Festigkeit im gummi-elastischen Zustand beträchtlich absinkt<sup>[9]</sup>. Will man hochwarme Kleber erhalten, muß das Eintreten dieses Zustands durch Änderung der Struktur zu höheren Temperaturen verschoben werden.

Die bisherigen Versuchsergebnisse genügen jedoch noch nicht, um endgültige Schlüsse hieraus abzuleiten: Nebenmaxima der Dämpfung, die sich bei höherer Temperatur einstellen und nach langer Wärmelagerung verschwinden, lassen vermuten, daß duroplastische und thermoplastische Komponente im Klebstoff trotz der Kombination ihre Eigenständigkeit behalten, so daß der Torsionsschwingversuch gleichzeitig Aufschluß über den Grad der Vernetzung zu geben vermag.

Die Entwicklung synthetischer Klebstoffe hat dazu geführt, daß neben den seit alters her verklebten Werkstoffen wie Holz, Papier und Textilien auch hochfeste Stoffe wie Duroplaste, glasfaserverstärkte Kunststoffe

[7] L. Dimter u. K. Thinius, Plaste u. Kautschuk 11, 328 (1964).

[8] F. Nerdel: Organische Chemie. 2. Aufl., de Gruyter, Berlin 1964.

[9] W. Althof, Kunststoffe 56, 750 (1966).

und Metalle verklebt werden können. Sie sind den meisten Klebstoffen hinsichtlich Festigkeit und – auf Metalle bezogen – in ihrer Temperaturbeständigkeit weit überlegen.

Um die hohe Festigkeit von Fügeteilen mit dem weniger hoch beanspruchbaren Klebstoff auszunutzen zu können, sind Verbindungsformen zu wählen, die bei kleinsten Fügeteilquerschnitten relativ hohe Spannungen durch große Klebeflächen zu übertragen gestatten. Die Größe der Klebefläche ist bei gegebenem Fügeteilquerschnitt frei wählbar, sofern sie in Richtung der Belastung liegt. Der Kleber wird dann auf Schub beansprucht (Abb. 1). Die Festigkeitswerte von Kleverbindungen ergeben sich daher gewöhnlich als Schub- und Scherfestigkeiten, während Zugfestigkeiten (Abb. 1a) nur für Fügeteile mit geringerer Eigenfestigkeit in Betracht kommen, da die Klebeflächen in diesem Falle nicht größer sein können als die Fügeteilquerschnitte.

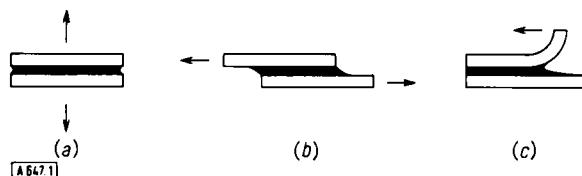


Abb. 1. Beanspruchungsarten von Klebeverbindungen. (a) Zug, (b) Schub, (c) Schälen.

Eine andere Belastungsart, die an die Verformbarkeit des Klebers und seine Reißfestigkeit hohe Anforderungen stellt, ist das Schälen (Abb. 1c). Gegenüber Schälkräften, denen Bauteile häufig ausgesetzt sind, reagieren Klebstoffe in der Regel deshalb empfindlich, weil sie hierbei linienförmig und daher örtlich extrem hoch beansprucht werden. Der Schälfestigkeit eines Klebstoffs ist daher Bedeutung beizumessen<sup>[10]</sup>.

Festigkeit und Temperaturbeständigkeit der synthetischen Klebstoffe werden maßgeblich von ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt. Darüber hinaus verdienen Kleber Beachtung, die in wenigen Minuten bei Raumtemperatur aushärten. Sie nehmen z.B. eine wichtige Stellung in der Serienfertigung ein.

### 3. Klebstofftypen

Als Basisharz für Klebstoffe eignet sich praktisch jedes Hochpolymere. Wegen ihrer Fähigkeit zu haften, verbunden mit relativ hoher Eigenfestigkeit, ausreichender Wärmebeständigkeit und beachtlichem Widerstand gegenüber aggressiven Medien sowie wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit erweisen sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Stoffe als geeignet.

Die Aufgabe, die Festigkeit und Temperaturbeständigkeit von Makromolekülen zu erhöhen, ist nur zu lösen, wenn es gelingt, neben den zwischenmolekularen van-der-Waals-Kräften so viele chemische Bindungen und Wasserstoffbrücken wie möglich entstehen zu lassen, da diese – dank ihrer hohen Bindungsenergie –

[10] U. Draugelates u. W. Brockmann, Adhäsion 10, 11 (1966).

Tabelle 1. Technisch verwendbare Basisharze für Klebstoffe [11] [a].

Epoxidharz (EP)	Celluloseester
Ungesättigtes Polyesterharz (UP)	Celluloseäther
Phenolharz (PF)	Polyvinylalkohol (PVAL)
Resorcinharz	Polyvinylacetale
Harnstoffharz (UF)	Polyvinyläther
Melaminharz (MF)	Polystyrol (PS)
Organopolysiloxane	Polyisobutylen
Polyurethan (PUR)	Polybutadien
Polyvinylacetat (PVAC)	Butadien-Acrylnitril-
Polyvinylchlorid (PVC)	Mischpolymerisate
Vinylchlorid-Vinylacetat-	Polychloropren
Mischpolymerisate (PVCAC)	Polysulfid
Polyacrylsäureester	Polyaromatische Harze
Polymethacrylsäureester	

[a] In Klammern sind die Abkürzungen nach DIN-Entwurf 7728 angegeben.

mechanischen und thermischen Beanspruchungen am besten standhalten.

Die theoretisch erzielbare maximale Festigkeit eines ausschließlich chemisch gebundenen Hochpolymeren ist einfach zu errechnen: Wenn Polyäthylenketten in dichtester Packung parallel nebeneinander liegen, lassen sich auf jedem cm<sup>2</sup> etwa  $5 \cdot 10^{14}$  Ketten unterbringen. Wird ein solches Bündel in Längsrichtung beansprucht und zerrißt, so ergeben alle den Querschnitt durchdringenden C–C-Bindungen mit einer Festigkeit von jeweils etwa  $5 \cdot 10^{-4}$  dyn eine Reißfestigkeit von  $25 \cdot 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>, d.h. eine technische Festigkeit von 2500 kp/mm<sup>2</sup>, ein Wert, der weit über den tatsächlich erreichbaren Festigkeiten für kristallines Polyäthylen liegt. Ursache für diese Differenz sind Fehlstellen, die zu Spannungsspitzen und vorzeitigem Versagen führen.

Setzt man anstelle der chemischen Bindungen Wasserstoffbrücken mit Festigkeiten von etwa  $10^{-5}$  dyn, so ergibt sich am Modell eine zum Zerreissen notwendige Spannung von 50 kp/mm<sup>2</sup>, ein Wert, der den an hochorientierten Fasern gemessenen Werten ungefähr entspricht. In derartigen Fasern werden demnach zunächst die Wasserstoffbrücken getrennt, ehe die Spannungen die festeren, kovalenten Bindungen zerstören<sup>[12]</sup>.

Sollen Hochmoleküle oberhalb 300 °C beständig sein und brauchbare Festigkeiten aufweisen, so gewinnen diese Betrachtungen deshalb Bedeutung, weil die van-der-Waals-Bindungen in diesem Bereich keinen Beitrag zum Zusammenhalt mehr leisten. Ihre Bindungsenthalpie ist jetzt kleiner als die kinetische Energie der Kettensegmente<sup>[12]</sup>.

Wegen der gewünschten Warmfestigkeit müssen die Moleküllketten zwischen den Knotenpunkten des räumlichen Netzwerks so steif gemacht werden, daß sich in ihnen nur wenig Rotationsenergie anzusammeln vermag. Ein solches Versteifen kann beispielsweise durch den Einbau cyclischer Strukturen erzielt werden<sup>[12]</sup>.

#### 3.1. Phenolharze

Zu den ältesten Vertretern neuzeitlicher hochfester Klebstoffe gehören die Phenolharze. Durch die große Anzahl möglicher Modifikationen eignen sie sich zum Verbinden fast aller Werkstoffe. Sie entstehen durch Reaktion von Phenol mit Formaldehyd zu Hydroxy-

[11] L. Dimter: Klebstoffe für Plaste. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1966.

[12] H. E. Mark in: Haftsysteme und Haftfestigkeit. Dechema-Monographie Nr. 51. Verlag Chemie, Weinheim 1966.

methylphenol, das seinerseits unter Abspalten von Wasser kondensiert.

Phenolkerne lassen sich über  $-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen verbinden. Es bilden sich Resole, selbthärtende Harze, oder Novolake, die durch formaldehyd-abspaltende Substanzen gehärtet werden können<sup>[11]</sup>.

Erhöhte Bedeutung innerhalb dieser Kleber kommt den mit Polyvinylformal, Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral modifizierten Sorten zu. Polyvinylformal-Phenolharze waren die ersten im Flugzeugbau eingesetzten Metallklebstoffe, die sich durch hohe Festigkeit und Alterungsbeständigkeit auszeichnen. Ihre Zugfestigkeit liegt zwischen 8 und 10 kp/mm<sup>2</sup>, die Scherfestigkeit beträgt etwa 3,5 km/mm<sup>2</sup>. Sie fällt oberhalb 80 °C jedoch stark ab.

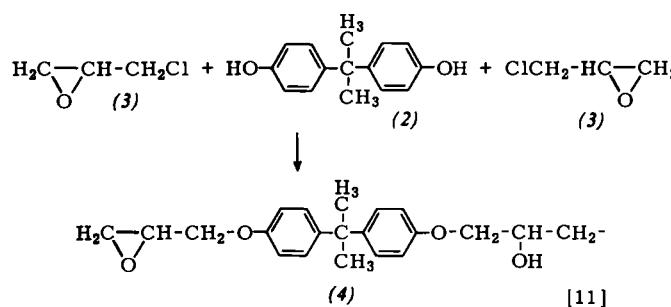
Rumpf und Tragflächen des aus Leichtmetall bestehenden Flugzeugs Fokker F 27 „Friendship“ sind zu etwa 70 % derart verklebt worden. Rund 400 Maschinen dieses Typs befinden sich seit mehr als acht Jahren in Ländern mit den unterschiedlichsten Klimata im Einsatz. Die Festigkeit der Klebung blieb trotz der langen Betriebszeit voll erhalten<sup>[13]</sup>.

Phenolharze lassen sich neben Vinylverbindungen auch mit Elastomeren wie Kautschuk modifizieren, wodurch gute Verformbarkeit und Festigkeit bei tiefen Temperaturen zu erzielen sind. Ähnliches wird durch Modifikation mit Polyamiden erreicht, die die Schlagfestigkeit erhöhen und das Haften an vielen Werkstoffen verbessern.

Eine wesentliche Steigerung der Warmfestigkeit von Phenolharzen gelang jedoch erst, nachdem man sie mit einer zweiten Gruppe von Harzen, den Epoxiden, zu kombinieren begann.

### 3.2. Epoxidharze

Epoxidharze (4) entstehen bei der Kondensation mehrwertiger Phenole, z.B. Bisphenol A (2), mit Epichlorhydrin (3).

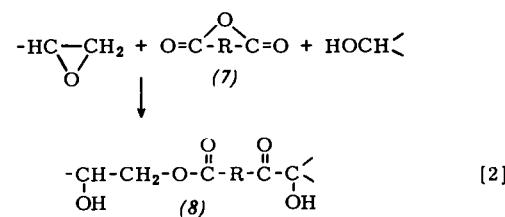
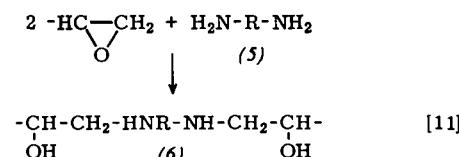


Wichtigstes und ihre Eigenschaften bestimmendes Merkmal sind die endständigen, außerordentlich reaktionsfähigen Epoxygruppen.

Die Epoxidharze härteten bei Zugabe von Polyaminen (5) oder Säureanhydriden (7), die mit den Epoxygruppen additiv reagieren, zu (6) bzw. (8) aus.

Sie schrumpfen beim Härteten nur wenig: ein Vorteil beim Kleben und Gießen. Da auch ihre OH-Gruppen

[13] R. J. Schiekemann in: Fachtagung Schweißen und Kleben im Luft- und Raumfahrzeugbau. Technische Presse der Deutschen Messe- u. Ausstellungs-AG. Hannover 1966, S. 25.



reagieren, werden die Moleküle beim Härteten nicht nur vergrößert, sondern auch räumlich vernetzt. Härter auf Aminbasis reagieren bereits bei Raumtemperatur; Epoxidharze lassen sich daher zu kalthärtenden Zweikomponenten-Klebstoffen verarbeiten. Härter auf Säureanhydridbasis können den Epoxidharzen sogar schon vom Hersteller beigemischt werden. Die Reaktion setzt erst oberhalb 100 °C ein. Man erhält so die warmhärtenden Einkomponentenkleber in fester, pulvriger oder pastöser Form<sup>[14]</sup>.

Die feste Haftung von Epoxidharzen auf fast allen Werkstoffen wird bereits seit 20 Jahren in der Kle 技术 ausgenutzt<sup>[15]</sup>. Ursachen hierfür sind nicht nur ihre Polarität, sondern auch die „unverbrauchten“ Epoxygruppen, die mit den Molekülen an den Fügeteiloberflächen, z.B. Metalloxiden, -hydroxiden oder auch Polyamiden, chemische und damit äußerst feste Bindungen eingehen.

Auf die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten der vielfach modifizierbaren Epoxidharzkleber braucht nicht weiter eingegangen zu werden. Hinsichtlich Festigkeit und Alterungsbeständigkeit – vor allem unter ungünstigen Klimata – sind sie den Phenolharzen meist unterlegen, und oberhalb 80 bis 100 °C sinkt ihre Festigkeit stark ab. Demgegenüber zeichnet sie – neben guter Haftung – die leichte Verarbeitbarkeit aus.

In letzter Zeit ist es gelungen, Warmfestigkeit und Beständigkeit der Epoxidharze wesentlich zu verbessern, indem man erstens den Epoxidgehalt erhöhte, um zu hoher Vernetzungsdichte, d.h. mehr chemischen Bindungen je Raumeinheit zu gelangen, und zweitens, indem man Harze aufbaute, die als stabile Kettensegmente aromatische Glycidylamine oder Glycidyltetraphenylglyoxalharze enthalten. Außerdem sind Systeme erprobt worden, in denen durch Reaktion von Peroxsäuren mit ungesättigten cyclischen Verbindungen cycloaliphatische Epoxidharze entstehen<sup>[14]</sup>. Die Epoxygruppen hängen in diesen Fällen direkt am aliphatischen Ring. Warmfeste Epoxidharzkleber weisen bis 250 °C in Metallverbindungen noch Scherfestigkeiten von 0,9 kp/mm<sup>2</sup> oder 70 % der Festigkeit bei Raumtemperatur auf.

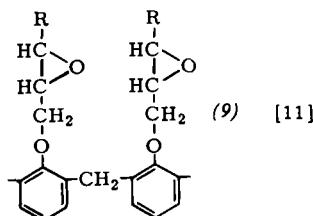
Der zweite Weg, die guten Klebeigenschaften der Epoxidharze für warmfeste Bindemittel auszunutzen, besteht in der Kombination mit anderen Polymeren, z.B. Phenolharzen.

[14] B. J. Hayes, Adhäsion 11, 97 (1967).

[15] E. Preiswerk, Technica 1965, 247.

### 3.3. Epoxid-Phenolharze

Epoxid-Phenolharze gestatteten es schon frühzeitig, Verbindungen mit befriedigenden Zugscherfestigkeiten von  $-200$  bis  $+300^{\circ}\text{C}$  herzustellen. Hauptbestandteil dieser Harze [z.B. (9)] ist Phenolharz.



Man nimmt an, daß die Härtung bei diesen Harzen mit niedrigem Epoxidgehalt nur einer Reaktion der Phenolkomponente zu verdanken ist, die Epoxygruppen dagegen an der Vernetzung nicht teilnehmen<sup>[16]</sup>.

Eine andere Gruppe der Epoxid-Phenolharzkleber mit wesentlich höherem Gehalt an Epoxygruppen vernetzt unter Zusatz eines Härters für die Epoxide. Sie zeichnet sich gegenüber der ersten Gruppe durch verbesserte Festigkeit und Wärmebeständigkeit aus. Ihre Handhabung ist jedoch schwierig und ihre bei Raumtemperatur zulässige Lagerzeit kurz; längeres Lagern ist nur bei  $-10$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  möglich. Die Schärfestigkeit derartiger Klebstoffe genügt häufig nicht.

### 3.4. Epoxid-Nylon-Klebstoffe

Werden von einem Klebstoff hohe Festigkeit und Zähigkeit gefordert, die sich bevorzugt zwischen  $-250$  und  $+60^{\circ}\text{C}$  durch Widerstand gegen Schälbeanspruchung äußern sollen, so erweisen sich die Epoxid-Nylon-Bindemittel als vorteilhaft. Ihre Eigenfestigkeit – verbunden mit guter Verformbarkeit – verleiht ihnen beste Eigenschaften bei tiefen Temperaturen und dynamischer Belastung. Sie dienen deshalb zum Herstellen hochbeanspruchter Verbindungen, vorzugsweise im Flugzeugbau.

Die für diese Kleber geeigneten Nylonsorten vermögen in feuchter Atmosphäre bis zu 20 % Wasser aufzunehmen. Sie können daher nur in klimatisierten Räumen gelagert und verarbeitet werden. Auch als ausgehärtete Klebstoffe sind sie gegen Feuchtigkeit empfindlich. Solange es nicht gelingt, Nylonsorten zu entwickeln, die sich im Epoxidharz lösen und außerdem wenig Wasser aufnehmen, ist man gezwungen, Schichten aus Epoxid-Nylon-Klebern durch Anstriche vor dem Eindringen von Wasserdampf zu schützen<sup>[14]</sup>.

Die Beständigkeit von Klebstoffen aus herkömmlichen organischen Polymeren gegen hohe Temperaturen läßt sich ferner durch Zugabe amphoterer anorganischer Oxide wie  $\text{As}_2\text{O}_5$  erhöhen<sup>[17]</sup>; die Bindemittel oberhalb  $300^{\circ}\text{C}$  einzusetzen, erscheint jedoch kaum möglich. Darüber hinaus wird die hohe Warmfestigkeit in den meisten Fällen durch mangelnde Flexibilität und damit schlechte technologische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erkauft.

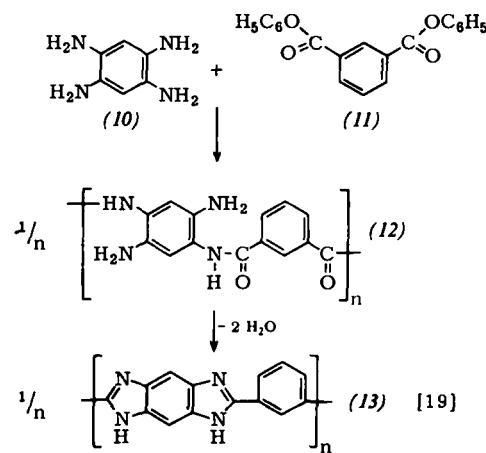
[16] K. W. Humphreys in D. J. Alner: *Aspects of Adhesion*. University of London Press, London 1965, S. 66.

[17] H. H. Levine, Brit. Plastics 34, 395 (1961).

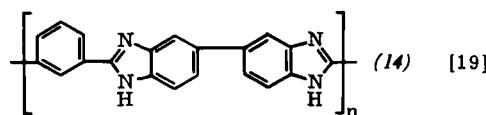
Größere Erfolge sind von solchen Klebstoffen zu erwarten, deren Basisharze aus neuartigen Polymeren bestehen, die herzustellen erst vor einigen Jahren gelang. Bedingung für ihre Brauchbarkeit als Klebstoffe ist, daß diese Substanzen als Präpolymere vorliegen, die erst in der Klebfuge endgültig aushärten.

### 3.5. Polybenzimidazol-Klebstoffe

Ausgehend von der Überlegung, die hohe Warmfestigkeit von Klebstoffen nicht nur durch eine möglichst große Zahl von chemischen Bindungen oder Wasserstoff-Brücken in der vernetzten Substanz zu erreichen, sondern auch thermostabile Ketttenteile zwischen den Knotenpunkten des Netzwerks anzurufen, ging man zu Basisharzen aus vollaromatischen, teilweise rein linearen Polymeren über. Deren Ketten sind so starr und nehmen so wenig Rotationsenergie auf, daß die Vernetzungspunkte nicht dicht beieinander liegen müssen, was eine wesentliche Verbesserung der Flexibilität zur Folge hat. Klebstoffe auf der Basis von Polybenzimidazolen sind bereits in größerem Umfang erprobt worden<sup>[18]</sup>. Aromatische Polybenzimidazole (13) entstehen durch Schmelzkondensation aromatischer Tetraamine (10) mit Diphenylestern (11) aromatischer Dicarbonsäuren<sup>[19]</sup>.



Dabei bildet sich zunächst bei  $220$  bis  $260^{\circ}\text{C}$  ein Polyaminoimid (12) und aus diesem durch Aushärten oberhalb  $300^{\circ}\text{C}$  das Polybenzimidazol (13). Auch aus



einem weiteren Polybenzimidazol der Formel (14) lassen sich Filme gießen, da (14) im Dimethylsulfoxid und Ameisensäure löslich ist.

Klebstoffe, die bei  $260^{\circ}\text{C}$  noch die gleiche Scherfestigkeit wie bei Raumtemperatur haben –  $\approx 2,0 \text{ kp/mm}^2$  – erhält man aus Polybenzimidazolen, die mit anorga-

[18] R. B. Krieger u. R. E. Politi, American Cyanamid Co. Bloomingdale Dept., unveröffentlichte Versuche (1965).

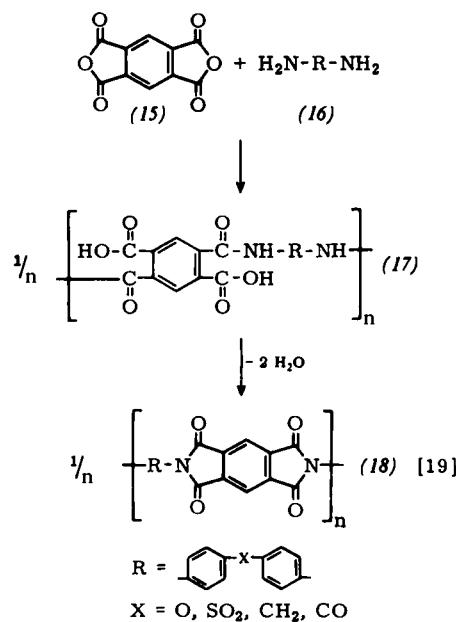
[19] F. T. Wallenberger, Angew. Chem. 76, 484 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 460 (1964).

nischen Arsenverbindungen stabilisiert sind. Bis 420 °C fällt die Festigkeit auf den technisch nach wie vor brauchbaren Wert von 1,5 kp/mm<sup>2</sup> ab.

Gegenüber längerer Lagerung bei 260 bis 300 °C sind die Polybenzimidazole empfindlich. Bei 310 °C hat sich die Scherfestigkeit schon nach 100 Std. auf 0,52 kp/mm<sup>2</sup> verringert. Gehärtet werden diese Kleber bei etwa 320 °C. Da flüchtige Bestandteile abgespalten werden, sind zum Härten heizbare Pressen notwendig [18].

### 3.6. Polyimid-Klebstoffe

Eine bedeutende Verbesserung der Klebstoffeigenschaften ist erreichbar, wenn als Basisharz anstelle von Polybenzimidazolen Polyimide (18) gewählt werden. Sie sind durch Reaktion von Pyromellitsäuredianhydrid (15) mit aromatischen Diaminen (16) im Verhältnis 1:1 in Dimethylformamid oder Diäthylacetamid zu gewinnen [19].



Das Zwischenprodukt Polypyromellitimidsäure (17) lässt sich vergießen. Nach anschließendem Erhitzen entsteht durch intramolekulare Cyclodehydratisierung unlösliches, unschmelzbares Polyimid (18).

Die Scherfestigkeit von Klebverbindungen aus rostfreiem Stahl mit Polyimidklebstoffen beträgt bei Raumtemperatur ≈ 2,0 kp/mm<sup>2</sup>, bei 420 °C ≈ 0,73 kp/mm<sup>2</sup> und bei 530 °C noch ≈ 0,42 kp/mm<sup>2</sup>; bei etwa –196 °C liegt sie über 2,8 kp/mm<sup>2</sup>.

Die Alterungsbeständigkeit von Polyimid-Klebern lässt sich durch folgende Werte kennzeichnen: Lagern von Titanklebverbindungen bei 310 °C über 4000 Std. vermindert die Scherfestigkeit von anfangs ≈ 1,41 kp/mm<sup>2</sup> auf 0,88 kp/mm<sup>2</sup>, während Lagern bei 260 °C über 2000 Std. keinen Festigkeitsverlust verursacht [18]. Die Alterungseigenschaften von Klebstoffen aus Polyimiden lassen sich ähnlich wie die der Polybenzimidazole durch Zugabe von Arsenverbindungen verbessern [19].

Die Festigkeitseigenschaften der polyaromatischen Klebstoffe bei hohen Temperaturen sind in Abbildungen 2 und 3 den Werten wärmebeständiger Bindemittel aus herkömmlichen Basisharzen gegenübergestellt. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit von der Prüftemperatur, während in Abbildung 3 die Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei 260 °C aufgetragen ist [20].

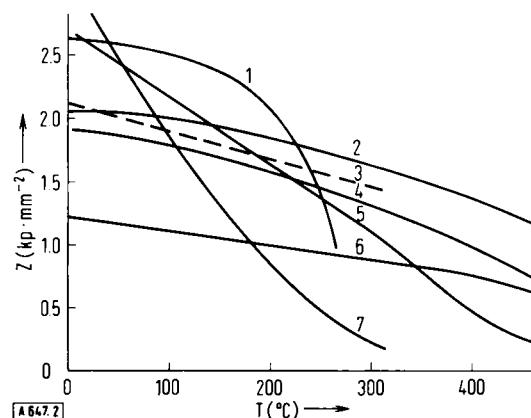


Abb. 2. Zugscherfestigkeit (Z) von Metallklebverbindungen mit verschiedenen Klebstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur. 1: Modifizierte Epoxide; 2: Polybenzimidazole; 3: Amide, Imide; 4: Polyimide; 5: Epoxid-Phenol; 6: Epoxid-Silicon; 7: Nitril-Phenol.

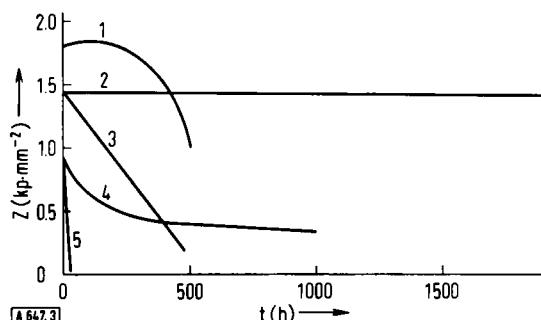


Abb. 3. Zugscherfestigkeit (Z) von Metallklebverbindungen bei 260 °C in Abhängigkeit von der Lagerungszeit bei 260 °C. 1: Polybenzimidazole; 2: Polyimide; 3: Epoxid-Phenol; 4: Epoxid-Silicon; 5: Modifizierte Epoxide.

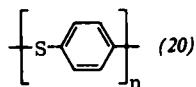
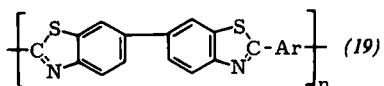
Die ausgezeichneten Eigenschaften dieser polyaromatischen Klebstoffe – vor allem bei höheren Temperaturen – erlauben es, sie z.B. beim Bau von Flugzeugen für zwei- bis dreifache Schallgeschwindigkeiten einzusetzen. Im Betrieb erwärmt sich ihre Außenhaut als Folge der Lustreibung und der intensiven Sonneneinstrahlung in Flughöhen über 8000 m auf 200 bis 260 °C. Leichtmetalle auf Aluminiumbasis versagen bei derartigen Temperaturen, und man ist gezwungen, auf Werkstoffe aus Titan oder hochfestem Stahl, die schlecht schweißbar sind, überzugehen. Als Fügeverfahren empfiehlt sich dann das Kleben, das es darüber hinaus gestattet, Bauteile mit großen, glatten Flächen herzustellen. Neue Bauformen wie Stützkernkonstruktionen und Schichtbauweisen sind ausschließlich auf die Kle 技术 angewiesen.

### 3.7. Weiterentwicklung der polyaromatischen Kleber

Der Gebrauch aromatischer Polymer-Klebstoffe hat erst begonnen. Aus der großen Zahl aromatischer Polymere seien noch zwei weitere aufgeführt, die nicht

[20] E. Loechelt, Vortrag auf der Tagung „Metallkleben“ im Haus der Technik, Essen, Februar 1967.

nur als Bindemittel für Metalle, sondern auch für hochwarmfeste Kunststoffe Bedeutung gewinnen dürften. Durch ihren hohen Widerstand gegen oxidative Schädigung bis zu etwa 600 °C zeichnen sich die Polybenzothiazole (19) aus, während die Phenylensulfid-Polymeren (20) eine thermische Stabilität bis zu 900 °C erwarten lassen.



[21]

Einzelheiten über das technologische Verhalten dieser Stoffe als Bindemittel liegen noch nicht vor.

#### **4. Einkomponenten-Klebstoffe als blockierte Polymersysteme**

Beim Kleben erweisen sich in der Praxis oft diejenigen Maßnahmen als schwierig, die den Vernetzungsvorgang auslösen sollen (siehe auch Abschnitt 2.1.1.). Sie betreffen das Mischen von Zweikomponentenklebern und ihre lange Aushärtezeit bei Raumtemperatur. Bei Einkomponentensystemen, die unter Kondensation vernetzen, verursacht der hohe Aufwand für heizbare Pressen oder Autoklaven bedeutende Kosten. Deshalb besteht ein Interesse an Klebstoffen, die nicht gemischt zu werden brauchen und zwischen den Fügeteilen möglichst ohne Wärme- und Druckanwendung austauen. Diese Forderung lässt sich erfüllen, wenn man als Klebstoffe chemisch oder mechanisch blockierte Polymersysteme heranzieht.

Typische Vertreter chemisch blockierter Polymerer sind die Cyanacrylate (23). Sie lassen sich aus Alkylcyanacetaten (21) und Formaldehyd (22) unter Einwirken basischer Katalysatoren herstellen.

Die hierbei entstehenden Polymeren (23) werden pyrolysiert, um zu Cyanacrylat-Monomeren (24) zu gelangen, die mit Hilfe schwacher Basen, z.B. Wasser, das an den Fügeteilen adsorbiert ist, oder von Alkoholen wieder polymerisieren<sup>[21]</sup>. Die Polymerisation wird wahrscheinlich von den stark elektronenanziehenden Nitril- und Estergruppen ausgelöst, die sehr nahe an den Äthylen-Doppelbindungen liegen. Werden sie durch schwache Basen polarisiert, kommt es zu einer schnellen Polymerisation, die den ursprünglich flüssigen Klebstoff in wenigen Minuten aushärtet.

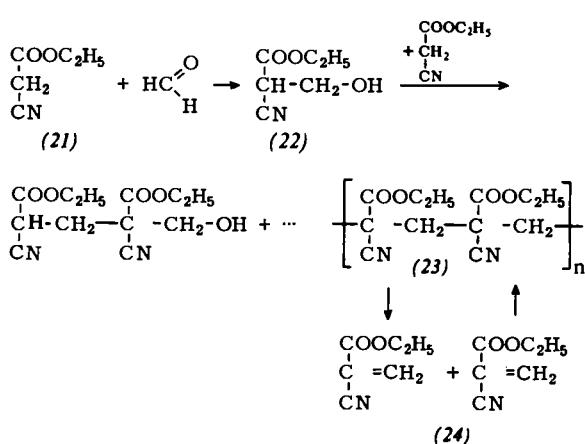
Um selbständiges Aushärten während des Lagerns zu unterbinden, werden den Cyanacrylaten Inhibitoren zugesetzt. Derartige Mischungen ergeben etwa so feste Klebungen wie Epoxidharze. Der Nachteil dieser Kleber liegt darin, daß sie etwa zehnmal teurer als handelsübliche Epoxidharze sind. Da die Monomeren dünnflüssig sind und nur im Bereich der Grenzflächen aushärten, eignen sich Cyanacrylate ausschließlich für Klebfugen geringer Dicke. Darüber hinaus ist ihre Wärmebeständigkeit gering, da sich die polymerisierte Substanz im thermoplastischen Zustand befindet.

Weitere Vertreter chemisch blockierter Bindemittel sind Diacrylsäureester, z.B. Tetraäthylenglykol-dimethacrylat [22]. Es härtet mit Cumolhydroperoxid als Katalysator und Benzolsulfimid als Beschleuniger zu einem Polymeren aus. Die Polymerisation kommt nur unter Luftabschluß zustande; an der Luft bleibt das Monomere flüssig. Dies erweist sich als Vorteil beim Befestigen von Ringen und Rädern auf Wellen sowie beim Sichern von Kugellagern oder Verschraubungen.

Neben der chemischen Blockierung der Reaktionspartner in kalthärtenden Einkomponenten-Klebstoffen erscheint es aussichtsreich, das reaktionsfähige Polymere vom Katalysator mechanisch zu trennen. Das kann mit Hilfe von Molekularsieben geschehen, z.B. Aluminiumsilicaten (Zeolithen) [23]. Die in die Hohlräume eingebrachten Klebstoffkomponenten können durch Wasser, das in den Kristallen stärker adsorbiert wird und daher die Komponenten herausdrängt, oder durch Wärme freigesetzt werden. Die dazu erforderliche thermische Energie muß größer sein als die Adsorptionsenergie im Hohlraum.

In Molekularsieben lässt sich z.B. Benzoylperoxid, ein gebräuchlicher Katalysator zum Härteln von Polyesterharzen, „unterbringen“ und dem Harz bereits beim Hersteller zusetzen. Ein solches Einkomponentenprodukt kann lange gelagert, einfach verarbeitet und durch Zufügen von Wasser oder durch Erhitzen gehärtet werden. Toxizität und Entflammbarkeit dieser Produkte vor und während des Verarbeitens vermindern sich hierdurch außerdem.

Eingegangen am 4. August 1967 [A 647]



- [21] R. C. Kausen, Mater. Design Engng. 60, 108 (1964).
  - [22] H. W. Coover in J. Skeist: Handbook of Adhesives. Reinhold, New York 1962, S. 409.
  - [23] J. R. Neddenriep, Adhäsion 10, 356 (1966).