

Henkel

A Brand like a friend

Kleben: Gestern - Heute - Morgen

Dr. Josef Oberski



14. Stuttgarter Chemietage

1. Oktober 2009

Inhalt



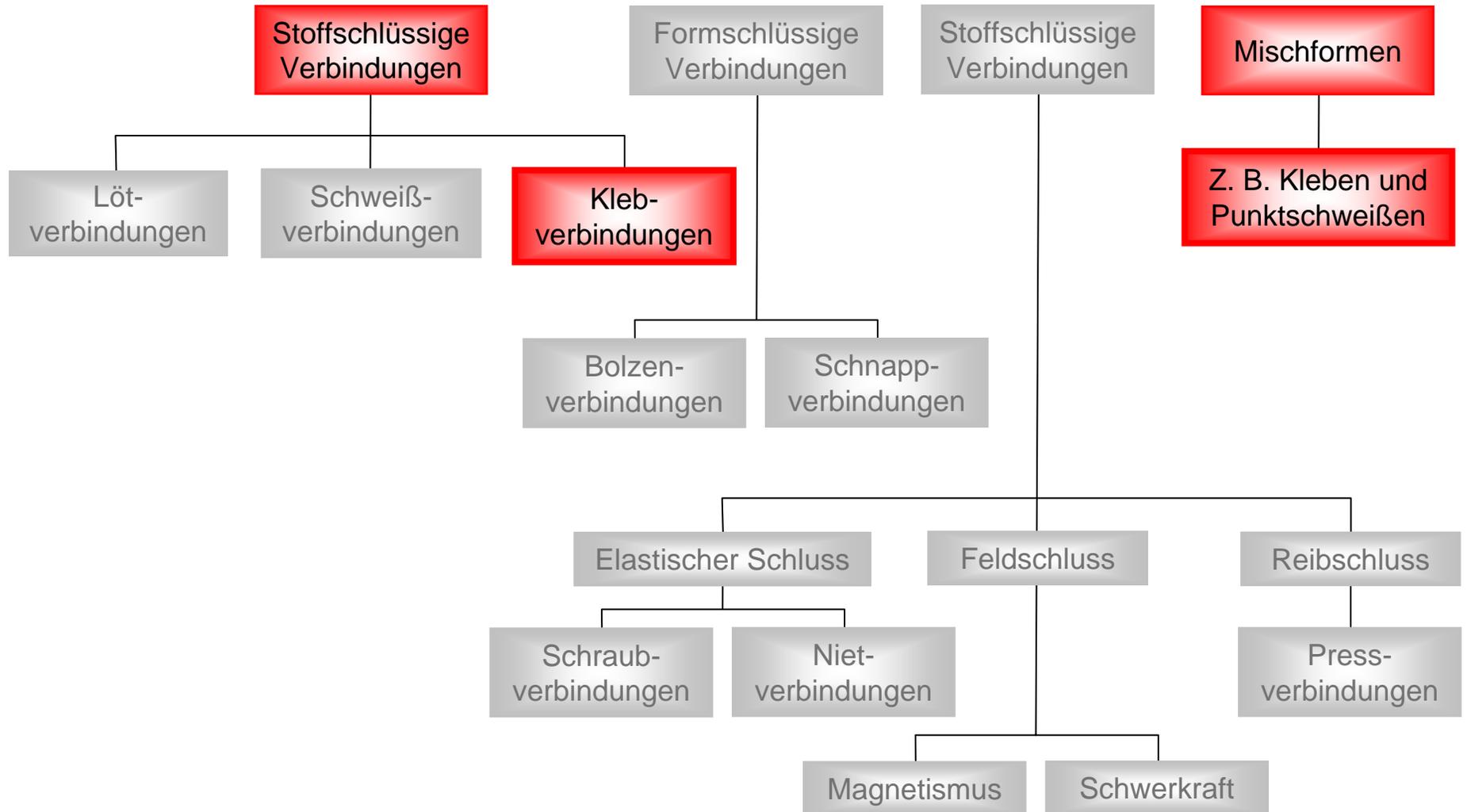
- **Kleben allgemein**
- **Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl**
- **Die Chemie der Klebstoffe**
- **Beispiele aus der Industrie**
- **Klebstoff – Forschung**
- **Ausblick**



A Brand like a friend

- **Kleben allgemein**
 - Fügeverfahren
 - Vorbild Natur
 - Geschichte der Klebstoffe
- Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl
- Die Chemie der Klebstoffe
- Beispiele aus der Industrie
- Klebstoff – Forschung
- Ausblick

Fügeverfahren



Fügeverfahren



19. Jahrhundert
– Nieten –

20. Jahrhundert
– Schweißen –

21. Jahrhundert
– Kleben –

Definition Kleben und Klebstoffe

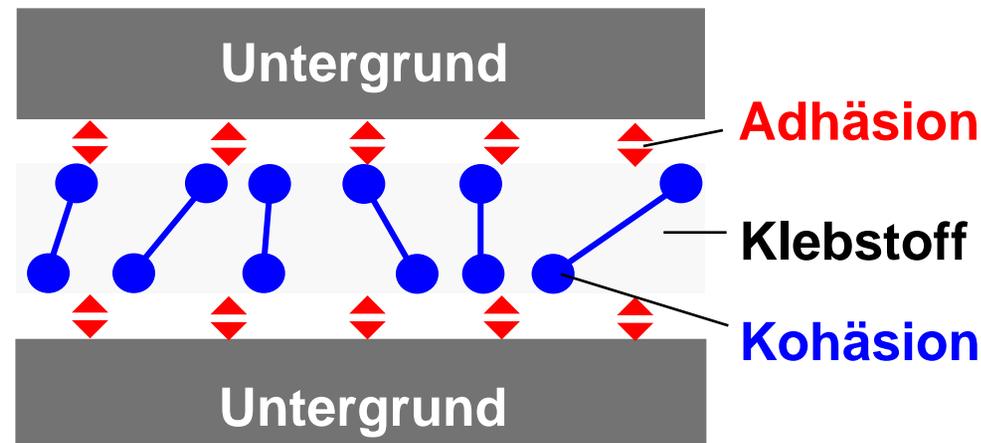


Kleben ist das kraftschlüssige Verbinden zweier Füge­teile mit Hilfe eines Klebstoffes.

Der Klebstoff wird gemäß DIN 16920 wie folgt definiert:

nichtmetallischer Werkstoff, der Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit verbinden kann.

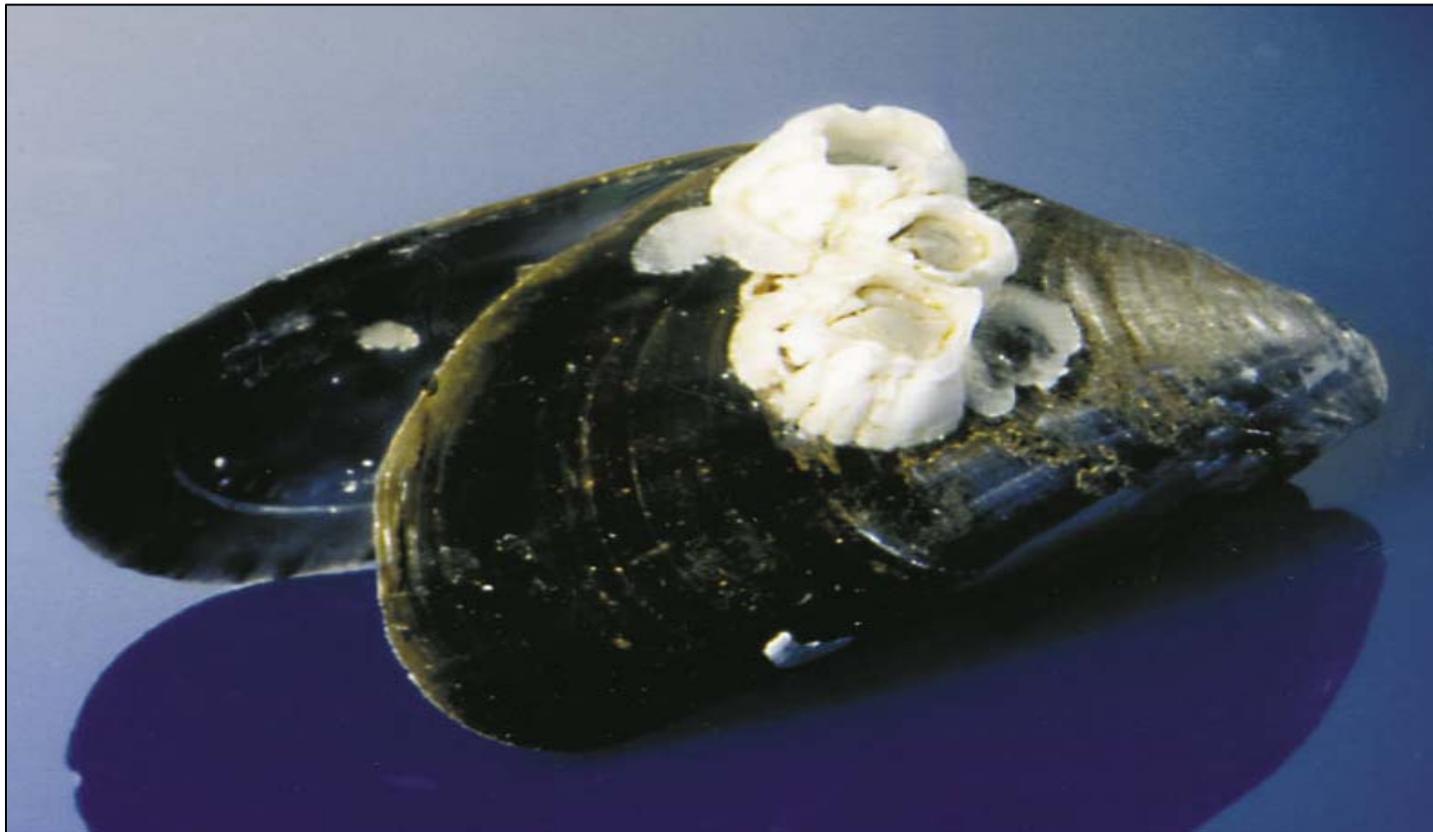
Das Gefüge ändert sich dabei nicht wesentlich.



Kleben in der Natur



Seepocke



Quelle: <http://fonds.vci.de>

Kleben in der Natur

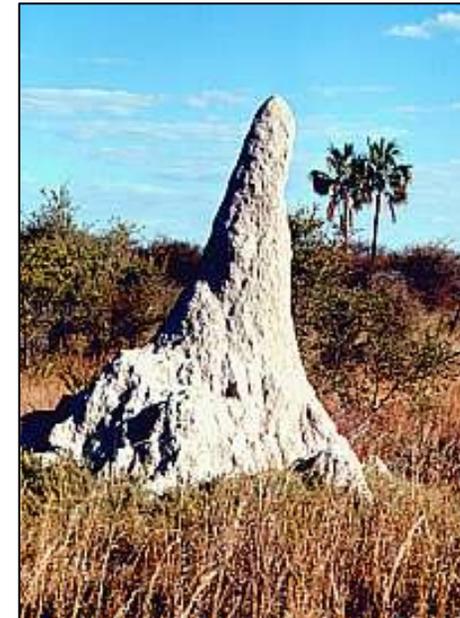


Feldwespe

Zerkleinertes Holz + Verdauungsekret

=> Verfilzung der Zellulosefasern,
Verdunstung von Wasser

=> Wespennest



Termiten

Nestbau und Abwehr von Feinden durch Klebstoff

Quelle: Vortrag Prof. Dr. A. Greiner, Universität Marburg; Klebstoffe

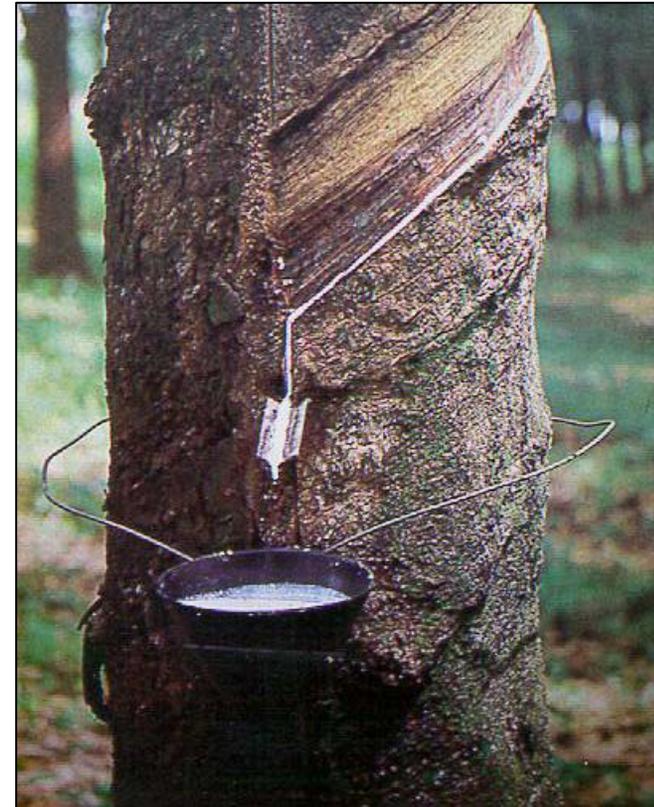
Kleben in der Natur

Henkel

A Brand like a Friend

Honigbiene

Kein wasserbasierender Klebstoff
sondern Wachs – Schmelzklebstoff !



Gummibaum (*Hevea brasiliensis*)
Naturlatex von Polyisopren

Quelle: Vortrag Prof. Dr. A. Greiner, Universität Marburg; Klebstoffe

Kleben in der Natur



Sonnentau



Quelle: Vortrag Dr. H. Onusseit, Freiburg; Klebstoffe - Polymere die die Welt zusammenhalten

Geschichte der Klebstoffe

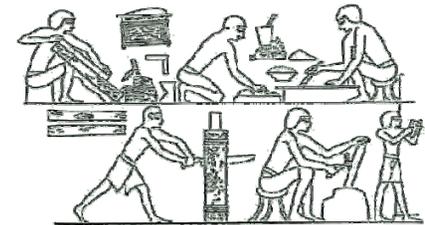


vor ca. 3 Mrd. Jahren: Entstehung von Zellkolonien aus Urzellen durch klebrige Hüllen

8000 v. Chr. Jungsteinzeit - Ötzi klebte Beile, Pfeilspitzen, Speere - mit Birkenharz getränkten Lederstreifen



5000 v. Chr. Kleben im alten Babylon und Ägypten
tierisches Blut, Eiweiß, verschiedene Pflanzenharze oder Asphalt



2000 v. Chr. Vorderasien: Gelatineleim zur Möbelherstellung
(Griechen, Römer: Kelopsos = Beruf Leimkocher
Taurokolla = der Stierleim oder Knochenleim
Ictiyokolla = der Fischleim)

Quelle: <http://fonds.vci.de>

Geschichte der Klebstoffe



Um 1350 Die Azteken mischten Tierblut unter den Zement, den sie für ihre Bauwerke verwendeten



Um 1700 Industrielle Herstellung von Klebstoffen in Europa:
Tierische Materialien: Häute, Knochen, Blut, Casein
Pflanzliche Stoffe: Stärke, Gummi arabicum

Um 1830 Naturkautschuk wird als Klebrohstoff verwendet

1841 Erfindung der Vulkanisierbarkeit von Kautschuk durch Goodyear. Damit wurde erstmals ein Naturstoff chemisch verändert und ein halbsynthetischer Werkstoff hergestellt



Geschichte der Klebstoffe



- 1905** Entwicklung der ersten vollsynthetischen Kunststoffe. Baekeland stellte unter dem Namen Bakelite Phenolharze her. In den folgenden Jahrzehnten nahm die Entwicklung der synthetischen Kunststoffe und Klebstoffe einen rasanten Aufschwung
- Um 1912** Entwicklung von Polyvinylacetat. Wird in vielen Klebstoffen z.B. Holzleimen als Rohstoff eingesetzt
- Um 1921** Max Staudinger: Grundlagen der makromolekularen Chemie
- Um 1935** Entwicklung der Polyacrylate, Polyurethane, Polychloroprene, Harnstoff-Formaldehydharze. Rohstoffe in vielen Klebstoffen

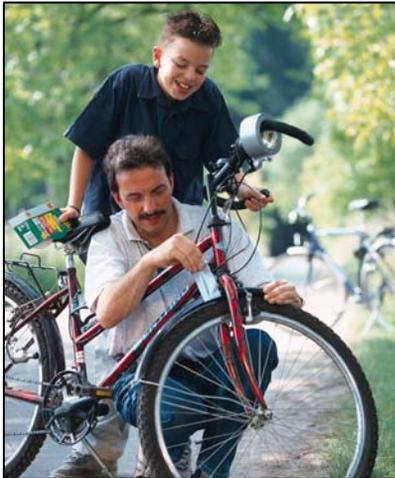
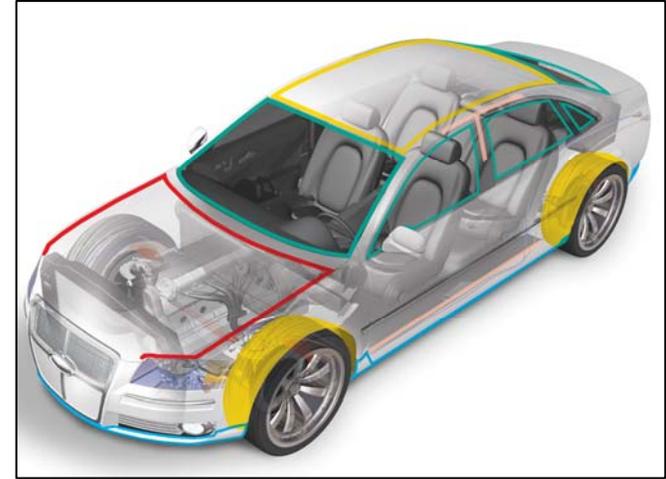
Geschichte der Klebstoffe



- Um 1945** Entwicklung der Epoxidharze.
Werden z.B. in 2K-Klebstoffen eingesetzt
- Um 1950** Entwicklung der Cyanacrylate (Sekundenkleber).
Entwicklung der aneroben Klebstoffe durch V. Kriehle.
Finden u.a. als Schraubensicherungen Verwendung
- Um 1960** Entwicklung von temperaturfesten (bis ca. 300°C) Polyimidklebstoffen
- Um 1990** Entwicklung der silanvernetzenden Polymere.
Einsatz in 1K-Reaktionsklebstoffen und Dichtstoffen

„Gebrauchsgegenstände“

Henkel
A Brand like a Friend



Quelle: Vortrag Dr. H. Onusseit, Freiburg; Klebstoffe - Polymere die die Welt zusammenhalten



A Brand like a friend

- Kleben allgemein
- **Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl**
 - Warum Kleben ?
 - Benetzung
 - Haftung
 - Einteilung der Klebstoffe
- Die Chemie der Klebstoffe
- Beispiele aus der Industrie
- Klebstoff – Forschung
- Ausblick

Warum Kleben ?



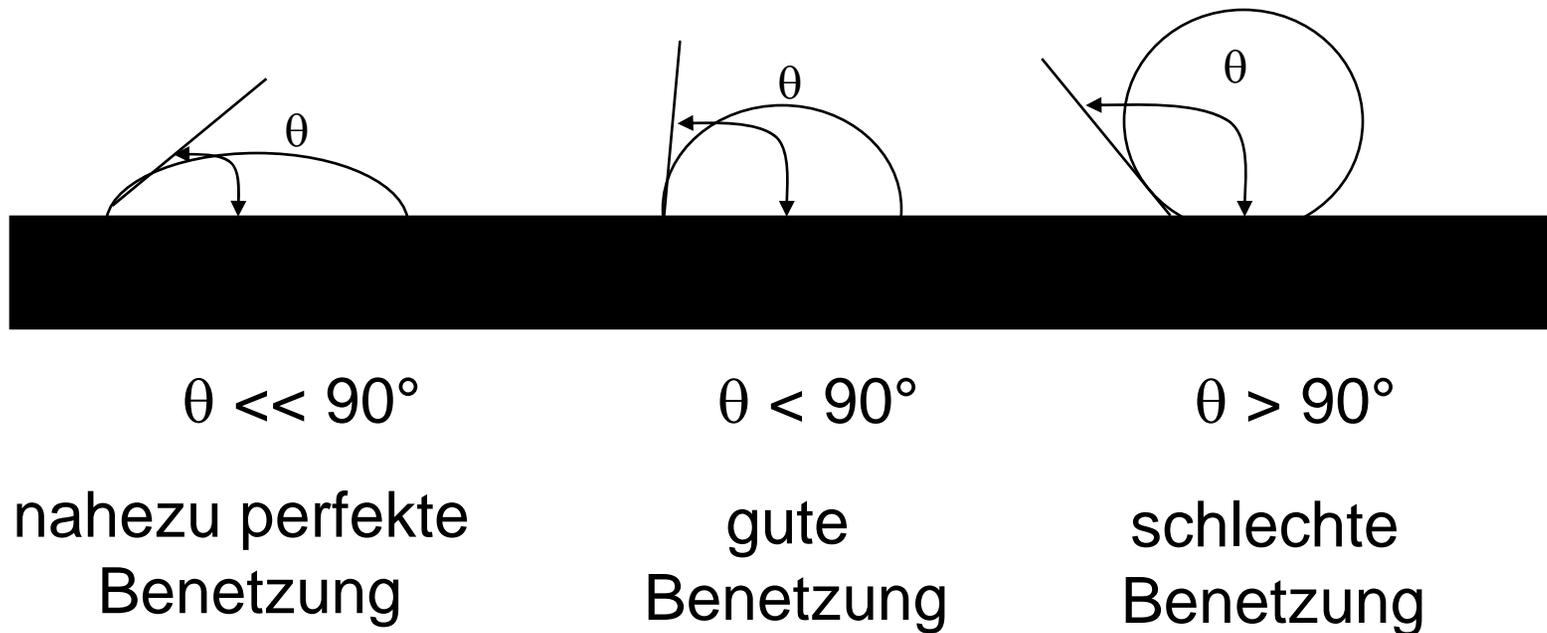
Kleben

- verbindet die unterschiedlichsten Materialien
- verhindert negative thermische Einflüsse auf die Substrate und ihre Charakteristik
- vermeidet bei vollflächigem Auftrag Belastungsspitzen
- verbessert die Struktursteifigkeit z.B. Karosseriesteifigkeit
- verbessert die Crash-Tauglichkeit und Dauerbeständigkeit
- reduziert die Zahl von Schweißpunkten (Fahrzeugbau)
- kann die Dröhnneigung z. B. im Karosseriebau dämpfen (bis zu ca. 3 Hz)
- schafft gas- und flüssigkeitsdichte Verbindungen
- verhindert Flüssigkeitsansammlungen zwischen den Fügeteilen und damit ihre Korrosion

Grundlagen Kleben: Benetzung



Grenzflächenspannung / Kontaktwinkel

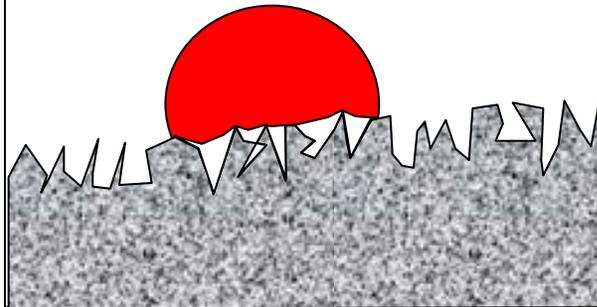


Grundlagen Kleben: Benetzung

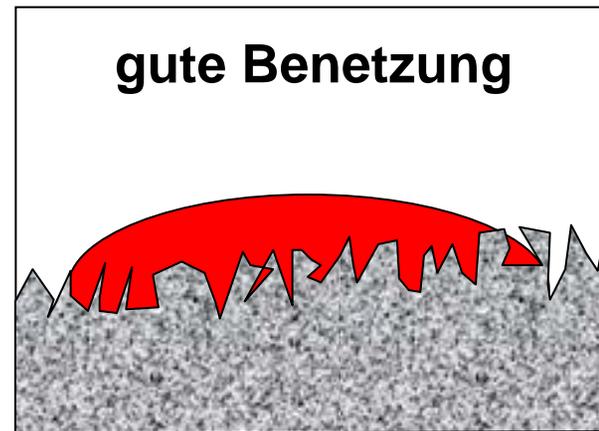


Benetzungsverbesserung / Primer

schlechte Benetzung



gute Benetzung



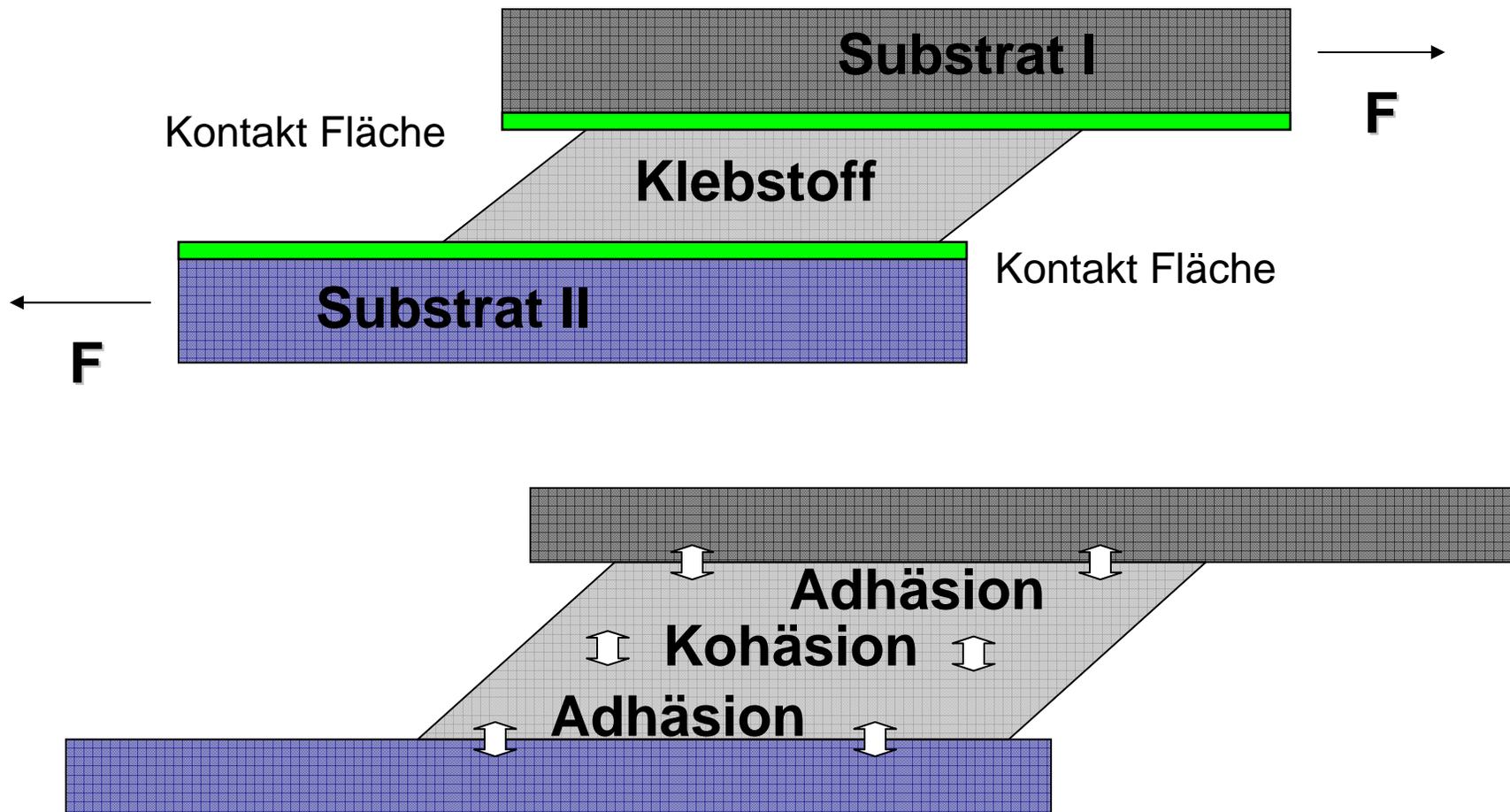
Verbesserung der Haftung mit Primern



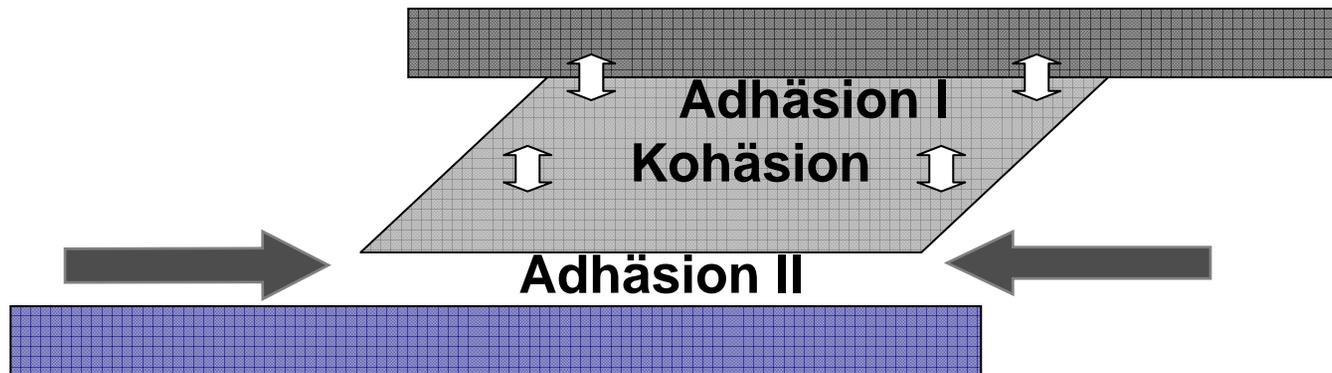
Grundlagen Kleben: Festigkeit



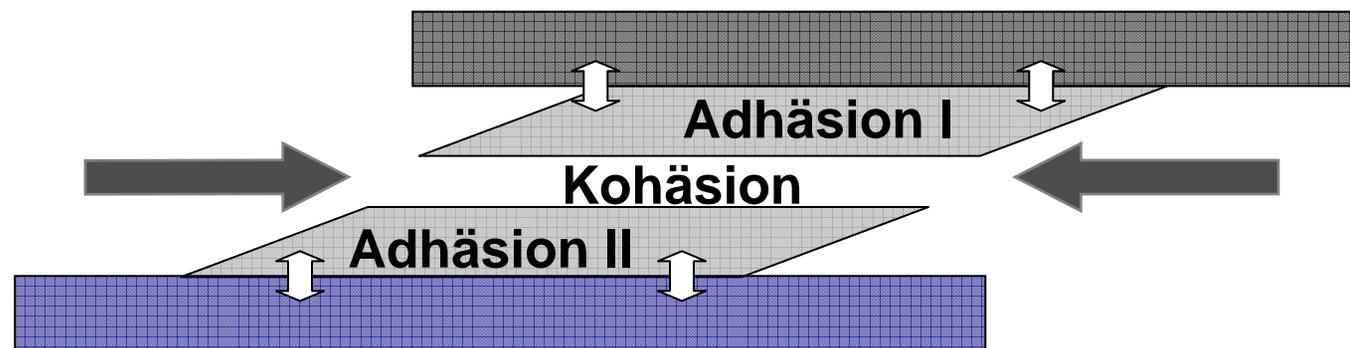
Beispiel: Zugescherfestigkeit



Grundlagen Kleben: Versagen

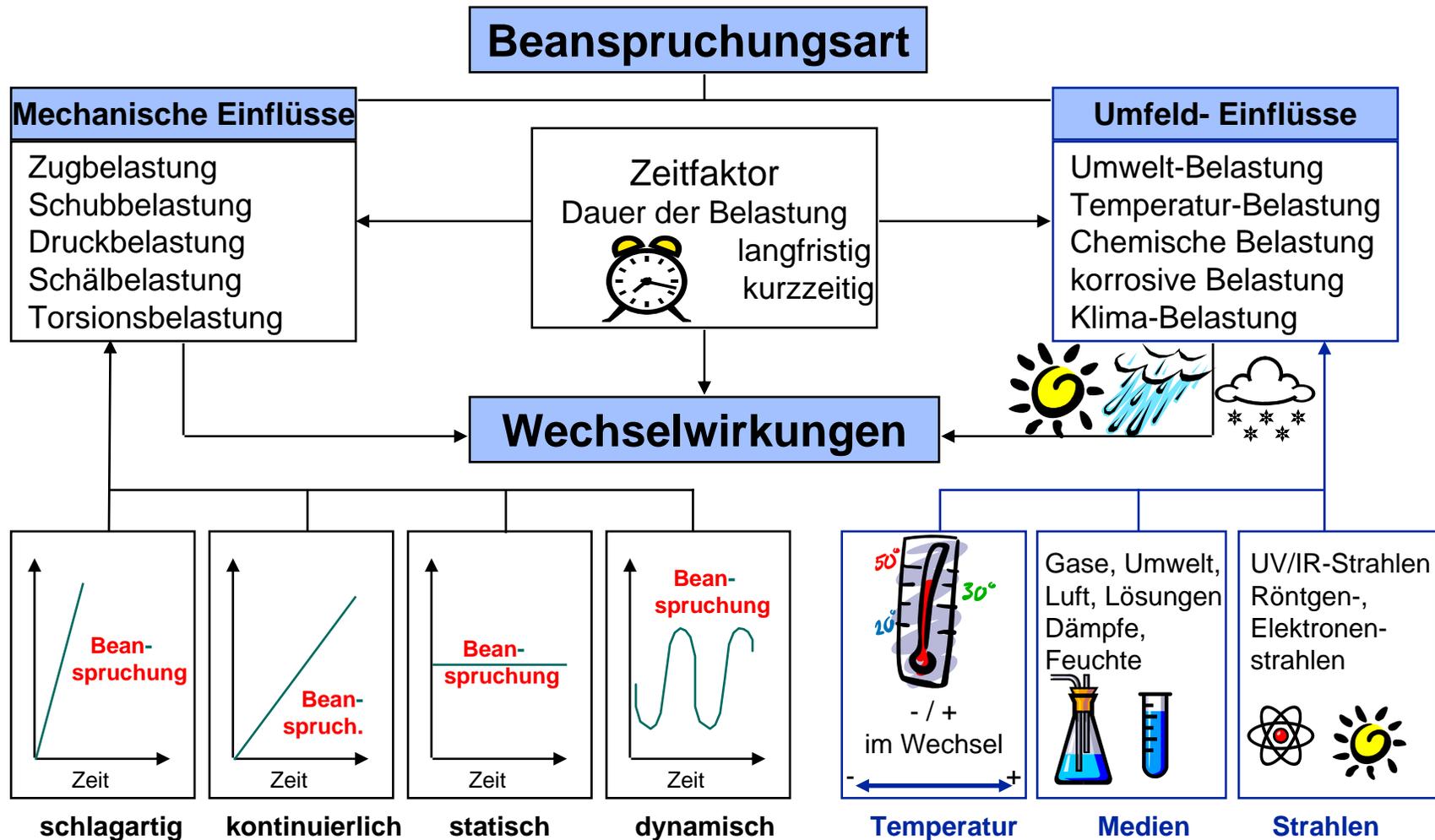


Adhäsions-Bruch: Kohäsion ~ Adhäsion I >> Adhäsion II



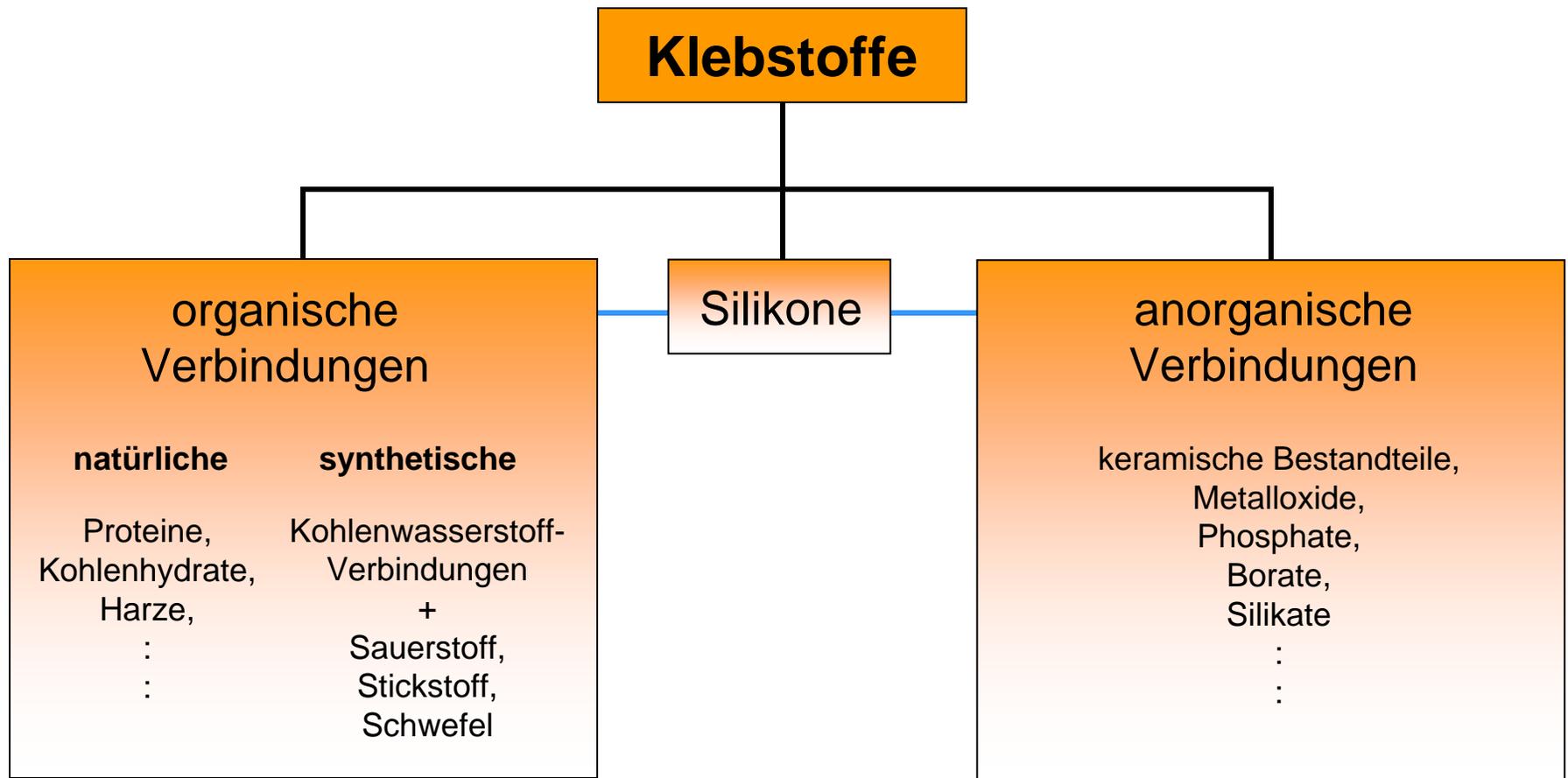
Kohäsions-Bruch: Adhäsion I ~ Adhäsion II >> Kohäsion

Grundlagen Kleben: Alterung von Kleb-/Dichtstoffen



Einteilung der Klebstoffe

- chemische Basis -



Quelle: <http://fonds.vci.de>

Einteilung der Klebstoffe

- Aushärtung -



Physikalisch abbindende Klebstoffe

Schmelzklebstoffe

lösungsmittelhaltige Klebstoffe

Kontaktklebstoffe

Dispersionsklebstoffe

wasserbasierte Klebstoffe

Haftklebstoffe

Plastisole

Chemisch abbindende Klebstoffe

Polymerisationsklebstoffe:

- Sekundenkleber (Cyanacrylate)
- Methylmethacrylate (MMA)
- ungesättigte Polyester (UP)
- anaerobe Klebstoffe
- strahlungshärtende Klebstoffe

Polykondensationsklebstoffe:

- Phenolharze
- Silikone
- Polyimide
- MS-Polymere

Polyadditionsklebstoffe:

- Epoxidharze (EP)
- Polyurethane (PUR)



A Brand like a friend

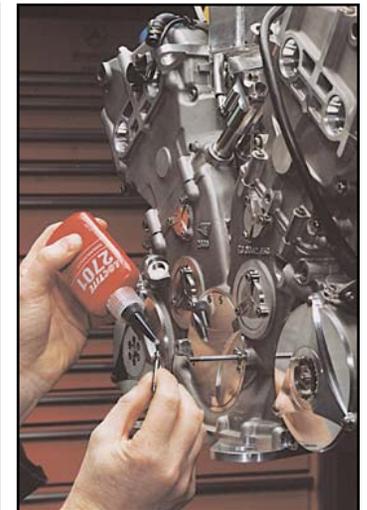
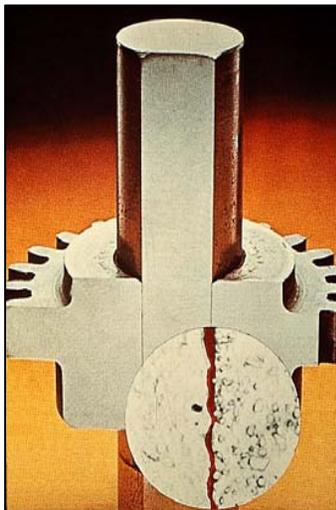
- Kleben allgemein
- Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl
- **Die Chemie der Klebstoffe**
 - Anaerobe Klebstoffe
 - Cyanacrylate
 - MS-Polymere
 - Polyurethane
 - Epoxide
- Beispiele aus der Industrie
- Klebstoff – Forschung
- Ausblick

Klebstoffanwendungen

- Anaerobe Klebstoffe -

**Welle-Nabe
Verklebungen**

**Gewinde-
sicherung**



Klebstoffanwendungen

- Anaerobe Klebstoffe -

Henkel

A Brand like a Friend



Chemie der Klebstoffe

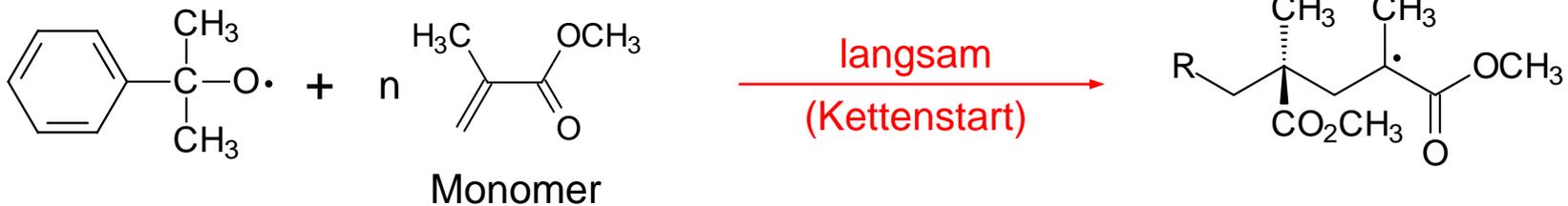


Anaerobe Klebstoffe

Saccharin

Dimethyl-p-Toulidin

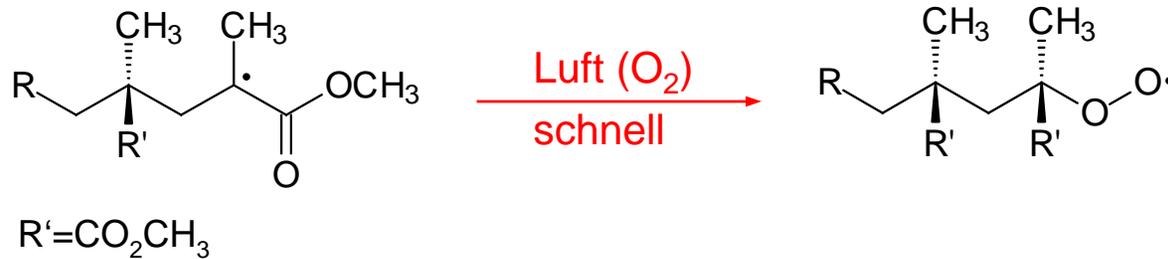
Cumolhydroperoxid



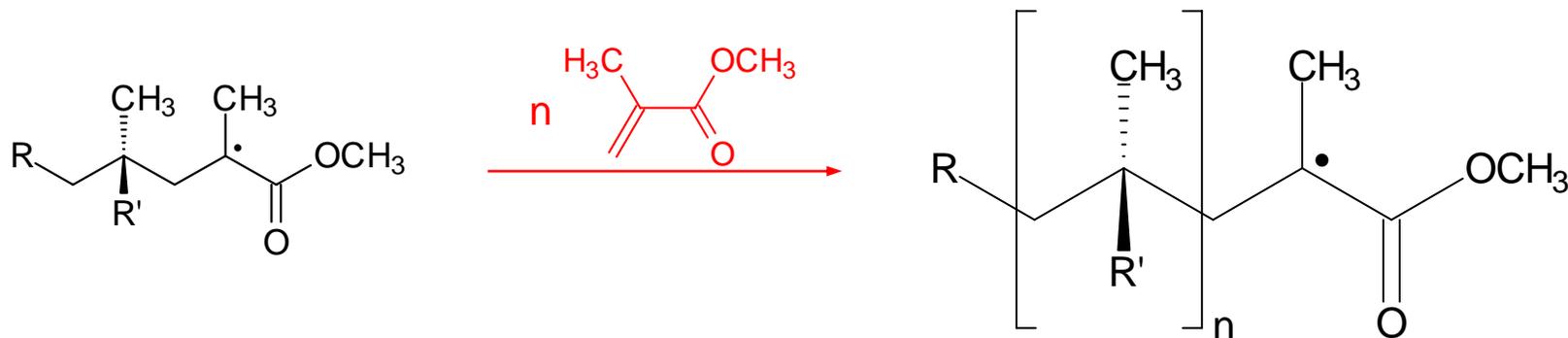
Chemie der Klebstoffe



Anaerobe Klebstoffe



Gelöster Sauerstoff wird schnell „verbraucht“. Dieses Radikal (ROO•) addiert kein Monomer! Sauerstoff wirkt als Inhibitor.



Klebstoffanwendungen

- Cyanacrylate (Sekundenkleber) -

Henkel
A Brand like a Friend



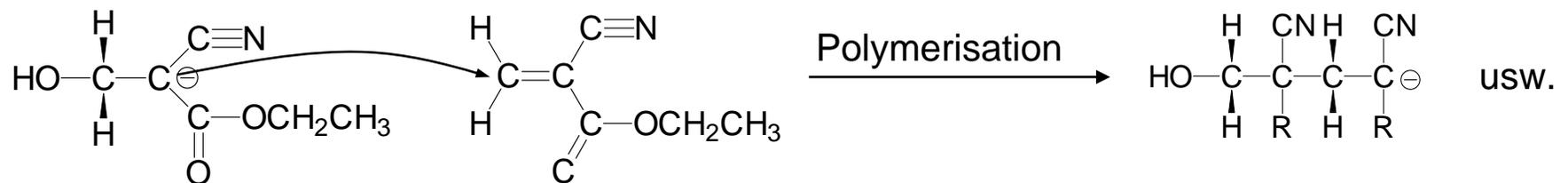
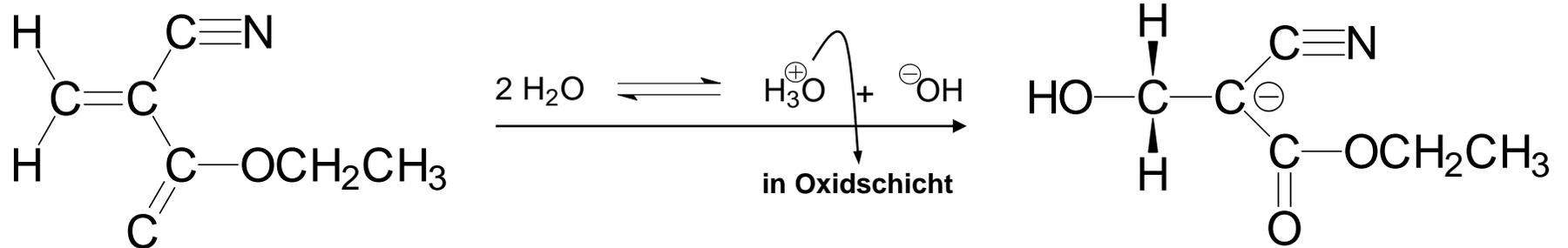
Quelle: <http://www.klebstoffe.com>



Chemie der Klebstoffe



Cyanacrylate



Chemie der Klebstoffe



MS-Polymere

Definition **MS-Polymer**:

...eine Klasse von Rohstoffen für Klebstoffe mit feuchtigkeitsreaktiven Alkoxy-Silan-Gruppen.

Das Polymergerüst besteht nicht hauptsächlich aus Siloxan-Gruppen !

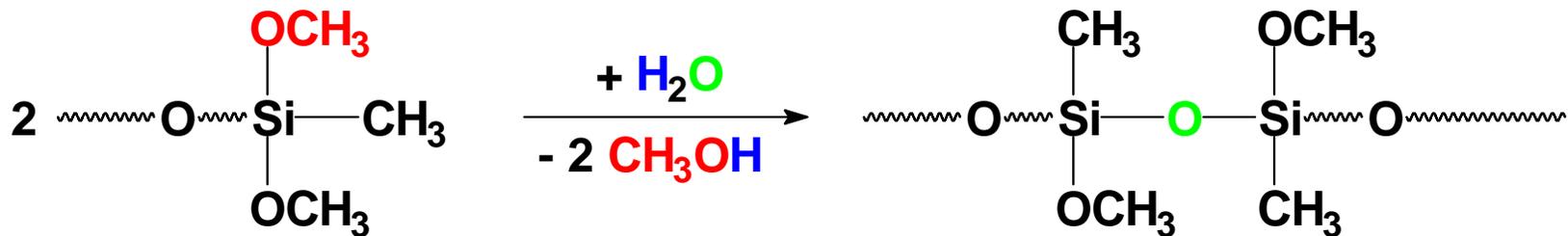
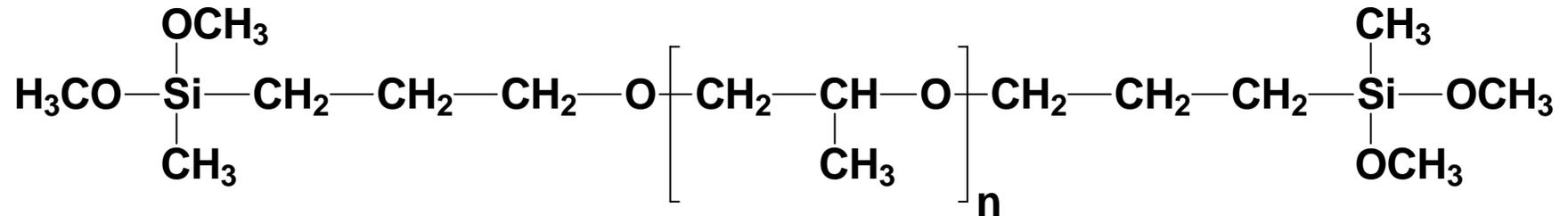
MS-Polymere (**M**odifiziertes **S**ilyl **P**olymer) von Kaneka, Japan bestehen aus einem Polypropylenglycol Gerüst mit Alkoxy-Silan-Endgruppen.

MS-Polymere sind frei von Silikonen und Isocyanaten.

Chemie der Klebstoffe



MS-Polymere



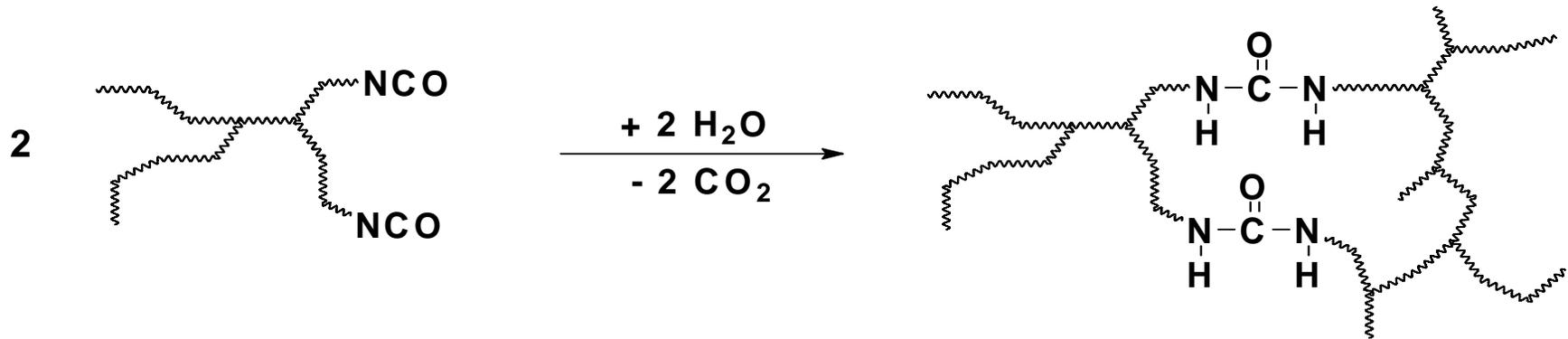
Polymerisation (Härtung) erfolgt durch Luftfeuchtigkeit.

Chemie der Klebstoffe

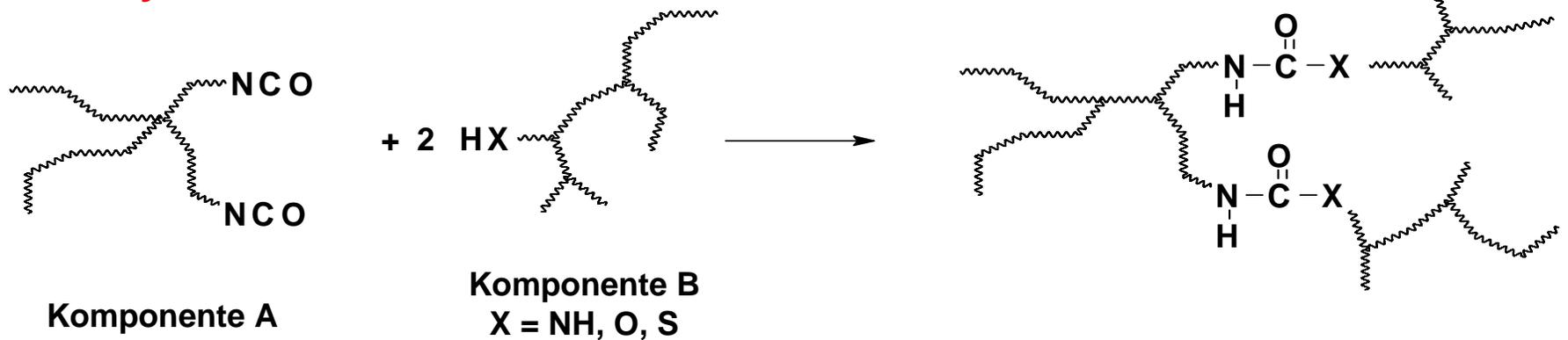


Polyurethane

1 K - Systeme



2 K - Systeme



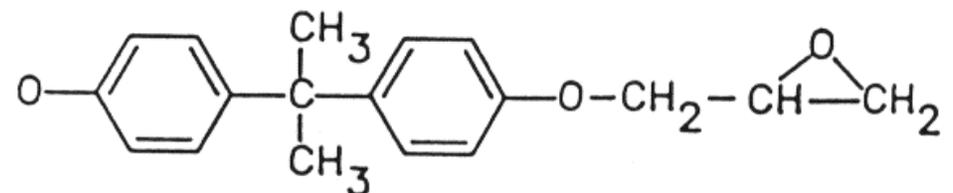
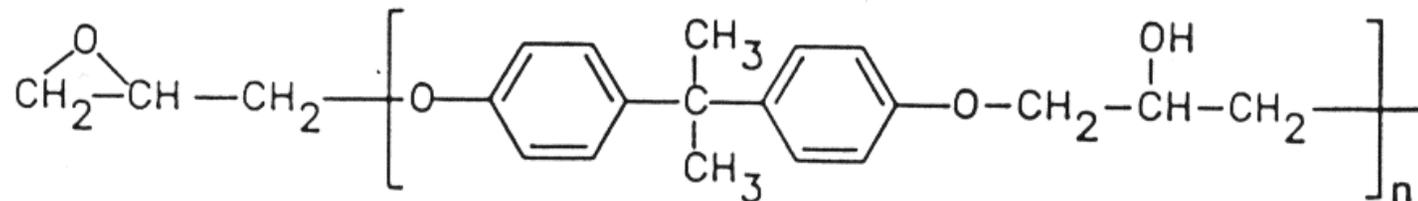
Chemie der Klebstoffe

Henkel

A Brand like a Friend

Epoxidharze

Basisrohstoff

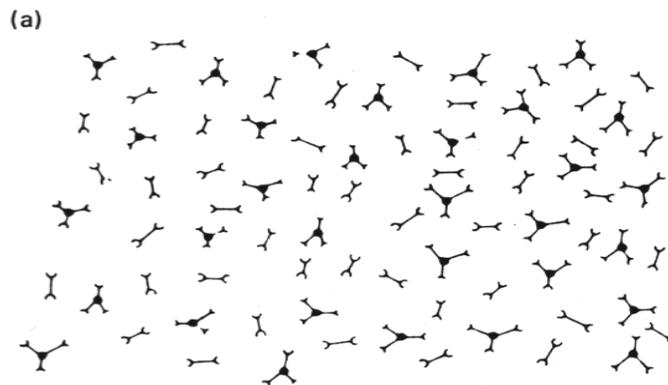


Diglycidylether von Bisphenol A, - DGEBA -

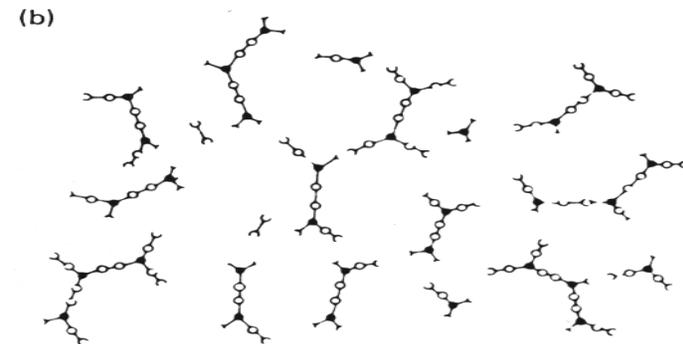
Chemie der Klebstoffe



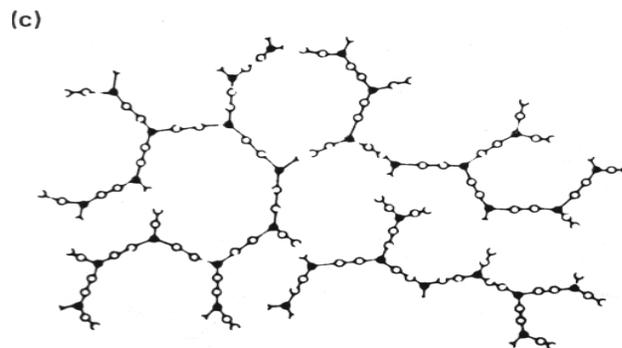
1K - Epoxidharz Klebstoffe



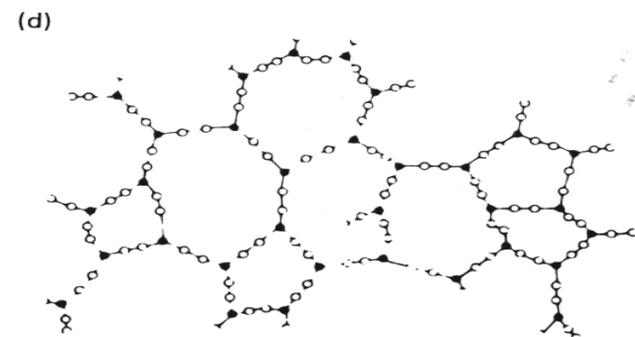
Monomere



Lineares Kettenwachstum



unvollständiges Netzwerk

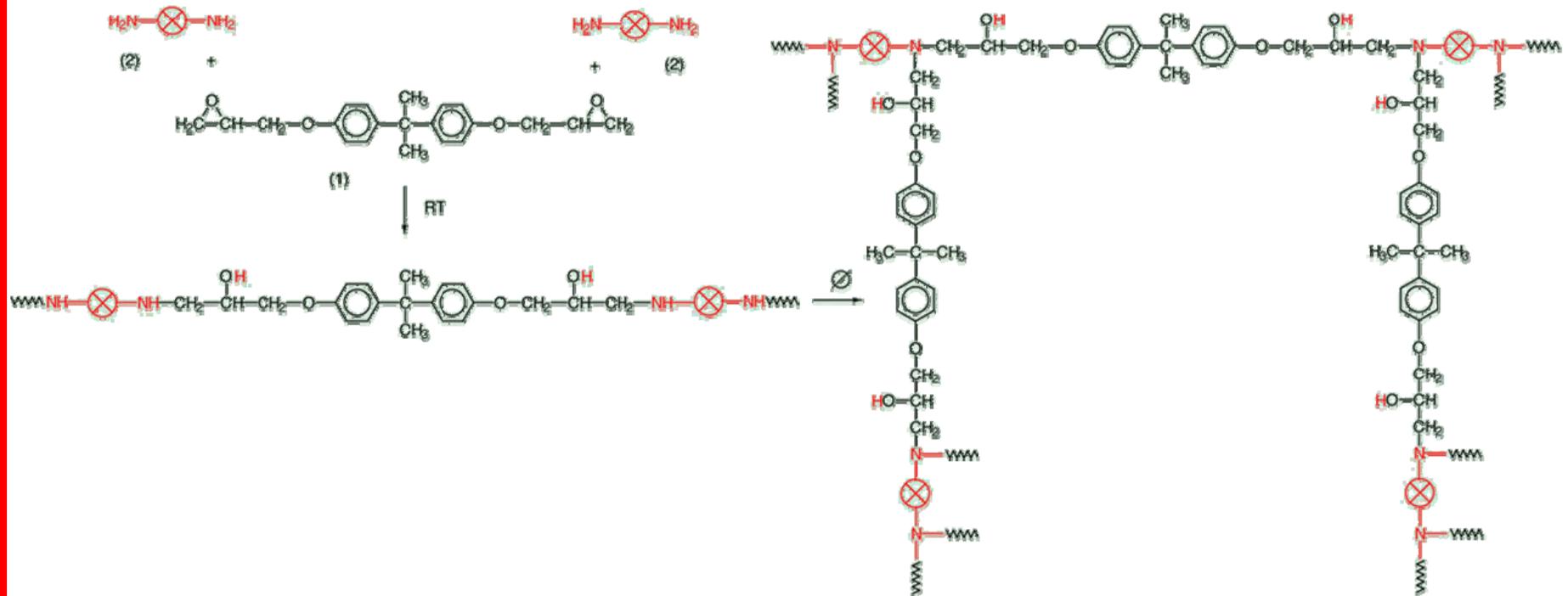


duromeres Netzwerk

Chemie der Klebstoffe



2K - Epoxidharz Klebstoffe



Quelle: <http://fonds.vci.de>

Vernetzung mit Amin-Komponenten bei RT (exotherm)

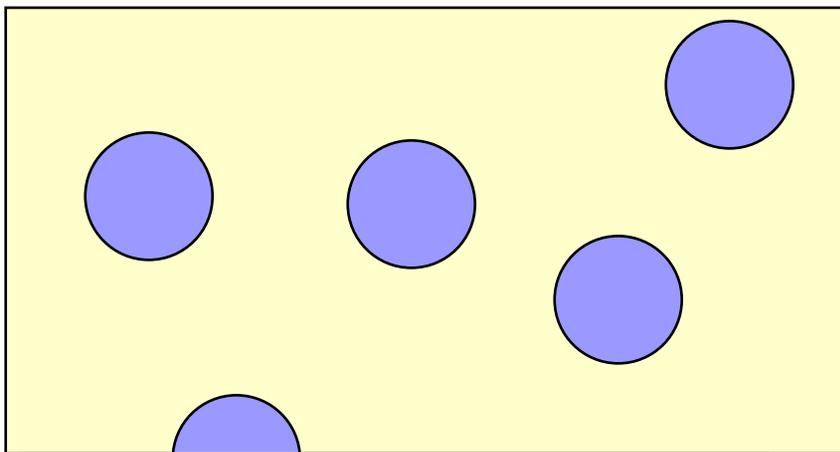
Chemie der Klebstoffe



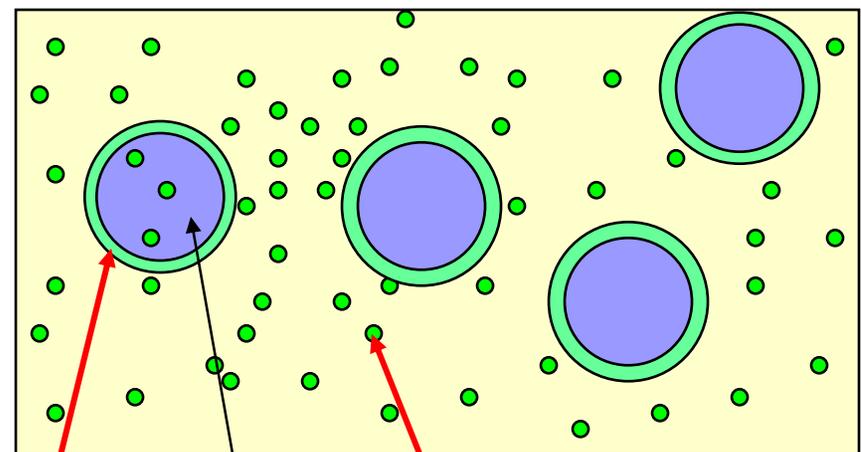
2K-Strukturklebstoff - crash optimiert

Core-Shell Nano-Dispersionen

Aktuelle crash-Festigkeit



Optimierte crash-Festigkeit



Adsorption der crash-Energie

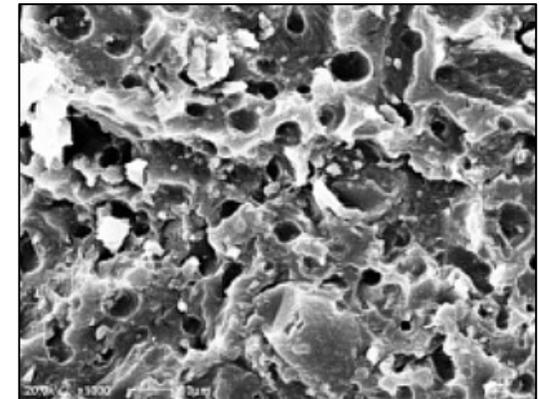
Chemie der Klebstoffe



Aktuelle crash-Festigkeit

Hart-Segment (>>> hohe Festigkeit)

- hohe Vernetzungsdichte
- hohe Tg
- Epoxidharz basierend auf Bisphenol A / F
- Option: niedrige Härtungstemperaturen



**hochfeste
Klebstoffe
mit
hoher Energie-
Absorption**

Weich-Segment (>>> hohe Elastizität)

- eingebettet in der Matrix
- Einfluss auf die Rissbildung
- „toughening“ mit CTBN oder anderen Harzen

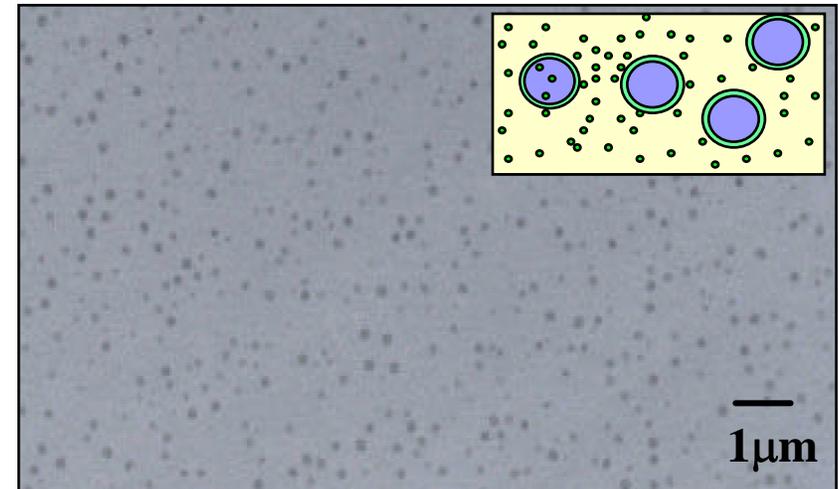
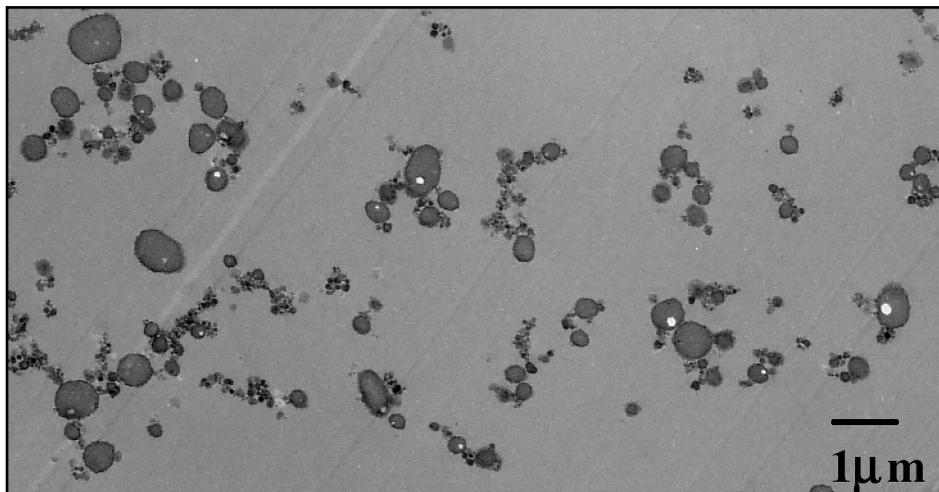
Chemie der Klebstoffe



Core-Shell Nano-Dispersionen

Stabile Teilchen Morphologie

- 'Nano'-Dispersion in einer Epoxidmatrix
- Matrix Tg bleibt unverändert hoch

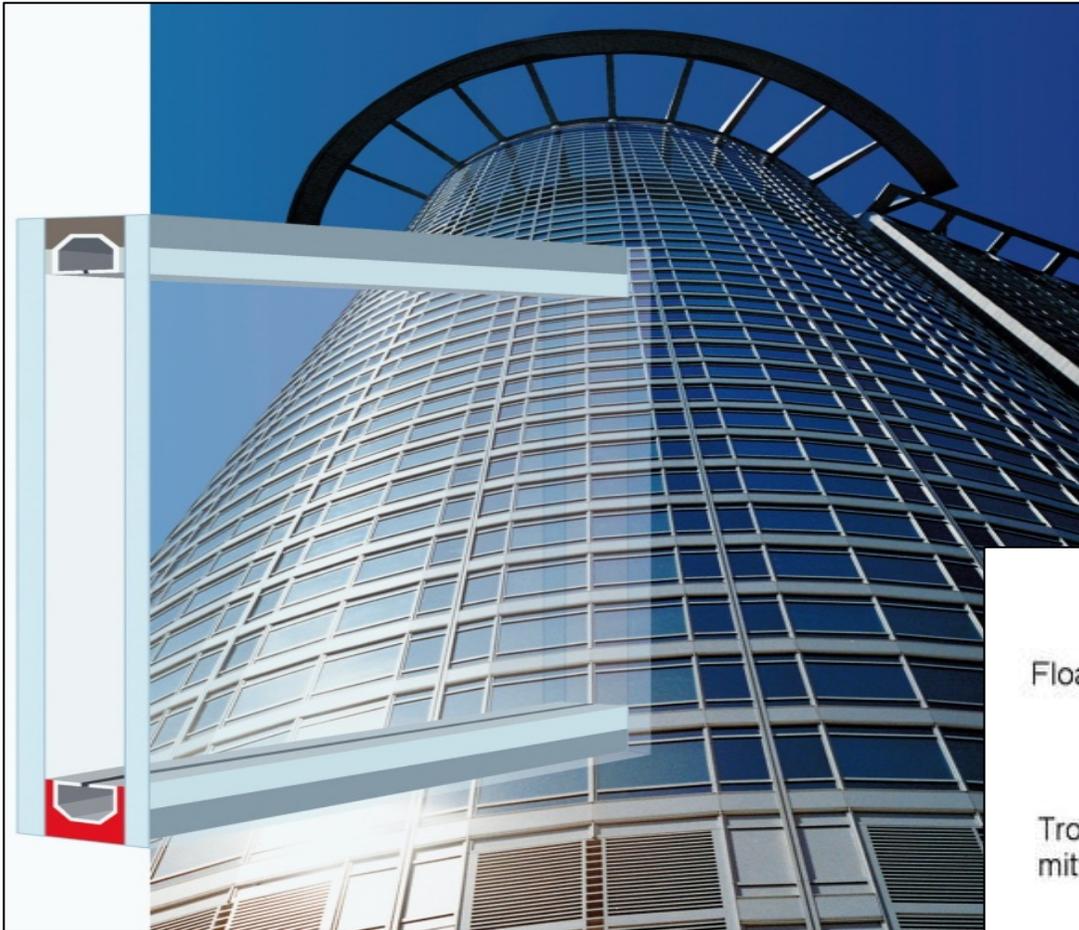


- Kleben allgemein
- Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl
- Die Chemie der Klebstoffe
- **Beispiele aus der Industrie**
 - Bau
 - Transport (Schiff, KFZ, Schiene)
 - Luft- und Raumfahrt
 - regenerative Energien
- Klebstoff – Forschung
- Ausblick

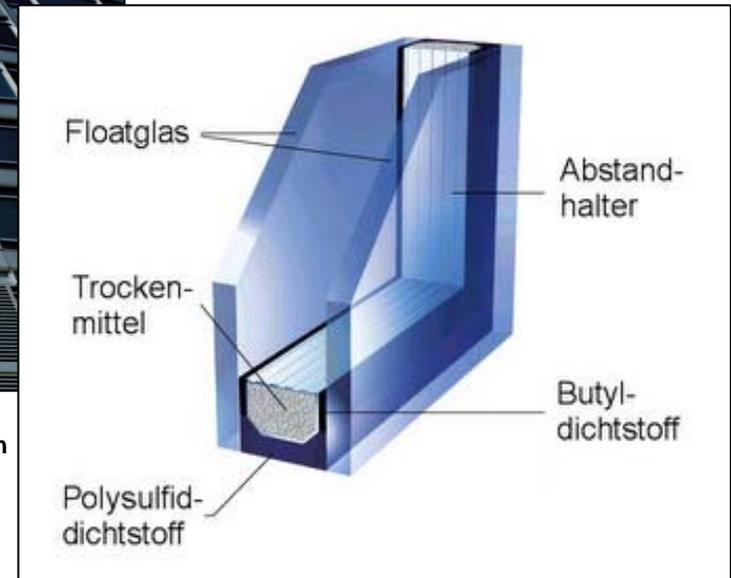
Isolierglas

Henkel

A Brand like a Friend



Quelle:
Vortrag Dr. H. Onusseit, Freiburg; Klebstoffe - Polymere die die Welt zusammenhalten



„Balkonherstellung“

Henkel

A Brand like a friend



Kälte-flexible Verklebung LNG/LPG Tanks / Tanker



Quelle: Vortrag Dr. H. Onusseit, Freiburg; Klebstoffe - Polymere die die Welt zusammenhalten

Kälte-flexible Verklebung LNG/LPG Tanks / Tanker

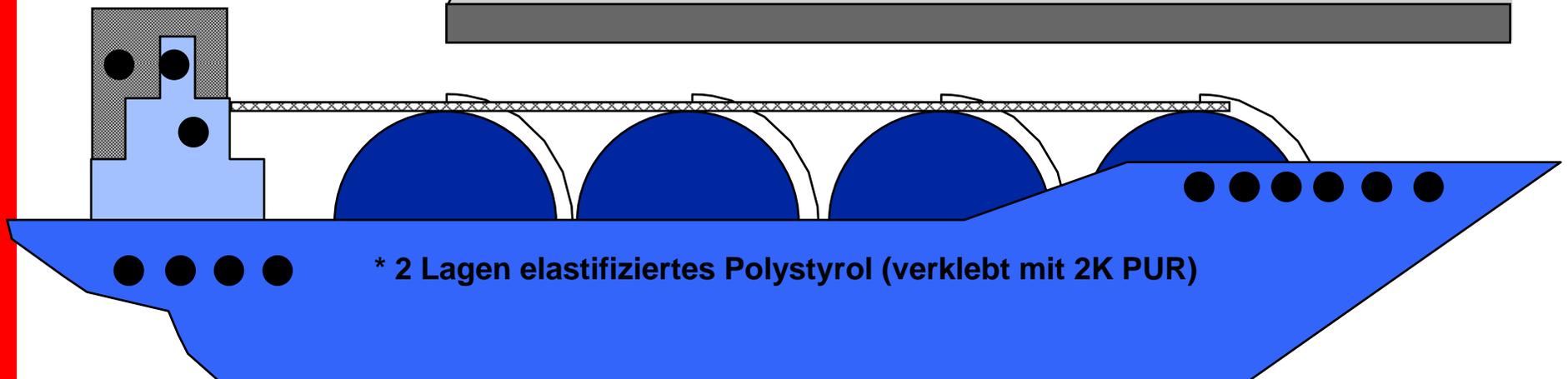
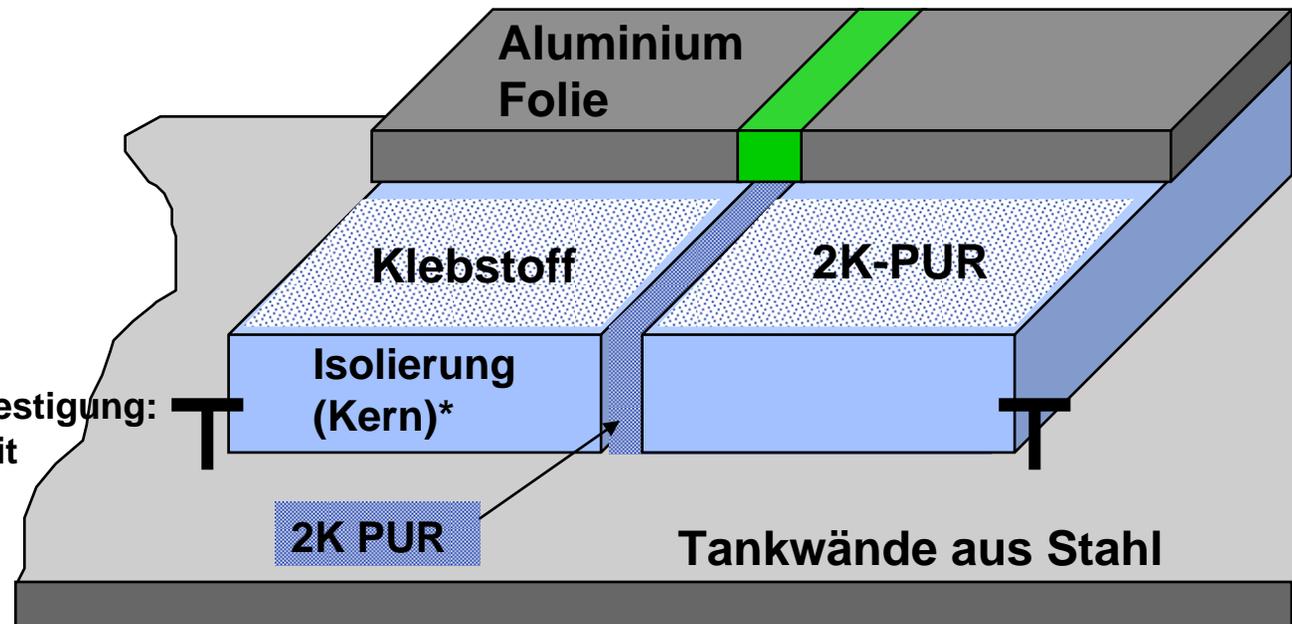
Henkel

A Brand like a Friend

1K MS Dichtstoff

Anforderung:
Ausreichend flexibel
bei -169°C (LNG)

Mechanische Befestigung:
Torsionssteifigkeit



Scheiben-Direkteinglasung (Schiff)

Henkel

A Brand like a Friend



Quelle: <http://fonds.vci.de>



Schienerfahrzeuge

Henkel

A Brand like a Friend



Kraftfahrzeuge

Henkel

A Brand like a Friend

Heckklappe
innen/aussen

Dach-/Tür-
Unterfütterung

Scheiben-
kleben

Türschloss
B-Säule

Haube
innen/aussen

Kleben / Dichten
Anbauteile

Punktschweiss-
kleben

Strukturkleben
Bodenbereich

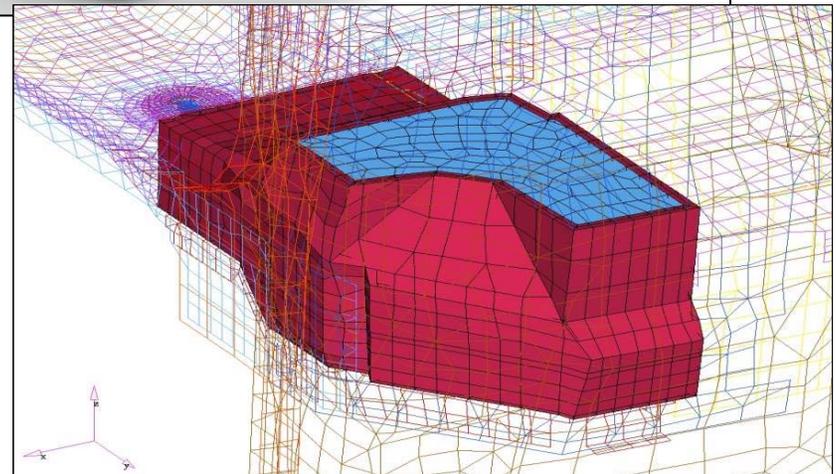
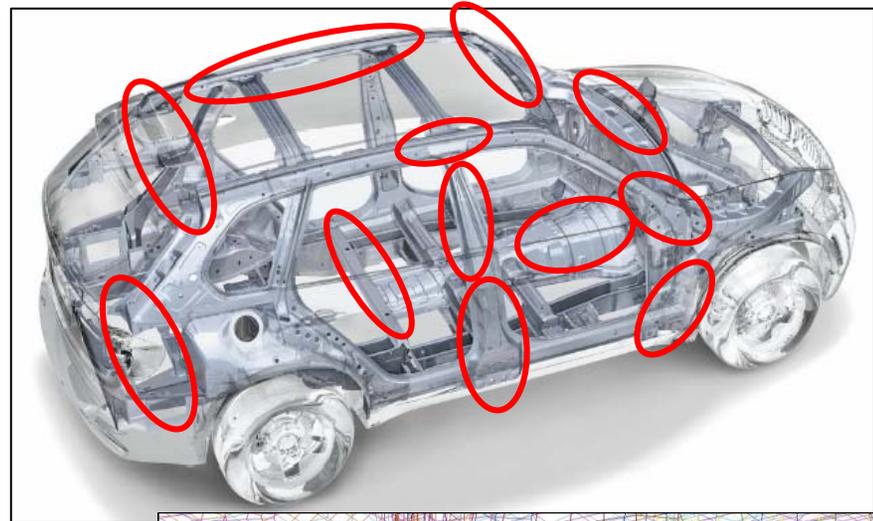
Kraftfahrzeuge

Henkel

A Brand like a Friend

Strukturschäume: Epoxide

- **Gewichtsreduktion**
 - Ersatz von Stahl
 - verringerte Blechdicken
- **Passive Sicherheit**
 - verminderte Intrusion
 - verbessertes Deformationsverhalten
- **Komfort**
 - Torsionssteifigkeit
 - Schwingungssteifigkeit



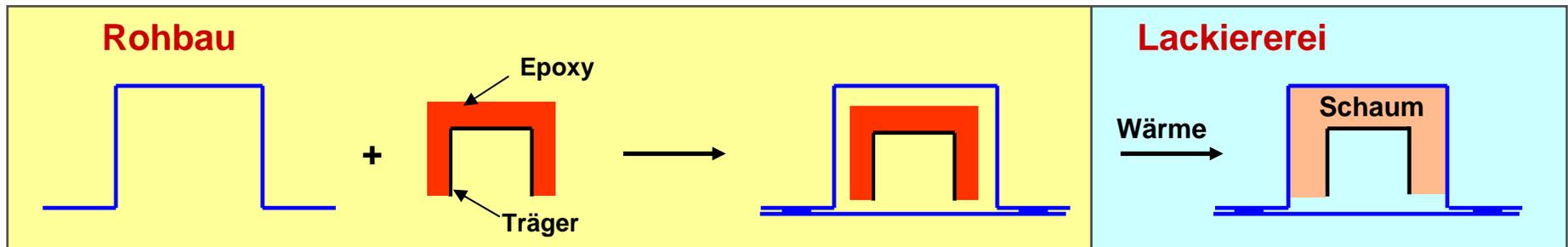
**Spezifische
Lösungen**

Kraftfahrzeuge

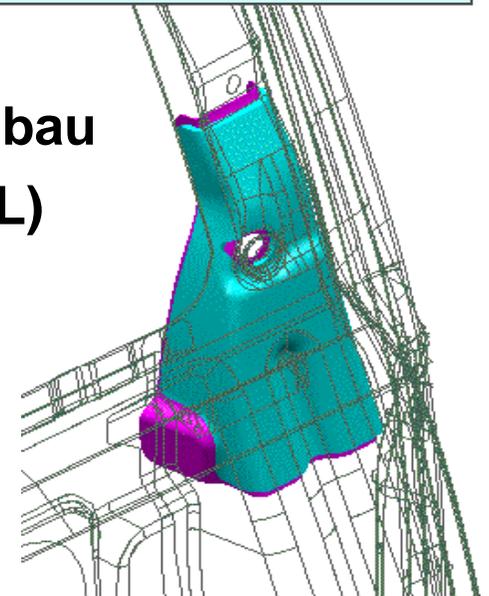


Strukturschäume: Design

- Nutzung identischer Dimensionen der Bauteile



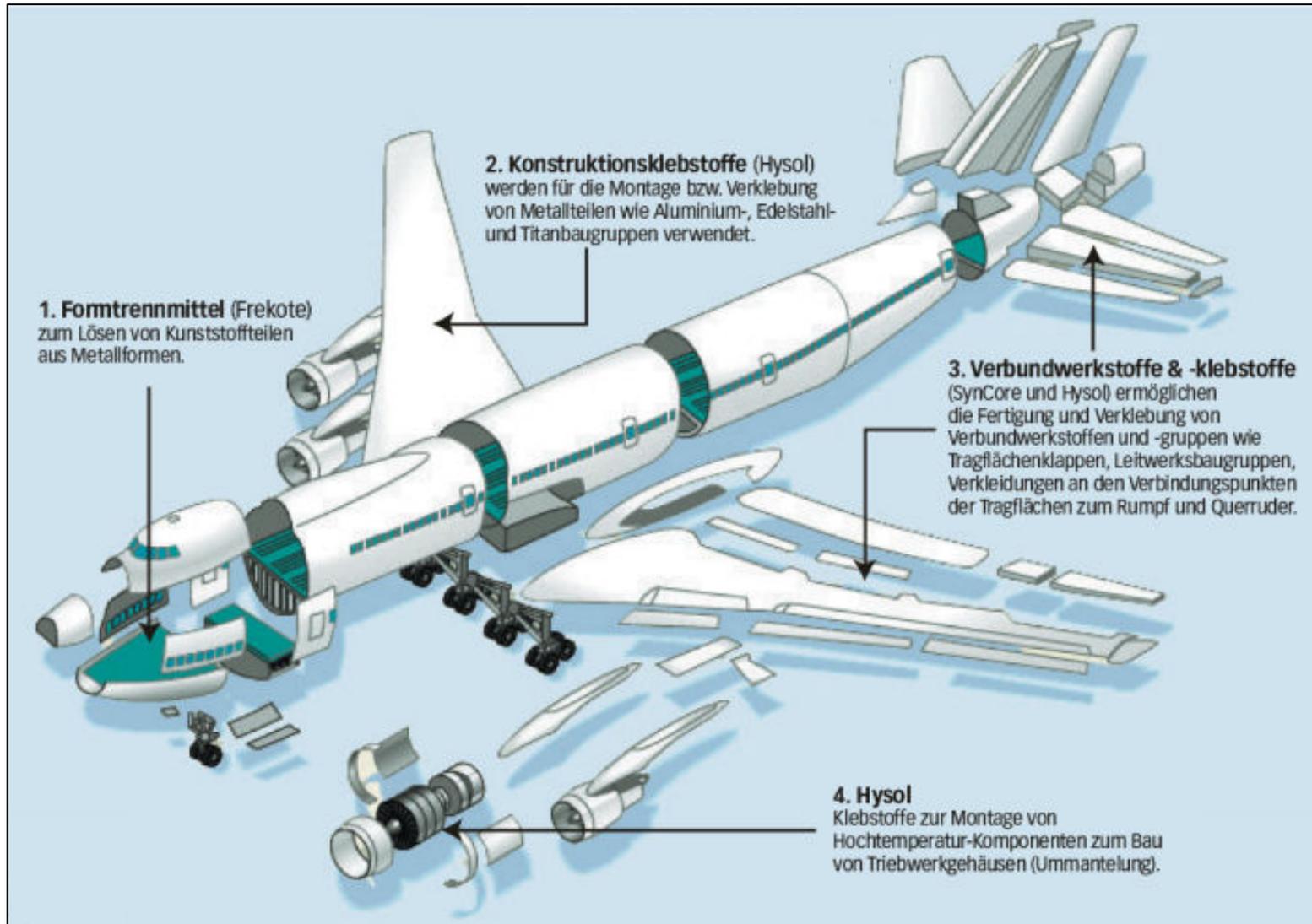
- Fixierung durch Clipse, Schweißpunkte etc. im Rohbau
- Freier Fluss von Flüssigkeiten (Vorbehandlung, KTL)
- Sandwich Prinzip – Laminierung in der Lackiererei
- Rohbauteile (mit oder ohne Träger)
- Nutzung der Kompressionseigenschaften



Luft- und Raumfahrt

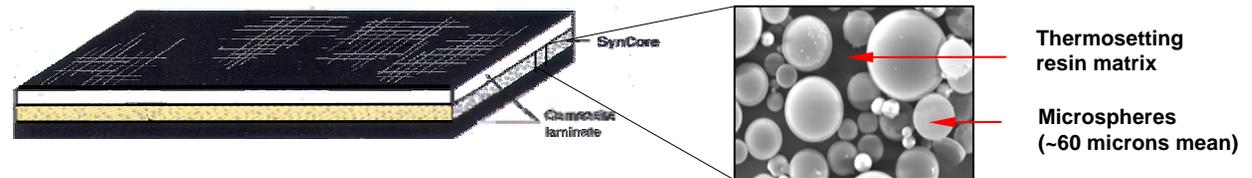
Henkel

A Brand like a Friend



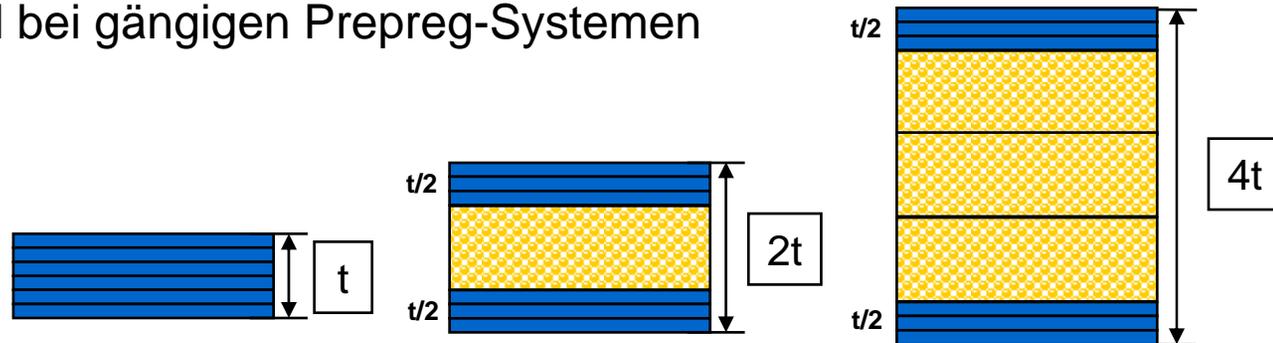
Luft- und Raumfahrt

Filmklebstoffe (nicht expandierend)



Vorteile

- Höheres Belastungs/ Gewichtverhältnis
- Niedrigere Dichte im Vgl. zu herkömmlichen Wabenstrukturen
- Kompatibel bei gängigen Prepreg-Systemen



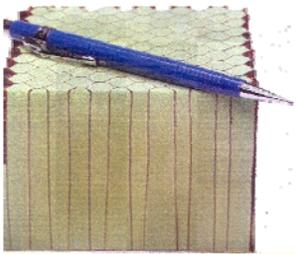
Relative Steifigkeit	1	7.0	37.0
Relative Festigkeit	1	3.5	9.3
Relatives Gewicht	1	1.6	2.6

Luft- und Raumfahrt

Filmklebstoffe (expandierend)

Henkel

A Brand like a Friend

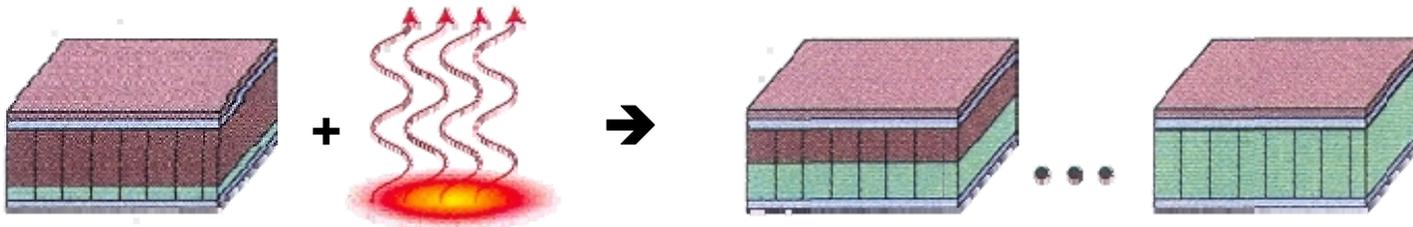


- Epoxy basiert

- Geschlossene Zellen



- Füllung der Wabenstruktur



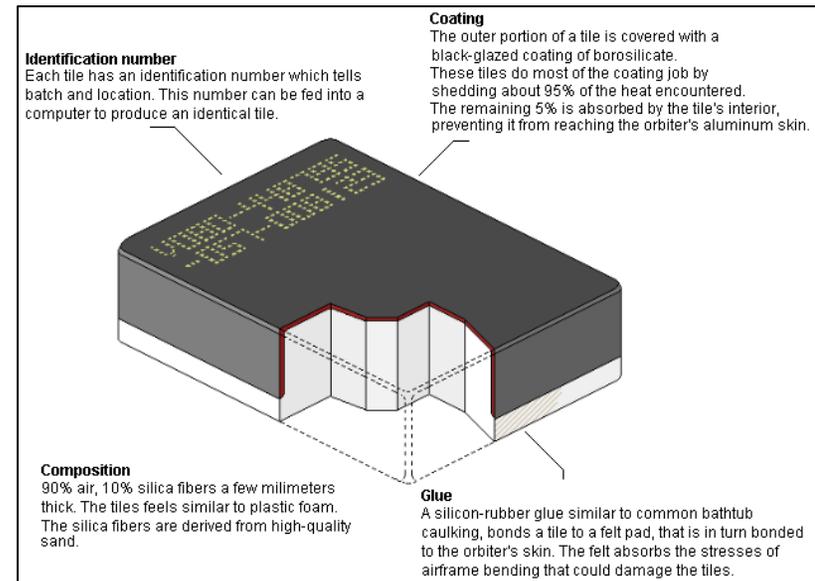
Luft- und Raumfahrt

Henkel

A Brand like a Friend



Quelle: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/14/Shuttle_docked_at_ISS_STS114.jpeg



Quelle: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/22/Space_Shuttle_%28HSR%29_tile%29.png/400px-Space_Shuttle_%28HSR%29_tile%29.png

Regenerative Energien

Henkel

A Brand like a Friend

Herstellung der Rotorblätter für Windkraftanlagen



Quelle:
<http://www.presse.uni-oldenburg.de/uni-info/2003/3/fotos/windenergie.gif>



Quelle: http://www.wind-energie.de/uploads/pics/5_10_-_Rotorblatt_E-70_mit_Hinterkantensegment_-_Enercon.jpg

- Kleben allgemein
- Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl
- Die Chemie der Klebstoffe
- Beispiele aus der Industrie
- **Klebstoff-Forschung**
 - Kohäsion / Adhäsion
 - Optimierung der Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften
 - Umwelt- und Gesundheitsaspekte
- **Ausblick**

Klebstoff-Forschung



- **Optimierung der Adhäsion**
- **Optimierung der Kohäsion**
- **Optimierung der Gebrauchseigenschaften**
- **Optimierung der Verarbeitungseigenschaften**

Klebstoff-Forschung



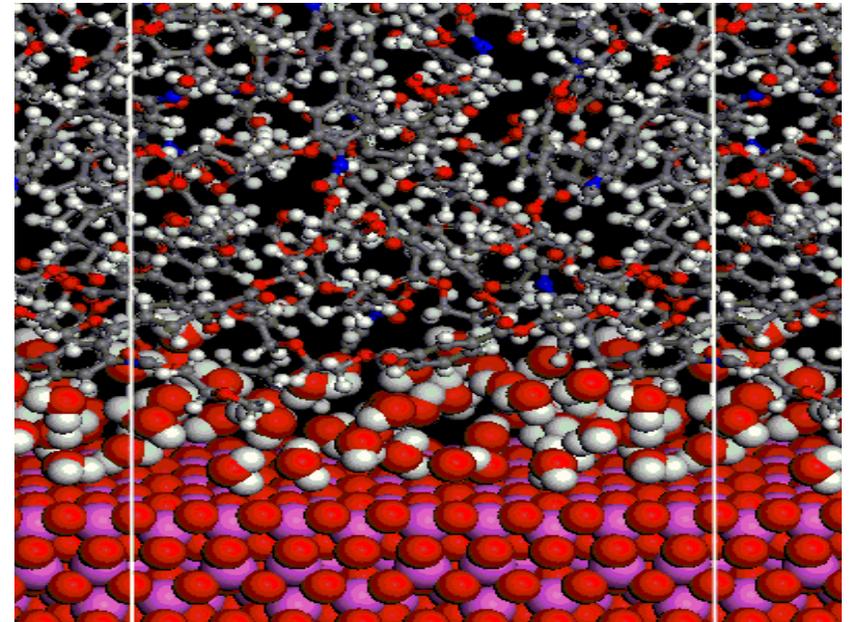
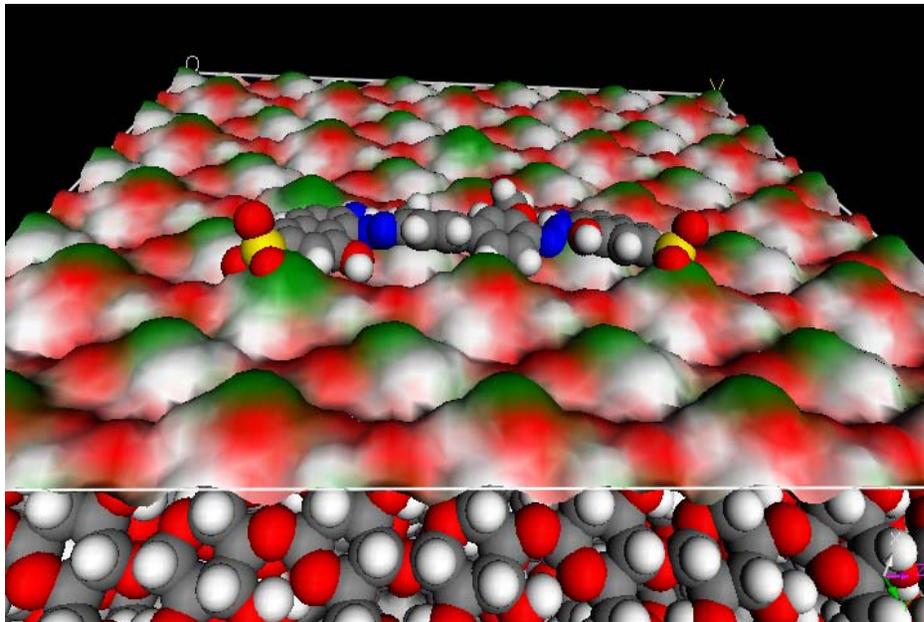
Optimierung der Adhäsion

- Grenzflächenphysik
- Grenzflächenchemie
- Molecular Modelling
- Quantenmechanische Berechnungen
- Untersuchungen der Interphase

Klebstoff-Forschung



Molecular Modelling



Klebstoff-Forschung



Optimierung der Kohäsion

- Untersuchungen der Werkstoffeigenschaften
- Schädigungsmechanik im Klebstoff
- Finite Elemente Rechnungen
- Klebgerechte Konstruktion
- Wiederlösbare Verklebungen
(Bond- / Disbond on Command)

Klebstoff-Forschung



Optimierung der Gebrauchseigenschaften

- Langzeitverhalten
 - Statisch
 - Dynamisch
 - Klima
- Schädigungsdynamik der Verklebung
- Optimierung der Festigkeiten

Klebstoff-Forschung



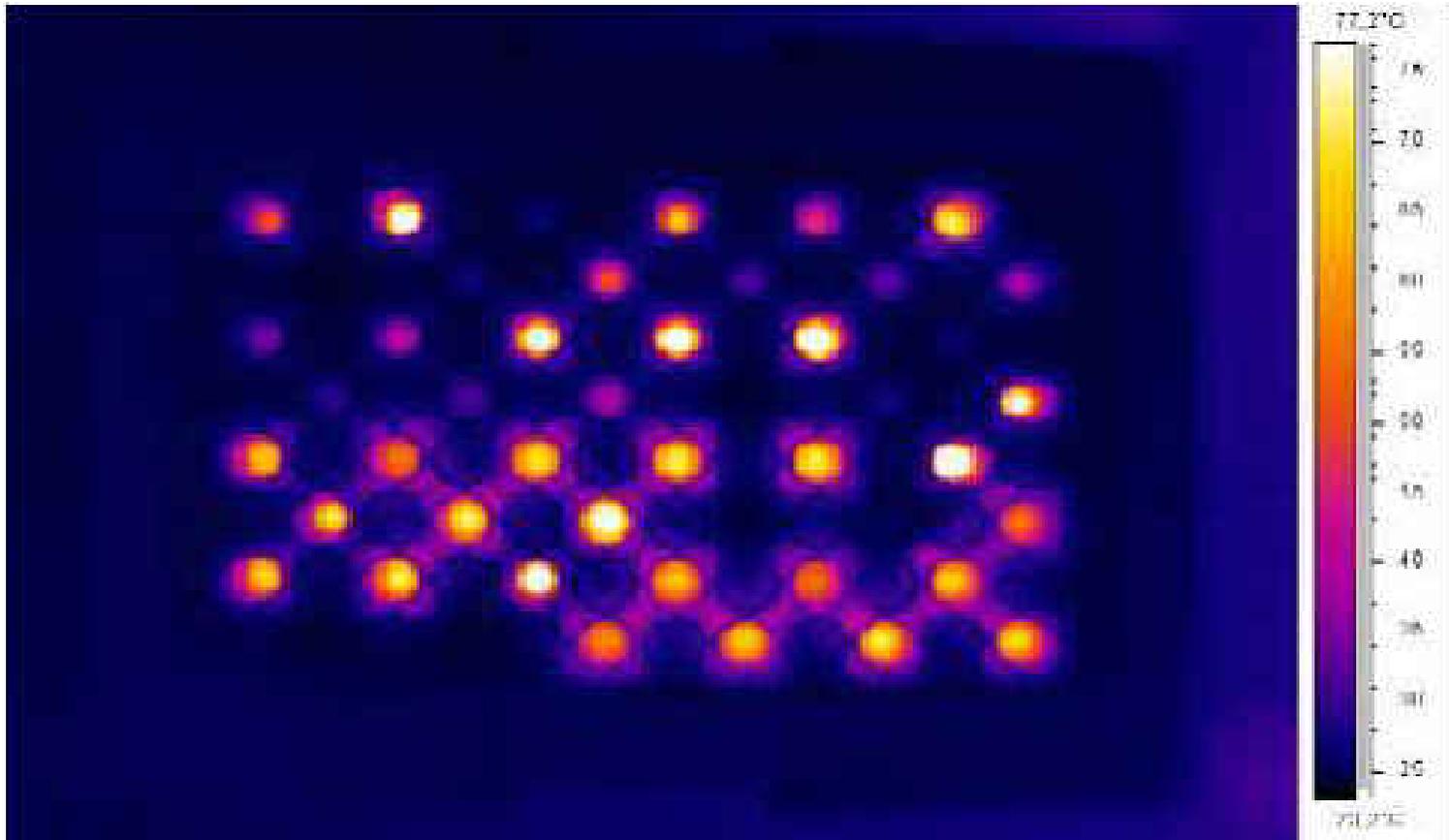
Optimierung der Verarbeitungseigenschaften

- Rheologische Untersuchungen
- Härtungsmechanismen
 - Kombinatorik
 - Bond on Command

Klebstoff-Forschung



Kombinatorik



Klebstoff-Forschung



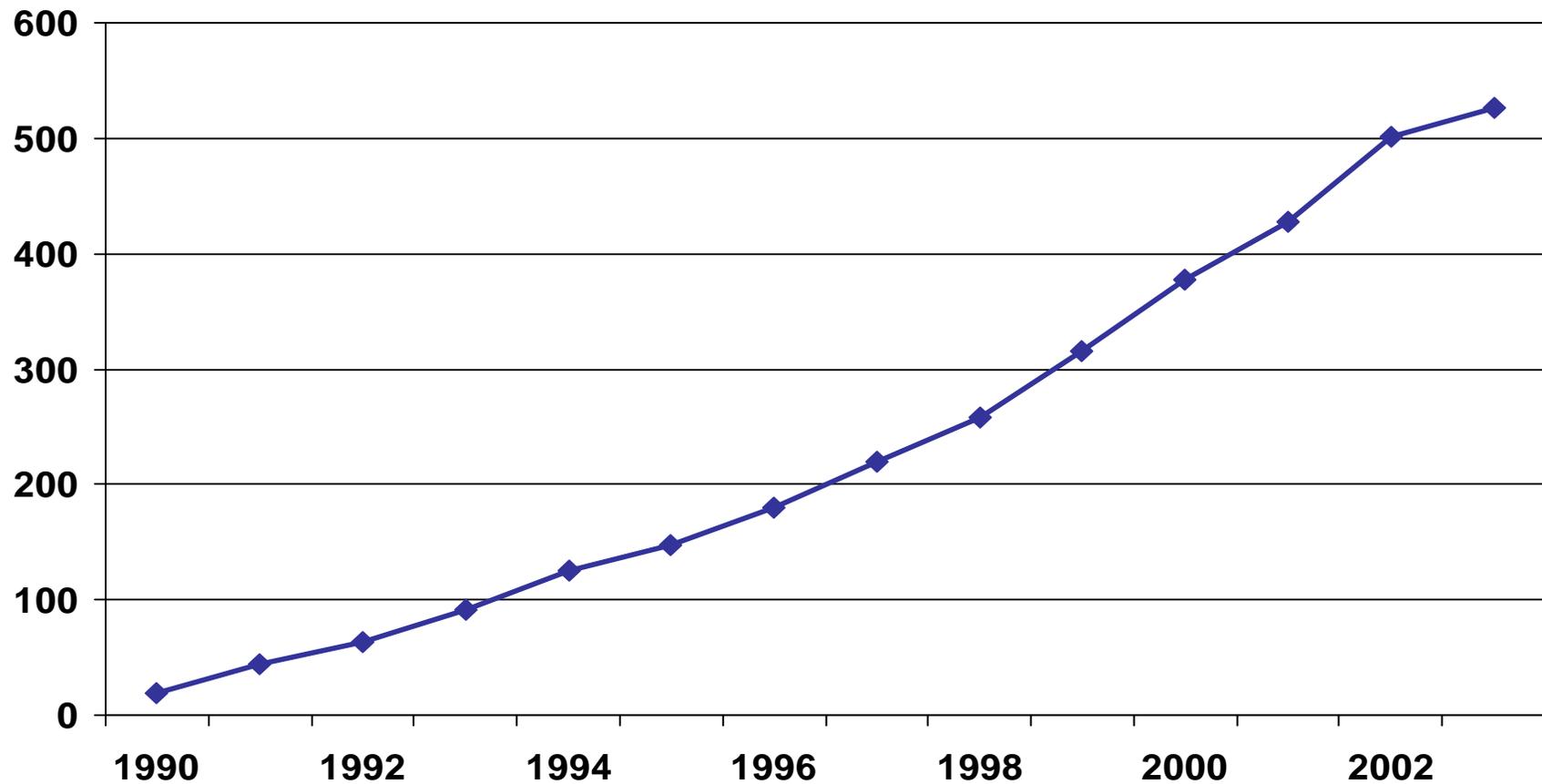
Umwelt- / Gesundheitsaspekte

- Schonung von Ressourcen
- Recyclinggerechte Systeme
(Disbond on Command)
- Neue Rohstoffe „kennzeichnungsfrei“
(monomerreduzierte Isocyanate)

Klebstoff-Forschung



(Umweltschutzrichtlinien des Europäischen Parlaments)





A Brand like a friend

- Kleben allgemein
- Grundlagen und Kriterien der Klebstoffauswahl
- Die Chemie der Klebstoffe
- Beispiele aus der Industrie
- Klebstoff-Forschung
- **Ausblick**

Ausblick



Zukünftige Entwicklungen

- Neue Verbundwerkstoffe
- Neue Hochtemperatur-/Hochleistungs-Struktur-Klebstoffe
- Simulation und Design von strukturellen Verklebungen
- Verklebung unterschiedlicher Materialien
(zunehmend Polyolefine, Verbundwerkstoffe,
Metall-Kunststoff-Verbunde)

Zusammenfassung



- Ohne Klebstoffe ist Design, Leistung, Zuverlässigkeit und Sicherheit heutiger Konstruktionen nicht vorstellbar
- Neue Leichtschäumstrukturen führen zu neuen Konstruktionsoptionen bei Gewicht und Design
- Neue technische Reglements und Materialoptimierungen erfordern die permanente Weiterentwicklung neuer Klebstoffe
- Simulation und Modelling entwickelt sich zur Schlüsseltechnologie für zukünftigen Klebstoffeinsatz in Hochleistungsanforderungen

Kleben: Gestern - Heute - Morgen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Henkel

Henkel

A Brand Like a Friend

