

# Technische Universität München

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

## **Aktivierbare und filmbildende Haftvermittler auf Basis von mikroverkapselten Isocyanaten**

**Christian Helmut Steinbacher**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Tom Nilges

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger  
2. Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 07.06.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 08.11.2021 angenommen.



„Gib das, was dir wichtig ist, nicht auf, nur weil es nicht einfach ist!“

Albert Einstein



Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2018 bis Februar 2021 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie (Leitung Prof. Bernhard Rieger) an der Technischen Universität München.

Diese Arbeit wurde durch das Projekt „AT 18-05“ (Roll Application of Primer) der Firma Webasto Roof & Components SE, sowie das dafür beauftragte Forschungsprojekt „TUM#2018022810006584“ gefördert.



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Bernhard Rieger* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die mir die Möglichkeit bot, ein interessantes und – wie ich meine- wichtiges Thema an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten. Besonders sein Lehrstuhlseminar hat mir geholfen, Präsentationen wissenschaftlicher Beiträge professionell zu gestalten. Sein offenes Ohr und sein Verständnis für meine Arbeit waren für mich außerordentlich ermutigend.

Großer Dank geht an *Dr. Carsten Troll* für die fachlichen Diskussionen, die Organisation für die bestmöglichen Arbeitsbedingungen, sowie für die gelungene Integration in die Lehrstuhl­tätigkeit.

Auch meinem Mentor *Dr. Holger Thiede* und meinem ehemaligen Vorgesetzten *Jens Noak* möchte ich herzlich danken, für stete Unterstützung sowohl bei organisatorischen, als auch bei fachlichen Fragestellungen.

Meinem Vorgesetzten *Matthias Paul* danke ich, dass er sich für das Fortführen des Projektes in der aktuellen schwierigen wirtschaftlichen Lage erfolgreich eingesetzt hat.

Meiner Projektpartnerin *Sandra Wenisch* danke ich für alle fachlichen Diskussionen und Gespräche, sowie für die gute Zusammenarbeit.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter des Lehrstuhls für die freundliche und hilfsbereite Aufnahme und Unterstützung. Durch Euch habe ich nochmal eine wunderbar zwanglose Zeit an der Universität genießen können.

Ich möchte auch allen danken, die mich während meiner Arbeit durch ihre Hilfe und wertvollen Ratschlägen unterstützt haben und einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.





Der allerherzlichste Dank geht aber an meine Familie. Sie hat mir ausnahmslos beigestanden und mich fleißig motiviert. In besonderer Weise haben mich in Geduld und Liebe begleitet meine Frau *Katharina* und unsere drei Söhne *Benedikt*, *Maximilian* und *Leonard*. Danke, dass Ihr alle dieses nunmehr 2,5 Jahre dauernde Projekt „Doktorarbeit“ neben unserem normalen alltäglichen „Wahnsinn“ mitgetragen habt.



## Abkürzungs- und Formelverzeichnis

### Abkürzungen

$\mu\text{l}$	Mikroliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu$ -Raman	Raman-Mikroskopie
1K	einkomponentig
2K	zweikomponentig
Å	Ångström
AFM	Atomic Force Microscopy
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated total reflection
BET-Oberfläche	Größenbestimmung von Oberflächen
$\text{cm}^3$	Kubikzentimeter
const.	Konstant
DIN	Deutschen Instituts für Normung
DVP	Design Verification Pan
EDS	Elektrische Doppelschicht
EN	Europäische Norm
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
ESE	Environmental secondary electron
ESEM	Enviromental scanning electron microscope
eV	Elektronenvolt
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie
GFS	Grenzflächenschicht
GSE	Gaseous Secondary Electron
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation for Standardisation
kHz	Kilohertz
KTL	Kathodische Tauchlackierung
kV	Kilovolt
LEIS	Low Energy Ion Scattering

LM	Lichtmikroskop
Lsg.	Lösung
mbar	Millibar
MDI	Methylendiphenylisocyanate
meV	Millielektronenvolt
MHz	Megahertz
MPa	Megapascal
mPa	Millipascal
MSA	Mobil Surface Analyzer
N	Newton
NBR	Nitrile Butadiene Rubber
NCO	Isocyanat
ND	Niederdruck
nm	Nanometer
OHZ	Hydroxylzahl
Pa	Pascal
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PMDI	Polymeres Diphenylmethandiisocyanat
PP	Polypropylen
PTHF	Polytetrahydrofuran
PU	Polyurethan
rel. F.	relative Feuchtigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SACO	Sandblast Coating
SEM	Scanning electron microscope
SMA	Styrol-Maleinsäureanhydrid
STM	Scanning tunneling spectroscopy
SZ	Säurezahl
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TDS	Technical Data Sheet
TEM	Transmission Electron Microscopy
TETA	Triethylentetramin

TGA	Thermogravimetrische Analyse
ToF-SIMS	Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence

Lateinische Formelzeichen

$A_g$	geometrische Oberfläche	mm <sup>2</sup>
$A_P$	Grundfläche Prüfstempel	mm <sup>2</sup>
$\bar{A}_r$	Äquivalentmasse	g/Val
$A_w$	wahre Oberfläche	mm <sup>2</sup>
$C_{Iso}$	NCO-Gehalt Isocyanats	%
$C_{PO}$	Berechnete OH-Zahl Polyolformulierung	%
$d$	Scheibendurchmesser	mm
$d_p$	Eindringtiefe	µm
$E_{Bin}$	effektive Bindungsenergie	J
$E_{kin}$	kinetische Energie	J
$E_S$	Elastizitätsmodul der Schicht	Pa
$F$	Kraft	N
$F_a$	äußere Kraft	N
$f_{av}$	Funktionalität	Val/mol
$F_i$	innere Kraft	N
$G$	Verbundfestigkeit	J/m <sup>2</sup>
$h\nu$	Frequenz des eingestrahnten Photons	Hz
$m$	Masse	g
$M$	Molare Masse	g/mol
$M_b$	Methanolbenetzbarkeit	%
$n_1$	Brechungsindex dünneres Medium	–
$n_2$	Brechungsindex dickeres Medium	–
$n_i$	Stoffmenge des Monomers i	mol

## Abkürzungs- und Formelverzeichnis

---

$n_R$	Rührwellendrehzahl	U/min
$P_i$	Umsatz der Komponente i	%
$T_B$	Substrattemperatur während der Beschichtung	°C
$T_M$	Substrattemperatur während der Messung	°C
$U_f$	Energie plastische Verformung Film	J/m <sup>2</sup>
$U_{\text{fric}}$	Energie durch Reibung umgewandelt	J/m <sup>2</sup>
$U_s$	Energie plastische Verformung Substrat	J/m <sup>2</sup>
$v$	Umfangsgeschwindigkeit	m/s
$W_A$	Adhäsionsarbeit	J/m <sup>2</sup>
$W_{A,P}$	praktische Adhäsionsarbeit	J/m <sup>2</sup>
$X_{\text{NCO}}$	NCO-Gehalt	%
$X_{\text{NCO/OH}}$	gewählte NCO/OH-Verhältnis	–
$X_{\text{OH}}$	OH-Gehalt	%

### Griechische Formelzeichen

$\alpha_s$	mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Schicht	1/K
$\alpha_U$	mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient der Substanzoberfläche	1/K
$\gamma_f$	Oberflächenenergie Film	mN/m
$\gamma_{fs}$	Oberflächenenergie Grenzfläche	mN/m
$\gamma_s$	Oberflächenenergie Substrat	mN/m
$\theta$	Kontaktwinkel	° Grad
$\theta_E$	Einfallswinkel	° Grad
$\lambda$	Wellenlänge	µm
$\pi$	Kreiszahl Pi	–
$\sigma_1$	Oberflächenenergie Phase 1	mN/m
$\sigma_{12}$	Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen	mN/m
$\sigma_2$	Oberflächenenergie Phase 2	mN/m
$\sigma_c$	kritische Oberflächenspannung	mN/m
$\sigma^d$	Oberflächenenergie disperse Anteil	mN/m
$\sigma_{\text{ges}}$	Gesamtoberflächenspannung	mN/m
$\sigma_H$	Haftfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>

$\sigma_{lv}$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit	mN/m
$\sigma^p$	Oberflächenenergie polarer Anteil	mN/m
$\sigma_{sl}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper	mN/m
$\sigma_{sv}$	Oberflächenspannung des Festkörpers	mN/m
$\sigma_v$	Verbundfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>
$\sigma_z$	Zugspannung	N/mm <sup>2</sup>
$\Phi$	Wechselwirkungsparameter (dimensionslos)	–
$\Phi_A$	materialabhängige Austrittsarbeit	J
$\sigma_T$	thermische Eigenspannung	mN/m
$\sigma_i$	intrinsische Eigenspannung	mN/m

## Abstract

Through the use of adhesive mediators in solid form the manufacturing properties of chemical adhesion promoters can be optimized. Therefore, the development of adhesive mediators in solid form (especially for the automotive industry) is an essential part of research, which has the potential to increase open times, increase robustness, allow for the use of solvent-free promoter chemicals and allow activation processes to become time independent from the adhesive application.

Some works, (also from other industrial sectors), have so far shown that the application of adhesion promoters in solid form (tapes) can offer a wide range of benefits in manufacturing, including among other things that the adhesion promoters are solvent-free and can therefore be applied to the components without large equipment (suction, etc.), potentially improving the later product performance and the process. For this reason, this work focuses on basic investigations for the production of activable adhesion promoters in solid form and evaluates the manufactured adhesion promoters in terms of their properties such as tackiness and stand-resistant, long open time, targeted activation, durability and application for composite production. The analysis to achieve sufficient tackiness and stability showed that this was only possible by the use of a polyol mixture of di- and triols.

It could be proven that the achievement of the required properties is strongly dependent on the molecular weight of the individual components, as well as the mixing ratio of the polyol mixture. Also, with regard to the later activability by the use of microencapsulated isocyanates, the polyol mixture had to be chosen in such a way that it leads to film crosslinking, but also has an OH group surplus for reaction with the microencapsulated isocyanates. It was found that an NCO/OH ratio was proven before of 0.7 and after activation of 1.5. On this basis, films with an NCO/OH ratio of 0.7 were made by a polyaddition reaction, and could be subsequently checked for other properties such as application and activation. After evaluating the activation, it was demonstrated that the film could react by activating the microencapsulated isocyanates by pressure and temperature to a stable reactive adhesion promoter with an NCO/OH ratio of 1.5. Following this conclusion, extensive investigations were carried out into the suitability of the adhesion mediator in the network. These studies included aging and media resistance tests (humidity, temperature), as well as tests based on the adhesion structure between substrate surface, adhesion promoter, adhesive, adhesion



promoter and substrate surface. On the basis of the evaluation of the studies, good results could be achieved on different but not all substrate surfaces. In order to meet the requirements for the production of a universal adhesion promoter system the use of additives in the form of silane for adhesion reinforcement was reviewed. By using a silane mixture, very good adhesion properties could be demonstrated on all tested substrate surfaces. The promising results of the development and investigation of the adhesion mediator in this work thus paves the way for the future use of an adhesion mediator agent in solid form.

## **Kurzzusammenfassung**

Die Entwicklung von Haftvermittlern in fester Form ist vor allem für die Automobilbranche ein essentieller Bestandteil der Forschung, da die Eigenschaften nasschemischer Haftvermittler hinsichtlich längerer Offenzeiten, Lösungsmittelfreiheit, Robustheit und zeitlich unabhängiger Aktivierbarkeit optimiert bzw. verbessert werden können. Einige Arbeiten, auch aus anderen Industriebereichen, konnten bisher zeigen, dass die Anwendung von Haftvermittlern in fester Form (Tapes) bezüglich der Verarbeitbarkeit große Vorteile haben, unter anderem dadurch, dass die Haftvermittler lösungsmittelfrei sind und sich daher ohne großes Anlagenequipment (Absaugung etc.) auf den Bauteilen auftragen lassen, was die spätere Produkt Performance und den Prozess verbessern kann. Aus diesem Grund fokussiert sich die vorliegende Arbeit auf grundlegende Untersuchungen zur Herstellung aktivierbarer Haftvermittler in fester Form und bewertet die hergestellten Haftvermittler hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Klebrig- und Standfestigkeit, lange Offenzeit, gezielte Aktivierbarkeit, Beständigkeit sowie hinsichtlich der Anwendung zur Verbundherstellung. Die Analyse zur Erreichung einer ausreichenden Klebrig- und Standfestigkeit zeigte, dass dies nur durch den Einsatz einer Polyolmischung aus Di- und Triolen möglich war. Dabei konnte bewiesen werden, dass die Erreichung der gewünschten Eigenschaften stark von dem molekularen Gewicht der einzelnen Komponenten sowie vom Mischungsverhältnis der Polyolmischung abhängig ist. Auch hinsichtlich der späteren Aktivierbarkeit durch den Einsatz mikroverkapselter Isocyanate musste die Polyolmischung so gewählt werden, dass sie zur Filmvernetzung führt, und gleichzeitig auch noch einen OH-Gruppen Überschuss zur Reaktion mit den mikroverkapselten Isocyanaten aufweist. Es konnte festgestellt werden, dass sich ein NCO/OH-Verhältnis vor der Aktivierung von 0,7 und nach der Aktivierung von 1,5 bewährt haben. Auf dieser Grundlage wurden Filme mit einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 durch eine Polyaddition Reaktion hergestellt. Sie wurden anschließend auf weitere Eigenschaften wie Applizier- und Aktivierbarkeit geprüft. Nach der Evaluierung der Aktivierbarkeit wurde nachgewiesen, dass sich der Film durch die Aktivierung der mikroverkapselten Isocyanate durch Druck und Temperatur zu einem stabilen reaktiven Haftvermittler mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,5 abreagieren ließ. Nach diesem ermutigenden Ergebnis, wurden weitreichende Untersuchungen zur Eignung des Haftvermittlers im Verbund durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen

VIII

handelte es sich u.a. um Alterungs- und Medienbeständigkeitsversuche (Feuchte, Temperatur), sowie um Versuche, die den sandwichartigen Adhäsionsaufbau zwischen Substratoberfläche, Haftvermittler, Klebstoff, Haftvermittler und Substratoberfläche analysierten. Auf Grundlage dieser Untersuchungen konnten gute Ergebnisse auf verschiedenen, aber nicht allen Substratoberflächen erzielt werden. Um den Anforderungen an die Herstellung an ein universales Haftvermittlersystem zu erreichen, wurde der Einsatz von Additiven in Form von Silanen zur Haftverstärkung geprüft. Durch den Einsatz einer Silanmischung, konnten an allen geprüften Substratoberflächen sehr gute Haftungseigenschaften nachgewiesen werden. Die vielversprechenden Ergebnisse der Entwicklung und Untersuchung des Haftvermittlers dieser Arbeit ebnet somit den Weg für den zukünftigen Einsatz eines Haftvermittlers in fester Form.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Abkürzungs- und Formelverzeichnis .....	I
Abstract .....	VI
Kurzzusammenfassung.....	VIII
Inhaltsverzeichnis.....	X
1. Einleitung .....	1
2. Oberflächenvorbehandlung - Stand der Technik .....	4
3. Theoretische Grundlagen .....	7
3.1 Grundlagen der Haftung und Adhäsion .....	7
3.2 Grenzschichtmodelle zur Interpretation der Adhäsion / Haftung .....	14
3.2.1 Grenzschichten (Interphase-Zone) zwischen Polymer und Metall....	14
3.2.2 Mechanische Verankerungs-Grenzschicht .....	15
3.2.3 Monolage auf Monolage-Grenzschicht .....	15
3.2.4 Chemische Bindungs-Grenzschicht.....	16
3.2.5 Diffusionsgrenzschicht .....	16
3.2.6 Pseudodiffusionsgrenzschicht .....	16
3.2.7 Reale Grenzschicht .....	17
3.3 Adhäsionstheorien.....	17
3.3.1 Mechanisches Adhäsionsmodell.....	18
3.3.2 Spezifisches Adhäsionsmodell .....	20
3.3.3 Polarisierungstheorie der Adhäsion (N. A. De Bruyne) .....	20
3.3.4 Elektrostatische Adhäsionstheorie.....	21
3.3.5 Diffusionstheorie .....	22
3.3.6 Chemische Adhäsionstheorie .....	22
3.3.7 Adsorptionstheorie / Thermodynamische Theorie .....	24
3.4 Haftverhalten von Beschichtungen auf unbeschichteten Substraten.....	31

3.5	Methoden zur Bestimmung der Haftung von Beschichtungen .....	37
3.5.1	Gitterschnittmethode nach DIN EN ISO 2409 .....	38
3.5.2	Kratz- und Radierprobe .....	39
3.5.3	Schäl- und Peelttest .....	40
3.5.4	Kugelstrahlprüfung nach DIN 53154 .....	41
3.5.5	Stirnabzug nach DIN EN 24624 (= ISO 4624) .....	41
3.5.6	Twistometer .....	41
3.5.7	Wärmefluss .....	42
3.5.8	Ultraschall .....	42
3.5.9	Schallemission .....	43
3.6	Oberflächenvorbehandlungsverfahren zur Erzeugung haftvermittelnder Schichten .....	44
3.6.1	Corona-Verfahren (Corona-Entladung) .....	44
3.6.2	Niederdruckplasma .....	46
3.6.3	Atmosphärendruck-Plasma .....	48
3.6.4	Beflammung (Kreidl-Verfahren) .....	50
3.6.5	SACO-Verfahren .....	51
3.7	Oberflächen- und Grenzflächenanalysenverfahren .....	52
3.7.1	Kontaktwinkelmessung .....	53
3.7.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	55
3.7.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	55
3.7.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	58
3.7.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	59
3.7.6	Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) .....	59
3.7.7	ATR – FTIR – Spektroskopie .....	60
4.	Zielsetzung der Arbeit .....	63
5.	Ergebnisse und Diskussion .....	67
5.1	Filmherstellung .....	67

5.1.1	Auswahl der geeigneten Komponenten .....	67
5.1.2	Herstellung einer geeigneten Grundformulierung .....	69
5.1.3	Validierung des optimierten NCO/OH-Verhältnis 0,7 .....	77
5.1.4	Validierung der Klebrig- und Standfestigkeit .....	78
5.1.5	Bestimmung der geeigneten Viskosität zur Filmherstellung.....	81
5.1.6	Einfluss des Katalysators auf die Vernetzungsreaktion .....	82
5.1.7	Querversuch Einfluss Katalysator und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit .....	84
5.1.8	Aktivierbarkeit und homogene Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate im Film .....	86
5.2	Applizier- und Aktivierbarkeit des Films.....	95
5.2.1	Abschälen des Inliners vom Film .....	95
5.2.2	Adhäsionsaufbau auf verschiedenen Substratoberflächen .....	96
5.2.3	Überprüfung der Filmaktivierung.....	97
5.2.4	Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Aktivierung....	103
5.3	Einsatz als Haftvermittler im Verbund.....	105
5.3.1	Peel Off Test vom Klebstoff.....	105
5.3.2	Alterungsversuche nach bzw. in Anlehnung an die DIN-Norm.....	106
5.3.3	Bestimmung der Zugfestigkeit nach DIN EN 1465 .....	108
5.3.4	Prüfung der Offenzeit des Haftvermittlers (Film) .....	110
5.3.5	Einsatz von Silanen zur Haftungsverbesserung.....	110
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	114
7.	Experimenteller Teil.....	119
7.1	Filmherstellung.....	120
7.1.1	Komponenten / Chemikalien .....	120
7.1.2	Funktionalisierung der Kieselsäure mit Polyetherol .....	121
7.1.3	Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses aus di- und tri funktionalen Polyetherolen.....	121

7.1.4	Berechnung der benötigten monomeren Isocyanatmenge im Verhältnis zur Polyolformulierung .....	124
7.1.5	Analyse der mikroverkapselten Isocyanate .....	125
7.1.6	Formulierung .....	126
7.1.7	Filmbildung (Haftvermittler).....	133
7.1.8	Prüfung der homogenen Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate im Film .....	134
7.1.9	Ermittlung der kohäsiven Eigenschaften im Film durch Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-2.....	135
7.2	Applizier- und Aktivierbarkeit des Filmes (Haftvermittler).....	136
7.2.1	Bestimmung der Abschälkraft des Schutzpapiers vom Film in Anlehnung an die ASTM D3330/D3330M.....	136
7.2.2	Adhäsionsaufbau auf spezifischen Oberflächen.....	137
7.2.3	Prüfung der Aktivierbarkeit des Films .....	137
7.2.4	Überprüfung der Filmaktivierung .....	138
7.2.5	Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Aktivierung .....	140
7.3	Einsatz des Films als Haftvermittler im Verbund.....	141
7.3.1	Peel Off Test Klebstoff.....	141
7.3.2	Warmlagerung .....	143
7.3.3	Klimawechsel, zyklisch.....	143
7.3.4	Kataplasma .....	144
7.3.5	Bestimmung der Zugscherfestigkeit nach DIN EN 1465.....	144
7.3.6	Prüfung der Offenzeit des Films .....	145
Literaturverzeichnis .....		146
Abbildungsverzeichnis.....		155
Tabellenverzeichnis .....		158
Veröffentlichungen .....		160
Anhang .....		161





## 1. Einleitung

Haftvermittler dienen im Allgemeinen zur Verbesserung der Haftungseigenschaften von Klebschichten auf den Fügeiteiloberflächen. Durch die Oberflächenvorbehandlung mit einem Haftvermittler werden unter anderem in der Automobilindustrie eine Vielzahl von Fügeprozessen durch Verklebung durchgeführt. Um eine Verklebung sicher durchführen zu können, bedarf es einer Oberflächenvorbehandlung der zu verklebenden Substrate mittels eines Primers / Aktivators (Haftvermittler), meist auf Isocyanat- oder Epoxid-Basis. Seit Jahrzehnten ist der Einsatz von flüssigen Haftvermittlern zur Oberflächenvorbehandlung Stand der Technik und wird im Allgemeinen gut beherrscht.<sup>[1][2][3]</sup> Getrieben vom Trend zur modernen Hybridbauweise mit unterschiedlichen Materialoberflächen ist die Nachfrage nach universell einsetzbaren Haftvermittlern, die an die individuellen Prozesse angepasst sind, in den Fokus gelangt. Um ein möglichst großes Spektrum an essentiell wichtigen und verbesserten Eigenschaften eines universellen Haftvermittlers zu erreichen, ist es notwendig, dass das bereits vorhandene Wissen aus dem Stand der Technik mit den Kenntnissen der Materialwissenschaften neuer Materialien sowie die industrielle Erfahrung miteinander vereint werden. Gleichzeitig gilt es, die in der Automobilindustrie üblichen Prozesse zu verbessern und robuster zu gestalten sowie die Qualität der Produkte zu steigern. So muss die Anwendung und der Einsatz eines universellen Haftvermittlers in den gängigen Prozessen der Automobilindustrie gewährleistet und dessen Herstellung sowohl für Klein- als auch Großserien wirtschaftlich sein.

In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit die Entwicklung eines festen Haftvermittlers (Tape) thematisiert, der vom Auftrag zeitlich unabhängig aktivierbar ist. Somit lassen sich die Nachteile der bereits auf den Markt verfügbaren Haftvermittlern eliminieren. Bestehende Haftvermittler, wie zum Beispiel die wasserbasierten,<sup>[4][5]</sup> weisen aufgrund der schlechten Benetzbarkeit auf den Substratoberflächen und einer sehr langen Abluftzeit, erhebliche Nachteile hinsichtlich der Prozessstabilität und der Produktqualität auf. Durch den Einsatz lösungsmittel-basierter Haftvermittler, zum Beispiel isocyanat- oder epoxidvernetzend, können diesbezüglich erhebliche Verbesserungen erzielt werden. Die bisher bekannten Haftvermittler sind mit einigen Nachteilen behaftet in Hinblick auf die Temperatur-,

Feuchtigkeits- und Medienbeständigkeit, lange Offenzeit (> 12 Stunden), den universellen Einsatzbereich und Aktivierbarkeit sowie Lösemittelfreiheit.

Die Motivation dieser Arbeit besteht darin, einen zeitlich unabhängig aktivierbaren, universell einsetzbaren, lösungsmittelfreien und mit einer langen Offenzeit (> 6 Monate) versehenen Haftvermittler zu entwickeln auf Basis bereits bekannter Vorteile gängiger Haftvermittler unter zur Hilfenahme wissenschaftlicher Forschungen. Der Lösungsansatz zur Herstellung eines solchen Haftvermittlers besteht aus der Entwicklung einer geeigneten Filmmatrix auf Polyurethanbasis sowie das Einbringen aktivierbarer mikroverkapselter Isocyanate. Aktuell ist die Entwicklung/Herstellung eines solchen Haftvermittlers vor allem durch das Fehlen geeigneter mikroverkapselter Isocyanate gehemmt. Die wesentlichen Anforderungen an den Haftvermittler sind dabei eine hohe Temperatur-, Feuchtigkeits- und Medienbeständigkeit, lange Offenzeit (> 6 Monaten), zeitlich unbegrenzte Aktivierbarkeit, Lösungsmittelfreiheit, universelle Einsetzbarkeit und die Möglichkeit des Auftrags in fester Form als Tape. Die grundlegende Hypothese dieser Arbeit besteht darin, dass durch die Einarbeitung mikroverkapselter Isocyanate in einen reaktiven Film ein schaltbares und lösungsmittelfreies System mit langer Offenzeit herstellbar ist. Der erzeugte reaktive Film (Tape) kann mittels Andruckrolle oder Ähnlichem auf allen Substraten manuell bzw. automatisch appliziert werden. Durch den blockierten Reaktionsmechanismus ist das System inert gegen Temperatur- und Feuchtigkeitseinfluss.

Ausgehend von einer Standardformulierung werden verschiedene Komponenten-kombinationen (Di- und Triol) in Abhängigkeit vom NCO/OH-Verhältnis durchgeführt, um die jeweiligen Eigenschaften des Haftvermittlers zu verbessern und somit eine geeignete Formulierung herzustellen. Die Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden, sind - wie bereits ausgeführt - eine hohe Temperatur-, Feuchtigkeits- und Medienbeständigkeit, lange Offenzeit (> 6 Monaten), zeitlich unbegrenzte Aktivierbarkeit, Lösungsmittelfreiheit, universelle Einsetzbarkeit und die Möglichkeit des Auftrags in fester Form als Tape.

Nach der Auswahl der entsprechenden Komponenten soll durch Anwendung geeigneter Methoden der experimentelle Nachweis der Hypothese erfolgen. Dabei sollen die einzelnen Formulierungen mit unterschiedlichen NCO/OH-Verhältnissen sukzessive auf die benötigten Eigenschaften überprüft und der Nachweis über deren Verbesserung erbracht werden.

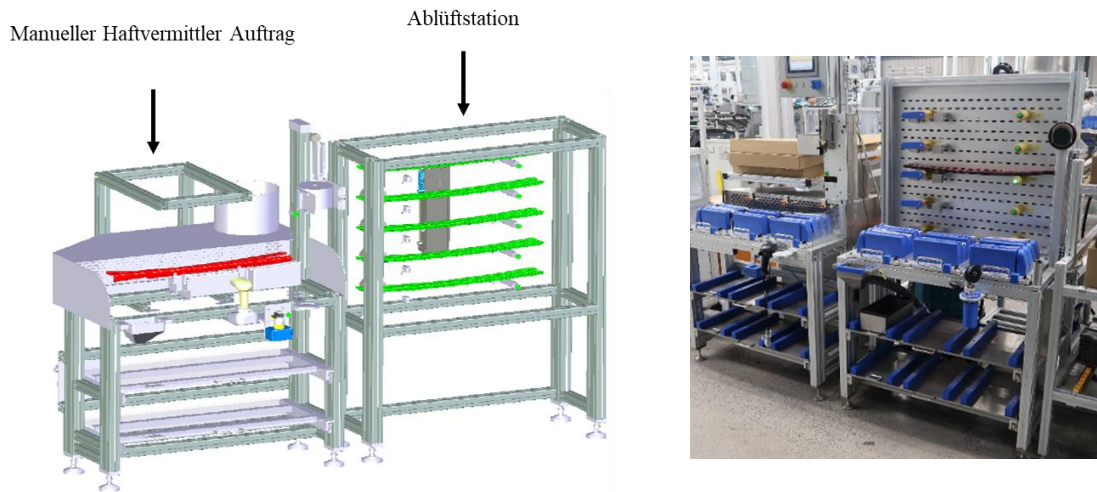
Als Ergebnis der Arbeit soll zum einen eine mögliche Formulierung stehen, die die geforderten Eigenschaften für einen optimierten, universell einsetzbaren Haftvermittler erfüllt, und zum anderen soll die Kenntnis über die Einflüsse verschiedener Parameter- und Komponentenkombinationen auf die Eigenschaften des Systems in Hinblick auf die spätere Verklebung im Verbund erlangt werden. Beides gemeinsam soll die Grundlage für die Entwicklung eines aktivierbaren Haftvermittlers in fester Form liefern, so dass die Herstellung und die industrielle Umsetzung künftiger Einsatzmöglichkeiten für die Serienproduktion optimiert ist.

## 2. Oberflächenvorbehandlung - Stand der Technik

Die Oberflächenvorbehandlung, speziell in der Automobilindustrie, ermöglicht einen robusten Fügeprozess mit hohem Qualitätsstandard und großer Prozesssicherheit. Durch die vielfältigen chemischen und physikalisch Oberflächenvorbehandlungsmöglichkeiten können eine Vielzahl verschiedener Substratoberflächen vorbehandelt werden. Die gängigen Methoden sind die Verwendung nasschemischer Primer/Aktivatoren und der Einsatz von Atmosphärendruckplasmavorbehandlungen mit und ohne Zugabe von Additiven. Im Zuge dieser Arbeit wird im speziellen die nasschemische Oberflächenvorbehandlung forciert.<sup>[6][7]</sup>

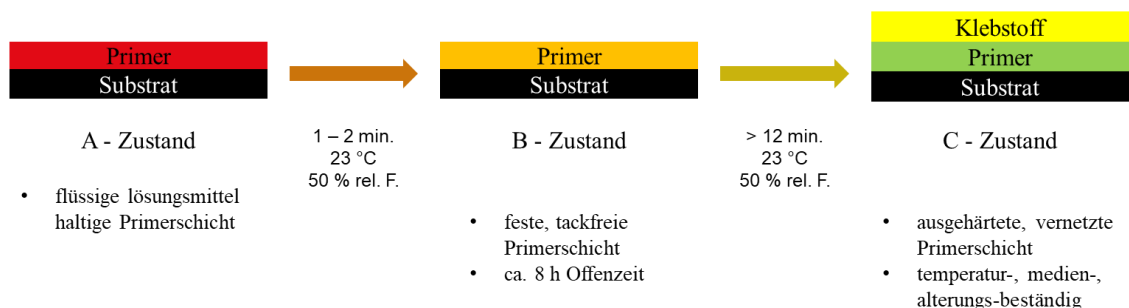
Aufgrund der immer weiter entwickelten und optimierten Oberflächen und Materialkombinationen, den sog. Hybridmaterialien, sind eine große Anzahl an unterschiedlichen Produkten zur Vorbehandlung notwendig um einen robusten Prozess zu gewährleisten. Nach dem aktuellen Stand der Technik gibt es im Bereich der nasschemischen Vorbehandlung zwei unterschiedliche Produktklassen, eine mit lösungsmittel- und eine mit wasserbasierten Haftvermittlern auf Basis von Isocyanaten oder Epoxiden.<sup>[8]</sup> Beide Klassen bieten sowohl Vor- als auch Nachteile in der Verarbeitbarkeit und der späteren Produkt Performance. Die wässrig basierten Haftvermittler haben sich bis heute jedoch nur sehr geringfügig im Markt etabliert aufgrund diverser Nachteile wie lange Abluftzeiten und schlechte Benetzung auf den Oberflächen etc..<sup>[9]</sup> Daher ist das am häufigsten in der Automobilbranche verwendete Produkt der nasschemische Haftvermittler auf Lösungsmittelbasis mit allen Vor- und Nachteilen. Die Produkteigenschaften der Isocyanat vernetzenden Haftvermittler bieten die meisten Vorteile gegenüber den Epoxid vernetzenden Haftvermittler, jedoch auch mit sehr vielen Nachteilen behaftet wie bereits erwähnt.

In Abb. 2.1 ist ein Teillinienkonzept für den Auftrag und das Ablüften eines nasschemischen Haftvermittlers in der Automobilindustrie dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Teillinienkonzept Haftvermittlerauftrag der Firma Webasto SE.

Für den manuellen Auftrag des Haftvermittlers wird zusätzliche eine Vielzahl von Hilfsmitteln (Applikatorkopf, Schwamm / Filz etc.) benötigt. Das Funktionsprinzip des klassischen Isocyanat vernetzenden und lösungsmittelhaltigen Haftvermittlers wird, wie in Abb. 2.2 abgebildet, manuell durchgeführt. Aktuell werden auch andere Auftragsmethoden, wie ein automatischer Auftrag des Haftvermittlers durch einen Schwamm / Filz oder als Sprayauftrag überprüft. Aus Sicht der Produktqualität sind diese Methoden noch nicht soweit ausgereift, um in einen Serienprozess stabil integriert zu werden.



**Abbildung 2.2:** Funktionsprinzip von Haftvermittlern auf Lösungsmittelbasis.<sup>[10]</sup>

Anhand der Abbildung ist ersichtlich, dass der Auftrag eines Haftvermittlers nach heutigem Stand sehr aufwendig, kompliziert, zeitintensiv und die Offenzeit nicht von langer Dauer ist. Zudem sind die Haftvermittler nicht sehr umweltfreundlich und benötigen einen besonderen Umgang.<sup>[11]</sup>

In Tabelle 2.1 wird eine Auflistung der aktuell verfügbarer Haftvermittler mit ihren Eigenschaften dargestellt.

**Tabelle 2.1:** Haftvermittlerauswahl (Stand der Technik).<sup>[12][13][14]</sup>

	Haftvermittler	Lange Offenzeit	Festig- keit > 3 MPa	Alterungs- u. Medien- beständigkeit	universal Einsetzbar
chemisch reaktiv	Reaktiv Primer* <sup>1</sup> (PU)	o	+	+	-
	Reaktiv Primer* <sup>1</sup> (Epoxy)	o	+	+	-
	Reaktiv Primer* <sup>1</sup> (Silan)	-	+	+	-
	Reaktiv Klarprimer* <sup>1</sup>	-	+	+	o
	Reaktiv Primer** <sup>1</sup>	-	+	+	-
physikalisch reaktiv	Aktivator* <sup>1</sup>	-	o	o	-
	Aktivator** <sup>1</sup>	-	o	o	-

\* lösungsmittelbasierend

\*\* wasserbasierend

+ = erfüllt; o = teilweise erfüllt; - = nicht erfüllt

<sup>1</sup> nicht aktivierbar

Aktuell gibt es keinen bekannten Haftvermittler der alle gewünschten Anforderungen erfüllt, aus diesem Grund entstand die Idee zu dieser Arbeit.

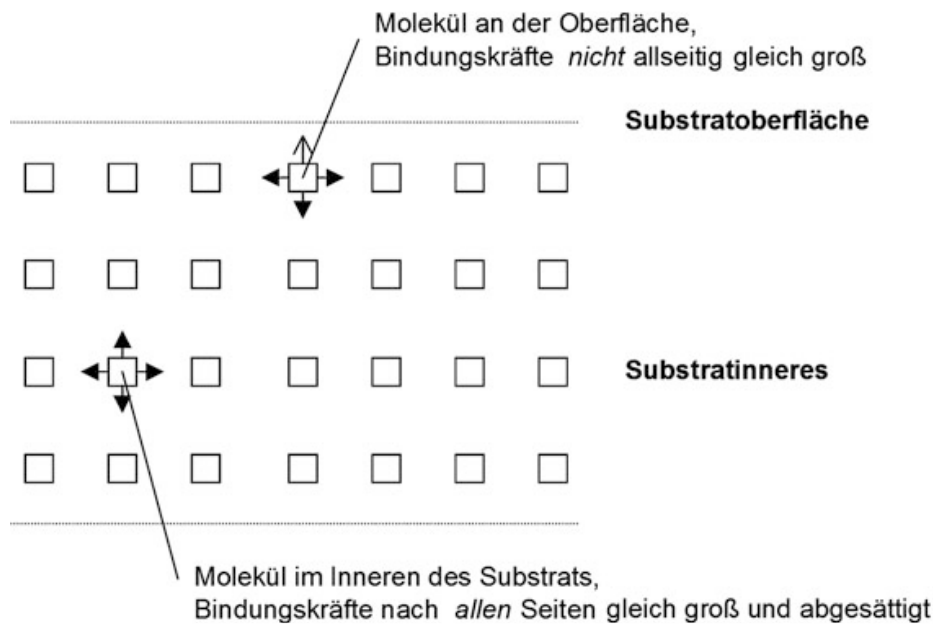
### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Grundlagen der Haftung und Adhäsion

Ziel für das Aufbringen eines Haftvermittlers (Primer / Aktivator) als Beschichtung in dünnen Schichten auf jeglichen Substraten (organischen und anorganischen) ist die Veränderung der spezifischen Eigenschaften der Oberfläche, welche sich wie folgt untergliedern lassen: Elektrische, magnetische, tribologische, mechanische, chemische und optische Eigenschaften.<sup>[15]</sup> Für die Handhabung, die Weiterverarbeitung sowie für die Endverwendung eines beschichteten Substrates, ist die Haftung der Schicht von größter Bedeutung. Diese Schicht muss im nachfolgenden Fügeprozess einen festen Verbund mit dem Substrat eingehen und die an die Schicht gestellten fertigungstechnischen Anforderungen erfüllen.<sup>[16]</sup>

Die Haftung zwischen Substraten (Adhärent) und dem Haftvermittler / Klebstoff (Adhäsiv), lässt sich auf die Wirkung nebenvalenter, das heißt physikalischer Kräfte in der Grenzflächenschicht zurückführen. Diese Nebenvalenzkräfte bilden sich zwischen Makromolekülen aus, die in ihrem chemischen Aufbau sehr unterschiedlich sein können. Um eine gute Adhäsion und daraus resultierend eine hohe Haftung zwischen Fügeteil und Haftvermittler / Klebstoff zu erreichen, ist es notwendig, dass Molekülabschnitte der beiden Partner in der Grenzflächenschicht weitgehend wechselwirken können. Voraussetzung hierfür ist u. a. eine Ähnlichkeit von Stärke und Art der molekularen Kräfte, die von beiden Oberflächen ausgebildet werden. Diese Kräfte können rein dispersen Charakter haben oder durch Dipol-Wechselwirkungen bis hin zu Wasserstoff-Brückenbindungen gekennzeichnet sein.

Nebenvalenzkräfte bestimmen aber nicht nur die mechanischen Eigenschaften (Kohäsionseigenschaften) der Substrate. Sie treten auch an der Oberfläche des Fügeteils auf. Während sich im Inneren einer homogenen Phase die physikalischen Bindungswalenzen benachbarter Moleküle gegenseitig weitestgehend absättigen, ist dies, wie in Abb. 3.1 dargestellt, an der Fügeteiloberfläche (Grenzfläche zwischen Fügeteil und umgebender Gasphase) nicht der Fall. Hieraus resultiert die Oberflächenenergie, die die Ausbildung von Adhäsionswirkungen zur Folge hat. Je höher die Oberflächenenergie als Summe nicht abgesättigter Valenzkräfte in der Substratoberfläche, desto höher ist potenziell die Kraftwirkung auf den Haftvermittler / Klebstoff.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 3.1:** Bindungskräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Substrats.<sup>[18]</sup>

Der Begriff Haftung definiert sich in der Praxis als ein Maß für den Widerstand einer Verklebung gegen ihre mechanische Trennung vom Füge­teil bzw. Untergrund.<sup>[19]</sup> Die American Society for Testing and Materials (ASTM) definiert Haftung als Zustand, in dem zwei Oberflächen durch Valenzkräfte mechanisch verankert sind oder beides zusammengehalten wird.<sup>[20]</sup> Quantitativ und physikalisch wird die Haftfestigkeit durch folgende Gleichung nach *Bischof* definiert:<sup>[18]</sup>

$$\sigma_H = F_i / A_w \quad 3.1$$

Die Haftfestigkeit  $\sigma_H$  wird definiert als der Quotient aus der in der Grenzflächenschicht zur Überwindung der Haftung erforderlichen inneren Kraft  $F_i$  und der beim Bruch gebildeten wahren Oberfläche  $A_w$ . Es gibt keine Prüfmethode, die direkt und ausschließlich die oben dargestellte innere Kraft messen kann.

Die Summe aller mechanischen Festigkeiten führt zu einem neuen Ausdruck für eine mechanische Festigkeit die als Verbundfestigkeit  $\sigma_V$  definiert wird. Der als Verbundfestigkeit  $\sigma_V$  bezeichnete Kennwert ist gleich der äußeren Kraft  $F_a$ , die pro Einheit der geometrischen Oberfläche  $A_g$  aufgebracht werden muss, um den Verbund an der Phasengrenze zu zerstören.<sup>[21]</sup>



$$\sigma_v = F_a / A_g$$

3.2

Bei der Trennung eines Verbundes wird im Allgemeinen zwischen Adhäsions-, Kohäsions- und dem Mischbruch unterschieden. Nur aus dem Wert  $\sigma_v$  kann die Bruchart nicht bestimmt werden, die mechanische Prüfung ist immer mit den Bruchcharakteristika zu kombinieren.<sup>[22]</sup>

Die Adhäsion ist der Zustand zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausgebildeten Grenzflächenschichten (GFS). Der Zustand zeichnet sich wesentlich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird.<sup>[18]</sup> Adhäsion an den Phasengrenzen zweier gleichartiger Stoffe wird in der Literatur als Autohäsion bezeichnet.<sup>[23]</sup> Es hat sich gezeigt, dass Haupt- und Nebervalenzbindungen als Ursache für Adhäsionsphänomenen anzusehen sind. Die möglichen Wechselwirkungen in der GFS sind in der Tabelle 3.1 zusammengestellt.

**Tabelle 3.1:** Mögliche Wechselwirkungskräfte in den Grenzflächen. <sup>[24]</sup>

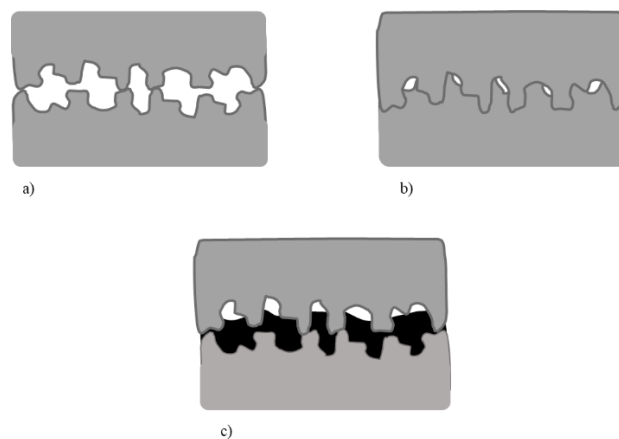
Kräfte	Nebenvalenz- bindungskräfte	Wasserstoffbrücken- bindungen	Hauptvalenz- bindungskräfte
	permanente Dipole induzierte Dipole Dispersionskräfte		kovalent  ionische
Reichweite [nm]	0.3 - 0.5	0.3 - 0.5	0.1 - 0.2
Bindungsenergie [kJ/mol]	20 ≤ 2 0.1 - 40	≤ 50	600 – 700  600 – 1000
Theoretisch berechnete Adhäsionskräfte [MPa]	200 - 1750 35 - 300 60 - 360	500	17500 5000 30
Experimentell gemessene [MPa]	15 - 25	15 - 25	15 - 25

Die Zusammenstellung in Tabelle 3.1 gibt Auskunft über die Reichweite und die Energie intermolekularer Kräfte.

Daraus wird deutlich, dass einerseits ein sehr enger Kontakt zwischen den beteiligten Grenzschichten im Verbund erforderlich wäre und andererseits das Auftreten chemischer Bindungen eine hohe Adhäsionsfestigkeit zur Folge haben müsste. Die Oberflächengeometrie des Festkörpers spielt eine entscheidende Rolle für den späteren Adhäsionsaufbau.

Um einen engen Kontakt zwischen den Verbundpartnern zu erreichen, liegt es nahe, das Adhäsiv in flüssiger Form oder in Lösung auf den Festkörper aufzubringen, um anschließend ohne wesentliche Volumenänderung verfestigt zu werden. Dadurch besteht die Möglichkeit Unebenheiten der Oberflächengeometrien auszugleichen und somit einen sehr engen Kontakt zu gewährleisten. Voraussetzung für das Gelingen ist jedoch, dass die Oberflächenspannungen beider Partner eine gute Benetzbarkeit zulassen. In allen bereits in der Literatur diskutierten theoretischen Modellen der Adhäsion mit Ausnahme der des mechanischen Modells, wird von einer nahezu idealen ebenen Oberfläche des Festkörpers ausgegangen, bzw. wird der Aspekt der Oberflächengeometrie ignoriert. Tatsache ist jedoch, dass es derartige ideale Oberflächen in der Realität nicht gibt.

Versucht man zwei Festkörper in vollflächigen Kontakt zu bringen, ist dies nicht möglich, da in Folge der geometrischen Gestalt der Oberflächen nur ein Teil der Moleküle genau da aufeinandertreffen, wo Oberflächenunebenheiten vorhanden sind (Abb. 3.2, Beispiel a). An den Berührungsstellen der Festkörper wird die Haftung durch die bereits genannten zwischenmolekularen Kräfte bestimmt. Zur Erreichung einer guten Haftung sind möglichst viele Kontaktflächen pro Flächeneinheit erwünscht. Durch verschiedene Faktoren wie Druck, Temperaturerhöhung oder den Einsatz eines Haftvermittlers (Adhäsiv), können viele Kontaktflächen erreicht werden. Der Einsatz eines Haftvermittlers begünstigt die Benetzung, und sorgt für das Ausfüllen aller Vertiefungen in der Oberfläche. Wie in den Beispielen b) und c) der Abb. 3.2 ersichtlich ist, kann es dabei zu eingeschlossenen Hohlräumen kommen, die unter Umständen die Verbundfestigkeit negativ beeinflussen können. Anhand von Beispiel c) soll verdeutlicht werden, wie über die Volumenphase eines Haftvermittlers (Klebstoff) in einem bestimmten Maß die wirksame Oberfläche vergrößert und somit eine erhöhte Festigkeit im Verbund, verglichen mit Beispiel a) erhöht wird. Die erhöhte Festigkeit hängt stark sowohl von der Schichtdicke als auch von der Kohäsionsfestigkeit des Haftvermittlers ab. In den Grenzschichten wirken anteilig die unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Komponenten.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Einflusses der Oberflächen Geometrie auf die Adhäsion und Verbundfestigkeit.<sup>[25]</sup>

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass folgende Faktoren die Entstehung und strukturelle Ausbildung der GFS maßgeblich beeinflussen:<sup>[24]</sup>

- die chemische Zusammensetzung und Struktur des Polymers (geometrische und morphologische Form sowie der Energiezustand)
- die molekularen Parameter und die chemische Zusammensetzung der Haftvermittlermoleküle (Molmasse, Funktionalität, Segmentbeweglichkeit, Schmelzbereich u.a.)
- technologische Bedingungen bei der Herstellung des Verbundes (Druck, Temperatur, Zeit, Medium), die eine unterschiedliche Mikrostruktur bewirken.

Ein weiterer Grundgedanke, wie die Haftung zwischen Polymeren und anderen Festkörpern erklärt werden kann, beruht auf der Annahme einer Existenz einer Grenzfläche (Interphase). In Abb. 3.3 wird schematisch diese Grenzfläche nach Wertheimer, Fozza und Holländer dargestellt.<sup>[26]</sup>

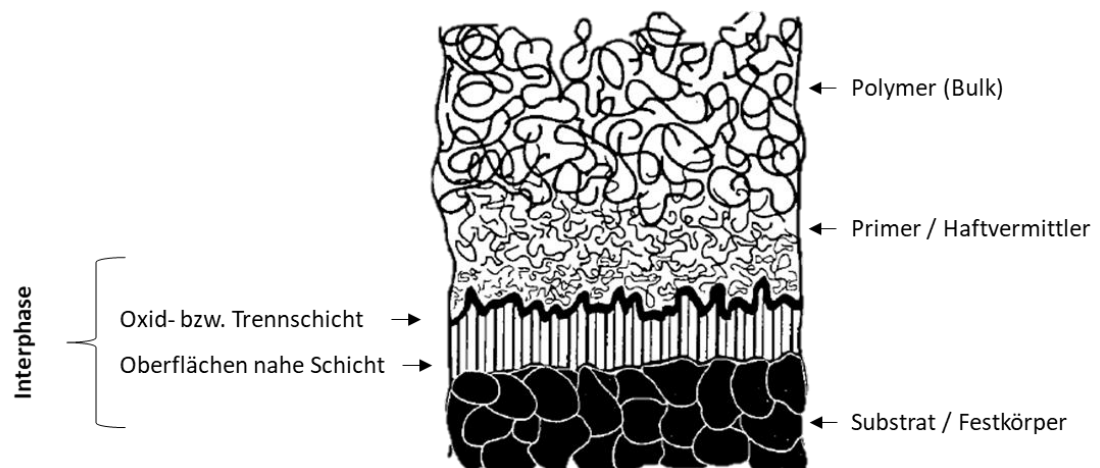


**Abbildung 3.3:** Schematisches Modell der Grenzfläche zwischen den Kontaktpartnern.<sup>[25]</sup>

Die Interphase unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften und der Struktur sehr von den beiden Kontaktpartnern (Substrat, Film). Als Ursache für die Adhäsion zwischen Polymeren und den Fügepartnern (Substraten) wird die Art der Molekularbindung favorisiert. Grundsätzlich sind drei Wechselwirkungstypen möglich:<sup>[27]</sup>

- physikalische
- physikalisch-chemische
- rein chemische.

Kleberverbindungen bestehen aus den Substraten (Fügeteilen), zwischen denen ein organisches Polymer die Verbindung herstellt. Das Substrat ist oft von einer Oxidschicht/Trennschicht überzogen, die als eigentliche verklebte Oberfläche anzusehen ist. Zwischen Substrat und Klebstoffpolymer befindet sich darüber hinaus meistens noch eine Primer- oder Haftvermittlerschicht. Die Gesamtheit aus Fügeteilen und Klebstoff kann anschaulich durch das Modell einer Klebeverbindung dargestellt werden, Abb. 3.4. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass das Polymer in der Klebeverbindung keine homogene Schicht darstellt, sondern sich aus einem grenzschichtnahen Bereich und dem „Inneren“ der Klebeverbindung („Bulk“) zusammensetzt.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 3.4:** Schichtdarstellung einer Klebeverbindung.<sup>[18]</sup>

Die Adhäsion kann in drei unterschiedliche Arten unterteilt werden:

- Basis Adhäsion
- Thermodynamische Adhäsion
- Praktische Adhäsion

Die Basisadhäsion lässt sich beschreiben durch die Arbeit, die „zur Überwindung der größten Spannung in der Grenzflächenschicht des Verbundes notwendig ist“.<sup>[29]</sup> Die thermodynamische Adhäsion  $W_A$  bezeichnet die Arbeit, die benötigt wird, um zwei vereinte Phasen zu trennen:

$$W_A = \gamma_f + \gamma_s + \gamma_{fs} \quad 3.3$$

Mit  $W_A$  Adhäsionsarbeit;  $\gamma_f$  Oberflächenenergie des Filmes;  $\gamma_s$  Oberflächenenergie des Substrates;  $\gamma_{fs}$  Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen.

Die praktische Adhäsion  $W_{A,P}$  berücksichtigt im Gegenteil zur Basisadhäsion zusätzlich weitere in der Praxis bestehende Bedingungen (z.B. Spannungsverhältnisse in der Beschichtung, Schichtdicke und mechanische Eigenschaften des Substrates).<sup>[29]</sup>

$$W_{A,P} = W_A + U_f + U_s + U_{\text{fric}} \quad 3.4$$

$W_{A,P}$  ist die praktische Adhäsionsarbeit, die gleich der Grenzflächenzähigkeit ist,  $U_f$  und  $U_s$  sind die Energien, die bei plastischer Deformation des Filmes und des Substrates frei werden.  $U_{\text{fric}}$  ist die Energie, die durch Reibung in Wärme umgewandelt wird.<sup>[30][25]</sup>

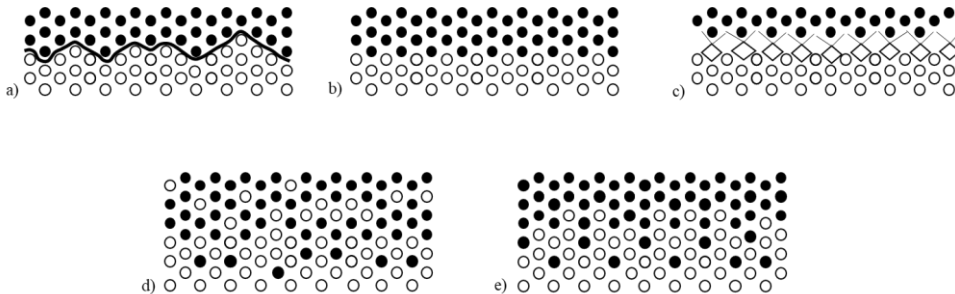
### 3.2 Grenzschnittmodelle zur Interpretation der Adhäsion / Haftung

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung treffen die Atome des Metalls auf die Kunststoffoberfläche. An dieser werden sie entweder als Adatome lose gebunden und besitzen die Möglichkeit, sich über die Oberfläche des Substrats zu bewegen oder sie werden sofort reflektiert. Bestimmend für die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome ist die Substrattemperatur und -stärke der Wechselwirkungen, sowie die kinetische Energie der Adatome. Die Wahrscheinlichkeit mit der die Adatome als stabiler Kern an der Oberfläche kondensieren bzw. sich an anderen vorhandenen Keimen anlagern wird stark durch die Wechselwirkungen bestimmt. Eine geringe Keimdichte ergibt sich durch schwache Bindungskräfte zwischen Substrat und Adatome, das bedeutet, dass viele Adatome desorbieren, nur eine geringe Anzahl auf der Oberfläche kondensiert. Daher sollte eine hohe Keimdichte angestrebt werden, da so zwischen der Metallschicht und dem Polymer eine große Kontaktfläche erzielt werden kann.<sup>[20]</sup>

#### 3.2.1 Grenzschnitten (Interphase-Zone) zwischen Polymer und Metall

Die Ausbildung einer Grenzschnitt (Interphase-Zone) erfolgt immer zwischen dem Polymer und der darauf abgeschiedenen Metallschicht. Das spätere Haftungsvermögen der aufgetragenen Metallschicht ist entscheidend von der Art der Grenzschnitt abhängig.

Anhand der sich unterschiedlich ausbildenden Mikrostrukturen zwischen dem Polymer und Metallschicht kann die Einteilung in verschiedene Typen der Grenzschicht erfolgen. In Abb. 3.5 werden die fünf dargestellten Grenzschichten unterschieden.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der fünf Grenzschichttypen (Interphase-Zone) zwischen Polymer und Metallschicht: a) Mechanische Verankerung, b) Monolage auf Monolage, c) Chemische Bindung, d) Diffusion und e) Pseudodiffusion<sup>[18]</sup>

### 3.2.2 Mechanische Verankerungs-Grenzschicht

Die mechanische Verankerungs-Grenzschicht bildet sich überwiegend auf porösen, rauen Oberflächen der Substrate aus, siehe Abb. 3.5 a). Bei einer ausreichenden Oberflächenmobilität der Adatome und eine gute Benetzbarkeit auf der Oberfläche ist eine Verankerung der Schicht in den Poren und an anderen geeigneten Stellen im Substrat gewährleistet. Dadurch ergibt sich eine rein mechanische Haftung der Schicht auf dem Substrat. Die erreichte Haftfestigkeit hängt sowohl von den physikalischen Eigenschaften des Schicht- und des Substratwerkstoffes, sowie von der Scherfestigkeit und der Dehnbarkeit der Substrate ab.<sup>[31][20]</sup>

### 3.2.3 Monolage auf Monolage-Grenzschicht

Grundlegend für diesen Grenzschichttyp ist der plötzliche Übergang von Schichtmaterial zu Substratmaterial, siehe Abb. 3.5 b). Innerhalb weniger Atomlagen (ca. 2-5 Å) findet der Übergang zwischen beiden Materialien statt. Die Bildung der Monolagen-Grenzschichten tritt nur auf, wenn keine Diffusion und keine oder nur geringe chemische Bindungen zwischen Schicht und Substrat auftreten. Dies geschieht dann, wenn keine gegenseitige Löslichkeit besteht und nur geringe Energie verfügbar ist, oder wenn Verunreinigungen auf dem Substrat vorhanden sind.<sup>[32][20]</sup>

### 3.2.4 Chemische Bindungs-Grenzschicht

Die konstante chemische Zusammensetzung ist kennzeichnend für die chemische Bindungs-Grenzschicht über mehrere Gitterebenen hinweg, siehe Abb. 3.5 c). Die Bildung der Grenzschicht ist das Resultat der chemischen Reaktion von Schicht und Substratmaterial. Diese Reaktion kann durch unterschiedliche Prozess- / Plasmagase bei der Vorbehandlung beeinflusst werden. Dabei besteht die Möglichkeit, dass sich in der Grenzschicht eine intermetallische Verbindung, eine Legierung, ein Oxid oder eine andere Verbindung bildet.<sup>[33][20]</sup>

### 3.2.5 Diffusionsgrenzschicht

Charakterisiert wird dieser Grenzschichttyp durch den konstanten Übergang der Gitterstruktur und der Zusammensetzung in der Mischzone von Substrat- zu Schichtmaterial, siehe Abb. 3.5 d). Hierfür ist eine entsprechende Erwärmung des Substrates sowie die teilweise Löslichkeit der beiden Werkstoffe ineinander die Voraussetzung. Ein kontinuierlicher Übergang von Schicht- zu Substratmaterial bildet sich durch Diffusion. Die besonderen Eigenschaften der Diffusionsschicht ermöglichen einen Einsatz als Zwischenschicht zwischen den unterschiedlichen Materialien, um die mechanischen Spannungen aufgrund thermischer Ausdehnung zu reduzieren.<sup>[34][20]</sup>

### 3.2.6 Pseudodiffusionsgrenzschicht

Die Pseudodiffusionsgrenzschicht entsteht durch das Einbringen von Schichtpartikeln in den Substratwerkstoff, siehe Abb. 3.5 e). Durch das Abscheiden des Schichtmaterials auf dem Substrat benötigen die abgeschiedenen Partikel hohe Energien, wie sie bei der Ionenimplantation oder dem Ionenplattieren vorhanden sind. Die Eigenschaften der Pseudodiffusionsschichten gleichen denen der Diffusionsschichten. Der wesentliche Unterschied zu den Diffusionsschichten ist, dass das Material aus denen die Pseudodiffusionsschichten hergestellt werden können, keine Diffusionsschichten bilden. Hochenergetische Ionen oder Neutrale dringen je nach vorhandener Energie bis zu einer bestimmten Tiefe in das Substrat-Gitter ein und verankern sich dort, ohne eine Diffusion einzugehen.<sup>[32][20]</sup>



### 3.2.7 Reale Grenzschicht

Die bereits dargestellten Grenzschichttypen sind idealisiert, in der realen Praxis sind die auftretenden Grenzschichten eine Kombination aus den verschiedenen Grenzschichttypen. Die Ausbildung der realen Grenzschicht, ist daher von vielen Einflussgrößen, wie z. B. der Kombination von Schicht- und Substratmaterial, dem verwendeten Beschichtungsverfahren und den bei der Schichtbildung vorherrschenden Bedingungen abhängig. Bei den Dampfabscheidungsverfahren wie z.B. dem Ionenplattieren und dem Sputtern herrscht überwiegend die Pseudodiffusionsschicht aufgrund der hohen negative Substratspannung vor. Bei diesen Verfahren besitzen die auf das Substrat auftreffenden Ionen eine sehr hohe Energie.

Bezüglich der Haftfestigkeit sind solche Grenzschichten am besten geeignet, welche die inneren Spannungen gleichmäßig über ein großes Volumen verteilen, ohne dass sich dabei Stellen mit verminderter Festigkeit oder erhöhter Bruchgefahr bilden. Diese Bedingungen werden durch das Diffusionsgrenzflächenmodell am besten erfüllt. Durch das Erhitzen des Substrates während oder nach der Abscheidung können solche Grenzschichten vielfach erzielt werden.<sup>[32][20]</sup>

### 3.3 Adhäsionstheorien

Durch die Modelle der Adhäsionstheorien wird versucht, die Haftung theoretisch mit Hilfe des Adhäsions-Phänomens und den zugrundeliegenden Vorgängen an den Phasengrenzen, zusammen mit den beeinflussenden Faktoren an den Phasengrenzen zu erklären.<sup>[24]</sup> Nachfolgend werden zunächst kurz die teilweise seit langem bekannten und immer wieder zitierten Betrachtungsweisen zur Entstehung der Adhäsion kritisch dargestellt, da sie auch in der neueren Literatur immer wieder zur Deutung bestimmter Phänomene herangezogen werden. Die vorangegangenen Ausführungen kennzeichnen die Vielfalt sich überlappender mechanischer, physikalischer, chemischer und thermodynamischer Wirkungen bei Adhäsionsvorgängen. Keines der vorhandenen Modelle ist allein zur vollständigen Erklärung des Phänomens imstande. Jedes Modell beschreibt nur einen bestimmten Anteil der komplexen Adhäsionsvorgänge und dieser Anteil ist abhängig vom jeweiligen Stoffsystem. Der bisherige Erkenntnisstand über die einzelnen Modelle gestattet keine Vereinigung zu einer umfassenden gültigen Theorie für alle Stoffsysteme.<sup>[35]</sup>

In Abb. 3.6 sind die wichtigsten Modelle zur Adhäsion zusammengefasst.<sup>[36]</sup>

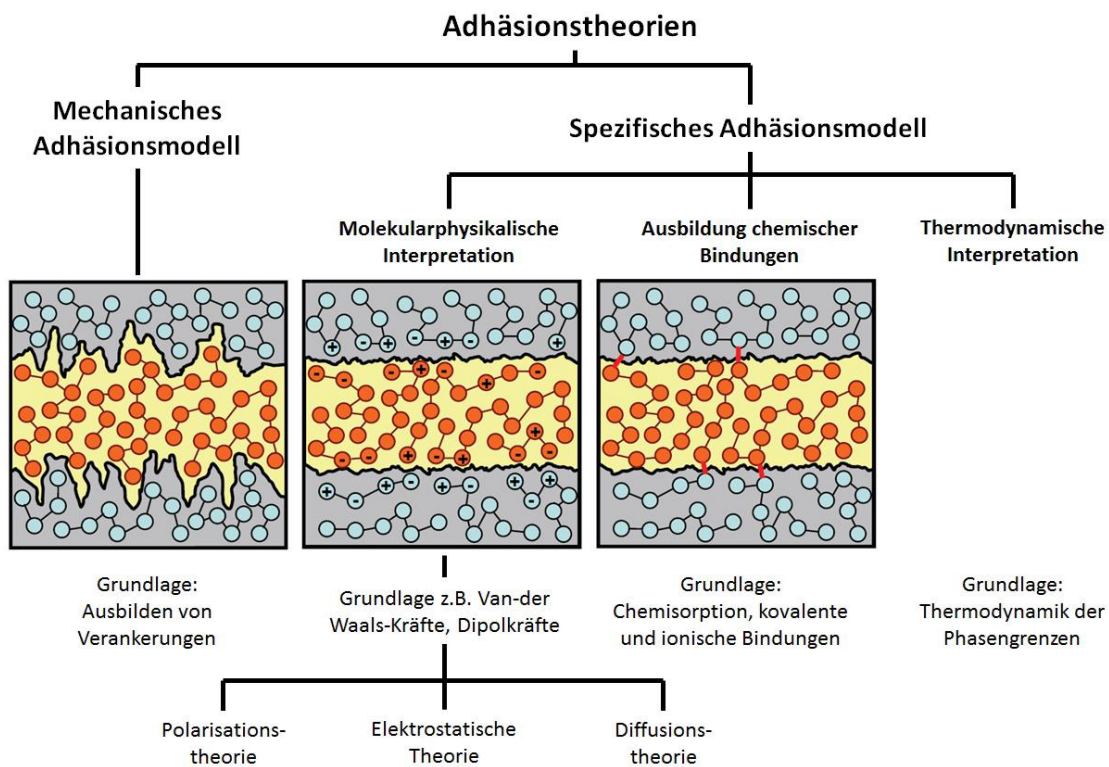
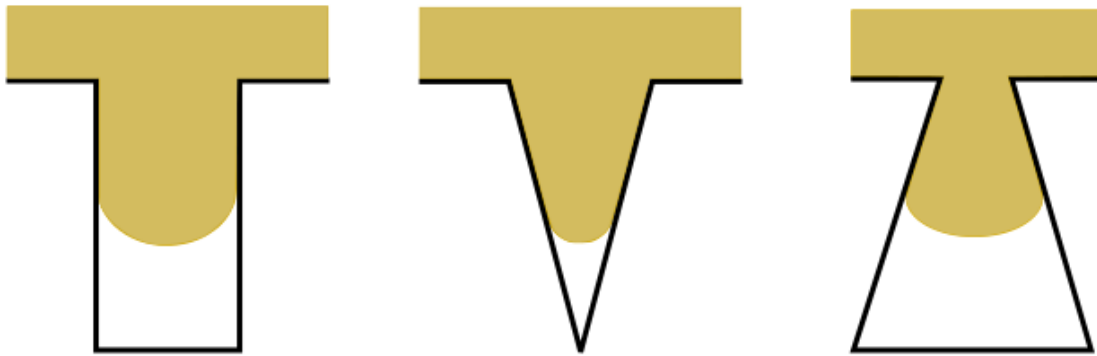


Abbildung 3.6: Übersicht über Modelle zur Interpretation der Adhäsion.<sup>[18]</sup>

### 3.3.1 Mechanisches Adhäsionsmodell

Der Grundgedanke des mechanischen Adhäsionsmodells geht davon aus, dass das flüssige Adhäsiv in den Poren und Vertiefungen der Oberfläche des Adhärens aushärtet und dort wie Dübel oder Druckknöpfe verankert ist, „Druckknopfttheorie“ Abb. 3.7.<sup>[37]</sup>



**Abbildung 3.7:** Haftung nach dem "Druckknopfprinzip".<sup>[38]</sup>

Jedoch gilt diese Theorie nicht generell, da auch auf einer sehr glatten Oberfläche eine gute Haftung erzielt werden kann. Dadurch wird deutlich, dass weitere Adhäsionsmodelle, wie die molekularphysikalischen, thermodynamischen und chemischen Vorgänge mit betrachtet werden müssen, die in der Gruppe der spezifischen Adhäsionsmodelle zu finden sind. Diese Adhäsionsmodelle sind von großer Bedeutung im Polymer-Werkstoff-Verbund. Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Erhöhung der Verbundfestigkeit  $G$  durch eine Oberflächenaufrauung gewöhnlich durch eine effiziente Beseitigung von schwachen Grenzschichten, verbessertem Grenzflächenkontakt (bessere Benetzung, größere Kontaktfläche) und eine Steigerung der energiedissipativen Mechanismen im Adhäsiven zu erreichen ist.<sup>[38]</sup> Aus dieser Feststellung geht hervor, dass zwei Effekte zur Berechnung der Verbundfestigkeit  $G$  zu berücksichtigen sind, die mechanische Verankerung sowie die thermodynamischen Grenzflächenwechselwirkungen:

$$G = \text{(Konstante)} * \text{(mechanische Schlüsselkomponente)} * \text{(Grenzflächenwechselwirkungskomponente)} \quad 3.5$$

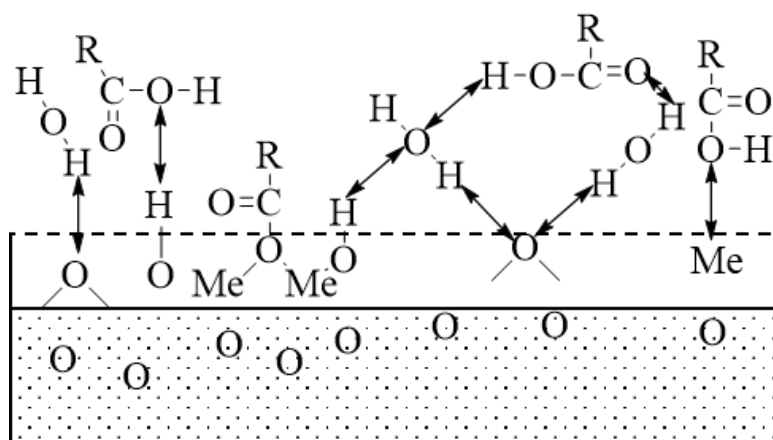
Eine Erhöhung der Verbundfestigkeit  $G$  kann durch zunehmenden Grenzflächenkontakt und/oder der Oberflächenrauigkeit erklärt werden.

### 3.3.2 Spezifisches Adhäsionsmodell

Da sich nicht alle auftretenden Adhäsionsphänomene allein durch das mechanische Adhäsionsmodell erklären lassen, wurden spezifische Adhäsionsmodelle entwickelt. Die spezifischen Adhäsionsmodelle basieren auf Adhäsionskräften infolge interatomarer und intermolekularer Wechselwirkungen, diese lassen sich anhand der an der Grenzfläche auftretenden Phänomene einteilen.<sup>[18]</sup>

### 3.3.3 Polarisierungstheorie der Adhäsion (N. A. De Bruyne)

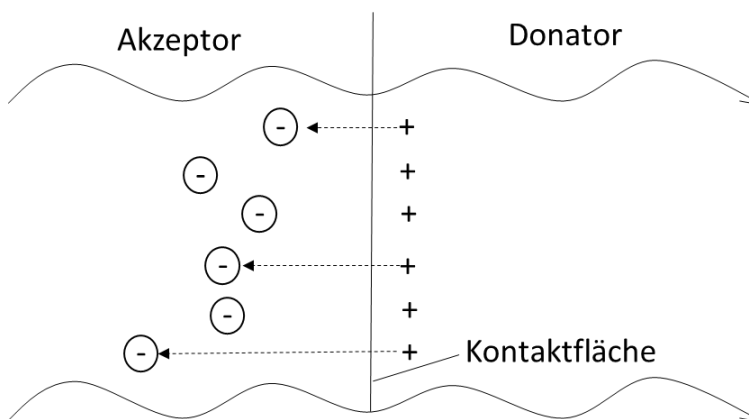
Die Grundlage der Polarisierungstheorie besteht darin, dass zwischen Adhärens und Adhäsiven gleicher Polarität feste adhäsive Bindungen entstehen, wenn beide Kontaktpartner über polare Atomgruppen bzw. funktionelle Gruppen verfügen, von denen Dipolkräfte ausgehen. Als funktionelle Gruppen können Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino-, Epoxi-, Nitril-, Säureamid- und Ester-Gruppierungen längs der Kette vorkommen. Es entstehen Dipolwechselwirkungen zwischen Polymer sowie Oxid- und Hydroxidgruppen der Substratoberfläche, Abb. 3.8. Darüber hinaus treten Wasserstoffbrückenbindungen mit Oxidhydraten auf, und es können Dipole an den aktiven Zentren der Oberfläche induziert werden. Auch ist das Auftreten kovalenter Bindungen nicht auszuschließen, was zeigt, dass das Polarisationsmodell sehr komplex ist und an seine Grenzen stößt, wenn es zur Erklärung der Adhäsion unpolarer Substanzen herangezogen wird.<sup>[39]</sup>



**Abbildung 3.8:** Molekulare Wechselwirkungsmöglichkeiten eines COOH-funktionalisierten Polymers mit einer Stahloberfläche.<sup>[18]</sup>

### 3.3.4 Elektrostatische Adhäsionstheorie

Bei der elektrostatischen Theorie (auch bekannt als elektronische- elektrische Doppelschicht- oder Parallelplatten-Kondensator-Theorie) wird angenommen, dass durch die Differenz im thermodynamischen Potenzial, zwischen zwei Festkörpern, wenn diese in Kontakt kommen, sich eine Ladungsträgerdiffusion in der Grenzschicht zwischen Donator und Akzeptor bildet. Abb. 3.9. Diese bewirkt die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (EDS) in der Grenzfläche. Als Folge der unterschiedlichen Ladungen entsteht eine Anziehungskraft, die der Adhäsion entspricht.<sup>[40]</sup>

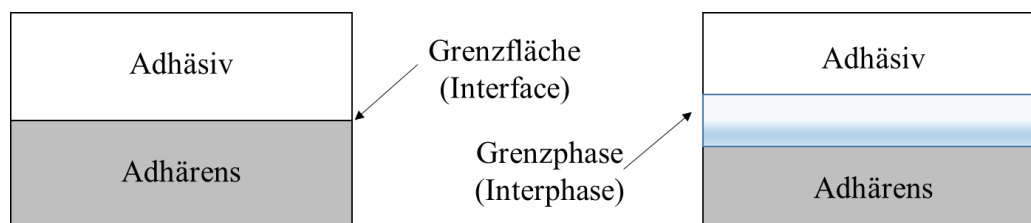


**Abbildung 3.9:** Ausbildung einer EDS in der Grenzschicht eines Polymer-Metall-Verbundes.<sup>[18]</sup>

Daraus lässt sich ableiten, je unähnlicher die Werkstoffe der Fügepartner und des Klebstoffes / Haftvermittlers sind, desto größer muss die EDS sein. Dies ist beispielsweise bei einem Verbund aus Metall und Polymer der Fall. Bei Werkstoffen (Fügepartner und Klebstoff) mit ähnlichem Potenzial, sollte die erreichbare Haftung entsprechend gering sein. Der EDS widmet man bei bestimmten Verbundsystemen (z.B. Metall / Polymer) eine besondere Aufmerksamkeit. Quantitative Aussagen darüber, welchen Anteil die EDS an der Verbundfestigkeit haben kann, sind bisher nur bedingt möglich.<sup>[21]</sup>

### 3.3.5 Diffusionstheorie

Diese Theorie basiert auf der Annahme, dass es entlang der Grenzfläche zu einer gegenseitigen Interdiffusion von Makromolekülen, Polymerketten oder Teile der Kettensegmente kommt, welche eine relativ hohe Kettenmobilität und eine gegenseitige Löslichkeit besitzen. Die Interdiffusion kann innerhalb eines Polymers (Autoadhäsion) oder zwischen zwei Polymeren (Heteroadhäsion) erfolgen. Weitere Voraussetzungen zur Bildung der Interdiffusion sind, dass die Polymere keine wesentlichen Vernetzungen aufweisen und oberhalb ihrer Glasübergangstemperaturen existieren. Der Bereich der gegenseitigen Diffusion wird als Grenzflächenschicht (Interphase) bezeichnet Abb. 3.10.<sup>[41]</sup>



**Abbildung 3.10:** Schematische Veranschaulichung der Grenzfläche und Grenzflächenschicht.<sup>[41]</sup>

Als „Interphase“ wird die Region zwischen zwei sich im Kontakt befindlichen Phasen, definiert. Die Interphase kann sowohl in der Struktur und/oder der Zusammensetzung und/oder den Eigenschaften variieren, als auch sich in diesen Punkten von den beiden sich im Kontakt befindlichen Phasen unterscheiden. Der Bereich bei dem es zu keiner gegenseitigen Diffusion zwischen den beiden sich im Kontakt befindlichen Phasen kommt, wird als Grenzfläche oder „Interface“ bezeichnet.<sup>[42]</sup>

### 3.3.6 Chemische Adhäsionstheorie

Die chemische Adhäsionstheorie besagt, dass an der Phasengrenze des Werkstoffverbundes starke atomare und molekulare Bindungskräfte wirken, insbesondere chemische Bindungen ionischer oder kovalenter Art, die als das entscheidende Kriterium für die Adhäsion zu betrachten sind.<sup>[43][18]</sup>

Ausgehend vom bindungsenergetischen Standpunkt, müssten zwischen dem Adhärens und dem Adhäsiv Hauptvalenzbindungen zu hohen Festigkeiten führen. Vom bindungsenergetischen Standpunkt stellen Wasserstoffbrückenbindungen einen Zustand zwischen den physikalischen und chemischen Bindungen dar. Dadurch, dass die Bindungsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 8-40 kJ/mol bzw. in Ausnahmefällen bei > 50 kJ/mol liegen, und somit in den Bereich der chemischen Bindungen hineinreichen, müssen diese Bindungsenergien mit betrachtet werden.<sup>[38]</sup>

„Auch die Bildungswärme von Molekülkomplexen, den sogenannten Elektronendonator-Akzeptor-Komplexen, liegen in der Größenordnung von einigen kJ/mol.<sup>[18]</sup>

Die chemische Bindung wird in drei Hauptformen unterschieden, deren Bindungsenergien im Bereich von 60-1000 kJ/mol liegen, und sich gegenüber den anderen Bindungsarten mit Ihrer Reichweite von 0,1-0,2 nm unterscheiden. Die Hauptvalenzbindungen werden durch drei Grenztypen charakterisiert:

- Bei den homöopolaren, kovalenten oder Atombindungen entsteht ein gemeinsames Elektronenpaar, welches sich in etwa der Mitte der beiden an der Bindung beteiligten Atome aufhält. Nicht immer befindet sich das Elektronenpaar symmetrisch zwischen den Bindungspartnern, was zu polarisierten Atombindungen führt, welche den Übergang zur Ionenbindung bilden. Es ist denkbar, dass die homöopolaren Bindungen einen Einfluss auf die Adhäsion haben, da Beispiele für die Bildung von homöopolaren Bindungen bei der Chemisorption von niedermolekularen Stoffen an Festkörperoberflächen bekannt sind.
- Die heteropolare - oder Ionenbindung beruht auf der Wirkung elektrostatischer Kräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen. Im festen Zustand zeichnen sich ionisch aufgebaute Verbindungen durch eine regelmäßige Raumstruktur aus, die ein Ionengitter bilden. Im Gegensatz zu der homöopolaren Bindung, spielt die heteropolare Bindung für das Adhäsionsverhalten organischer polymerer Klebungen keine große Rolle.

- Die Bindung in Metallen wird durch die im Metallgitter auftretenden quasifreien Elektronen (Elektronengas) charakterisiert, die die positiven Ionen zusammenhalten und deren Zwischenräume ausfüllen. Vorzugsweise beeinflussen die in den freien Raum hineinwirkenden, elektrisch nicht abgesättigten Elektronen der Atome bzw. Moleküle an der Oberfläche die Ausbildung der Adhäsionskräfte.<sup>[15]</sup>

### 3.3.7 Adsorptionstheorie / Thermodynamische Theorie

Die Adsorptions- oder thermodynamische Theorie ist die am meisten angewandte Theorie zur Erklärung von Adhäsionsphänomenen. Bei dieser Theorie haftet das Adhäsiv aufgrund interatomarer und intermolekularer Kräfte entlang der Grenzfläche an dem Substrat, vorausgesetzt es besteht ein enger Kontakt. Diese Art der Kräfte, bzw. auch Wechselwirkungen, werden als Primär- und Sekundärbindungen bezeichnet.<sup>[44]</sup> Neben diesen Bindungstypen können auch andere Wechselwirkungen auftreten, die sogenannten Donator-Akzeptor-Bindungen. Diese wirken ebenso entlang der Grenzflächen und werden als Säure-Base-Wechselwirkung bezeichnet. Die Säure-Base-Wechselwirkung wird in Broenstedt- und in Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen unterteilt, wobei man bei Broenstedt von Protonen-Donator (Säure) und –Akzeptor (Base) und bei Lewis von Elektronen-Donator (Base) und –Akzeptor (Säure) spricht.

Die verschiedenen Kräfte an den Grenzflächen oder innerhalb der Masse eines Materials werden in Tabelle 3.2 dargestellt.<sup>[45]</sup>



**Tabelle 3.2:** Bindungstypen und deren Bindungsenergien. <sup>[45][46]</sup>

Bindungstypen	Bindungsenergie [kJ/mol]
Primärbindungen	
- ionische	600 - 1100
- kovalente	60 - 700
- metallische	110 - 350
Sekundärbindungen	
Wasserstoffbrückenbindungen	
- Wasserstoffbrückenbindungen inklusive Fluor	> 40
- Wasserstoffbrückenbindungen ohne Fluor	10 - 25
van der Waals Bindungen	
- Dipol-Dipol-(Keesom)-Wechselwirkungen	4 - 20
- Dipol-Dipol-(Debye)-Wechselwirkungen	< 2
- unpolare Dispersionskräfte (London-Wechselwirkungen)	0.08 - 40
Donator-Akzeptor-Bindungen	
- Broenstedt-Säure-Base-Wechselwirkungen	> 1000
- Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	> 80

Die Wirkungsbereiche der Bindungstypen liegen zwischen 0,1 und 0,5 nm, und die Festigkeiten der Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen denen der Primär- und Sekundärbindungen. Oberflächen und Grenzflächen die kovalent zueinander gebunden sind, werden sehr selten beobachtet, wo hingegen van der Waals-Kräfte allgegenwärtig sind und auch Wasserstoffbrückenbindungen und Säure-Base-Wechselwirkungen oft auftreten.<sup>[46]</sup>

Die Adhäsion wird in der thermodynamischen Theorie als Benetzungsvorgang betrachtet, wobei die grundlegende Theorie von *Zisman, Fowkes, Good* stammt. Gegenstand der Untersuchungen waren die an den kontaktierenden Phasen spezifischen Ober- und Grenzflächenenergien.<sup>[24]</sup>

Die Oberflächenenergie gilt als wichtigste Kenngröße bei der Anwendung der thermodynamischen Theorie und wird als ein Maß für die Energie definiert, die zum Aufbrechen der chemischen Bindungen notwendig ist, wenn eine neue Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit erzeugt wird.

Wird eine feste Oberfläche in Kontakt mit Stoffen unterschiedlicher Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) gebracht, so nimmt die Energie der Atome an der Phasengrenze durch Absättigung der freien Valenzen ab. Metalle zählen zu den energiereichen, chemisch reaktiven Oberflächen. Im Allgemeinen besitzen organische Substrate wie auch Kunststoffe energiearme Oberflächen. Bei einer Metall-Kunststoff Paarung ist die Phasengrenze durch eine energiereiche Metalloberfläche mit einer vergleichsweise energiearmen Kunststoffoberfläche gekennzeichnet. Auf Grundlage der bereits in der Literatur aufgeführten Werte, (siehe Tabelle 3.3) oder experimentell ermittelten Oberflächenenergien unterschiedlicher Oberflächen, lassen sich quantitative Rückschlüsse auf die Adhäsionsenergie ziehen.<sup>[47]</sup>

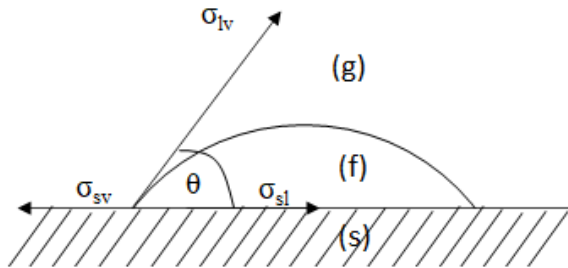
**Tabelle 3.3:** Oberflächenenergien von typischen Substratoberflächen.<sup>[44]</sup>

Substrat- oberfläche	Oberflächen- energie (mN/m)	Substrat- oberfläche	Oberflächen- energie (mN/m)
Stahl	1700	Polyester	42
Aluminium	1500	Polycarbonat	34
Glas	1200	Polyethylen	31
Zink	750	Polypropylen	29
Blei	460	Polytetrafluorethylen	18
Polyamid	46		

Die Oberflächenenergie wird durch die Benetzungsmethode, Messung des Randwinkels zwischen einer ebenen, waagerechten Platte des zu untersuchenden Substrates und einer Flüssigkeit bestimmt, siehe Abb. 2.11. Durch den Einsatz einer Flüssigkeit mit definierter Oberflächenenergie, lässt sich durch die Messung des Randwinkels die Oberflächenspannung unter Berücksichtigung der *Young'schen* Gleichung 3.6 berechnen.

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta \quad 3.6$$

$$\sigma_{sv} \approx \sigma_s \quad 3.7$$



**Abbildung 3.11:** Benetzung eines Feststoffes durch eine Flüssigkeit.<sup>[18]</sup>

Für organische Werkstoffe und Polymere mit niedriger Oberflächenenergie ist  $\sigma_{sv}$  ungefähr gleich der Oberflächenspannung  $\sigma_s$  des Festkörpers im Vakuum. Wird zwischen den Molekülen an der Oberfläche der Flüssigkeit und die umgebende Gasphase die Wechselwirkungsenergie vernachlässigt ( $\sigma_{lv} = \sigma_l$ ), ergibt sich daraus folgender Zusammenhang:<sup>[48]</sup>

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos \theta \quad 3.8$$

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie lassen sich experimentell  $\sigma_{lv}$  und  $\theta$  ermitteln.<sup>[18]</sup> Das Benetzungsverhalten einer Oberfläche für eine bestimmte Flüssigkeit wird durch den Kontaktwinkel  $\theta$  dargelegt. Der Kontaktwinkel von  $\theta < 90^\circ$  wird als unvollständige Benetzung bezeichnet, die vollständige Benetzung (Spreiten) ist charakterisiert durch  $\theta = 0^\circ$  und eine Nichtbenetzung liegt vor bei  $\theta > 90^\circ$ . Durch die Extrapolation von  $\sigma_{lv}$  auf  $\theta = 0^\circ$  (beim vollständigen Benetzen) wird eine kritische Oberflächenspannung  $\sigma_c$  für das Benetzen einer Substratoberfläche ermittelt,

$$\cos \theta = 1 + b (\sigma_c - \sigma_{lv}) \quad 3.9$$

wobei  $b$  eine Konstante ist. Die Oberflächenspannung  $\sigma_c$  sowie die Benetzbarkeit der Substratoberfläche wird durch die Verwendung von Testflüssigkeiten mit

verschiedenen Oberflächenspannungen ermittelt und charakterisiert. An der Kontaktfläche wirken hauptsächlich van der Waals Kräfte bei der Ausbildung der Dreiphasenlinie (fest, flüssig, gasförmig). Sie beschreiben drei Arten von Interaktionen zwischen Molekülen:<sup>[49]</sup>

- $\mu$ - $\mu$ -Interaktion (polare *Keesom*-Wechselwirkung)
- $\mu$ - $\alpha$ -Interaktion (*Debye*-Wechselwirkung zwischen polaren und unpolaren Molekülen)
- $\alpha$ - $\alpha$ -Interaktion (unpolare *London*-Dispersionswechselwirkung)

Sind die Oberflächenenergien  $\sigma_s$  für die verschiedenen Substratoberflächen des Stoffverbundes bekannt, kann die Adhäsion zweier fester Phasen unter thermodynamischen Gesichtspunkten durch die Oberflächenenergien der jeweiligen Phasen bestimmt werden. Die zur Trennung zweier kondensierter Phasen (flüssig-fest) benötigte Adhäsionsarbeit  $W_a$ , basiert auf der Grundlage der thermodynamischen Beschreibung der Adhäsion.<sup>[50]</sup> Bei der Flüssig-fest-Phasengrenze kann die Adhäsionsarbeit  $W_a$  ( $\sigma_2$  für flüssig;  $\sigma_1$  für fest) nach der *Young-Dupré'schen* Gleichung aus dem Kontaktwinkel  $\theta$  berechnet werden.<sup>[51][52]</sup>

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = \sigma_2 (1 + \cos \theta) \quad 3.10$$

Aus theoretischen Überlegungen unter anderem von Schultz *et al.*<sup>[38]</sup> wurde eine Aufspaltung der Oberflächenenergie in einen dispersen  $\sigma^d$  und einen polaren  $\sigma^p$  Anteil vorgenommen.

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad 3.11$$

Die bei der Oberflächenenergie vorhandenen Bestandteile (disperse und polare Anteile) liefern Informationen über die auf der Oberfläche vorhandene Wechselwirkungen. Der disperse Anteil liefert eine Aussage über die unpolaren London-Dispersionswechselwirkungen und der polare Anteil korreliert zu allen nicht dispersen Wechselwirkungen (d.h. *Debye* und *Keesom*- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen).

Die Unterteilung in disperse und polare Anteile der Oberflächenenergie lässt qualitative Aussagen über die wechselwirkenden Kräfte auf der Substratoberfläche zu. Gemäß Gleichung 3.10 kann durch Substitution der Grenzflächenenergie zwischen zwei festen Phasen ebenso substituiert werden. Demzufolge ergibt sich in Abhängigkeit des verwendeten Auswerteverfahrens der reversible Anteil der Adhäsionsarbeit nach.<sup>[53][52]</sup>

Good-Grifalco:

$$W_a = 2 \Phi (\sigma_l * \sigma_s)^{1/2} \quad 3.12$$

$\Phi$  ist ein dimensionsloser Wechselwirkungsparameter nach *Good-Grifalco* und stellt eine Funktion der molekularen Eigenschaften von Flüssigkeit und Festkörper dar. Diese Größe spiegelt die van der Waals-Wechselwirkungen wider, ohne jedoch ihre Komponenten bezüglich der Polarität einzeln zu betrachten.

Owens-Wendt-Kaeble:

$$W_a = 2 (\sigma_l^d * \sigma_s^d)^{1/2} + 2 (\sigma_l^p * \sigma_s^p)^{1/2} \quad 3.13$$

Wu (harmonisches Mittel):

$$W_a = 4 (\sigma_l^d * \sigma_s^d) / (\sigma_l^d + \sigma_s^d) + 4 (\sigma_l^p * \sigma_s^p) / (\sigma_l^p + \sigma_s^p) \quad 3.14$$

Wu (harmonisch-geometrisches Mittel):

$$W_a = 2 (\sigma_l^d * \sigma_s^d)^{1/2} + 4 (\sigma_l^p * \sigma_s^p) / (\sigma_l^p + \sigma_s^p) \quad 3.15$$

Wu stellt weitgehend zwei Bedingungen für maximale Haftung auf:<sup>[54]</sup>

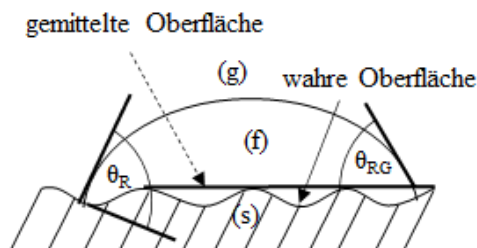
1. Die Polaritäten der aneinanderhaftenden Oberflächen müssen gleich sein

$$x_1 = x_2 \text{ mit } x = \sigma_p / \sigma_{\text{ges}} \quad 3.16$$

2. Die Gesamtoberflächenspannungen müssen einander entsprechen

$$\sigma_{\text{ges } 1} = \Phi * \sigma_{\text{ges } 2} \quad 3.17$$

Die Rauheit der Oberflächen, insbesondere bei Materialien, die aus unterschiedlichen Einzelkomponenten mit verschiedenen Eigenschaften, den sogenannten Hybridmaterialien aufgebaut sind und durch einen eventuellen Vorbehandlungsschritt besonders stark aufgeraut werden (Schleifen, Strahlen etc.), können bei der Randwinkelmessung Messfehler auftreten. Auf einer idealen homogenen und glatten Oberfläche ist der Gleichgewichtsrandwinkel bei einer makroskopischen oder mikroskopischen Betrachtung gleich groß. Bei der Betrachtung einer real rauen Oberfläche verhält sich dies jedoch anders, der Unterschied besteht zwischen dem makroskopischen Gleichgewichtsrandwinkel einer rauen und einer glatten Oberfläche desselben Materials. Abb. 2.12 zeigt die unterschiedlichen Winkel bei einer mikroskopischen und einer makroskopischen Betrachtung. Für eine raue Oberfläche kann der Einfluss durch den Rauheitsfaktor  $n$  als Verhältnis der wahren Oberfläche  $A_w$  zur geometrischen Oberfläche  $A_g$  bei der Berechnung der Oberflächenenergie korrigiert werden.<sup>[52]</sup>



**Abbildung 3.12:** Oberflächenrauheit als mögliche Fehlerquelle bei der Messung des Randwinkels  
nach Suchentrunk.<sup>[52]</sup>

### 3.4 Haftverhalten von Beschichtungen auf unbeschichteten Substraten

Eine Beschichtung erfüllt, wenn sie sich auch nur teilweise von ihrem Untergrund ablöst, ihren Zweck nicht. Eine feste Verankerung des Haftvermittlers / Klebstoffes mit dem Untergrund, die auch unter Einwirkung von Feuchtigkeit, Licht, Salzen und Gasen, also unter den Einflüssen realer Bedingungen erhalten bleibt, ist eine notwendige Voraussetzung für die dauerhafte Schutzwirkung. Die Haftfestigkeit einer Beschichtung wird nicht durch sie allein bestimmt, sondern in gleicher Weise sind auch die Eigenarten des zu beschichtenden Substrates zu berücksichtigen. Das optimale Haftverhalten zwischen einem Substrat und einer Beschichtung, wird durch eine große Anzahl von Parametern beeinflusst:

- Oberflächenreinheit
- Rauheit
- Oberflächenvorbehandlung des Substrates
- Art der Beschichtungsmethode
- Schichtstruktur
- Innere Spannung der Schicht
- Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Festigkeit von Substrat- und Beschichtungsmaterial
- Plastisches Verformungsvermögen (Duktilität)

Die Oberflächenreinheit charakterisiert den Grad der Freiheit der zu beschichtenden Oberflächen von Verunreinigungen (z. B. Staub) sowie artfremden (z. B. Öl, Taufeuchte) und arteigenen Schichten (z. B. Rost). Für Stahl sind definierte Oberflächenreinheitswerte als Oberflächenvorbereitungsgrade in der Tabelle 2.4 dargestellt.<sup>[55]</sup>

**Tabelle 3.4:** Oberflächenvorbereitungsgrade nach DIN EN ISO 8501 und 8502.

Vorbereitungs- grad	Verfahren	Beschreibung
Sa 1		Lose Walzhaut, Zunder, Rost, Beschichtungen und artfremde Verunreinigungen sind entfernt.
Sa 2		Nahezu alle Walzhaut Zunder, Rost, Beschichtungen und artfremde Verunreinigungen sind entfernt.
Sa 2 1/2	Strahlen	Walzhaut, Zunder, Rost, Beschichtungen und artfremde Verunreinigungen sind entfernt. Verbleibende Spuren sind allenfalls als leichte, fleckige oder streifige Schattierungen zu erkennen.
Sa 3		Walzhaut, Zunder, Rost, Beschichtungen und artfremde Verunreinigungen sind entfernt. Die Oberfläche muss ein einheitliches metallisches Aussehen besitzen.

Die Oberflächenrauheit eines Substrates ist mehr oder weniger stark strukturiert. Kurzwellige Strukturen ( $< 0,24$  mm) werden im allgemeinen als Rauheit bezeichnet, größere als Welligkeit. Beim Substrat einer Beschichtung wird im Allgemeinen eine definierte Rauheit verlangt, da von ihr häufig die Güte der Benetzung abhängt. Zudem verbessert sie die Haftfestigkeit der Beschichtung, da zum einen wieder durch die Rauheit die Oberfläche erheblich vergrößert und dadurch auch die Zahl der Bindungsstellen zur Beschichtung vergrößert wird, zum anderen kann die Beschichtung sich in einem rauen Substrat gewissermaßen verklammern, wie z. B. bei Stahloberflächen, die einem Strahlprozess unterworfen wurden.<sup>[56]</sup>

Durch die Oberflächenvorbehandlung soll eine möglichst homogene, definierte Oberfläche erzeugt werden, wodurch die Grundlage für eine gute Benetzung, eine Verbesserung der Haftung sowie eine reproduzierbare, langzeitbeständige Beschichtung geschaffen werden soll. Diese kann durch verschiedene Oberflächenvorbehandlungsmethoden, siehe Tabelle 3.5, erreicht werden.<sup>[57]</sup>



**Tabelle 3.5:** Oberflächenvorbehandlungsmethoden.<sup>[57]</sup>

Art	Verfahren	Ziel
Mechanisch	- Bürsten, Schleifen	Reinigung der Oberfläche durch
	- Strahlen	Werkstoffabtrag
Chemisch	- Beizen	Abtrag der Grenzschicht (Metallen), Oxidation bzw. Reduktion (Kunststoffen)
	- Corona-Entladung	Erzeugung von Molekülspaltung an der Oberfläche
	- Atmosphärendruckplasma	Reinigung und Aktivierung der
	- Lasern	Oberfläche
Physikalisch	- Beflammung und Flammsilikatisierung	Aufbrechen von Molekülketten an der Oberfläche
	- Niederdruckplasma	Reinigung und Aktivierung der Oberfläche
Physikalisch- chemisch	- DELO-SACO-Verfahren	Gleichzeitiger Abtrag (Sandstrahlen) und Beschichten (Coating) der Oberfläche

Die Art der Beschichtungsmethode lässt sich je nach dem Ausgangszustand des Beschichtungsmaterials in vier Gruppen einteilen:

- Gasförmig (Flammenbeschichtung, Plasmabeschichtung u. w.)
- Flüssig (Lackieren, Rackelbeschichtung, Spritzlackieren u. w.)
- Gelöst (Verzinken, Chromatierung u. w.)
- Fest (Pulverbeschichten, Auftragsschweißen u. w.)

Die Wahl der richtigen Beschichtungsmethode ist von der Substratoberfläche und dem Prozess abhängig und sollte eine durchgehende, homogene Schicht erzeugen, die durch ein- oder mehrmaliges Auftragen eines Beschichtungsmaterials auf einer Substratoberfläche entsteht.<sup>[58][59]</sup>

Bei praktisch allen Bauteilen gibt es Oberflächenbereiche, die einer tribologischen Beanspruchung ausgesetzt sind. Diese Funktionsflächen können durch eine Beschichtung der Oberfläche in ihren Reibungs- und Verschleißigenschaften optimiert werden. Eine Beschichtung hat dabei zusätzlich den Vorteil, dass die gewünschten Eigenschaften des Grundwerkstoffs und der Oberfläche wie z. B. Zähigkeit und Härte, getrennt voneinander auf den Anwendungsfall angepasst werden können. Die Eigenschaften einer Schicht werden dabei stark von der Morphologie (Struktur) und Topographie (Oberflächenfeingestalt) der Schicht bestimmt. Der Begriff Schichtmorphologie beschreibt den strukturellen Aufbau und das Gefüge einer Schicht.<sup>[60][59]</sup> Alle Schichten befinden sich in mehr oder weniger großer, innerer, mechanischer Spannungen (auch Eigenspannungen genannt), die sich aus zwei Teilen, dem thermischen  $\sigma_T$  und dem intrinsischen  $\sigma_i$  zusammensetzen:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_T \quad 3.18$$

Die thermische Spannung  $\sigma_T$  ist abhängig von den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat. Es gilt:

$$\sigma_T = E_S (\alpha_S - \alpha_U) * (T_B - T_M) \quad 3.19$$

Eine Berechnung der thermischen Spannung  $\sigma_T$  ist im Gegensatz zu den intrinsischen Spannungen prinzipiell möglich. Die intrinsische Spannung  $\sigma_i$  hängt von den Beschichtungsparametern ab, welche unmittelbaren Einfluss auf den Grad der strukturellen Unordnung haben, d.h. inkorporierte Fremdatome und Schichtatome, die außerhalb des Potentialminimums liegen, Rekristallisationsprozesse, Anzahl und Anordnung von Fehlstellen, Phasenübergänge.

Die intrinsischen Spannungen äußern sich, je nach Depositionsbedingungen, entweder als Druck- oder als Zugspannung, so dass die Beschichtung versucht, sich parallel zur Oberfläche auszudehnen bzw. zu kontrahieren. Durch die intrinsischen und thermischen Spannungen werden Scherkräfte in der Interfacezone zwischen Substrat und Schicht erzeugt, welche die Bindungskräfte kompensieren müssen. Da der Beitrag der intrinsischen Spannung zur Scherkraft mit der Schichtdicke wächst, kann sich die

Schicht beim Überschreiten einer kritischen Dicke, dies kann unter Umständen schon bei 100 nm geschehen, von der Substratoberfläche lösen.<sup>[61]</sup>

- Im Substrat auftretende thermische Spannungen entstehen zum einen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, zum anderen durch Temperaturgradienten. Auslöser für die Ausdehnung des Substrates ist immer die entstehende Thermospannung, bedingt durch eine Temperaturänderung relativ zu einer Referenztemperatur, bei der das Substrat spannungsfrei ist. Bei einem Verbund wird die spannungsfreie Referenztemperatur im Allgemeinen die Temperatur sein, bei der der Verbund gefügt wurde. Man kann drei Fälle für thermische Spannungen unterscheiden:
- Im ganzen Verbund findet eine homogene Temperaturänderung statt. Thermische Spannungen können nur entstehen, wenn der Verbund aus Substraten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besteht. Für die Temperaturdifferenz im Verbund gilt  $\sim T = \text{const}$ .
- Im Verbund befindet sich ein stationärer Temperaturgradient. Dieser Gradient kann sich im stationären Betrieb einstellen, wenn z.B. eine keramische Wärmedämmschicht durch heiße Brenngase aufgeheizt wird, während das metallische Substrat gekühlt wird. Die Temperaturdifferenz im Bauteil ist damit ortsabhängig, aber stationär.
- Der Verbund wird einer instationären Temperaturänderung unterworfen. Dabei wird eine Oberfläche des Verbundes entweder sehr schnell erhitzt oder abgekühlt. Die Temperaturdifferenz im Verbund ist damit orts- und zeitabhängig. Beim Abkühlen der Oberfläche können sich sehr hohe Zugspannungen an der Oberfläche ergeben. Dies ist die gefährlichste Art von thermischen Spannungen für einen Verbund.<sup>[62]</sup>

Die Duktilität ist ein wichtiges Kriterium für die elastische und/oder plastische Verformung, ohne Beeinträchtigung der funktionalen Eigenschaften der Beschichtung.<sup>[63]</sup>

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass gutes Haftverhalten nicht allein von der Beschichtung abhängig ist, sondern von der richtigen Auswahl und Anpassung von Beschichtungsmaterial, Beschichtungsparametern und Substraten.

Es steht außer Frage, dass alle genannten Mechanismen (2.3 Adhäsionstheorien) die Verbundfestigkeit und das Haftvermögen beeinflussen können. Es ist ebenso unstrittig, dass die einzelnen Mechanismen zur Haftung nur dann bedeutsam sein können, wenn die Voraussetzungen dafür gegeben sind. Mechanische Verankerung bei rauen Metallen oder Holz sind ohne Zweifel für die Verbundfestigkeit fördernd, Verknüpfungen durch Penetration bei der Beschichtung von Kunststoffen, Grundierungen und Füllern ebenfalls. Bei der Beschichtung von Glas und polierten Metallen hauptsächlich die Druckknopf- und Diffusions-Theorien für den Verbund verantwortlich zu machen, wäre falsch. Anders hingegen sind die unter dem Begriff Van-der-Waal'sche-Kräfte zusammengefassten Wechselwirkungen einzustufen. Unabhängig von der Art und Morphologie des Substrates sind diese in der Regel die Hauptursachen für das Haftverhalten bzw. Haftfestigkeit.<sup>[56]</sup>

Bei der Betrachtung der Haftflächen der unbeschichteten Substrate zeigt sich, dass im Wesentlichen eine Verbindung über OH-Ionen „zwischenmolekulare Kräfte“ in der Grenzfläche mit der Beschichtung entstehen. Das Haftverhalten wird in hohem Maße über die hydrolytische Reaktion mit den OH-Gruppen bestimmt. Die in der Regel in der Beschichtung enthaltenen, meist modifizierten Silane, verbessern entscheidend das Adhäsionsverhalten und erzeugen äußerst widerstandsfähige Verbindungen. Das Adhäsionsverhalten ist Voraussetzung für eine gut haftende Beschichtung auf dem Substrat, die im Festigkeitsgrad größer sein muss als die Festigkeit der Beschichtung in sich oder der Festigkeit der Haftfläche.

Die wirksame Oberfläche wird durch die unterschiedlichen geometrischen Oberflächenstrukturen beeinflusst, die zu einer zusätzlichen mechanischen Adhäsion durch Pseudoverklammerung oder Formschluss führen kann. Entscheidend für eine gute Haftung ist auch das Benetzungsverhalten der Beschichtung auf der Substratoberfläche. Lässt sich die Beschichtung beim Auftragen auf der Oberfläche mit einem sehr kleinen Randwinkel „spreitet“ applizieren, das dadurch blasenfrei in die Oberfläche des Substrates eindringen kann, bestehen gute Voraussetzungen für ein bestmögliches Haftverhalten bzw. Haftfestigkeit.<sup>[64]</sup>

### 3.5 Methoden zur Bestimmung der Haftung von Beschichtungen

Für die anwendungsorientierte Bewertung der Verbundfestigkeit sind bereits empirische Verfahren (Gebrauchswertprüfungen) üblich, welche zwar auf keinen eindeutigen physikalischen Grundlagen basieren, sie sind dafür aber relativ einfach durchzuführen und liefern weitestgehend reproduzierbare Messergebnisse. Durch die einfache Ausführbarkeit, werden Gitterschnittprüfungen nach DIN EN ISO 2409, sowie Kratz- und Radierprobe als Schnelltest verwendet. Das Resultat der Prüfung liefert zwar keine unmittelbaren Messwerte, kann aber durch den Vergleich mit Referenzbildern mit bewerteten Schädigungsgraden beurteilt werden. Um Messwerte für die Verbundfestigkeit von Beschichtungen zu erhalten, bestimmt man u.a. die minimale Zug- oder Torsionsspannung, die aufzubringen ist, um die Beschichtung vom Untergrund zu entfernen. Weitere indirekte Verfahren zur Charakterisierung der Adhäsion von Beschichtungen sind die Ultraschall- oder Wärmeflussmessungen.<sup>[56]</sup>

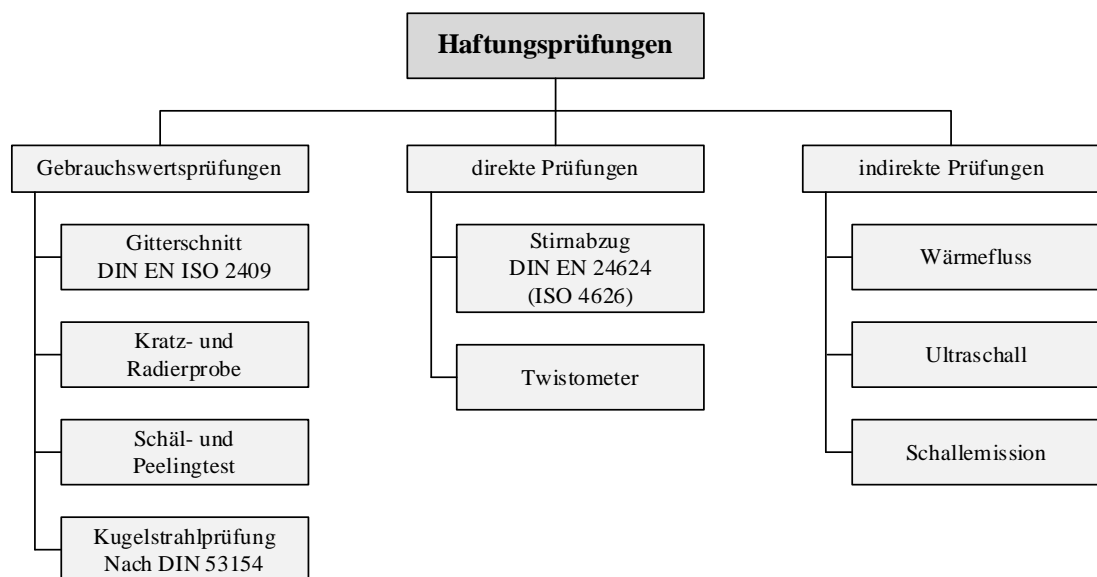


Abbildung 3.13: Übersicht über Haftungsprüfungen.<sup>[56]</sup> Copyright 2002 VINCENTZ

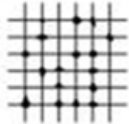
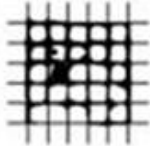
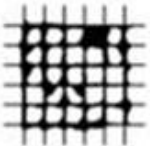
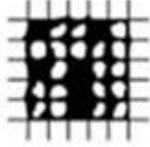
### 3.5.1 Gitterschnittmethode nach DIN EN ISO 2409

Die Gitterschnittprüfung ist eine einfache empirische Methode und dient zur Beurteilung der Haftfestigkeit und Elastizität eines Verbundes von ein – und mehrschichtigen Beschichtungen mit dem Untergrund und den einzelnen Schichten untereinander. Um die Messergebnisse untereinander vergleichen zu können, müssen gleiche viskoelastische Eigenschaften der Beschichtungen vorliegen. Höherelastische Beschichtungen sind besser zu deformieren, wodurch die enthaftenden Kräfte während der mechanischen Belastung verringert werden.

Bei anisotropen Substraten, wie Kunststoffe, können die, an verschiedenen Stellen gemessenen Prüfwerte, so stark streuen, dass eine verbindliche Aussage über die Haftkraft nicht getroffen werden kann. Für derartige Substrate ist die Gitterschnittmethode bedingt bzw. nicht geeignet.

Die Auswahl des geeigneten Schneidwerkzeugs hängt von der Schichtdicke und Art der Beschichtung sowie von dem Material des beschichteten Substrats ab. Beim Gitterschnitt werden sechs parallele, und sechs weitere parallele Schnitte im Rechtenwinkel mit einem speziellen Mehrschneidengeräte, das in Form und Abmessung in der Norm beschrieben wird, oder einem Einschneidengerät (z. B. Cuttermesser mit oder ohne Schablone) in die Beschichtung geschnitten, so dass ein gleichmäßiges Quadratmuster entsteht. Alle Schnitte müssen bis auf die Substratfläche gehen, und diese an- bzw. einritzen, jedoch ohne diese übermäßig zu verletzen. Die Durchführung der Prüfung kann manuell oder mit einem Tiefungsgerät durchgeführt werden.<sup>[65]</sup>

Zur Auswertung wird ein Klebeband mit definierter Haftkraft auf die präparierte Stelle gedrückt, und anschließend bei möglichst gleicher Abzugsgeschwindigkeit von der Oberfläche abgezogen. Durch den Vergleich der Gitterschnittkennwerte nach DIN mit den erzeugten Gitterschnitten werden die Kennwerte Gt 0 bis Gt 5 vergeben, (Abb. 3.14).<sup>[66]</sup>

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzung aufgetreten ist (Beispiel für sechs parallele Schnitte)
0	Die Seitenränder sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt,	-
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnitttränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 5 %, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnitttränder teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 15 %, aber nicht größer als 55 % der Gitterschnittfläche.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnitttränder breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 35 %, aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	-

**Abbildung 3.14:** Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 zur Einstufung der Prüfergebnisse.<sup>[67]</sup> Copyright 2002 VINCENTZ

### 3.5.2 Kratz- und Radierprobe

Die Kratz – und Radierprobe ist eine Gebrauchswertprüfung zum Beurteilen der Haftfestigkeit einer Beschichtung auf einem Substrat und/oder der Zwischenhaftung einzelner Schichten untereinander. Diese Prüfung wird vorzugsweise auf weichen Untergründen wie z. B. Holz und Kunststoffen durchgeführt, ist allerdings nur noch von geringem Interesse. Mit einem Messer wird die Beschichtung unter Druck durch Reiben und Kratzen beansprucht. Dabei wird anhand des Bruchbildes geprüft, ob die

Haftung, Elastizität und Härte der Beschichtung den Erwartungen entsprechen, und ob der Verbund zwischen den einzelnen Schichten einwandfrei ist.<sup>[68][56]</sup>

Beurteilung nachfolgenden Stufen:

- R 1 Beim Radieren werden keine gezackten Ränder sichtbar. Der Übergang zu den einzelnen Schichten ist einwandfrei. Die Beschichtung zeigt glatte Ränder.
- R 2 Beim Radieren werden leicht gezackte Ränder sichtbar. Die Haftfestigkeit ist aber einwandfrei.
- R 3 Beim Radieren lassen sich einzelne Schichten erkennen. Gezackte Ränder, leichtes Abplatzen.
- R 4 Die einzelnen Schichten bzw. die Beschichtung platzt beim Radieren vom Untergrund deutlich ab.

### 3.5.3 Schäl- und Peeltest

Der Peeltest ist die Überprüfung der Eigenschaften einer mit Substrat verbundenen Beschichtung. Mittels Zugversuchs wird die Schäl- oder Peelkraft bestimmt, die als Haftfestigkeit (auch Bruchfestigkeit genannt) definiert ist. Die physischen Peeltests an den Beschichtungen geben wichtige Erkenntnisse über die Haftfestigkeit, die Klebkraft, die Klebeeigenschaften der Verbindungsstellen, die Nachhaltigkeit der Verbindung und andere Parameter. Die Peelkraft ist die mittlere notwendige Kraft, um zwei miteinander verbundene Materialien (Substrat, Beschichtung) zu trennen. Während eines Peeltests wird die Schälkraft bei konstanter Geschwindigkeit und einem definierten Winkel von 90° oder 180° gemessen, je nach Art von Material und Beschichtung können auch der sog. T-Peel Test auf flexiblen Substraten und der Floating roller Peeltest gemäß ASTM Standard D3167 angewandt werden.<sup>[56][35]</sup>



### 3.5.4 Kugelstrahlprüfung nach DIN 53154

Der Kugelstrahlversuch ist ein weiteres, weniger praktiziertes Verfahren, zum Beurteilen des Verhaltens von Beschichtungen gegen Beanspruchungen, wie sie in der Praxis durch kleine, sich oft wiederholende Schläge oder Stöße auftreten. Bei einem Mehrschichtsystem kann die Beschichtung für sich allein oder auch in Verbindung mit darauffolgenden Beschichtungen geprüft werden. Da die Enthftung durch aufprallende Stahlkugeln über die Verbundfestigkeit hinaus durch die Elastizität beeinflusst wird, handelt es sich mehr um eine kombinierte Prüfung des Gebrauchswertes.<sup>[68][56]</sup>

### 3.5.5 Stirnabzug nach DIN EN 24624 (= ISO 4624)

Zu Beginn der Prüfung wird der Beschichtung auf einer ebenen Prüfplatte des zu prüfenden Substrates aufgetragen und bis zur Verfilmung ruhen gelassen. Im Anschluss wird ein definierter Prüfstempel auf die Oberfläche der Beschichtung geklebt, und die maximale Kraft gemessen, die notwendig ist, um diesen zusammen mit der Schicht wieder abziehen. Zum Aufkleben des Prüfstempels verwendet man meist 2 K-Reaktionsklebstoffe, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Haftung des Klebstoffes besser ist als die, der zu prüfenden Beschichtung. Bei dieser Prüfung wird der Prüfstempel senkrecht nach oben mit einer Zugprüfmaschine abgerissen und die dabei auftretende maximale Kraft  $F$  gemessen, Abb. 2.15. Als Haftfestigkeit gibt man die maximal auftretende Zugspannung  $\sigma_Z$  an, die durch Normierung der Kraft  $F$  auf die Grundfläche  $A_P$  des Prüfstempels berechnet wird.<sup>[69][70]</sup>

$$\sigma_Z = F / A_P \quad 3.20$$

### 3.5.6 Twistometer

Durch die Twistometer-Prüfung wird die Haftfestigkeit und Zwischenhaftung von Beschichtungen auf ebenen Substraten beurteilt. Durch die Torsionsbeanspruchung der Methode kommt es zu einem Adhäsion- oder Kohäsionsbruch im Verbund. Die Beurteilung der Eigenschaften der Beschichtung wird neben dem Messwert auch durch die visuelle Auswertung des Bruchbildes ermittelt. Anhand der Bruchbilder kann die

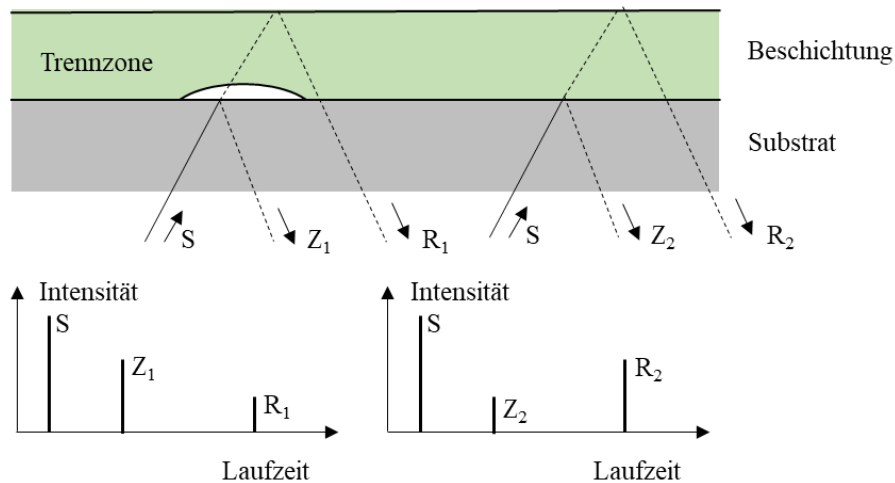
Stelle geringster Festigkeit innerhalb des Beschichtungsaufbaus lokalisiert werden. Trennt sich die Beschichtung komplett vom Substrat in Form eines Adhäsionsbruchs, sind die erhaltenen Messwerte repräsentativ für den Verbund. Bei einem Kohäsionsbruch innerhalb der Beschichtung kann über die Haftung keine direkte Aussage gemacht werden, da der gemessene Wert lediglich anzeigt, dass die wirkliche Haftung zum Substrat oder zwischen zwei Beschichtungsschichten höher ist als die gemessene.<sup>[71][69]</sup>

### 3.5.7 Wärmefluss

Nach komplett anderen Prinzipien arbeiten sog. Thermographische Methoden zur Bestimmung der Adhäsionskräfte. Dem Substrat wird durch Konvektion oder IR-Strahlung Wärme zugeführt, welche die Grenzfläche zur Beschichtung in Abhängigkeit vom Verbund durchströmt und anschließend von einer Infrarot-Kamera als Temperaturprofil  $T(x)$  auf der Oberfläche der Beschichtung erfasst wird. Der entstandene Wärmefluss wird an den Stellen mit unzureichender Haftung beeinträchtigt, so dass diese Bereiche mit niedriger Temperatur an der Oberfläche zu erkennen sind. Nachteilig bei dieser Prüfmethode ist die fehlende Differenzierung. Wärmeflussmessungen eignen sich jedoch hervorragend, wenn zerstörungsfrei nach Schwachstellen im Verbund der Schichten gesucht wird.<sup>[56]</sup>

### 3.5.8 Ultraschall

Das Ultraschall-Impuls-Echolotverfahren mit Frequenzen über 1 MHz registriert den Schall  $Z$  und  $R$ , der an den einzelnen Schichten, sowie an der Oberfläche reflektiert wird. Beide Schalle werden vom Messgerät in Abhängigkeit von den einzelnen Schichtdicken zu unterschiedlichen Zeiten und Abhängigkeiten von Defekten im Verbund mit unterschiedlicher Intensität detektiert.<sup>[56]</sup>



S = Sendepuls;  $Z_1$  und  $Z_2$  = Zwischenecho;  $R_1$  und  $R_2$  = Rückseitenecho

**Abbildung 3.15:** Schema der Haftungsprüfung durch Ultraschallreflexion.<sup>[56]</sup> Copyright 2002

VINCENZ

### 3.5.9 Schallemission

Das Prinzip der Schallemissionsanalyse basiert auf der Tatsache, dass eine Beschichtung unter mechanischer Beanspruchung Schallsignale aussenden kann. Die bei der elastischen Verformung gespeicherte Energie kann sich beim Überschreiten von Spannungsgrenzen spontan in neue energetische Zustände überführen. Die dadurch freigesetzte Energie wird als Schallimpuls wiedergegeben. Bei der Messung wird ein beschichtetes Stahlblech mit definierter Geschwindigkeit gedehnt, dabei wird der Beginn einer Schädigung des Verbundes akustisch deutlich früher angezeigt, als diese makroskopisch sichtbar wäre. Die entstandene Schallemission wird gemessen, verstärkt und analysiert. Diese Messmethode erlaubt keine Feindifferenzierung der Verbundfestigkeit, daher kann man nur eine grobe Abschätzung zwischen guter und weniger guter Haftung treffen.<sup>[72][56]</sup>

### **3.6 Oberflächenvorbehandlungsverfahren zur Erzeugung haftvermittelnder Schichten**

Aus thermodynamischer Sicht ist es notwendig, für eine optimale Adhäsion bzw. Haftung die Oberflächenspannung von beiden Kontaktpartnern im Verbund auf einen ähnlichen Wert anzupassen. Für einen Polycarbonat-Stahl-Verbund bedeutet das z.B., dass zwischen einem unpolaren Polycarbonat 34 mN/m und einem hochpolaren Stahl 1700 mN/m eine spezielle Oberflächenvorbehandlung mit einer haftvermittelten Schicht notwendig ist.<sup>[47]</sup> Durch physikalische Verfahren lassen sich leicht Funktions- bzw. Haftvermittelnde Schichten an den Grenzflächen der Oberflächen erzeugen. Die Bezeichnung „physikalische Verfahren“ ist darauf zurückzuführen, dass sie physikalische Effekte in Form elektrischer oder thermischer Energie nutzen. Folgende Methoden finden Anwendung:<sup>[73][74]</sup>

- Corona-Verfahren
- Niederdruckplasma
- Atmosphärendruck-Plasma
- Beflammen (Kreidl-Verfahren)
- SACO-Verfahren

#### **3.6.1 Corona-Verfahren (Corona-Entladung)**

Bei der Corona-Oberflächenvorbehandlung werden Kunststoffoberflächen mit Ionen beschossen und auf diese Weise funktionalisiert. Dies erfolgt durch eine charakteristisch blau leuchtende Hochspannungsentladung, die durch eine Wechselfrequenz von etwa 10-20 kHz und einer Frequenz von etwa 10-40 kHz erzeugt wird, wodurch die zwischen den Elektroden befindlichen Luftmoleküle ionisiert werden. Wird nun zwischen die Elektroden ein isolierender Stoff, z.B. eine Kunststofffolie, durchgeführt, wird die Oberfläche der Kunststofffolie mit den entstandenen Ionen in Kontakt gebracht, wodurch diese modifiziert werden. Die meisten Kunststoffe haben eine unpolare, elektrisch gut isolierende und wasserabweisende Oberfläche, was durch diese Eigenschaften zu einer schlechten Benetzung von wässrigen Kunststoffdispersionen, Klebstoffen und/oder Haftvermittlern führt. Dies gilt vor allem für unpolare Substrate wie Polyethylen,

Polypropylen und Polycarbonat. Das Verkleben solcher Kunststoffe ist ohne eine Vorbehandlung der Oberflächen nicht möglich.

Die meisten Haftvermittler / Klebstoffe würden auf solch einer Oberfläche nicht haften, was sich schnell durch eine Delamination im Verbund zeigen würde. Aufgrund dieser Problematik wird die Corona Behandlung sehr häufig als Verfahren für die Oberflächenvorbehandlung eingesetzt. Das Ziel dieses wie auch anderer, Verfahren ist die Erhöhung der Polarität an der Oberfläche, wodurch die Benetzbarkeit und chemische Affinität deutlich verbessert wird.

Das Funktionsprinzip der Corona Behandlung ist trotz langjährigen Einsatzes und intensiver Forschung noch immer nicht vollständig bekannt. Es wird davon ausgegangen, dass unterschiedliche Oxidationsprozesse, je nach Kunststoffsubstrat, verschiedene polare Gruppen (z.B. Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester, Ether, Peroxide) an der Substratoberfläche bilden. Ein Abbau (radikalische Spaltung) der Polymere ist ebenfalls nachgewiesen.<sup>[75]</sup>

Durch die Corona-Behandlung kann die Oberflächenspannung z.B. einer PE-Folie, die vor der Behandlung bei 30-32 mN/m lag, auf 38-44 mN/m erhöht werden. Diese nimmt allerdings mit der Zeit je nach Substrat um bis zu ca. 10 % der erreichten Oberflächenspannung ab. Die Lagerfähigkeit der behandelten Substrate ist daher begrenzt.<sup>[76][33]</sup> Verfahrensmäßig wird zwischen der direkten und der indirekten Corona-Behandlung unterschieden:

- Das *direkte Verfahren* eignet sich eher für Bahnmaterial (Folien), die zum Kaschieren oder Veredeln, z.B. in der Verpackungsindustrie, eingesetzt werden. Das Bahnmaterial wird direkt dem elektrischen Feld ausgesetzt.
- Das *indirekte Verfahren* ermöglicht die Oberflächenvorbehandlung von Substraten mit größeren Dicken (> 0,5-1 mm) und speziellen geometrischen Formen. Bei dieser Anwendung befinden sich beide Elektroden auf derselben Seite des vorzubehandelnden Substrates, sodass dieses dem elektrischen Feld nicht direkt ausgesetzt ist. Die zwischen dem positiven und negativen Pol der Elektrode erfolgende Corona-Entladung wirkt tangential auf die Oberfläche ein.

### 3.6.2 Niederdruckplasma

Die Niederdruckplasmabehandlung wird häufig zur Oberflächenvorbehandlung von Bauteilen mit einer komplexen Geometrie eingesetzt. Bei der Niederdruckplasma- vorbehandlung wird nach dem Einbringen der Füge- teile in eine Prozesskammer diese evakuiert und anschließend mithilfe des einströmenden Prozessgases auf den notwendigen Arbeitsdruck von 0,1-5 mbar gebracht. Die Zündung des Plasmas erfolgt durch Einschalten einer hochfrequenten Spannung. Da der Wirkungsgrad einer Gasentladung mit zunehmender Frequenz stark ansteigt, hat sich die Plasmaanregung mittels Mikrowellen als besonders effektiv erwiesen. Durch den niedrigen Gasdruck verursacht, liegt in der Kammer eine geringe Teilchenkonzentration vor. Dadurch entsteht ein „kaltes“, aber dennoch sehr reaktives Plasma, dessen Plasmadichte zwischen  $10^9$  und  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  liegt, und durch physikalische Grenzen gegeben ist. Bei zu kleinen Plasmadichten ist die elektrostatische Wechselwirkung so gering, dass Ladungen über einen großen Abstand separiert werden können, zu hohe Plasmadichten führen zu einer bedeutenden Erhitzung des Gases. Folgende Effekte können durch die Einwirkung des Plasmas in Abhängigkeit von der Plasmazusammensetzung und den Entladungsparametern erzeugt werden:<sup>[77][76]</sup>

- Reinigung der Oberfläche von absorbierten Molekülen
- Bildung von reaktiven Zentren und Defektstellen an der Substratoberfläche
- Bildung Ätzgas spezifischer funktioneller Oberflächengruppen durch Anlagerungen von Bestandteilen des Plasmas
- Vernetzung und Umstrukturierung der oberflächennahen Schichten des Substrates durch die Einwirkung der Plasma-UV Strahlung (CASING Effekt)
- Aufrauung der Oberfläche („selektives Plasmaätzen“)
- Abscheidung von Polymer-, Metall- oder anorganischer Schichten bei entsprechender Wahl der Plasmazusammensetzung

Ein weiterer Effekt der Niederdruckplasmabehandlung, ist eine Folgereaktion der Substratoberfläche mit der Luft (engl. post plasma reaction). Nach der Plasmabehandlung mit He-, Ar- oder N<sub>2</sub>-Plasmagasen befinden sich freie Radikale an der Oberfläche (Abbau Produkte des CASING-Effekts), die für einen längeren Zeitraum stabil sein können, und dadurch die Möglichkeit haben, in Reaktion zu gehen. Die Einwirkung atmosphärischer Luft kann in XPS-Spektren von He-, Ar- oder N<sub>2</sub>-Plasma durch die Anwesenheit sauerstoffgebundener Spezies nachgewiesen werden.

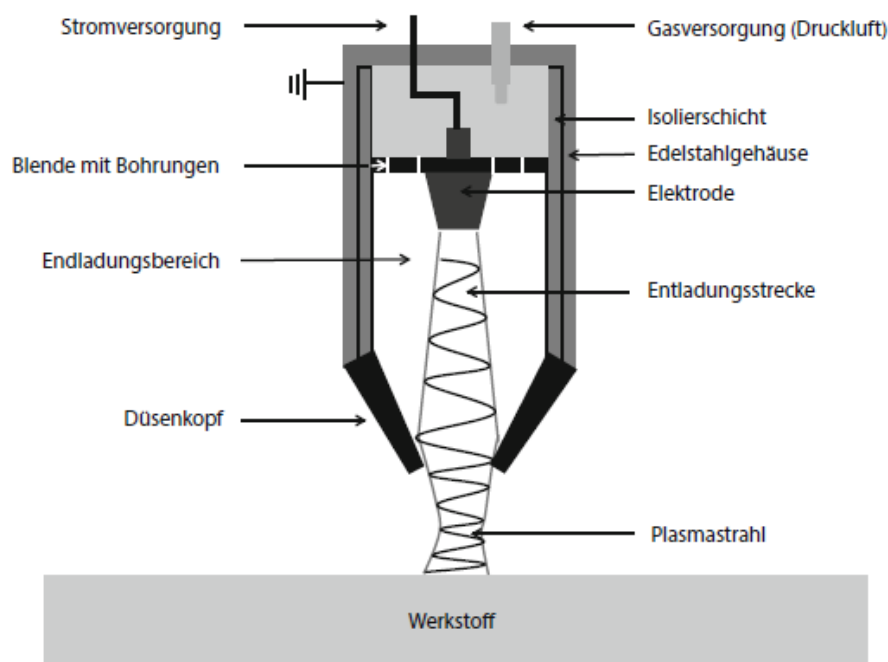
Alle vorher erwähnten Verfahren allein, oder in Kombination miteinander, können die Adhäsion beeinflussen. Unterschiedliche Plasmabestandteile verursachen unterschiedliche Wechselwirkungen, und somit auch eine Polymeroberflächenmodifizierung, wie in Tabelle 3.6 dargestellt.<sup>[78]</sup>

**Tabelle 3.6:** Plasmabestandteile und deren Effektivität in der Polymermodifikation.<sup>[79]</sup>

Plasmabestandteile	Kinetische Energie [eV]	Prozess und verursachter Effekt im Polymer	Wechselwirkungstiefe
Ionen	100 - 500	Elastische Kollisionen Sputtern, chemische Reaktion	2 – 5 nm
schnelle Neutralteilchen	~ 10	Adsorption durch Sputtern, chemische Reaktionen	Monoschicht
Elektronen	5 - 10	Nichtelastische Kollisionen, Oberflächendissoziationen, Oberflächenionisierung	~ 1 nm
reaktive Neutralteilchen	thermische, 0,05	Adsorption, chemische Oberflächenreaktionen, Einbau funktioneller Gruppen, niedrige Molekularreste	Monoschicht
		Diffusion und chemische Reaktion	Volumen
Photonen	> 5 (VUV) < 5 (UV)	Photochemische Prozesse Sekundär Prozesse	10 – 50 nm µm Bereich

### 3.6.3 Atmosphärendruck-Plasma

Die Atmosphärendruckplasmavorbehandlung ist ein sehr effizientes Verfahren zur Reinigung, Aktivierung und Beschichtung von Kunststoffen, Metallen und Glas. Im Gegensatz zum Niederdruckplasmaverfahren ist hierbei kein gesondertes Kammerensystem erforderlich. Anders als beim Corona-Verfahren weist der in der Plasmaquelle erzeugte Strahl kein elektrisches Potenzial auf, wodurch das zu behandelnde Substrat nicht mit einer Spannung beaufschlagt wird. Das der Entladungsstrecke vorbeiströmende Prozessgas wird durch die Entladung angeregt und dadurch in den Plasmazustand überführt. Das Gas besteht meist aus Luft oder Sauerstoff, welchem zur Erzielung von besonderen Effekten gegebenenfalls kurz vor Erreichen der Substratoberfläche noch zusätzliche reaktive Gase zugeführt werden. Nach der Erzeugung des Plasmas, gelangt ein fokussierter Plasmastrahl durch eine gezielte Luftströmung auf die Oberfläche des zu behandelnden Substrates, Abb. 3.16.<sup>[80]</sup>



**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung einer Atmosphärenplasmaanlage.<sup>[76]</sup>

Durch den Düsenkopf wird die Geometrie des austretenden Strahls bestimmt, welcher in etwa eine Länge von 50 mm und eine Breite von 15 mm aufweist. Die Plasmaquelle wird je nach benötigter Behandlungsleistung in einem Abstand von etwa 10-40 mm



und mit einer Geschwindigkeit von etwa 6-600 m/min über die Oberfläche des Substrates geführt. Durch den Einsatz von rotierenden Plasmadüsen besteht die Möglichkeit, dass eine Breite von bis zu 130 mm pro Düse abgedeckt werden kann, wobei Behandlungsgeschwindigkeiten von bis zu 40 m/min erreicht werden. Zur Vorbehandlung größerer Flächen können neben den Einzeldüsen auch ganze Rotationssysteme eingesetzt werden. In diesen Systemen sind je nach Anwendung mehrere Plasmaquellen integriert, die mit sehr hoher Drehzahl rotieren. Je nach Durchmesser und Anordnung der Plasmadüsen können Flächen von bis zu 2000 mm Breite behandelt werden. Durch die Plasmaaktivierung wird eine besonders effiziente Oberflächenmodifizierung erreicht, welche zu einer deutlich verbesserten Verklebbarkeit von Kunststoffen, Metallen und Glas führt. Besonders wirkungsvoll ist dieses Verfahren bei niederenergetischen Werkstoffen wie PE und PP.<sup>[81]</sup>

Bei der Methode der Plasmapolymersation werden aus ausgewählten gasförmigen Monomeren oder anderen reaktiven Substanzen hochvernetzte etwa 1 nm bis 10 µm dicke Polymerschichten auf der Oberfläche ausgebildet. Die gewünschten Eigenschaften lassen sich u.a. mit den entsprechenden Hilfsstoffen und/oder Verfahrensvarianten zielgerichtet in die entsprechenden funktionellen haftvermittelnden Schichten auf den unterschiedlichsten Substraten herstellen. Um die Schichten herstellen zu können, ist es wichtig, dass die Moleküle des Gases, aus dem das Plasma gezündet wird, Atome enthalten, die eine Polymerbildung zulassen. Im Plasma gebildete Polymerschichten weisen besondere Eigenschaften auf:

- dreidimensionale Vernetzung mit hoher Dichte,
- sehr gute mechanische Festigkeit,
- hohe chemische Widerstandsfähigkeit,
- einstellbare Oberflächenenergie,
- hohe Barrierewirkung gegen Gase und Flüssigkeiten und
- hohe Temperaturbeständigkeit.

Der Behandlungseffekt des Atmosphärendruckplasma ist den beiden vorerwähnten Verfahren vergleichbar.<sup>[76]</sup>

### 3.6.4 Beflammung (Kreidl-Verfahren)

Ein einfaches Verfahren zur trockenchemischen Vorbehandlung von Kunststoffen ist das Beflammen. Das kurzzeitige Beflammen der Substratoberflächen mit einer Gasflamme wird insbesondere für thermoplastische Polymere wie zum z.B. PE und PP, aber auch für andere Kunststoffe zur Erhöhung der Oberflächenspannung eingesetzt. Durch dieses Verfahren wird die Oberfläche oxidativ verändert, was zu einer Verbesserung des Adhäsionsverhalten auf dem Substrat führt. Durch die geringe Stabilität der erzeugten haftvermittelnden Schicht muss der nächste Verarbeitungsschritt direkt im Anschluss an die Beflammung erfolgen. Die Beflammung wird durch eine im Sauerstoffüberschuss frei brennende, bis zu 1700 °C heiße Propan- oder Butan-Sauerstoffflamme durchgeführt, die im Abstand von etwa 5-100 mm bei einer sehr kurzen Verweildauer über das Substrat bewegt wird.<sup>[82]</sup>

Während dieser Zeit kommt es kurzzeitig an der Substratoberfläche zu einer Temperaturerhöhung von etwa 200-400 °C. Durch die oxidative Wirkung der Flamme wird die behandelte Oberfläche chemisch und physikalisch unter Ausbildung von polaren Gruppen modifiziert, die für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen notwendig sind, um ein gutes Adhäsionsverhalten an der Substratoberfläche zu gewährleisten. Folgende Parameter bestimmen die Eigenschaften der zu behandelnden Oberflächen:<sup>[76]</sup>

- Brennerabstand
- Behandlungsdauer
- Flammentemperatur
- Mischungsverhältnis des Gases in der Flamme

Durch die Beflammung wird auf dem Substrat eine raue Oberfläche mit polaren Carbonyl- und / oder Carboxylgruppen erzeugt, die die Oberflächenspannung erhöht

und dadurch insbesondere bei unpolaren Kunststoffen zu einer signifikanten Verbesserung der Adhäsionseigenschaften führt. Beim Beflammen handelt es sich nicht um ein rein thermisches Verfahren, sondern auch um ein oxidatives Verfahren durch die offene Flamme. Die Beflammung wird bevorzugt bei dickwandigen Bauteilen mit einfachen Geometrien eingesetzt und wird als sehr umweltfreundlich beschrieben.<sup>[45]</sup>

### 3.6.5 SACO-Verfahren

Das SACO-Verfahren (SACO = Sandblast Coating) eignet sich gut für die Oberflächenvorbehandlung von Metallen und Keramiken und bedingt für Kunststoffe und Glas für den späteren Klebprozess. Vor der SACO-Oberflächenvorbehandlung werden Metalle z.B. mit Korund gestrahlt, bei Kunststoffen reicht eine einfache Reinigung aus. Das Verfahren benutzt ein chemisch modifiziertes Korund, beschichtet mit Silan als Strahlmittel, das wesentlich zur Verbesserung der Hafteigenschaften der Substratoberflächen führt. Dabei werden zur Reinigung Bestandteile der Oberfläche abgetragen und gleichzeitig erfolgt eine haftvermittelnde Oberflächenbeschichtung.

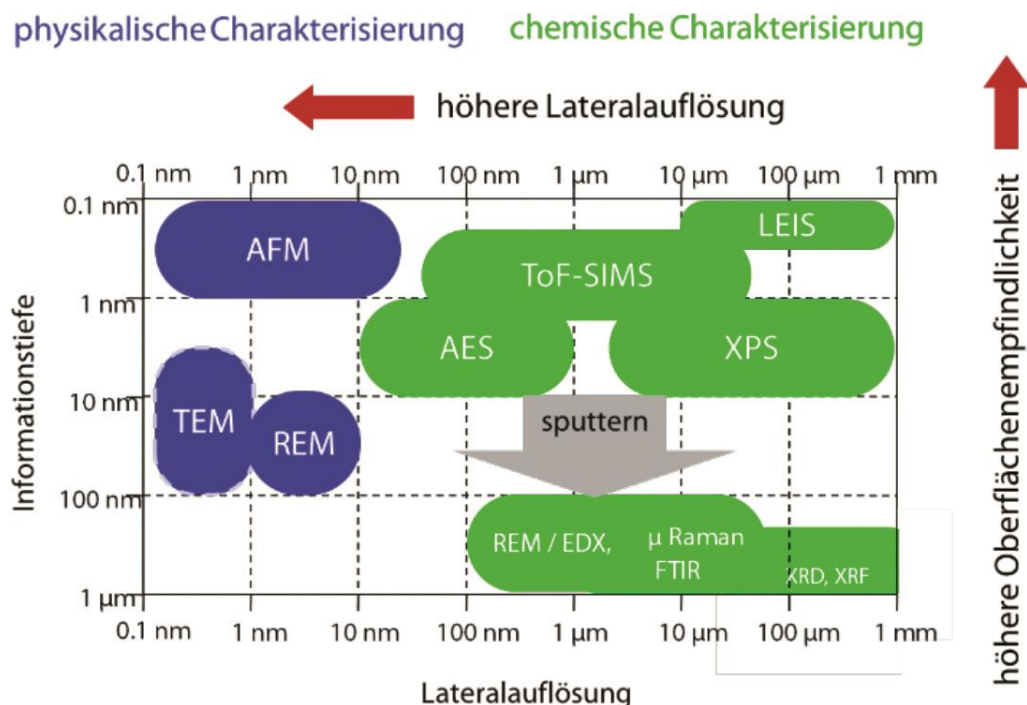
Das modifizierte Korund wird durch Druckluft in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt, wobei es durch den Aufprall des Strahlgutes sowohl zu einem Abtrag beziehungsweise einer Deformierung der Oberfläche, als auch zu einer starken Wärmeentwicklung, dem sogenannten Triboplasma, kommt. Dadurch wird durch den Rückstand des Strahlgutes eine wenige Mikrometer dicke, reaktive Beschichtung auf der Oberfläche erzeugt. Dies wird durch optimierte Einstellungen der Prozessparameter erreicht, die die richtige Balance zwischen Materialabtrag und Beschichtungsaufbau sicherstellen, so dass eine hochreine und sehr aktive Oberfläche entsteht.<sup>[83][76]</sup>

Dem Strahlgut werden zusätzlich zu den Silanen noch Metallpulver oder Metallsalze zur Aktivierung zugesetzt. Um ein optimales Ergebnis zwischen Substrat und Adhärens zu erzielen, wird in einem nachfolgenden Schritt ein auf das Klebstoffsystem abgestimmter Silan-Haftvermittler auf die behandelte Oberfläche aufgebracht. Dadurch werden kovalente Bindungen zwischen Substrat und Klebstoff ausgebildet. Durch das SACO-Verfahren kann eine sehr gute substratunabhängige haftvermittelnde Schicht erzeugt werden, der insbesondere unter Feuchtigkeits- und Wärmebeanspruchung hervorragende Ergebnisse liefert. Durch dieses Verfahren wird das Adhäsionsverhalten der Substratoberfläche entscheidend verbessert, wobei sich die

Methode aber nur bedingt für Werkstoffe wie Glas oder Kunststoffe eignet, da mit der Behandlung eine negative Beeinflussung in Form von Trübung auf der Oberfläche verbunden ist.<sup>[57]</sup>

### 3.7 Oberflächen- und Grenzflächenanalysenverfahren

Durch eine Vielzahl an Analyseverfahren ist es möglich, die Oberflächenaktivierung bzw. die Erzeugung einer haftvermittelnden Schicht zu untersuchen. Einer der aufschlussreichsten Analysenmethoden ist die Bestimmung der Oberflächenspannung durch Kontaktwinkelmessung, da sich dieser Wert nach einer Behandlung der Substratoberfläche verändert. Zur Charakterisierung der chemisch modifizierten und strukturellen Oberflächenveränderung von Polymeroberflächen werden u.a. auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM), die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA/XPS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM und ESEM) und die ATR-FTIR Spektroskopie erfolgreich eingesetzt. Die Oberflächenanalyseverfahren unterscheiden sich durch ihre erreichbare Lateralauflösung und der Informationstiefe in das Substrat.<sup>[84][76]</sup>



**Abbildung 3.17:** Oberflächenanalytische Verfahren, unterteilt nach erreichbarer Lateralauflösung und Informationstiefe.<sup>[85]</sup> Copyright 2020 WOTech GbR

### 3.7.1 Kontaktwinkelmessung

Durch Anwendung der Kontaktwinkelmessung kann die Aktivierung der Substratoberfläche durch eine Vorbehandlung über die Änderung der Oberflächenspannung bestimmt werden. Die Kontaktwinkelmessung kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden.<sup>[86]</sup>

- Ringmethode nach Du Noüy
- Plattenmethode nach Wilhelmy
- Stabmethode
- Blasendruckmethode
- Tropfenvolumenmethode
- Methode der Tropfenkonturanalyse

In dieser Arbeit wird die Methode der Tropfenkonturanalyse in forcierter Form angewandt. Ein bzw. zwei Tropfen, je nach Methode werden auf eine feste Probe dosiert (liegender Tropfen bzw. doppelt liegender Tropfen) oder befindet sich an der Spitze einer Nadel (Pendant Drop). Durch eine Kamera wird das Bild des Tropfens aufgenommen und an eine Tropfenkonturanalyse-Software übertragen. Anhand einer Graustufenanalyse des Bildes wird zunächst eine Konturerkennung durchgeführt, anschließend erfolgt ein Tropfenkontur beschreibendes, geometrisches Modell, das an die Kontur angepasst wird.<sup>[86]</sup>

Die Änderung des polaren Anteils der Oberflächenspannung ist dabei ein Maß für die neuen an der Substratoberfläche gebildeten polaren Gruppen. Die gemessene Oberflächenspannung ist ein integraler Wert der Substratoberfläche, mit der bei der Kontaktwinkelmessung Aussagen über die Eigenschaften innerhalb einer von dem Messtropfen abgedeckten Fläche der Oberfläche getroffen werden können.<sup>[87]</sup> Grundlage dieses Verfahrens ist die *Young'sche* Gleichung.

$$\cos \theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lv} \quad 3.21$$

$\sigma_{lv}$  Grenzflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Dampfphase;  $\sigma_{sv}$  Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit der gesättigten Dampfphase der Flüssigkeit;  $\sigma_{sl}$  Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Eine vollständige Benetzung des Festkörpers mit der Flüssigkeit ist nur möglich, wenn die Oberflächenspannung kleiner oder gleich der Oberflächenspannung des Festkörpers ist. Die Kombination der Gleichung 2.10 und Gleichung 3.21 ergibt die *Young-Dupre-Gleichung* 3.22, die zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Polymeren dient:

$$W_a = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad 3.22$$

Die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen, unpolaren Phasen setzt sich aus der Summe der einzelnen Oberflächenspannungen der Phasen zusammen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden Phasen werden um das geometrische Mittel der Oberflächenspannung verringert:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d * \sigma_2^d} \quad 3.23$$

Die Gleichung 2.23 kann ebenso für die Wechselwirkungen zwischen einer festen und einer flüssigen Phase angewendet werden, wobei der polare Term als geometrisches Mittel der polaren Einzelkomponenten in die Gleichung 3.24 eingesetzt wird.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d * \sigma_l^d} - 2\sqrt{\sigma_s^p * \sigma_l^p} \quad 3.24$$

Der polare Anteil der Oberflächenspannung kann bei bekanntem dispersem Anteil mit nachfolgender Gleichung 3.25 durch die Messung des Kontaktwinkels einer polaren Flüssigkeit mit Gl. 3.24 und Gl. 3.21 bestimmt werden:

$$\cos \theta = (2\sqrt{\sigma_s^d}) * (\sqrt{\sigma_l^d} / \sigma_l) + (2\sqrt{\sigma_s^p}) * (\sqrt{\sigma_l^p} / \sigma_l - 1) \quad 3.25$$

### 3.7.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM = Atomic Force Microscopy) wurde aus der Rastertunnelmikroskopie (STM = Scanning Tunneling Microscopy) entwickelt. Ein großer Vorteil gegenüber der STM Methode ist, dass nichtleitende Materialien (wie Polymere oder Keramiken), direkt untersucht werden können ohne vorher mit Metall bedampft zu werden. Bei der AFM wird die zu untersuchende Substratoberfläche mit einer sehr feinen Messspitze (typ. Spitzenradius 10 bis 20 nm) in x- und y-Richtung mit hoher Genauigkeit im Bereich der Nahfeldwechselwirkung (ca. 0,01 nm im Kontakt-Mode) über eine Oberfläche bewegt. Die Wechselwirkungspotenziale liegen bei ca. 10 eV bis 1 meV.<sup>[88]</sup>

Die Oberflächenstruktur des Substrats lenkt dabei den Biegebalken (Cantilever) mit der Spitze positionsabhängig aus, welche mit optischen Sensoren gemessen wird. Dadurch wird ein Maß für die, zwischen Spitze und Oberfläche, wirkenden atomaren Kräfte dargestellt (Prinzip des Profilometers). Man erhält somit ein Abbild der auf die Spitze wirkenden mechanischen oder elektromagnetischen Kräfte (z-Achse) über der abgetasteten Fläche mit einem dreidimensionalen Erscheinungsbild. Es treten hierbei Kräfte mit kurzer Reichweite (Überlagerung von Orbitalen) mit überwiegend repulsivem Charakter (verantwortlich für atomare Auflösung) und Kräfte mit langer Reichweite (> 0,1 nm bis 10 nm; van-der-Waals-Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) mit vorwiegend attraktivem Charakter auf.

Die beim Abtastvorgang auf die Spitze wirkenden Kräfte mechanischer oder auch elektromagnetischer Herkunft werden gleichzeitig zum Abtastvorgang aufgezeichnet. Anders als bei der AFM wird bei der STM der zu der oder von der Spitze wegfließende Tunnelstrom gemessen und zur Bilderzeugung ausgewertet.<sup>[89][84]</sup>

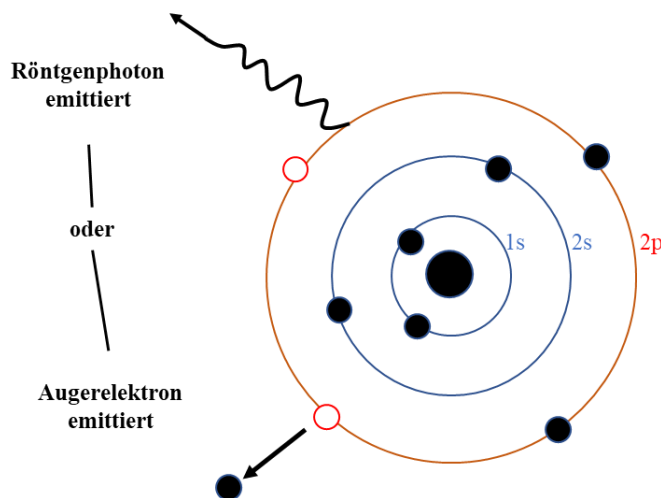
### 3.7.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy, oft auch ESCA = electron spectroscopy for chemical analysis) ist eine bedeutende Methode um die chemische Zusammensetzung vor allem von Festkörpern bzw. deren Oberfläche zerstörungsfrei zu bestimmen. Aufgrund der geringen Modifizierungstiefe der Oberflächenvorbehandlung (wenige nm) ist die XPS als

oberflächensensitive Technik für eine Charakterisierung der elektronischen und chemischen Struktur der modifizierten Oberfläche sehr geeignet.<sup>[90]</sup>

Das physikalische Prinzip der XPS beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt (H. Hertz 1887, W. Hallwachs 1904 und A. Einstein 1905) bei den Elektronen, angeregt durch absorbierte Photonen, die das Atom verlassen. Die restliche Energie, die die Ionisierungsenergie des Elektrons übersteigt, wird auf das angeregte Elektron in Form von kinetischer Energie übertragen, wodurch auf die chemische Umgebung sowie den gebundenen Zustand, den das Elektron verlassen hat, geschlossen werden.

Mit der XPS Methode kann eine Oberfläche (bis in etwa 1-2 nm Tiefe) auf alle chemischen Elemente außer Wasserstoff und Helium qualitativ und quantitativ untersucht werden. Die elementarabhängige Erfassungsgrenze liegt zwischen 0.1-1.0 % Oberflächenkonzentration. Im Gegensatz zur guten Tiefenauflösung steht die geringe Ortsauflösung die zu einer mangelnden lateralen Auflösung, wie bei allen gängigen Spektrometern, führt. Es kann der Mittelwert der Zusammensetzung der Substratoberfläche in einem Bereich von minimal 1mm<sup>2</sup> ermittelt werden.<sup>[91]</sup>



**Abbildung 3.18:** Ausstrahlung Photoelektron und Augerelektron.<sup>[92]</sup>

Die Oberflächensensitivität des XPS-Spektrometers ist durch die geringe mittlere freie Weglänge der Photoelektronen begründet. Sie ist im Wesentlichen von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Die kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) der angeregten Röntgenphotoelektronen, die den Festkörper ohne Wechselwirkungen mit anderen



Teilchen verlassen, wird durch das Einstein-Gesetz von der Erhaltung der Energie bestimmt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi_A - E_{\text{Bin}} \quad 3.26$$

Dabei ist  $h\nu$  die Frequenz des eingestrahlteten Photons (Röntgenquant) und  $\Phi_A$  die materialabhängige Austrittsarbeit, welche aufgebracht werden muss, damit das Elektron den Festkörperverband verlassen kann.  $E_{\text{Bin}}$  definiert die effektive Bindungsenergie. Die freigesetzten Photoelektronen werden bei der XPS Methode nach Anzahl und Energie charakterisiert. Jedes Photoelektronenspektrometer besteht aus einer Röntgenquelle, dem Elektronen- Energie-Analysator, dem Elektronendetektor sowie Monochromatoren und Filter.<sup>[93]</sup>

XPS-Messungen werden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, welches durch eine Ionengetterpumpe, sowie mehreren Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen erreicht wird. Die in der Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie am häufigsten verwendeten Röntgenstrahlung, ist die  $K_\alpha$ -Strahlung der Elemente Magnesium (Mg) und Aluminium (Al), deren Quantenenergie bei 1253.6 eV bzw. 1486.6 eV liegt. Eine qualitative Analyse erfordert zunächst die Messung eines Übersichts-Rumpfniveauspektrums, wie in Abb. 3.19 gezeigt wird.<sup>[94]</sup>

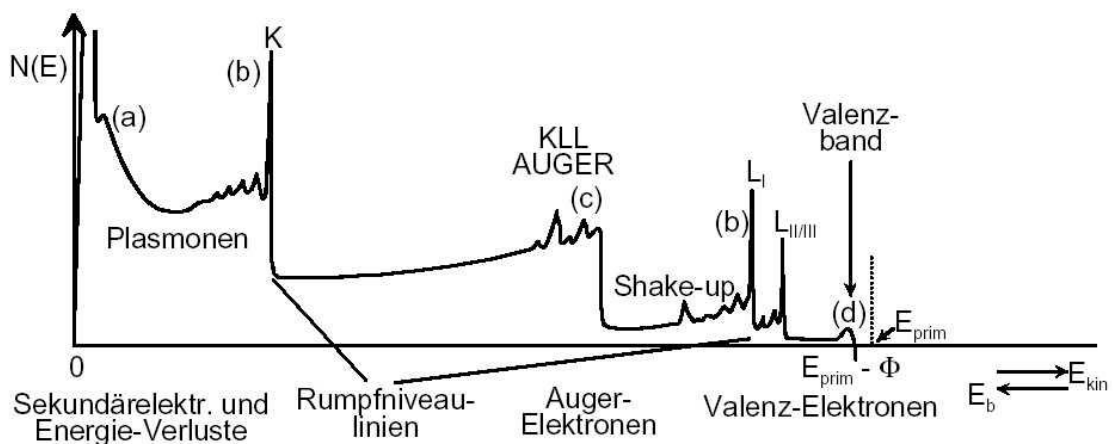


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums.<sup>[94]</sup>

### 3.7.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM = Transmission Electron Microscopy) umfasst nicht nur die mikroskopische Abbildung, sondern auch die Elektronenbeugung und chemische Analyse mit speziellen Spektrometern für Röntgenstrahlung und Energieverluste der Elektronen. Bei der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie werden vier Methoden miteinander vereint:

- Elektronenmikroskopische Abbildung,
- Elektronenbeugung,
- Analyse charakteristischer Röntgenstrahlung,
- Elektronenenergieverlust-Analyse.

Bei der TEM wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt, wodurch ein Durchlicht-Elektronenbild mit einer Vergrößerung von 100 x bis ungefähr 500000 x und einem Auflösungsvermögen von etwa 0,2 nm erzeugt wird. Daher muss die Probe sehr dünn und die Energie des Elektronenstrahls sehr hoch sein.<sup>[95]</sup>

Bei der standardmäßigen Hellfeld-Abbildung müssen möglichst viele Elektronen des Elektronenstrahls die Probe durchdringen können. Ausschlaggebend für eine gute Bildqualität bei der TEM Messung ist die Qualität der Probenpräparation. Die Grundlagen der Optik finden auch für die Bilderzeugung in der TEM Mikroskopie Anwendung. Das Auflösungsvermögen eines TEM Mikroskops ist von der Wellenlänge der zur Abbildung verwendeten Energiequelle abhängig. Durch die Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen entstehen kürzere Wellenlängen die zu einem gesteigerten Auflösungsvermögen führen.

Hauptsächlich findet das TEM Mikroskop Anwendung in der Materialwissenschaft zur Untersuchung der Grenzflächen in Verbundwerkstoffen, der Versetzungen in Metallen, der Feinstruktur von Polymeren, von dünnen Metallschichten, Schichtkeramiken und anderen Objekten, sowie zur Lokalisierung von Elementen innerhalb der Probe.<sup>[96]</sup>

### 3.7.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. scanning electron microscope, SEM) ist eine elektronenmikroskopische Methode zur Abbildung von Oberflächen. Bei der REM Messung wird die Substratoberfläche zeilenweise von einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Durch den Elektronenstrahl werden an jedem Ort der Oberfläche Sekundärelektronen, Rückstreuелеktronen und Röntgenstrahlen erzeugt. Mit Hilfe eines Detektors und eines Signalverarbeitungssystems werden zur Abbildung nur die Sekundärelektronen verwendet. Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht einen extrem breiten Vergrößerungsbereich, welcher üblicherweise zwischen 10 x und 100000 x (Auflösung liegt bei 4 nm bis 6 nm) liegt. Das Präparationsverfahren für REM-Proben sind meistens einfacher als die für TEM-Proben, da die Oberfläche von ganzen Substraten untersucht werden und keine Schnitte benötigt werden. Um eine Aufladung von Polymersubstraten zu vermeiden, ist es notwendig, die Oberfläche mit Gold zu bedampfen.<sup>[97]</sup>

Mit dem REM können allerdings nicht nur die Oberfläche eines Substrates abgebildet werden, sondern es kann auch auf die Materialzusammensetzung geschlossen werden bzw. wie im TEM durchstrahlt werden, wenn das Substrat dementsprechend präpariert ist. Das REM kann anhand der drei Kenngrößen Auflösung, Vergrößerung und Tiefenschärfe, eingeordnet werden. Das REM kann eine wesentlich höhere Auflösung und Vergrößerung im Vergleich mit einem Lichtmikroskop (LM) erzielen, auch die Tiefenschärfe ist wesentlich größer als beim LM und TEM. Ein modernes TEM, ist bzgl. Auflösung unangefochtener Spitzenreiter.<sup>[98]</sup>

### 3.7.6 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (ESEM)

Das Environmental scanning electron microscope (ESEM) stellt eine spezielle Weiterentwicklung des Rasterelektronenmikroskops (Rasterelektronenmikroskop) dar, bei dem die Umgebungsbedingungen der zu untersuchenden Substrate verändert werden können. Daher ist die Betrachtung von feuchten, nassen oder öligen Substratoberflächen möglich. Der im Hochvakuum erzeugte Primärelektronenstrahl trifft auf das Substrat, welches sich im Niedrigvakuum (bis ca. 60 mbar) befindet. Durch die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Substratoberfläche entstehen u.a. Sekundärelektronen, die in Richtung des Detektors beschleunigt werden

(Spannung ca. 1 kV). Durch spezielle GSE-Detektoren (Gaseous Secondary Electron Detector) welche sich ringförmig um die Austrittsstelle des Primärelektronenstrahls befinden, werden die Sekundärelektronen detektiert. Durch die Kollision der Sekundärelektronen mit den Gasmolekülen werden lawinenartig neue Elektronen (environmental secondary electrons, ESE) erzeugt. Daraus resultiert letztlich ein Verstärkungseffekt, der für die Bildsignalverstärkung genutzt wird.

Durch diese Methode werden die üblichen Präparationsschritte wie Fixieren, Entwässern, Trocknen und Bedampfen mit einer leitenden Metallschicht (z.B. Gold) eliminiert. Durch Veränderung des Vakuums, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit in der Probenkammer können dynamische Prozesse wie z.B. Kristallisationsvorgänge oder Deformationen beobachtet werden. Das ESEM kann auch als konventionelles Rasterelektronenmikroskop im Hochvakuum betrieben werden.<sup>[99][100]</sup>

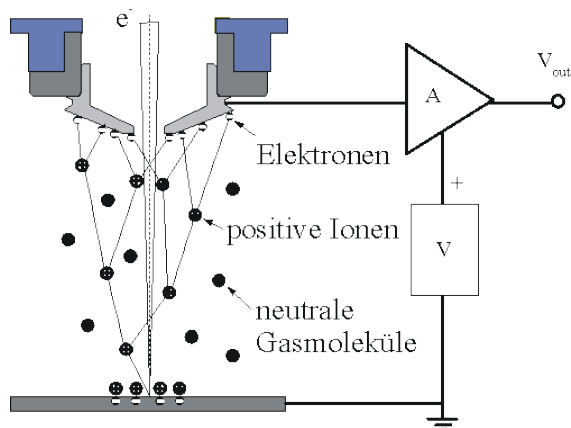


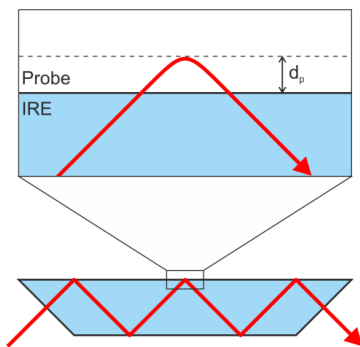
Abbildung 3.20: Prinzip ESEM.<sup>[101]</sup>

### 3.7.7 ATR – FTIR – Spektroskopie

Die ATR-Infrarotspektroskopie (engl. attenuated total reflection, abgeschwächte oder verminderte Totalreflexion) ist eine Messtechnik der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) für die Untersuchung auf der Oberfläche undurchsichtiger Stoffe. Mit dieser Methode können in den meisten flüssigen, pastösen und festen Proben ohne aufwendige Probenvorbereitung direkt auf die Kristalloberfläche aufgetragen und anschließend vermessen werden. Im Allgemeinen erlaubt die IR-Spektroskopie, eine zerstörungsfreie Aussage über chemische Bindungen, da nur geringe Anregungsenergien auf die Probe wirken. Durch die Verbindung der ATR-Methode

mit einem Infrarot-Spektrometer (FTIR = Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie), wird eine hohe Nachweisempfindlichkeit für chemische Veränderungen in der Oberfläche erreicht.<sup>[102]</sup>

Das Prinzip dieser Methode beruht auf physikalischen Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien. Trifft ein Lichtstrahl in einem Medium mit hohem Brechungsindex (dichteres Medium) dem ATR-Kristall schräg auf die Grenzfläche, zu einem optisch dünneren Medium der Probenoberfläche, dann wird der Strahl, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt, in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber trotzdem einige Lichtwellenlängen tief in das optisch dünnere Medium ein (Oberflächenwellen). Wird die Energie dieses Anteils wieder völlig in das Medium mit höherem Brechungsindex zurückgeführt, dann spricht man von Totalreflexion, Abb. 3.21. Wird aber die ins optisch dünnere Medium eingedrungene elektromagnetische Strahlung absorbiert, dann fehlen die entsprechenden Wellenlängen im reflektierten Strahl. Auf dieser Grundlage basiert die ATR-Technik.<sup>[103]</sup>



**Abbildung 3.21:** Schematische Darstellung der abgeschwächten Totalreflexion.<sup>[103]</sup>

Aus diesem Grund ist bei der ATR-Methode die Eindringtiefe  $d_p$ , (Gl. 3.26), der Strahlung von der Wellenlänge der in Totalreflexion geführten Strahlung, vom Eintrittswinkel  $\theta$  und dem Quotienten der Brechungsindices zwischen Probe und ATR-Kristall abhängig.

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta_E - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad 3.26$$

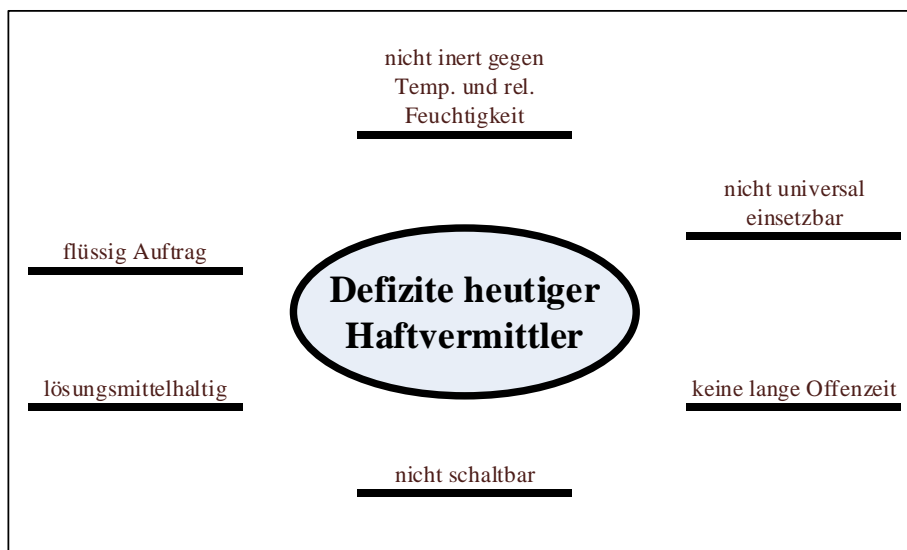
Durch die Gleichung 3.26 kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Eindringtiefe des Infrarot Strahls dem Mittelwert der erfassten effektiven Schichtdicken entspricht. Die Eindringtiefe ist proportional zur Wellenlänge der einfallenden Strahlung, was bedeutet, dass bei einer hohen Wellenzahl die Eindringtiefe niedrig ist, und bei niedriger Wellenzahl entsprechend hoch ist.<sup>[104]</sup>

**Tabelle 3.7:** Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Wellenzahl des ATR-Kristalls und des Einfallwinkels  $\theta$ .<sup>[100]</sup>

Material	Germanium		Diamant	
$\theta$	24° (= $\theta_g$ )	36,9°	48°	48°
$\lambda$	Eindringtiefe [ $\mu\text{m}$ ]			
3000 $\text{cm}^{-1}$	1,676	0,296	0,212	0,646
1800 $\text{cm}^{-1}$	2,793	0,491	0,353	1,077
600 $\text{cm}^{-1}$	8,380	1,474	1,055	3,230

## 4. Zielsetzung der Arbeit

Bisherige auf dem Markt verfügbare Haftvermittler zeigen viele positive wie auch negative Eigenschaften, und es sind keine Haftvermittler bekannt, die alle gewünschten Eigenschaften mitbringen (Tabelle 2.1). In Abbildung 4.1 sind die wichtigsten negativen Eigenschaften aufgeführt, die die verfügbaren Haftvermittler teilweise oder ganz mitbringen.



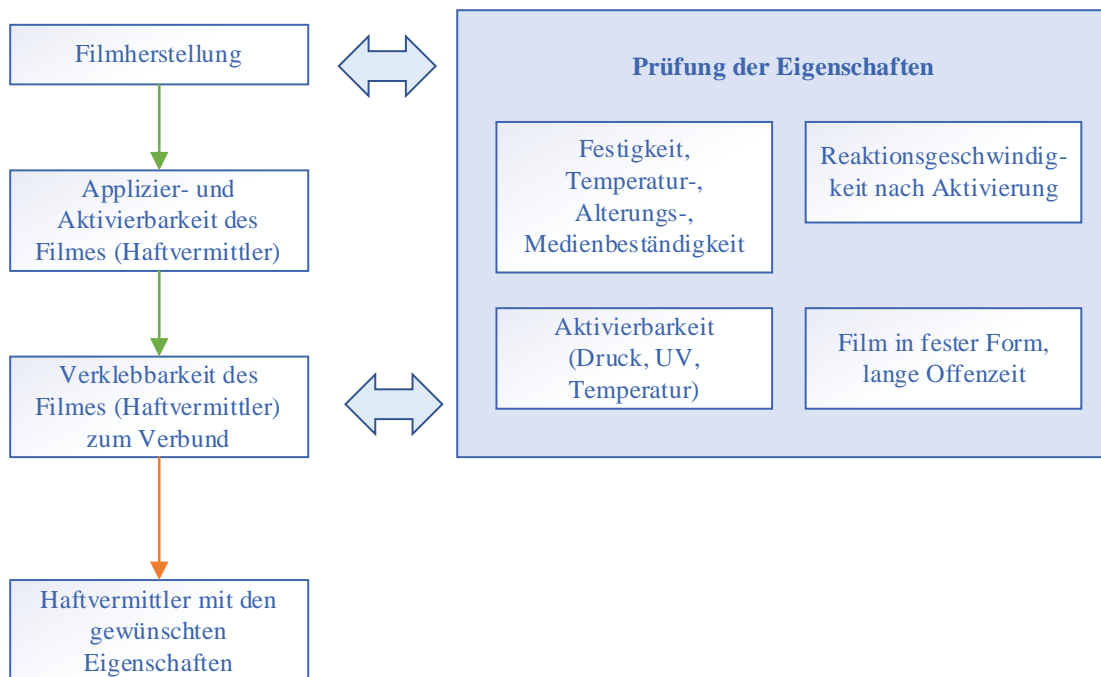
**Abbildung 4.1:** Darstellung der Defizite heutiger Haftvermittler.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, alle Defizite mit der Entwicklung eines neuen Haftvermittler zu eliminieren. Daher werden folgende Hypothesen in dieser Arbeit aufgestellt:

- Durch die Einarbeitung mikroverkapselter Isocyanate in einen reaktiven Film ist ein schaltbares und lösungsmittelfreies System mit langer Offenzeit herstellbar,
- Der erzeugte reaktive Film (Band) kann mittels Andruckrolle oder Ähnlichem auf allen Substraten manuell bzw. automatisch appliziert werden,

- Durch den blockierten Reaktionsmechanismus ist das System inert gegen Temperatur- und Feuchtigkeitseinfluss.

An diesen Punkten soll die vorliegende Arbeit anknüpfen und zudem grundlegende Untersuchungen zur Anwendbarkeit des reaktiven Films auf unterschiedlichen Substratoberflächen liefern. Unter dem Gesichtspunkt „Anforderungen und Eigenschaften“ werden der reaktive Film und ein Haftvermittler Primer 207 der Firma Sika Automotiv GmbH miteinander verglichen. Die Arbeit kann in drei Teilbereiche gegliedert werden (Abb. 4.2). Diese werden anhand der Herstellungskette von der Filmherstellung über die Applizier- und Aktivierbarkeit des Filmes bis hin zur nachgestellten Prozessanwendung „Verklebbarkeit des Haftvermittlers zum Verbund“ untersucht.



**Abbildung 4.2:** Schematische Abbildung der Zielsetzung dieser Arbeit.



## Filmherstellung

Aufgrund der Vielfalt der einsetzbaren Komponenten, wird zunächst die Eignung und Verarbeitbarkeit ausgewählter Rohstoffe evaluiert. Hierbei werden, unter Berücksichtigung bereits bekannter Rohstoffkombinationen, deren Einsatz über Mischbarkeitsversuche von Komponentengruppen (Polyolmischung) sowie Vernetzungsversuche mit monomerem Isocyanat untersucht. Auch die zerstörungsfreie Einarbeitung der mikroverkapselten Isocyanate sowie die Ermittlung der Reaktionsparameter und die Filmeigenschaften werden evaluiert. Ziel hier soll es sein, einen reaktiven Film zu entwickeln, der dem Anspruch an die gewünschten Eigenschaften entspricht.

## Applizier- und Aktivierbarkeit des Films

Neben der Filmherstellung muss auch dessen Applizier- und Aktivierbarkeit untersucht werden. Dies geschieht hauptsächlich durch die gängigen Prüfmethode aus dem Bereich der Klebtechnik (z.B. Gitterschnittprüfung, ATR-FT-IR Analyse). Ziel hierbei ist, zu überprüfen, ob der Film eine gute Anfangshaftung auf allen Substratoberflächen erzielt und sich anschließend zu einem reaktiven Haftvermittler aktivieren lässt.

## Verklebbarkeit des Films zum Verbund

Die Eigenschaften, die es zu erfüllen gilt, werden im Verbund sowie auch in Teilverbunden überprüft mit Hilfe gängiger Prüfmethode, <sup>[105][106]</sup> und die Eigenschaften des reaktiven Films mit denen des Sika Primer 207 verglichen. Ziel ist es, die aufgestellten Hypothesen zu beweisen und die Erfüllung der gewünschten Eigenschaften zu belegen.

Die vorliegende Arbeit beleuchtet dabei folgende Fragestellungen:

Angesichts der Nachteile heute verfügbarer Haftvermittler, die hauptsächlich auf deren fluiden Natur zurückzuführen sind, besteht das Interesse an der Entwicklung einer praxistauglichen Alternative, möglichst in fester, nicht flüssiger Form. Könnte ein Haftvermittler so entwickelt werden, dass er in fester Form als aktivierbarer Film (Band) auf den Substraten eingesetzt werden könnte? Ein solcher Film sollte eine gewisse Anfangshaftung (Adhäsion) mit der Substartoberfläche aufbauen, um dadurch auf der Oberfläche fixiert werden zu können. Ließe sich ein solcher Film durch eine gezielte Aktivierung vollständig vernetzen? Und wäre eine lange Offenzeit erreichbar, wenn der Primer erst nach gezielter Aktivierung seine vollständigen Eigenschaften aufbauen würde?

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Filmherstellung

Haftvermittler, welche flüssig aufgetragen werden, dominieren den aktuellen Stand der Technik, wozu hauptsächlich Isocyanat vernetzende Haftvermittler - Lösungsmittel basierend- verwendet werden, um einen möglichst schnellen und robusten Prozess zu erhalten. In diesem Kapitel soll jedoch die Möglichkeit untersucht werden, auch Haftvermittler in fester Form zu entwickeln, welche anschließend aktiviert werden können, um eine reaktive verklebbare Oberfläche zu gewährleisten. Hierzu wird der Einsatz von mikroverkapselten Isocyanaten, Katalysatoren und speziellen Polyol Mischungen studiert. Aufgrund der großen Vielfalt unterschiedlicher Polyole müssen mehrere unterschiedliche Mischungen untersucht werden, um die Eignung verschiedener Systeme zu evaluieren. In dieser Arbeit werden verschiedene Polyol Mischungen, di- und trifunktional, variierende NCO/OH-Verhältnisse, sowie der Einsatz mikro-verkapselter Isocyanate detailliert untersucht und anschließend anhand der gewünschten Eigenschaften miteinander verglichen. Dazu wird die komplexe Prozesskette von der Filmherstellung über die Aktivierbarkeit bis hin zur Anwendung im Verbund analysiert. Zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Filme untereinander werden gängige Methoden aus Forschung und Entwicklung ausgewählt. Dieses Kapitel basiert grundlegend auf dem Patent von Steinbacher im Jahr 2019.<sup>[107]</sup>

#### 5.1.1 Auswahl der geeigneten Komponenten

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Komponenten mit unterschiedlichen Eigenschaften, muss ein Auswahlverfahren durch Grundlagenversuche, bei denen verschiedene Komponentenkombinationen und Reaktionsparameter geprüft werden, durchgeführt werden. Durch die Vorgabe der Eigenschaften, die der Film später haben soll, soll sichergestellt werden, dass der Film flexibel, klebrig, formstabil, applizier- und aktivierbar ist. Auf dieser Grundlage kann vorab festgestellt werden, dass ein reines Polydiol oder Polytriol als Gemisch oder als jeweilige Einzelkomponente, die für die Herstellung eingesetzt werden, ausgeschlossen werden kann. Eine Rezeptur, die nur aus einem oder mehreren Polydiolen besteht, wird zu keinem festen Film (z.B. formstabil) aufgrund seiner linearen Struktur vernetzen. Ähnliches gilt auch für den

alleinigen Einsatz von einem oder von einer Mischung aus Polytriolen, da die Triole sich zu einem hochverzweigten Netzwerk binden, was zu einem festen, nicht klebrigen Film führt, und sich in Bezug auf die spätere Klebrigkeit als nicht sinnvoll erwiesen hat, so dass geschlossen werden kann, dass es nur sinnvoll ist, einen Film mit einer Mischung aus Polydi- und triol zu entwickeln. Des Weiteren sind auch die chemischen Eigenschaften der Polyetherole maßgeblich für die Herstellung des Films, da die molare Masse der Polyole einen entscheidenden Einfluss auf die Viskosität und deren späteren Verarbeitbarkeit hat. Auch die späteren Filmeigenschaften können schon vorab durch die Wahl der molaren Masse der Polyole festgelegt werden, denn nach der Polyaddition zum Film entsteht ein hochelastisches Netzwerk durch langkettige Polyole oder ein eher festes kompaktes Netzwerk kurzkettige Polyole.

Die Polyole werden auch durch ihre OHZ [g KOH/kg] charakterisiert, welche aus dem technischen Datenblatt der Lieferanten hervorgeht. Sollte diese Angabe nicht vorhanden sein, kann die OHZ durch eine Titration ermittelt werden. Durch Einsetzen der OHZ in Gleichung 7.5 (siehe Experimenteller Teil) kann der OH-Gehalt für spätere Berechnungen des NCO/OH-Verhältnis ermittelt werden. Der OH-Gehalt [%] ist eine wichtige Kenngröße für die theoretische Berechnung des NCO/OH-Verhältnis, was als Grundlage für die Herstellung der Grundformulierung dient. Nach theoretischer Evaluierung der Funktionalität, der molaren Masse und der des OH-Gehaltes geeigneter Polyole, wird ein ähnliches Verfahren zur Auswahl des monomeren Isocyanats durchgeführt.

Für die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten monomeren Isocyanate sind primär nur aromatische Isocyanate aufgrund ihrer hohen Reaktivität in Betracht gezogen worden, da der Film sehr zeitnah weiterverarbeitet werden muss, und dies durch den Einsatz von aliphatischen Isocyanaten nicht gewährleistet werden kann. Die Problematik der aromatischen Isocyanate liegt in ihrem Aggregatzustand, der bei den meisten fest ist, weil sie unterhalb von 40 °C kristallisieren, was den Einsatz bei RT erschwert. Durch das Rekrystallisieren des Isocyanats bei Temperaturen > 40 °C wäre ein Einsatz denkbar, allerdings nicht geeignet für katalysierte Systeme, da durch den erhöhten Temperatureintrag des vorgewärmten Isocyanats die Vernetzungsreaktion unkontrolliert beschleunigt würde.

Isocyanate werden durch ihre Funktionalität, die molare Masse und den NCO-Gehalt [%] charakterisiert, die auch in den Angaben der charakteristischen Eigenschaften aus dem technischen Datenblatt der Lieferanten ersichtlich sind. Der

NCO-Gehalt der Isocyanate kann ggf. bei fehlender Angabe im technischen Datenblatt durch Titration ermittelt werden.

Anhand der vorangegangenen Grundlagenversuche und der Empfehlung aus der Literatur<sup>[108]</sup> konnte die Anzahl der potentiellen Isocyanate und Polyole auf neun reduziert werden. In Tabelle 5.1 werden die Komponenten aufgelistet, die durch eine Vorauswahl aufgrund Ihrer Eigenschaften zum Einsatz kamen.

**Tabelle 5.1:** Vorauswahl möglicher Komponenten (Isocyanat/Polyol)

Handelsname	Stoff- klasse	Molare Masse [g/mol]	Funktionalität	OH- Gehalt [%]	NCO- Gehalt [%]
Desmodur 2460 M	Isocyanat	250	2	---	33,6
Desmophen 2060 BD	Diol	1966	2	1,73	---
Acclaim Polyol 4200	Diol	3862	2	0,88	---
Acclaim Polyol 12200	Diol	10182	2	0,34	---
Poly THF 1000	Diol	1000	2	3,4	---
Poly THF 1400	Diol	1400	2	2,4	---
Poly THF 2000	Diol	2000	2	1,7	---
Desmophen 1380 BT	Triol	435	3	11,7	---
Desmophen 4042 BT	Triol	3654	3	1,4	---

Beim ausgewählten Isocyanat Desmodur 2460M handelt es sich um ein oberhalb von 20 °C flüssiges Isomerengemisch aus 2,2 MDI, 2,4 MDI und 4,4 MDI, mit hohem Anteil an 2,4-Isomeren, was den Einsatz bei RT ermöglicht, und bei den Polyolen handelt es sich um kurz- und langkettige Di- und Triole (Polyetherole). Durch diese können die beiden Extreme „fest und kompakt“, sowie „weich und elastisch“, getestet werden.

### 5.1.2 Herstellung einer geeigneten Grundformulierung

In zahlreichen Grundlagenversuchen zur Herstellung einer geeigneten Grundformulierung werden die vernetzten Filme auf ihre gewünschten Eigenschaften wie Klebrigkeit, Formstabilität und OH-Überschuss geprüft. Der OH-Überschuss wird benötigt, damit bei der späteren Filmaktivierung ausreichend reaktive OH-Gruppen

vorhanden sind, die mit dem freigesetzten Isocyanat der mikroverkapselten Isocyanate reagieren können. Aufgrund der Eigenschaft „OH-Überschuss“, wurde für die Grundlagenversuche ein NCO/OH-Verhältnis von 0,86 gewählt, das sich aus der eingesetzten Masse und dem NCO-Gehalt des Isocyanats sowie der eingesetzten Masse und dem OH-Gehalt der Polyolmischung berechnet. Der OH-Gehalt der Polyolmischung lässt sich wiederum durch (Gl. 5.1) berechnen. Alle in dieser Arbeit eingesetzten Polyole haben laut Spezifikation einen Wasseranteil von < 0,01 %, weshalb keine weitere Berücksichtigung für die Berechnung des NCO/OH-Verhältnis notwendig ist.

$$\text{OH-Gehalt [\%]} = \frac{\sum m_{\text{OH1}} * X_{\text{OH1}} + m_{\text{OH2}} * X_{\text{OH2}} + \dots}{\sum m_{\text{OH1}} + m_{\text{OH2}} + \dots} \quad 5.1$$

Durch die Wahl des Isocyanats Desmodur 2460 M mit einem NCO-Gehalt von 33,6 % und einem gewählten NCO/OH-Verhältnis von 0,86 (OH-Überschuss) ergibt sich, dass die Polyolmischung einen OH-Gehalt von ca. 6,0 % haben muss, um das Verhältnis zu erreichen. Auf der Grundlage dieser Berechnungen wurden eine Vielzahl von Versuchen zur Herstellung einer Grundformulierung (Teil 1 und Teil 2) mit Vernetzung zum Film vorgenommen. Die untersuchten Grundformulierungen mit einer Gesamtmasse von 10,0 g sind in Tabelle 5.2 dargestellt, zu ihrer Herstellung wird, wie in 7.1.6 „Herstellung der Grundformulierung“ beschrieben, vorgegangen.

Hierbei wurden die Polyole unter händischem Rühren bei RT solange miteinander vermischt, bis eine homogene Phase vorlag, und anschließend der Mischung unter weiterem Rühren das monomere Isomerengemisch des Methylendi(phenylisocyanat) (MDI; Desmodur 2460M) zugegeben. Das monomere Isocyanat weist eine hohe Reaktivität auf, wodurch es unter Wärmeentwicklung (Exothermie) anfängt, mit der Polymischung zu vernetzen (Polyaddition), wobei ein stetiger Anstieg der Viskosität auf das Voranschreiten der Reaktion schließen lässt. Nach ca. 1 Stunde wird ein Teil der Mischung mit einem Holzspatel dünn auf einen Objektträger gestrichen und der andere Teil mit der ATR-FT-IR Analyse stündlich, wie in 7.1.6 „Prüfung der Filmeigenschaften der Grundformulierung“ beschrieben, bis zum Reaktionsende gemessen.

**Tabelle 5.2:** Materialmatrix der Grundformulierungen Teil 1.

Rezeptur	2460M	2060	1380	Acclaim	Acclaim	4042
		BD	BT	4200	12200	BT
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
R 1	1,38	2,10	1,59	---	---	---
R 2	1,35	2,11	1,57	---	---	---
R 3	1,34	2,11	1,55	---	---	---
R 4	1,36	2,09	1,56	---	---	---
R 5	1,25	2,40	1,38	---	---	---
R 6	1,28	2,42	1,39	---	---	---
R 7	0,24	---	---	---	3,18	1,68
R 8	1,27	---	1,50	2,26	---	---
R 9	2,40	---	3,22	---	4,40	---

Alle Grundformulierungen Teil 1 zeigten eine lang andauernde Vernetzungsreaktion von 72 Stunden mit teils sehr viskosen, nicht standfesten Filmen, und besonders bei den Rezepturen 1-6 war ein starkes Verlaufen des Films vor Beendigung der Vernetzung festzustellen. Die Bewertung für die Klebrigkeit erfolgt mit der Prüfung „Fingertack“, wie in 7.1.6 „Prüfung der Filmeigenschaften der Grundformulierung“, beschrieben und die Standfestigkeit wurde rein visuell überprüft, da ein Verlaufen der Filme nach der Applikation sehr deutlich zu erkennen war. Der OH-Gehalt entsprach bei allen Filmen dem Anspruch an einen OH-Überschuss im Film, dies wurde durch die Titration der OHZ, wie in 7.1.3 „Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses aus di- und tri funktionalen Polyetherolen“ beschrieben, durchgeführt. In Tabelle 5.3 werden die Ergebnisse der Filmeigenschaften dargestellt und bewertet.

**Tabelle 5.3:** Prüfung der Filmeigenschaften Teil 1.

Rezeptur	NCO/OH	Film	Klebrigkeit	Standfest	OH-Gehalt [%]
R 1	0.84	o	+	-	1.5
R 2	0.84	o	+	-	1.6
R 3	0.84	o	+	-	1.7
R 4	0.84	o	+	-	1.6
R 5	0.86	o	+	-	1.5
R 6	0.86	-	-	-	1.5
R 7	0.80	-	-	-	1.8
R 8	0.87	-	o	-	1.5
R 9	0.84	-	-	-	1.6

Wie aus Tabelle 5.3 hervorgeht, handelt es sich bei den Rezepturen 1-6 um potenzielle Filme, bei denen es noch einer Optimierung bedarf. Für die Optimierungsversuche zur Erreichung der gewünschten Filmeigenschaften wurde der Einsatz eines Katalysators, der Zusatz eines Additivs sowie eine Änderung der Reaktionsparameter überprüft. Alle Modifikationen wurden mit der gleichen Grundrezeptur wie bei den Rezepturen 1-6 durchgeführt, und als Katalysator wurden zwei Typen Borch Kat 0244 und Borch Kat 315 der Firma Borchers als 10,0 % ige Lösung (in Butylacetat) eingesetzt. Das eingesetzte Additiv war in diesem Fall eine pyrogene Kieselsäure HDK H 2000 der Firma Wacker, die über 5 Tage bei 100,0 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Auch hier wurde die Formulierung, wie zuvor schon beschrieben, durchgeführt, allerdings mit der Änderung, dass vor der Zugabe des monomeren Isocyanats der Katalysator und/oder die pyrogene Kieselsäure der Polyolmischung zugeben wurden, und erst nach einer homogenen Verteilung der Zusätze in der Mischung das monomere Isocyanat zudosiert wurde. Ein Teil der weiteren Formulierungen wurde nach der Zugabe des Isocyanats 1,5 Stunden im Trockenschrank getempert. In Tabelle 5.4 wird die Versuchsmatrix der Grundformulierung Teil 2 mit allen Modifikationen und deren Kombinationen dargestellt.



**Tabelle 5.4:** Parameter Kombinationen und Bewertung der Filmeigenschaften Teil 2.

Rezeptur	Film	Kat.	Kieselsäure	Temperiert [80,0 °C]	Klebrigkeit	Standfest
R 10.1	-	#	#	#	+	-
R 10.2	-	#	#	x	+	-
R 10.3	-	#	x	#	-	+
R 10.4	-	#	x	x	-	+
R 10.5	-	x*	#	#	-	+
R 10.6	-	x*	#	#	-	+
R 10.7	-	x*	#	x	-	+
R 10.8	+	x**	#	x	o	+
R 10.9	+	x**	#	x	o	+
R 10.10	+	x**	#	#	o	+
R 10.11	+	x**	#	#	o	+

x = ja # = nein \* Kat. 315 \*\* Kat. 0244

Durch den Versuchsteil 2 der Grundformulierung wurden diverse Erkenntnisse gewonnen, auf welchen die Arbeit weiter aufgebaut wurde:

Bei den Rezepturen 10.1 und 10.2 handelt es sich um die gleiche Formulierung wie bei Teil 1 R 1 – R 6, nur dass bei 10.2 der Formulierung vor dem Applizieren 1,5 Stunden getempert wurde, dabei konnte festgestellt werden, dass die Vernetzungsreaktion beschleunigt wurde, jedoch die Eigenschaften gemäß Tabelle 5.4 unverändert blieben. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden beide Rezepturen nochmals als R 10.3 und R 10.4 wiederholt, mit dem Unterschied, dass beiden Rezepturen 2,0 % trockene pyrogene Kieselsäure unter Rühren zugegeben wurde. Sowohl der bei RT und der bei 80 °C getemperte Ansatz zeigten nach der Vernetzung eine erhebliche Standfestigkeit in Form eines festen brösligen Films ohne Klebrigkeit. Dies führte zu dem Entschluss, in Hinblick auf den späteren Einsatz einer viskositätsändernden Komponente in Form von mikroverkapselten Isocyanaten, auf die Verwendung einer pyrogenen oder funktionalisierten Kieselsäure zu verzichten.

Bei den Rezepturen 10.5 bis 10.7 wurde der Katalysator 315 als 10,0 % ige Lösung in Butylacetat eingesetzt und auf die Gesamtmasse der Formulierung 0,2 Gew.-% der Katalysatorlösung zugegeben. Bei R 10.7 wurde zusätzlich die Formulierung 1,5 Stunden vor dem Applizieren bei 80,0 °C getempert. Das Resultat aller drei Formulierungen war gleich, da alle Formulierungen binnen von 30 min durchpolymerisiert waren. Da es sich bei dem Katalysator 315 um einen sehr reaktiven Katalysator auf Bismut-Neodecanoat Basis handelt, und die Reaktion nach

geringfügiger Zugabe unter starker Wärmeentwicklung zur Durchpolymerisierung führte, wurde noch der Einsatz eines weiteren Katalysators geprüft, weil ein Applizieren der Formulierung zu einem Film nicht möglich war.

Bei den Rezepturen 10.8 – 10.11 wurde ebenfalls ein Katalysator 0244 als 10 % ige Lösung in Butylacetat mit 0,2 Gew.-% auf die Gesamtmasse eingesetzt, und die Rezepturen 10.8 und 10.9 wurden vor dem Applizieren 1,5 Stunden bei 80 °C getempert. Das Ergebnis aller vier Filme war identisch, es war ein standfester, leicht klebriger Film entstanden, der sich zudem noch gut applizieren ließ. Bei dem hier eingesetzten Katalysator 0244 handelte es sich um einen nachweislich weniger reaktiven Katalysator auf Metallcarboxylat Basis. Auf Grundlage der in Teil 2 erlangten Ergebnisse wurde mit den Formulierungen 10.8 – 10.11 in dieser Arbeit weitergearbeitet und versucht, die Performance bzgl. der Klebrigkeit zu verbessern, indem für die Grundformulierung ein NCO/OH-Verhältnis von 0,7 gewählt wurde, welches mit dem Einsatz eines weiteren Diols umgesetzt wurde. Zur Umsetzung wurde der bis dato bestehenden Grundformulierung aus Desmophen 2060 BD, Desmophen 1380 BT und Desmodur 2460 M noch je ein weiteres Diol, ein Polytetrahydrofuran der Firma BASF zugesetzt. Hierbei handelte es sich um drei PTHF mit unterschiedlichen OH-Gehalten und molaren Massen. In Tabelle 5.5 wird die Versuchsmatrix dargestellt, in der der Einsatz des PTHF mit einem NCO/OH-Verhältnis evaluiert wurde. Es wurden je 4 Ansätze à 10,0 g pro PTHF Variante formuliert: bei RT, bei RT mit Katalysator, bei 80,0 °C getempert und mit Katalysator und 80,0 °C getempert. Vor dem Einsatz des PTHF musste dieses ca. 4 Stunden auf 40,0 °C erwärmt werden, da das PTHF bei RT kristallin vorliegt. Anders als beim Isocyanat war es nicht problematisch das vorgewärmte PTHF einzusetzen, da es in der Polyolmischung relativ schnell wieder auf RT abgekühlt und homogen in der Mischung verteilt wurde. Dadurch war keine erneute Kristallisation des PTHF möglich, was ggf. zu einem unerwünschten Feststoffanteil in der Mischung geführt hätte. Zudem waren bei der Zugabe des vorgewärmten PTHF keine reaktiven Komponenten in der Mischung vorhanden, die durch den Wärmeeintrag des PTHF hätten reagieren können, anders als bei der Zugabe des Isocyanats nach der die Vernetzungsreaktion erst startet.

**Tabelle 5.5:** Optimierung der Klebrigkeit durch verschiedene Komponentenkombinationen und Reaktionsbedingungen.

Rezeptur	2460M	2060	1380	PTHF	PTHF	PTHF	Kat.	Temp.
		BD	BT	1000	1400	2000	0244	80°C
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	10 % ig	1,5 h
R 11.1	2,50	0,90	3,00	3,60	---	---	#	#
R 11.2	2,50	0,90	3,00	3,60	---	---	x	#
R 11.3	2,50	0,90	3,00	3,60	---	---	#	x
R 11.4	2,50	0,90	3,00	3,60	---	---	x	x
R 12.1	2,30	3,40	2,80	---	1,50	---	#	#
R 12.2	2,30	3,40	2,80	---	1,50	---	x	#
R 12.3	2,30	3,40	2,80	---	1,50	---	#	x
R 12.4	2,30	3,40	2,80	---	1,50	---	x	x
R 13.1	2,30	3,40	3,00	---	---	1,30	#	#
R 13.2	2,30	3,40	3,00	---	---	1,30	x	#
R 13.3	2,30	3,40	3,00	---	---	1,30	#	x
R 13.4	2,30	3,40	3,00	---	---	1,30	x	x

x = ja # = nein

Durch die erweiterten Versuche zur Optimierung der Klebrigkeit mit Hilfe der Änderung des NCO/OH-Verhältnis sowie dem Einsatz eines weiteren Diols konnten weitere grundlegende Ergebnisse gesammelt werden. In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der erweiterten Versuchsreihe detailliert beschrieben.

**Tabelle 5.6:** Darstellung der Ergebnisse der Filmeigenschaften (Klebrig- und Standfestigkeit) aus den erweiterten Versuchen.

Rezeptur	NCO/OH	Film	Klebrigkeit	Standfest	OH-Gehalt [%]
R 11.1	0,72	-	o	+	1.9
R 11.2	0,72	-	o	+	2.1
R 11.3	0,72	-	o	+	1.9
R 11.4	0,72	-	o	+	2.2
R 12.1	0,72	o	o	+	1.9
R 12.2	0,72	o	o	+	1.9
R 12.3	0,72	o	o	+	2.0
R 12.4	0,72	o	o	+	1.9
R 13.1	0,72	+	+	+	1.8
R 13.2	0,72	+	+	+	1.8
R 13.3	0,72	+	+	+	1.9
R 13.4	0,72	+	+	+	1.8

Mit dem PTHF 1000 konnte keine Verbesserung der Klebrigkeit erreicht werden.

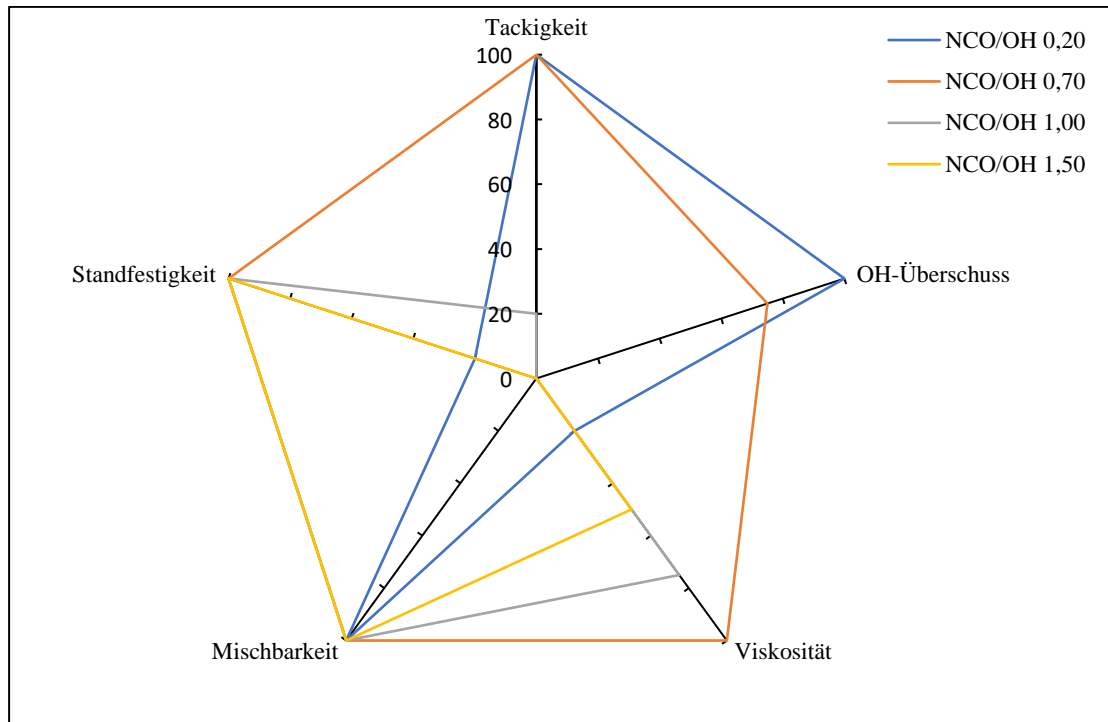
Bei allen vier Versuchsvarianten konnten aus den Formulierungen keine Filme erzeugt werden, da die Formulierungen nicht mehr applizierbar waren (Gummi ähnliche Konsistenz). Die gleiche Problematik wurde auch bei allen vier Versuchsformulierungen mit dem PTHF 1400 festgestellt. Die Vermutung lag nahe, dass die kurzkettigen Dirole äußerst schnell mit dem Triol und dem Isocyanat zu einem stark vernetzten Netzwerk zusammengewachsen sind, was zu einer starken Erhöhung der Viskosität in Bereiche  $> 100000$  mPa führte. Interessanterweise konnten bei allen Formulierungen mit dem PTHF 2000 ein positiver Trend beobachtet werden. Bei allen Versuchsformulierungen 13.1 – 13.4 konnte eine gute bis sehr gute Klebrigkeit, sowie eine beständige Standfestigkeit nach der vollständigen Vernetzung festgestellt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Grundformulierung, wie in Tabelle 5.7 abgebildet, den Anforderungen an den Haftvermittler bei den visuellen Prüfungen relativ nahekommt, was basierend auf diesen Ergebnissen durch weitere Methoden zur Überprüfung der Klebrig- und Standfestigkeit des Films validiert wurde.

**Tabelle 5.7:** Rezepturbestandteile der Grundformulierung.

2460M	2060 BD	1380 BT	PTHF 2000
[%]	[%]	[%]	[%]
23	34	30	13

### 5.1.3 Validierung des optimierten NCO/OH-Verhältnis 0,7

Um sicher zu stellen, dass das ermittelte NCO/OH-Verhältnis von 0,7 zielführend war, wurde ein Grenzlagen Test durchgeführt, bei dem 4 verschiedene NCO/OH-Verhältnisse gewählt wurden, um die daraus entstandenen Filme auf ihre Eigenschaften zu prüfen. Es wurden für diesen Test die NCO/OH-Verhältnisse von 0,20; 0,70; 1,00 und 1,50 ausgewählt, und alle durchgeführten Prüfungen wurden visuell durchgeführt und mit dem Standardverhältnis von 0,7 verglichen. Die Grafik in Abbildung 5.1 zeigt den Vergleich von Viskosität, Mischbarkeit, OH-Überschuss und Klebrig- und Standfestigkeit, und bestätigt, dass das NCO/OH-Verhältnis von 0,70 das einzige ist, in welchem die meisten Kriterien zu 100 % erfüllt werden. Die Mischbarkeit bei den unterschiedlichen NCO/OH-Verhältnissen war bei jeder Formulierung gewährleistet. Beim Verhältnis von 0,20 konnte die Formulierung zu keinem Film vernetzen, da der OH-Überschuss so hoch war, dass ein Großteil des Polyols keine Reaktion eingehen konnte. Daher ist der Film in einer honigähnlichen Konsistenz geblieben, was für die Bewertung der Klebrigkeit positiv zu werten war, jedoch konnte dadurch keine Formstabilität erreicht werden. Das Verhältnis von 1,50 führte zu einem komplett vernetzten formstabilen Film der weder eine Klebrigkeit noch einen OH-Überschuss besaß. Bezüglich der Viskosität vor der Filmherstellung konnten sowohl die Variante 1,00 und 1,50 nicht positiv bewertet werden, da es bei beiden zu einer schnellen Vernetzung durch den größeren Massenanteil an reaktiven monomeren Isocyanat kam. Auch eine Klebrigkeit konnte bei der Variante 1,00 nicht nachgewiesen werden, da der Film vollständig vernetzt war.

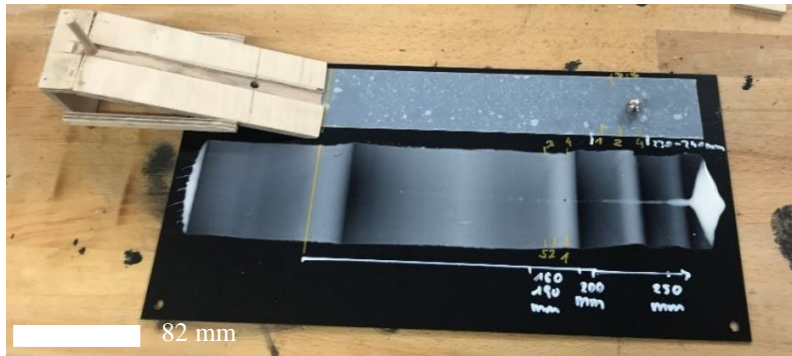


**Abbildung 5.1:** Vergleich der Eigenschaften Viskosität, Mischbarkeit, OH-Überschuss, Klebrig- und Standfestigkeit verschiedener NCO/OH-Verhältnisse im Film.

Durch diesen Versuch konnte das NCO/OH-Verhältnis von 0,7 zweifelsfrei als geeignet validiert werden.

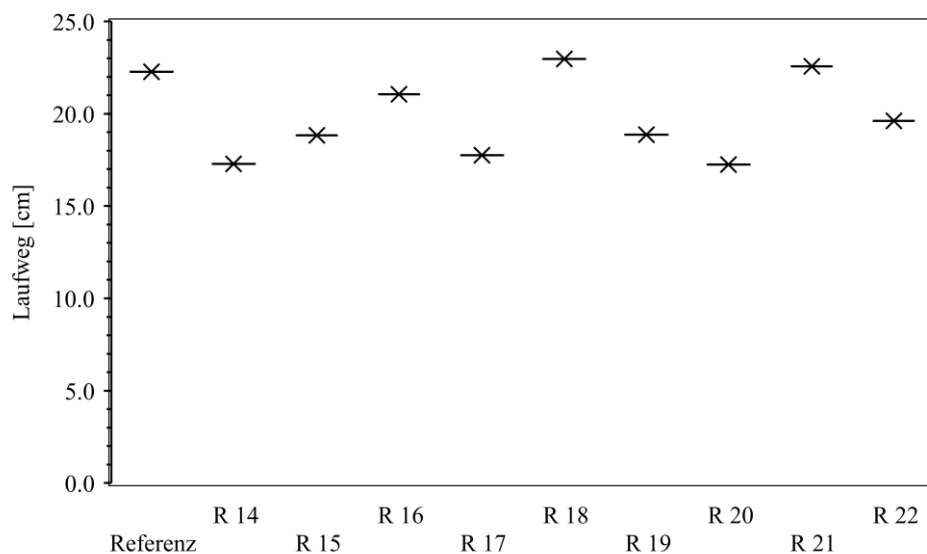
#### 5.1.4 Validierung der Klebrig- und Standfestigkeit

Neben dem Fingertack Test wurde der Film auch mit dem Rolling-Ball-Tack Test nach EN 1721 hinsichtlich Klebrig- und Standfestigkeit validiert. Für diesen Test, wie in 7.1.6 „Prüfung der Filmeigenschaften der Grundformulierung“ beschrieben, wurde eigens eine Vorrichtung in Anlehnung an die EN 1721 konstruiert (Abb. 5.2) und die Prüfung damit durchgeführt. Ab diesem Teil der Untersuchungen wurden die Ergebnisse der Klebrigkeit, sowie das später noch beschriebene Abschälverhalten der Schutzfolie vom Film mit einer schon zuvor gewählten Referenz, einem Doppelseitigen Klebeband 56172-00003 der Firma *tesa*, verglichen.



**Abbildung 5.2:** Roll-Ball-Tack Test nach EN 1721. <sup>[109]</sup>

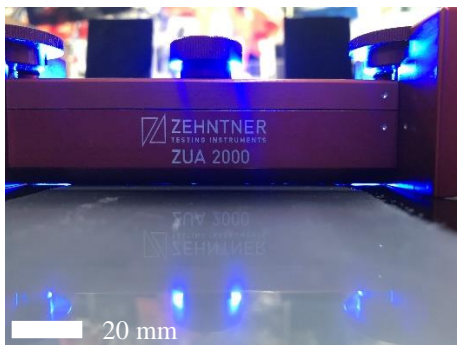
Bei diesem Test konnte die Klebrigkeit anhand des Laufweges der Kugel bis zum Abbremsen durch die Klebrigkeit des Films ermittelt werden. Der Laufweg begann ab dem Punkt des Auftreffens der Kugel auf den Film bis zum Punkt seinem Stillstand. Jeder gemessene Film wurde parallel mit der Referenz (doppelseitiges Klebeband) verglichen. Die Abbildung 5.3 stellt die Auswertung von 9 Filmen mit der gleichen Grundformulierung und einmal die Auswertung der Referenz (alle Messung der Referenz nahezu vergleichbar). Es wurden jeweils pro Film 5 Messungen durchgeführt, und anschließend das arithmetische Mittel daraus gebildet. Wichtig war, dass die Schutzfolien der Filme und der Referenz erst kurz vor der Messung abgezogen wurden, da sich die Klebrigkeit mit der Zeit verschlechtert (Feuchtigkeit, Staub etc.).



**Abbildung 5.3:** Laufweg der Metallkugel beim Roll-Ball-Tack Test der Referenz und verschiedenen Filmen.

Die Auswertung der Mittelwerte der einzelnen Formulierungen im Vergleich zu der Referenz hat gezeigt, dass innerhalb der einzelnen Formulierungen als auch im Vergleich untereinander und mit der Referenz verhältnismäßig ähnliche Werte erzielt wurden. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Filme eine ausreichende Klebrigkeit (Tack) hatten, um bei unterschiedlich klebfähigen Oberflächen eine Anfangsadhäsion aufzubauen.

Bei der Validierung der Standfestigkeit wurde, wie in 7.1.6 „Prüfung der Filmeigenschaften der Grundformulierung“ beschrieben, ein Rakel zur Überprüfung der Standfestigkeit und ein Laptoskop zur Trockenschichtdickenmessung verwendet, die Ermittlung der Standfestigkeit durch das Rakel wurde für eine schnelle Überprüfung der Standfestigkeit des vollständig vernetzten Films angewandt. Durch visuelle Betrachtung konnte durch nochmaliges Auflegen des Rakels festgestellt werden, dass zwischen Rakel und Film, der zuvor mit der gleichen Schichtdickeneinstellung aufgerakelt wurde, kein Licht durchscheint (Abb. 5.4), und somit als formstabil (standfest) zu bewerten war.



**Abbildung 5.4:** Prüfung der Standfestigkeit mittels Rakel

Als weitere Methode zur Bestimmung der Standfestigkeit wurde die Messung der Trockenschichtdicke mit einem Laptoskop auf dem vernetzten Film durchgeführt, um die visuelle Prüfung mit dem Rakel, durch die Ermittlung von Messwerten zu validieren. Hierbei wurden die Filme mit einer Schichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  auf einer Fläche von ca. 90 x 90 mm nach einem definierten Raster an mehreren Stellen (5) auf seine Schichtdicke überprüft. Tabelle 5.8 zeigt eine Aufstellung der Messwerte von den Filmen R 14 – R 22 mit der Angabe der Abweichungen. Von jedem Film wurden 5 Punkte vermessen und daraus das arithmetische Mittel gebildet.



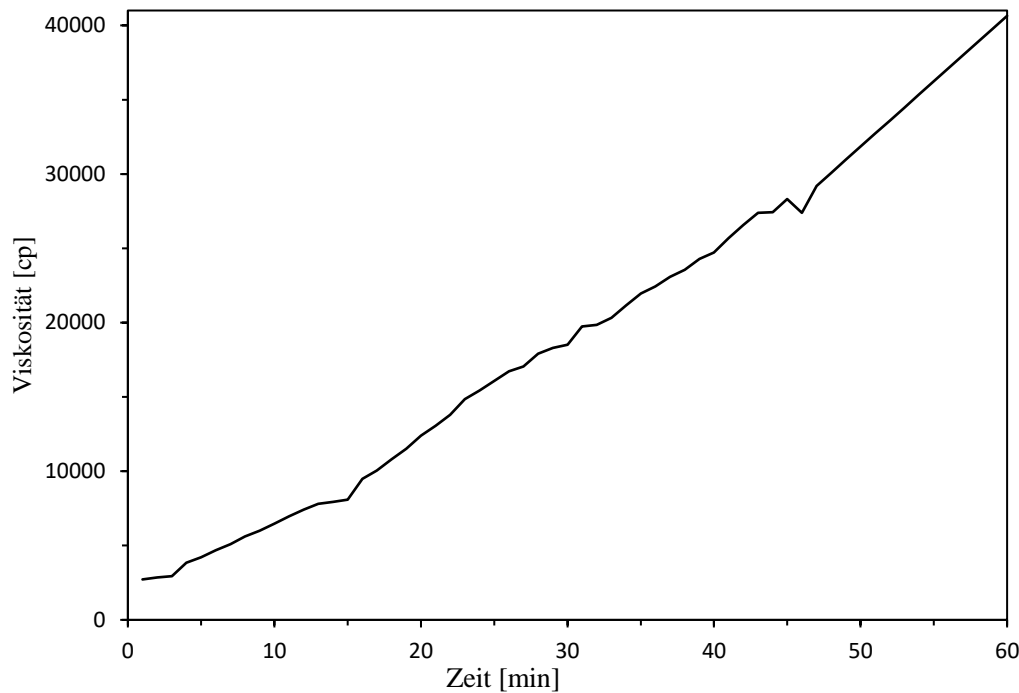
**Tabelle 5.8:** Auswertung Schichtdickenmessung im Mittel und Abweichung.

	R 14	R 15	R 16	R 17	R 18	R 19	R 20	R 21	R 22
Messpunkt 1 [ $\mu\text{m}$ ]	297	288	295	297	292	297	296	294	289
Messpunkt 2 [ $\mu\text{m}$ ]	288	286	288	298	290	294	291	297	290
Messpunkt 3 [ $\mu\text{m}$ ]	292	287	298	295	293	299	293	295	287
Messpunkt 4 [ $\mu\text{m}$ ]	287	299	296	297	294	287	289	294	295
Messpunkt 5 [ $\mu\text{m}$ ]	295	285	295	297	289	293	297	294	293
Mittelwert [ $\mu\text{m}$ ]	292	289	294	297	292	294	293	295	291
Abweichung [%]	3	4	2	1	3	2	2	2	3

Aus Tabelle 5.8 geht hervor, dass bei allen hergestellten Filmen mit einer Schichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  eine maximale Abweichung knapp unter  $< 5,0\%$  gemessen wurde. Die Abweichung wurde auf eine Messungenauigkeit aufgrund der händischen Durchführung der Messung zurückgeführt, bei der die Druckkraft der Messsonde auf den elastischen Film ausgeübt wurde. Das Ergebnis aus dieser Messung bestätigt, dass alle erzeugten Filme die gewünschte Standfestigkeit aufweisen. Durch die weiteren Ergebnisse konnte diese Grundformulierung als Basis aller nachfolgenden Untersuchungen festgelegt werden. Die Filme wurden anschließend nochmals gleich formuliert und der Viskositätsanstieg bis zur Filmapplizierung nach 60 min mittels Viskosimeter ermittelt.

### 5.1.5 Bestimmung der geeigneten Viskosität zur Filmherstellung

Ausschlaggebend für den Erfolg, dass ein Film nach dem Herstellen standfest bleibt, ist die Viskosität bzw. der Fortschritt der Vernetzungsreaktion, da mit zunehmender Vernetzung in der Formulierung auch die Viskosität stetig ansteigt. In Abbildung 5.5 wird der Viskositätsanstieg der Vernetzungsreaktion nach 60 min bei RT dargestellt. In den Grundlagenversuchen wurde festgestellt, dass bei allen Filmen die nicht getempert oder katalysiert waren, nach 60 min eine geeignete Viskosität der Formulierung vorlag, mit der sich Filme herstellen ließen, die die gewünschte Standfestigkeit aufwiesen.



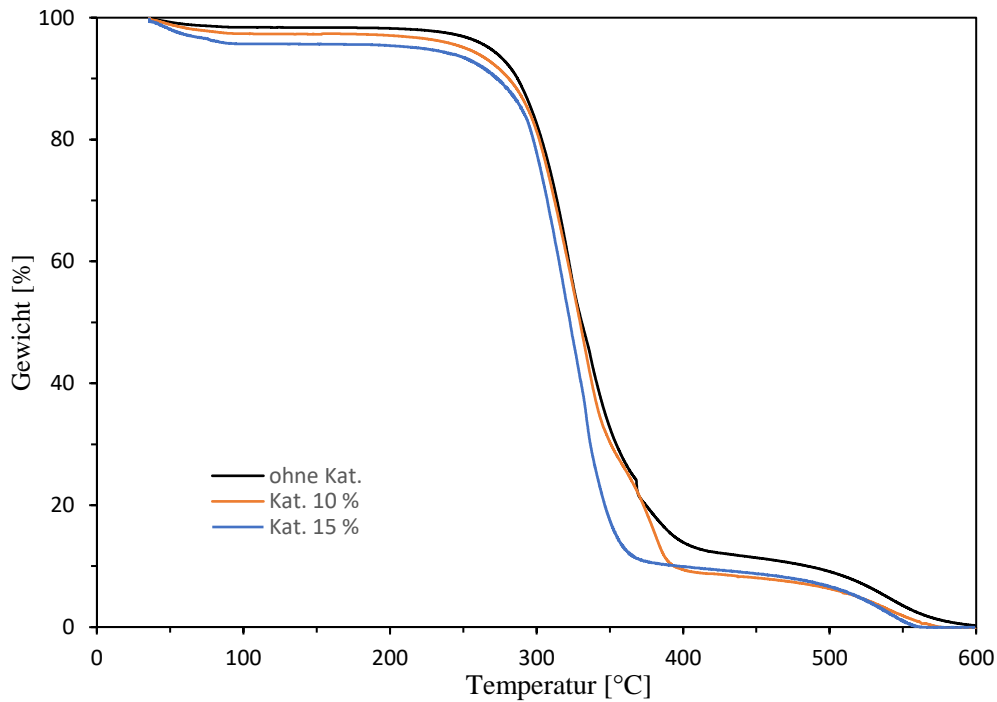
**Abbildung 5.5:** Viskositätsanstieg der Vernetzungsreaktion nach 60 min bei RT im Film.

Aus der Messreihe ging hervor, dass bei allen Formulierungen kurz vor der Filmherstellung eine Viskosität von  $\sim 37\text{-}41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  gemessen wurde. Die Umrechnung von cp nach  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  erfolgte durch die Division des gemessenen Wertes durch 1000. Durch diese Messreihe konnte eine weitere wichtige Kenngröße zur erfolgreichen Filmherstellung ermittelt werden.

### 5.1.6 Einfluss des Katalysators auf die Vernetzungsreaktion

Da die Reaktion bis zur vollständigen Filmvernetzung in dieser Formulierung sehr langsam abläuft, was für einen späteren industriellen Prozess nicht realisierbar wäre, wurde der Einsatz eines Katalysators auf etwaige Eigenschaftsveränderungen geprüft. Bei dieser Prüfung wurden 3 gleiche Grundformulierungen mit bereits bekannter Rezeptur einmal ohne Katalysator, einmal mit einer 10,0 %igen Kat. Lsg. und einmal mit einer 15,0 %igen Kat. Lsg. hergestellt. Bei der Katalysatorlösung handelte es sich um den Katalysator 0244 verdünnt mit Butylacetat. Nach der vollständigen Vernetzung aller Filme wurde von jedem Film eine thermogravimetrische Analyse (TGA), wie in 7.1.7 „Evaluierung geeigneter Reaktionsparameter / -bedingungen“, durchgeführt, um evtl. Veränderungen durch den Katalysator in der Filmvernetzung durch

Massenänderung zu ermitteln. In Abbildung 5.6 werden die 3 Messungen der Filme miteinander verglichen.



**Abbildung 5.6:** Thermographische Analyse der einzelnen Filme mit und ohne Katalysator.

Aus der Auswertung ging hervor, dass alle 3 Filme R 28 ohne Kat., R 29 mit Kat. 10 % iger Lsg. und R 30 mit Kat. 15,0 % iger Lsg. die gleichen Massenverluste bei höheren Temperaturen hatten, was auf den typischen Zersetzungsbereich von Polymeren hindeutet. Diese Prüfung zeigt, dass der Katalysator keinerlei Einfluss auf den später vernetzten Film bzgl. seiner Adduktverteilung hat, und dass auch der Einsatz des Katalysators auf die Klebrig- und Standfestigkeit aller 3 Filmen keinen Einfluss hatte. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden bei den nachfolgenden Formulierungen immer 0,02 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der 10,0 % igen Kat. Lösung der Formulierung zugegeben. Des Weiteren wurde noch ein Querversuch durchgeführt, bei dem der katalysierten Formulierung nach dem Reaktionsbeginn Temperatur zugefügt wurde.

### 5.1.7 Querversuch Einfluss Katalysator und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Innerhalb der Grundlagenversuche wurden verschiedene Formulierungen mit unterschiedlichen Katalysatoren und unter Einfluss verschiedener Temperaturen hergestellt. Durch die vorangegangene Untersuchung über den Einfluss eines Katalysators wurde in diesem Abschnitt noch eine weitere Versuchsreihe mit der bereits definierten Grundformulierung, den zuletzt eingesetzten Katalysator 0244 als Lösung und die Temperierung bei 80,0 °C für 1,5 h aus den Grundlagenversuchen untersucht. Tabelle 5.9 zeigt die Parametermatrix des Querversuchs.

**Tabelle 5.9:** Parametermatrix Querversuch.

Variante	Kat.*	Temperiert [80,0 °C]
I	#	#
II	#	x
III	x	#
IV	x	x

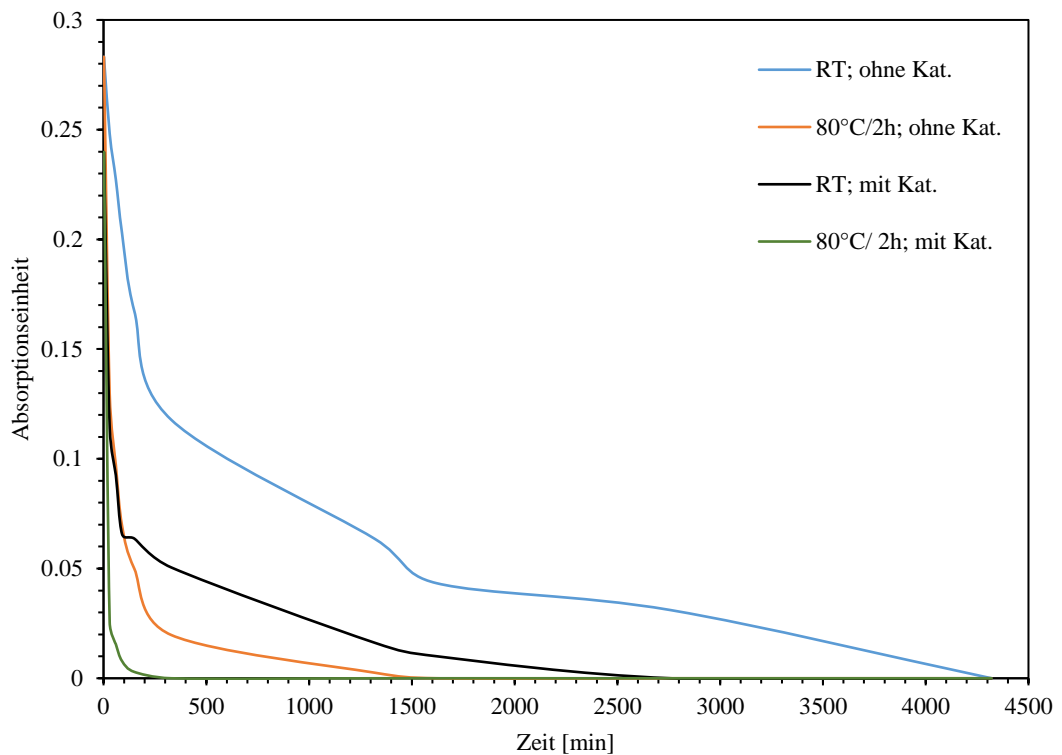
x = ja # = nein \* Kat. 0224

Die Formulierungen wurden alle nach der gleichen Prozedur wie schon beschrieben hergestellt und alle 4 Ansätze ab dem Start der Reaktion alle 30 min mit der ATR-FT-IR Analyse anhand der charakteristischen Bande von NCO bei 2275-2250 cm<sup>-1</sup> bis zum Reaktionsende, das bei nahezu 0,0 Absorption liegt, überprüft. Nach dem Ende der Reaktion wurden bei allen Filmen zusätzlich zu der Reaktionsgeschwindigkeit auch die Eigenschaften wie OH-Gehalt, Klebrig- und Standfestigkeit analysiert. Tabelle 5.10 zeigt die Auswertung der Eigenschaften.

**Tabelle 5.10:** Auswertung der Ergebnisse der Querversuche.

Variante	Film	OH-Gehalt [%]	Reaktionsende [h]	Klebrigkeit	Standfest
I	+	1,8	72	+	+
II	+	1,6	27	+	+
III	+	1,6	46	+	+
IV	+	1,7	5,5	+	+

In Abbildung 5.7 ist der Reaktionsverlauf der Vernetzungsreaktion der 4 Varianten in der Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.



**Abbildung 5.7:** Auswertung des Reaktionsverlaufs der Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit von der Zeit der Querversuche mittels ATR-FT-IR Analyse.

Durch den Querversuch konnten weitere Erkenntnisse zur Herstellung eines geeigneten Filmes gesammelt werden: sowohl der Eintrag von Temperatur als auch der Einsatz eines Katalysators haben keinen negativen Effekt auf die Eigenschaften wie Klebrigkeit und Standfestigkeit oder OH-Gehalt gezeigt. Was jedoch festgestellt wurde, ist, dass der Einsatz von Temperatur und Katalysator die

Vernetzungsgeschwindigkeit -wie in Abbildung 5.7 zu sehen- erheblich beschleunigt. Dies ist ein wichtiger Aspekt für die eventuelle spätere industrielle Fertigung des Haftvermittlers. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass weder der Einsatz eines Katalysators noch die Einbringung von Temperatur bei der Reaktion die Eigenschaften des Films verschlechtern.

### 5.1.8 Aktivierbarkeit und homogene Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate im Film

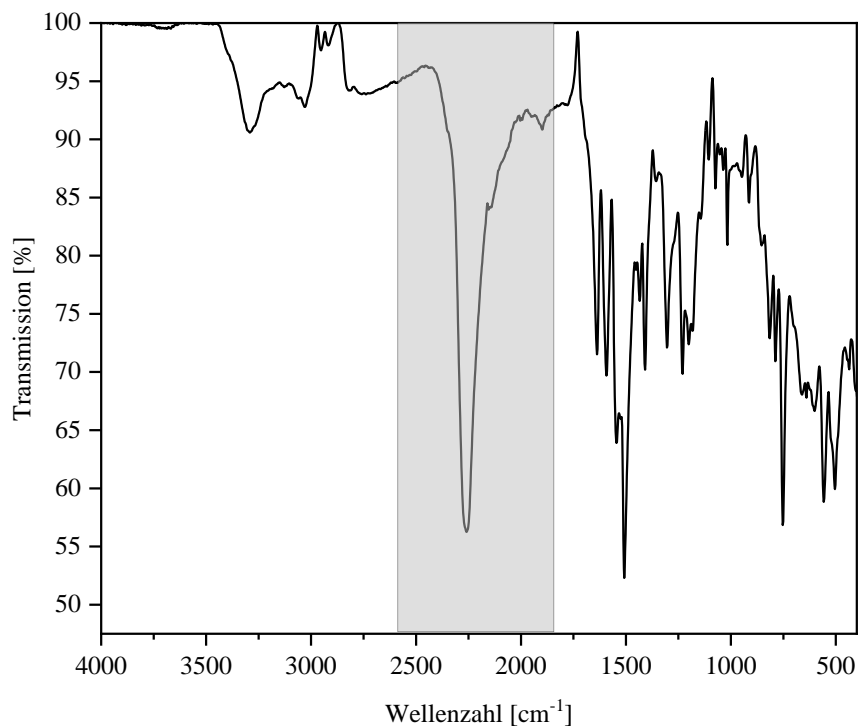
Zu Beginn der Phase, bei der die Integration der mikroverkapselten Isocyanate in die Grundformulierung untersucht wurde, konnten aus dem Forschungsprojekt der *TUM/Webasto SE* die ersten mikroverkapselten Isocyanate überprüft werden. Bei der ersten Charge handelte es sich um die Laborvariante 1, diese wurden aus Desmodur 2460M, Butan-1,4-diol und TETA in einer Lösung aus Wasser und Gummi arabicum emulgiert. Als Ergebnis entstanden feste, weiße und trockene Kapseln mit einem Durchmesser von 260-520  $\mu\text{m}$  und einem NCO-Gehalt von 24-26 %. Abbildung 5.8 zeigt die Messung der Kapseldurchmesser mit dem Digitalmikroskop.



**Abbildung 5.8:** Messung der Kapseldurchmesser.

Die Kapseln der Laborvariante 1 wurden als erstes auf die Aktivierbarkeit durch Erwärmen auf ca. 85,0 °C und unter Druckbelastung mit einem Glasstab überprüft. Durch das Erwärmen der Kapseln konnte keine Aktivierung erreicht werden, lediglich haben sich die Kapseln leicht gelblich verfärbt, was vermutlich auf ein Verbrennen

hindeutet. Der Versuch der Aktivierung durch Druck mit einem Glasstab führte dazu, dass, wenn eine Kapsel getroffen wurde, diese entweder wegsprang oder zerbröselte, was darauf schließen ließ, dass in den Kapseln kein flüssiges monomeres Isocyanat vorhanden war. Um sicherzustellen, dass kein reaktives Isocyanat evtl. in fester Form vorhanden war, wurden durch die ATR-FT-IR Analyse die Kapseln mit dem Pressstempel angepresst und zum Zerbersten gebracht und unverzüglich ein Spektrum aufgenommen (Abb. 5.9).



**Abbildung 5.9:** Transmissionsspektrum Kapseln zerdrückt Laborvariante 1.

Das Spektrum zeigt bei der charakteristischen NCO Bande bei 2275-2250  $\text{cm}^{-1}$  eine aussagekräftige NCO Bande. Da vor dem Anpressen bereits ein Spektrum aufgenommen worden war, konnte ausgeschlossen werden, dass die Kapseln äußerlich reaktiv waren. Anhand dieser Auswertung wurden, die Kapseln in die Grundformulierung durch einfaches Einrühren mit dem Glasstab eingebracht.

Aufgrund des Anspruchs dieser Arbeit an eine eventuell spätere industrielle Herstellung wurden noch zwei weitere Verfahren zum Einbringen der Kapseln in die Grundformulierung überprüft zum einen wurde der Einsatz einer Dissolverseibe und zum anderen der Einsatz eines Speedmixers getestet.

Das Einbringen der Kapseln mittels Dissolverscheibe erwies sich als nicht geeignet, da durch die hohe Scherwirkung der Dissolverscheibe die Kapseln komplett zerstört wurden. Auch die Veränderung bzw. Anpassung der Drehzahl brachte keine Verbesserung, daher wurde dieses Verfahren nicht mehr weiterverfolgt.

Der Einsatz des Speedmixers war ebenfalls nicht geeignet, da bei dem Mischvorgang starke Wärmeentwicklung stattfand, die die Formulierung noch während des Mixens zum Vernetzen brachte, und da ein Herstellen eines Films aufgrund der erhöhten Viskosität nicht mehr möglich war. Durch Reduzierung der Drehzahl konnte die Wärmentwicklung nicht eliminiert werden, zudem konnte festgestellt werden, dass sich die Kapseln durch die Zentrifugalkraft, die beim Mischvorgang entstand, nicht homogen verteilt hatten, sondern sich am Boden abgelagert hatten. Deshalb wurden die Kapseln weiterhin mit einem Rührstab in die Grundformulierung eindispersiert.

Basierend auf der Angabe des NCO-Gehaltes der Kapseln wurde ein 2,0 g Ansatz hergestellt, in dem 28,0 Gew.-% der mikroverkapselten Isocyanate vorlagen. Die Einsatzmenge der Kapseln geht aus dem OH-Gehalt der Grundformulierung hervor und dem gewünschten NCO/OH-Verhältnis  $X_{\text{NCO/OH}}$  von 1,50 zur vollständigen Vernetzung nach Aktivierung. Die Einsatzmenge der mikroverkapselten Isocyanate in Gew.-% lässt sich nach Gleichung 5.2 berechnen.

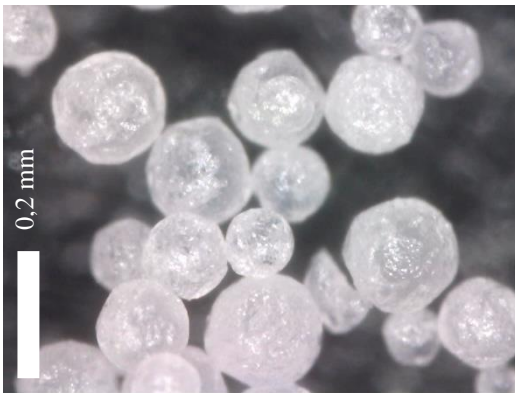
$$m_{\text{NCO}} = \frac{X_{\text{NCO/OH}} * X_{\text{OH}} * m_{\text{OH}} * M_{\text{NCO}}}{X_{\text{NCO}} * M_{\text{OH}}} \quad 5.2$$

Die mikroverkapselten Isocyanate hatten sich unter einer leichten Viskositätssteigerung homogen in die Grundformulierung einarbeiten lassen, und ein stabiler Film konnte auf dem Transferpapier hergestellt werden. Die Eigenschaften wie OH-Überschuss, Klebrig- und Standfestigkeit blieben durch die Zugabe der Kapseln unverändert. Um die zerstörungsfreie Einbringung der Kapseln zu verifizieren, wurde nach der vollständigen Vernetzung ein erneutes ATR Spektrum aufgenommen, bei dem keine typische NCO Bande erkennbar war.

Nach der vollständigen Vernetzung wurde versucht, den Film unter Druck zu aktivieren. Dieser Versuch scheiterte, da sich die Kugeln im Film nicht zerdrücken ließen und auch bei der Kombination aus Druck und Temperatur konnte lediglich ein erneutes Anbrennen des Films ohne jegliche Aktivierung festgestellt werden. Um

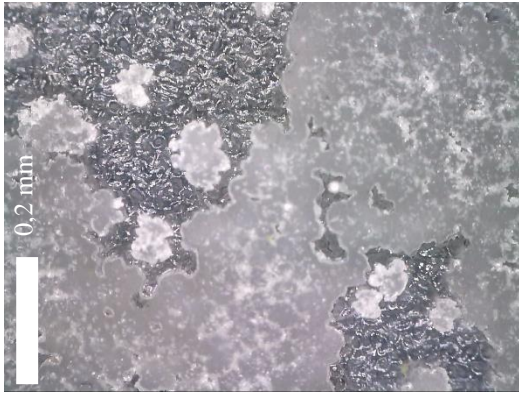


auszuschließen, dass evtl. doch eine Aktivierung stattgefunden hatte, wurde nach beiden Versuchen jeweils ein ATR Spektrum aufgenommen, die aber keinerlei NCO Aktivitäten aufzeigten, nur durch das gezielte Andrücken der Kapseln mit dem Pressstempel des ATR Messgerätes war eine Freisetzung des Isocyanats messbar. Die Transmission der entstanden Bande war vergleichbar mit der Messung in Abb. 5.9 der losen Kapseln. Da eine Aktivierung nur punktuell mit großem Druck erreicht werden konnte, lag die Vermutung nahe, dass mikroverkapselte Isocyanate mit einem festen Kern keine Option für diese Anwendung waren, da der benötigte Druck zum Zerbersten der Kapseln enorm hoch war, was auf die Kompaktheit der Kapseln zurückzuführen war. Aus diesem Grund wurde eine zweite Variante, die Laborvariante 2 mit flüssigem Kern, entwickelt. Für die Herstellung der Kapseln wurden neben dem aromatischen Desmodur 2460M, das zum Aufbau der Hüllwand benötigt wurde, ein aliphatisches IPDI als flüssige Komponente in der Kapsel gewählt, und auch bei dieser Variante diente Gummi arabicum als Emulgator. Als Ergebnis entstanden feste, glasige Kapseln (Abb. 5.10), bei denen ein flüssiger Inhalt sichtbar war mit einem Durchmesser von 260-520  $\mu\text{m}$  und einem NCO-Gehalt von 24,0-26,0 %.



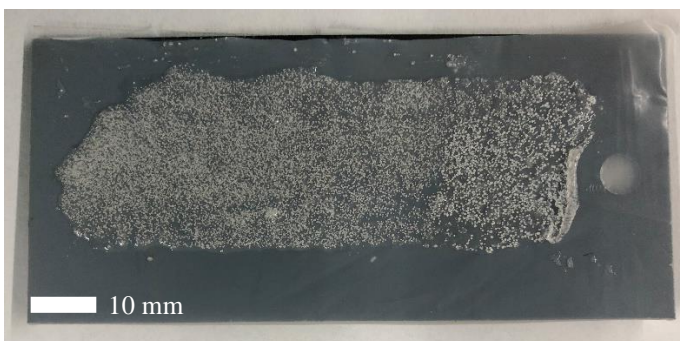
**Abbildung 5.10:** Mikroverkapselte Isocyanate Laborvariante 2.

Auch bei dieser Variante wurde zuerst überprüft, ob und wie sich die Kapseln zerstören ließen, bzw. monomeres Isocyanat freigesetzt wurde, indem die Kapseln auf einem Objektträger verteilt, und anschließend durch einen zweiten Objektträger zusammengepresst wurden. Bei dieser Variante reichte schon ein leichter Druck auf den Objektträger aus, um die Kapseln zum Zerplatzen zu bringen und somit das flüssige aliphatische Isocyanat freizusetzen (Abb. 5.11).



**Abbildung 5.11:** Zerplatzte Mikrokapselfn mit flüssigem Inhalt.

Um den Kapselinhalt zu analysieren, wurden auch hier die Kapseln mit dem Pressstempel zerdrückt und gleich im Anschluss ein Transmissionsspektrum aufgenommen. Es konnte auch hier eine NCO Bande wie bei Variante 1 gemessen werden, allerdings war die Transmission knapp dreimal so hoch. Aufgrund des geringen Druckes, der benötigt wurde, um die Kapseln zu aktivieren, musste bei der Einarbeitung der Kapseln in die Formulierung vorsichtig gearbeitet werden. Die Kapseln wurden analog wie bei Variante 1 in einen 2,0 g Ansatz durch vorsichtiges Einrühren mit einem Rührstab eingearbeitet. Nach der Vernetzung zum Film (Abb. 5.12) wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen um die zerstörungsfreie Einarbeitung der Kapseln zu überprüfen. Es konnte keine NCO Bande gemessen werden, was somit auch hier den zerstörungsfreien Eintrag der Kapseln bestätigte.

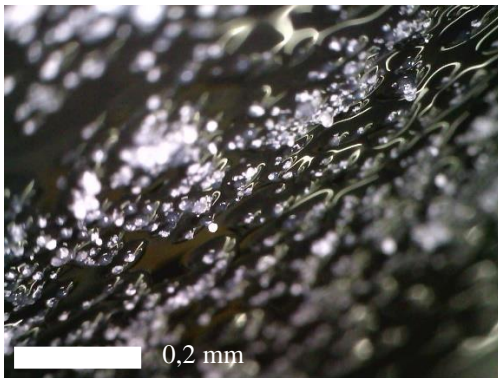


**Abbildung 5.12:** Vernetzter Film nicht aktiviert.

Der Versuch den Film zu einem späteren Zeitpunkt durch Druck zu aktivieren, scheiterte, da sich die Kapseln nicht zerdrücken ließen, und auch durch eine Kombination zur Aktivierung des Films durch Temperatur und Druck zeigten keinen

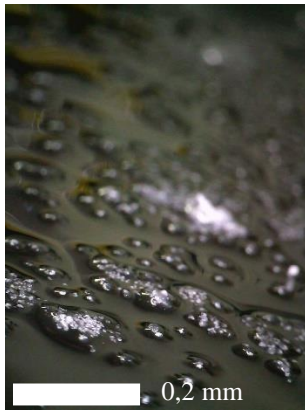
90

Erfolg. Nur durch das Anpressen des Films durch den Pressstempel des Spektrometers konnte der Film partiell aktiviert werden. Die Auswertung des Spektrometers zeigte allerdings eine geringere Transmission als die der losen Kapseln. Durch dieses Ergebnis kam die Frage auf, ob die Kapseln evtl. durch das Rühren beschädigt wurden, was mit dem Digitalmikroskop überprüft wurde. Bei der Analyse mit dem Digitalmikroskop konnten keine defekten Kapseln erkannt werden. Man konnte jedoch feststellen, dass die Kapseln so fest mit dem Film verbunden bzw. vernetzt waren, dass beim Versuch die Kapseln mit einem Spatel zu zerdrücken, sie sich im Film nur verschieben ließen aber nicht zerplatzen. In Abbildung 5.13 sieht man, wie sich die Kapseln in dem Film eingebettet haben (Kraterbildung).



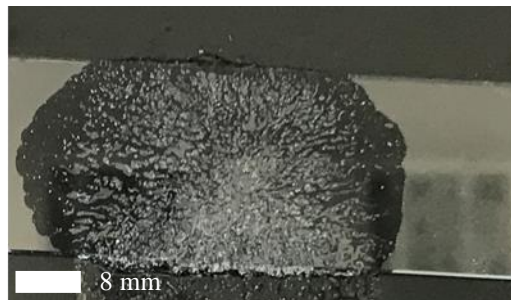
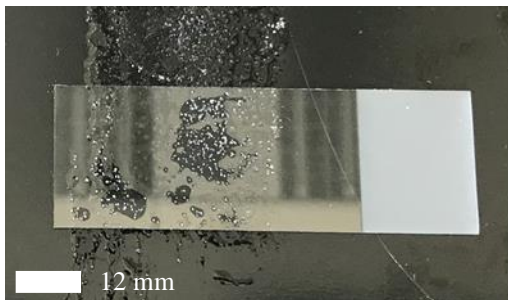
**Abbildung 5.13:** Film mit 300  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und vernetzten Kapseln.

Die Vermutung lag nahe, dass der elastische Film die Kapseln vor dem Zerplatzen schützte, in dem er keinen Raum zur Ausdehnung der Kapsel zuließ. Um diese Problematik zu lösen, wurde ein Film mit 150  $\mu\text{m}$  Dicke hergestellt, bei dem die Kapseln lose auf den Film gestreut wurden, da durch den Durchmesser der Kapseln keine Filme mit integrierten Kapseln unter 300  $\mu\text{m}$  Schichtdicke hergestellt werden konnten. Das Ziel war es, dass die Kapseln mehr als zur Hälfte aus der Filmoberfläche herausragten (Abb. 5.14), um sie so zum Zerplatzen zu bringen.



**Abbildung 5.14:** Film mit 150  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und vernetzten Kapseln.

Mit einem Objektträger wurde durch Druck auf den Film das Zerplatzen der Kapseln erreicht, wodurch sich das flüssige Isocyanat auf der gesamten Oberfläche des Films verteilte. Ein Eindringen des Isocyanats in den Film konnte nicht beobachtet werden, weshalb es zu keiner vollständigen Vernetzung des Films kam. Nach vorherigem Erwärmen des Films für 30 Sekunden bei 80,0 °C wurde anschließend ein Objektträger 10 min lang auf den Film gedrückt, wodurch eine Vernetzung im Film (Abb. 5.15) durch Diffusion erzielt wurde.



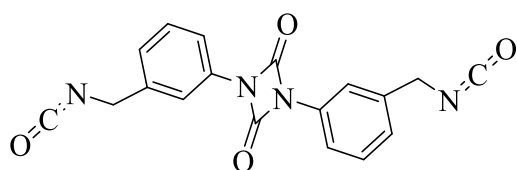
**Abbildung 5.15:** li. Isocyanat dringt nicht in den Film ein, re. Isocyanat reagiert im Film unter vollständiger Vernetzung.

Die Überprüfung der Vernetzungsreaktion erfolgte durch Messung der Transmission vor und nach der Aktivierung, wobei sich zeigte, dass sowohl vor, als auch nach der Aktivierung der Wert der Transmission deutlich geringer war als der der losen Kapseln. Durch dieses Ergebnis entstand der Verdacht, dass die Kapseln mit der Zeit flüssiges Isocyanat verlieren, wofür eine Undichtigkeit der Hüllwand als auch eine Vernetzung mit dem Film spricht, wo sich folgern ließ, dass die Kapseln mit der Grundformulierung

reagieren. Das bedeutet, dass die Kapseln undicht waren, was auch die geringe Transmission erklären würde. Durch spätere Untersuchungen durch die TUM konnte festgestellt werden, dass die Kapseln tatsächlich nach und nach an Reaktivität in Form von flüssigen Isocyanat verloren. Durch Titration der Kapseln konnte nachgewiesen werden, dass bereits nach 2 Wochen der NCO-Gehalt um 5,0 % gesunken war, und nach 10 Monaten konnte nur noch ein NCO-Gehalt von 2,0 % der ursprünglichen 30,0 % nachgewiesen werden. Der Versuch, die Kapseln durch Einlegen in ein Amin Jeffamin T-403 zu stabilisieren, führte zu keinem Erfolg, die Reaktivität der Kapseln nahm stetig ab.

Um die Lagerstabilität der Kapseln zu verbessern wurde versucht, wie aus der Literatur bekannt, einen anderen Emulgator, in diesem Fall handelsübliche Gelatine ohne Zusatzstoffe, einzusetzen. Durch die Laborvariante 3, konnten keine Kapseln mit verbesserter Lagerstabilität hergestellt und eingesetzt werden. Nachdem alle 3 Laborvarianten nur bedingt, bzw. nicht geeignet waren, wurde der Einsatz von kommerziell erhältlichen mikroverkapselten Isocyanaten geprüft.

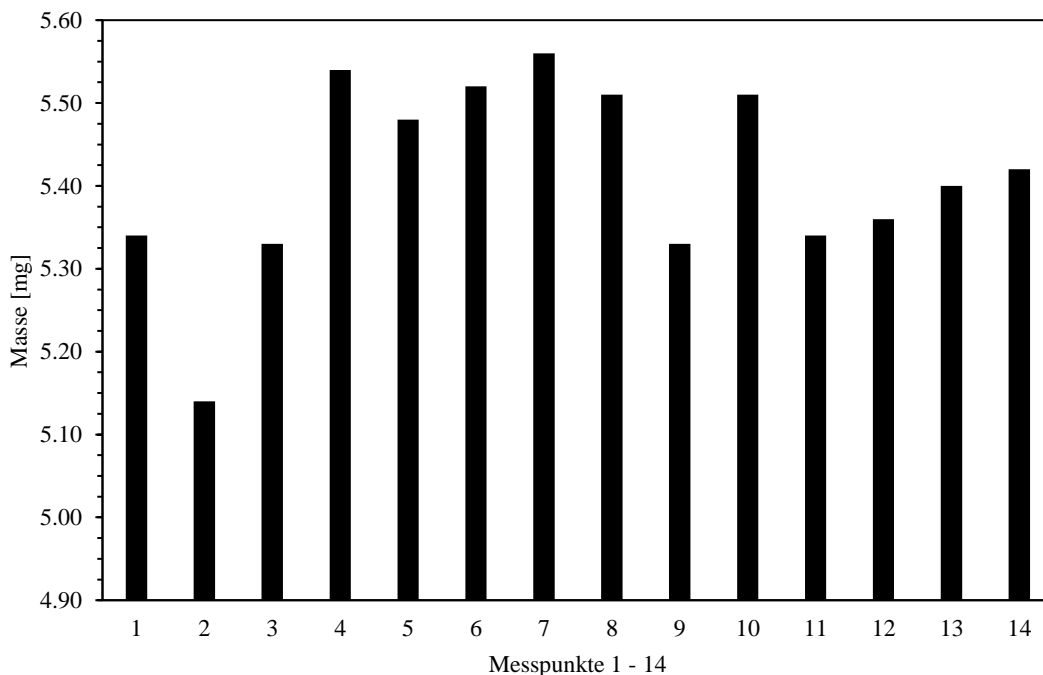
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Laborvarianten 1-3 für einen industriellen Einsatz nicht in Frage kam wegen der mangelhaften Lagerstabilität, und weil sie bei einem Kapseldurchmesser von  $> 260 \mu\text{m}$  dem Anspruch an einen Haftvermittler mit  $20 \mu\text{m}$  Filmschichtdicke nicht genügten. Als kommerzielle Alternative wurde nachfolgend der Einsatz von mikroverkapselten Isocyanate THANECURE T9 SF (Abb. 5.16) der Firma SAFICALCAN überprüft.



**Abbildung 5.16:** Strukturformel THANECURE T9 SF.

Bei dem Produkt unter der Handelsbezeichnung THANECURE T9 SF handelt es sich um die chemische Substanz 2,4-Dioxo-1,3-diazetin-1,3bis(methyl-m-phenylen)diisocyanat. Die mikro-verkapselten Isocyanate lagen als feines weißes Pulver mit einem NCO-Gehalt von 27,0 % vor, mit einer entsprechenden Korngrößenverteilung von  $< 10 \mu\text{m}$  die sich analog zu den Laborvarianten 1-3

problemlos mit einem Glasrührstab in die Grundformulierung einarbeiten ließen, unter leichter Erhöhung der Viskosität. Um die homogene Verteilung der feinen kleinen Kapseln im vernetzten Film zu überprüfen, reichte das Mikroskopieren nicht mehr aus, weshalb die Methode, wie in 7.1.8 „Prüfung der homogenen Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate im Film“ beschrieben, angewandt wurde. Aus dem vernetzten Film mit einer Schichtdicke von 300 µm wurden 14 Scheiben nach dem Muster aus Anhang A.1 ausgestanzt und gewogen. In Abbildung 5.17 wird die homogene Verteilung der Kapseln im Film durch Wägung dargestellt.



**Abbildung 5.17:** Massenvergleich der einzelnen Messpunkte im Film.

Es zeigte sich, dass sich die einzelnen Messpunkte gleicher Schichtdicke < 4 % voneinander im mg Bereich unterschieden. Die geringe Abweichung wurde dem Stanzvorgang angelastet, und das Ergebnis als positiv gewertet in Bezug auf die homogene Verteilung der Kapseln im Film. Alle weiteren Untersuchungen zur Aktivierbarkeit werden im nachfolgenden Kapitel 5.2 „Applizier- und Aktivierbarkeit des Films“ beschrieben. Aufgrund der Defizite der Kapseln aus den Laborvarianten wurden ausschließlich nur noch die kommerziell hergestellten Kapseln verwendet.

## 5.2 Applizier- und Aktivierbarkeit des Films

### 5.2.1 Abschälen des Inliners vom Film

Als weitere wichtige Kenngröße, die zur Herstellung des Haftvermittlers dient, wurde als die Kraft definiert, welche zum Abziehen (Abschälen) des Inliners vom Film notwendig war. Das dazu angewandte Verfahren wurde, wie in 7.2.1 „Bestimmung der Abschälkraft des Schutzpapiers vom Film“, angegeben, durchgeführt. Als Referenz diente auch hier ein doppelseitiges Klebeband 56172-00003 der Firma *tesa*. Es wurden drei gleich hergestellte Filme mit einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 sowie die Referenz miteinander verglichen. Die Werte der aufgewendeten Kraft, die zum Abziehen des Inliners notwendig war, konnte direkt an der Digitalanzeige der Handkraftmessdose abgelesen werden. In Tabelle 5.11 sind die Werte der Filme sowie der Referenz zusammengefasst.

**Tabelle 5.11:** Vergleich der Abschälkraft mit der Referenz.

Rezeptur	NCO/OH Verhältnis	Abzugskraft [N]	Abweichung [%]
R 62	0,72	2,2	0,1
R 63	0,72	2,1	0,1
R 64	0,72	2,4	0,2
Referenz tesa Tape		2,4	0,3

Hierbei wurde festgestellt, dass der Film nahezu die gleiche Abschälkraft (Abziehkraft) wie das doppelseitige Klebeband benötigt. Laut Stand der Technik <sup>[110]</sup> ist ein automatisches Aufbringen eines doppelseitigen Klebebandes mit anschließendem Abziehen des Inliners möglich, ohne dass sich das Klebeband von der Substratoberfläche löst. Dies ist für den späteren Einsatz eine wichtige Information, da die Applikation des Haftvermittlers (Tape) automatisiert erfolgen soll.

## 5.2.2 Adhäsionsaufbau auf verschiedenen Substratoberflächen

Die hierbei angewandte Methode diente dazu, den Adhäsionsaufbau zur Substratoberfläche durch die Gitterschnittmethode zu validieren. Diese Prüfung wurde sowohl im nicht aktivierten, als auch im aktivierten Zustand durchgeführt. Als Vergleichsreferenz diente hier der Isocyanat basierte flüssige Haftvermittler (Schwarzprimer) Sika 207 der *Sika Automotive GmbH*. Die Durchführung der Prüfung erfolgte, wie in 7.2.2 „Adhäsionsaufbau auf spezifischen Oberflächen“, als Dreifachbestimmung, und wird in Tabelle 5.12 gemäß der in Abb. 3.14 spezifizierten Kennwerte dargestellt und bewertet.

**Tabelle 5.12:** Auswertung Gitterschnittprüfung des Films (0,7\*) nicht aktiviert und aktiviert im Vergleich mit der Referenz.

Substrat- oberfläche	Film mit 0.7*			Referenz Sika Primer 207		
	1	2	3	1	2	3
KTL	1	1	1	1	1	1
Glas	1	1	1	1	1	1
Keramik	3	3	3	3	3	3
Kunststoff	1	1	1	3	3	3
Hardcoat	2	2	2	4	4	4

Substrat- oberfläche	Film mit 0.7* (aktiviert)			Referenz Sika Primer 207		
	1	2	3	1	2	3
KTL	1	1	1	1	1	1
Glas	1	1	1	1	1	1
Keramik	3	3	3	3	3	3
Kunststoff	1	1	1	3	3	3
Hardcoat	2	2	2	4	4	4

\* NCO/OH-Verhältnis 0,7

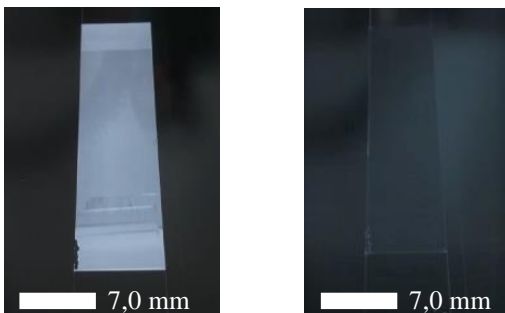
Aus der Tabelle 5.12 geht hervor, dass der Film, sowohl nicht aktiviert als auch aktiviert, im Vergleich mit der Referenz Sika 207 bzgl. des Adhäsionsaufbaus auf der Substratoberfläche mindestens gleichwertig, z.T. sogar etwas besser war.



### 5.2.3 Überprüfung der Filmaktivierung

Wie in 7.2.4 „Überprüfung der Filmaktivierung“, und teilweise in 5.1.8 „Aktivierbarkeit und homogene Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate im Film“ beschrieben, wurden 5 Verfahren zur Überprüfung der Filmaktivierung validiert.

Der einfachste Weg zur Überprüfung war die visuelle Prüfung, da der Film die Eigenschaft besitzt, seine optische Erscheinung durch die Aktivierung zu verändern, was bedeutet, dass der applizierte Film vor der Aktivierung eine weißliche Optik aufweist und nach der Aktivierung transparent wird (Abb. 5.18).



**Abbildung 5.18:** li. Film nicht aktiviert, re. Film aktiviert.

Der Film wurde mit der Andruckrolle auf dem Substrat fixiert und anschließend mit dem Heißluftfön bei 110,0 °C bis zum Farbumschlag aktiviert. Diese Prozedur wird bis zum Ende dieser Arbeit zur Aktivierung durchgeführt. Als Benefit für den späteren industriellen Einsatz kann der Farbumschlag nach der Aktivierung gesehen werden, da sich dieser sehr gut mit Inspektionssystemen detektieren lässt, was zu einer enormen Verbesserung zur Prozess- und Qualitätssicherung beiträgt. Als weitere Überprüfungsmethode wurde die Messung der Oberflächenenergie angewandt und mit zwei unterschiedliche Messreihen durchgeführt. Bei der ersten Messreihe wurden 3 Formulierungen hergestellt, die ein NCO/OH-Verhältnis von 0,72; 1,07 und 1,45 hatten und die nach vollständigem Vernetzen mittels der Messmethode liegender Tropfen (doppelt) gemessen wurden.

Der Grund diese Messreihe durchzuführen war, dass damit simuliert wurde, welche Oberflächenenergien bei nicht aktivierten 0,72 und bei aktivierten 1,45 Zustand erzielt werden. Der Wert 1,07 wurde zusätzlich gewählt, um eine Tendenz von min. bis max. durch ein weiteres NCO/OH-Verhältnis zu ermitteln. Bei allen Messungen wurden zu jedem NCO/OH-Verhältnis 3 Messungen durchgeführt und in Tabelle 5.13 als Mittelwert dargestellt.

**Tabelle 5.13:** Auswertung Messung der Oberflächenenergie Messreihe 1.

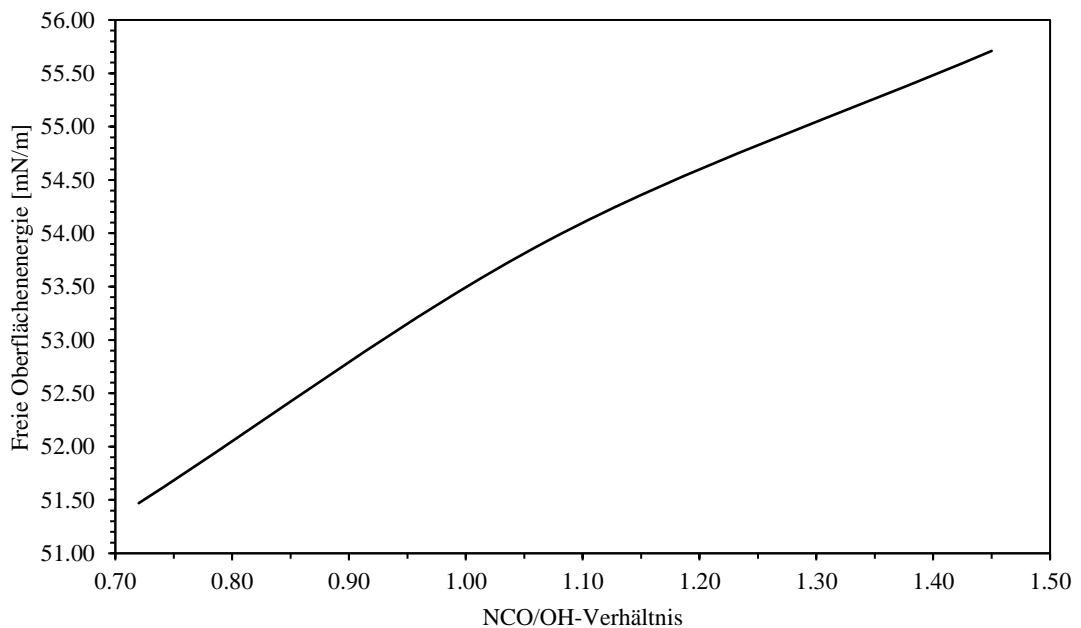
Rezeptur	NCO/OH- Verhältnis	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Freie Oberflächen- energie [mN/m]	Abweichung [mN/m]
R 65	0,72	5,47	46,00	51,47	± 0,14
R 66	1,07	7,85	46,08	53,93	± 0,06
R 67	1,45	10,56	45,15	55,71	± 0,08

Aus Messreihe 1 ist ersichtlich, dass sich die Oberflächenenergie bei einem NCO/OH-Verhältnis von 1,45 im Vergleich zu einem NCO/OH-Verhältnis von 0,72 erhöht. In der Literatur wird beschrieben, dass bei einer Oberflächenenergie > 50,00 mN/m bei Verwendung von hochenergetischen Systemen wie sie hier eingesetzt werden, eine gute Verklebbarkeit erzielt werden kann. In der 2. Messreihe wurde der Film, der aus der Standardformulierung mit einem NCO/OH-Verhältnis von 0,72 hergestellt wurde, sowohl im nicht aktivierten Zustand als auch im aktivierten Zustand bei einem NCO/OH-Verhältnis von 0,72 bzw. 1,48 gemessen. In Tabelle 5.14 werden die Mittelwerte der Messungen aufgeführt und anschließend mit den Messwerten der Messreihe 1 verglichen.

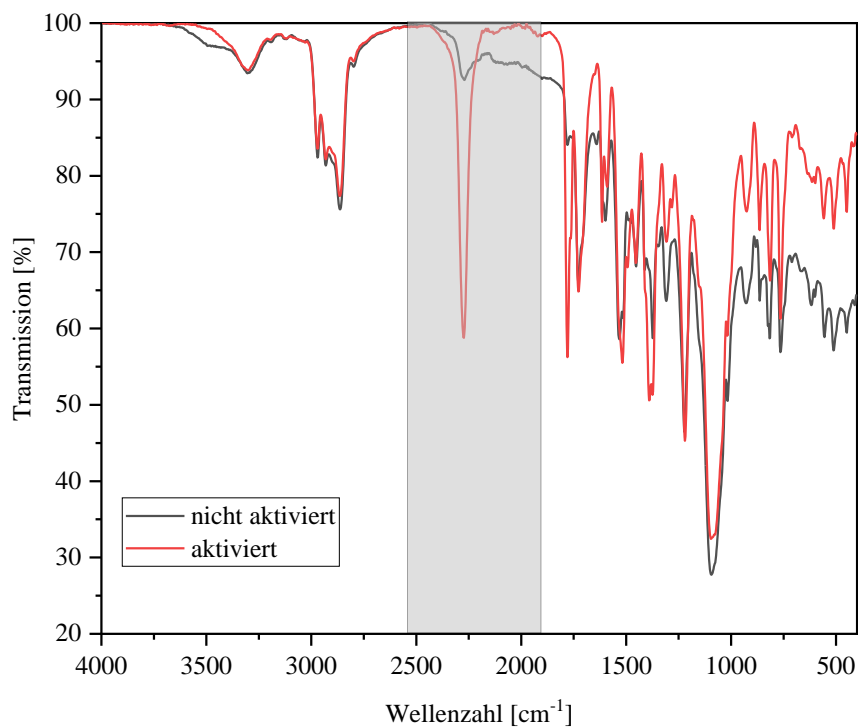
**Tabelle 5.14:** Auswertung Messung der Oberflächenenergie Messreihe 2.

Rezeptur	NCO/OH- Verhältnis	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Oberflächen- energie [mN/m]	Abweichung [mN/m]
R 68	0,72	4,87	47,12	51,99	± 0,15
R 68 aktiviert	1,48	8,87	48,23	57,10	± 0,20

Bei der Messung der beiden Messreihen 1 und 2 konnten weitere wertvolle Erkenntnisse über den angehenden Haftvermittler in Tape Form gewonnen werden. Zum einen wurde festgestellt, dass sich die freie Oberflächenenergie proportional zum NCO/OH-Verhältnis verhält (Abb. 5.19), zum anderen, dass die Messwerte vom Messreihe 1 und 2 bei dem NCO/OH-Verhältnis von 1,45 bzw. 1,48 nahezu identisch sind, was schlussfolgern lässt, dass die Aktivierung stattgefunden hat, und das theoretisch berechnete Endverhältnis erreicht wurde, was durch die experimentelle Untersuchung validiert wurde.

**Abbildung 5.19:** NCO/OH-Verhältnis in Abhängigkeit zur freien Oberflächenenergie.

Um den Aktivierungszustand zu ermitteln, wurde mit der ATR-FT-IR Analyse von dem Film vor und nach der Aktivierung ein Transmissionsspektrum aufgenommen. Bei der Messung des Films vor der Aktivierung wurde keine charakteristische NCO Bande bei  $2275\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$  gefunden nach der Aktivierung wurde dagegen eine deutliche NCO Bande in dem charakteristischen Bereich durch das Spektrum nachgewiesen (Abb. 5.20). Durch diese Analyseverfahren konnten sehr schnell sämtliche Veränderungen bei der Vernetzung festgestellt und analysiert werden. Bei dem schwarzen Spektrum in Abb. 5.20 handelt es sich um den noch nicht aktivierten und bei dem roten Spektrum um den aktivierten Film. Als Ergebnis dieser Analyse konnte festgestellt werden, dass sich mit dieser Analyseverfahren zweifelsfrei der Nachweis über eine erfolgreiche Aktivierung erbringen ließ.



**Abbildung 5.20:** Vergleich Film nicht aktiviert und aktiviert durch freigesetztes Isocyanat mittels ATR-FT-IR Analyse.

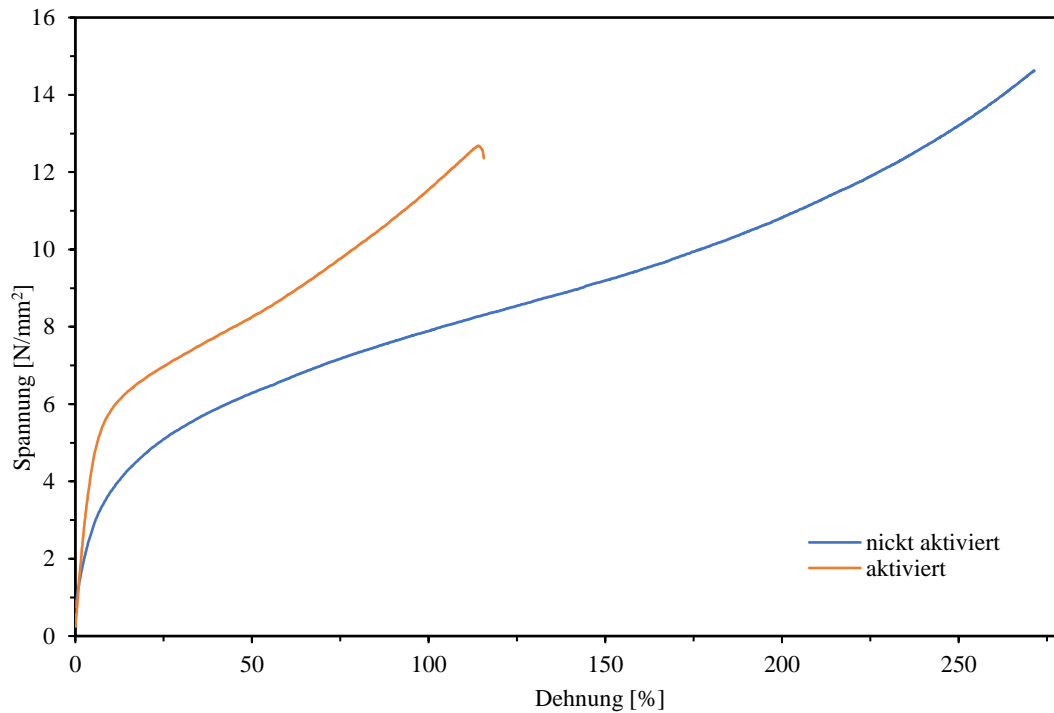
Eine weitere sehr aussagekräftige Methode zur Überprüfung der erfolgreichen Aktivierung, war die Bestimmung der Zugeigenschaften mittels Zugprüfmaschine. Bei dieser Methode konnte durch die Auswertung des Spannungs-/Dehnungsdiagramms

geprüft werden, ob eine erfolgreiche Aktivierung im Film stattgefunden hat oder nicht. Hierzu wurden Prüfkörper vom Typ 5A vor und nach der Aktivierung untersucht. Durch die Aktivierung des Films hat sich die Bruchdehnung des aktivierten Films im Vergleich zum nicht aktivierten Film nahezu halbiert, das E-Modul hat sich verdoppelt. In Tabelle 5.15 werden die Ergebnisse der Dreifachbestimmung sowie die relative Abweichung [%] dargestellt.

**Tabelle 5.15:** Vergleich Film aktiviert und nicht aktiviert.

Rezeptur	Aktivierung	E-Modul [MPa]	Bruch- dehnung [%]	relative Abweichung [MPa]
R 75	nein	49,9	271	1,11
R 75	ja	100,0	116	1,03

Zusammenfassend konnte als Ergebnis dieser Messung zusammenfassend dargestellt werden, dass der nichtaktivierte Film die Eigenschaften eines „handelsüblichen“ Tapes erfüllte, bezogen auf die Bruchdehnung, was ein späteres Applizieren über Konturen wie Ecken und Radien zulässt, und dabei die notwendige Stabilität in Form des E-Moduls aufweist. Im Gegensatz weist der aktivierte Film die Eigenschaften auf, die von einem Haftvermittler erwartet werden, die Elastizität im Film geht zurück, was für eine erfolgreiche Aktivierung spricht und damit Stabilität und Festigkeit im Film erhöht. Durch diese Ergebnisse konnte bewiesen werden, dass eine Aktivierung möglich ist und sich dadurch die Eigenschaften von einem elastischen Tape zum Auftragen auf die Substratoberflächen in die Eigenschaften eines stabilen und robusten Haftvermittlers wandeln lassen. In Abbildung 5.22 wird das Spannungs-/Dehnungsdiagramm der Rezeptur 75 nicht aktiviert und aktiviert dargestellt.



**Abbildung 5.21:** Spannungs-/Dehnungsdiagramm R 75 aktiviert und nicht aktiviert.

Der Knick am Ende der aktivierten Kurve wird unter Fachleuten als Knie bezeichnet und sagt aus, dass in diesem Bereich ein kristallines Verhalten im aktivierten bzw. vollständig vernetzten Film vorliegt, was die endgültige Vernetzung durch die Bildung von Harnstoffbrückenbindungen im Zuge der Reaktion des freigesetzten Isocyanats mit dem Polyol-Überschuss im Film und der relativen Luftfeuchtigkeit darstellt.

Das letzte Verfahren zur Überprüfung der Filmaktivierung beruht auf der Messung der Shore-Härte. Da es bei dieser Messmethode zweierlei verschiedene Prüfarten gab, wurde sich für die Messung der Shore-Härte A entschieden. Die beiden Methoden unterscheiden sich dadurch, dass die Shore-Härte A für Prüfungen von Weich-Elastomeren, wie zum Beispiel Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) oder Ähnlichem eingesetzt wird, und die Shore-Härte D für Prüfungen von zähen Elastomeren und Thermoplasten, wie Polyethylen (PE) oder Polyamiden (PA).

Durch die Messung konnte festgestellt werden, wie sich der Film, bzw. bei dieser Prüfung der Prüfkörper, durch die Aktivierung in seiner Härte verändert hat. Hierzu wurden die Messergebnisse mit den Werten der Referenz, in diesem Fall dem Schwarzprimer 207 von *Sika*, verglichen. In Tabelle 5.16 werden die Werte der

Messung (Sechsfachbestimmung) vor und nach der Aktivierung als Mittelwert dargestellt und mit der Referenz verglichen.

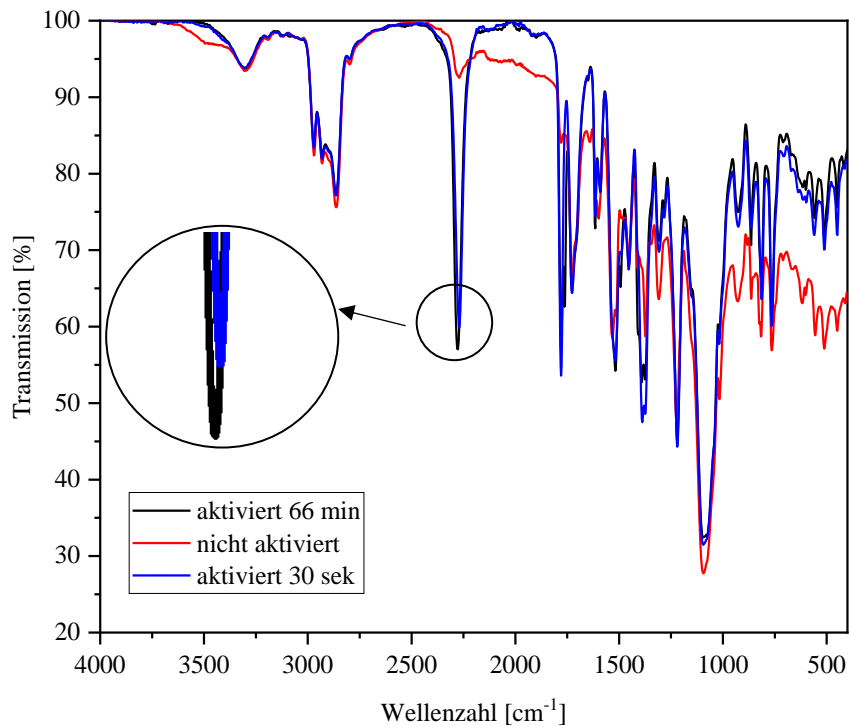
**Tabelle 5.16:** Vergleiche Shore-Härte A Messung Film/Referenz.

Rezeptur	Shore-Härte A [HA]		Abweichung [%]
	nicht aktiviert	aktiviert	
R 75	13.0	66.0	1,7
R 76	14.1	71.4	1,4
R 77	18.3	69.3	1,3
R 78	13.2	72.7	1,7
R 79	15.6	64.5	1,9
R 80	17.2	67.3	1,6
Referenz Sika 207	---	66.9	1,3

Durch diese Prüfung wurde nochmals die Erkenntnis bestätigt, dass sich die Filme zweifelsfrei aktivieren ließen, und dass die darauffolgende Vernetzung zu einem festen Film führte und der Referenz, dem aktuell gebräuchlichen Haftvermittler (Schwarzprimer) *Sika 207*, in keinsten Weise nachsteht.

#### 5.2.4 Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Aktivierung

Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde mittels der ATR-FT-IR Analyse durchgeführt und konnte Aufschluss über die Reaktivität des freigesetzten monomeren Isocyanats geben. Durch die Aktivierung des Films durch Druck und Temperatur, wie beschrieben, wurde im Anschluss daran alle 5 min. ein Transmissionsspektrum bis zum Scheitelpunkt der NCO Bande aufgenommen. Hierbei ist als Scheitelpunkt der Zeitpunkt definiert, bei dem die charakteristische NCO Bande wieder in Richtung 100 % Transmission abnimmt. In Abbildung 5.22 wird der Verlauf bis kurz über den Scheitelpunkt hinaus aufgenommen und mit den einzelnen Spektren vom Anfang der Aktivierung über den Höhepunkt (Scheitelpunkt) bis zur wieder auftretenden Abnahme der NCO Bande verglichen.



**Abbildung 5.22:** Freigesetztes Isocyanats im Film nach Aktivierung im Vergleich mit einem nicht aktivierten Film.

Der in Abbildung 5.22 gezeigte Ausschnitt beschreibt die einzelnen Stufen von der Aktivierung über den Höhepunkt bis zur wieder abnehmenden NCO Bande. Der Zustand der im roten Spektrum abgebildet wurde, beschreibt einen nicht aktivierten Film, das blaue Spektrum zeigt den aktivierten Film nach 30 Sekunden, das schwarze Spektrum den Höhepunkt der Aktivierung bzw. das Ende der zuvor angestiegen Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass kurz nach der Aktivierung (ca. 30 Sekunden blaues Spektrum) nahezu das Maximum der Reaktivität bereits erreicht wurde. Der maximale Höhepunkt und zugleich Scheitelpunkt wurde nach 66 Minuten erreicht (schwarzes Spektrum), ab diesem Zeitpunkt wurde eine sehr langsame Abnahme der Reaktivität durch den Rückgang der NCO Bande beobachtet, die sich über ein Zeitfenster von mehreren Stunden (> 14 Stunden) je nach Umgebungsbedingungen, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, erstreckt hat. Aufgrund dieser Erkenntnis kann die Aussage getroffen werden, dass der aktivierte Film noch eine sehr lange Zeit nach seiner Aktivierung reaktiv war, was hinsichtlich einer späteren eventuellen Prozessstörung eine zusätzliche Sicherheit darstellt.



### 5.3 Einsatz als Haftvermittler im Verbund

#### 5.3.1 Peel Off Test vom Klebstoff

Zu Beginn der Prüfungen im Verbund, die nach der DIN 54457 <sup>[111]</sup> durchgeführt wurden, wurde vorab der sogenannte Peel Off Test bei einer auf dem aktivierten Haftvermittler (Druck, Temperatur) aufgetragenen Klebstoffraupe, durchgeführt. Dieser wurde als Indikator gesehen, um festzustellen, ob das gewählte System dem regulären Alterungsprozess sinnvollerweise unterzogen werden konnte. Durch diese Prüfung konnte sehr schnell festgestellt werden, ob der Klebstoff nach seiner Aushärtung > 24 Stunden bei RT die nötige Adhäsion mit dem aktivierten Haftvermittler aufgebaut hat. Die Prüfung erfolgte, wie in 7.3.1 „Peel Off Test Klebstoff“ beschrieben und wurde auf allen Substratoberflächen 7.1.1 durchgeführt. In Tabelle 5.17 werden die Ergebnisse des aktivierten Films und der Referenz nach 24 Stunden und 7 Tagen dargestellt und nach Abbildung A.2 im Anhang beurteilt, wobei die Note 5 ein 100 % iges kohäsives Versagen innerhalb des Klebstoffes bedeutet, was als Bestnote zu werten ist.

**Tabelle 5.17:** Peel Off Test Ergebnisse des aktivierten Films und der Referenz nach 24 Stunden und 7 Tagen.

Substrat- oberfläche	Peel Off nach 24 h	Peel Off nach 7 Tagen
KTL*	5	5
Glas*	5	5
Keramik*	3B	3B
Kunststoff*	5	5
Hardcoat*	3B	3B
KTL**	5	5
Glas**	5	5
Keramik**	4	4
Kunststoff**	3	3
Hardcoat**	1	1

\* aktivierter Film, \*\* Referenz

Aus den Ergebnissen wurde ersichtlich, dass sich auf fast allen Substratoberflächen eine gute bis sehr gute Adhäsion aufgebaut hatte. Allerdings war der Haftungsaufbau auf dem Hardcoat sowie auf der Keramik, bezogen auf die Haftung, etwas kritischer zu sehen, da sich der Haftvermittler von der Substratoberfläche teilweise löst, was die Bewertung B zu Folge hatte. Die Haftung auf KTL, Kunststoff und Glas zeigten jedoch keine Auffälligkeiten, es wurde durchgehend auf die gesamte Kleberraupe Länge eine sehr gute Adhäsion aufgebaut. In Abbildung 5.23 wird das visuelle Ergebnis des Peel Off Tests auf einer KTL Substratoberfläche dargestellt.



**Abbildung 5.23:** Peel Off Test Klebstoffraupe auf einer KTL Substratoberfläche mit aktivierten Haftvermittler.

Aufgrund der ermittelten Ergebnisse der Peel Off Tests, konnte festgehalten werden, dass alle 5 Substratoberflächen mit dem aktivierten Haftvermittler und dem applizierten Klebstoffsystem von *Sika* den nötigen Adhäsionsaufbau gewährleisten, und somit den weiteren Alterungsversuchen unterzogen werden konnten.

### 5.3.2 Alterungsversuche nach bzw. in Anlehnung an die DIN-Norm

Alle weiteren Alterungsversuche wurden, wie in 7.3.2-7.3.4 beschrieben, durchgeführt und dokumentiert.<sup>[111][112][113][114]</sup> Bei diesen Versuchen handelt es sich um DVP Tests (Design Verification Pan), welche primär in der Automobilbranche gleich oder ähnlich angewandt werden. Der DVP hat das Ziel, dass alle Versuchsaktivitäten (Tests) während der Produktentwicklung oder Prozessentwicklung dokumentiert werden. Dazu wurden je 4 Proben (Abb. 5.24) von jeder Substratoberfläche mit dem Haftvermittler versehen und aktiviert. Anschließend wurde eine Klebstoffraupe aufgetragen.

Ab diesem Zeitpunkt hat der DVP Prozess, wie nachfolgend nochmals kurz beschrieben, begonnen.

Alterung 1: Peel Off Test nach 7 Tagen Lagerung 23°C / 50 % rel. Feuchtigkeit<sup>[111]</sup>

Alterung 2: Peel Off Test nach 7 Tagen Lagerung bei 100°C<sup>[114]</sup>

Alterung 3: Peel Off Test nach Klimawechseltest (10 Zyklen)<sup>[112]</sup>

Alterung 4: Peel Off Test nach Kataplasmatetest (H7)<sup>[113]</sup>

Zu jedem Test wurde je eine der 4 aufgebauten Proben bereitgestellt und geprüft. In Tabelle 5.18 werden die Ergebnisse des Peel Off Tests nach Alterung des aktivierten Films im Vergleich mit der Referenz dargestellt.

**Tabelle 5.18:** Ergebnisse Peel Off Test nach Alterung des aktivierten Films im Vergleich mit der Referenz.

Substrat- oberfläche	Alterung 1	Alterung 2	Alterung 3	Alterung 4
KTL*	5	5	5	5
Glas*	5	5	4	4
Keramik*	4A	4A	4A	4A
Kunststoff*	4A	4A	4A	4A
Hardcoat*	3A	3A	3A	3A
KTL**	5	5	5	5
Glas**	4	4	4	4
Keramik**	5	5	5	5
Kunststoff**	3	3	3	3
Hardcoat**	1	1	1	1

\* aktivierter Film, \*\* Referenz

Aufgrund der Bewertung der Peel Off Tests nach den Alterungsversuchen konnte ermittelt werden, dass es bei den Substratoberflächen Hardcoat, Keramik und Kunststoff zu einem leichten bis mittelstarken adhäsiven Versagen zwischen

Substratoberfläche und Haftvermittler kam. Diese Aussage trifft auch auf die Referenz bei Verwendung des Schwarzprimer *Sika 207*, zu die nicht mitgetestet wurde, da umfangreiche Ergebnisse bereits schon vorlagen. Auf dem KTL und dem Glas konnten wiederum exzellente Ergebnisse erzielt werden, welche auch ein großes Einsatzgebiet im Bereich der Verklebung im Automobilsektor abdecken. Dennoch besteht das Bestreben in dieser Arbeit, eine möglichst universelle Lösung für alle spezifischen Oberflächen zu finden. Durch diese Bewertung und aufgrund bereits vorhandener bzw. zusätzlicher gemachter Erfahrungen, dass der Adhäsionsaufbau zwischen einigen organischen und anorganischen Substratoberflächen/Haftvermittlern nicht immer ohne weiteres möglich ist, wurde der Einsatz von Silanen geprüft, um diese Defizite möglichst zu eliminieren.

### 5.3.3 Bestimmung der Zugfestigkeit nach DIN EN 1465

Um die Validierung des Haftvermittlers im Verbund nicht nur auf rein visueller Basis zu bewerten, wurden von allen Substratoberflächen mit aktivierten Haftvermittlern Proben für die Zugprüfung, wie in 7.3.5 „Bestimmung der Zugfestigkeit nach DIN EN 1465“ beschrieben, aufgebaut und getestet. Die Prüfung erfolgte 7 Tage nach Lagerung der Prüfkörper in der Aushärtevorrichtung (Abb. 5.24) bei RT. Es wurden jeweils fünf Probenkörper pro Substratoberfläche hergestellt und drei davon gemessen, die zwei noch vorhandenen Probenkörper dienten als Ersatz, falls es zu starken Abweichungen innerhalb der ersten drei Probenmessungen gekommen wäre.



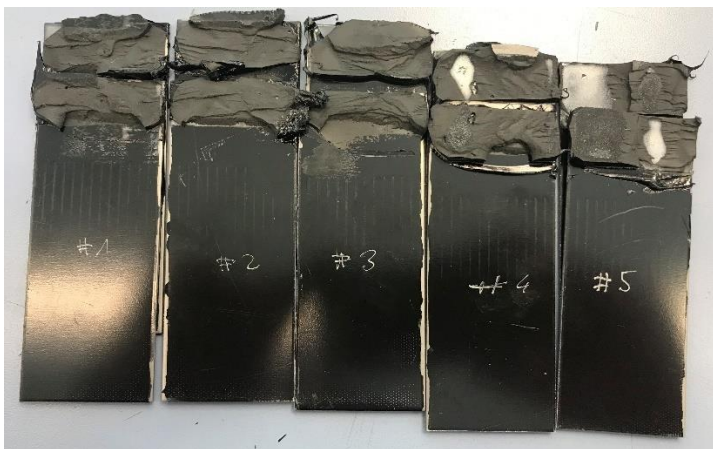
**Abbildung 5.24:** Prüfkörper nach DIN EN 1465 in der Aushärtevorrichtung

Die Auswertung dieser Prüfung erfolgte durch das Spannungs-/Dehnungsdiagramm und den daraus resultierenden Werten. In Tabelle 5.19 werden die gemittelten Werte aller geprüften Substratoberflächen mit denen der Referenz *Sika 207 KTL/KTL* im Verbund verglichen.

**Tabelle 5.19:** Auswertung der Zugscherprüfung nach RT.

Substrat- oberfläche	Fmax N/mm <sup>2</sup>	Abweichung [%]
KTL	3,44	0,32
Glas	3,33	0,44
Keramik	2,00	0,68
Kunststoff	1,96	0,35
Hardcoat	1,81	0,48
Referenz	2,63	0,34

Abbildung 5.25 zeigt die meist kohäsiv auftretenden Fehlbilder nach der Prüfung.



**Abbildung 5.25:** Kohäsives Versagensbild auf einer KTL-Oberfläche nach der Zugprüfung.

Durch die Auswertung der Ergebnisse der Zugscherprüfung konnte erneut festgestellt werden, dass sich die Substratoberflächen KTL und Glas mit den Werten der Referenz gut vergleichen ließen. Auch hier zeigte sich wiederum, dass die Substratoberflächen Keramik, Kunststoff und Hardcoat verminderte Zugscherfestigkeiten im Vergleich zu den beiden anderen Substratoberflächen aufwiesen. Zusammenfassend kann bestätigt werden, dass die Performance des Haftvermittler auf den Substratoberflächen KTL und Glas mindestens vergleichbar mit Referenz *Sika 207* ist.

Des Weiteren wurde noch ein Querversuch im Zusammenhang mit dieser Prüfung durchgeführt, bei dem ein Verbund aus zwei mit dem Film applizierten KTL Oberflächen hergestellt wurde, die kurz nach der Aktivierung miteinander gefügt wurden (ohne Klebstoff). Hierbei wurden Werte von 6,58 N/mm<sup>2</sup> gemessen, was einen sehr guten Haftungsaufbau auch ohne Klebstoff bestätigt.

### **5.3.4 Prüfung der Offenzeit des Haftvermittlers (Film)**

Alle Prüfungen, wie der Peel Off Test und die Alterungsversuche, wurden nach 6 Monaten wiederholt. Hier wurde der Film bereits 6 Monaten zuvor auf den Substratoberflächen aufgebracht und durch den Inliner geschützt. Nach Abzug des Inliners wurden alle Probenkörper durch Druck und Temperatur aktiviert. Ein Vergleichen mit der Referenz *Sika 207* war nicht möglich, da dessen Offenzeit laut Hersteller nur maximal 8 Stunden nach dem Auftrag beträgt. Alle visuell überprüften oder messtechnisch ermittelten Werte entsprachen genau denen der Prüfungen direkt nach dem Film-Auftrag. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die Werte nochmals aufzuführen. Es wurde bestätigt, dass der Film auch nach 6 Monaten seine Aktivierungseigenschaften beibehalten hatte und auch beständig gegen äußere Umwelteinflüsse, wie Temperatur und Feuchtigkeit, war.

### **5.3.5 Einsatz von Silanen zur Haftungsverbesserung**

Aufgrund der vorangegangenen Prüfungen war bekannt, dass der Haftvermittler nicht auf jeder Substratoberfläche (Keramik, Kunststoff und Hardcoat) optimale adhäsiven Eigenschaften aufwies. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Grundformulierung in Hinsicht auf die Zugabe von Additiven in Form von Silanen zu prüfen. Hierfür wurden Silane ausgewählt, die nachweislich durch Literaturdaten oder aus persönlichen Erfahrungen zu einer Haftungssteigerung führen. Als Richtwert gilt eine maximale Einsatzmenge des Silans oder eine Mischung aus Silanen von 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung. Der Einsatz der hierzu hergestellten Silanmischungen variierte in einem Bereich von 0,5-1,0 Gew.-% in der Grundformulierung. Als besonders geeignet hat sich eine Mischung aus Dynasytan Glymo, Dynasytan VTMO und Dynasytan 1146, zu jeweils 1/3, herausgestellt. Das Einbringen der Silanmischung erfolgte vor der Zugabe des monomeren Isocyanats und

wurde unter Rühren in die Polyolmischung eingebracht. Es konnte weder während der Herstellung der Formulierung, noch in der späteren Applikation des Films ein Unterschied zur Grundformulierung ohne Silanmischung festgestellt werden. Die Überprüfung der Haftungsverbesserung erfolgte ausschließlich über den Peel Off Test und die Alterungsversuche. In Tabelle 5.20 ist die Auswertung der Peel Off Test dargestellt.

**Tabelle 5.20:** Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit Silanmischung nach 24 Stunden und 7 Tagen.

Substrat- oberfläche	Peel Off nach 24 h	Peel Off nach 7 Tagen
KTL	5	5
Glas	5	5
Keramik	5	5
Kunststoff	5	5
Hardcoat	4	4

Aus der Auswertung geht hervor, dass der Einsatz einer Silanmischung zu einer signifikanten Verbesserung des adhäsiven Verhaltens der Substratoberflächen Keramik, Kunststoff und Hardcoat beigetragen hat. Umgekehrt konnte auch keine Verschlechterung der bereits guten Adhäsionseigenschaften bei KTL und Glas festgestellt werden. In Tabelle 5.21 werden die Ergebnisse des Peel Off Tests der Grundformulierung mit und ohne Silanmischung mit einander verglichen.

**Tabelle 5.21:** Vergleich Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit und ohne Silanmischung nach 24 Stunden und 7 Tagen.

Substrat- oberfläche	Peel Off nach 24 h		Peel Off nach 7 Tagen	
	ohne Silanmischung		mit Silanmischung	
KTL	5	5	5	5
Glas	5	5	5	5
Keramik	3B	3B	5	5
Kunststoff	5	5	5	5
Hardcoat	3B	3B	4	4

Nach den Alterungsversuchen konnten noch weitere Kenntnisse über den Einsatz der Silanmischung in der Grundformulierung bezüglich der Haftungsverbesserung auf kritischen Substanoberflächen gewonnen werden (Tabelle 5.22). Auch in den Alterungsversuchen zeigte sich, dass durch den Einsatz einer Silanmischung signifikante Verbesserungen in den Adhäsionseigenschaften der Substanoberflächen Keramik, Kunststoff und Hardcoat erreicht wurden. Es konnten auch keine negativen Effekte auf den anderen Substanoberflächen KTL und Glas festgestellt werden. In Tabelle 5.23 werden die Ergebnisse des Peel Off Tests der Grundformulierung mit und ohne Silanmischung nach Alterung miteinander verglichen.

**Tabelle 5.22:** Ergebnisse Peel Off Test Grundformulierung mit Silanmischung nach Alterung.

Substrat- oberfläche	Alterung 1	Alterung 2	Alterung 3	Alterung 4
KTL	5	5	5	5
Glas	5	5	4	4
Keramik	5	5	5	5
Kunststoff	5	5	5	5
Hardcoat	4	4	4	4

**Tabelle 5.23:** Vergleich Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit und ohne Silanmischung nach Alterung.

Substrat- oberfläche	Alterung 1	Alterung 2	Alterung 3	Alterung 4
KTL*	5	5	5	5
Glas*	5	5	4	4
Keramik*	4A	4A	4A	4A
Kunststoff*	4A	4A	4A	4A
Hardcoat*	3A	3A	3A	3A
KTL**	5	5	5	5
Glas**	5	5	4	4
Keramik**	5	5	5	5
Kunststoff**	5	5	5	5
Hardcoat**	4	4	4	4

\* ohne Silanmischung, \*\* mit Silanmischung



Zusammenfassend wurde ein Haftvermittler in fester Form (Tape) entwickelt, der den Eigenschaften eines Schwarzprimers entspricht oder sogar übertrifft. Basierend auf diesen Ergebnissen wäre die Weiterentwicklung zu einem serientauglichen Haftvermittler denkbar.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von nasschemischen Haftvermittlern (Schwarzprimer) beeinflusst wichtige Prozessparameter, den flexiblen Einsatz sowie die Auslegung von Anlagenkonzepten. Hohe Flexibilität im und am Prozess, sowie die Verarbeitbarkeit von möglichst vielen verschiedenen Baugruppen (multi product line) sind für die Automobilindustrie mit dem ständig wachsenden Anspruch an Qualität und Produktvielfalt unverzichtbar. Durch die Verwendung eines Haftvermittlers in fester Form (Tape) wären viele Nachteile, die der nasschemische Haftvermittler mit sich bringt (keine lange Offenzeit, lösungsmittelhaltig, nicht aktivierbar etc.), eliminiert. Nach aktuellem Stand der Technik, ist der Einsatz von nasschemischen Haftvermittlern das Mittel der Wahl, um Prozesse so robust wie möglich zu gestalten, auch wenn hierdurch sehr viele Nachteile in Kauf genommen werden müssen. Dabei gibt es aktuell Arbeiten, die sich in anderen Branchen (Bausektor) mit einer ähnlichen Materie befassen, jedoch auf einer komplett anderen chemischen Grundlage basieren. Nur wenige Untersuchungen wurden bisher hinsichtlich eines aktivierbaren Haftvermittlers in fester Form für die Automobilindustrie durchgeführt. Die Entwicklung einer neuen Generation aktivierbarer Haftvermittler in fester Form gewinnt immer mehr an Bedeutung.

Hier knüpft die vorliegende Arbeit an und fokussiert sich neben der Entwicklung eines geeigneten Haftvermittlers in fester Form (Tape) auch auf dessen Herstellung sowie auf die Überprüfung seiner Eigenschaften und Anwendbarkeit als Verbund, im direkten Vergleich mit einem üblicherweise eingesetzten nasschemischen Haftvermittler als Referenz. Für die Entwicklung einer geeigneten Grundformulierung kamen anfangs mehr als 25 Komponenten in Frage, welche sich sowohl in ihren chemischen Eigenschaften als auch in ihrer Struktur unterschieden. Durch zahlreiche Grundlagenversuche, bei denen es vor allem auf Klebrig- und Standfestigkeit sowie auf eine gut zu verarbeitende Viskosität ankam, konnte die Anzahl der Komponenten auf ein Minimum von drei Polyolen, einem Isocyanat und einem Katalysator reduziert werden. Bei den Polyolen war es wichtig, dass sich diese gut miteinander mischen ließen und zu einem elastischen und leicht klebrigen Netzwerk reagieren konnten. Aus diesem Grund wurde sich für eine Mischung aus drei kurzkettigen Polyolen, zwei Diolen und einem Triol, entschieden. Als vernetzende Komponente gab es die Möglichkeit, ein sehr reaktives aromatisches und ein weniger reaktives aliphatisches

Isocyanat zu verwenden. Da die Haftvermittler bei ihrem Einsatz zu einer schnellen Vernetzung kommen müssen, wurde ein reaktives aromatisches Isocyanat gewählt, welches auch bei RT in flüssigem Zustand vorlag. Hierfür kam nur ein Isomerengemisch aus stabilisiertem Diphenylmethandiisocyanat mit hohem Anteil des 2,4'-Isomeren in Frage. Die Grundlagenversuche hatten gezeigt, dass das richtige NCO/OH-Verhältnis für die späteren Eigenschaften des Haftvermittlers von großer Relevanz war. Dafür wurden vier verschiedene Verhältnisse von 0,2; 0,7; 1,0 und 1,5 berechnet und anschließend auf ihre Eigenschaften überprüft. Der Film mit dem Verhältnis 0,2 hatte die beste Klebrigkeit und den größten OH-Überschuss, war jedoch durch die Honig ähnliche Konsistenz nicht standfest. Bei den beiden Filmen mit dem Verhältnis 1,0 und 1,5 war kaum eine Klebrigkeit festzustellen, da diese Filme komplett zu einem festen Film vernetzt waren und dadurch kein OH-Überschuss vorhanden war. Bei der letzten Variante mit einem Verhältnis von 0,7 konnten die besten Ergebnisse erzielt werden bzgl. Klebrig- und Standfestigkeit, der Verarbeitbarkeit sowie bzgl. OH-Überschuss nach dem Vernetzen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in der weiteren Arbeit ausschließlich mit einer Grundformulierung mit einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 weitergearbeitet. Auffällig war, dass die Filme eine sehr lange Reaktionszeit von über 72 Stunden bis zur vollständigen Vernetzung hatten, was für einen Einsatz in der Industrie ungeeignet ist. Um zu versuchen, dieses Problem zu lösen, wurde eine Katalysatorlösung auf Basis von Bismut und Zink der Grundformulierung zugegeben vier Kreuzversuche mit unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die Variante 1 bestand aus Grundformulierung ohne Zusatz der Katalysatorlösung, Variante 2 aus Grundformulierung 2 Stunden bei 80,0 °C getempert, Variante 3 aus Grundformulierung mit Zusatz der Katalysatorlösung und Variante 4 aus Grundformulierung mit Zusatz der Katalysatorlösung und 2 Stunden bei 80,0 °C getempert. Durch die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde festgestellt, dass der Einsatz eines Katalysators keinen Einfluss auf die Endigenschaften des Films der Grundformulierung hat, es konnte jedoch eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Bei Variante 1 wurde nach 72 Stunden, bei Variante 2 nach 27 Stunden, bei Variante 3 nach 46 Stunden und bei Variante 4 nach 5,5 Stunden das Reaktionsende durch die ATR-FT-IR Analyse ermittelt. Durch diesen Kreuzversuch konnte eine weitere Grundlage hinsichtlich der Beschleunigung der Vernetzungsreaktion geschaffen werden. Nachfolgende Formulierungen wurden daher

mit und ohne Zusatz eines Katalysators zur weiteren Entwicklung verwendet. Zusammenfassend kann festgehalten werden: Es wurde eine Grundformulierung mit einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 entwickelt, die die gewünschten Eigenschaften erfüllte und eine beschleunigte Vernetzung zum Film durch den Einsatz eines Katalysators erlaubte.

Mit dieser neu entwickelten Grundformulierung wurden weitere Versuche durchgeführt, in denen das Einarbeiten von vier möglichen Varianten an mikroverkapselten Isocyanate untersucht wurde. Um die Kapseln in die Grundformulierung einzubringen, wurden drei verschiedene Verfahren ausgewählt (Rührstab, Dissolverseibe und Speed Mixer), von denen sich nur das Verfahren „Einrühren der Kapseln mit einem Rührstab“ bewährt hat. Hiermit haben sich drei der vier Kapselvarianten einarbeiten lassen. Laborvariante 3 (Basis auf Gelatine) konnte nicht eingesetzt werden, da bei ihrer Herstellung die Kapseln stark zur Agglomeration neigten, was einen Einsatz nicht mehr ermöglichte. Bei Laborvariante 1 (fester Kern), war es nicht möglich, die Kapseln im hergestellten Film nach der Vernetzung zu zerstören, da sie zu stabil waren, um mit der aufgebrauchten Kraft zum Zerbersten gebracht zu werden. Die Filme, die mit Laborvariante 2 (flüssiger Kern) hergestellt wurden, konnten nach vollständiger Vernetzung durch Druck zerstört werden. Nach 5 Tagen konnten die Kapseln im Film jedoch nicht mehr zerstört werden, da sie sich im Film nur noch hin und her bewegten ohne zu zerbersten. Aufnahmen mit dem Digitalmikroskop zeigten, dass sich die Kapseln mit dem Film bereits vernetzt hatten und somit eine elastische Stabilität erreicht hatten, was das gezielte Zerstören der Kapseln verhinderte. Auch das Erwärmen des Films mit einem Heißluftgebläse und die Einwirkung von Druck waren erfolglos. Der Versuch, die Filme mit einer geringeren Schichtdicke als der Kapseldurchmesser zu erzeugen, schien zunächst vielversprechend, da die Kapseln zu einem Drittel aus dem Film herausragten. Ein Zerstören der Kapseln war dadurch möglich, allerdings verblieb der flüssige Inhalt, das monomere Isocyanat, lediglich auf der Filmoberfläche und drang nicht in den Film ein. Dies wiederum führte dazu, dass auf den Film nach dem Zerbersten der Kapseln wieder Druck ausgeübt wurde, um das flüssige Isocyanat in den Film zu zwingen. Bei der Überprüfung durch Titration des NCO-Gehalts zeigte sich, dass die Kapseln nach und nach NCO-Gehalt vermutlich wegen Undichtigkeit verloren. Das war auch die Erklärung dafür, dass sich die Kapseln im Film nicht mehr zerdrücken ließen, da sie schon mit dem Film reagiert hatten. Auch der Versuch, die Kapselhülle nachträglich

mit einem Amin zu stabilisieren führte zu keinem Erfolg. Deshalb wurden alle weiteren Versuche mit der Variante 4, einem kommerziell hergestellten mikroverkapselten Isocyanat 2,4-Dioxo-1,3-diazetin-1,3bis(methyl-m-phenylen)diisocyanat, durchgeführt, da sich diese auch nach der Filmvernetzung über einen längeren Zeitraum durch Druck und Temperatur zerstören ließen. Zudem wurde durch Wägung überprüft, ob sich die Kapseln im Film homogen verteilt hatten, um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten. Bis zu diesem Teil der Arbeit war eine Formulierung hergestellt die sich zu einem stabilen, leicht klebrigen aktivierbaren Film vernetzen ließ.

Neben der Filmherstellung stand insbesondere die Prüfung der Applizier- und Aktivierbarkeit des Films im Fokus der Arbeit. Dazu wurde untersucht, wie gut sich der Film auf den verschiedenen Substanzoberflächen applizieren ließ, und wie stark der Haftungsaufbau auf den Oberflächen stattgefunden hat. Für diese Untersuchung wurden die Filme mit der Andruckrolle auf den verschiedenen Oberflächen appliziert und mittels einer Handkraftmessdose der Inliner abgezogen, um so das Abschälverhalten des Inliners, als auch die Adhäsion zum Substrat zu überprüfen. Bei allen applizierten Filmen konnte kein Ablösen des Films von der Oberfläche festgestellt werden, was auf einen guten Adhäsionsaufbau zurückzuführen ist, und durch die Gitterschnittprüfung bestätigt wurde.

Es wurden noch weitere Versuche zum Aktivieren der Filme durchgeführt, in denen die Filme mit der Andruckrolle auf den verschiedenen Substanzoberflächen angepresst und kurzzeitig mit einem Heißluftgebläse bei 110,0 °C bis zum Farbumschlag von weiß nach transparent erwärmt wurden. Die Aktivierung wurde mit der ATR-FT-IR Analyse durch Auswertung der Spektren überprüft. Nach 30 Sekunden der Aktivierung wurde nahezu schon der Höchstwert, sichtbar durch die entstandene NCO Bande des freigewordenen Isocyanats erreicht, was durch die permanente Aufnahme der Spektren bis zum Beginn des Rückgangs der Bande nach 66 Minuten beobachtet werden konnte. Bei dem Vergleich der Banden nach 30 Sekunden und 66 Minuten konnte kein großer Unterschied zwischen den beiden Banden festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass nach 30 Sekunden der Aktivierung nahezu das Maximum an freien Isocyanat zur Reaktion freigesetzt wurde, was auf einen sehr reaktiven Film hindeutete.

Aufgrund der Ergebnisse aus der Filmherstellung und der Applizier- und Aktivierbarkeit kann gesagt werden, dass die Herstellung eines Haftvermittlers in fester Form

gut realisiert werden konnte. Es wurde die Verklebbarkeit des Films zum Verbund von verschiedenen Substratoberflächen erfolgreich durchgeführt und verglichen und die Prüfungen zur Verklebbarkeit nach bzw. in Anlehnung an die DIN-Normen für Verklebungen durchgeführt und bewertet, wobei alle Prüfungen mit der gewählten Referenz Sika Primer 207 verglichen und beurteilt wurden. Nach den kompletten Alterungsversuchen konnten Unterschiede in der Performance auf Hardcoat, Kunststoff und Keramik zu den anderen Substratoberflächen festgestellt werden, was durch den zusätzlichen Einsatz von Additiven in Form von Silanen in der Grundformulierung zu kompensieren versucht wurde. Der Einsatz einer Silanmischung in der Grundformulierung zeigte eine extreme Verbesserung der Haftungseigenschaften auf Keramik, Kunststoff und Hardcoat, mindestens genauso gut wie die Referenz und auch bei der Überprüfung der Eigenschaften des Haftvermittlers nach einer längeren Zeit (Offenzeit) wurde festgestellt, dass alle Eigenschaften unverändert zu denen der Prüfung kurz nach der Applizierung des Films geblieben waren. Die Prüfungen wurden in einer Zeitspanne von > 6 Monaten durchgeführt und als erfolgreich bewertet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, einen aktivierbaren Haftvermittler in fester Form zu entwickeln, als Prototyp zum Einsatz zu bringen und mit einer Referenz (Stand der Technik) zu vergleichen und beurteilen. Dadurch ist es gelungen, eine Innovation in der Vorbehandlung durch einen Haftvermittler zu entwickeln und diesen auch für die industrielle Anwendung zu prüfen. Mit diesen Ergebnissen und Erkenntnissen ist es möglich, diese Erfindung bis zur Serienreife für den industriellen Einsatz weiter zu entwickeln. Bereits jetzt schon konnte das Interesse in der Automobilindustrie geweckt werden, dieses Produkt weiter zu entwickeln, ebenso wurde auch aus dem Bereich der Bauchemie Interesse bekundet, was zu einem weiteren Vorantreiben dieser Entwicklung führen könnte.

## 7. Experimenteller Teil

In Abbildung 7.1 wird schematisch der Ablauf der einzelnen Vorgehensweisen dieser Arbeit dargestellt und beschrieben.

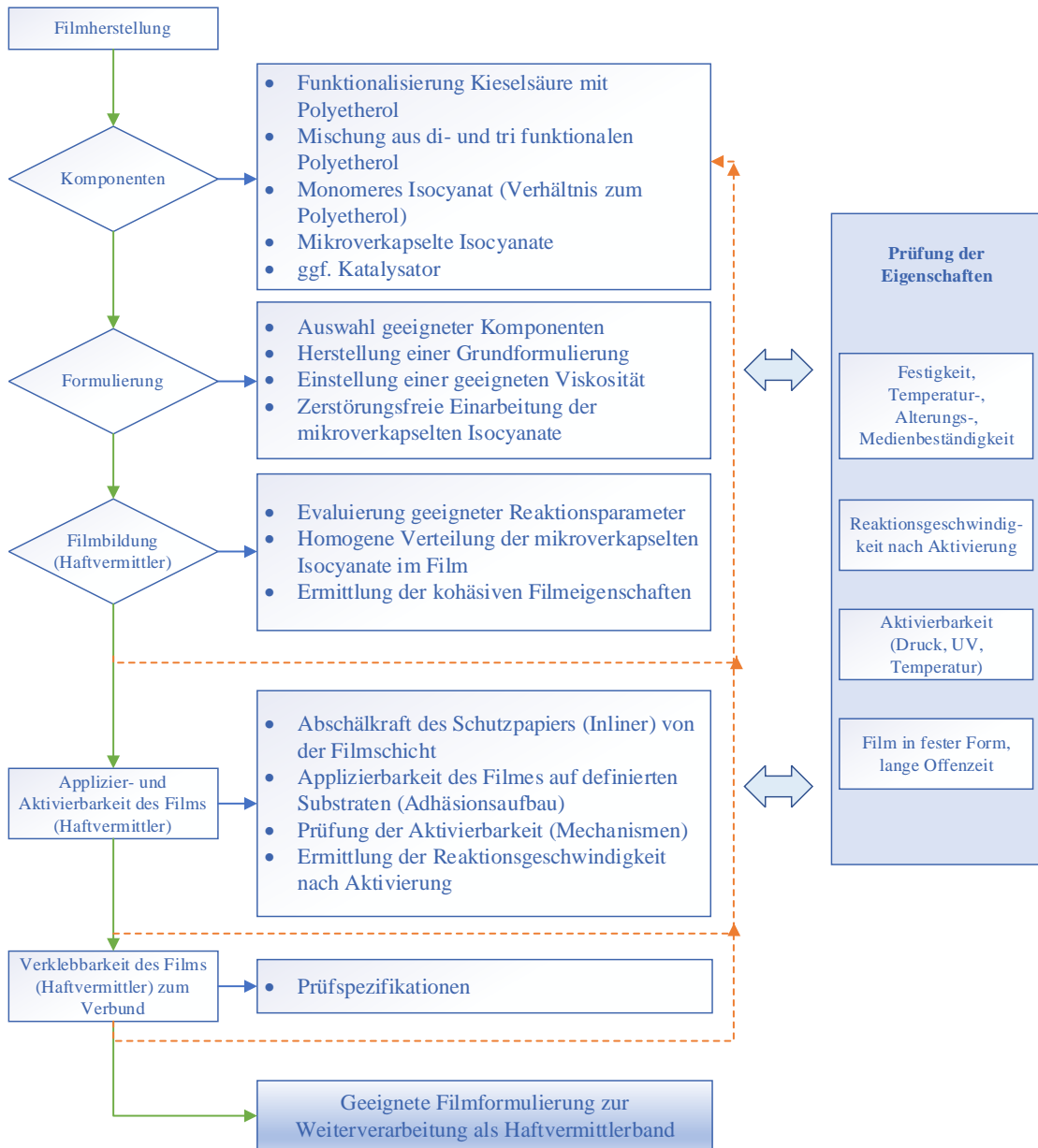


Abbildung 7.1: Methodisches Vorgehen.

## 7.1 Filmherstellung

### 7.1.1 Komponenten / Chemikalien

Die in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Komponenten können in die vier Gruppen Isocyanate<sup>[115]</sup>, Polyole<sup>[116]</sup>, Hilfs- und Zusatzstoffe<sup>[117][118][119]</sup> (Additive) und mikroverkapselte Isocyanate eingeteilt werden. Sofern nichts anderes angegeben, sind sämtliche verwendeten Komponenten kommerziell erhältlich.

Das verwendete Isocyanat Desmodur 2460 M und die verwendeten Polyole Desmophen 2060 BD, 1380 BT und 4042 BT sowie Acclaim Polyol 4200 und 12200 wurden von der Firma *Covestro AG* und die Poly THF 1000, 1400 und 2000 von der Firma *BASF SE* bezogen.

Die eingesetzten Additive wie die Katalysatoren Borch Kat 0244 und 315 wurden von der Firma *Borchers GmbH*, die pyrogene Kieselsäure HDK H2000 wurde von der Firma *Wacker Chemie AG* und die verwendeten Silane Dynasylan VTMO, Dynasylan GLYMO und Dynasylan 1146 wurden von der Firma *Evonik Industries* bezogen.

Die verwendeten mikroverkapselten Isocyanate Laborversuch 1-3 (nicht kommerziell), wurden von der *Technischen Universität München (TUM)* durch ein Kooperationsprojekt und das THANECURE T9 SF von der Firma *Safic-Alcan SAS* bezogen.

Die als Referenz verwendeten Komponenten der Schwarzprimer Sika 207 wurde von der Firma *Sika Automotive GmbH* und das doppelseitige Klebeband 56172-00003 der Firma *tesa SE* bezogen.

Die verwendeten Substratoberflächen KTL PPG Powercrown 6200 HE, Glas k.A., Keramik FERRO 9324, Kunststoff SMA Xiran 30 GF und Hardcaot AS4700 wurden von der Firma *Webasto SE* bereitgestellt.

Sämtliche verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, *Merk* und *VWR International GmbH* bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt.



### 7.1.2 Funktionalisierung der Kieselsäure mit Polyetherol

Es werden 100,0 g der hochaktiv gefällten pyrogenen Kieselsäure HDK® H2000 der Fa. *Wacker Chemie AG* und 5,0 g eines niedrigviskosen hydrophilen Polyetherol Desmophen® 2060 BD der Fa. *Covestro AG* in einem Becherglas ähnlichen Behältnis aus Metall unter gelegentlichem Umrühren 1-mal pro Stunde ca. 30 Sekunden lang mittels Holzspatel ca. 4 h bei 220,0 °C in einem Trockenschrank mit Belüftung temperiert. Während dieser Zeit wird sowohl das in der pyrogenen Kieselsäure als auch in dem Polyetherol gebundene Wasser verdampft und abgeführt. Anschließend erhält man ca. 95,0 Gew.-% der getrockneten funktionalisierten Kieselsäure.

100 mg der funktionalisierten Kieselsäure und 25,0 ml dest. Wasser werden in einem 250 ml Becherglas vorgelegt und mittels Heiz- / Magnetprüher AREX-6 Digital der Firma VELP Scientifica srl gerührt. Die (teil-) hydrophilierte Kieselsäure schwimmt an der Wasseroberfläche auf. Anschließend wird mittels einer Messpipette langsam Methanol in die flüssige Phase dosiert. Während dieser Zeit wird der Magnetprüher so eingestellt, dass in der Mischung ein Wirbel entsteht. Die Methanol Zugabe erfolgt so lange, bis die Festsubstanz vollständig benetzt ist. Dies ist der Fall, wenn keine Kieselsäure mehr über die ganze Oberfläche der flüssigen (bereits Methanol enthaltenden) Phase verteilt ist, und eine klare Flüssigkeit sichtbar wird.<sup>[120]</sup> Die Angabe der Methanolbenetzbarkeit erfolgt in Gew.-% Methanol der Methanol/Wasser-Mischung und wird nach der Formel (Gl. 7.1) berechnet.<sup>[121]</sup>

$$M_b = (0,79 * \text{Anzahl ml MeOH} / 0,79 * \text{Anzahl ml MeOH} + 50) * 100 \quad 7.1$$

### 7.1.3 Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses aus di- und trifunktionalen Polyetherolen

Im ersten Schritt dieser Arbeit wird für die Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses aus Di- und Triolen, zunächst nur der Funktionalität  $f$  und der Hydroxylzahl OHZ der Polyole Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[122]</sup> Für Mischungen aus verschiedenen Polyolen errechnet sich eine durchschnittliche jeweilige Funktionalität  $f_{av}$  gemäß (Gl. 7.2):

$$f_{av} = \frac{\sum n_i * f_i}{\sum n_i} \quad 7.2$$

Um für eine aus mehreren Polyolen bestehende Formulierung den mittleren OH-Gehalt zu ermitteln, geht man wie folgt vor:<sup>[123]</sup> Die erforderliche Angabe zum OH-Gehalt jedes Polyols kann, wenn in den Technischen Datenblättern der Polyole angegeben, direkt dort abgelesen werden, oder man berechnet die OH-Zahl, wenn die Angabe der molaren Masse und der Funktionalität der Polyole aus dem TDS hervorgeht (Gl. 7.3). Sind keinerlei Kennwerte über die Polyole aus dem TDS ersichtlich, muss die OH-Zahl mittels Titration experimentell ermittelt werden (Gl. 7.3).

Man berechnet die mittlere OH-Zahl der Polyolformulierung, indem man die Massenanteile der einzelnen Rezepturbestandteile mit dem jeweiligen prozentualen OH-Gehalt multipliziert und addiert anschließend alle Werte und teilt die Summe durch die Gesamtmasse aller Polyole. Das Ergebnis ist für die spätere Einsatzmenge des Isocyanats von großer Bedeutung.<sup>[124]</sup>

### Berechnung

$$\text{Hydroxylzahl (OHZ) [mg KOH/g]} = 1000 \text{ mg /g} * \frac{f * M_{\text{KOH}}}{M_{\text{gesamt}}} \quad 7.3$$

Zur Bestimmung der Säurezahl (SZ) und der OH-Zahl (OHZ) nach DIN EN ISO 4692-2 und DIN EN ISO 2114 wird ein Titrator TL7000 mit einer N 6480 Eth Elektrode und einem 50 ml Wechselaufsatz der Firma *SI Analytics* verwendet. Die Probe wird während der Titration durch einen Magnetrührer TM 235 der Firma *SI Analytics* durchmischt. Bei dieser Methode wird zuerst die SZ bestimmt und der erhaltene Wert später zum Wert der OHZ addiert, um die Hydroxylzahl der Probe zu erhalten.

Bei dieser Methode der Titration muss zuerst der Blindwert für beide nachfolgenden Titrationsen bestimmt werden. Die Blindwertbestimmung erfolgt analog zu der nachfolgend beschriebenen Vorgehensweise, jedoch ohne Einwaage der Probe. Bei der Säurezahl wird die Probe in ein 150 ml Becherglas eingewogen, wobei die Einwaage an die erwartete Säurezahl angepasst wird (siehe Tabelle 7.1).

**Tabelle 7.1:** Probeneinwaage Menge zur Bestimmung der Säurezahl.

Erwartete Säurezahl [mgKOH/g]	Probenmenge [g]
0,0 – 5,0	≥16,0
5,0 – 10,0	8,0
10,0 – 25,0	4,0
25,0 – 50,0	2,0
50,0 – 100,0	1,0
> 100,0	0,7

Zu der eingewogenen Probe werden 50,0 ml Lösungsmittel einer Mischung 2:1 Toluol und Ethanol zudosiert und anschließend gerührt. Wird die Probe nicht vollständig gelöst, können zusätzlich 25,0 ml Lösungsvermittler Aceton zugegeben werden. Nach vollständigem Lösen der Probe wird die Mischung mit 0,1 mol/l Kaliumhydroxid in Ethanol bis zum 1. Äquivalenzpunkt titriert. Wie auch bei der Säurezahl wird die Einwaage zur Bestimmung der OHZ durch die erwartete Hydroxylzahl angepasst, siehe Tabelle 7.2.

**Tabelle 7.2:** Einwaage zur Hydroxylzahlbestimmung.

Erwartete Hydroxylzahl [mgKOH/g]	Probenmenge [g]	Erwartete Hydroxylzahl [mgKOH/g]	Probenmenge [g]
0,0 – 15,0	10,0	100,0 – 200,0	1,2
15,0 – 20,0	6,0	200,0 – 300,0	0,6
20,0 – 25,0	5,0	300,0 – 400,0	0,4
25,0 – 30,0	4,0	400,0 – 500,0	0,3
30,0 – 40,0	3,0	500,0 – 750,0	0,2
40,0 – 50,0	2,5	750,0 – 1000,0	0,1
50,0 – 100,0	2,0	> 1000,0	0,1

Zu der im Becherglas eingewogenen Probe werden 25 ml Katalysatorlösung einer Mischung aus 25 g 4-(Dimethylamino)pyridin und 2,5 l *N*-Methyl-2-pyrrolidon und 10,0 ml Acetylierungsreagenz einer Mischung aus 890,0 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon und 110,0 ml Essigsäureanhydrid gegeben. Anschließend wird die Probe bis zum vollständigen Lösen der Probe gerührt. Löst sich die Probe nicht vollständig, kann hier mit Dichlormethan unterstützt werden. Sobald die Probe vollständig gelöst ist, beginnt

die Reaktionszeit von 15 min. Nach den 15 min werden 3,0 ml destilliertes Wasser zugegeben und weitere 12 min gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Mischung mit 0,5 mol/l Kaliumhydroxid in Ethanol bis zum 1. Äquivalentpunkt titriert.<sup>[125] [126]</sup>

### 7.1.4 Berechnung der benötigten monomeren Isocyanat Menge im Verhältnis zur Polyolformulierung

Ist der OH-Gehalt der Polyolformulierung, der NCO-Gehalt des einzusetzenden monomeren Isocyanats und die gewünschte Kennzahl (NCO/OH-Verhältnis) bekannt, lässt sich mit folgender Formel (Gl. 7.4) die Einsatzmenge der benötigten Isocyanat Menge der Formulierung berechnen.<sup>[127]</sup>

$$m_{\text{Iso}} = 2,47 * \frac{C_{\text{OH}}}{C_{\text{Iso}}} * m_{\text{PO}} * i \quad 7.4$$

Der NCO-Gehalt lässt sich unter Angabe der Molaren Masse (Datenblatt) und der Masse der NCO Gruppen in Abhängigkeit von der Funktionalität (Gl. 7.5) berechnen, oder durch Titration praktisch ermitteln.<sup>[19]</sup>

#### Berechnung

$$\text{Isocyanat Gehalt [\%]} = \frac{f * M_{\text{NCO}}}{M_{\text{gesamt}}} * 100 \quad 7.5$$

#### Titration nach DIN EN ISO 14896

Zur Bestimmung des NCO-Gehalts nach DIN EN ISO 14896 wird ein Titrator TL7000 mit einer N 6480 Eth Elektrode und einem 20 ml Wechselaufsatz der Firma *SI Analytics* verwendet. Die Probe wird während der Titration durch einen Magnetrührer TM 235 der Firma *SI Analytics* durchmischt. Da diese Titration als Rücktitration durchgeführt wird, muss zuerst der Blindwert bestimmt werden. Die Blindwertbestimmung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die anschließende

Probentitration. Es werden 30,0 ml absolutes Toluol in einem 250 ml Becherglas vorgelegt, und 20,0 ml der 0,9 mol/l Di-*N*-butylamin Lösung in Toluol zugegeben und 10 Minuten lang gerührt. Anschließend werden 30,0 ml Methanol der Mischung zugegeben und mit 1,0 mol/l Salzsäure bis zum 1. Äquivalenzpunkt titriert. Die Einwaage der Probenmenge kann grob über die Formel (Gl. 7.6) geschätzt werden:<sup>[128]</sup>

$$\text{Einwaage [g]} = \frac{40}{\text{erwarteter NCO-Wert [\%]}} \quad 7.6$$

### 7.1.5 Analyse der mikroverkapselten Isocyanate

#### Bestimmung NCO-Gehalt

Zur Bestimmung des NCO-Gehalts der mikroverkapselten Isocyanate nach DIN EN ISO 14896 wird analog wie unter 7.1.4 verfahren. Es werden jedoch zwei verschiedene Szenarien mit unterschiedlichen Aspekten titriert. Zum einen werden die mikroverkapselten Isocyanate als Gebilde titriert, um ihre unversehrte Dichtigkeit zu prüfen, zum anderen werden in einem zweiten Szenario die Mikrokapseln durch Druck mittels eines Glasstabes zum Zerbersten gebracht, wodurch anschließend der tatsächliche NCO-Gehalt in den Kapseln durch Titration ermittelt werden kann.

#### Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie ATR-FT-IR

Die Aufnahme der Spektren erfolgt im Wellenzahlbereich von 4000-400 cm<sup>-1</sup> und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> mit einem BRUKER ALPHA ATR-FT-IR Spektrometer der Firma *BRUCKER* und der dazugehörigen Software OPUS\_7.5.18. Die Messzeit vom Hintergrund und der Probe beträgt jeweils 24 Scans und hat eine Messdauer von > 30 Sekunden. Die Spektren werden bei Raumtemperatur auf der Diamant ATR Einheit gemessen.

## **Digitalmikroskopie**

Die mikroverkapselten Isocyanate werden mit einem Digitalmikroskop Dino-Lite AM7013MZT(R4) der Firma *Dino-Lite Europe/IDPC B.V.* bei einer Vergrößerung von 20x bis 470x aufgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgt über die DinoCapture 2.0 Software.

### **7.1.6 Formulierung**

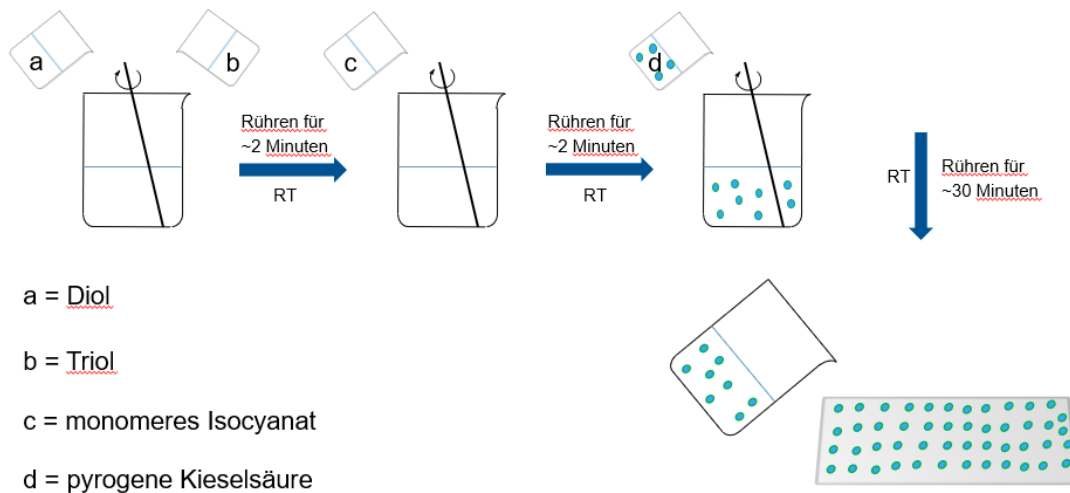
#### **Prüfung der Mischbarkeit der einzelnen Komponenten**

Die Überprüfung der Mischbarkeit erfolgt in zwei Schritten, zuerst der homogene Ansatz der flüssigen Komponenten und anschließend der heterogene Ansatz aus der homogenen Mischung und dem Zusatz von Komponenten in fester Form. Zu Beginn der Prüfung erfolgt der Mischvorgang der fließfähigen (flüssig) Komponenten in einem 250 ml Becherglas und einem Glasrührstab. Alle beteiligten Komponenten liegen zunächst getrennt oder grob vermenzt vor, was sich während des Rührens ändert, da sich die Komponenten immer mehr miteinander vermischen. Nach einer Mischdauer von ca. 10 min ist zunächst eine homogene Gleichverteilung aller beteiligten Komponenten zu beobachten. Die Mischung wird dann 2 h ohne weiteres Rühren ruhen gelassen, und im Anschluss durch eine visuelle Prüfung (die Beurteilung gegen eine Lichtquelle ist vorteilhaft) auf eine Phasentrennung oder Unverträglichkeitsreaktion (Nebenreaktion) überprüft.

Bei Prüfung des heterogenen Ansatz auf Mischbarkeit wird analog verfahren, nur mit dem Unterschied, dass dem homogenen Ansatz Additive in fester Form zugesetzt werden, was die Mischdauer auf 30 min erhöht. Auch hier wird die Mischung anschließend 2 h ruhen gelassen und durch eine visuelle Prüfung auf ein Separieren der Feststoffe aus der flüssigen Phase überprüft.<sup>[129] [130]</sup>

## Herstellung der Grundformulierung

Die Herstellung aller Grundformulierungen erfolgt nach dem gleichen 3-Stufen Prinzip (Abb. 7.2), in einem 50 ml Polyethylen Einwegbecher unter Rühren mit einem Holzspatel.



**Abbildung 7.2:** 3-Stufen Prinzip zur Herstellung der Grundformulierung.

Zuerst wird eine Mischung aus den drei Polyoltypen (Gew.-% je nach gewählten NCO/OH-Verhältnis und Ansatzgröße) unter Rühren bei Raumtemperatur bis zur homogenen Durchmischung ca. 2 min gerührt. Im Anschluss wird das monomere Isocyanat (Gew.-% je nach gewählten NCO/OH-Verhältnis und Ansatzgröße) unter Rühren mit einer Polypropylen Einmalpipette 7,5 ml der Firma *VWR* zudosiert und weitere 2 min. bis zur homogenen Durchmischung gerührt. Nach 30-45 min je nach NCO/OH-Verhältnis wird mit einem Rakel *ZUA 2000* der Firma *ZEHNTNER* ein 200 µm dicker Film auf ein beschichtetes Papier *B 650 weiss* der Firma *Laufenberg* aufgerakelt.

Wenn der Film nach einer Zeit von 2 h nicht formstabil bleibt, muss die Viskosität angepasst werden. Dies erfolgt dann in Stufe 3 (neue Formulierung) durch die Zugabe der pyrogenen Kieselsäure *HDK H2000* unter Rühren. Es wird solange Kieselsäure zugegeben, bis die erwartete Viskosität erreicht ist.

### **Einstellung einer geeigneten Viskosität**

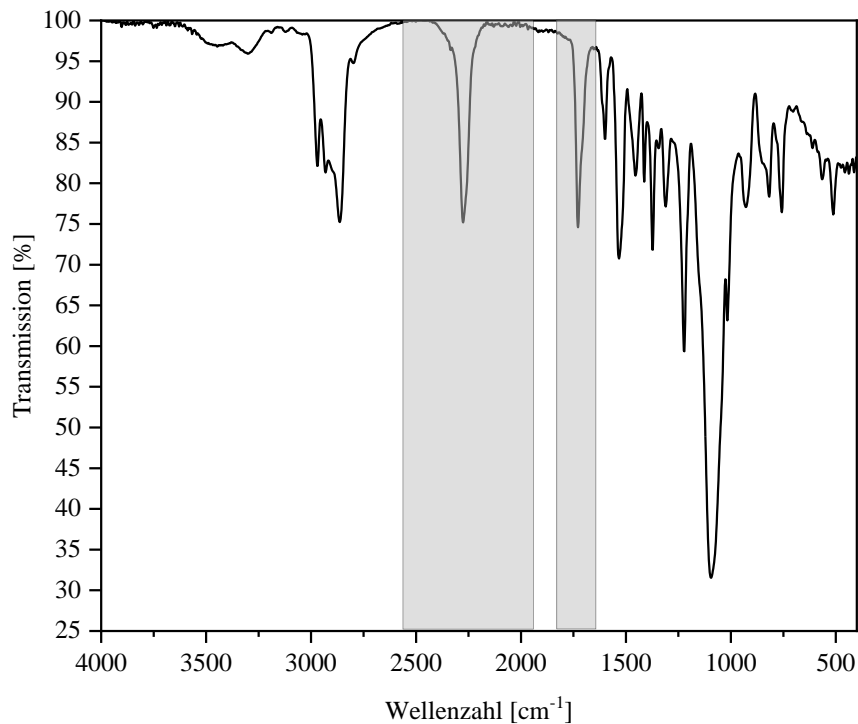
Die Einstellung der Viskosität, erfolgt über das Einbringen einer pyrogenen Kieselsäure in die Grundformulierung. Die hier verwendete Kieselsäure HDK H2000 der Firma *Wacker* wird maximal mit ca. 1,0 Gew.-% der Gesamtformulierung unter langsamen Rühren (Glasstab) der Grundformulierung solange zugegeben, bis eine geeignet Viskosität erreicht wird. Die Überprüfung erfolgt visuell durch das Abtropfen lassen der Formulierung von einem Holzspatel.

Die Messung der Viskosität erfolgt mit einem Viskosimeter DV2T extra der Firma *BROOKFIELD* und der dazugehörigen RheocalcT Software. Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit einer RV-07 Spindel bei 150 RPM durchgeführt. Der Messvorgang wird nach 3 Minuten automatisch beendet. Die Auswertung erfolgt über die RheocalcT Software.

### **Prüfung der Filmeigenschaften der Grundformulierung**

Die Eigenschaften können erst charakterisiert werden, wenn die Vernetzung der Grundformulierung zum Film vollständig abgeschlossen ist. Durch die ATR-FT-IR Analyse kann der Reaktionsverlauf durch die charakteristischen Banden der kumulierten Doppelbindung des Isocyanats bei  $2275\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$  <sup>[131]</sup> und der des Polyurethans bei  $1735\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$  <sup>[132]</sup> im Spektrum (Abb. 7.3) analysiert werden. Mit fortschreitender Zeit, wird die NCO Bande immer kleiner und die Polyurethan Bande dementsprechend größer. Geht die NCO Bande nahezu gegen 100 %, ist die Reaktion bzw. die Filmbildung der Grundformulierung abgeschlossen.

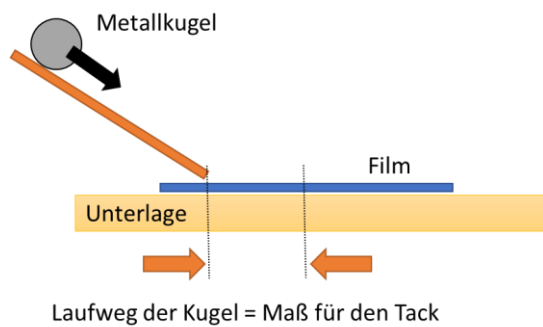




**Abbildung 7.3:** IR-Spektrum zu Beginn der Vernetzungsreaktion (Grundformulierung)

Der Fingertack ist eine Vorprüfung zur Ermittlung der gefühlten Klebrigkeit, jedoch äußerst subjektiv und nicht quantifizierbar. Beim Fingertack wird mit dem Finger (mit Nitrilhandschuhen) auf den Film gedrückt und die Kraft die zur Trennung benötigt wird vergleichend abgeschätzt. Somit entsteht eine gefühlte Messgröße, die durch den Prüfer mit anderen Referenzen abgeglichen werden kann.<sup>[133][19]</sup>

Die Rolling-Ball-Tack Prüfung wird in Anlehnung an die europäischen Norm EN 1721 mit einer Vorrichtung (Eigenbau) durchgeführt. Eine Metallkugel mit 12,0 mm Durchmesser (8,0 g) wird aus einer definierten Höhe von 65,0 mm eine schiefe Ebene mit 21,5 ° Neigung (Abb. 7.4) auf den zu prüfenden Film rollen gelassen. Da die Kugeln kinetische und Rotationsenergien besitzen, ist es wichtig für diesen Versuch immer die gleiche Kugel zu verwenden. Am Ende der schrägen Ebene trifft die Kugel auf den zu bewertenden Film, wo auch der Startpunkt des Laufweges der Kugel liegt. Die Kugel wird durch die Klebrigkeit des Films abgebremst bis zum endgültigen Stillstand, wo der Endpunkt des Laufweges ist. Die Messung ist einfach durchzuführen, die erzielten Ergebnisse sind nicht immer reproduzierbar, da kleine Abweichungen in der Durchführung deutliche Änderungen der Ergebnisse hervorrufen können. Nach jeder Messung muss die Kugel erneut gereinigt und getrocknet werden.<sup>[109]</sup>



**Abbildung 7.4:** Schema Rolling-Ball-Tack.<sup>[19]</sup> Copyright 2002 VINCENTZ

Mit einem Rakel ZUA 2000 der Firma *ZEHNTER* wird ein Film mit einer definierten Schichtdicke, im Schnitt von 100-500  $\mu\text{m}$ , auf ein gereinigtes 1,5 mm starkes Stahlblech aufgerakelt. Nach vollständiger Vernetzung des Films wird dieser visuell mit Hilfe des Rakels auf Filmstabilität überprüft. Durch ein erneutes Abfahren des Films mit dem Rakel gegen das Licht, wird überprüft, ob sich die Schichtdicke des aufgerakelten Films verändert (reduziert) hat. Durch diese einfache jedoch nicht quantifizierbare visuelle Methode, kann schnell und einfach die Filmstabilität überprüft werden.

Die Prüfung der Filmschichtdicke (Trockenschichtdicke) kann auch mit einem Leptoskop 2042 mit einer Fe-Sonde (0-3.000  $\mu\text{m}$ ) der Firma *Karl Deutsch* gemessen werden. Auch bei dieser Methode wird mit dem Rakel ein Film mit einer definierten Schichtdicke im Schnitt von 100-500  $\mu\text{m}$  auf ein gereinigtes 1,5 mm starkes Stahlblech mit Raster (Abb. 7.5) aufgerakelt. Bevor die Messung erfolgen kann, muss die Fe-Sonde des Leptoskops auf die einzelnen Punkte des Raster kalibriert (genullt für diesen Punkt), und die Positionen der Kalibrationspunkte wegen möglicher Materialschwankungen auf dem Blech markiert werden. Nach vollständiger Vernetzung wird mit dem Leptoskop an den zuvor markierten Kalibrationspunkten die Trockenschichtdicke des Films gemessen. Anhand dieser Messung kann eine exakte Aussage über die Filmstabilität, resultierend aus der Trockenschichtdickenmessung getroffen werden.<sup>[134] [135]</sup>



**Abbildung 7.5:** Trockenschichtdickenmessung Leptoskop 2042 Karl Deutsch.

### **Zerstörungsfreie Einarbeitung der mikroverkapselten Isocyanate**

Im Zuge dieser Arbeit wurden 3 mögliche Verfahren für die zerstörungsfreie Einarbeitung der drei potentiellen mikroverkapselten Isocyanaten Laborvariante 1 und 2 der *TUM* und *THANECURE T9 SF* der Firma *SAFICALCAN*) ausgewählt:

- Einarbeitung durch Rühren mittels Glasrührstab
- Einarbeitung durch eine Dissolverscheibe (Zahnscheibe) mit Rührwerk
- Einarbeitung mit einem Speed Mixer.

Die Einarbeitung der mikroverkapselten Isocyanate mittels Glasrührstab sieht folgendes Prozedere vor. Die Kapseln werden (später in einer definierten Menge) mit einem Spatel der Formulierung in einem 250 ml Becherglas zugegeben und vorsichtig mit dem Glasrührstab der Firma *VWR* verteilt. Nach ca. 2 min kontinuierlichen Rührens bei Raumtemperatur wird die entstandene Mischung mittels ATR-FT-IR Analyse und der Digitalmikroskopie auf den zerstörungsfreien Eintrag der Kapseln überprüft. Als Referenz dient eine weitere ATR-FT-IR Analyse vor dem Eintrag der Kapseln in die Formulierung.

Für das Verfahren zur Einarbeitung der mikroverkapselten Isocyanate durch eine Dissolverscheibe wird ein Rührwerk *EUROSTAR 60 control* der Firma *IKA* und eine Dissolverscheibe  $d = 30,0$  mm der Firma *S u. K Hock GmbH* gewählt. Für ein gutes

Ergebnis müssen die optimalen geometrischen Verhältnisse zwischen Dissolverscheibe und Mischbehälter ermittelt werden, sowie in der Regel eine Viskosität der Formulierung von  $> 10000$  mPas eingehalten werden.<sup>[136]</sup>

Die optimale Umfangsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit mit der sich jeder Punkt am Scheibenrand dreht, lässt sich durch Berechnung ermitteln.<sup>[137]</sup> Die Umfangsgeschwindigkeit ist maßgebend für die Entstehung von Scherkräften zwischen den Flüssigkeitsschichten der Formulierung. Um eine gute Dispergierung zu erreichen sind Umfangsgeschwindigkeiten  $> 20$  m/s notwendig. Unter einer Umfangsgeschwindigkeit von 20 m/s wird lediglich ein Rühren der Formulierung erreicht.

Die Mischung aus Formulierung und mikroverkapselten Isocyanaten wird 180 s lang bei 1200 U/min gerührt und anschließend 30 min lang bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Die Überprüfung auf einen zerstörungsfreien Eintrag der mikroverkapselten Isocyanate in die Formulierung erfolgt wie nach der gängigen Methode der ATR-FT-IR Analyse und der Digitalmikroskopie. Auch hier dient als Referenz eine zuvor durchgeführte ATR-FT-IR Analyse der Formulierung ohne mikroverkapselte Isocyanate.

Mit dem Speed Mixer DAC 150 SP der Firma *Hauschild*, der durch die Doppelrotation des Mischbechers (Duale asymmetrische Zentrifuge) optimal zum schnellen Mischen oder Dispergieren unterschiedlicher Materialien geeignet ist, ist ein Mischen bzw. Einarbeiten der mikroverkapselten Isocyanate möglich. Die Viskosität der hergestellten Formulierung kann von niedrigviskos bis hochviskos oder auch knetartig sein. Bei der Zugabe der mikroverkapselte Isocyanate wird durch den Speed Mixer eine homogene Verteilung in der Formulierung erreicht.

200 ml der flüssigen Phase (Formulierung) wird in einem Polypropylen Becher mit Deckel vorgelegt und eine definierte (berechnete) Menge an mikroverkapselten Isocyanaten zugegeben. Im Anschluss wird der Becher mit dem Speed Mixer bei einer Drehzahl von 1500 U/min 120 Sekunden lang gemischt. Durch die Erwärmung der Mischung durch den Mischvorgang muss diese zuerst auf Raumtemperatur abgekühlt werden, um anschließend mit der ATR-FT-IR Analyse und der Digitalmikroskopie auf den zerstörungsfreien Eintrag der Kapseln überprüft werden zu können. Als Referenz dient eine weitere ATR-FT-IR Analyse der Formulierung vor dem Eintrag der Kapseln in die Formulierung.

### 7.1.7 Filmbildung (Haftvermittler)

#### Evaluierung geeigneter Reaktionsparameter / -bedingungen

Hinsichtlich des möglichen späteren Einsatzes des Haftvermittlers im industriellen Umfeld scheint eine länger andauernde Vernetzungsreaktion nicht praktikabel. Aus diesem Grund werden hier vier unterschiedliche Varianten geprüft, um eine schnellere Vernetzungsreaktion herbei zu führen, ohne die grundlegenden Eigenschaften aus der Grundformulierung zu verändern.

Die erste Variante sieht eine ähnliche Prozedur vor wie im 3-Stufen Prinzip (Abb. 3.13) der Grundformulierung, allerdings ist die 3. Stufe nicht mehr die Zugabe der pyrogenen Kieselsäure, sondern die Zugabe der gewählten mikroverkapselten Isocyanate. Der Ablauf der Variante 1 kann wie folgt beschrieben werden:

Eine Mischung aus den drei Polyoltypen (Gew.-% je nach gewählten NCO/OH-Verhältnis und Ansatzgröße), wie zuvor beschrieben, wird unter Rühren bei Raumtemperatur bis zur homogenen Durchmischung ca. 2 min gerührt.

Im Anschluss wird das monomere Isocyanat (Gew.-% je nach gewählten NCO/OH-Verhältnis und Ansatzgröße) unter Rühren der Mischung mit einer Polypropylen Einmalpipette 7,5 ml der Firma VWR zudosiert und weitere 2 min. bis zur homogenen Durchmischung gerührt. Liegt eine homogene Mischung vor, werden die mikroverkapselten Isocyanate (Gew.-% abhängig vom gewünschten NCO/OH-Verhältnis des Endproduktes) unter Rühren der Mischung bei RT zugeführt. Nach 30-45 min, je nach NCO/OH-Verhältnis, wird mit einem Rakel ZUA 2000 der Firma ZEHNTNER ein 200 µm dicker Film auf ein beschichtetes Papier B 650 weiss der Firma *Laufenberg* aufgerakelt.

Die Varianten 2 – 4 werden analog durchgeführt, jedoch werden den Varianten 3 und 4 vor der Zugabe des monomeren Isocyanats 0,02 Gew.-% einer 15,0 % igen Katalysatorlösung Kat. 0244 in Butylacetat bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung (ohne die Masse der mikroverkapselten Isocyanate) mittels einer Einmalpipette 5,0 ml der Firma VWR zugegeben.

Nachdem alle vier Varianten auf dem beschichteten Papier aufgerakelt wurden, wird der Film von Variante 2 und 4 2 Stunden lang in einem Trockenschrank FD 115 der Firma *Binder* bei 80,0 °C getempert.

Alle vier Varianten werden in regelmäßigen Abständen von 30 min durch die ATR-FT-IR Analyse bis zum Reaktionsende, das anhand der charakteristischen Bande der kumulierten Doppelbindung des Isocyanats bei  $2275\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$  durch die Transmission von nahezu 100 % bestimmt wird, gemessen. Nach dem Reaktionsende aller 4 Varianten, wird bei jeder Variante die OHZ durch Titration bestimmt, um eine mögliche nicht gewünschte Veränderung der OHZ der vier Varianten zu entdecken.

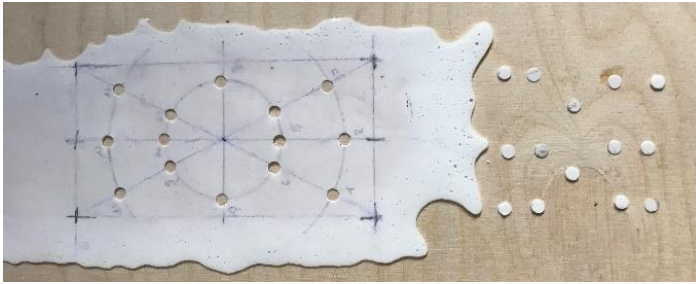
Eine weitere Methode zur Überprüfung des Einflusses der Temperatur und eines Katalysators auf die Eigenschaften und auf die Vernetzungsgeschwindigkeit der Filmformulierung, ist die thermogravimetrische Analyse (TGA).<sup>[138]</sup> Für die Analyse werden 1-2 mg der Probe (je Messung) in einen Platintiegel 100  $\mu\text{l}$  eingewogen. Die Messung erfolgt mit einem dynamischen Temperaturprogramm und einer Rate von 10 K/min. Um ein eventuelles Trocknen der Probe zu erfassen, wird eine Starttemperatur von 25,0 °C gewählt. Da die Zersetzung der Probe gemessen werden soll, liegt die Endtemperatur bei  $\leq 700,0\text{ °C}$ . Die Probe wird unter Argon Atmosphäre 25 ml/min pyrolysiert.<sup>[139]</sup>

### 7.1.8 Prüfung der homogenen Verteilung der mikroverkapselten

#### Isocyanate im Film

Die Überprüfung der homogenen Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate wird mit zwei Methoden untersucht. Zum einen erfolgt eine visuelle Überprüfung des Films gegen das Licht, hierzu wird der Film gegen eine Lichtquelle (Tageslicht) gehalten und anhand der homogenen Durchleuchtung visuell bewertet. Wird die Lichtquelle durchwegs durch den Film in der gleichen Intensität abgedunkelt, kann man subjektiv von einer homogenen Verteilung der mikroverkapselten Isocyanate sprechen.

Zur Bestimmung der Massenverteilung werden aus einem Substrat mit den Maßen 100,0 x 50,0 mm und homogener Schichtdicke mit einem Henkellocheisen 4 mm der Firma *MATADOR* <sup>[140]</sup> 14 Stanzlinge nach einem definierten Muster (Abb. 7.6) ausgestanzt. Die Stanzlinge werden mit einer Präzisionswaage EW 220-3NM der Firma *KERN & SOHN GmbH* gewogen und die Werte zur späteren Weiterverarbeitung notiert.



**Abbildung 7.6:** Prüfkörper mit definiertem Stanzmuster nach (Abbildung im Anhang A.1).

### **7.1.9 Ermittlung der kohäsiven Eigenschaften im Film durch Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-2**

Aus dem ausreagierten Film werden 5 Proben mit einer Kniehebelpresse EP 500-40 der Firma mäder pressen GmbH und dem passenden Stanzmesser Typ 5A nach DIN EN ISO 527-2 der Firma Hegewald & Peschke ausgestanzt. Zur Bestimmung der Zugeigenschaften nach DIN EN ISO 527-2 wird eine Zugprüfmaschine BTC-EX MULTI.PAC2 mit Extensometer der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG (Abb. 7.7) verwendet. Als Parameter werden für die Vorkraft 0,5 N, für die Geschwindigkeit E-Modul 10 mm/min und für die Prüfgeschwindigkeit 200 mm/min gewählt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt über die Software testXpert II mit der Ausgabe der Messwerte in Tabellenform und dem dazugehörigen Spannungs- / Dehnungs Diagramm.<sup>[141]</sup>

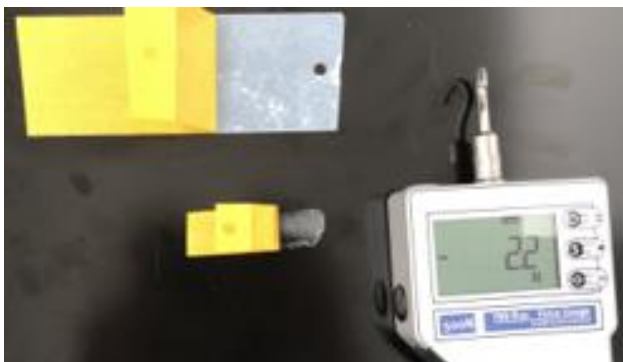


**Abbildung 7.7:** Zugprüfmaschine BTC-EX MULTI.PAC2 mit Extensometer der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG.

## 7.2 Applizier- und Aktivierbarkeit des Filmes (Haftvermittler)

### 7.2.1 Bestimmung der Abschälkraft des Schutzpapiers vom Film in Anlehnung an die ASTM D3330/D3330M

Die Messung der Abschälkraft erfolgt in Anlehnung an die ASTM D3330/D3330M. <sup>[142]</sup> Zu Beginn der Prüfung wird in einen ca. 15,0 cm langen Testfilmstreifen an einem der beiden Enden ca. 1,0 cm von der Kante mittig ein Loch mit einem Durchmesser von 4,0 mm mit einem Henkellocheisen der Firma *MATADOR* gestanzt. Der Film wird wie beim Aufbringen eines doppelseitigen Klebebandes auf der Substratoberfläche appliziert und anschließend mit einer Andruckrolle 50 N der Firma *Webasto SE* in vier Durchgängen zweimal in jede Richtung mit einer Geschwindigkeit von  $10,0 \pm 0,5$  mm/s angedrückt. Anschließend werden ca. 5 cm des Inliners von der gelochten Seite abgezogen. In das im Inliner befindliche Loch wird der aufgeschraubte Haken zur Krafteinleitung einer digitalen Handkraftmessdose FMI-B30 der Firma *Alluris* eingebracht (Abb. 7.8). Nach dem Trieren der Kraftmessdose wird der Inliner in einem Winkel von ca.  $60^\circ$  mit gleichmäßiger langsamer Bewegung vom Film abgezogen. Diese Prozedur wird insgesamt an 3 Testfilmstreifen nacheinander durchgeführt. Die Auswertung erfolgt über die digitale Anzeige der Kraftmessdose bzw. über das spätere Auslesen der Werte, aus denen das arithmetische Mittel zur Vergleichbarkeit gebildet wird.

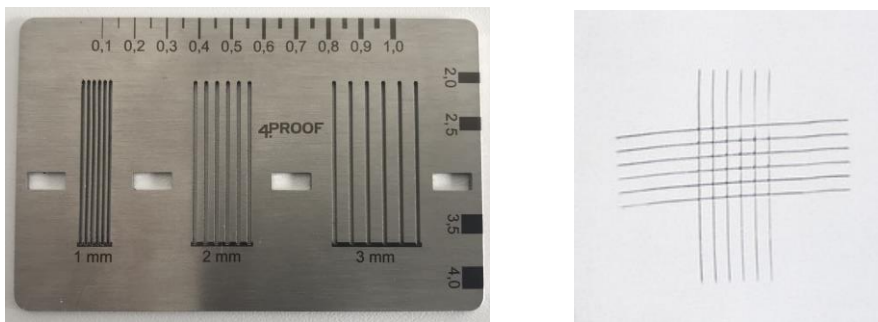


**Abbildung 7.8:** Bestimmung der Abschälkraft mittels Handkraftmessdose.



## 7.2.2 Adhäsionsaufbau auf spezifischen Oberflächen

Die Prüfung des Adhäsionsaufbaus auf den Substratoberflächen erfolgt durch die Gitterschnittmethode nach DIN EN ISO 2409. Diese Prüfmethode erlaubt eine Abschätzung des Widerstandes einer Beschichtung gegen Trennung vom Substrat. Bei dieser Methode wird der auf der Oberfläche applizierte Film (20 µm) durch vorheriges Entfernen des Inliners mit einer Schnittschablone 3400008 der Firma *Christ* und einem handelsüblichen Cutter Messer geprüft. Dazu werden mit dem Cutter Messer 6 parallele Schnitte mit einem Schneideabstand von 1 mm mittels Schablone (Abb. 7.9) bis auf den Untergrund angebracht. Die entstandenen Schnitte werden anschließend durch weitere 6 orthogonal dazu angeordnete Schnitte gekreuzt.



**Abbildung 7.9:** Schnittschablone 3400008 der Firma *Christ* und Beispiel Schnittmuster

Nach Durchführung der 12 Schnitte wird ein Klebeband 4651 der Firma tesa gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 aufgebracht und ruckartig in einem Winkel von 60 ° abgezogen. Die Auswertung der Prüfung erfolgt visuell und im Vergleich mit den in Abb. 3.14 dargestellten Fehlerbildern. Je nach Anzahl der abgeplatzten Quadrate und dem Erscheinungsbild wird dem Prüfkörper ein Kennwert zugeordnet.

## 7.2.3 Prüfung der Aktivierbarkeit des Films

Bei der Prüfung der Aktivierbarkeit wird mit unterschiedlichen Verfahren versucht, den Film durch Druck, Temperatur oder eine Kombination aus Druck und Temperatur zu aktivieren. Diese drei Aktivierungsmöglichkeiten werden mit folgenden Verfahren untersucht:

- Druck mittels einer kraftdefinierten Andruckrolle Eigenbau der Firma *Webasto SE*,
- Temperatur mit einem handelsüblichen Heißluftgebläse HG 2320E der Firma *Steinel* mit Temperatureinstellung und/oder einem Heiz- / Magnetprüfer AREX-6 Digital der Firma *VELP*.

Durch die definierte Kraft von 50 N, die durch den Anpressdruck der Andruckrolle auf die homogen verteilten mikroverkapselten Isocyanate im Film wirkt, zerbersten die Kapseln. Anschließend werden mittels abgeschwächter Totalreflexion Infrarotspektroskopie und Digitalmikroskopie das Freisetzen des Isocyanats und dadurch die Aktivierung überprüft. Mittels Heißluftgebläse oder Heiz- / Magnetprüfer werden mit einer Temperatur von 130,0 °C die mikroverkapselten Isocyanate im Film zum Zerbersten gebracht. Die Aktivierung wird durch das Freisetzen des monomeren Isocyanats mittels der ATR-FT-IR Analyse und der Digitalmikroskopie überprüft. Bei der Kombination aus Druck und Temperatur wird wie folgt vorgegangen: Es wird überprüft, bei welcher Temperatur im Bereich von 50,0 °C-130,0 °C das Zerbersten der Kapseln im Film unter Einwirkung von Druck durch die Andruckrolle und somit die Aktivierung erfolgt. Die anschließende Kontrolle über eine erfolgreiche Aktivierung erfolgt wie bei Variante 1 und 2 erwähnt.

### 7.2.4 Überprüfung der Filmaktivierung

Zur Überprüfung der stattgefundenen Filmaktivierung werden fünf unterschiedliche Verfahren angewandt. Aufgrund der Filmbeschaffenheit ist eine visuelle Überprüfung der Aktivierung des Films möglich, da sich dieser nach einer erfolgreichen Aktivierung optisch (Farbgebung) verändert. Der Film wird vor und nach der Aktivierung durch die ATR-FT-IR Analyse verglichen. Die Überprüfung erfolgt über die charakteristische kumulierte Doppelbindung des Isocyanats im Bereich von 2275-2250  $\text{cm}^{-1}$ . Der noch nicht aktivierte Film zeigt in diesem Bereich eine Transmission von 100,0 %, was bedeutet, dass kein freies Isocyanat im Film vorhanden ist. Nach einer erfolgreichen Aktivierung des Films durch Erwärmung bis zum Farbumschlag von weiß nach transparent bildet sich in diesem Bereich eine Bande aus. Die Auswertung erfolgt über einen Spektrenvergleich der beiden Aktivierungszustände vor und nach der Aktivierung.

Die Bestimmung der Zugeigenschaften in Anlehnung an die DIN ISO EN 527-2 ermöglicht einen Vergleich der Filme vor und nach der Aktivierung. Die Durchführung erfolgt analog zu der unter 7.1.9 beschriebenen Vorgehensweise: Es werden jeweils 5 Proben nicht aktiviert und aktiviert geprüft. Die Aktivierung der vorher gestanzten Typ 5A Prüfkörper erfolgt mit einem Heiz- / Magnetprüfer der Firma *VELP* bei 130,0 °C unter Druck Beschwerung der Proben mit einem 10,0 kg schweren Edelstahlwürfel für 4 min. Ca. 30 Minuten nach dem Abkühlen der aktivierten Proben auf Raumtemperatur können diese ebenfalls mit der Zugprüfmaschine mit Extensometer geprüft werden. Zur Auswertung werden hier beide Messreihen, aktiviert und nicht aktiviert, miteinander verglichen.

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Aktivierung ist die Messung der Oberflächenspannung nach DIN 55660-4 <sup>[143]</sup> durch Kontaktwinkelmessung vor und nach der Aktivierung des Films. Für diese Art der Messung kommt ein Oberflächenspannungsmessgerät Mobile Surface Analyzer (MSA) der Firma *KRÜSS* und der dazugehörigen Software *KRÜSS Advance* zum Einsatz. Über die Software wird die Testmethode gewählt und die Testparameter eingestellt. Hier wird die Methode „liegender Tropfen“ (doppelt) angewendet, d.h. es werden zwei Tropfen unterschiedlicher Testflüssigkeiten direkt auf den Film mit jeweils 1,2 µl bei Raumtemperatur dosiert (dreifach Bestimmung). Bei den Testflüssigkeiten handelt es sich um Entionisiertes Wasser MQ 200 und Diiodmethan. Die dosierten Tropfen werden mit der integrierten Kamera im MSA detektiert und der Kontaktwinkel der jeweiligen Tropfen der Testflüssigkeiten auf dem Film mit der Software berechnet. Die Auswertung der Messung erfolgt direkt über die Software mit der Ausgabe der Oberflächenspannung gesamt, des dispersen und polaren Anteils in mN/m.

Durch die Messung der Shore-Härte A nach DIN ISO 7619-1 konnte ebenfalls die Aktivierbarkeit des Films nachgewiesen werden. Die Härteprüfung nach Shore A ist ein einfaches Verfahren zur Härtemessung für Elastomere und verformbare Kunststoffe. Die alleinige Messung der Shore-Härte hat jedoch nur eine begrenzte Aussagekraft über die erfolgreiche Aktivierung.

Für die Bestimmung der Shore-Härte A wird die Norm DIN ISO 7619-1 für konkrete Vorgaben zur Durchführung der Messungen sowie für die Kalibrierung der Prüfgeräte herangezogen. Hierzu gehört, dass jede Messung auf einem Prüfkörper mit einer Materialstärke von mindestens 6 mm durchgeführt werden muss. Weiterhin ist die Messung mindestens 5 mal auf dem Prüfkörper an unterschiedlichen Positionen zu

wiederholen. Die einzelnen Messpunkte sollen hierbei einen Abstand von mindestens 6,0 mm haben.<sup>[144]</sup>

Um die Prüfkörper normgerecht aufzubauen, werden die Filme in 30,0 ml Medizinbechern hergestellt und anschließend daraus gelöst, um vermessen und aktiviert zu werden. Die Messung erfolgt mit einem Shore-Härte A Messgerät Durometer 0.5 HA der Firma *Primat*, und wird durch das Aufsetzen auf die Prüfkörper durchgeführt. Die einzelnen Messwerte werden direkt von der digitalen Anzeige abgelesen, notiert und das arithmetische Mittel ermittelt.

### **7.2.5 Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Aktivierung**

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion mit dem Film und der darin erhaltenen mikroverkapselten Isocyanate wird mit der ATR-FT-IR Analyse ermittelt. Der zu prüfenden Film wird direkt auf eine handelsübliche Aluminiumfolie appliziert und im nicht aktivierten Zustand mit dem ATR-FT-IR gemessen. Im Anschluss wird der Film mit einem Heißluftfön bei 130,0 °C bis zur optischen Veränderung von weiß nach transparent erwärmt. Direkt danach wird der Film auf dem Spektrometer mit dem Presstempel verpresst und ein Spektrum aufgenommen. Ab diesem Zeitpunkt wird alle 5 min ein Spektrum aufgenommen und der Anstieg der charakteristischen NCO Bande verfolgt. Das Ende der Messung ist erreicht, wenn sich die NCO-Bande wieder vollständig abgebaut hat (100 % Transmission).

### 7.3 Einsatz des Films als Haftvermittler im Verbund

Die nachfolgenden Prüfungen zur Ermittlung der Festigkeit, Temperatur- und Alterungsbeständigkeit sowie der Medienbeständigkeit entsprechen den gängigen Normen und werden nach diesen bzw. in Anlehnung an sie durchgeführt. Auf allen unter 7.1.1 genannten Substratoberflächen wird der Film appliziert und im Anschluss aktiviert. Für die Herstellung der Verbunde wird ein beschleunigtes 1 K-PU Klebstoffsystem Sikaflex 270 + 2 % AC 30 Booster der *Sika Automotiv GmbH* verwendet. Die Applikation des Klebstoffes auf die mit dem Haftvermittler applizierten Substratoberflächen erfolgt in Form einer Dreiecksraupe (10,0 x 12,0 mm) auf Substratmusterplatten mit den Maßen 100,0 x 200,0 mm mit einer Dosierpistole POWERCURE 600 mit einem dazugehörigen dynamischen POWERCURE Mischer V-Cut-Düse der Firma *Sika Automotiv GmbH* oder einer 2 K-Dosieranlage 90903/04 der Firma Atlas Copco IAS GmbH mit einem statischen Mischer 13-18 der Firma Sulzer.

#### 7.3.1 Peel Off Test Klebstoff

Dieser Test erfolgt nach der DIN 54457 <sup>[111]</sup> und dient zur Beurteilung der Haftung von Klebstoffen oder Dichtungsmaterialien auf verschiedenen Substratoberflächen und wird zur Auslegung des Klebe-/Schaumsystems bzw. der Vorbehandlung mittels Haftvermittler vor den ersten Bauteiltests durchgeführt. Für den Test wird eine Dreiecksraupe 10,0 x 12,0 mm und einer Länge von mindestens 100,0 mm auf die zu überprüfende Substratoberfläche aufgetragen. Bei der Applikation ist darauf zu achten, dass der Klebstoff den Untergrund gut benetzt. Hierzu wird die Kleberaupe mit einer Teflon Platte auf ca. 4,0 mm (durch Abstandshalter vorgegeben) Höhe verpresst. Die anschließende Prüfung der Haftung erfolgt durch Anschneiden der Raupe mit einem sehr scharfen und spitzen Messer bis auf die Haftfläche und gleichzeitigem Abziehen mit einer abgerundeten Spitzzange. Der Abschälwinkel sollte zwischen 130 ° bis 160 ° liegen. Die Aushärtung erfolgt nach den für den Klebstoff vorgeschriebenen Bedingungen, was bedeutet, dass die Proben nach 24 h und 7 Tagen Lagerung bei RT und 50,0 % rel. F. gepeelt werden können. Neben der direkten Prüfung nach der Aushärtung werden weitere Prüfungen nach diversen Alterungstests (folgen)

durchgeführt. Die Auswertung erfolgt über die Analyse der Bruchbilder nach EN ISO 10365 (Abb. 7.10).<sup>[145]</sup>





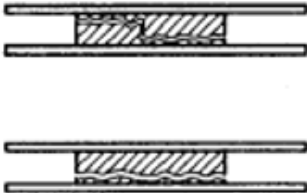
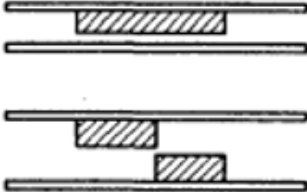

Bruchbilder		Bezeichnung
Fügeteilwerkstoff	 <p>Bruch eines oder beider Fügeteile (Fügeteilbruch)</p>	SF
	 <p>Bruch eines Fügeteiles (kohäsives Fügeteilversagen)</p>	CSF
	 <p>Bruch durch Delaminieren (Delaminierbruch)</p>	DF
Klebstoff	Arten des Kohäsionsbruches	
	 <p>Kohäsionsbruch</p>	CF
	 <p>Substratnaher spezieller Kohäsionsbruch</p>	SCF
	 <p>Adhäsionsbruch</p>	AF
	 <p>Adhäsions- und Kohäsionsbruch mit Schälung</p>	ACFP

Abbildung 7.10: Bezeichnung von Bruchbildern nach EN ISO 10365.<sup>[145]</sup>

### 7.3.2 Warmlagerung

Bei der Warmlagerung handelt es sich um einen modifizierten Test, der in Anlehnung an die DIN EN ISO 580 <sup>[114]</sup> durchgeführt wird. Die Proben (Dreifachbestimmung) werden wie auch beim Peel Off Test aufgebaut, jedoch nicht gepeelt. Als Anforderung an die unterschiedlichen Substrate gilt, sie dürfen sich nicht plastisch verformen, es darf keine Materialveränderung stattfinden und es dürfen keine Beschichtungsdefekte oder Delamination auftreten.

Nach 7 Tagen Lagerung bei RT und 50,0 % rel. F. werden die Proben 168 h (7 Tage) lang bei 100,0 °C in einem Wechselklimaschrank mit Feuchtigkeitsregelung MKF 720 der Firma *Binder* temperiert und im Anschluss daran nach dem Abkühlen dem Peel Off Test unterzogen. Die Prüfung und Auswertung der Proben erfolgen analog dem Peel Off Test.

### 7.3.3 Klimawechsel, zyklisch

Beim Klimawechsel wird ebenso wie bei der Probenvorbereitung vorgegangen wie bereits beschrieben. Als Anforderung gilt auch hier, dass alle Substrate die hier verwendet werden, sich nicht plastisch verformen, keine Materialveränderung und keine Beschichtungsdefekte oder Delamination aufweisen dürfen.

Nach den 7 Tagen Lagerung werden die Proben (Dreifachbestimmung) einem zyklischen Klimawechsel im Wechselklimaschrank unterzogen. Ein Zyklus lässt sich wie folgt beschreiben:

Die Proben werden binnen von 2 Stunden auf 90,0 °C und 85,0 % rel. F. mit 1,1 K/min erwärmt und 4 Stunden lang gehalten. Nach dieser Zeit werden die Proben innerhalb von 2 Stunden auf -40,0 °C abgekühlt und für weitere 4 Stunden gehalten. Im Anschluss daran startet der nächste Zyklus mit dem Aufwärmen der Proben auf 90,0 °C und 85,0 % rel. F. Bei diesem Test werden insgesamt 10 Zyklen durchlaufen, der letzte Zyklus endet mit dem Aufwärmen der Proben auf Raumtemperatur.

Die Prüfung und Auswertung der Proben erfolgen über den Peel Off Test.

### 7.3.4 Kataplasma

Probenvorbereitung und Anforderungen an die Proben entsprechen den bereits beschriebenen Testverfahren. Nach der 7-tägigen Lagerung bei RT und 50,0 % rel. F. werden die Proben allseitig mit einem Schaumstoffzuschnitt Qualität RG25 der Firma *PANA* umwickelt und in einem Alu-Verbundfolienbeutel TL-8135-0003-1 der Firma *Hermann Nawrot AG* mit entionisiertem Wasser bis zur Sättigung getränkt. Der Beutel wird mit einer Impulsschweißzange hpl ISZ 300 der Firma *hawo* luftdicht verschweißt.

Die luftdicht verpackten Proben werden im Wechselklimaschrank bei  $70,0 \pm 2,0$  °C 7 Tage lang gelagert. Nach Ablauf der Zeit werden die Proben kontinuierlich mit 1,1 K/min auf  $-20,0 \pm 2,0$  °C abgekühlt und 36 Stunden gelagert. Der komplette Beutelinhalt muss gefroren sein, sollte dies nach 24 Stunden erreicht sein, kann die Zeit dementsprechend verkürzt werden.

Im Anschluss werden die Beutel geöffnet und die Proben auf RT umgelagert. Nach dem Auftauprozess wird die Schaumstoffumwicklung vorsichtig von den Proben entfernt. Es ist darauf zu achten, dass beim Auswickeln keine Zugkräfte auf die zu prüfenden Haftflächen wirken. Die Prüfung und Auswertung der Proben erfolgen über den Peel Off Test.

### 7.3.5 Bestimmung der Zugscherfestigkeit nach DIN EN 1465

Durch die Bestimmung der Zugscherfestigkeit (auch Verbundfestigkeit) in Anlehnung an die DIN EN 1465 kann festgestellt werden bei welcher Kraft sich der Verbund trennt, sowie eine Aussage über das Bruchbild und somit über die Performance des Adhäsionsverhaltens des Haftvermittlerfilms getroffen werden. Der Film wird ca. 2,0 cm breit auf die zuvor mit n-Heptan gereinigten Prüfkörper 100 x 40 mm (verschiedene Substrate) appliziert, und anschließend in eine Aushärtevorrichtung Eigenbau der Firma *Webasto SE* gespannt (Abb. 7.11). Anschließend wird der applizierte Film auf den eingespannten Prüfkörpern und auf dem des dazugehörigen Gegenparts aktiviert.





**Abbildung 7.11:** Prüfkörper in der Aushärtevorrichtung.

Nach erfolgreicher Aktivierung wird mit der POWERCURE 600 der beschleunigte Klebstoff in Form einer Dreiecksraupe auf die eingespannten Prüfkörper dosiert, und anschließend mit dem Gegenpart mit 12,5 mm Überlappung auf 4 mm verpresst. Der überstehende Klebstoff wird mit einem Spatel an den jeweiligen Kanten abgetragen, und die Prüfkörper 7 Tage bei RT und 50 % rel. F. gelagert.<sup>[146]</sup>

Die ausgehärteten Prüfkörper werden in den Einspannklemmen symmetrisch angeordnet, wobei sich jede Einspannklemme in einem Abstand von 50 mm ( $\pm 1$  mm) von der nächstgelegenen Kante der Überlappung befindet. Als Parameter werden für die Vorkraft 1,0 N, und für die Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min gewählt, das Ende der Messung wird bei 80 % Bruchdehnung erreicht. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt über die dazugehörige Software mit der Ausgabe der Messwerte in Tabellenform und dem dazugehörigen Kraft- / Weg Diagramm. Zusätzlich zu der Software gestützten Auswertung werden auch die jeweiligen Bruchbilder nach EN ISO 10365 visuell bewertet.<sup>[147]</sup>

### 7.3.6 Prüfung der Offenzeit des Films

Die Überprüfung der Offenzeit sieht vor, dass alle vorangegangenen Testmethoden (7.3.1 – 7.3.5) auf bereits 6 Monate alten, mit dem Film applizierten jedoch nicht aktivierten Substratoberflächen durchlaufen werden. Das Zeitintervall kann je nach Ergebnislage auch erhöht werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Abels, T. Hagen, R. Roers, DE102011079651 (A1), **2011**.
- [2] W. R. Huck, R. Nufer, EP2110420 (A1), **2008**.
- [3] J. Schablitzki, DE102006014831 (A1), **2006**.
- [4] A. Fickers, H. P. Rink, A. Dopp, WO2008135210 (A1), **2008**.
- [5] R. Cihar, WO2011060750 (A1), **2010**.
- [6] T. Kanehl, *Einfach kleben. Die richtige Lösungsstrategie bei der Montage mit doppelseitigem Klebeband*, 1. Aufl., Books on Demand, Norderstedt, **2010**.
- [7] H. Flegel, P. Kurzmann, P. Becher, K. Herrmann, M. Bauer, J. Schneider, J. Bauer, H. Krueger, R. J. Neumann, M. Hirthammer, DE19832629 (A1), **1998**.
- [8] T. Brock, *Haftvermittler*, Thieme Gruppe, **2018**.
- [9] H. E. Friedrich (Hrsg.) *ATZ-MTZ-Fachbuch*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2017**.
- [10] C. Friese, L. Unger, C. Kirsten, T. Huver, A. Ferencz, DE19961940 (A1), **1999**.
- [11] R. Mulhaupt, H. Simon, R. Muelhaupt, EP0268559 (A2), **1987**.
- [12] M. Harenbrock, M. T. Plaumann, EP0826359 (A2), **1997**.
- [13] U. Burckhardt, A. Kramer, EP3023429 (A1), **2014**.
- [14] F. W. Pöpplow, DE102018005393 (A1), **2018**.
- [15] G. Habenicht, *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6. Aufl., Springer, Berlin, **2009**.
- [16] N. G. Gaylord, H. Dannenberg, *J. Polym. Sci.* **1962**, 62, S21-S21.
- [17] M. Doobe, *Kunststoffe erfolgreich kleben*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2018**.
- [18] C. Bischof und W. Possart, *Adhäsion Theoretische und experimentelle Grundlagen*, AKADEMIE-VERLAG, Berlin, **1983**.
- [19] B. Müller, W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*, Vincentz, Hannover, **2015**.
- [20] D. A. Mann, *Plasmamodifikation von Kunststoffoberflächen zur Haftfestigkeitssteigerung von Metallschichten*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [21] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle, R. D. Schulze, *Acta Polym.* **1989**, 40, 214.

- [22] J. Ruf, *Organischer Metallschutz. Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen*, Vincentz, Hannover, **1993**.
- [23] S. S. Voyutskii, V. L. Vakula, *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 475.
- [24] C. Bischof, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **1993**, 24, 33.
- [25] R. P. Gieler, A. Dimmig-Osburg, *Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung. Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2006**.
- [26] M. R. Wertheimer, A. C. Fozza, A. Holländer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, 151, 65.
- [27] L.-H. Lee, *The Journal of Adhesion* **1994**, 46, 15.
- [28] C. Bockenheimer, B. Valeske, W. Possart, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, 22, 349.
- [29] A. Volinsky, N. Moody, W. Gerberich, *Acta Materialia* **2002**, 50, 441.
- [30] K. L. Mittal (Hrsg.) *Adhesion measurement of films and coatings*, CRC Press, Boca Raton, Florida, London, New York, **1995**.
- [31] A. Pizzi, K. L. Mittal (Hrsg.) *Materials engineering, Vol. 14*, Marcel Dekker, New York, Basel, **2002**.
- [32] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Springer, Berlin, **1991**.
- [33] G. Habenicht, *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen ; mit 37 Tabellen*, 5. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [34] E. Truckenbrodt, *Fluidmechanik 1: Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide*, 4. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [35] W. Brockmann, *Klebtechnik. Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [36] M. C. van der Leeden, G. Frens, *Adv. Eng. Mater.* **2002**, 4, 280.
- [37] M. Raupach, J. Orłowsky, *Erhaltung von Betonbauwerken. Baustoffe und ihre Eigenschaften*, 1. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [38] K. L. Mittal, A. Pizzi (Hrsg.) *Materials engineering, Vol. 14*, Marcel Dekker, New York, NY, **1999**.

- [39] S. Y. Kemtchou, *Optimierung der Grenzflächenhaftung bei NiTi/Polymer-Verbunden durch Einsatz funktioneller Zwischenschichten*. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2007, 1. Aufl., Cuvillier, Göttingen, **2008**.
- [40] W. Possart, I. Müller, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1988**, 106, 525.
- [41] G. Akozali, G. Akozali, *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, Springer, Dordrecht, **1993**.
- [42] S. S. Wojuzkij, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* **1966**, 214, 97.
- [43] C. Brecher (Hrsg.) *VDI*, Springer, Berlin, **2011**.
- [44] P. Cognard, *Handbook of adhesives and sealants*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, San Diego, CA, **2006**.
- [45] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives. Science and Technology*, Springer Netherlands, Dordrecht, s.l., **1987**.
- [46] R. D. Adams, J. Comyn, W. C. Wake, *Structural adhesive joints in engineering*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, **1997**.
- [47] R. A. Wolf, *Plastic surface modification. Surface treatment, decoration, and adhesion*, 2. Aufl., Hanser, Munich, Cincinnati, **2015**.
- [48] H. Sauer, *Untersuchungen zur Haftung von Metallschichten auf Kunststoffen. Bericht Nr. LOT-05-10.99*. Zugl.: Siegen, Univ., Diss, 1999, Höpner und Göttert, Siegen, **2000**.
- [49] L. A. Girifalco, R. J. Good, *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 904.
- [50] V. G. A. Dyckerhoff, P.-J. Sell, *Angew. Makromol. Chemie* **1972**, 21, 169.
- [51] K. L. Wolf, *Physik und Chemie der Grenzflächen. Erster Band: Die Phänomene im Allgemeinen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1957**.
- [52] K. Heymann, *Kunststoff-Metallisierung. Handbuch für Theorie und Praxis*, 2. Aufl., Leuze, Saulgau/Württ., **1991**.
- [53] M. K. Chaudhury, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1996**, 16, 97.
- [54] M. Rasche, *Handbuch Klebtechnik*, Hanser, München, **2012**.
- [55] S. Millow, *Oberflächenreinheit*, Thieme Gruppe, **2005**.
- [56] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, 12. Aufl., Vincentz, Hannover, **2002**.
- [57] G. Weigel, R. Hose, *BOND it. Reference Book on Bonding Technology*, Himmer AG, Augsburg, **2015**.

- [58] H.-W. Zoch, G. Spur (Hrsg.) *Edition Handbuch der Fertigungstechnik, / hrsg. von Günter Spur ; 4*, Hanser, München, **2015**.
- [59] O. Kappertz, R. Drese, M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2002**, 20, 2084.
- [60] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Werkstoffkunde. 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, 11. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [61] M. Vogel, *Materialwissenschaft dünner Schichten und Schichtsysteme*, Siegen.
- [62] C. Eisenmenger-Sittner, *PHYSIK UND TECHNOLOGIE DÜNNER SCHICHTEN*, Wien.
- [63] M. Dong, P. Leßle, U. Weber, S. Schmauder, *MSF* **1999**, 308-311, 1000.
- [64] K. Mase, S. Ishibashi, DE112012005401 (B4), **2012**.
- [65] B. Meuthen, A.-S. Jandel, *Coil Coating. Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte ; mit 43 Tabellen*, 2. Aufl., Friedr. Vieweg & Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2008**.
- [66] *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1969**, 71, 492.
- [67] *DIN EN ISO 2409:2020-12, Beschichtungsstoffe\_- Gitterschnittprüfung (ISO\_2409:2020); Deutsche Fassung EN\_ISO\_2409:2020*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [68] J. Pietschmann, *Industrielle Pulverbeschichtung. Grundlagen, Verfahren, Praxiseinsatz*, 4. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**.
- [69] G. Meichsner, T. G. Mezger, J. Schröder, *Lackeigenschaften messen und steuern. Rheologie, Grenzflächen, Kolloide*, Vincentz, Hannover, **2003**.
- [70] *DIN EN ISO 6272-1:2011-11, Beschichtungsstoffe\_- Prüfung der Widerstandsfähigkeit bei schlagartiger Verformung (Schlagprüfung)\_- Teil\_1: Prüfung durch fallendes Gewichtsstück, große Prüffläche (ISO\_6272-1:2011); Deutsche Fassung EN\_ISO\_6272-1:2011*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [71] U. Schumacher, T. Feist, D. Lehmann, *Lackiertechnik. Grundlagen, Aufgaben und Prüfungsfragen für Verfahrensmechaniker/-innen der Beschichtungstechnik*, 6. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2018**.
- [72] W. Krenkel (Hrsg.) *Verbundwerkstoffe. 17. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde ; [1. bis 3. April 2009 an der Universität Bayreuth*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

- [73] M. Lake (Hrsg.) *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung. Vorbehandeln, beschichten, bedrucken, funktionalisieren, prüfen*, Hanser, München, **2016**.
- [74] G. Habenicht, *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei. Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie*, 7. Aufl., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**.
- [75] C. Sun, D. Zhang, L. C. Wadsworth, *Adv. Polym. Technol.* **1999**, 18, 171.
- [76] J. Klingen, *Fügetechnologie Kleben. Eine Anleitung für den zeitgemäßen und sicheren Klebprozess in Industrie und Handwerk*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.
- [77] G. Franz, *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2004**.
- [78] J. Friedrich, I. Loeschke, J. Gähde, *Acta Polym.* **1986**, 37, 687.
- [79] R. Hippler (Hrsg.) *Low temperature plasmas. Fundamentals, technologies and techniques*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [80] U. Vismann, R. Wendehorst, H. Baumgartner (Hrsg.) *Praxis*, Vieweg + Teubner; Beuth, Wiesbaden, Berlin, **2012**.
- [81] W. Possart (Hrsg.) *Adhesion. Current research and applications ; [based on lectures held at the 7th European Conference on Adhesion (EURADH) in Freiburg (Germany) in September 2004, organized by the DECHEMA in cooperation with*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [82] G. Krüger, *Haftklebebänder, selbstklebende Folien und Etiketten. Entwicklung, Verarbeitung und industrieller Einsatz*, Hanser, München, **2012**.
- [83] *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites. Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*, 4. Aufl., Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, s.l., **2013**.
- [84] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik. Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [85] K. Lamann, B. Hagenhoff **2020**.
- [86] H. Vollmer, *Dissertation*.
- [87] W. Alnoush, A. Sayed, N. Alyafei, *MethodsX* **2019**, 6, 1706.
- [88] I. Tessmer, P. Kaur, J. Lin, H. Wang, *Journal of nanobiotechnology* **2013**, 11, 25.

- [89] P. Samorí, F. Cicoira (Hrsg.) *Topics in current chemistry*, Vol. 285, Springer, Berlin, **2008**.
- [90] S. L. Molodtsov, S. V. Halilov, V. Servedio, M. Richter, C. Laubschat, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2001**, 470, 274.
- [91] R. Schlögl, G. Indlekofer, P. Oelhafen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 312.
- [92] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore, *Surface Analysis– The Principal Techniques*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.
- [93] F. Schröder-Oeynhausen, *Oberflächenanalytische Charakterisierung von metallischen Verunreinigungen und Oxiden auf GaAs*, Deutscher Universitätsverlag, Wiesbaden, **1997**.
- [94] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik. Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [95] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie. Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Wien, **2013**.
- [96] S. Sepeur, *Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**.
- [97] B. Romeis, E. Aescht, M. Mulisch, *Romeis Mikroskopische Technik*, 18. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2010**.
- [98] A. Linnemann, S. Kühl, B. Ilsinger, S. Lenz, M. Thaler (Hrsg.) *UTB Biologie Medizin Molekularbiologie Ernährungs-/Lebensmittelwissenschaften*, Vol. 4864, UTB, Stuttgart, **2018**.
- [99] G. H. Michler, *Electron microscopy of polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [100] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces. Friction, superhydrophobicity, and biomimetics*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [101] M. Mulisch, U. Welsch (Hrsg.) *Romeis Mikroskopische Technik*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [102] *aprentas, Laborpraxis Band 4*, 6. Aufl., Springer International Publishing, Cham, **2016**.

- [103] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik. Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [104] A. Fath, *Mikroplastik. Verbreitung, Vermeidung, Verwendung*, Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [105] E. Kraus, B. Baudrit, *Prüfung von Klebeverbindungen*, Unpublished, **2016**.
- [106] R. Nitsche, K. A. Wolf, *Kunststoffe. Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung. Zweiter Band: Praktische Kunststoffprüfung*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1961**.
- [107] C. Steinbacher, WO2019063163 (A1), **2018**.
- [108] H. Stepanski, M. Leimenstoll, *Polyurethan-Klebstoffe. Unterschiede und Gemeinsamkeiten*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**.
- [109] *DIN EN 1721:1998-12, Klebstoffe für Papier, Verpackung und Hygieneprodukte - Messung der Oberflächenklebrigkeit von Haftklebstoffen - Bestimmung der Oberflächenklebrigkeit nach der Methode "Rollende Kugel"; Deutsche Fassung EN\_1721:1998*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [110] LEMUTH, "Klebeband-Montageautomat KBA 600", zu finden unter [https://www.lemuth.com/files\\_db/1416218159\\_5538\\_\\_6.pdf](https://www.lemuth.com/files_db/1416218159_5538__6.pdf).
- [111] *DIN 54457:2014-09, Strukturklebstoffe - Prüfung von Klebeverbindungen - Raupenschälprüfung*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [112] *DIN EN ISO 9227:2017-07, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen (ISO\_9227:2017); Deutsche Fassung EN\_ISO\_9227:2017*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [113] *DIN EN ISO 9142:2004-05, Klebstoffe - Auswahlrichtlinien für Labor-Alterungsbedingungen zur Prüfung von Klebeverbindungen (ISO\_9142:2003); Deutsche Fassung EN\_ISO\_9142:2003*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [114] *DIN EN ISO 580:2005-05, Kunststoff-Rohrleitungs- und Schutzrohrsysteme - Spritzguss-Formstücke aus Thermoplasten - Verfahren für die visuelle Beurteilung der Einflüsse durch Warmlagerung (ISO\_580:2005); Deutsche Fassung EN\_ISO\_580:2005*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [115] R. Leppkes, *Polyurethane. Ein vielseitiger Spezialkunststoff*, 6. Aufl., Süddt. Verl. onpact, München, **2012**.
- [116] U. Meier-Westhues, *Polyurethane. Lacke, Kleb- und Dichtstoffe*, Vincentz Network, Hannover, **2007**.



- [117] B. Müller, *Lackadditive kompakt erklärt*, 2. Aufl., Vincentz, Hannover, **2018**.
- [118] D. Gysau, *Füllstoffe. Grundlagen und Anwendungen*, 2. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2006**.
- [119] P. Eyerer, H. Schüle, *Polymer Engineering I. Einführung, Synthese, Eigenschaften*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [120] Gorl U, Munzenberg J, Luginsland D, Muller A, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1999**, 52, 588.
- [121] T. Scholl, P. Wendling, J. Trimbach, DE19814839 (A1), **1998**.
- [122] G. Greber, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 651.
- [123] A. W. Fogiel, *Macromolecules* **1969**, 2, 581.
- [124] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch. Mit 34 Tabellen*, 3. Aufl., Hanser, München, **2006**.
- [125] V. Vasilescu, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1958**, 60, 541.
- [126] *DIN EN ISO 2114:2002-06, Kunststoffe (Polyester) und Beschichtungsstoffe (Bindemittel)\_- Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtsäurezahl (ISO\_2114:2000); Deutsche Fassung EN\_ISO\_2114:2000*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [127] *Baycoll für die Herstellung von reaktiven PU-Klebstoff-Systemen. Klebstoff-Rohstoffe von Bayer*, 10. Aufl., Bayer AG Geschäftsbereich Kautschuk, Leverkusen, **1995**.
- [128] *DIN EN ISO 14896:2009-07, Kunststoffe\_- Polyurethanrohstoffe\_- Bestimmung des Isocyanatanteils (ISO\_14896:2009); Deutsche Fassung EN\_ISO\_14896:2009*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [129] E. Ignatowitz, *Chemietechnik*, 12. Aufl., Verlag Europa, Haan-Grutten, **2015**.
- [130] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
- [131] R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* **1989**, 331, 211.
- [132] G. Zundel, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1976**, 80, 1253.
- [133] G. Krüger, *adhäsion KLEBEN & DICHTEN* **2010**, 54, 24.
- [134] *DIN EN ISO 2178:2016-11, Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen\_- Messen der Schichtdicke\_- Magnetverfahren*

- (ISO\_2178:2016); *Deutsche Fassung EN\_ISO\_2178:2016*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [135] V. Deutsch, M. Platte, *Schichtdickenmessung*, Castell-Verl., Wuppertal, **2005**.
- [136] B. Strehmel, P. Mischke, M. Groteklaes, Th., *Lehrbuch der Lacktechnologie; 4. überarbeitete auflage*, Vincentz Network, [Place of publication not identified].
- [137] P. Nanetti, *Lack für Einsteiger*, 6. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2019**.
- [138] G. Schwedt, J. Schreiber, *Taschenatlas der Analytik. Neue Tafeln: lab-on-a-chip, Laser-Spektrometrie, Bioanalytik*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [139] S. Radlewitz, *Mikrokapseln als polymere Bindersysteme für die Formgebung von keramischen Werkstoffen über Schlickerguß*. Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 1999, Utz Wiss, München, **1999**.
- [140] *DIN 7200:2014-01, Locheisen*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [141] *DIN EN ISO 527-2:2012-06, Kunststoffe\_- Bestimmung der Zugeigenschaften\_- Teil\_2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO\_527-2:2012); Deutsche Fassung EN\_ISO\_527-2:2012*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [142] D10 Committee, *Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [143] *DIN 55660-5:2012-04, 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.
- [144] *DIN ISO 7619-1:2012-02, Elastomere oder thermoplastische Elastomere\_- Bestimmung der Eindringhärte\_- Teil\_1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte) (ISO\_7619-1:2010)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [145] *DIN EN ISO 10365:1995-08, Klebstoffe\_- Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder (ISO\_10365:1992); Deutsche Fassung EN\_ISO\_10365:1995*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [146] P. Theuerkauff, A. Groß (Hrsg.) *Praxis des Klebens*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1989**.
- [147] *DIN EN 1465:2009-07, Klebstoffe\_- Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen; Deutsche Fassung EN\_1465:2009*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Teillinienkonzept Haftvermittlerauftrag der Firma <i>Webasto SE</i> . ....	5
Abbildung 2.2:	Funktionsprinzip von Haftvermittlern auf Lösungsmittelbasis. <sup>[10]</sup> ..	5
Abbildung 3.1:	Bindungskräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Substrats. <sup>[18]</sup> .....	8
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung des Einflusses der Oberflächen Geometrie auf die Adhäsion und Verbundfestigkeit. <sup>[25]</sup> .....	11
Abbildung 3.3:	Schematisches Modell der Grenzfläche zwischen den Kontaktpartnern. <sup>[25]</sup> .....	12
Abbildung 3.4:	Schichtdarstellung einer Klebverbindung. <sup>[18]</sup> .....	13
Abbildung 3.5:	Schematische Darstellung der fünf Grenzschichttypen (Interphase- Zone) zwischen Polymer und Metallschicht: a) Mechanische Verankerung, b) Monolage auf Monolage, c) Chemische Bindung, d) Diffusion und e) Pseudodiffusion <sup>[18]</sup> .....	15
Abbildung 3.6:	Übersicht über Modelle zur Interpretation der Adhäsion. <sup>[18]</sup> .....	18
Abbildung 3.7:	Haftung nach dem "Druckknopfprinzip". <sup>[38]</sup> .....	19
Abbildung 3.8:	Molekulare Wechselwirkungsmöglichkeiten eines COOH- funktionalisierten Polymers mit einer Stahloberfläche. <sup>[18]</sup> .....	20
Abbildung 3.9:	Ausbildung einer EDS in der Grenzschicht eines Polymer-Metall- Verbundes. <sup>[18]</sup> .....	21
Abbildung 3.10:	Schematische Veranschaulichung der Grenzfläche und Grenzflächenschicht. <sup>[41]</sup> .....	22
Abbildung 3.11:	Benetzung eines Feststoffes durch eine Flüssigkeit. <sup>[18]</sup> .....	27
Abbildung 3.12:	Oberflächenrauheit als mögliche Fehlerquelle bei der Messung des Randwinkels nach <i>Suchentrunk</i> . <sup>[52]</sup> .....	30
Abbildung 3.13:	Übersicht über Haftungsprüfungen. <sup>[56]</sup> . Copyright 2002 VINCENTZ .....	37
Abbildung 3.14:	Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 zur Einstufung der Prüfergebnisse. <sup>[67]</sup> . Copyright 2002 VINCENTZ .....	39
Abbildung 3.15:	Schema der Haftungsmessung durch Ultraschallreflexion. <sup>[56]</sup> . Copyright 2002 VINCENTZ .....	43
Abbildung 3.16:	Schematische Darstellung einer Atmosphärenplasmaanlage. <sup>[76]</sup> ..	48

Abbildung 3.17: Oberflächenanalytische Verfahren, unterteilt nach erreichbarer Lateralauflösung und Informationstiefe. <sup>[85]</sup> . Copyright 2020 WOTech GbR .....	52
Abbildung 3.18: Ausstrahlung Photoelektron und Augerelektron. <sup>[92]</sup> .....	56
Abbildung 3.19: Schematische Darstellung eines typischen Übersichtsspektrums. <sup>[94]</sup> .....	57
Abbildung 3.20: Prinzip ESEM. <sup>[101]</sup> .....	60
Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der abgeschwächten Totalreflexion. <sup>[103]</sup> .....	61
Abbildung 4.1: Darstellung der Defizite heutiger Haftvermittler. ....	63
Abbildung 4.2: Schematische Abbildung der Zielsetzung dieser Arbeit. ....	64
Abbildung 5.1: Vergleich der Eigenschaften Viskosität, Mischbarkeit, OH-Überschuss, Klebrig- und Standfestigkeit verschiedener NCO/OH-Verhältnisse im Film. ....	78
Abbildung 5.2: Roll-Ball-Tack Test nach EN 1721. <sup>[109]</sup> .....	79
Abbildung 5.3: Laufweg der Metallkugel beim Roll-Ball-Tack Test der Referenz und verschiedenen Filmen. ....	79
Abbildung 5.4: Prüfung der Standfestigkeit mittels Rakel .....	80
Abbildung 5.5: Viskositätsanstieg der Vernetzungsreaktion nach 60 min bei RT im Film. ....	82
Abbildung 5.6: Thermographische Analyse der einzelnen Filme mit und ohne Katalysator. ....	83
Abbildung 5.7: Auswertung des Reaktionsverlaufs der Vernetzungsreaktion in Abhängigkeit von der Zeit der Querversuche mittels ATR-FT-IR Analyse.....	85
Abbildung 5.8: Messung der Kapseldurchmesser.....	86
Abbildung 5.9: Transmissionsspektrum Kapseln zerdrückt Laborvariante 1.....	87
Abbildung 5.10: Mikroverkapselte Isocyanate Laborvariante 2.....	89
Abbildung 5.11: Zerplatzte Mikrokapseln mit flüssigem Inhalt. ....	90
Abbildung 5.12: Vernetzter Film nicht aktiviert.....	90
Abbildung 5.13: Film mit 300 µm Schichtdicke und vernetzten Kapseln.....	91
Abbildung 5.14: Film mit 150 µm Schichtdicke und vernetzten Kapseln.....	92
Abbildung 5.15: li. Isocyanat dringt nicht in den Film ein, re. Isocyanat reagiert im Film unter vollständiger Vernetzung. ....	92

---

Abbildung 5.16:	Strukturformel THANECURE T9 SF.....	93
Abbildung 5.17:	Massenvergleich der einzelnen Messpunkte im Film.....	94
Abbildung 5.18:	li. Film nicht aktiviert, re. Film aktiviert. ....	97
Abbildung 5.19:	NCO/OH-Verhältnis in Abhängigkeit zur freien Oberflächenenergie. ....	99
Abbildung 5.20:	Vergleich Film nicht aktiviert und aktiviert durch freigesetztes Isocyanat mittels ATR-FT-IR Analyse. ....	100
Abbildung 5.21:	Spannungs-/Dehnungsdiagramm R 75 aktiviert und nicht aktiviert. .....	102
Abbildung 5.22:	Freigesetztes Isocyanats im Film nach Aktivierung im Vergleich mit einem nicht aktivierten Film. ....	104
Abbildung 5.23:	Peel Off Test Klebstoffraupe auf einer KTL Substratoberfläche mit aktivierten Haftvermittler. ....	106
Abbildung 5.24:	Prüfkörper nach DIN EN 1465 in der Aushärtevorrichtung.....	108
Abbildung 5.25:	Kohäsives Versagensbild auf einer KTL-Oberfläche nach der Zugprüfung.....	109
Abbildung 7.1:	Methodisches Vorgehen. ....	119
Abbildung 7.2:	3-Stufen Prinzip zur Herstellung der Grundformulierung. ....	127
Abbildung 7.3:	IR-Spektrum zu Beginn der Vernetzungsreaktion (Grundformulierung).....	129
Abbildung 7.4:	Schema Rolling-Ball-Tack. <sup>[19]</sup> . Copyright 2002 VINCENTZ ...	130
Abbildung 7.5:	Trockenschichtdickenmessung Leptoskop 2042 Karl Deutsch..	131
Abbildung 7.6:	Prüfkörper mit definiertem Stanzmuster nach (Abbildung im Anhang A.1). ....	135
Abbildung 7.7:	Zugprüfmaschine BTC-EX MULTI.PAC2 mit Extensometer der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG.....	135
Abbildung 7.8:	Bestimmung der Abschälkraft mittels Handkraftmessdose. ....	136
Abbildung 7.9:	Schnittschablone 3400008 der Firma <i>Christ</i> und Beispiel Schnittmuster.....	137
Abbildung 7.10:	Bezeichnung von Bruchbildern nach EN ISO 10365. <sup>[145]</sup> .....	142
Abbildung 7.11:	Prüfkörper in der Aushärtevorrichtung.....	145

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Haftvermittlerauswahl (Stand der Technik). <sup>[12][13][14]</sup> .....	6
Tabelle 3.1:	Mögliche Wechselwirkungskräfte in den Grenzflächen. <sup>[24]</sup> .....	10
Tabelle 3.2:	Bindungstypen und deren Bindungsenergien. <sup>[45][46]</sup> .....	25
Tabelle 3.3:	Oberflächenenergien von typischen Substratoberflächen. <sup>[44]</sup> .....	26
Tabelle 3.4:	Oberflächenvorbereitungsgrade nach DIN EN ISO 8501 und 8502. ....	32
Tabelle 3.5:	Oberflächenvorbereitungsmethoden. <sup>[57]</sup> .....	33
Tabelle 3.6:	Plasmabestandteile und deren Effektivität in der Polymermodifikation. <sup>[79]</sup> .....	47
Tabelle 3.7:	Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Wellenzahl des ATR- Kristalls und des Einfallwinkels $\theta$ . <sup>[100]</sup> .....	62
Tabelle 5.1:	Vorauswahl möglicher Komponenten (Isocyanat/Polyol) .....	69
Tabelle 5.2:	Materialmatrix der Grundformulierungen Teil 1.....	71
Tabelle 5.3:	Prüfung der Filmeigenschaften Teil 1. ....	72
Tabelle 5.4:	Parameter Kombinationen und Bewertung der Filmeigenschaften Teil 2.....	73
Tabelle 5.5:	Optimierung der Klebrigkeit durch verschiedene Komponentenkombinationen und Reaktionsbedingungen. ....	75
Tabelle 5.6:	Darstellung der Ergebnisse der Filmeigenschaften (Klebrig- und Standfestigkeit) aus den erweiterten Versuchen.....	76
Tabelle 5.7:	Rezepturbestandteile der Grundformulierung. ....	77
Tabelle 5.8:	Auswertung Schichtdickenmessung im Mittel und Abweichung.....	81
Tabelle 5.9:	Parametermatrix Querversuch. ....	84
Tabelle 5.10:	Auswertung der Ergebnisse der Querversuche. ....	85
Tabelle 5.11:	Vergleich der Abschälkraft mit der Referenz. ....	95
Tabelle 5.12:	Auswertung Gitterschnittprüfung des Films (0,7*) nicht aktiviert und aktiviert im Vergleich mit der Referenz.....	96
Tabelle 5.13:	Auswertung Messung der Oberflächenenergie Messreihe 1.....	98
Tabelle 5.14:	Auswertung Messung der Oberflächenenergie Messreihe 2.....	99
Tabelle 5.15:	Vergleich Film aktiviert und nicht aktiviert.....	101
Tabelle 5.16:	Vergleiche Shore-Härte A Messung Film/Referenz. ....	103
Tabelle 5.17:	Peel Off Test Ergebnisse des aktivierten Films und der Referenz nach 24 Stunden und 7 Tagen. ....	105

Tabelle 5.18:	Ergebnisse Peel Off Test nach Alterung des aktivierten Films im Vergleich mit der Referenz.....	107
Tabelle 5.19:	Auswertung der Zugscherprüfung nach RT. ....	109
Tabelle 5.20:	Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit Silanmischung nach 24 Stunden und 7 Tagen.....	111
Tabelle 5.21:	Vergleich Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit und ohne Silanmischung nach 24 Stunden und 7 Tagen. ....	111
Tabelle 5.22:	Ergebnisse Peel Off Test Grundformulierung mit Silanmischung nach Alterung.....	112
Tabelle 5.23:	Vergleich Peel Off Test Ergebnisse Grundformulierung mit und ohne Silanmischung nach Alterung. ....	112
Tabelle 7.1:	Probeneinwaage Menge zur Bestimmung der Säurezahl.....	123
Tabelle 7.2:	Einwaage zur Hydroxylzahlbestimmung. ....	123

## **Veröffentlichungen**

Wissenschaftliche Publikationen:

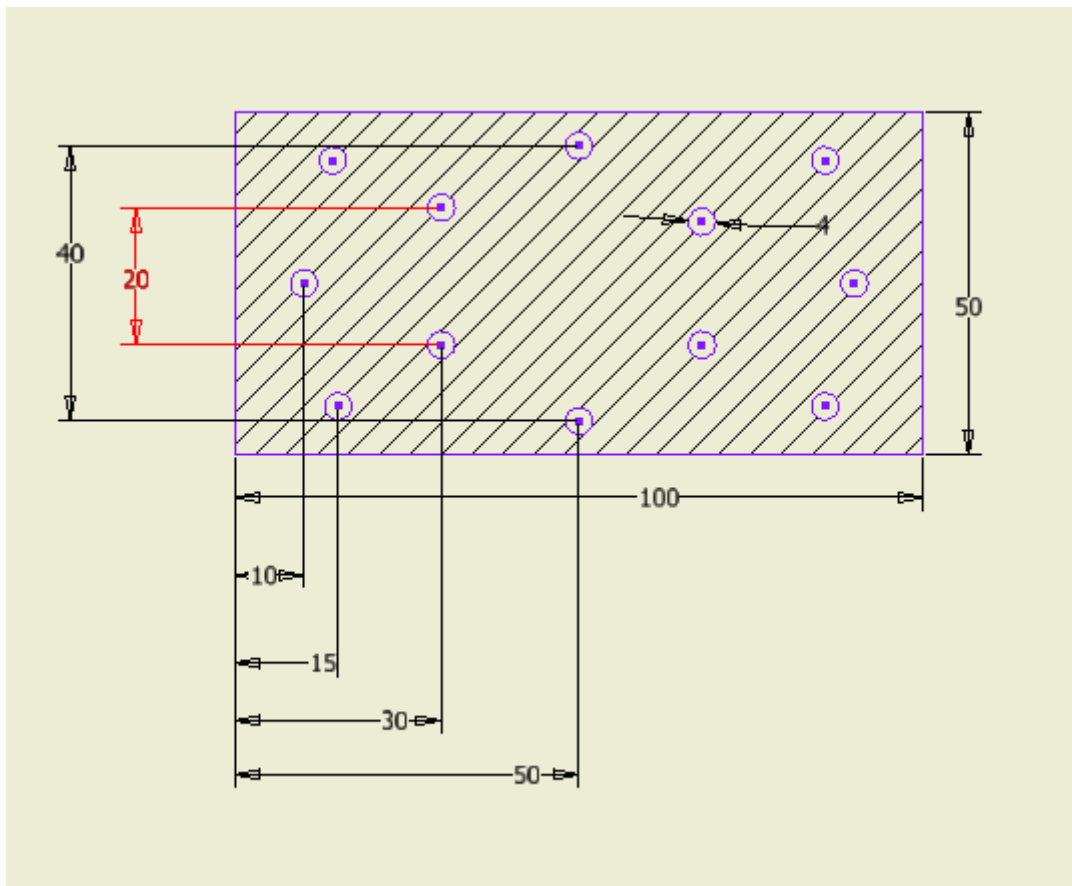
C. Steinbacher, Patent: WO2019063163A1·2019-03-28

Wissenschaftliche Präsentationen:

C. Steinbacher, „Roll Application of Primertape“, Webasto Operations Fair (Präsentation), Stockdorf (GER) 2020



## Anhang



**Abbildung A.1** Stanzmuster zur homogenen Verteilung im Film

### Prüfkörperbeurteilung

Note	Beschreibung
1	0% Haftung / Kohäsionsbruch
2	25% Haftung / Kohäsionsbruch
3	50% Haftung / Kohäsionsbruch
4	75% Haftung / Kohäsionsbruch
5	100% Haftung / Kohäsionsbruch

A	Primer löst sich vom Substrat ;Primerbruch
B	Klebstoff löst sich vom Primer
C	Ausmuschelung
D	Keine Haftung in dünnen Schichten; bei dickerem Auftrag jedoch gute Haftung
E	Grenzfläche Klebstoff/Primer oder Klebstoff/Haftfläche klebrig
F	Primer löst Substrat an
G	Primer neben dem Klebstoff bildet Blasen oder löst sich von der Haftfläche
H	Substrat bricht kohäsiv
I	Blasen im Klebstoff
J	Kanülen im Klebstoff
L	Verfärbung des Substrates
R	Blasen in der Lackschicht unter dem Klebstoff
S	Nicht verklebte Oberfläche des Substrates stark verändert (z.B.klebrige Oberfl.)
T	Blasen in der Lackschicht unter dem Primerauftrag neben dem Klebstoff
U	Schichtentrennung zwischen den Lackschichten; wenn nötig näher beschreiben, wobei die Lackschichten mit a,b,c etc zu kennzeichnen sind (a ist dabei die oberste Lackschicht)
V	Lackschicht löst sich vom Substrat
W	Inhomogenes Bruchbild; örtlich unterschiedliches Versagen (Noten angeben)
X	Nahe der Grenzfläche (substratnaher Bruch); früher RCS
Z	Randablösung („Dr. Sauer-Effekt“)

**Abbildung A.2**      Prüfkörperbeurteilung Peel Off Test

