

Klebstoffe · Thixotropie · Viskositätskonstanten · Verlustwinkel

Mischungen, die Polymere enthalten, weisen im lösungsmittelfreien Zustand und in konzentrierteren Lösungen ein thixotropes Verhalten auf. Am Beispiel von Klebstoffen wird dieses Verhalten nach dem Ausschwingverfahren an einschneidend überlappten Verklebungen mittels Zugprüfgeräten untersucht. Dieses Verfahren kann auch auf ausreagierte, reaktive Klebstoffe angewendet werden, wenn sie Gleitebenen mit thixotropem Verhalten aufweisen. Im Gleichgewicht zwischen Strukturabbau und Struktur Aufbau der Polymere sind Modulus und Verlustwinkel aus Ausschwingversuchen mit denen von oszillatorischen Messungen vergleichbar. Zusätzlich können Verlustwinkel auch über Klebrigkeitsmessungen oder direkt aus Viskositätskonstanten erhalten werden. Wegen der Messung in diesem Gleichgewicht eignet sich der Ausschwingversuch in hervorragender Weise für die Qualitätskontrolle in Produktion und Fertigung.

### Concerning the Relationship Between the Loss Angle and the Viscosity Constants of Thixotropic Systems

Adhesives · Thixotropy · Viscosity constants · Loss angle

Solvent free polymer mixtures and concentrated solutions demonstrate often a thixotropic behavior. For adhesives this behavior was tested by means of stress relaxation measurements. The method applied can be employed for reactive adhesives too, if they show thixotropic slip planes. At the equilibrium between structure building and structure breakdown the modulus and the loss angle derived from the relaxation measurement are comparable with those obtained from oscillatory methods. In addition the loss angle can be obtained from tack measurements or directly from the viscosity constants. The relaxation experiment is especially suitable for quality control in production and application.

# Über den Zusammenhang von Verlustwinkel und Viskositätskonstanten thixotroper Massen

Bei dem Ausschwingversuch [1] wird eine einschneidend überlappte Verklebung mittels eines elektronischen Zugprüfgerätes durch Dehnung bis zur Kraft  $F_{\text{Anfg}}$  belastet (Abb. 1a) und dann sich selbst überlassen. Es ist ein Kraftabfall zu beobachten, wobei die Geschwindigkeit des Kraftabfalles als Kraft/Zeit-Diagramm aufgezeichnet wird. Der Kraftabfall kommt durch ein Fließen in der Klebefuge zustande. Bei Festkörpern, wie z.B. Metallen tritt bei nicht zu großen Kräften kein Kraftabfall auf (Abb. 1b) und bei Newtonschen sowie bei strukturviskosen und dilatanten Flüssigkeiten geht der Kraftabfall bis auf Null zurück (Abb. 1a). Bei thixotropen und Bingham'schen Massen weisen die Kraft/Zeitkurven anfangs einen Kraftabfall auf und streben im weiteren Verlauf auf einen konstanten Kraftwert größer Null zu (Abb. 1c). Daraus ist zu folgern, daß sich letztere Körper anfangs wie Flüssigkeiten und am Ende des Kraftabfalles wie Festkörper verhalten. Die Auswertung solcher Kurven läßt sich mit der Newtonschen Viskositäts-Definition durchführen [1], wobei Gleichung 1 für das mittlere Schergeschwindigkeitsgefälle  $D$  anzusetzen ist mit  $f_c$  als Federkonstante des Meßkopfes,  $a$  als Dicke der Verklebung,  $\Delta F$  als Kraftdifferenz pro  $\Delta t$  der Zeitdifferenz.

$$D = \frac{\Delta F}{\Delta t} \cdot \frac{f_c}{a}; \quad (1)$$

Strebt bei einer Ausschwingkurve der Kurvenverlauf gegen einen konstanten Kraftwert, der größer als Null sein kann, so geht  $\Delta F$  gegen Null und damit auch  $D$  gegen Null. Der konstante Endkraftwert wird als Standfestigkeit  $F_{\text{Stand}}$  bezeichnet. Dividiert man die Standfestigkeit durch die Überlappungsfläche, so erhält man eine Spannung, die mit der rheologischen Fließgrenze identisch ist. Sie zeigt den Übergang der Flüssigkeit zum Festkörper an, bei dem eine unbestimmte sehr große Viskosität vorliegt, da das mittlere Schergeschwindigkeitsgefälle als Divisor gegen Null geht.

Aus Ausschwingkurven ähnlich Abb. 1c lassen sich demnach die Standfestigkeit und

die Fließgrenze berechnen. Über die Durchführung, insbesondere die Grenzen bei der Auswertung solcher Ausschwingversuche sei auf [2] verwiesen, oder man verwende die dafür am Markt angebotene Software. Durch eine Erweiterung des Ausschwingversuches läßt sich eindeutig eine Zuordnung von Klebstoff-Fugen zu den thixotropen Massen machen [3]. Dafür wird nach dem Erreichen der Standfestigkeit die Kraft durch schnelle Verringerung der Dehnung bis auf den Kraftwert Null abgesenkt und anschließend überläßt man den Prüfling wieder sich selbst und zeichnet eine eventuell vorhandene zeitlich abhängige Kraftänderung auf. Bei den thixotropen Klebefugen stellt man fest, daß dabei ein zeitlich verfolgbarer Kraftanstieg eintritt, der sich e-funktionsartig einem Endwert  $F_{\text{Mem}}$  (Abb. 2) nähert. Dieser Kraftanstieg kennzeichnet eindeutig thixotropes Verhalten, da es sich einmal um einen Kraftanstieg und zum anderen um einen zeitlichen Effekt handelt. Dividiert man die Kraft  $F_{\text{Mem}}$  durch die Klebefläche, dann erhält man die flächenunabhängige Spannung  $Mem$ , die als Memoryspannung bezeichnet wird.

### Elastizität

Werden bei dem erweiterten Ausschwingversuch die Wege gemessen, die in der Klebefuge zurückgelgt werden, so können daraus zusammen mit den Abmessungen der Klebefuge Elastizitätsmodule berechnet werden.

### Autor

G. Simon, Achim

Korrespondenz:

Dipl.-Chem.

Gerhard Simon

Erfurter Str. 11

28832 Achim

Tel./Fax: 0 42 02/43 03

E-Mail: GSimonAchim@web.de



**KGK** RUBBERPOINT

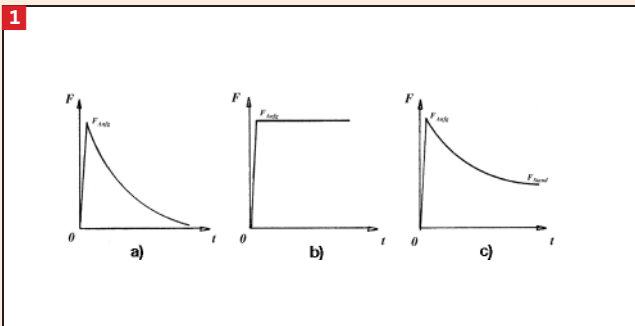
Discover more interesting articles  
and news on the subject!

[www.kgk-rubberpoint.de](http://www.kgk-rubberpoint.de)



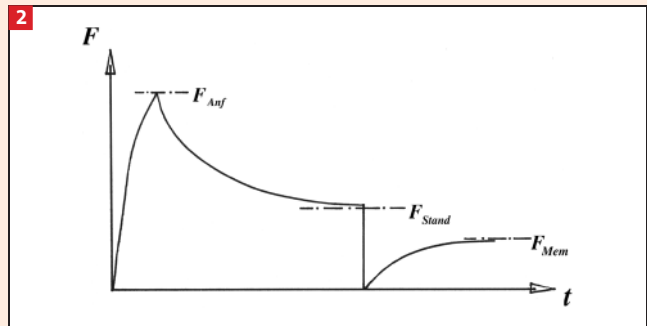
Entdecken Sie weitere interessante  
Artikel und News zum Thema!

1



**1** Skizzen von Kraft/Zeit-Diagrammen der Ausschwingversuche  
 a) Newtonscher und strukturviskoser Flüssigkeiten  
 b) von Festkörpern, z.B. Metallen  
 c) Bingham'scher und thixotroper Massen

2



**2** Skizze eines erweiterten Ausschwingversuches einer thixotropen Masse

### Speichermodul

Bei der Dehnungsverringering von der Standfestigkeit herab zum Kraftwert Null kann der Weg in der Klebefuge durch einen externen Wegaufnehmer ermittelt werden. Aus diesem Weg zwischen der Standfestigkeit und Null, sowie den Abmessungen des einschneitig überlappten Prüfkörpers ist ein Elastizitätsmodul zu berechnen. Bei dieser Entspannung des Prüflings handelt es sich um einen spontanen Vorgang, der nicht zeitlich verzögert ist.

Bei rein energieelastischen Systemen, wie z.B. Metallen, ist der sich daraus ergebende Elastizitätsmodul dem Speichermodul zuzuordnen. Auch bei gummiartigen Systemen kann die Dehnungsverringering zu einer spontanen Entspannung führen. Dieser Elastizitätseffekt ist ein entropieelastischer Effekt, der auf Formänderung beruht. Diese spontane Entspannung sollte auch dem Speichermodul zugeordnet werden; der dabei zurückgelegte Weg ist in der Regel wesentlich größer als der ebenfalls spontanen, energieelastischen Entspannung. Bei der Ermittlung des Moduls ist zu berücksichtigen, daß die Ausschwingkurve selten bis zum Endwert der Standfestigkeit fortgeführt wird, deshalb sollte die Berechnung der Standfestigkeit wie in der Literatur [2] beschrieben, durchgeführt und zur Berechnung des Speichermoduls eingesetzt werden.

Weiterhin ist zu beachten, daß die verzögerte Rückverformung schon einsetzen kann während der Dehnungsverringering auf den Kraftwert Null. Ob und wie hier eine Korrektur des Weges erfolgen muß, hängt einmal von der Geschwindigkeit der Dehnungsverringering ab und von der Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Parameter, die zur Berechnung des Moduls erforderlich sind.

### Verlustmodul

In Systemen, die nach dem Erreichen des Kraftwertes Null nach Abb. 2 einen Anstieg der Kraft zeigen, liegt ein entropieelastischer Effekt durch Formänderung vor, der zeitlich nicht spontan sondern verzögert eintritt. Dieser Vorgang wird üblicherweise als Relaxation bezeichnet.

Durch die Rückverformung des Prüflings wird die entstehende Spannung als von der Fläche abhängige Kraft  $F_{Mem}$  wieder sichtbar, welche zusammen mit der Standfestigkeit aus den Kraft/Zeit-Tupeln der Meßdaten mit derselben Software erhalten werden kann [2].

Mit dem Wiederanstieg der Kraft findet eine Wegänderung in der Klebefuge statt, aus der ein Elastizitätsmodul berechnet werden kann, der dem Verlustmodul zuzuordnen ist. Für die Berechnung des Verlustmoduls ist zuerst die mit der externen Wegmessung festgestellte Wegänderung zwischen  $F = 0$  und der Kraft  $F_{Mem}$  einzusetzen, wobei der Modul auf die Standfestigkeit  $F_{Stand}$  und auf die Probenabmessungen zu beziehen ist. Zu diesem gemessenen Weg muß noch der Weg hinzuaddiert werden, der bei der Berechnung des Speichermoduls als nicht spontan, sondern als zeitlich verzögerter Entlastungsweg erkannt worden ist und dort in Abzug kam.

### Berechnung der Module

Die Berechnung der Module erfolgt für die einschneitig überlappten Proben nach der Formel

$$E = \frac{F \cdot a^3}{s_e \cdot l^3 \cdot b}$$

$E$  = der Elastizitätsmodul

$F$  = Kraft

$a$  = Dicke der Probe (Klebefuge)

$s_e$  = zurückgelegter elastischer Weg der Probe

$l$  = Länge der Probe

$b$  = Breite der Probe

Diese Formel verlangt eine genaue Messung der Länge und der Dicke der Verklebung, weil beide Parameter in der dritten Potenz in die Formel eingehen. In der Praxis von Klebstofflaboratorien ist dies und die exakte Wegbestimmung nur in den wenigsten Fällen mit der erforderlichen Genauigkeit durchführbar. Man wird deshalb für die Ermittlung der Module oszillatorische Messungen wie z.B. derjenigen mit der DMTA oder mit Oszillationsviskosimetern einsetzen müssen. Das Problem der exakten Bestimmung von Länge und Dicke der Klebproben taucht aber auch hier auf, wenn man über die Module die Berechnung von Kräften vornehmen muß, denen beispielsweise Klebeverbindungen standhalten sollen. Man kann zwar theoretisch etwas berechnen, ob es aber in der Praxis gelingt, die berechnete Dicke und die berechnete Länge der Klebefuge tatsächlich genau genug zu erreichen, ist doch oftmals mit vielen Fragezeichen zu versehen, zumal auch noch andere Einflüsse bei realen Verklebungen eine Rolle spielen.

### Messungen an realen Verklebungen

Betrachtet man die Kräfte, die bei den Ausschwingversuchen nach Abb. 2 festgestellt werden, so bekommt man von realen Verklebungen direkt deren Standfestigkeit, welche sowohl den Zugwinkel und die Form der Klebefläche beinhalten. Auch werden dabei Inhomogenitäten in der Klebefuge wie Gleitebenen, insbesondere Gleitebenen an den Grenzen zu den Substraten, Benetzungsanomalien, Durchmischungsfehler, Applikationsunterschiede u.a.m. erfaßt. So können Temperaturdifferenzen bei Hotmelts, die zwischen den Bereichen nahe den Substraten und der Mitte der Klebefuge vorhanden sind, sich auf die Ausbildung des

kristallinen Anteils des Gerüstpolymers auswirken mit der Folge unterschiedlicher Festigkeiten in diesen Bereichen. Genauso können auch Temperaturdifferenzen in den genannten Bereichen, während der Aushärtungsphase von reaktiven Klebstoffen zu unterschiedlichen Festigkeiten führen. Dagegen besteht ein Vorteil bei der Ermittlung der Standfestigkeit an einer realen Verklebung, weil die Abmessungen der Klebefuge nicht benötigt werden.

Durch den Ausschwingversuch erhält man demzufolge mit der Standfestigkeit einen Festigkeitswert einer Verklebung, der in der Praxis auch tatsächlich vorhanden ist, und mit dem man nicht nur die Auswirkungen der Vorgeschichte, wie Rezeptur und Ansatzmethode, sondern auch die Auswirkungen der einzelnen Applikationsparameter sowie die der Prüfparameter als auch die der zwischenzeitlich erfolgten Alterung ermitteln kann. Dadurch eignen sich die Ausschwingversuche hervorragend zur Qualitätskontrolle während der Fertigung und für Fertigprodukte.

### Messung des Verlustwinkels an realen Verklebungen

Die Memory-Kraft gibt den in der Standfestigkeit enthaltenen, von der zeitverzögerten Relaxation bestimmten Kraftanteil wieder. Beide Kräfte sind beim erweiterten Ausschwingversuch im Gleichgewicht von Strukturabbau und Strukturabbau der thixotropen Klebefuge vorhanden. Der Arctan des Verhältnisses der elastischen Wege von Verlustmodul zu Speichermodul entspricht dem Verlustwinkel  $\delta$  wenn das Argument für den Arctan direkt aus dem Quotienten aus Memorykraft und Differenz zwischen Standfes-

tigkeit und Memorykraft gebildet wird. Eine exakte Ermittlung der Klebefugenabmessungen und der Wege, die in der Klebefuge zurückgelegt werden, erübrigt sich so. Tabelle 1 enthält die auf diese Art und Weise gewonnenen Verlustwinkel bei Raumtemperatur von 18 Schmelzklebstoffen der Firma Bühnen GmbH & Co. KG, Bremen.

### Klebrigkeit

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, gehen die Härten der Klebstoffe nicht in allen Fällen konform mit den Verlustwinkeln, dagegen lassen die Bemerkungen einen Zusammenhang zwischen Verlustwinkel und Klebrigkeit der Klebefugen erkennen. Die Auswertung von Messungen auf der schiefen Ebene einer abgewandelten „Rolling Ball“ Methode [4] an einem Haftklebstoff ergab für die Klebrigkeit, die auch Tack genannt wird, folgende Beziehung:

$$Tack = \frac{f \cdot \eta_{\infty}}{\eta_{0,t=0}} \cdot \frac{(1 + \cos \beta)}{2}; \quad (2)$$

mit den Variablen

$f$  = Fließgrenze

$\eta_{\infty}$  = Bewegungsviskosität

$\eta_{0,t=0}$  = Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null

$\beta$  = Benetzungswinkel.

Der Benetzungswinkel bezeichnet das Benetzungsvermögen des Klebstoffes und wird nach dem Kalottenmodell berechnet [5]. In der Literatur [6] wird beschrieben, daß die Bewegungsviskosität einer Klebstoff-Struktur ohne Verschlaufungen und ohne Verhängungen seiner Makromoleküle nach Kuhn [7] entspricht, während bei der Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null alle Verschlaufungen und Verhängungen vorhanden sind. Der Abbau der Verschlaufungen

und Verhängungen erfolgt durch mechanische Einwirkungen und/oder durch Temperaturerhöhung [5] und ist nicht nur von der Höhe der Schubspannung sondern auch von der Einwirkdauer der Schubspannung abhängig. Der Quotient aus Bewegungsviskosität und Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null gibt somit einen Faktor für das zeitabhängige Verhalten eines Klebstoffes wieder. Da die Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null als Minimalwert nur den Wert der Bewegungsviskosität erhalten kann, liegt der Faktor zwischen Null und 1.

Betrachtet man hierzu die Module, so ist der Verlustmodul, wegen seines Ursprungs aus der (zeitlichen) Relaxation auf das Vorhandensein von Verschlaufungen und Verhängungen der Makromoleküle zurückzuführen, während beim Speichermodul von vollkommen gelösten Verschlaufungen und Verhängungen auszugegangen ist.

Der Verlustwinkel, der sich aus Speicher- und Verlustmodul ergibt, wird in rad angegeben und liegt immer im Bereich zwischen Null und  $\delta 1/2$ . Er ist damit um den Faktor  $\delta 1/2$  größer als der, der sich aus Bewegungs- und Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null ergibt.

Daraus folgt, daß eine Berechnung der Klebrigkeit, aufbauend auf Gleichung 2, aus einem erweiterten Ausschwingversuch möglich ist (Gl. 3).

$$Tack = \frac{F_{Stand}}{A} \cdot \arctan \left( \frac{F_{Mem}}{F_{Stand} - F_{Mem}} \right) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(1 + \cos \beta)}{2}; \quad (3)$$

A bedeutet hier die Klebefläche der einschrittig überlappten Verklebung im Ausschwingversuch.

1 Verlustwinkel und Härten von 18 Schmelzklebstoffen an deren Fließgrenze im Gleichgewicht von Strukturabbau und Strukturabbau ihrer Polymere

Klebstoff Nr.	Polymer Basis	Fließgrenze f [kPa]	Mem [kPa]	f-Mem [kPa]	Härte Shore A	Verlustw. $\delta$ [rad]	Substrat	Bemerkungen
529	SIS	2,3	2,3	0,0	1	1,571	Ramin	Sehr klebrig, unbegrenzte Offenzeit
822	SIS	8,0	5,5	2,5	1	1,144	Ramin	Mittel-klebrig, unbegrenzte Offenzeit
1138	SIS	18,6	16,2	2,4	1	1,424	Ramin	Sehr klebrig, unbegrenzte Offenzeit
512	PO	203,3	21,6	181,7	56	0,118	Ramin	Fest, kaum klebrig, kurze Offenzeit
516	PO	216,6	17,3	199,3	35	0,087	Ramin	Kaum klebrig, sehr lange Offenzeit
524	PO	253,9	9,5	244,4	43	0,039	Ramin	Wenig klebrig, lange Offenzeit
715	PO	176,4	70,5	135,9	50	0,290	Ramin	Etwas klebrig, mittlere Offenzeit
1052	PO	101,4	28,7	72,7	20	0,376	Ramin	Weich, etwas klebrig, lange Offenzeit
1135	PO	536,1	36,7	499,4	70	0,073	Ramin	Fest, kaum klebrig, kurze Offenzeit
33	EVA	334,9	17,4	317,5	85	0,055	Ramin	Hart, kurze Offenzeit
80	EVA	416,9	134,0	282,9	54	0,442	Ramin	Fest, etwas klebrig, mittlere Offenzeit
158	EVA	427,1	90,8	536,3	75	0,168	Ramin	Fest etwas klebrig, mittlere Offenzeit
61	PA	1319,1	45,8	1273,3	84	0,036	Ramin	Hart, kaum klebrig, kurze Offenzeit
460	PA	751,6	51,3	700,3	80	0,073	Ramin	Hart, kaum klebrig, mittlere Offenzeit
779	PA	295,0	19,5	275,5	61	0,071	Ramin	Mittlere Offenzeit
736	PUR	5436,5	242,4	5194,1	92	0,047	Hart-PVC	Mittlere Aushärtezeit
931	PUR	1449,5	33,8	1415,7	78	0,024	Hart-PVC	Lange Aushärtezeit
1075	PUR	4947,2	305,7	4641,5	82	0,066	Hart-PVC	Kurze Aushärtezeit

**2 Verlustwinkel und Klebrigkeiten (Tack) von 18 Schmelzklebstoffen an deren Fließgrenze im Gleichgewicht von Strukturaufbau und Strukturabbau ihrer Polymere**

Klebstoff Nr.	Polymer Basis	Fließgrenze f [kPa]	Verlustw. $\delta$ [rad]	Cos $\beta$	Tack [Pa]
529	SIS	2,3	1,571	-0,80427	225,090
822	SIS	8,0	1,144	-0,94697	154,508
1138	SIS	18,6	1,424	-0,97752	189,489
512	PO	203,3	0,118	-0,99796	15,620
516	PO	216,6	0,087	-0,99809	11,402
524	PO	253,9	0,039	-0,99837	5,118
715	PO	176,4	0,298	-0,99765	38,218
1052	PO	101,4	0,376	-0,99591	49,635
1135	PO	536,1	0,073	-0,99923	9,639
33	EVA	334,9	0,055	-0,99876	7,237
80	EVA	416,9	0,442	-0,99901	58,116
158	EVA	427,1	0,168	-0,99903	34,776
61	PA	1319,1	0,036	-0,99969	4,680
460	PA	751,6	0,073	-0,99945	9,622
779	PA	295,0	0,071	-0,99860	9,289
736	PUR	5436,5	0,047	-0,99992	6,456
931	PUR	1449,5	0,024	-0,99972	3,139
1075	PUR	4947,2	0,066	-0,99992	8,285

Wenn das Argument des Arctan im Zähler und im Nenner um die Fläche A erweitert wird, dann erhält man Gleichung 3a, die nur Spannungen aufweist.

$$Tack = f \cdot \arctan\left(\frac{Mem}{f - Mem}\right) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(1 + \cos \beta)}{2}; \quad (3a)$$

Gleichung 3a hat den experimentellen Vorteil, daß eine genaue Vermessung der Länge und Breite der Klebefläche erst nach der Applikation erfolgen muß. Der Benetzungswinkel  $\beta$  ist von der Größe des Klebstofftropfens und der Anpreßkraft abhängig und seine Berechnung erfolgt nach dem Kalottenmodell [4], wobei hier die käufliche Software [5] verwendet und für das Volumen des Klebstofftropfens 1 mm<sup>3</sup> und für die Anpreßkraft 1 mN, wie in [4] vorgeschlagen, eingesetzt wurden. In Tabelle 2 sind für die 18 ausgewählten Klebstoffe von Tabelle 1 neben den Fließgrenzen, welche ein Maß für die Kohäsion der Klebstoffe sind, den Verlustwinkeln jetzt auch die berechneten Klebrigkeiten angegeben. Die Daten der Tabellen beziehen sich jeweils auf Raumtemperatur. Der Ausdruck  $\arctan\left(\frac{F_{Mem}}{F_{Stand} - F_{Mem}}\right)$  entspricht dem Verlustwinkel  $\delta$  in der Dimension „rad“. In Gleichung 3 eingesetzt erhält man für die Klebrigkeit eine dritte Formel, mit der man neben der Ermittlung von Viskositätsdaten (Gl. 2), oder der Ermittlung von Kräften aus Ausschwingversuchen (Gl. 3) auch aus oszillatorischen Messungen die Klebrigkeit berechnen kann (Gl. 4).

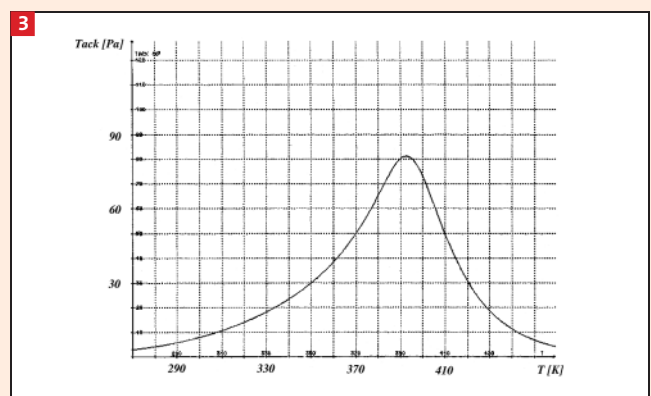
$$Tack = f \cdot \delta \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(1 + \cos \beta)}{2}; \quad (4)$$

Nach Gleichung 4 muß zusätzlich zum Verlustwinkel  $\delta$  die rheologische Fließgrenze f bestimmt werden, aus welcher auch der Benetzungswinkel  $\beta$  nach dem Kalottenmodell berechenbar ist.

**Messungen an unbestimmbaren Flächen**

Es gibt Verklebungen, bei denen eine Bestimmung der Klebefläche nicht durchführbar ist. Auch können nicht immer die Zugwinkel parallel zur Fläche angelegt werden. Mit solchen Prüfkörpern wird man oftmals bei einer Qualitätskontrolle konfrontiert. Zur Lösung dieses Problems kann man Vergleiche an gleichen Prüfkörpern unter gleichen Prüfbedingungen vornehmen. Da es sich bei solchen Vergleichen auch um den gleichen Klebstoff handelt, ist  $\cos \beta$  als eine Konstante aufzufassen, die man über einen extra Versuch an einer einschnittig überlappten, planparallelen Verklebung über die Fließgrenze des Klebstoffes ermitteln muß. Wird dann noch die gesamte Gleichung 3 mit der nicht zu bestimmenden Fläche

**3 Nach dem Kalottenmodell und Gleichung 2 berechnete Tack/ Temperaturkurve des Klebstoffes 715 auf Polyolefinbasis**



che A multipliziert, dann erhält man auf der linken Seite eine Kraft, die Klebrigkeitskraft  $F_{Tack}$  zu nennen ist (Gl. 5).

$$F_{Tack} = Tack \cdot A = F_{Stand} \cdot \arctan\left(\frac{F_{Mem}}{F_{Stand} - F_{Mem}}\right) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{(1 + \cos \beta)}{2}; \quad (5)$$

So erhaltene Klebrigkeitskräfte sind bedingt miteinander vergleichbar.

**Temperaturabhängigkeit der Klebrigkeit**

Alle Variablen der Klebrigkeitgleichungen 2, 3, und 4 sind temperaturabhängig. Für Gleichung 2 und den Hotmelt 715 auf Polyolefinbasis wurden die Temperaturabhängigkeiten der Variablen nach verschiedenen Methoden erfaßt und daraus die Temperaturabhängigkeit der Klebrigkeit für diesen Klebstoff ermittelt [8], wobei die Größe des Klebstofftropfens mit 1mm<sup>3</sup> und die Anpreßkraft 1 mN eingesetzt wurden. Da die Bestimmung der Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null relativ aufwendig ist, wurde an ihrer Stelle die Ruheviskosität im Gleichgewicht eingesetzt. Die beiden Ruheviskositäten unterscheiden sich aber nicht nur in der Größe ihrer Werte sondern auch in ihrer Temperaturabhängigkeit, so daß lediglich eine qualitative und keine quantitative Aussage mit dem berechneten Diagramm (Abb. 3) vorgenommen werden kann: Abbildung 3 weist ein Maximum mit ungleichen Flanken auf, genauso wie der temperaturabhängige Kurvenverlauf von Polyolefinklebstoffen, den Zosel [9] für die Klebrigkeit als Trennenergie experimentell gefunden hat.

**Diskussion**

Die verschiedenen Gleichungen für die Klebrigkeit werfen die Frage auf, welche Methode zur Ermittlung der Klebrigkeit die geeignetste ist. Es ist hierzu das zeitliche

Verhalten von thixotropen Massen zu beachten: Rheologische Messungen ergeben an einem thixotropen Prüfkörper eine Vielzahl von  $D/\tau$ -Diagrammen, die von der Änderungsgeschwindigkeit der Schubspannung oder der Änderungsgeschwindigkeit des mittleren Schergeschwindigkeitsgefälles  $D$  abhängen; wird aber im Gleichgewicht von Strukturabbau und Strukturaufbau gemessen, dann kann nur ein einziges  $D/\tau$ -Diagramm erhalten werden.

In den Gleichungen 3 und 3a werden die Kräfte für Fließgrenze und Memoryspannung im Gleichgewicht von Strukturabbau und Strukturaufbau mit dem Ausschwingverfahren ermittelt. Da in diese Größen auch das Verhältnis von kristallinem zu amorphen Anteil des Polymers eingeht und dieses durch Verstrecken geändert werden kann, ist im Prinzip mit diesem Verfahren auch eine Ermittlung des kristallinen Anteils möglich, dem die spontane energieelastische Entlastung an der Fließgrenze zuzuordnen ist. Auch der Wert der Fließgrenze ist vom kristallinen Anteil des Polymers abhängig. Wird die Dehnungsgeschwindigkeit, um zur Anfangskraft  $F_{\text{Anfg}}$  zu gelangen, so gewählt, daß keine zusätzliche Verstreckung eintritt, so sind die erhal-

tenen Ergebnisse im Rahmen der experimentellen Fehler vergleichbar.

Gleichung 2 erfordert eine Bestimmung der Ruheviskosität zum Zeitpunkt Null. Diese kann aus mehreren  $D/t$ -Messungen mit unterschiedlichen jeweils konstanten Schubspannungen gewonnen werden [10]. Alles in allem dürfte Gleichung 2 wegen des höheren experimentellen Aufwandes nur in wenigen Fällen die Methode der Wahl sein. Gleichung 4 läßt mit der Variablen Verlustwinkel auch die Bestimmung der Klebrigkeit durch oszillatorische Messungen zu. Bei solchen Messungen tritt ein konstanter Verlustwinkel im Festkörperbereich von Null bis zur Fließgrenze bei kleinen Frequenzen auf. Andere, höhere Frequenzen erfassen zusätzlich den flüssigen, sogenannten viskosen Bereich. Im Festkörper eingefrorene Spannungen ändern naturgemäß das Verhältnis von Speichermodul zu Verlustmodul, wodurch in solchen Fällen die Berechnung der Klebrigkeit keine vergleichbaren Werte ergeben kann. Bei eingefrorenen Spannungen als auch bei hohen Frequenzen ist nicht mit einem Gleichgewicht zwischen Strukturabbau und Strukturaufbau zu rechnen, welches für einen Vergleich der Methoden vorhanden sein sollte.

Zusammengefaßt läßt sich die Klebrigkeit sicher mit einem elektronischen Zugprüfgerät, das heutzutage in jedem Klebstofflaboratorium vorhanden ist, nach der Ausschwingmethode mit den Gleichungen 3 oder 3a feststellen. Damit ist auch die praktikable Ermittlung der Klebrigkeitskraft nach Gleichung 5 als eine sichere Methode für die Qualitätskontrolle einzustufen.

#### Literatur

- [1] G. Simon, Chemiker Ztg. 5 (1976), 25.
- [2] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 249, ISBN 3-00-014747-0.
- [3] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 37.
- [4] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 178.
- [5] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 171.
- [6] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 149.
- [7] W. Kuhn und P. Moser, Makromol. Chemie **44/46** (1971), 71.
- [8] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 185.
- [9] A. Zosel, Adhäsion **3** (1986), 14.
- [10] G. Simon, Klebstoffe und thixotrope Massen, (2004), 104.