

# **Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Radovan Prístavok

geboren am 28.03.1976 in Levice, Slowakische Republik

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Heiko Hessenkemper, Freiberg  
Prof. Dr.habil. Eberhard Müller, Freiberg  
Dr. rer. nat. Klaus Werner Stöckelhuber, Dresden

Tag der Verleihung: 24.04.2006

## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Kolloide & Grenzflächen am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg im Rahmen des von Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhaben auf dem Gebiet „Grenzflächenhaftung in technischen Systemen“ mit Schwerpunkt „Chemische und Physikalische Technologien“. An dieser Stelle möchte ich mich beim BMBF für die finanzielle Unterstützung des Projektes: „Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen“ (Förderkennzeichen 03C0346C) bedanken.

Herrn Dr. sc. nat. H. J. Schulze, dem leider viel zu früh verstorbenen Leiter der Max-Planck-Arbeitsgruppe Kolloide & Grenzflächen an der TU Bergakademie Freiberg bin ich zu großem Dank verpflichtet. Für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Überlassung dieses interessanten Themas und dafür, dass er trotz seiner schweren Krankheit diese Arbeit, solange er konnte, betreute und mir jederzeit für vielfältige Unterstützung zur Verfügung stand.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. W. Stöckelhuber, der die Betreuung meiner Arbeit, die nicht unbedingt in seinen üblichen Forschungsgebieten angesiedelt ist und auch die Leitung der Arbeitsgruppe nach dem Tod vom Dr. sc. nat. H. J. Schulze übernommen hat. Er trug durch seinen sehr persönlichen Einsatz den Hauptteil am Gelingen der Arbeit bei - im speziellen auch für seine stete Diskussionsbereitschaft, wertvolle Ratschläge und hilfreiche Hinweise auch bei der Gestaltung der Arbeit und nicht zuletzt für die vielen geduldigen Korrekturlesungen. Ich bin ihm außerdem sehr dankbar für die Schaffung einer wohl einzigartigen Arbeitsatmosphäre und den Optimismus, den er auch bei den scheinbar unlösbaren Problemen vermittelte. Seine persönliche und fachliche Betreuung wird mir in besonderer Erinnerung bleiben.

Bei Prof. Dr.-Ing. H. Hessenkemper möchte ich mich herzlich für seine Bereitschaft, die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit zu übernehmen, und für seine jederzeit erwiesene Unterstützung bedanken.

Herrn Prof. Dr. E. Müller danke ich für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und das Interesse an dieser Dissertation.

Frau B. Schulze möchte ich meinen Dank aussprechen für die zahlreichen Randwinkelmessungen, die gute Zusammenarbeit und für Ihre ständige Hilfe und Unterstützung in vielerlei Art.

Bei den Mitarbeitern der Firma Schill & Seilacher AG, Böblingen, JOWAT AG, Detmold, und der Papiertechnischen Stiftung, München und Heidenau möchte ich mich für die zur Verfügung gestellten Proben und die technische Hilfe bedanken. In zahlreichen Diskussionen während der regelmäßig stattgefundenen Projekttreffen erhielt ich Beratung, Unterstützung und viele wertvolle Hinweise.

Frau Dr. K. Grundke und Herrn Dr. F. Simon danke ich für die Möglichkeit, anhand eines Kooperationsvertrages eine Vielzahl von Messungen am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. durchgeführt haben zu können. Dr. F. Simon möchte ich besonders für die Durchführung und Auswertung der zahlreichen XPS-Untersuchungen und Dr. R. Häßler für die TGA-Messungen danken. An dieser Stelle möchte ich alle weiteren Mitarbeiter des Institutes, die mir bei der Durchführung von Experimenten behilflich waren und durch ihre stete Hilfsbereitschaft und ihr Entgegenkommen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ausdrücklich in diesen Dank einschließen.

Mein Dank gilt auch aber all denjenigen, die hier nicht genannt wurden, mir aber bei der Anfertigung dieser Arbeit Hilfe und Unterstützung gewährt haben.

Freiberg, im Oktober 2005

Radovan Pristavok

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines zum Thema Kleben .....	3
2.2	Kohäsion.....	4
2.3	Adhäsion.....	4
2.3.1	Bindungskräfte in Klebungen.....	5
2.3.1.1	Intermolekulare van-der-Waals-Kräfte .....	6
2.3.1.2	Interpartikulare van-der-Waals-Kräfte .....	7
2.3.1.3	Komponenten der van-der-Waals-Kräfte .....	7
2.3.1.4	Wasserstoffbrückenbindung.....	9
2.3.1.5	Elektrostatische Wechselwirkungskraft: Die elektrische Doppelschicht.....	9
2.3.1.6	Kovalente Bindung.....	12
2.3.1.7	Ionenbindung.....	13
2.3.2	Adhäsionsmodelle .....	13
2.3.2.1	Mechanische Adhäsion .....	17
2.3.2.2	Diffusionstheorie.....	18
2.3.2.3	Haftung durch polare funktionelle Gruppen .....	19
2.4	Benetzung.....	20
2.4.1	Young-Gleichung .....	20
2.4.2	Adhäsionsarbeit.....	21
2.4.3	Benetzung von Festkörperoberfläche.....	22
2.4.4	Randwinkel an realen Oberflächen .....	23
2.4.5	Benetzung von Oberflächen durch Klebstoffe.....	26
2.5	Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie.....	27
2.5.1	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung .....	28
2.5.2	Bestimmung der Oberflächenenergie.....	29
2.5.3	Auswerteverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern..	30
2.5.3.1	Kritische Oberflächenenergie: Zisman-Postulat .....	30

---

2.5.3.2	Theorie von GOOD .....	31
2.5.3.3	Das Verfahren von FOWKES .....	32
2.5.3.4	Das Verfahren von OWENS, WENDT, RABEL und KAELEBLE .....	35
2.5.3.5	Das Verfahren von WU .....	36
2.5.3.6	Weitere Aufspaltung der Adhäsionsarbeit .....	38
2.5.3.7	Das Verfahren von VAN OSS-CHAUDHURY-GOOD .....	40
2.5.3.8	Das Verfahren von NEUMANN .....	41
<b>3</b>	<b>EXPERIMENT .....</b>	<b>45</b>
3.1	Verwendete Materialien .....	45
3.1.1	Modellsubstrate .....	45
3.1.1.1	Modellbeschichtungen .....	45
3.1.1.2	Faltschachtelkartons .....	47
3.1.1.3	Laborpapiere .....	49
3.1.1.4	Polypropylenfolien .....	49
3.1.1.5	Methylierte Glas-Modelloberfläche .....	50
3.1.2	Modellklebstoffe .....	50
3.1.2.1	Schmelzklebstoffe .....	50
3.1.2.2	Dispersionsklebstoffe .....	53
3.1.3	Chemikalien .....	53
3.2	Messmethoden .....	54
3.2.1	Randwinkelmesssysteme .....	54
3.2.1.1	Goniometrische Analyse - KRÜSS .....	54
3.2.1.2	Tropfenprofil -Analyse - ADSA .....	55
3.2.1.3	Hochgeschwindigkeit Tropfenprofil-Analyse - FIBRO .....	57
3.2.1.4	Durchführung der Randwinkelmessmethoden .....	58
3.2.2	Methoden der Oberflächenspannungsmessung .....	58
3.2.2.1	Methode des hängenden Tropfens .....	58
3.2.2.2	Wilhelmy-Methode .....	60
3.2.2.3	Messung am liegenden Tropfen (Stempel-Methode) .....	62
3.2.3	Messung des Zetapotentials .....	63
3.2.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	65
3.2.5	Messung der Rauigkeit mittels MicroGlider .....	67

3.2.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	68
3.2.7	Messung des Wasserabsorptionsvermögens von Papiermodellwerkstoffen .....	69
3.2.8	Schälprüfung von Klebungen .....	70
3.3	Messvorschriften .....	71
3.3.1	Randwinkelmessung .....	71
3.3.1.1	Randwinkelmessung mittels goniometrischer Analyse - KRÜSS G2/G40 .....	71
3.3.1.2	Randwinkelmessung mittels Tropfenprofil-Analyse-ADSA .....	71
3.3.1.3	Randwinkelmessung mit FIBRO .....	72
3.3.2	Messung der Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe .....	72
3.3.3	Messung der Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe am aushärtenden Tropfen .....	72
3.3.4	Kontaminationsversuche .....	72
3.3.5	Modifikation der Glasmodelloberflächen .....	73
3.3.6	Schälprüfung von Klebverbindungen .....	75
3.3.7	Weitere Messvorschriften .....	77
3.3.7.1	Wilhelmy-Methode .....	77
3.3.7.2	Stempel-Methode .....	77
3.3.7.3	Messung des Zetapotentials .....	78
3.3.7.4	TGA-Messung .....	78
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>79</b>
4.1	Charakterisierung der Modelloberflächen .....	79
4.1.1	Morphologische Charakterisierung der Modelloberflächen .....	79
4.1.2	Randwinkelmessungen an den Modellsubstraten .....	84
4.1.2.1	Auswahl der Messflüssigkeiten .....	85
4.1.2.1.1	Auswahl der Messflüssigkeiten für Polymerbeschichtungen .....	86
4.1.2.1.2	Auswahl der Messflüssigkeiten für Kartonoberflächen .....	89
4.1.2.1.3	Auswahl der Messflüssigkeiten für Laborpapiere .....	90
4.1.2.1.4	Auswahl der Messflüssigkeiten für Polypropylenfolien .....	90
4.1.2.2	Randwinkelmessung an Polymerbeschichtungen .....	90
4.1.2.3	Randwinkelmessung an Kartonen .....	97
4.1.2.4	Randwinkelmessung an Polypropylenfolien .....	101
4.1.2.5	Randwinkelmessung an Laborpapieren .....	102

---

4.1.2.6	Methodenvergleich der Randwinkelmessungen.....	103
4.1.3	Bestimmung der Oberflächenenergie der Modellsysteme .....	106
4.1.3.1	Auswahl geeigneter Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie.....	106
4.1.3.2	Oberflächenenergie der Polymerbeschichtungen.....	111
4.1.3.3	Oberflächenenergie der Faltschachtelkartons .....	112
4.1.3.4	Oberflächenenergie der Laborpapiere .....	113
4.1.3.5	Oberflächenenergie der Polypropylenfolien .....	114
4.1.3.6	Oberflächenenergie der methylierten Glasmodelloberflächen.....	116
4.1.4	Chemische Oberflächenanalyse der Modellsysteme .....	117
4.1.4.1	XPS-Untersuchung der Polymerbeschichtungen .....	117
4.1.4.2	XPS-Untersuchung der Faltschachtelkartons.....	119
4.1.4.3	XPS-Untersuchung der Laborpapiere .....	120
4.1.4.4	XPS-Untersuchung der Polypropylenfolien.....	121
4.1.5	Wasserabsorptionsvermögen von Papiermodellwerkstoffen .....	122
4.1.6	Einfluss des Pigmentanteils der SBR-Beschichtung auf die Oberflächeneigenschaften .....	123
4.2	Charakterisierung der Modellklebstoffe.....	124
4.2.1	Charakterisierung der Schmelzklebstoffe .....	125
4.2.1.1	Oberflächenspannung der Schmelzklebstoffe .....	125
4.2.1.1.1	TGA-Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Schmelzklebstoffen .....	127
4.2.1.2	Oberflächenspannung der Einzelkomponenten der Schmelzklebstoffe.....	128
4.2.1.3	Oberflächenenergie von erhärteten Schmelzklebstofffilmen.....	130
4.2.1.4	Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der Schmelzklebstoffe .....	131
4.2.1.5	Kontaktwinkel der Schmelzklebstoffe .....	131
4.2.1.6	Kontaktwinkel der Einzelkomponenten der Schmelzklebstoffe .....	133
4.2.1.7	Adhäsionsarbeit von Schmelzklebstoffen .....	136
4.2.1.8	Definition eines Polaritätskoeffizienten .....	137
4.2.1.9	Strömungspotentialmessung an Schmelzklebstoffen.....	139
4.2.1.10	XPS-Untersuchung der Schmelzklebstoffe.....	140
4.2.1.11	Einfluss des Wachsanteils und dessen Löslichkeit in den Schmelzklebstoffen .....	141
4.2.2	Charakterisierung der Dispersionsklebstoffe .....	151
4.2.2.1	Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe.....	151
4.2.2.1.1	Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe.....	151

4.2.2.1.2	Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe während des Erhärtungsvorganges.....	152
4.2.2.2	Oberflächenenergie der erhärteten Dispersionsklebstofffilmen.....	155
4.2.2.3	Benetzungseigenschaften der Dispersionsklebstoffe .....	155
4.2.2.4	Definition eines Polaritätskoeffizienten bei Dispersionsklebstoffen .....	162
4.2.2.5	Messungen am aushärtenden Dispersionsklebstoff.....	163
4.2.2.6	Strömungspotentialmessung an Dispersionsklebstoffen.....	169
4.2.2.7	XPS-Untersuchung der Dispersionsklebstoffe.....	170
4.3	Untersuchung von Modellklebungen .....	171
4.3.1	Schälversuche an Modellklebungen mit Schmelzklebstoffen.....	171
4.3.1.1	Schälversuche an Modellpapierwerkstoffen mit Schmelzklebstoffen .....	171
4.3.1.2	Schälversuche an Klebungen von Polypropylenfolien mit Schmelzklebstoffen.....	175
4.3.1.3	Schälversuche an methylierten Glasmodelloberflächen mit Schmelzklebstoffen .....	176
4.3.2	Schälversuche an Modellklebungen mit Dispersionsklebstoffen.....	179
4.3.2.1	Schälversuche an Modellpapierwerkstoffen mit Dispersionsklebstoffen .....	179
4.3.2.2	Schälversuche an Klebungen von Polypropylenfolien mit Dispersionsklebstoffen .....	181
4.3.2.3	Schälversuche an methylierten Glasmodelloberflächen mit Dispersionsklebstoffen .....	182
<b>5</b>	<b>DISKUSSION DER HAFTUNG IN DEN UNTERSUCHTEN</b>	
	<b>VERBUNDSYSTEMEN .....</b>	<b>184</b>
5.1	Einfluss der Wachsseparation bei den Schmelzklebstoffen auf die Haftung.....	185
5.2	Einfluss des precursor film bei Dispersionsklebstoffen auf die Haftung.....	187
5.3	Adhäsionsmechanismen in Schmelzklebstoff-Klebungen.....	189
5.3.1	Methylierte Glasoberflächen.....	190
5.3.2	Papierwerkstoffe und Polypropylenfolien.....	190
5.4	Adhäsionsmechanismen in Dispersionsklebstoff-Klebungen.....	191
5.4.1	Polymerbeschichtungen .....	191
5.4.2	Methylierte Glasoberflächen.....	196
5.4.3	Polypropylenfolien .....	197

5.4.4	Papierwerkstoffe.....	200
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>202</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>206</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Bei sehr vielen Verarbeitungs- und Veredelungsprozessen von Papierwerkstoffen sind Benetzungs- und Adhäsionsvorgänge ausschlaggebend für die Qualität des Endprodukts, insbesondere bei Print- und Verpackungsprodukten aus Papier. Um dem Material die geforderten Eigenschaften zu verleihen, werden viele Rohpapiere vom Hersteller selbst oder von nachgelagerten Verarbeitern entsprechend verarbeitet. Die Weiterverarbeitung dieser Werkstoffe, welche oft in einer Oberflächenbeschichtung und einer Verklebung z.B. zu Faltschachtelverpackungen besteht, beruht dabei meist auf langjähriger Erfahrung aus industrieller Produktion, ohne gesicherte wissenschaftliche Grundlage. Technische Veränderungen und die Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Prozesschemikalien, Additive und Klebstoffe führen deshalb nicht selten zu überraschenden Ergebnissen – viele davon zeigen leider unerwünschte teils negative Auswirkungen auf die Endqualität der Produkte.

Ausgehend von dieser Situation förderte das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), interdisziplinäre Verbundprojekte unter Beteiligung industrieller Partner, „in denen auf der Basis neuer grundlegender Erkenntnisse über die Mechanismen von Haftverhalten in der Grenzschicht tragfähige Modelle geschaffen werden, welche die relevanten Faktoren berücksichtigen und quantifizieren und so eine Vorhersage und gezielte Steuerung der Haftung und Enthftung in technischen Systemen erlauben.“ (BMBF (2000)).

Im Rahmen dieses Förderschwerpunktes „Grenzflächenhaftung in technischen Systemen“ formierte sich ein Verbund aus industriellen und institutionellen Partnern um ein gemeinsames Forschungsvorhaben zur „Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen“ zu bearbeiten.

Auf Seiten der Industrie wirkten dabei die Schill & Seilacher Aktiengesellschaft, Böblingen (federführend), ein Produzent von Spezialchemikalien u. a. für die Papierindustrie, darunter Beschichtungssysteme und Beschichtungschemikalien, und die JOWAT AG, Detmold, ein Hersteller von Industrieklebstoffen, insbesondere auch für die Papier- und Verpackungsindustrie.

Als Forschungsinstitute arbeiteten an diesem Verbundprojekt mit: die Papiertechnische Stiftung, München und Heidenau, sowie die (Max-Planck-)Arbeitsgruppe Kolloide & Grenzflächen am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, wo die vorliegende Promotionsschrift entstand.

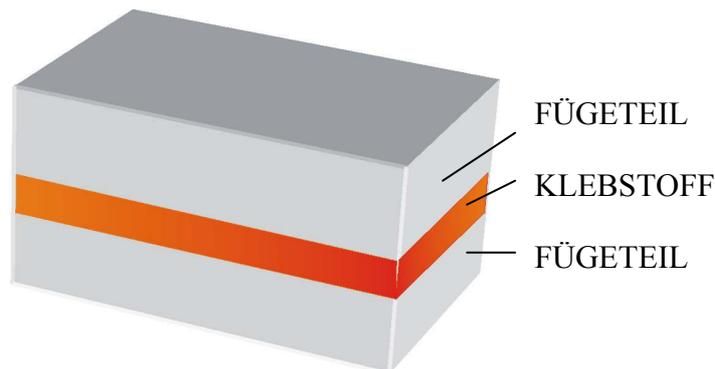
Ziel dieser Arbeit war, einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis von Benetzungs- und Haftungsmechanismen bei Papierverbundsystemen zu liefern, um eine bessere, teils fundierte Kontrolle von Beschichtungs- und Verklebungsvorgängen für die Papier erzeugende und verarbeitende Industrie zu entwickeln und wenigstens auf dem Gebiet der Papierwerkstoffe und der davon betroffenen Verbundmaterialien das grundlegende Verständnis für den Einfluss der Benetzungs- und Haftungsmechanismen auf die Verbundfestigkeit zu erhöhen.

Im Arbeitsprogramm stand die Evaluierung und (gegebenenfalls Erweiterung) der bisher bekannter Theorien und derzeitigen Messmethoden zur Charakterisierung und Modifizierung von praxisnahen Modellsystemen für Klebstoffe, Trägermaterialien und Veredlungsmedien an. Zudem wurden weitere moderne Analysenverfahren, die in diesem Zusammenhang nicht zu den Standardmethoden zählen, wie z.B. Grenzflächenspannungsmessungen an flüssigen Klebstoffsystemen oder die Photoelektronenspektroskopie zum Einsatz gebracht. Ausgehend von den erzielten Ergebnissen sollten Korrelationen der physikalisch-chemischen Grenzflächenparameter der Modelloberflächen und der Modellklebstoffe zur Adhäsionsfestigkeit von Verklebungen aus diesen Systemen abgeleitet werden. Dabei sollte überprüft werden, welche Haftungsmechanismen in den verschiedenen Verbundsystemen auftreten und diese mit den bestehenden Theorien über Adhäsion verglichen werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Allgemeines zum Thema Kleben

Unter Kleben versteht man das Fügen gleicher oder ungleicher Werkstoffe unter Verwendung eines Klebstoffes.



*Bild 2.1.1: Verbindung von Fügeteilen, hergestellt mit einem Klebstoff*

DIN 16920 definiert einen Klebstoff als einen nichtmetallischen Stoff, der Fügeteile durch Flächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden kann.

Ein Klebstoff kann dabei aus mehreren Komponenten zusammengesetzt sein. Hierzu gehören zum Beispiel Klebgrundstoffe, Härter, Beschleuniger, Füllstoffe, Haftvermittler, Lösungsmittel und Weichmacher. Nach DIN 16920 wird unter einem Grundstoff der Klebstoffbestandteil verstanden, der die Eigenschaft der Klebschicht wesentlich bestimmt oder mitbestimmt. Es handelt sich um die Monomere, Prepolymere oder Polymere, die das Grundgerüst der makromolekularen Struktur bilden. Die Vielzahl verschiedener Klebstoffe für verschiedene Materialien führte zu einer Anzahl unterschiedlicher Systematiken zur Gliederung der Klebstoffe. Eine häufig verwendete Einteilung geht vom Abbindemechanismus des Klebstoffes aus, danach wird zwischen chemisch oder physikalisch abbindenden Klebstoffen unterschieden. Bei chemisch abbindenden Systemen liegen reaktionsbereite Monomer- bzw. Prepolymere Moleküle gleicher oder verschiedener Art vor, die zeit- und / oder temperaturabhängig, ggf. unter Anwendung von Druck, miteinander in der Klebfuge zu der polymeren Klebschicht reagieren. Die physikalisch abbindenden Systeme bestehen bereits aus Polymerverbindungen, welche über Lösungsmittelsysteme oder erhöhte Temperaturen in einen benetzungsfähigen Zustand gebracht werden, bzw. durch Druckanwendung Adhäsionskräfte mit den Fügeteiloberflächen ausbilden.

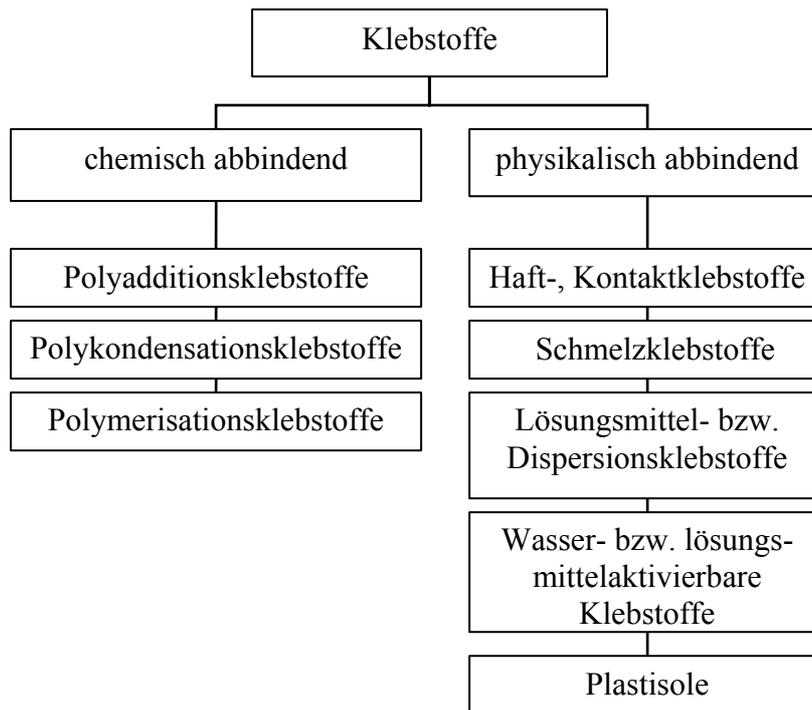


Bild 2.1.2: Einteilung der Klebstoffe nach dem Abbindemechanismen nach HABENICHT (1997)

## 2.2 Kohäsion

Unter dem Begriff „Kohäsion“, welcher die innere Festigkeit eines Stoffes beschreibt, versteht man allgemein das Wirken von Anziehungskräften zwischen gleichartigen Atomen bzw. Molekülen einunddesselben Stoffes. Somit besteht eine eindeutige Abgrenzung zur Adhäsion, bei der Bindungskräfte zwischen verschiedenen Stoffen wirksam werden. Die Natur der Bindungskräfte, die für die Festigkeit eines Stoffes als verantwortlich angesehen werden, beruht auf den verschiedenen Arten der chemischen- und intra- bzw. intermolekularen Bindungen. Ebenso wie die Adhäsionsfestigkeit der Grenzschicht ist auch die Kohäsionsfestigkeit der Klebschicht von großer Bedeutung für die Festigkeit einer Klebung. Die Kräfte, welche eine Klebung zu übertragen vermag, setzen sich aus Adhäsions- und Kohäsionskräften zusammen.

## 2.3 Adhäsion

Unter Adhäsion versteht man ein Aneinanderhaften von flüssigen und / oder festen Phasen bzw. verschiedenartigen Körper, welches durch Wirken von Oberflächenkräften verursacht wird. BISCHOF und POSSART (1983) haben diesen Begriff folgendermaßen definiert:

„Adhäsion ist der Zustand einer sich zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzflächenschicht. Der Zustand zeichnet sich wesentlich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird“

Das Wort Adhäsion leitet sich vom lateinischen Verb „haerere“ was „an etwas festhängen“ bedeutet ab. Die Vorsilbe steht für: an, hin, zu.

Zur den Kräften die zur Adhäsion beitragen, gehören außer den Bindungskräften, die bei der Kohäsion erwähnt wurden, zusätzlich noch die interpartikulare *van-der-Waals*-Kräfte und die elektrostatische Wechselwirkungskräfte.

### 2.3.1 Bindungskräfte in Klebungen

Unter Bindungskräften werden sowohl in der Klebschicht wirkende Kohäsionskräfte als auch an der Grenzfläche wirkende Adhäsionskräfte verstanden.

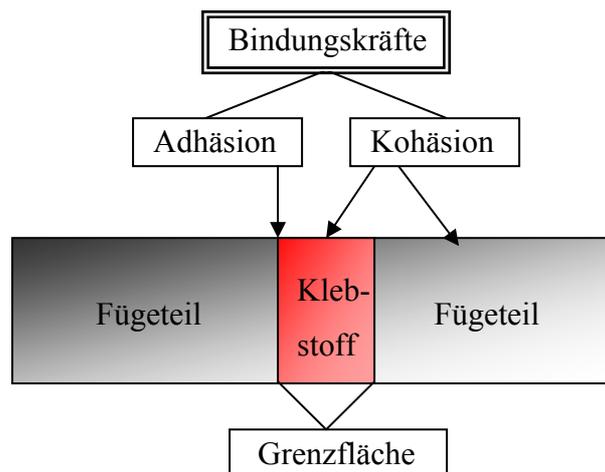


Bild 2.3.1: Aufbau einer Klebung

Infolge der Wechselwirkung zwischen Atomen und / oder Molekülen bzw. makroskopischen Körpern bewirken die Bindungskräfte den Zusammenhalt zwischen diesen Atomgruppen bzw. auch Phasengrenzen, und damit machen sie bei jeder Festigkeitsuntersuchung an Verbundkörpern die ermittelte Größe aus. Die Natur dieser Bindungskräfte beruht auf verschiedenen Arten der physikalischen (intra-, intermolekularen und interpartikularen) und chemischen Bindungen (Bild 2.3.2).

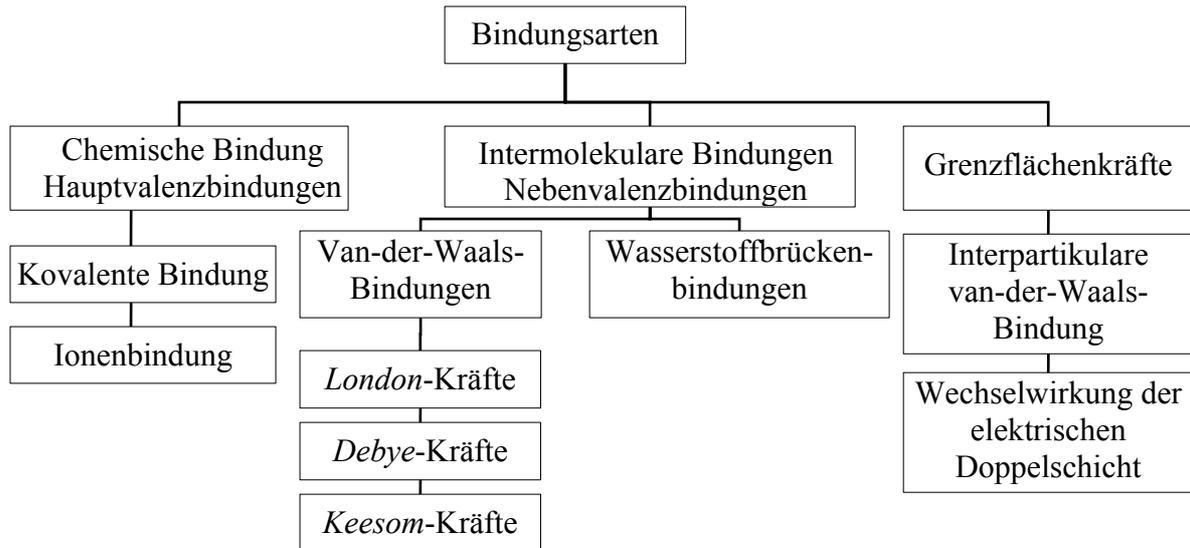


Bild 2.3.2: Bindungsarten in Klebungen

### 2.3.1.1 Intermolekulare van-der-Waals-Kräfte

Diese Kräfte sind elektrostatischen Ursprungs (*Coulomb*-Kraft) und wirken zwischen Atomen bzw. Molekülen.

Die *van-der-Waals*-Kraft besteht aus drei Komponenten: Der *Keesom*-, der *Debye*- und der *London*-Kraft. Allen drei Kräften ist gemeinsam, dass sie auf Dipol / Dipol Wechselwirkungen beruhen. Die Reichweiten und Bindungsenergien der jeweiligen zwischenmolekularen Bindungen sind in Tabelle 2.3.1 wiedergegeben.

Wechselwirkungstyp	Energie [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Reichweite [10 <sup>-10</sup> m]
<i>London-Kräfte</i>	0,08-40	3-5
<i>Debye-Kräfte</i>	≤20	3-5
<i>Keesom-Kräfte</i>	≤20	3-5

Tabelle 2.3.1: Vergleich der Energien der van-der-Waals-Bindungen (BISCHOF, POSSART (1983))

Für alle drei *van-der-Waals*-Kräfte gilt das Abstandsgesetz, dass die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen einem Molekülpaar proportional zur inversen sechsten Potenz des Abstandes  $r$  ist:

$$E = -\frac{C}{r^6} \quad (2.3.1)$$

Die Konstante  $C$  ist von der Natur der einzelnen Moleküle abhängig und lässt sich näherungsweise durch experimentell zugängliche Moleküleigenschaften ausdrücken.

### 2.3.1.2 Interpartikulare van-der-Waals-Kräfte

Bei *van-der-Waals*-Wechselwirkung zwischen zwei harten, ebenen, unendlich großen Platten nimmt die Energie umgekehrt proportional mit zweiten Potenz des Plattenabstandes  $r$  ab, und fällt somit weit weniger schnell ab, als die Energie zwischen Molekülen (HAMAKER (1937)):

$$E = -\frac{A_H}{12\pi r^2} \quad (2.3.2)$$

Die Konstante  $A_H$  wird als Hamaker-Konstante bezeichnet, das negative Vorzeichen weist auf eine anziehende Wechselwirkungskraft hin.

Im Gegensatz zu den molekularen *van-der-Waals*-Kräften können solche, die zwischen den ausgedehnten Flächen auftreten, nicht nur attraktiv, sondern auch repulsiv sein, falls das trennende Medium Dispersionseigenschaften zeigt (also nicht im Vakuum) und der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten der drei Medien in einem bestimmten Verhältnis steht. Für gleichartige Teilchen sowie für den Fall, dass das trennende Medium Vakuum ist, sind die Kräfte immer attraktiv.

### 2.3.1.3 Komponenten der van-der-Waals-Kräfte

Nachstehend werden die drei Komponenten der *van-der-Waals*-Kräfte, welche sowohl intermolekular als auch interpartikular wirken, beschrieben.

#### KEESOM-Kraft

Moleküle, die aus Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität aufgebaut sind, bilden permanente Dipole mit asymmetrischer Ladungsverteilung in der Elektronenhülle. Die zwischen einzelnen Dipolen vorhandenen Kräfte wirken auf Moleküle sowohl ausrichtend als auch anziehend. Die Anziehungskraft beruht auf einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen. KEESOM (1922) erhielt für zwei freie Dipole mit Dipolmomenten  $\mu_1$  und  $\mu_2$ , die nur ihrer Wärmebewegung unterworfen sind, eine mittlere Wechselwirkungsenergie von

$$E_{\text{KEESOM}} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kT \cdot r^6} \quad (2.3.3)$$

$\epsilon_0$ : absolute Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_0=8,85419 \cdot 10^{-12}$  As/Vm

$\epsilon$ : relative Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon=1$  in Vakuum

$k$ : Boltzmann-Konstante

$T$ : absolute Temperatur

$r$ : Abstand zwischen den beiden Dipolen.

Wie aus Gleichung (2.3.3) ersichtlich, fällt die potentielle Energie der Dipol-Dipol Wechselwirkung mit der 6. Potenz des Abstandes  $r$  ab und hat daher eine sehr kurze Reichweite.

### DEBYE -Kraft

*Debye*-Kräfte (auch Induktionskräfte genannt) entstehen bei der Annäherung eines permanenten Dipols eines Moleküls mit polarer Atombindung an ein unpolares Molekül, wobei der permanente Dipol die Elektronenhülle des unpolaren Moleküls deformiert, und so eine Teilladung auf der entgegengesetzten Seite der Elektronenhülle erzeugt. Auf diese Weise wird durch den permanenten Dipol in dem vorher unpolaren Molekül ein Dipolmoment induziert. Die elektrostatische Anziehung zwischen der Teilladung des Dipols und der induzierten Teilladung des unpolaren Moleküls gehorcht wieder dem Coulombschen Gesetz der Anziehung gegenpoliger Ladungen. Die Stärke der Induktionskräfte ist dem Dipolmoment  $\mu$  des Dipolmoleküls und Polarisierbarkeit  $\alpha$  des unpolaren Moleküls proportional (DEBYE (1921)):

$$E_{\text{DEBYE}} = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \cdot r^6} \quad (2.3.4)$$

### LONDON-Kraft

Die *London*-Wechselwirkung, welche auch als Dispersionskraft bezeichnet wird, beruht auf den Fluktuationen der diffusen Elektronenwolke um ein Molekül und den daraus entstehenden momentanen elektrischen Momenten.

Die schnelle Bewegung der Elektronen der Molekülperipherie bewirkt eine rasch wechselnde Polarisierung der Elektronenhülle, welche mit der Nachbarmolekül in Wechselwirkung tritt

und eine geringfügige elektrostatische Anziehung bewirkt. Im zeitlichen Mittel hebt sich die Gesamteilladung zwar auf, für sehr kurze Zeitintervalle ist aber eine geringfügige Ladungsverschiebung vorhanden, und da in diesem Bereich praktisch kein Trägheitsmoment vorhanden ist, wird der Effekt unmittelbar, also verzögerungsfrei, weitergegeben. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei identischen induzierten Dipolen mit der Ionisationsenergie  $h\nu$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  hat folgende Form (LONDON (1930)):

$$E_{\text{LONDON}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \quad (2.3.5)$$

#### 2.3.1.4 Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung stellt eine besondere Art der zwischenmolekularen Bindungskräfte dar, die aus der Wechselwirkung einer Protonendonatorgruppe X-H und einer Protonenakzeptorgruppe Y resultieren (symbolisiert durch die Formulierung X-H.....Y). Der Bindungsabstand zwischen X und Y liegt im Bereich von 0,24...0,27 nm (BISCHOF und POSSART (1983)). Wasserstoffbrückenbindungen kommen insbesondere bei Verbindungen vor, die OH-, NH-, FH- oder andere Gruppen enthalten in denen ein Wasserstoffatom an besonders elektronegativen und kleinen Atomen gebunden ist. Die Akzeptorgruppe muss leicht bewegliche Elektronen besitzen, entweder polarisierbare einsame Elektronenpaare eines elektronegativen Atoms oder  $\pi$ -Elektronen ungesättigter oder aromatischer Systeme. Die Bindungsenergie der H-Brücke beträgt mehr als 50 kJ/mol (HABENICHT (1997)); damit ist sie größer als die der übrigen zwischenmolekularen Kräfte. Die Wasserstoffbrückenbindungen können bei einigen Verbindungen sogar den Wert der Bindungsenergie der chemischen Bindungen erreichen. (z.B. 150 kJ/mol bei Hydrogendifluoridion  $\text{FHF}^-$  (BISCHOF, POSSART (1983))). Beispielsweise kann man die hohe Kohäsionsfestigkeit der Polyurethane, der natürlichen Cellulosefasern und der relativ niedrigmolekularen Polyamide auf die Wasserstoffbrückenbindung zurückführen (HABENICHT (1997)). Die Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindungen sind von GEISELER und SEIDEL (1977) ausführlich beschrieben worden.

#### 2.3.1.5 Elektrostatische Wechselwirkungskraft: Die elektrische Doppelschicht

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Ladungen  $q_1$  und  $q_2$  gehorcht dem Coulombschen Gesetz. Nach diesem Gesetz fällt die elektrostatische Kraft

zwischen den elektrischen Ladungen in einem Medium (z.B. Luft) umgekehrt proportional zum Quadrat ihres Abstandes  $d$  ab:

$$F_{\text{coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{q_1q_2}{d^2}, \quad (2.3.6)$$

hier ist  $\epsilon$  die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums. Bei gleichen Vorzeichen der Ladungen wirkt die Kraft als Abstoßung und haben die Ladungen entgegengesetzte Vorzeichen, so handelt es sich um eine Anziehungskraft.

Festkörper, welche in Gasphase keine Oberflächenladung besitzen, können in Wasser durch Ionisierung von Oberflächengruppen elektrisch geladen werden. Wenn die Oberfläche saure Molekülgruppen enthält, so entsteht bei deren Dissoziation eine negativ geladene Oberfläche; umgekehrt nimmt eine basische Oberfläche durch bevorzugte Adsorption von Kationen eine positive Ladung an. In beiden Fällen hängt die Größe der Oberflächenladung von den Säuren- bzw. Basenstärken der Oberflächenmolekülgruppen und vom pH-Wert der Lösung ab. Daneben kommen weitere Mechanismen für die Ausbildung elektrischer Doppelschichten vor, wie z.B. die isomorphe Substitution von Ionen in der Festkörperoberfläche oder die partielle Desorption von Ionen aus der festen Phase und Elektronenübergänge zwischen flüssiger und fester Phase (HUNTER (1981)).

An einer geladenen Phasengrenze in wässriger Lösung bildet sich eine sogenannte elektrische Doppelschicht aus. Das Konzept einer elektrischen Doppelschicht wurde von HELMHOLTZ eingeführt. Das Modell der starren Doppelschicht aus einer Schicht fest an der Festkörperoberfläche adsorbierter Gegenionen nach HELMHOLTZ (1879) beruht auf der Vorstellung eines Plattenkondensators und besteht aus zwei entgegengesetzt geladenen Schichten, die ihre Ladungen gegenseitig kompensieren. Aus der Lösung der Poisson-Gleichung für die räumliche Verteilung von Ladungen leiteten unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung für die thermische Molekularbewegung GOUY (1910) und CHAPMAN (1913) neue Doppelschichtmodelle ab. Im Gouy-Chapman-Modell wird die starre Schicht durch eine diffuse Schicht ersetzt. Eine Kombination dieses Modells mit dem Helmholtz-Modell stellt das Stern-Modell dar. Dieses Modell unterteilt die elektrochemische Doppelschicht in eine starre (Helmholtz-) Schicht unmittelbar an der Phasengrenze und in eine diffuse Ionenwolke (siehe Bild 2.3.3).

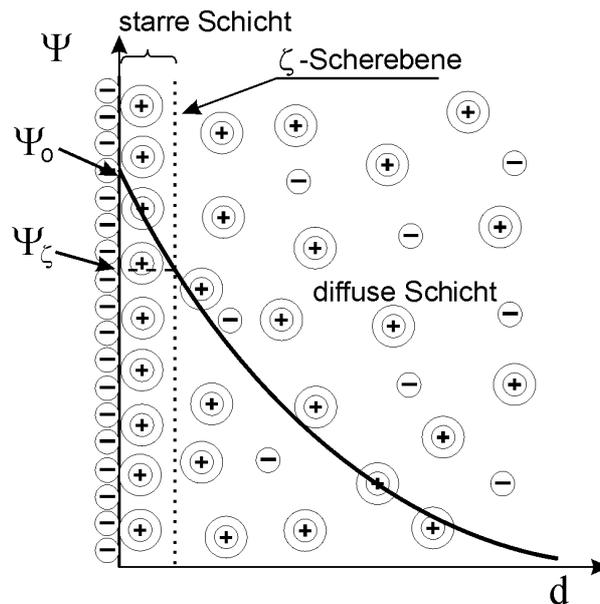


Bild 2.3.3: Potentialverlauf für die elektrische Doppelschicht nach dem Stern-Modell.  $\Psi_\zeta$ -Zetapotential;  $\Psi_0$  – Grenzflächenpotential

Die elektrische Doppelschicht eines Festkörpers besteht, wie oben gezeigt, aus einer starren, immobilen Schicht und aus einer diffusen, mobilen Schicht. Bei der Anlegung eines lateralen elektrischen Feldes kommt es zu einer relativen Bewegung zwischen fester und flüssiger Phase. Dabei verbleibt der starre Teil der elektrischen Doppelschicht aufgrund der adsorptiven Kräfte an der Festkörperoberfläche, während der mobile Teil sich mit der Volumenphase der Flüssigkeit bewegt. Aufgrund dieser Relativbewegung muss eine Ebene existieren, in der ein Abscheren des mobilen Teils der elektrischen Doppelschicht erfolgt. Die Potentialdifferenz in dieser Scherebene  $\zeta$  wird als elektrokinetisches bzw. als Zeta-Potential  $\Psi_\zeta$  bezeichnet.

Das Zetapotential kann durch folgende elektrokinetische Methoden gemessen werden ((HUNTER (1981)):

- Elektrophorese,
- Elektroosmose,
- Strömungspotential,
- Sedimentationspotential
- elektroakustische Methoden (z.B. ESA).

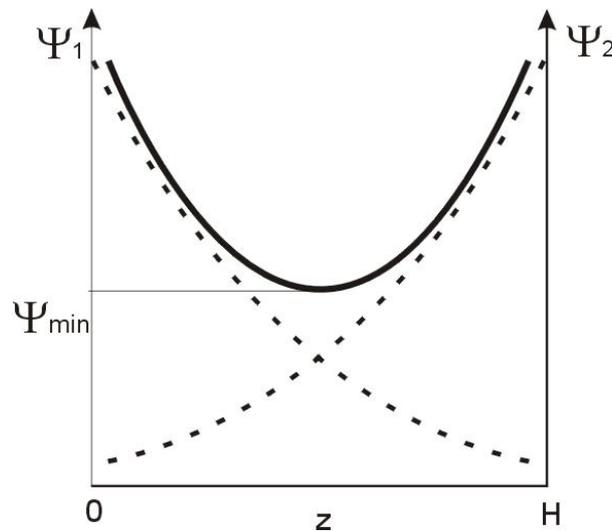


Bild 2.3.4: Überlappung von zwei Doppelschichten zwischen zwei geladenen Oberflächen mit einem Abstand  $H$ . Das Gesamtpotential (ausgezogene Linie) ist die Summe der Potentiale beider Oberflächen

Die elektrostatische Wechselwirkungskraft bei Annäherung zweier geladener Oberflächen in Elektrolytlösung ergibt sich aus der Überlappung ihrer elektrischen Doppelschichten (siehe Bild 2.3.4). Diese elektrostatische Kraft kann aus dem Minimum des Gesamtpotentialverlaufs berechnet werden. Sie berechnet sich anhand der Poisson-Boltzmann-Gleichung (DEVEREUX, DE BRUYN (1963)), wobei sie sowohl von der Ionenkonzentration der Elektrolytlösung als auch von dem Abstand der Oberflächen abhängt.

### 2.3.1.6 Kovalente Bindung

Bei der kovalenten Bindung teilen sich benachbarte Atome ein oder mehrere Valenzelektronen. Diese werden dann zum Bindungselektronenpaar und sind gleich wahrscheinlich zwischen den Atomen verteilt. Die Reichweite dieser Bindungskräfte beträgt ca.  $0,1 \text{ nm}$  ( $1 \text{ \AA}$ ), wobei die Bindungsenergie in Bereich von  $60$  bis  $700 \text{ kJ/mol}$  liegt (HABE NICHT (1997)). Die Kovalente Bindung ist bei meisten Stoffen hauptverantwortlich für die Kohäsionsfestigkeit. Ein Beitrag der chemischen Bindung zur Adhäsion ist möglich, Beispiele für eine Bildung dieser Bindungen bei der Chemisorption von niedermolekularen Stoffen an Festkörperoberflächen sind bekannt. Nach MICHEL (1969) wird bei PUR-Klebstoffen mit Duroplasten eine chemische Reaktion angenommen. Es wurden auch chemische Bindungen sowohl zwischen Einlagerungskomponenten von Glasfasern und der Polymermatrix (CASSIDY, YAGER (1971) und PLUEDDEMANN (1974)) als auch zwischen chemisorbiertem Silan und Polymer (KOENIG UND SHIH (1971), ROSEN (1978)) bewiesen.

### 2.3.1.7 Ionenbindung

Es handelt sich hierbei um elektrostatische Kräfte, die zwischen Ionen mit entgegengesetzten Ladungen (Kat - und Anionen) auftreten. Dieser Bindungstyp, der bei vielen Stoffen der anorganischen Chemie vorherrschend ist, ist für das Adhäsionsverhalten organischer polymerer Klebstoffe ohne Bedeutung (MICHEL (1969)).

### 2.3.2 Adhäsionsmodelle

Aus der Literatur ist eine Vielzahl unterschiedlicher Theorien bekannt, welche versuchen, das Phänomen der Adhäsion bzw. des Klebens zu beschreiben. Keines der Modelle ist aber allein in der Lage aufgrund der Komplexität aller zusammenwirkenden Faktoren die Adhäsionserscheinungen vollständig zu erklären. Hinzu kommt, dass allen Theorien idealisierte Voraussetzungen zugrunde liegen. Andererseits liefern die Theorien zusammengefasst durchaus Anhaltspunkte, welche Voraussetzungen überhaupt gegeben sein müssen, damit es zur Ausbildung von Adhäsion kommt, welche Kräfte dabei wirken und in welchen Größenordnungen sie auftreten.

Man unterscheidet heute nach den unterschiedlichen Vorstellungen über die Haftungsvorgänge zwei Arten der Adhäsion: die mechanische Adhäsion und spezifische Adhäsion. Unter mechanischer Adhäsion versteht man eine formschlüssige Verklammerung bzw. Verankerung des gehärteten Klebstoffes in den Poren und Kapillaren der Fügeiteiloberflächen. Unter die spezifische Adhäsion fallen die chemischen und physikalischen auf Haupt- und Nebenvalenzkräften beruhenden Haftmechanismen. Deren Wirkungsbereich liegt bei ca. 0,3-0,5 nm. Ein allgemeiner Überblick über die in der Literatur diskutierten Adhäsionsmodelle ist in Bild 2.3.5 dargestellt.

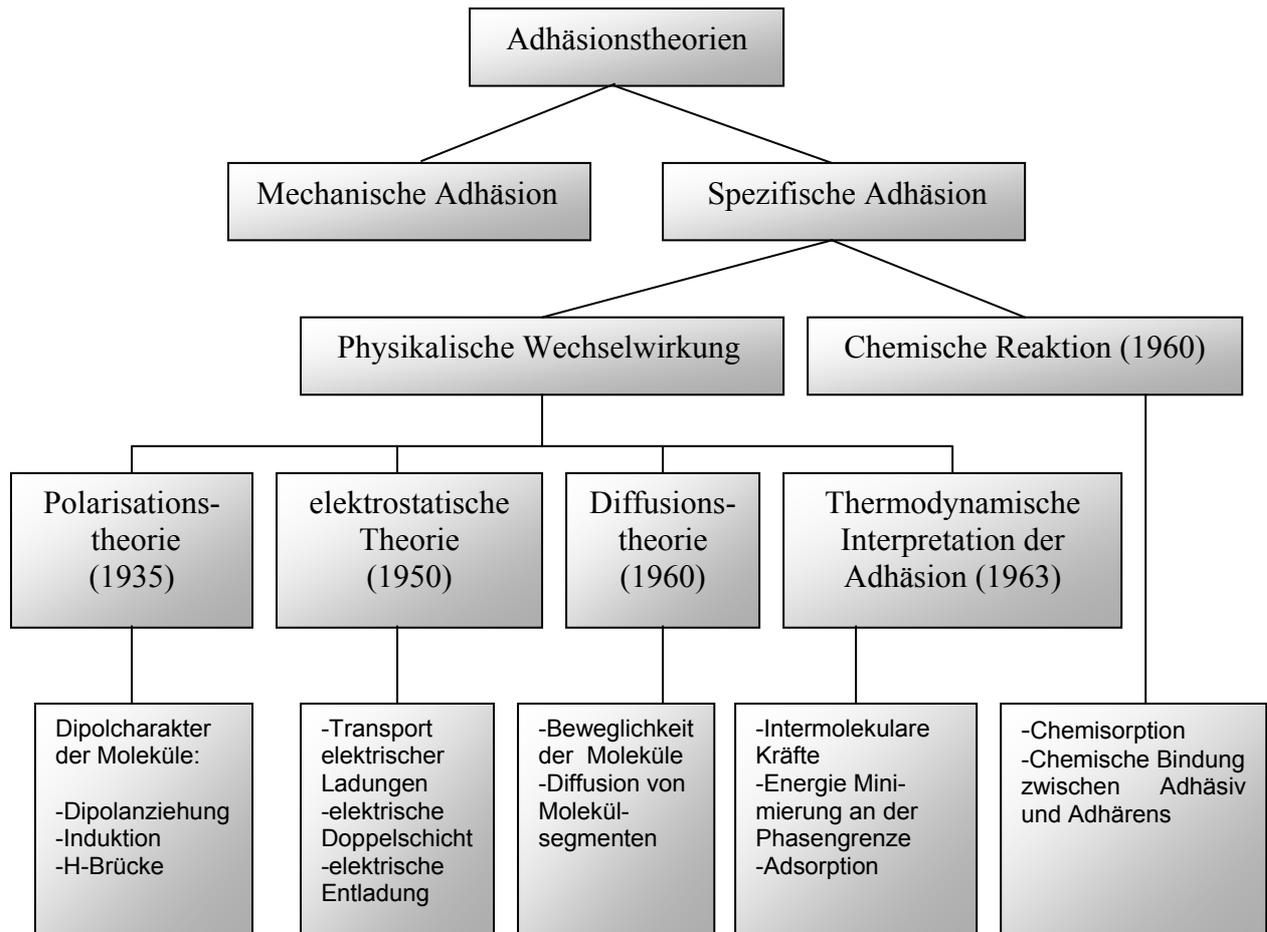


Bild 2.3.5: Adhäsionstheorien und ihre Grundlagen nach BISCHOF und POSSART (1983)

Das Bemühen, die Ursachen der Adhäsionsphänomene mit wissenschaftlichen Methoden theoretisch und experimentell zu erforschen, hat, gemessen am Zeitraum seitdem diese Erscheinung in der Praxis genutzt wird, eine relativ kurze Geschichte. Die folgende Tabelle 2.3.2 soll einen Überblick über die historische Entwicklung der auf dem Wissensgebiet Adhäsion vorliegenden Modelle zusammenfassend darstellen.

Jahr	Namen	Theorie - Erklärung	Zitat
bis 1777		Mechanische Interpretation der Adhäsion-einfache Vorstellung über eine mechanische Verbindung zwischen Klebstoff und Füge teil	
1777	DE LA FOND	Hypothese - dass die Adhäsion auf einer „Gravität zwischen den Grundbausteinen“ beruhe. Die Adhäsionskraft ist umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes der adhärrierenden Körper.	FOND (1777)

1805	YOUNG	Formulierung der Beziehung über die Kräfteverteilung am Dreiphasenkontakt eines Flüssigkeitstropfens - später Grundlage der thermodynamischen Interpretation der Adhäsionsvorgänge	YOUNG (1805)
1833	FARADAY	These: Bestehen von anziehenden Wechselwirkungskräften zwischen den Bausteinen (Atomen, Molekülen), die im Innern der kondensierten Phase gegenseitig abgesättigt und an der Phasengrenze nicht allseitig abgesättigt sind $\Rightarrow$ Bindung der Moleküle an der Phasengrenze (Adsorption).	FARADAY (1833)
1869	DUPRÉ	Zusammenhänge (im thermodynamischen Sinne) zwischen Oberflächen - bzw. Grenzflächenspannungsmessungen und Änderung der spezifischen freien Energie des Festkörpers (Gleichung der reversiblen spezifischen Adhäsionsarbeit)	DUPRE (1869)
1930	DE BRUYNE	Entwicklung von Polarisierungstheorie, welche versucht die Adhäsion auf die <i>van-der-Waals</i> -Wechselwirkung molekularer Dipole funktioneller Gruppen zurückzuführen.	DE BRUYNE (1939)
1948	DERJAGUIN	Theoretisches Modell, wonach sich an der Kontaktstelle zweier Körper durch Ladungsträgerdiffusion eine elektrische Doppelschicht herausbildet, welche einen gewissen Beitrag zur Aufklärung der Adhäsion insbesondere zwischen Polymer und Metall liefern könnte.	DERJAGUIN (1973)
1960	VOJUCKIJ	Entwicklung von Diffusionstheorie, hier wurde der Adhäsionseffekt auf Diffusion von Molekülsegmenten zwischen Polymerphasen zurückgeführt.	VOJUCKIJ (1963)

seit 1960		Theorie der chemischen Adhäsion - sie basiert auf der Vorstellung das die Adhäsion durch das Wirken starker atomarer und molekularer Bindungskräfte chemischer Bindungen (Hauptvalenzbindungen) in der Grenzschicht erfolgt. Dieses Modell beruht auf den experimentellen Ergebnissen der Chemisorption	BROCKMANN (1972,1975), ROSEN (1978), RUNGE (1965), usw.
1962- 1970	ZISMAN, FOWKES, GOOD, WU	Weiterentwicklung thermodynamischer Interpretation der Adhäsionsvorgänge über die Benetzung und Ober- und Grenzflächenenergie der Phasengrenze fest / flüssig.	ZISMAN (1962), FOWKES (1967), GOOD (1970), WU (1970)
1971	JOHNSON, KENDALL, ROBERTS	Entwicklung von sogenannter JKR-Theorie - in der neben grenzflächen-energetischen Größen auch die physikalischen Eigenschaften der Oberflächen wie Elastizität, Topografie und Rauigkeit bei Beschreibung der Adhäsion berücksichtigt wurden. Die JKR Theorie zeigt einen funktionalen Zusammenhang zwischen Adhäsionskraft und Materialparametern wie die Oberflächenenergie, die Rauigkeit und die Elastizität. Dabei wurde ein Model eines Kontakts einer einzelnen Kugel mit einer ebenen Gegenfläche analysiert. Der Übergang zum Kontakt einer rauen Oberfläche mit einer ebenen Oberfläche folgte aus der statistischen Verteilung der kugelförmigen Erhebungen auf der rauen Fläche.	JOHNSON, KENDALL, ROBERTS (1971)

1975	DERJAGIN, MULLER, TOPOROV	DMT-Theorie - hier wurde im Gegensatz zur JKR-Theorie angenommen, dass die Kräfte auch außerhalb der Kontaktfläche wirken und schon vor der Berührung lokale Deformationen hervorrufen können.	DERJAGIN, MULLER, TOPOROV (1975)
------	---------------------------------	--	---

*Tabelle 2.3.2: Historischer Überblick über die Entwicklung der Adhäsionsmodelle*

In den folgenden Kapiteln werden Adhäsionsmechanismen, die für die Erklärung der Adhäsionsvorgänge in den im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Systemen von Bedeutung sind, näher beschrieben.

### **2.3.2.1 Mechanische Adhäsion**

Die älteste und einfachste Interpretation des Haftens stellt das Modell der mechanischen Adhäsion dar. Der Grundgedanke besteht in der Annahme der Verklammerung des gehärteten Klebstoffes mit der Oberfläche, in deren Poren bzw. Kapillaren der flüssige Klebstoff eingedrungen ist. Die Existenz der mechanischen Adhäsion ist bei Fügeteilen mit porösen Oberflächen unbestritten, bei glatten Oberflächen wie z.B. Glas oder polierten Metallen ist ihr wirkungsmäßiger Anteil an der Gesamtadhäsion jedoch relativ unbedeutend. Heute hat sich die Ansicht weitgehend durchgesetzt, dass diesem sicherlich stets mehr oder weniger vorhandenen Effekt nur eine begrenzte Bedeutung zugeschrieben wird. Vielmehr wird die Meinung vertreten, dass die Verbesserung der Haftfestigkeit durch die Erhöhung der Rauigkeit auf die Vergrößerung der wirksamen Oberfläche zurückzuführen ist. Das Eindringen des Klebstoffes in die Oberflächenporen ist von der Gestalt der Oberflächenvertiefungen und von der Oberflächenspannung sowie dem Fließverhalten des Klebstoffes abhängig. Trotz der allgemein geltenden Ansicht, dass die mechanische Adhäsion nur eine begrenzte Bedeutung hat, wurden jedoch einige Arbeiten veröffentlicht, die auf ihre Bedeutung hinsichtlich der Verbundfestigkeit hinweisen. BROCKMANN (1978) konnte zeigen, dass künstlich aufgebrauchte Reaktionsschichten, je nach Bildungsbedingungen eine Mikroverklammerung zulassen und so entscheidend zur Festigkeit des Verbundes beitragen können. RIEDEL (1966) versuchte die entscheidende Bedeutung der makroskopischen Verankerung für die Adhäsion bei der Metallisierung von Platten beweisen. In dem Zusammenhang entstand die „Druckknopftheorie“, die auf einer Darstellung der Verankerung in eine Vielzahl von Vertiefungen in Form von „Druckknöpfen“ basiert.

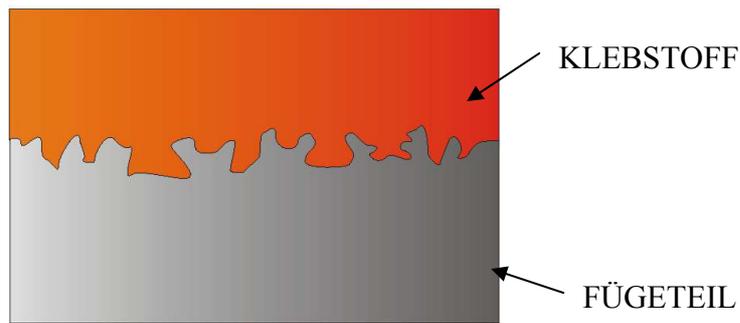


Bild 2.3.6: Mechanische Adhäsion

### 2.3.2.2 Diffusionstheorie

Das Modell der Haftung durch Diffusion, dessen Grundlagen von VOJUCKIJ (1963) aufgestellt wurden, ist hauptsächlich bei Kunststoffklebungen von Bedeutung. Diese Theorie begründet sich auf dem Vermögen der Makromoleküle, bei Vorliegen geeigneter Randbedingungen durch Diffusion aus der einen in die andere Phase migrieren zu können. Dabei wandern Klebstoffmoleküle bzw. Klebstoffkettensegmente in die Molekülstruktur des Fügeparts ein und besetzen freie Plätze auf der anderen Seite der Grenzfläche. Notwendig sind hierzu eine ausreichende Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit der Polymere untereinander, und die noch wichtigere Beweglichkeit der Moleküle. Die durch den Diffusionsvorgang resultierenden Verschlaufungen der Kettenenden der Makromoleküle tragen zur Gesamtfestigkeit des Verbundes bei. Meistens geht die Klebwirkung von den Klebstoffmolekülen aus, weil die Moleküle des flüssigen Klebstoffs im Allgemeinen beweglicher sind, als die des festen Fügeparts. Die Grenzschicht weist durch die Wechselwirkung zwischen chemisch verschiedenen Makromolekülen eine von den Volumenphasen abweichende Struktur auf. Sie besteht in der Regel nur aus verstreckten, in den freien Plätzen des Fügeparts verankerten Klebstoffmolekülen (siehe Bild 2.3.7).

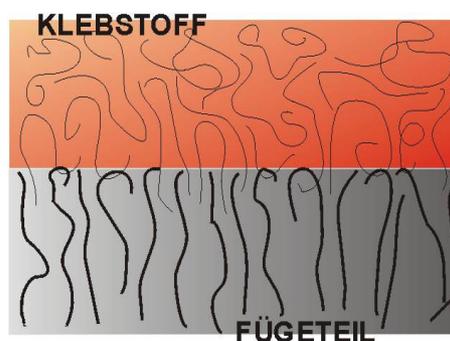


Bild 2.3.7: Schematische Darstellung der Diffusion von Kettenenden der Makromoleküle des Klebstoffs in die Molekülstruktur des Fügeparts

Die Diffusion wird unter anderen auch von der Kontakttemperatur und den Eigenschaften des Polymers beeinflusst. Wichtige Parameter sind die Viskosität, Molekülmasse und die Orientierung der Makromoleküle. (VOJUCKIJ (1963), FORBES (1958)).

Neuere Arbeiten (WOOL (1995), JABBARI (1995)) lassen vermuten, dass auch in bereits ausgehärteten Klebschichten die Diffusion einen Beitrag zur Klebfestigkeit liefern kann.

Ein typisches Beispiel für eine Diffusionsklebung stellt die Verwendung von lösungsmittelhaltigen Klebstoffen dar, bei denen Anteile der Fügepartner aus dem grenzschichtnahen Bereich gezielt in die Klebschicht aufgenommen und in diese nach dem Verdunsten der Lösungsmittel eingebaut werden.

Die Diffusion kann auch durch Einsatz von Weichmachern in den Klebstoffen und die daraus resultierende Steigerung der molekularen Beweglichkeit erleichtert werden, was eine Adhäsionsverbesserung zur Folge hat.

### 2.3.2.3 Haftung durch polare funktionelle Gruppen

Wenn sowohl der Klebstoff, als auch der Fügepartner über polare funktionelle Gruppen wie z.B. -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> verfügen, können die im Klebstoff oder in der Klebschicht vorhandenen polaren Molekülgruppen mit den in der Grenzschicht der Fügepartner befindlichen polaren Gruppen in *van-der-Waals*-Dipolwechselwirkung durch die oben beschriebenen *Keesom*- und *Debye*-Kräfte treten. Voraussetzung für ein Wirksamwerden dieser Dipolkräfte ist, dass sich die polaren Molekülgruppen des Klebstoffs denjenigen der Fügepartneroberfläche auf Abstände innerhalb der Reichweite der *Keesom*- und *Debye*-Kräfte (0,5 nm- HABENICHT (1997)) zu nähern vermögen. Funktionelle Gruppen wie z.B. OH-, NH-, COOH- Gruppen können in der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Fügepartner außer Dipolwechselwirkungen auch Ausbildung Wasserstoffbrückenbindungen bewirken.

DE BRUYNE (1939) versuchte in seiner sogenannten Polarisierungstheorie die Adhäsion auf die *van-der-Waals*-Wechselwirkung molekularer Dipole funktioneller Gruppen, die durch *Keesom*- und *Debye*-Kräfte hervorgerufen wird, zurückzuführen. Der Grundgedanke seiner Theorie besteht in dem Postulat, dass Klebstoff und Fügepartner über polare funktionelle Gruppen verfügen müssen, um Adhäsion zu erzielen (BISCHOF, POSSART (1983)). Diese Theorie unterliegt allerdings der Beschränkung, dass sie die auch bei unpolaren Polymeren vorhandenen Adhäsionskräfte nicht zu deuten und zu beschreiben vermag. Es konnte gezeigt werden, dass durch polare Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl-, Amin- und andere Gruppen) im Klebstoff und auch in der Oberflächenschicht des Fügepartners die Adhäsionsfestigkeit des Verbundes verbessert werden konnte (BISCHOF, POSSART (1983)). Beispielweise folgt aus den

Arbeiten von MCLAREN und HOFRICHTER (1948), in denen Untersuchungen zur Haftung von Copolymeren aus Vinylchlorid, Vinylacetat und unterschiedlichen Anteilen von Maleinsäure auf Cellulose und anderen Polymeren beschrieben werden, dass die Adhäsion am stärksten ist, wenn die Dipolmomente des Copolymers und des Substrates ungefähr gleich groß sind. JENCKEL UND HUHN (1958) stellten ebenfalls bei Klebstoffen für Aluminium einen Anstieg der Verbundfestigkeit mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt fest.

## 2.4 Benetzung

### 2.4.1 Young-Gleichung

Die Benetzbarkeit fester Körper durch Flüssigkeiten wird durch die Grenzflächenspannungen der beteiligten Komponenten gegeneinander gesteuert. YOUNG formulierte bereits 1805 eine Beziehung über die Grenzflächenspannung an der Dreiphasenkontaktlinie eines Tropfens auf einem Festkörper (Später vom JOHNSON (1959) thermodynamisch hergeleitet).

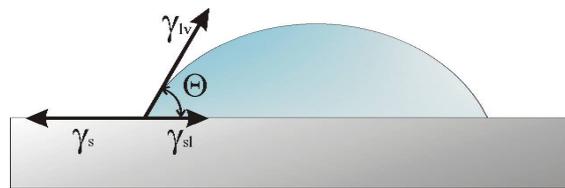


Bild 2.4.1: Kräfteverteilung am Dreiphasenkontakt eines Flüssigkeitstropfens

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.4.1)$$

Dabei sind:  $\gamma_s$  die Oberflächenspannung fest / gasförmig,  $\gamma_{sl}$  die Grenzflächenspannung fest / flüssig,  $\gamma_{lv}$  die Oberflächenspannung flüssig / gasförmig und  $\Theta$  der Kontaktwinkel zwischen den Phasen.

Die Young'sche Gleichung, die aus dem Gleichgewicht der Kräfte folgt, gilt strenggenommen nur für den thermodynamischen Gleichgewichtsfall. Sie stellt die Grundlage der quantitativen Beschreibung von Benetzungsphänomenen dar. Im idealisierten Fall wird davon ausgegangen, dass die Festkörperoberfläche homogen, isotrop, perfekt eben und unendlich hart ist. Außerdem darf die Flüssigkeit die Festkörperoberfläche nicht durch chemische Reaktionen, Auflösung oder Quellung verändern. Der Young'sche Randwinkel ist dann eine

definierte, charakteristische Größe für das betreffende System. Während die Oberflächenspannung der Tropfenflüssigkeit  $\gamma_{lv}$  und der Kontaktwinkel  $\Theta$  einer direkten Messung zugänglich sind, sind die Grenzflächenspannungen des Festkörpers  $\gamma_s$  und  $\gamma_{sl}$  dies nicht. Aus diesem Grund wird die Young'sche Gleichung zur Bestimmung der Differenz ( $\gamma_s - \gamma_{sl}$ ) benutzt. Diese Differenz bezeichnet man auch als Benetzungsspannung  $\gamma_B$ , ihren negativen Wert als Haftspannung  $\gamma_H$ .

## 2.4.2 Adhäsionsarbeit

DUPRÉ erhielt für die (im thermodynamischen Sinne) reversible Adhäsionsarbeit:

$$W_A = \gamma_{lv} + \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.4.2)$$

Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  pro Flächeneinheit ist diejenige Arbeit, die erforderlich ist, um zwei nicht mischbare Phasen an der Phasengrenze voneinander zu trennen. Die Kombination mit der Young'schen Gleichung führt zu einem Zusammenhang zwischen Benetzung und Adhäsionsarbeit (Young-Dupré-Gleichung):

$$W_A = \gamma_{lv}(1 + \cos \Theta) \quad (2.4.3)$$

Aus der Young-Dupré-Gleichung ergibt sich, dass der größte Wert für die Adhäsionsarbeit, d.h. der größte Energiegewinn, beim Randwinkel  $\Theta=0^\circ$ , also bei vollkommener Benetzung resultiert.

Die Kohäsionsarbeit ist als

$$W_K = 2\gamma_{lv} \quad (2.4.4)$$

definiert.

Bei vollständiger Benetzung bzw. Spreitung ist demnach die Kohäsionsarbeit gleich der Adhäsionsarbeit. Kohäsionsarbeit ist diejenige Arbeit die aufgewandt werden muss, um ein einphasiges System zu trennen.

### 2.4.3 Benetzung von Festkörperoberfläche

Der Randwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit und zählt als das meistverbreitete Kriterium zur ihren Beurteilung. Er wird durch die energetische Wechselwirkung zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit bedingt.

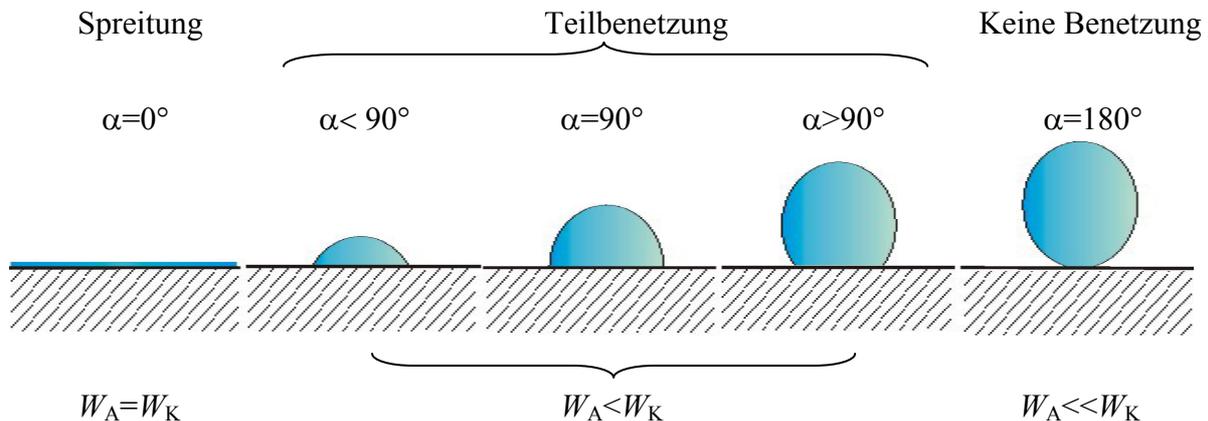


Bild 2.4.2: Zusammenhang zwischen Randwinkel und Benetzungsverhalten

Unter Benetzung wird dabei die Ausbildung einer Grenzfläche Flüssigkeit / Festkörper anstelle der Oberfläche Festkörper / Gas verstanden. Wenn sich kein Kontaktwinkel ausbildet, sondern der Flüssigkeitstropfen auf der Festkörperoberfläche spreitet, so spricht man von vollständiger Benetzung. Bei Winkeln bis  $180^\circ$  spricht man von Teilbenetzung, und wenn  $\Theta = 180^\circ$ , ist der Festkörper durch die Flüssigkeit nicht benetzbar.

Aus der Young'schen Gleichung geht hervor, dass eine gute Benetzung einer Festkörperoberfläche durch die Flüssigkeit dann zustande kommt, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegenüber der freien Oberflächenenergie des Festkörper klein ist bzw. die Oberflächenenergie des Festkörpers gegenüber der der Flüssigkeit sehr groß ist.

Die dynamischen Kontaktwinkel beschreiben die Vorgänge an der Grenzfläche flüssig / fest während der Be- und Entnetzung, man bezeichnet diese als Vorrück- bzw. Rückzugsrandwinkel. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Dreiphasenkontaktklinie bewegt, hat einen bedeutenden Einfluss auf den gemessenen Randwinkel. Demnach werden bei kleinen Vorrückgeschwindigkeiten kleinere Randwinkel als bei großen Geschwindigkeiten gemessen.

### 2.4.4 Randwinkel an realen Oberflächen

Bei realen Oberflächen treten zwei Phänomene auf, die durch mangelnde Beweglichkeit der Dreiphasenkontaktlinie verursacht werden. Das erste Phänomen ist der *stick-slip*-Effekt, der durch sprunghafte Bewegung der Dreiphasengrenze bei Flüssigkeitszufuhr charakterisiert wird. Dies kann bei Vorrückrandwinkelmessung beobachtet werden. Das zweite Phänomen stellt den *pinning*-Effekt dar, der durch das Hängenbleiben der Dreiphasenkontaktlinie bei Verkleinerung des Tropfenvolumens gekennzeichnet ist. Beide Effekte sind hauptsächlich auf die Rauigkeit und / oder Heterogenität der benetzenden Oberfläche zurückzuführen (BLAKE (1993), SEEBERGH (1992), FRAAIJE (1989)).

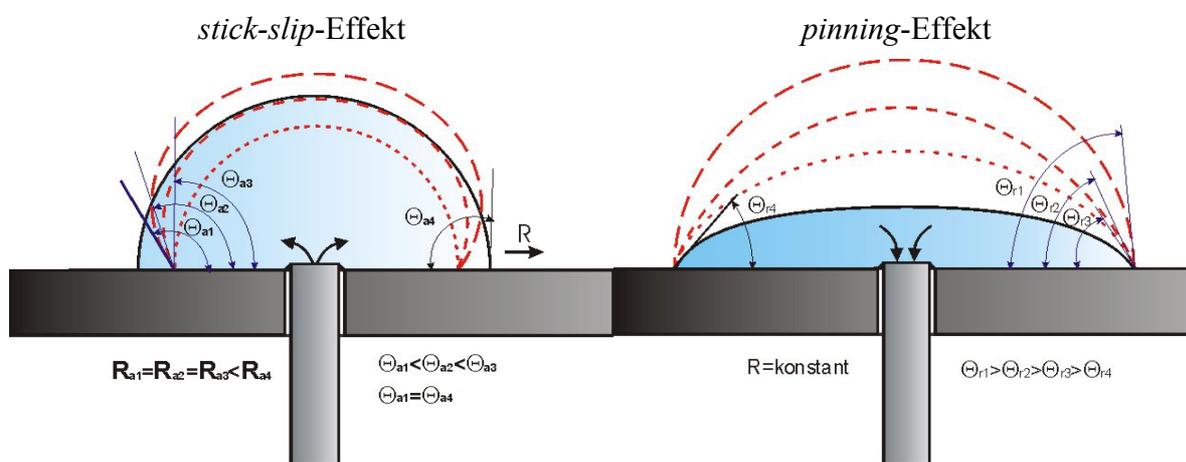


Bild 2.4.3: Schematische Darstellung des *stick-slip*- und des *pinning*-Effektes

Die Differenz zwischen Vorrück- und Rückzugswinkel bezeichnet man als Randwinkelhysterese.

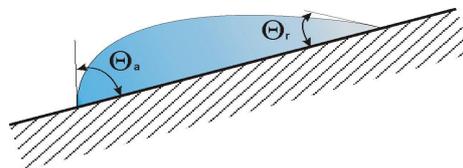


Bild 2.4.4: Randwinkelhysterese auf schiefer Ebene

Es gibt eine Reihe von Oberflächeneigenschaften, die zur Randwinkelhysterese beitragen. Dazu gehören insbesondere Rauigkeit, Deformierbarkeit und chemischen Heterogenität der Festkörperoberfläche. Festkörperoberflächen sind praktisch nie perfekt homogen und die Oberflächeneigenschaften können sich auf unterschiedlichen Längenskalen ändern.

Der Einfluss der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel wurde von WENZEL (1936) abgeleitet. Er stellte die folgende Gleichung auf,

$$\cos \Theta_{\text{obs.}} = r \cos \Theta_0 \quad (2.4.5)$$

die den Randwinkel  $\Theta_0$  (für eine glatte Oberfläche) mit dem beobachteten  $\Theta_{\text{obs.}}$  miteinander korreliert. Die Rauigkeit wird durch den Korrekturfaktor (Rauigkeitsfaktor) berücksichtigt, welcher sich aus dem Verhältnis der scheinbaren Fläche (die der Tropfen bei einer glatten Oberfläche einnehmen würde) zu der wirklichen (tatsächlich benetzten) Fläche ergibt.

Demnach zeigen Flüssigkeiten mit  $\Theta < 90$  eine scheinbar bessere Benetzung auf rauen als glatten Oberflächen, wogegen sich die Verhältnisse bei  $\Theta > 90$  umkehren (Bild 2.4.5).

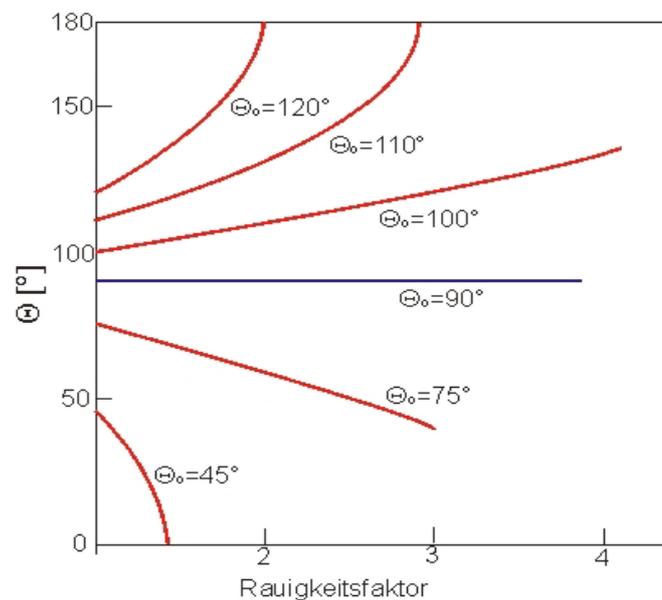


Bild 2.4.5: Randwinkel als Funktion der Oberflächenrauigkeit (JOHNSON und DETTRE (1969))

In Arbeiten von DETTRE und JOHNSON (1966) und MASON (1980), wurde der Effekt der Rauigkeit auf die Benetzung von idealisierten konzentrischen Rillen mit einer Rauigkeit zwischen molekularen und makroskopischen Dimensionen, analysiert. Demnach steht die Kontaktwinkelhysterese in direktem Zusammenhang zur Oberflächenrauigkeit.

Nach CASSIE (1948), berechnet sich der Kontaktwinkel einer Oberfläche, welche sich aus zwei unterschiedlichen Komponenten zusammensetzt nach folgender Gleichung:

$$\cos \Theta = f_1 \cos \Theta_1 + f_2 \cos \Theta_2 \quad (2.4.6)$$

$f_1$  ist der Flächenanteil der einen Komponente mit Kontaktwinkel  $\Theta_1$  und  $f_2$  ist der Flächenanteil der Komponente mit Kontaktwinkel  $\Theta_2$ ,  
 $f_1 + f_2 = 1$ . (2.4.7)

Es gibt verschiedene Ansätze, die versuchen die Inhomogenität zu berücksichtigen (DRELICH (1996), NEUMANN (1975), FABRETTO (2004), SCHWARTZ (1985) usw.). Zum Beispiel wird von ISRAELACHVILI (1989) der Cassie-Ansatz für mikroskopische Heterogenität durch Gleichung (2.4.8) ersetzt.

$$(1 + \cos \Theta)^2 = f_1(1 + \cos \Theta_1)^2 + f_2(1 + \cos \Theta_2)^2 \quad (2.4.8)$$

Schon eine kleine Oberflächenheterogenität kann zur großen Randwinkelhysterese führen. JOHNSON und DETTRE (1964) haben heterogene Modeloberflächen von konzentrisch-kreisförmigen Streifen analysiert. Das Ergebnis ihrer Analyse ist im Bild 2.4.6 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt, wie der Kontaktwinkel und die Kontaktwinkelhysterese von prozentuellem Anteil der Oberflächenbedeckung mit hochenergetischem Material beeinflusst werden. Die mittlere Kurve korrespondiert mit dem aus der Cassie-Gleichung berechneten mittleren Kontaktwinkel. Die Kurven über der Cassie-Kurve repräsentieren die Vorrückwinkel und untere entsprechend den Rückzugsrandwinkel. Je kleiner die Größe der Heterogenitätsfläche ist, desto mehr approximieren die Kontaktwinkel zu der mittleren Cassie-Kurve.

Bei Polymeren kann auch die Umorientierung der Polymerketten oder von Segmenten an der Oberfläche zur Randwinkelhysterese führen.

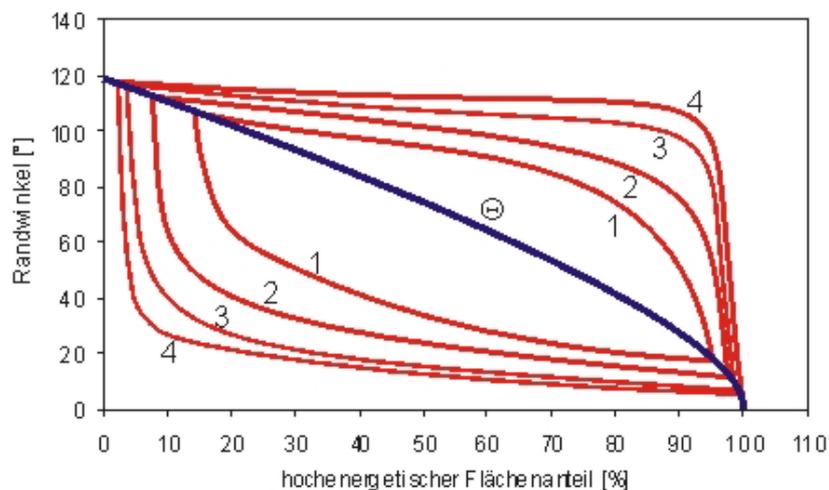


Bild 2.4.6: Randwinkelhysterese in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad vom hochenergetischen Material (JOHNSON und DETTRE (1964)); (Kurve 1 bis 4: Tropfendurchmesser von  $4=0,025$  bis  $1=0,2$  cm)

### 2.4.5 Benetzung von Oberflächen durch Klebstoffe

Damit die Bindungskräfte, die für die Ausbildung der Adhäsionsfestigkeit verantwortlich sind, überhaupt wirksam werden können, müssen sich die an der Klebung beteiligte Moleküle von Fügeartikelwerkstoff und Klebstoff auf einen Abstandsbereich, der Atom- bzw. Molekülabständen entspricht (zwischen 0,1 und 1 nm) zu nähern vermögen. Das setzt ein ausreichendes Benetzungsvermögen der Fügeartikelloberfläche durch den flüssigen Klebstoff voraus. Das ist der Grund, warum eine optimale Benetzung für die Ausbildung der für die Adhäsionsfestigkeit erforderlichen Bindungskräfte als ausschlaggebend betrachtet wird.

Allgemein wird angenommen, dass Benetzung für die Adhäsion eine notwendige aber allein keine hinreichende Voraussetzung ist.

Aus der Young-Dupré-Beziehung heraus ließe sich folgern, dass aus Kenntnis des Kontaktwinkels und der Grenzflächenspannung des Klebstoffes heraus eine Berechnung der Haftfestigkeit möglich wäre. Dieses ist aber aus folgenden Gründen nicht möglich:

Die Benetzungsspannung gibt nur Aufschluss über die Benetzungsverhältnisse, nicht aber über die sich anschließend ausbildenden Bindungskräfte. Weiterhin handelt es sich bei der Aushärtung des Klebstoffs um einen irreversiblen Vorgang, wodurch eine Korrelation des Kontaktwinkels des flüssigen Klebstoffs mit der Verbindungsfestigkeit des ausgehärteten Klebstoffs nicht zulässig ist. Außerdem gilt es in diesem Zusammenhang zu beachten, dass alle Bestandteile einer Klebstoffrezeptur einen Beitrag zur Benetzung, nicht aber zur Festigkeit leisten. Bisher ist es nicht gelungen, zwischen Verbundfestigkeit und Benetzungsvermögen der Oberfläche funktionsmäßige Zusammenhänge festzustellen.

Damit die Klebstoffmoleküle möglichst viele Freiheitsgrade in ihre Bewegung besitzen, ist eine niedrige Viskosität erforderlich.

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsrandwinkels beim Auftragen des Klebstoffs ist ebenso von Viskosität abhängig. Da nach dem Auftragen des Klebstoffs die Fügeartikel im industriellen Einsatz oft binnen weniger Sekunden verklebt werden, wird zu einer schnellen Einstellung des Randwinkels und dadurch einer besseren Benetzung der zu verklebenden Oberfläche, eine niedrige Viskosität vorausgesetzt. Als Beispiel ist in Bild 2.4.7 die unterschiedlich hohe Geschwindigkeit der Randwinkeleinstellung für Glycerin mit sehr hoher Viskosität und Formamid, Ethylenglykol mit vergleichsweise deutlich kleinerer Viskosität an einer SBR-Polymerbeschichtung dargestellt.

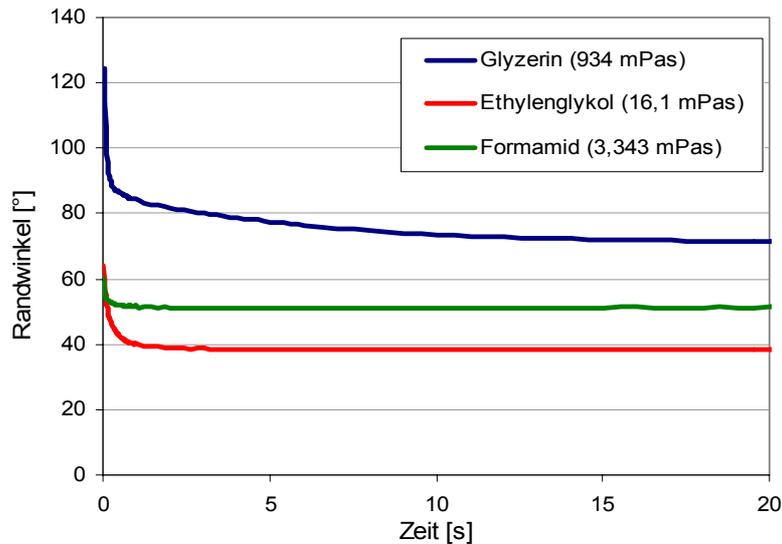


Bild 2.4.7: Randwinkleinstellung von Tropfen unterschiedlicher Messflüssigkeiten an SBR- Polymer-Beschichtung, mit FIBRO gemessen (Die Viskositätswerte gelten für 25 °C)

## 2.5 Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie

Auf Moleküle in einer grenzflächennahen Schicht wirken andere Wechselwirkungskräfte als auf solche im Volumen einer Flüssigkeit. Auf ein Molekül in Volumenphase wirken von allen Seiten gleiche Kräfte durch die Nachbarmoleküle. Bei Molekülen in der Oberflächenschicht fehlt ein Teil dieser Nachbarn, es resultiert für diese Moleküle eine ins Innere der Volumenphase gerichtete Kraft. Im Inneren der Volumenphase besitzen die Moleküle daher einen anderen Energiezustand als die an der Oberfläche. Somit befinden sich die Oberflächenmolekülen in der Grenzphase in einem spezifischen energetischen Zustand, der eine messbare Oberflächenspannung bewirkt. Diese kann auch als Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die Moleküle aus dem Volumen in die Grenzphase zu bringen, interpretiert werden. Die Oberflächenspannung bewirkt, dass fluide Oberflächen immer minimale Flächen einnehmen.

Auch an der Grenzfläche zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten, besteht die Phasengrenze aus Oberflächenschichten der beiden Phasen (Bild 2.5.1). Bei der an solcher Grenzfläche vorhandenen Spannung spricht man von Grenzflächenspannung.

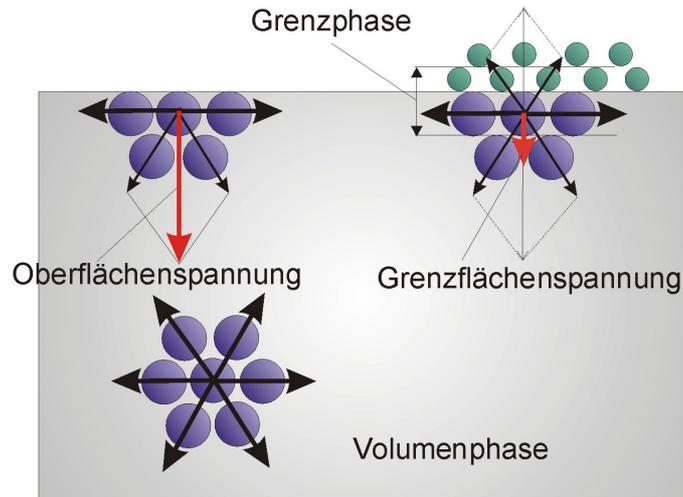


Bild 2.5.1: Vektorielle Definition der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern und der Grenzflächenspannung kondensierter nichtmischbarer Phasen

Die reversible Grenzflächenarbeit  $W$ , die man verrichten muss, um eine Grenzfläche um einen Flächenanteil  $A$  zu vergrößern, ist zu dieser proportional. In der differentiellen Form kann man schreiben

$$\gamma = \frac{dW}{dA}. \quad (2.5.1)$$

Dieser Quotient entspricht der Oberflächenspannung  $\gamma$ , er hat die Dimension Energie pro Fläche und daher die Einheit  $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$ .

### 2.5.1 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist grundsätzlich temperaturabhängig. Um die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung wiederzugeben, sind verschiedene empirische Gleichungen aufgestellt worden. Für nicht assoziierende Flüssigkeiten, gilt mit guter Näherung für die molare Oberflächenspannung die Formel von EÖTVÖS:

$$\gamma_m = \gamma V_m^{2/3} N_A^{1/3} = k_E [(T_K - T^*) - T] \quad (2.5.2)$$

mit:

$V_m$  - das Molvolumen und  $N_A$  - die Avogadro-Zahl,  $\gamma$  - Oberflächenspannung der Flüssigkeit,

$k_E$  - Eötvös-Konstante, für nicht assoziierende Flüssigkeiten:  $\sim 17,8$  J/Kmol, für assoziierte Flüssigkeiten mit stark ausgeprägten H-Brückenbindungen ist diese Konstante wesentlich kleiner und für Wasser  $k_E = 4,5$  J/Kmol,

$T$  - Temperatur in K,

$T_K$  - kritische Temperatur in K,

$T'$  - Korrekturglied:  $\sim 4-7$  K.

Die molare Oberflächenspannung ist definitionsgemäß diejenige Oberflächenarbeit, welche aufzubringen ist, um ein Mol, das heißt  $N_A$  Moleküle, in die Oberfläche zu bringen.

Aus der Eötvös-Gleichung geht hervor, dass mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung linear abfällt. Sie konvergiert in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_K$ , gegen 0.

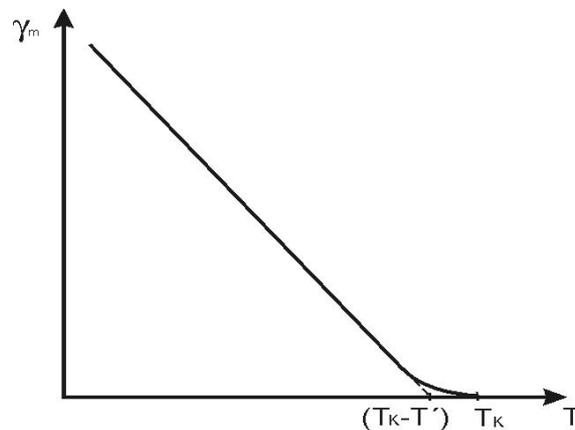


Bild 2.5.2: Oberflächenspannung  $\gamma_m$  als Funktion der Temperatur  $T$  (nach BREZESINSKI (1993))

EÖTVÖS geht bei der Extrapolation der Oberflächenspannung von der Tatsache aus, dass die Oberflächenspannung schon etwa 4 bis 7 K vor dem Erreichen der kritischen Temperatur verschwindet. Dies wurde in der Eötvös-Gleichung durch das Korrekturglied  $T'$  berücksichtigt.

## 2.5.2 Bestimmung der Oberflächenenergie

Die Oberflächenspannung von flüssigen Phasen kann wegen deren Deformierbarkeit im Gegensatz zu der Oberflächenspannung bzw. der Oberflächenenergie von Festkörpern direkt bestimmt werden. Damit kann die Gleichung (2.5.1) zur Bestimmung der Oberflächenspannung herangezogen werden. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten, hochviskoser Medien und Schmelzen sind verschiedene Messverfahren z.B. die

Wilhelmy-Methode, Auswertung von Tropfenprofilen oder die Ring-Methode nach de Nouy gebräuchlich (ADAMSON (1990), ROSSITTER (1993)). Da bei Festkörpern die Voraussetzung für Erzeugung einer neuen Oberfläche nicht erfüllt ist, wurde eine Reihe von indirekten Auswerteverfahren zur Bestimmung ihrer Oberflächenenergie ausgearbeitet. Dabei wird die Young-Gleichung (2.4.1) verwendet, wobei meist eine Randwinkelmessung mit verschiedenen Testflüssigkeiten vorgenommen wird.

Die dabei verwendeten Algorithmen werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

## 2.5.3 Auswerteverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern

### 2.5.3.1 Kritische Oberflächenenergie: Zisman-Postulat

ZISMAN (1964, 1963) stellte bei seinen Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen den Randwinkeln und Oberflächenspannungen von organischen Flüssigkeiten einer homologen Reihe der n-Alkane auf einer niederenergetischen (polymeren) Festkörperoberfläche fest. Nach ZISMAN kann die Auftragung des Kosinus des Randwinkels gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit für jede homologe Reihe der n-Alkane durch eine Gerade mit einer Steigung  $k$  beschrieben werden:

$$\cos \Theta = 1 + k(\gamma_{lv} - \gamma_c) . \quad (2.5.3)$$

Die Extrapolation dieser Geraden auf  $\cos \Theta = 1$  d.h. den Zustand völliger Spreitung ergibt einen Wert, der als *kritische Oberflächenspannung* der Benetzung bezeichnet wird.

Die *kritische Oberflächenspannung* ist der Young-Gleichung (2.4.1) entsprechend für  $\cos \Theta = 1$  (ZISMAN (1963)):

$$\gamma_c = \gamma_s - \gamma_{sl} . \quad (2.5.4)$$

Bei einer Messreihe mit beliebigen Flüssigkeiten liegen die Messpunkte in einem mehr oder weniger schmalen Band (BERNETT (1961), ELLISON, ZISMAN (1954)), das bei Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung eine leichte Krümmung aufweist. Von WOLFRAM (1962) und GRAY (1962) wurde  $\gamma_c = \gamma_s$  gesetzt. Eine von zahlreichen Autoren (GOOD (1979), DANN (1970), PANZER (1973), RHEE (1973), HORNUFF (1970)) durchgeführte Prüfung dieses

Zusammenhangs führte zu dem Ergebnis, dass lediglich beim ausschließlichen Vorliegen von Dispersionswechselwirkungen zwischen dem Festkörper und den Messflüssigkeiten  $\gamma_c \approx \gamma_s$  ist.

### 2.5.3.2 Theorie von GOOD

GIRIFALCO und GOOD führten den Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  ein (GOOD (1979)). Für niederenergetische Oberflächen und  $\Theta=0$  gilt

$$\gamma_s = \frac{\gamma_c}{\Phi^2}. \quad (2.5.5)$$

wobei  $\Phi$  als eine komplizierte Funktion molekularer Größen empirisch ermittelt werden muss. Wie aus Gl. (2.5.5) ersichtlich, ist nur für  $\Phi=1$  die Festkörperoberflächenenergie  $\gamma_s$  gleich der kritischen Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Von GOOD und Mitarbeitern (1977) wurde abgeleitet, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen unterschiedlichen Molekülen  $\gamma_{12}$  gleich dem geometrischen Mittel der Wechselwirkungskräfte zwischen den gleichen Molekülen sind:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2}. \quad (2.5.6)$$

Diese Theorie geht von der Berthelot'schen Hypothese aus, dass die *van-der-Waals*-Konstante  $C_{12}$  zwischen zwei verschiedenen Molekülen durch das geometrische Mittel

$$C_{12} = \sqrt{C_{11}C_{22}} \quad (2.5.7)$$

darstellbar ist.

Die experimentellen Arbeiten von GIRIFALCO und GOOD (1957) ergaben, dass Gleichung (2.5.6) nur dann gültig ist, wenn *van-der-Waals*-Wechselwirkungskräfte gleicher Art zwischen den Molekülen der Substanzen 1 und 2 auftreten, wie sie zwischen den Molekülen 1 bzw. 2 untereinander wirken. Durch Einführung des Wechselwirkungsparameters wurde die Grenzflächenenergie beim Vorhandensein von *van-der-Waals*-Wechselwirkungskräften (*Keesom*, *Debye*, *London*-Kräfte) ungleicher Art beschrieben. Der

Wechselwirkungsparameter ist für Wechselwirkungskräfte der gleichen Art gleich 1 und liegt für ungleiche Wechselwirkungen zwischen 0,5 und 0,8. Beim Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den angrenzenden Phasen kann  $\Phi$  auch  $>1$  sein GOOD (1975). Die Gleichung (2.5.6) geht durch die Einführung von  $\Phi$  über in:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (2.5.8)$$

Eine annähernde Berechnung ist bei Kenntnis des Dipolmoments, der Polarisierbarkeit und der Ionisationsenergie der Moleküle 1 und 2 möglich BECHER (1977).

### 2.5.3.3 Das Verfahren von FOWKES

Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wurden von FOWKES (1963, 1983) in einzelne Beiträge, die zum Beispiel von Dispersions-, Dipol / Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen herrühren, aufgespalten. Er nahm an, dass die verschiedenen Arten von Wechselwirkungskräften voneinander unabhängig sind. Für ein System, in dem nur Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionskräfte wirken, gilt für die gesamte Adhäsionsenergie:

$$W_A = W_A^d + W_A^h \quad (2.5.9)$$

wobei  $W_A^d$  und  $W_A^h$  für die aus Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionskräften resultierenden Beiträge der Adhäsionsenergie stehen.

Für die Oberflächenenergie einer Substanz nahm er ebenso an, dass sie sich aus den Beiträgen der vorhandenen Wechselwirkungspotentiale zusammensetzt. Es gilt für polare Substanzen:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.5.10)$$

und für apolare Substanzen (z.B. gesättigte Kohlenwasserstoffe):

$$\gamma = \gamma^d, \quad (2.5.11)$$

wobei  $\gamma^p$  und  $\gamma^d$  für die Beiträge der Dipolkräfte bzw. Dispersionskräfte stehen.

Nach FOWKES (1962, 1964) gilt für die Adhäsionsenergie zwischen einer polaren und einer unpolaren Substanz

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}, \quad (2.5.12)$$

für die freie Oberflächenenergie zwischen den einkomponentigen Phasen lässt sich schreiben

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}. \quad (2.5.13)$$

Hier wurde der Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  gleich 1 gesetzt.  $\gamma_1^d$  und  $\gamma_2^d$  stellen die Beiträge der Oberflächenspannung dar, die nur aus Dispersionswechselwirkungen resultieren. Wechselwirkungen ergeben sich jeweils nur zwischen den polaren oder zwischen den dispersiven Anteilen beider Phasen, nicht aber zwischen polaren und Dispersionsanteilen.

FOWKES entwickelte einen Algorithmus, der eine Ermittlung der Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche und deren polaren und dispersiven Anteil bei Kenntnis des Randwinkels und des polaren und dispersiven Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ermöglicht. Ausgehend von den Gleichungen nach YOUNG (2.4.1)

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.5.14)$$

und DUPRÉ (für das 3-Phasen-System: gas-v / flüssig-l / fest-s (2.4.2))

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.5.15)$$

$$W_{sv} = \gamma_s + \gamma_v - \gamma_{sv}, \quad (2.5.16)$$

wobei  $W_{xy}$  die reversible Adhäsionsenergie zwischen den beiden Phasen x und y darstellt, ergibt sich

$$W_{sl} - W_{sv} = \gamma_{lv} (\cos \Theta + 1) + (\gamma_{sv} - \gamma_s) - \gamma_v. \quad (2.5.17)$$

Der Term  $\pi_e = \gamma_{sv} - \gamma_s$  repräsentiert die Reduzierung der freien Oberflächenenergie durch die Adsorption von Dampf der Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche. Für niederenergetische Oberflächen ( $\gamma_s < 50$  mN/m) ist  $\pi_e \approx 0$ .

Mit der Annahme, dass die Adhäsionsenergie  $W$  sich in einen dispersiven und einen nicht-dispersiven Anteil ( $W^d$  und  $W^{nd}$ ) aufteilt, und dass die Oberflächenspannung der Gasphase  $\gamma_v$  und der Spreitdruck  $\pi_e$  vernachlässigt werden, gilt:

$$W_{sl}^d + W_{sl}^{nd} = \gamma_{lv} (\cos \Theta + 1). \quad (2.5.18)$$

Ausgehend von der Gleichung (2.5.12) ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\cos \Theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}{\gamma_{lv}} - 1 + \frac{W_{sl}^{nd}}{\gamma_{lv}}. \quad (2.5.19)$$

Aufgrund der zwei Unbekannten  $\gamma_s^d$  und  $\gamma_{lv}^{nd}$  in der Gleichung (2.5.18), muss die Berechnung der Oberflächenenergie in zwei Schritten erfolgen.

Um den dispersiven Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers zu bestimmen werden im ersten Schritt ausschließlich rein disperse Messflüssigkeiten verwendet (z.B. 1-Bromnaphthalin oder 1,4-Dioxan). Bei dieser Voraussetzung ist  $\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d$  und  $\gamma_{lv}^{nd} = 0$  und aus der Gleichung (2.5.19) ergibt sich

$$\underbrace{\cos \Theta}_y = 2 \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_m \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}{\gamma_{lv}}}_x - \underbrace{1}_b. \quad (2.5.20)$$

Aus der Steigung der Geradengleichung  $y = mx + b$  einer linearen Regression ist  $\gamma_s^d$  ermittelbar.

Im zweiten Schritt wird  $W_{sl}^{nd}$ , nachdem  $\gamma_s^d$  bekannt ist, mittels der Gleichung (2.5.20) bestimmt:

$$W_{sl}^{nd} = \gamma_{lv} (\cos \Theta + 1) - 2\sqrt{\gamma_{lv}^d \gamma_s^d}. \quad (2.5.21)$$

Für jede polare Flüssigkeit der Reihe (Wasser, Formamid, Glycerin, Ethylenglykol) wird  $W_{sl}^{nd}$  ausgerechnet. Unter der Annahme, dass

$$W_{sl}^{nd} = \underbrace{2}_{y} \underbrace{\sqrt{\gamma_{lv}^{nd}}}_{m} \underbrace{\sqrt{\gamma_s^{nd}}}_{x} \quad (2.5.22)$$

ist nun  $\gamma_s^{nd}$  durch lineare Regression bestimmbar.

#### 2.5.3.4 Das Verfahren von OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE

OWENS und WENDT (1969) und KAELBLE (1970) gingen davon aus, dass auch der polare Beitrag der Wechselwirkung genauso wie der dispersive nach FOWKES aus dem geometrischen Mittel [ $G_n(a) = \sqrt[n]{a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n}$ ] der polaren Anteile der Oberflächenenergie von beteiligten Phasen berechnet werden kann. Für Flüssigkeiten und Festkörper mit einem polaren Anteil der freien Oberflächenenergie gilt nach OWENS, WENDT, KAELBLE:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (2.5.23)$$

Ausgehend von der Dupré-Gleichung (2.4.2) ergibt sich für die Adhäsionsarbeit:

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (2.5.24)$$

OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE (OWRK) entwickelten ein neues Verfahren, das es ermöglicht, die dispersiven (Wirkung der London'schen Dispersionskräfte) und polaren (hervorgerufen von Dipol / Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen,  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen etc.) Anteile der freien Oberflächenenergie von Festkörpern durch Randwinkelmessungen mit mindestens zwei Flüssigkeiten, deren dispersiver und polarer Anteil an der Oberflächenspannung bekannt ist, zu bestimmen. Nach OWRK wird die Oberflächenenergie jeder Phase in einen polaren und einen dispersiven Anteil aufgespalten:

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d + \gamma_{lv}^p \quad (2.5.25)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.5.26)$$

Aus der Gleichung (2.5.23) ergibt sich bei Verwendung der Young'schen Gleichung (2.4.1)

$$\gamma_{lv}(\cos \Theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (2.5.27)$$

Durch Umstellen bekommt man eine Geradengleichung:

$$\underbrace{\frac{\cos \Theta + 1}{2} \cdot \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}}_{y_1} = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}}}_{m_1 \cdot x_1} + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_{b_1}. \quad (2.5.28)$$

Der polare Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers ( $\gamma_s^p = m_1^2$ ) ist aus der Steigung, der dispersive  $\gamma_s^d = b_1^2$  Anteil aus dem Achsenabschnitt der linearen Regression zu berechnen. Im Weiteren wird dieses Verfahren nach Gleichung (2.5.28) als OWRK1 bezeichnet.

Die Gleichung (2.5.27) lässt sich auch anders umformen und zwar zu:

$$\underbrace{\frac{\cos \Theta + 1}{2} \cdot \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}}_{y_2} = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^d}{\gamma_{lv}^p}}}_{m_2 \cdot x_2} + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p}}_{b_2}. \quad (2.5.29)$$

Die Voraussetzung für die Lösung dieser Gleichung ist, dass die verwendeten Messflüssigkeiten nicht rein dispersiv sind ( $\gamma_{lv}^p > 0$ ). Der Algorithmus nach Gleichung (2.5.29) wird in dieser Arbeit als OWRK2 bezeichnet.

### 2.5.3.5 Das Verfahren von WU

Von WU (1971, 1973) wurde nachgewiesen, dass die Beziehung (2.5.27) nur dann gilt, wenn sich die Ionisierungsenergien der Moleküle der Festkörper und der Messflüssigkeiten nicht wesentlich unterscheiden. Unter der Voraussetzung, dass die Polarisierbarkeiten der in der Wechselwirkung befindlichen Molekülgruppen annähernd gleich sind, gilt nach WU:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - \frac{4\gamma_{lv}^d \gamma_s^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_s^d} - \frac{4\gamma_{lv}^p \gamma_s^p}{\gamma_{lv}^p + \gamma_s^p} \quad (2.5.30)$$

bzw. bei Verwendung der Young'schen-Gleichung (2.4.1)

$$\frac{(\cos \Theta + 1)}{4} \gamma_{lv} = \frac{\gamma_{lv}^d \gamma_s^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{lv}^p \gamma_s^p}{\gamma_{lv}^p + \gamma_s^p}. \quad (2.5.31)$$

WU verwendet dabei im Gegensatz zu OWRK das harmonische Mittel aus polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenenergien.

Für das Verfahren nach WU werden ebenso mindestens zwei Messflüssigkeiten mit bekannten Oberflächenspannungsdaten benötigt, um die Oberflächenspannungsanteile des Festkörpers bestimmen zu können. Durch einige Umformulierungen (Division mit  $[(\gamma_{lv}^d + \gamma_s^d) \cdot (\gamma_{lv}^p + \gamma_s^p)]$ ) und anschließende Verwendung von Substitutionen entsteht aus der Gleichung (2.5.31) ein Gleichungssystem in dem  $x = \gamma_s^d$  und  $y = \gamma_s^p$  sind:

$$D_1xy + E_1x + F_1y = G_1 \quad (2.5.32)$$

$$D_2xy + E_2x + F_2y = G_2 \quad (2.5.33)$$

Die Koeffizienten  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$  berechnen sich für eine Messflüssigkeit wie folgt:

$$D_i = \gamma_{lv_i}^d + \gamma_{lv_i}^p - \frac{\gamma_{lv_i}(\cos \Theta_i + 1)}{4} \quad (2.5.34)$$

$$E_i = \gamma_{lv_i}^p \left[ \gamma_{lv_i}^d - \frac{\gamma_{lv_i}(\cos \Theta_i + 1)}{4} \right] \quad (2.5.35)$$

$$F_i = \gamma_{lv_i}^d \left[ \gamma_{lv_i}^p - \frac{\gamma_{lv_i}(\cos \Theta_i + 1)}{4} \right] \quad (2.5.36)$$

$$G_i = \frac{\gamma_{lv_i} \gamma_{lv_i}^d \gamma_{lv_i}^p (\cos \Theta_i + 1)}{4} \quad (2.5.37)$$

Löst man die Gleichung (2.5.33) nach  $y$  und setzt dies in die Gleichung (2.5.32) entsteht eine quadratische Gleichung

$$x^2 + Bx + C = 0, \quad (2.5.38)$$

wobei

$$B = \frac{D_1G_2 - D_2G_1 + E_1F_2 - E_2F_1}{H} \cdot A \quad (2.5.39)$$

$$C = \frac{F_1G_2 - F_2G_1}{H} \cdot A \quad (2.5.40)$$

$$A = \frac{1}{D_1 D_2} \quad (2.5.41)$$

$$H = \frac{E_1}{D_1} - \frac{E_2}{D_2}. \quad (2.5.42)$$

Der polare Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers wird durch Einsetzen der beiden Lösungen des dispersiven Anteils ( $x_j, j=1,2$ ) aus der quadratischen Gleichung (2.5.38) erhalten:

$$y = \gamma_s^p = \frac{G_2 - E_2 x_j}{D_2 x_j + F_2}. \quad (2.5.43)$$

Bei der Auswertung werden nur die positiven reellen Lösungen in Betracht gezogen.

### 2.5.3.6 Weitere Aufspaltung der Adhäsionsarbeit

Einige Jahre später schlug FOWKES (1983, 1987) eine zweite Aufspaltung der Adhäsionsarbeit vor. Nach dieser Methode lassen sich sowohl Adhäsionsarbeit, als auch Oberflächenenergie als Summe zweier Terme darstellen:

$$W_A = W_A^{LW} + W_A^{SB} \quad (2.5.44)$$

und

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{SB}. \quad (2.5.45)$$

wobei LW für die „Lifschitz-van der Waals“ und SB für die Säure-Base-Komponente der Adhäsionsarbeit bzw. Oberflächenenergie stehen.

Aufgrund der Vermutung, dass der Beitrag der *Keesom* und *Debye*-Wechselwirkung (polare Wechselwirkung) zu Adhäsionsarbeit immer klein ist, wurde dieser dem Beitrag der *London*-Wechselwirkungskräfte zugeschlagen und zusammen als „Lifschitz-van der Waals“ Anteil (abgekürzt LW) bezeichnet (VAN OSS (1986), BERG (1993), FOWKES (1987), HARDING (1997)). Basierend auf der Lifshitz-Theorie berechnete VAN OSS (1986), dass der Beitrag der *Keesom* und *Debye*-Wechselwirkung an der Oberflächenspannung des Wassers bei

Raumtemperatur  $1,4 \text{ mJ/m}^2$  beträgt. Demnach entspricht der LW-Anteil der Oberflächenspannung des Wassers  $22,5 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma^L + \gamma^K + \gamma^D = \gamma^{LW} \approx 21,1 + 1,4 = 22,5 \text{ mJ/m}^2$ ).

Der restliche Anteil ( $72,4 - 22,5 = 49,9 \text{ mJ/m}^2$ ) entspricht demnach dem Beitrag, der durch Wasserstoffbrückenbindung verursacht wird.

Von FOWKES (1978) wurde die Säure-Base-Wechselwirkung auf Säuren bzw. Basen der Lewis-Theorie erweitert. Danach findet beim Kontakt von Elektronenakzeptoren mit Elektronendonatoren ein Elektronenübergang statt, der zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Partnern führt. Dieser Elektronenaustausch ist auf unterschiedliche elektronische Strukturniveaus der kontaktierenden Materialien zurückzuführen. Die Wasserstoffbrückenbindung ist demnach ein Spezialfall der Säure-Basen-Wechselwirkung.

Ferner wird die Adhäsion eher unpolarer Polymere, wie z.B. Polyolefine oder Fluoroplaste, allein durch die Wirkung von *van-der-Waals*-Kräften verursacht. Der Beitrag der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zur gesamten Adhäsionsarbeit polarer Polymere kann dagegen von 70 bis 80 % betragen (NARDIN, SCHULTZ (1993)).

Nach FOWKES (1978, 1987, 1990) kann der Beitrag der Säure-Base-Wechselwirkung der Adhäsionsarbeit aus der Beziehung (2.5.46) berechnet werden.

$$W_A^{SB} = fN(-\Delta H^{SB}) \quad (2.5.46)$$

Dabei sind:  $\Delta H^{SB}$  die Enthalpieänderung durch die auftretenden Säure-Base-Reaktionen,  $N$  die Anzahl der Mole der wechselwirkenden funktionellen Gruppen pro Flächeneinheit an der Festkörperoberfläche ( $\approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  (NARDIN, SCHULTZ (1993), FOWKES (1983))) und  $f$  die Proportionalitätskonstante zwischen der Enthalpie und der freien Energie (ist annähernd gleich 1 (FOWKES (1987))).

Die Enthalpieänderung durch die Säure-Base-Wechselwirkung kann entweder aus den kalorimetrisch berechneten Konstanten der Azidität bzw. Basizität der Komponente nach DRAGO (1977) oder unter Verwendung der Donor- und Akzeptorzahlen nach dem GUTMANN-Konzept (1977) bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Säure-Base-Anteils der Adhäsionsarbeit besteht in der Ermittlung der Azidität und Basizität Konstanten mittels Invers-Gaschromatographie (IGC) (NARDIN (1993), HARDING (1997), JACOBASCH (1996)).

### 2.5.3.7 Das Verfahren von VAN OSS-CHAUDHURY-GOOD

Nach VAN OSS, CHAUDHURY UND GOOD (1987, 1986) lässt sich der Lewis-Säure-Base-Anteil der Adhäsionsarbeit aus der Gleichung (2.5.47) berechnen

$$W_A^{SB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{lv}^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_{lv}^+}, \quad (2.5.47)$$

wobei  $\gamma^+$  für den Elektronenakzeptor (Säure) Parameter und  $\gamma^-$  für den Elektronendonator (Base) Parameter der Oberflächenspannung von Festkörper bzw. Flüssigkeit stehen.

Die LW und SB Komponente der Oberflächenenergie einer Festkörperoberfläche lassen sich anhand von drei Messflüssigkeiten ( $j=1, 2, 3$ ) mit bekannten LW und SB Komponenten der Oberflächenspannung als Lösung eines Systems von drei Gleichungen für drei Unbekannte berechnen (VAN OSS (1992), SCHEIDER (1997), CLINT (2001), HOLYSZ (2002), ARNOLD (1997), CHIBOWSKI (2002), VOLPE (2000)):

$$(1 + \cos \Theta_j) \gamma_{lv_j} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{lv_j}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{lv_j}^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_{lv_j}^+}. \quad (2.5.48)$$

So erhält man drei Gleichungen mit folgenden Koeffizienten  $D_j$ ,  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_j$  und  $b = \sqrt{\gamma_s^{LW}}$ ,  $c = \sqrt{\gamma_s^+}$ ,  $d = \sqrt{\gamma_s^-}$ :

$$D_1 = bA_1 + cB_1 + dC_1 \quad (2.5.49)$$

$$D_2 = bA_2 + cB_2 + dC_2 \quad (2.5.50)$$

$$D_3 = bA_3 + cB_3 + dC_3. \quad (2.5.51)$$

Für die Koeffizienten  $D_j$ ,  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_j$  einer Testflüssigkeit ergibt sich:

$$D_j = \frac{(1 + \cos \Theta_j)}{2} \cdot \gamma_{lv_j}; \quad A_j = \sqrt{\gamma_{lv_j}^{LW}}; \quad B_j = \sqrt{\gamma_{lv_j}^-}; \quad C_j = \sqrt{\gamma_{lv_j}^+}.$$

Wenn in Gleichung (2.5.49)  $b$  und  $c$  ersetzt wird, indem Gleichung (2.5.51) nach  $b$  und Gleichung (2.5.50) nach  $c$  aufgelöst wird, erhält man für  $d$ :

$$d = \frac{Y(A_3 D_1 - A_1 D_3) + Z(A_3 D_2 - A_2 D_3) + W(A_2 D_3 - A_3 D_2)}{X(Z - W) + Y(A_3 C_1 - A_1 C_3)}. \quad (2.5.52)$$

Die Größen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ,  $W$  berechnen sich wie folgt:

$$X = A_3C_2 - A_2C_3 \quad (2.5.53)$$

$$Y = A_3B_2 - A_2B_3 \quad (2.5.54)$$

$$Z = A_1B_3 \quad (2.5.55)$$

$$W = A_3B_1. \quad (2.5.56)$$

Für  $b$  und  $c$  gilt:

$$b = \frac{D_3 - cB_3 - dC_3}{A_3} \quad (2.5.57)$$

$$c = \frac{A_3D_2 - A_2D_3 - dX}{Y}. \quad (2.5.58)$$

Die LW und SB Komponente der Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche sind dann folgendermaßen zu berechnen:

$$\gamma_s^{\text{LW}} = b^2 \quad (2.5.59)$$

$$\gamma_s^+ = c^2 \quad (2.5.60)$$

$$\gamma_s^- = d^2 \quad (2.5.61)$$

$$\gamma_s^{\text{SB}} = 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_s^+}. \quad (2.5.62)$$

Die gesamte Oberflächenenergie des Festkörpers nach der Gleichung (2.5.45) beträgt die Summe der LW und SB Anteile:

$$\gamma_s = \gamma_s^{\text{LW}} + \gamma_s^{\text{SB}}. \quad (2.5.63)$$

### 2.5.3.8 Das Verfahren von NEUMANN

Anhand experimenteller Ergebnisse von Randwinkelmessungen mit verschiedenen polaren und dispersiven Flüssigkeiten an polaren (Polyethylenterephthalat) und nicht-polaren (PTFE und andere Fluorocarbon-) Polymeroberflächen (Bild 2.5.3), wobei ein ideales Verhalten der

festen und flüssigen Grenzflächen angenommen wurde, geht NEUMANN (1974, 1992) davon aus, dass der Randwinkel nur von zwei unabhängigen Größen, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und des Festkörpers abhängig ist

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = f(\gamma_{lv}, \gamma_s) \quad (2.5.64)$$

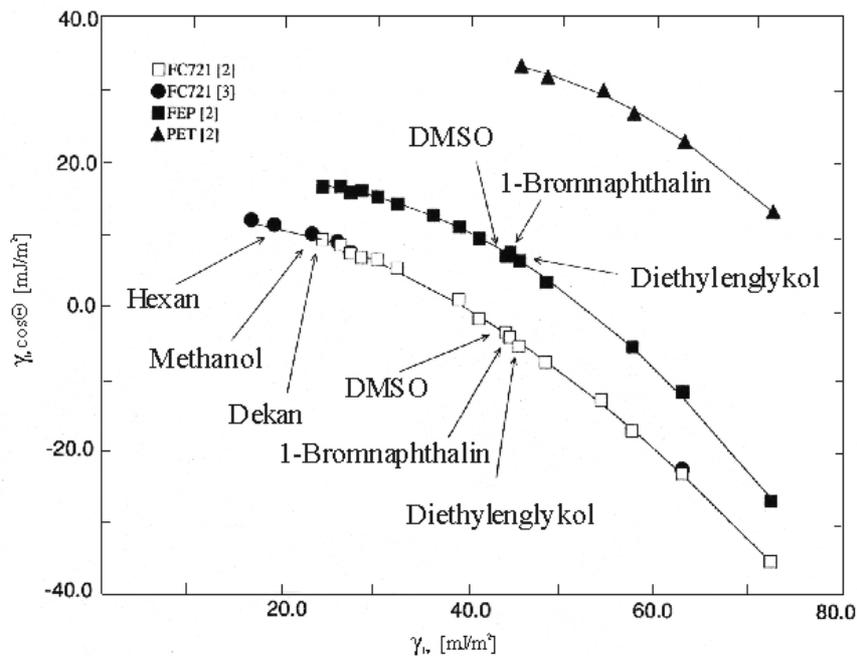


Bild 2.5.3: Auftragung  $\gamma_{lv} \cos \Theta$  als Funktion  $f(\gamma_{lv})$  für PTFE, PET und FC-Polymeroberflächen nach NEUMANN (1993)

Unter Verwendung der Young-Gleichung (2.4.1) stellte er einen funktionellen Zusammenhang zwischen den drei unterschiedlichen Grenzflächenenergien auf, der eine Zustandgleichung („equation of state“) darstellt,

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_s) \quad (2.5.65)$$

Dabei wurde auf eine Aufspaltung in einen polaren und einen dispersiven Anteil der Oberflächenenergien verzichtet.

Als Zustandgleichung wurde von NEUMANN (1974) vorgeschlagen:

$$\gamma_{sl} = \frac{(\sqrt{\gamma_{lv}} - \sqrt{\gamma_s})^2}{1 - 0,015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_s}} \quad (2.5.66)$$

durch die Kombination mit der Young-Gleichung (2.4.1) folgt:

$$\cos \Theta = \frac{(0,015\gamma_s - 2)\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_s} + \gamma_{lv}}{\gamma_{lv}(0,015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_s} - 1)} \quad (2.5.67)$$

Aufgrund mathematischer Probleme (Polstelle im Nenner bei  $(0,015\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_s} \approx 1)$ ) stellten NEUMANN UND LI (1992) eine neue Formel auf, in der der Zusammenhang zwischen den drei Grenzflächenenergien  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_s$  und  $\gamma_{lv}$  durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt wird

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{lv}\gamma_s} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_s)^2} \quad (2.5.68)$$

oder umgeformt:

$$\cos \Theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_s)^2} \quad (2.5.69)$$

Basierend auf einer Angleichung an die experimentellen Randwinkeldaten (in Bild 2.5.3), liefert der Abschwächungsfaktor  $\beta$  der e-Funktion beim Wert  $0,0001247 \text{ (m}^4/\text{mJ}^2)$  die beste Approximation (NEUMANN (1992)).

Anhand der Gleichung (2.5.69) kann die Oberflächenenergie von Festkörpern durch Messung vom Randwinkel mit einer einzigen definierten Testflüssigkeit berechnet werden.

Der Algorithmus nach NEUMANN ist mathematisch limitiert. Die höchste Oberflächenenergie ist durch den Wert der Oberflächenspannung der jeweiligen Messflüssigkeiten gegeben, d.h. es kann theoretisch maximal der Wert der eingesetzten Messflüssigkeit erreicht werden. Deswegen ist Oberflächenenergie einer Festkörperoberfläche, die höher als die Oberflächenspannung der eingesetzten Messflüssigkeit ist, nicht mit diesem Verfahren messbar.

Nach der Meinung von JOHNSON und DETTRE (1993) ist die Zustandgleichung von NEUMANN sehr umstritten. Aus der Zustandgleichung nach NEUMANN geht hervor, dass alle Flüssigkeiten mit derselben Oberflächenspannung einen gleichen Randwinkel an einer gegebenen Festkörperoberfläche bilden. Dies entspricht der Aussage, dass die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen derselben Oberflächenspannung immer gleich sei. Laut JOHNSON und DETTRE (1993) sei dies „einfach nicht wahr“. MORRISON (1991) hat

anhand seiner experimentellen Ergebnisse an flüssig / flüssig / gas- und fest / flüssig / gas-Systemen gezeigt, dass die gemessenen und aus der Zustandgleichung (2.5.67) berechneten Werte der Oberflächenspannung nicht übereinstimmen. Dies wurde von LI und NEUMANN (1990) mit der Behauptung, dass die Thermodynamik für flüssig / flüssig / gas- und fest / flüssig / gas-Systeme unterschiedlich sei, zurückgewiesen.

## 3 Experiment

### 3.1 Verwendete Materialien

#### 3.1.1 Modellsubstrate

Als Modellsubstrate für die durchzuführenden Messungen zu den Haftungseigenschaften wurden verschiedene praxisnahe und reproduzierbare Modellsysteme festgelegt. Es wurden verschiedene aus wässrigen Dispersionen gewonnene Polymerbeschichtungen, unterschiedliche Polypropylen-folien und unterschiedlich geleimte und gefüllte Papiere untersucht. Außerdem wurden auch kommerziell hergestellte, unterschiedlich gestrichene, aber gleichartig bedruckte Kartonoberflächen zur Untersuchung von Faltschachtelverpackungen herangezogen.

##### 3.1.1.1 Modellbeschichtungen

Die im Verbundprojekt verwendeten Modellbeschichtungen wurden von der Schill+Seilacher AG auf ein Papier hoher Festigkeit (Kaschierpapier) aufgebracht und als Modelloberflächen zur Verfügung gestellt.

Bezeichnung und Beschreibung der Polymerbeschichtungen:

Beschichtung 1.:

Es wurde eine kommerziell vertriebene Styrolbutadiencopolymerdispersion (SBR) in Wasser ausgewählt, deren Polymerkörper aufgrund des hohen Styrolgehaltes hydrophobe Eigenschaften aufweist und welche typischerweise als Grundstoff für Formulierungen zur Erzielung von Wasserdampfbarrieren auf Papieren für technische Einsatzzwecke Verwendung findet. Diese Modellbeschichtung wurde mit 5 % - Talkum (Magnesiumsilikat) gefüllt.

Beschichtung 1.1.:

Diese Modellbeschichtung ist ebenso wie die Beschichtung 1. auf Basis wässriger Dispersionen von Styrolbutadiencopolymer. Als Füllstoff wurde statt Talkum, Wachs eingesetzt.

### Beschichtung 2.:

Diese Polymerbeschichtung wurde aus einer kommerziell vertriebenen, wässrigen Polymerdispersion auf Basis von Ethylen-Vinylacetat (EVA) hergestellt. Sie wurde mit Talkum als Füllstoff eingesetzt.

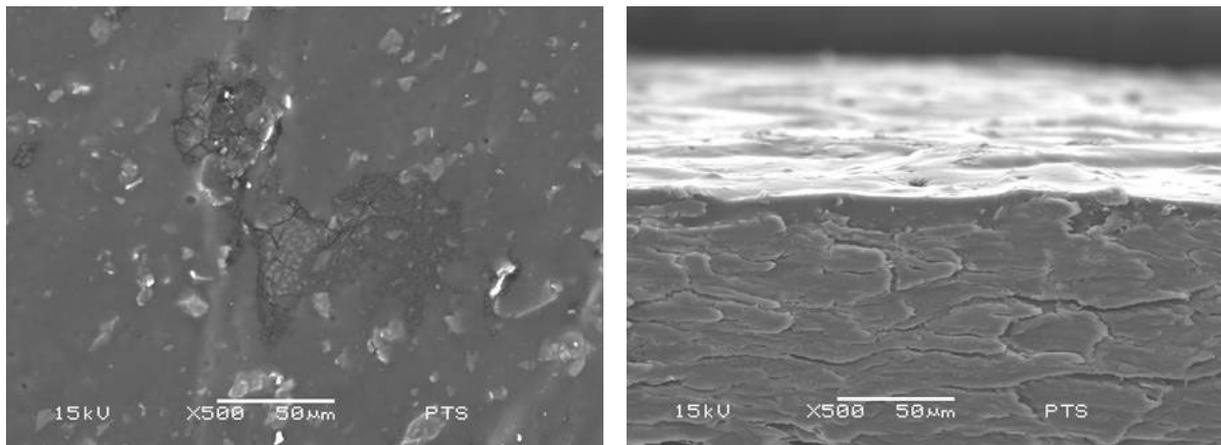
### Beschichtung 3.:

Diese Beschichtung wurde aus einer kommerziell vertriebenen, wässrigen Polymerdispersion auf Basis von Acrylaten (VAc) erzeugt, welche im Vergleich zu den oben beschriebenen Systemen weniger hydrophobe, aber stärker oleophobe Filme ausbildet.

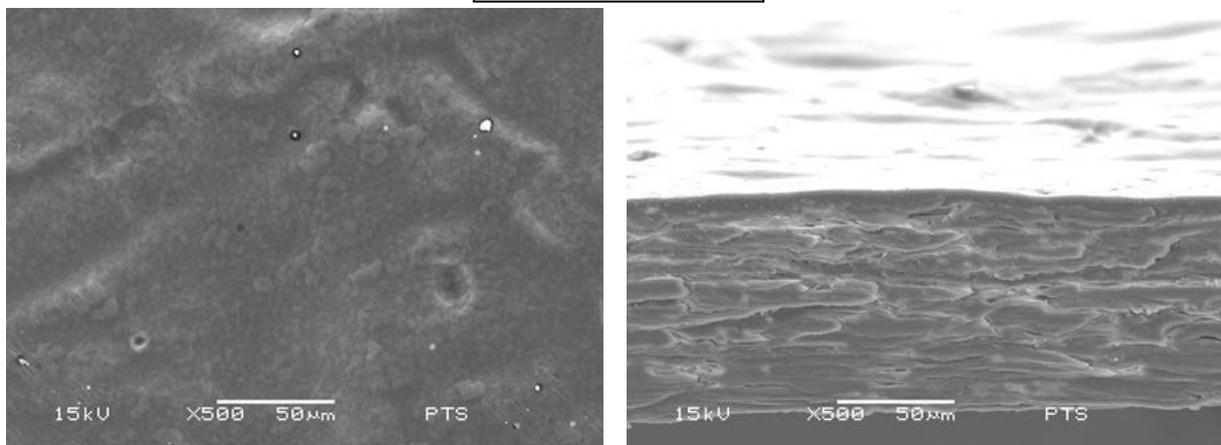
Als Füllstoff wurde Talkum verwendet.

Die Oberflächen der Modellbeschichtungen wurden vom Projektpartner Papiertechnische Stiftung (PTS) mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen visualisiert (Bild 3.1.1):

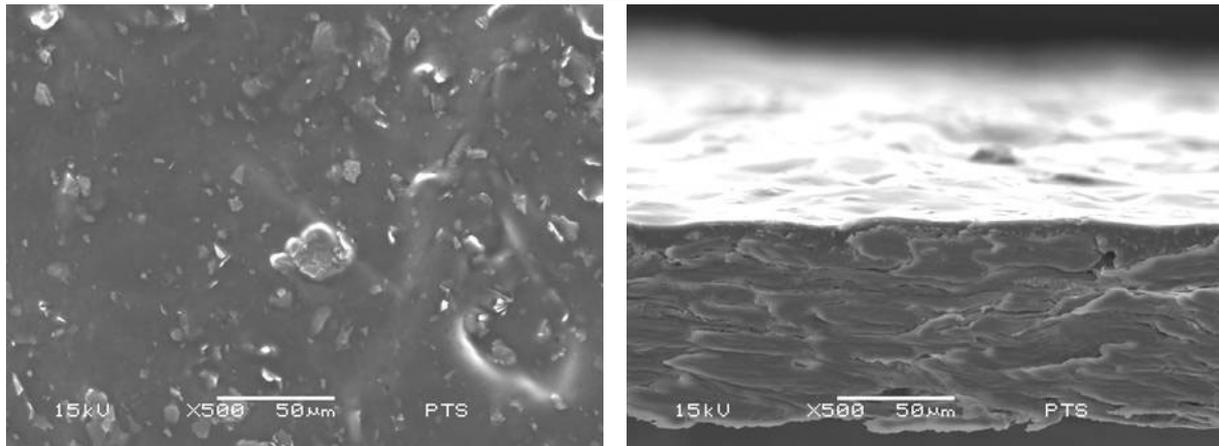
Beschichtung 1.



Beschichtung 1.1.



## Beschichtung 2.



## Beschichtung 3.

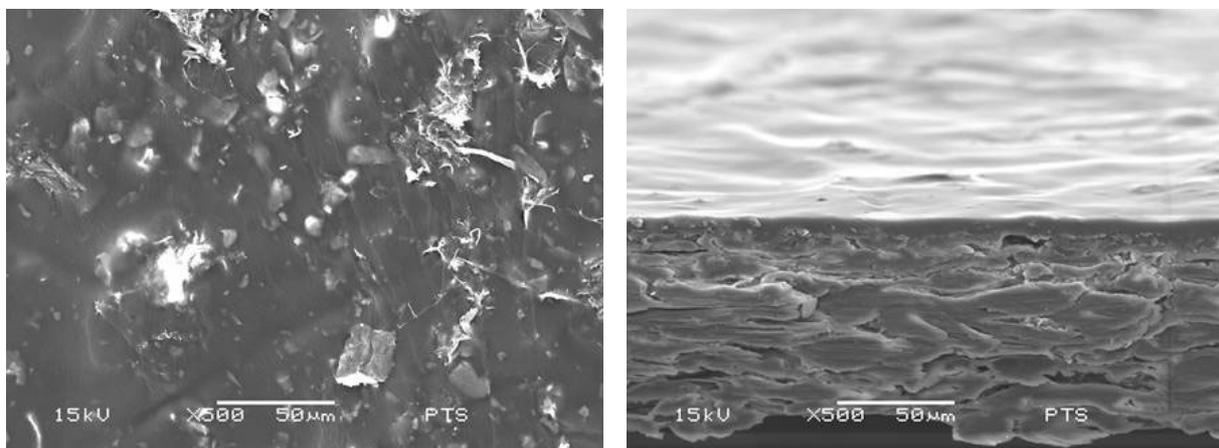


Bild 3.1.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Modellbeschichtungen jeweils Abbildung von der Oberfläche und vom Schnitt (Quelle: PTS)

### 3.1.1.2 Faltschachtelkartons

Für den Bereich Verpackungen wurden drei verschiedene Sorten von mehrlagigen Faltschachtelkartons aus der Verpackungsindustrie, jeweils unbedruckt und bedruckt / lackiert eingesetzt. Diese wurden von der PTS bereitgestellt. Bei den unbedruckten Kartons handelt es sich um gestrichene Oberflächen. Dabei wurden die Faseroberfläche mit einem einseitigen bindemittelhaltigen Pigmentstrich (von ca.  $18 \text{ g/m}^2$ ) ausgerüstet. Bei den anderen handelt es sich um kommerziell vertriebene gestrichene, offsetbedruckte und lackierte Kartons. In Tabelle 3.1.1 ist die Bezeichnung der untersuchten Faltschachtelkartons aufgeführt:

Karton Nr.	industrielle Bezeichnung	Beschreibung
1.	Tambrite 240	bedruckt/lackiert
2.	Tambrite 240	unbedruckt
3.	Uniboard S 350	bedruckt/lackiert
4.	Uniboard S 350	unbedruckt
5.	m-real SIMCOTE	bedruckt/lackiert
6.	m-real SIMCOTE	unbedruckt

Tabelle 3.1.1: Bezeichnung der zu untersuchenden kommerziell vertriebenen Faltschachtelkartons

In Bild 3.1.2 und Bild 3.1.3 ist anhand der elektronenmikroskopischen Schnittaufnahmen von PTS die Oberfläche und der Aufbau der Kartons beispielhaft visualisiert.

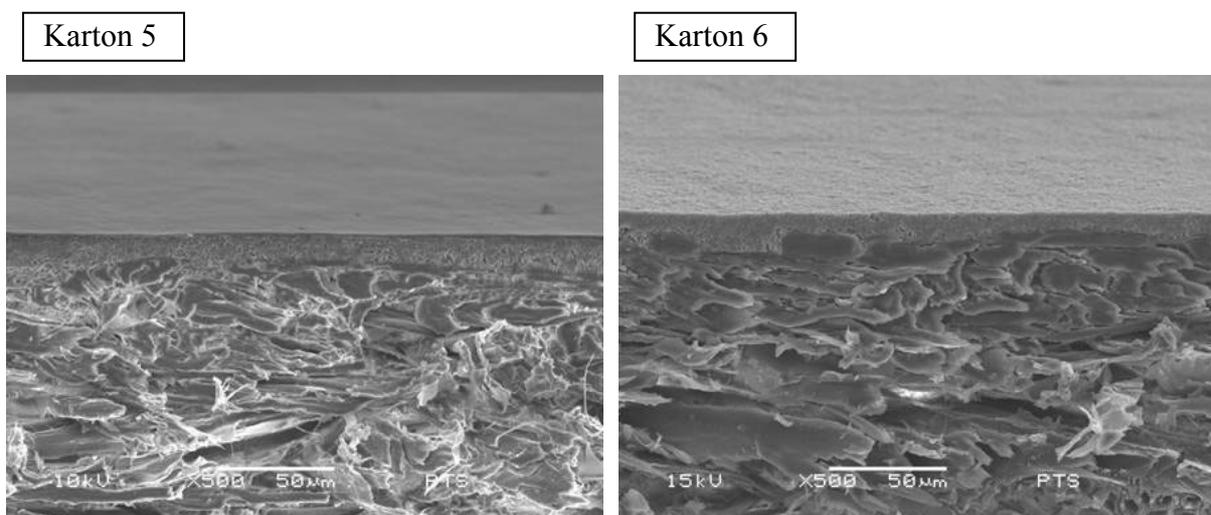


Bild 3.1.2: Elektronenmikroskopische Schnittaufnahmen vom bedruckten / lackierten und unbedruckten Faltschachtelkarton 5 und 6

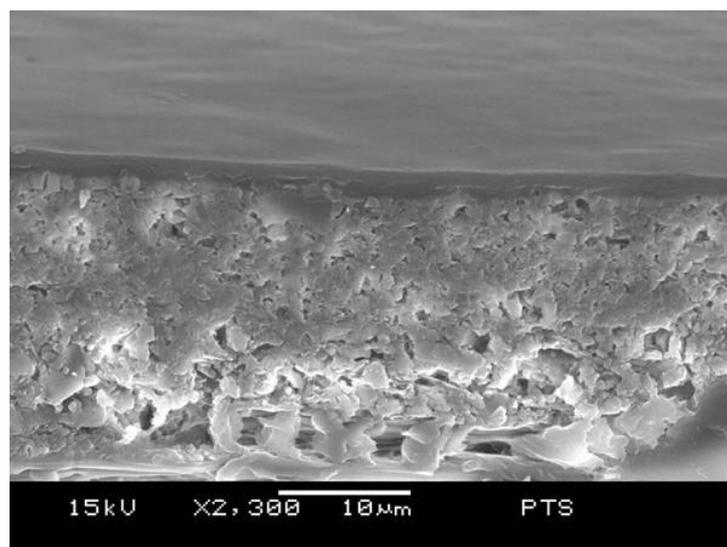


Bild 3.1.3: Vergrößerte Schnittaufnahme von der Lackschicht des Faltschachtelkartons 5

### 3.1.1.3 Laborpapiere

Als weitere Modellsubstrate wurden unterschiedliche Zellstoff-Modelloberflächen auf Basis von Laborblättern, die von dem Verbundpartner PTS auf einer Pilotanlage hergestellt wurden, genutzt. Die Laborpapiere bestanden aus 80 % Langfaser und 20 % Kurzfaser und hatten Flächenmasse von ca. 70g/m<sup>2</sup>. Diese wurden jeweils geleimt und / oder gefüllt. Siehe Tabelle 3.1.2:

Muster Nr.	Beschreibung
V 1-1	geleimt
V 1-2	geleimt, geglättet
V 2-1	geleimt, gefüllt
V 2-2	geleimt, gefüllt, geglättet
V 3-1	gefüllt
V 3-2	gefüllt, geglättet

Tabelle 3.1.2: Bezeichnung der zu untersuchenden Laborpapieren

### 3.1.1.4 Polypropylenfolien

Als Modellsystem für die Hochglanzkaschierung von Druckerzeugnissen, wie Poster, Kalender oder hochwertige Faltschachteln, wurden kommerziell vertriebene Polypropylenfolien ausgewählt. Für die Untersuchungen wurden vom Projektpartner Jowat AG verschiedene Corona-vorbehandelte Polypropylenfolien bereitgestellt.

Bezeichnung der Polypropylenfolien:

OPP 1:

Es handelt sich um biaxial verstrecktes also orientiertes Polypropylen (OPP). Die Schichtdicke liegt bei 10 µm, die Dichte bei 0,91 g/cm<sup>3</sup>.

Jap. Gloss und Jap. Matt

Es handelt sich um Glanz-bzw. Matt-Polypropylenfolien aus Japan. Die Schichtdicke liegt bei ca. 15 µm.

Ind. Gloss und Jap. Matt

Es handelt sich um Glanz- bzw. Matt-Polypropylenfolien aus Indonesien. Die Schichtdicke bei der Glanzfolie liegt bei ca. 15 µm und bei der Mattfolie bei ca. 20µm.

Bei den Mattfolien wurden jeweils die Vorder- und Rückseiten, die sich bezüglich der Rauigkeit unterschieden, getrennt untersucht. Diese wurden als glatte bzw. raue Seite bezeichnet.

### **3.1.1.5 Methylierte Glas-Modelloberfläche**

Um weitere mögliche Aussagen zur Korrelation zwischen grenzflächenenergetischen Größen und Haftungseigenschaften zu machen, wurden Glasmodelloberfläche als zusätzliches Modellsubstrat der Untersuchungen herangezogen. Der Einsatz von diesen Modelloberflächen ermöglicht es, die Oberflächenenergie durch eine chemische Grenzflächenreaktion (Methylierung) gezielt zu verändern. Die Methylierung erfolgte laut Vorschrift in Kapitel 3.3.5. Das methylierte Substrat erfüllte alle Voraussetzungen für eine optimale Modelloberfläche hinsichtlich der chemischen Ähnlichkeit zu den anderen Modelloberflächen und der mechanischen Stabilität.

## **3.1.2 Modellklebstoffe**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden praxisnahe Modellklebstoffe auf Basis von Dispersionen und Schmelzklebstoffen, die von der Jowat AG bereitgestellt wurden, untersucht.

### **3.1.2.1 Schmelzklebstoffe**

Bei den Schmelzklebstoffen (Hotmelts) wurde jeweils eine Formulierung auf Basis Ethylvinylacetat (EVA), auf Basis amorpher Poly- $\alpha$ -Olefine (APAO) und auf Basis metallocenkatalysiertem Polyethylen (PO) erprobt.

Der EVA basierte Verpackungsschmelzklebstoff, enthält u.a. Kohlenwasserstoff- (KW-) Harze und Fischer-Tropsch-Wachse. Der Klebstoff wird in der Faltschachtelfertigung sowie beim Verschließen von Kartonagen eingesetzt.

Der auf PO (Polyolefinen) basierende Schmelzklebstoff wird für Klebungen in der Verpackungsindustrie, wie z.B. Faltschachtelverschluss, Trinkhalm-Applikationen in OPP-Folie und Tiefkühlpackungen verwendet.

Der APAO-Schmelzklebstoff, der auf ataktischen Poly- $\alpha$ -Olefinen basiert, besteht außerdem aus Naturharzen und einem geringem Anteil von Wachsen. Er kommt beim Einkleben von Öffnungssystemen an Kartonverpackungen zum Einsatz.

Die Viskosität des APAO-Klebstoffes ist deutlich höher als die der anderen Hotmelts (siehe Bild 3.1.4).

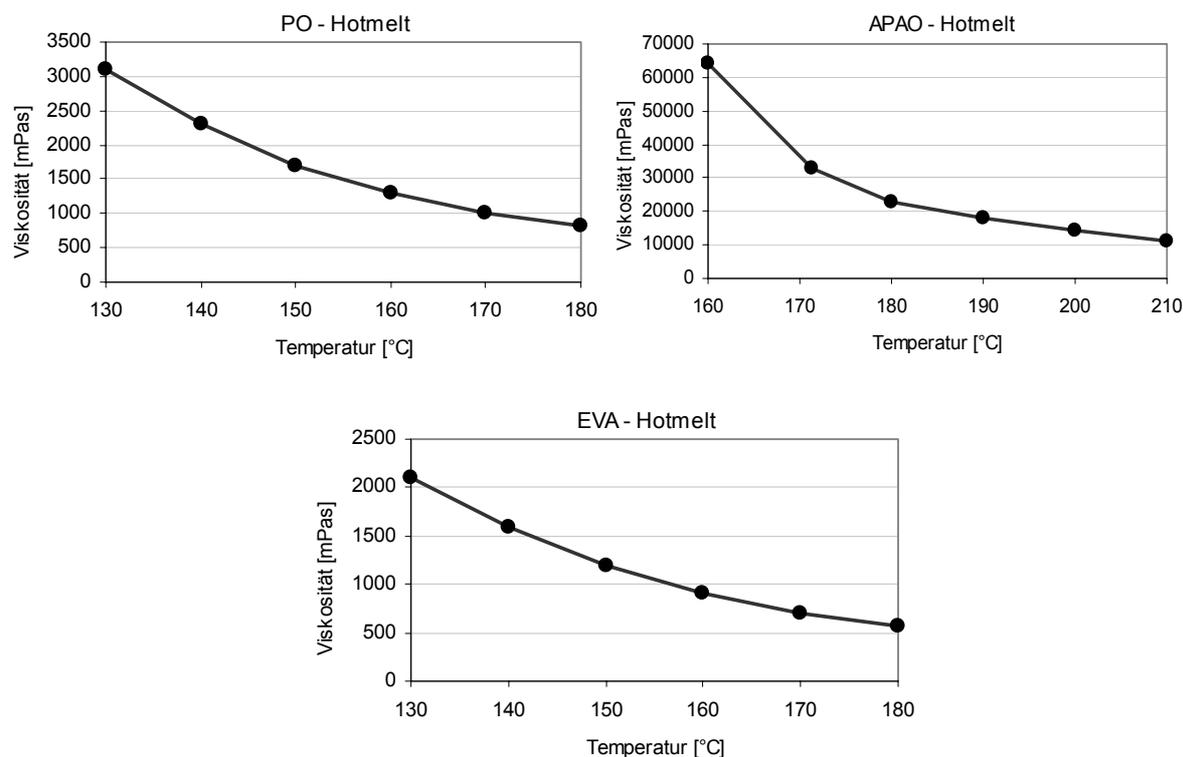


Bild 3.1.4: Viskositätskurven der Modellschmelzklebstoffe (Quelle: Jowat AG)

In der folgenden Tabelle 3.1.3 sind die Zusammensetzungen der Modelklebstoffe zusammengefasst:

EVA-Hotmelt			PO-Hotmelt			APAO-Hotmelt		
Bezeichnung	Beschreibung	Anteil [%]	Bezeichnung	Beschreibung	Anteil [%]	Bezeichnung	Beschreibung	Anteil [%]
Polymer 5	EVA Polymer	14	Polymer 3/4	PO Polymere	45	Polymer 1/2	APAO Polymere	70
Polymer 6	EVA Polymer	4	Harz 2	Teilhydriertes KW-Harz	35	Harz 1	Natur Harz	28
Polymer 7	EVA Polymer	14	Wachs 3	Fischer-Tropsch-Wachs	20	Wachs 1/2	PE-Wachse	2
Harz 2	Teilhydriertes KW-Harz	40						
Wachs 3	Fischer-Tropsch-Wachs	18						
Wachs 4	Paraffin	10						

Tabelle 3.1.3: Zusammensetzung der Modellschmelzklebstoffe

Die verschiedenen Einzelkomponenten der Schmelzklebstoffe wurden für die weiteren Untersuchungen laut Tabelle 3.1.3 bezeichnet. Die Erweichungs- und Verarbeitungstemperaturbereiche der verwendeten Schmelzklebstoffe sind in Tabelle 3.1.4 aufgeführt.

Hotmelt	Verarbeitungstemperatur [°C]	Erweichungsbereich [°C] nach Ring und Kugel Methode
EVA	150-170	105
PO	150-170	110
APAO	190-210	160

Tabelle 3.1.4: Erweichungs- und Verarbeitungstemperaturbereiche der Modellschmelzklebstoffe (Quelle: Jowat AG)

Aufgrund der Komplexität der vorstehend beschriebenen Schmelzklebstoffe war eine weitere Vereinfachung der Modellsysteme notwendig, um die grundlegenden Zusammenhänge aus den summarischen Effekten extrahieren zu können. Es wurden zusätzlich unterschiedliche vereinfachte dreikomponentigen Formulierungen basierend auf EVA-Polymer (als Polymer 5 bezeichnet), Fischer-Tropsch Wachs (Wachs 3) des EVA-Schmelzklebstoffes und Naturharz (Harz 3) modifiziert. Aus den unterschiedlichen Formulierungen wurde der als EVA II bezeichnete Schmelzklebstoff für die weitere Untersuchungen bevorzugt herangezogen.

Der EVA II- Schmelzklebstoff enthält:

28 % EVA: Polymer 5

46% Natur Harz: Harz 3

26% Fischer-Tropsch Wachs: Wachs 3

Ähnliche Formulierungen weisen sowohl kurze Abbinde-Zeiten auf, als auch einen guten Kälte- und Wärmebeständigkeit und werden in der Kartonagen- und abfüllenden Industrie eingesetzt. Die Abhängigkeit der Viskosität des EVA II-Hotmelts von der Temperatur ist in Bild 3.1.5 zu sehen.

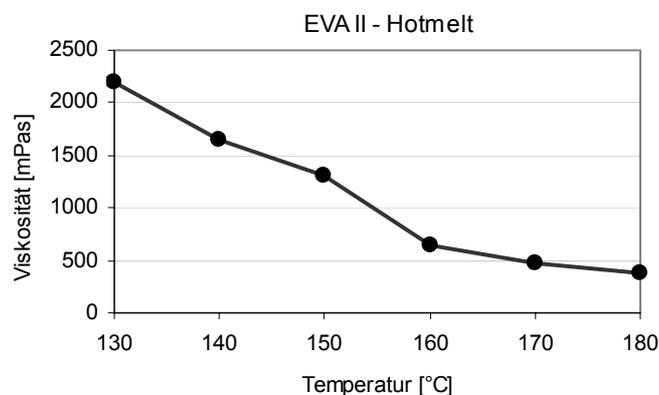


Bild 3.1.5: Viskositätskurve des EVA II-Hotmelts (Quelle: Jowat AG)

### 3.1.2.2 Dispersionsklebstoffe

Als Modelldispersionsklebstoffe wurde jeweils eine Ethylvinylacetat- (EVA-) Dispersion, eine Vinylacetat- (VAc-) Maleinat-Dispersion und eine Acrylat-Dispersion untersucht. Es handelt sich generell um weichmacherfreie und praxisnahe Systeme, die ebenso von der Jowat AG bereitgestellt wurden. Bei diesen Dispersionsklebstoffen befinden sich die für die Klebschichtbildung in Frage kommenden Polymere als feste Partikel in einem wässrigen Dispersionsmittel. Die Dispersionen werden mit Hilfe von Schutzkolloiden und Emulgatoren stabilisiert. Die Ausbildung der Klebschicht erfolgt nach Verdampfen der flüssigen Phase.

Der zu untersuchende EVA-Dispersionsklebstoff findet seine technische Anwendung in der Faltschachtelfertigung und bei Klebung von Folien bzw. Lackierungen. Die VAc-Maleinat Dispersion wird als Verpackungsklebstoff für gestrichene und kalandrierte Papiere eingesetzt. Der Acrylat-Dispersionsklebstoff wird zur Klebung olefinischer Folien auf gestrichene oder bedruckte Papieren verwendet. Die folgende Tabelle 3.1.5 gibt einen Überblick über das Eigenschaftsprofil der untersuchten Dispersionsklebstoffe.

Techn. Daten	Dispersionsklebstoffe		
	EVA	Maleinat	Acrylat
Festkörper [%] (DIN 53189)	60	49	55
Viskosität [mPas] (Brookfield RVT)	ca. 7000	ca. 5000	ca. 150
pH-Wert (DIN 53785)	4	4,5	5
Teilchengröße [ $\mu\text{m}$ ]	0,3-2	1-3	0,03
Reißdehnung [%] (DIN 53455)	1500-2000	ca.350	800
Tg-Wert [ $^{\circ}\text{C}$ ] (DIN 53765)	ca. -8 (DSC)	ca. -4 (DSC)	ca. -20 (DSC)
	ca. 0 (DMA)	ca. 14 (DMA)	ca. -10 (DMA)
Emulgator-Schutzkolloid	Polyvinylalkohol, oberflächenaktive Substanzen	Polyvinylalkohol	oberflächenaktive Substanzen

Tabelle 3.1.5: Technische Daten der Dispersionsklebstoffe (Quelle: Jowat AG)

### 3.1.3 Chemikalien

Als Messflüssigkeiten zur Randwinkelmessung an Modelloberflächen wurden folgende Substanzen verwendet:

- Wasser, H<sub>2</sub>O in Milli Q<sup>+</sup>-Qualität. In einer zweistufigen Wasseraufbereitungsanlage der Firma Millipore wurde das Wasser durch Umkehrosmose (Milli RO 10) und Ionenaustausch (Milli Q<sup>+</sup>) gereinigt.
- Formamid: puriss. p.a.,  $\geq 99,5\%$ , Fluka Chemie
- Glycerin:  $\geq 99,5\%$ , wasserfrei, BioChemika Ultra, Fluka Chemie
- Ethylenglykol:  $\geq 99,8\%$ , Spectranal, Riedel-deHaën

- Diiodmethan: purum,  $\geq 98\%$ , Fluka Chemie
- 1-Bromnaphthalin: purum,  $\geq 95,0\%$ , Fluka Chemie
- Toluol: absolut, puriss.,  $\geq 99,7\%$ , Fluka Chemie
- Dioxan: puriss. p.a.,  $\geq 99,9\%$ , absolut, Fluka Chemie

Zur Methylierung und Reinigung der Glassubstrate kamen folgende Reagentien zum Einsatz:

- Hexamethyldisilazan, HMDS,  $C_6H_{19}NSi_2$ :  $>98\%$ , zur Synthese, MERCK
- Trimethylchlorsilan, TMCS,  $C_3H_9ClSi$ :  $\geq 99,0\%$ , für die Gas-Chromatographie, MERCK
- Octadecyltrichlorsilan, ODTCS,  $CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$ :  $\geq 90\%$ , Sigma-Aldrich
- Cyclohexan,  $C_6H_{12}$ :  $\geq 99,9\%$ , reinst, MERCK
- Wasserstoffperoxid,  $H_2O_2$ : 35%, medizinisch reinst, MERCK
- Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ : 95-97%, zur Analyse, MERCK

Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reinheit der Messflüssigkeiten für die Randwinkelmessung wurde durch Messung der Oberflächenspannung überprüft, da diese von größter Bedeutung bei den durchgeführten Untersuchungen ist.

## 3.2 Messmethoden

### 3.2.1 Randwinkelmesssysteme

#### 3.2.1.1 Goniometrische Analyse - KRÜSS

Eine der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Randwinkelmessmethoden, stellt die Sessile-Drop-Methode (Methode des liegenden Tropfens) mittels Randwinkelmesssystem G2 der Firma Krüss (Hamburg) mit der Meß- und Auswertesoftware G40 (Version 2.01d) dar. Zur Messung des Randwinkels wird hierbei mittels einer Mikroliterspritze ein Tropfen der Messflüssigkeit von ungefähr 5 mm Durchmesser auf das Substrat (Modelloberfläche) aufgebracht. Anschließend wird die Spritzenkanüle aus dem Tropfen herausgezogen.

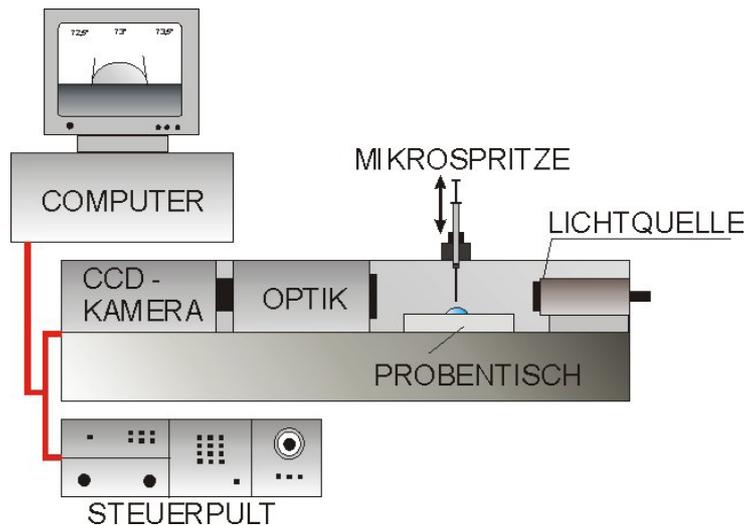


Bild 3.2.1: Schematische Darstellung des Randwinkelmesssystems G2/G40 der Firma KRÜSS

Die Ermittlung des Randwinkels bei diesem Messsystem erfolgt anhand goniometrischer Analyse des digitalisierten Videobildes des Tropfens. Dabei werden zwei Tangenten an das Bild des aufliegenden Tropfens angelegt, der Randwinkel des Tropfens links und rechts automatisch gemessen und dessen Mittelwert berechnet. Die so ermittelten Randwinkel entsprechen statischen Vorrückrandwinkeln. Dieses Messsystem ist für Bestimmung der Randwinkel an Proben mit sehr schneller Penetration nicht geeignet. Der Vorteil dieses Systems liegt dagegen in der einfachen Handhabung und schneller Durchführung der Messungen.

### 3.2.1.2 Tropfenprofil -Analyse - ADSA

*ADSA (axisymmetric drop shape analysis)* ist ebenfalls eine Methode, welche zu den Messmethoden des liegenden Tropfens gehört. Sie ermöglicht es, anhand einer Analyse des Tropfenprofils mit axialer Symmetrie, den Randwinkel und die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit zu bestimmen. Dies geschieht durch „Fitting“ der Laplace-Young'schen Gleichung (3.2.1) der Tropfenprofillinie.

Die allgemeinste Form der Laplace-Young'schen Gleichung lautet:

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right], \quad (3.2.1)$$

$R_1$ ,  $R_2$  sind die beiden Hauptkrümmungsradien des Tropfens,  $\gamma$  ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und  $\Delta P$  stellt die Druckdifferenz zwischen flüssiger und Gasphase dar. Die theoretischen Details dieser Methodik wurden eingehend in den Arbeiten von NEUMANN (1983, 1990, 1996) diskutiert.

Der Einfluss der Gravitation auf die Tropfenform wird bei ADSA mit berücksichtigt. Dies ermöglicht es, größere Tropfen (von einigen Millimetern Durchmesser) zu vermessen; dadurch kann nach NEUMANN (2000, 1996) der Effekt der Linienspannung vernachlässigt werden.

Der Aufbau des ADSA-Messgerätes (am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V IPF) ist in Bild 3.2.2 schematisch dargestellt.

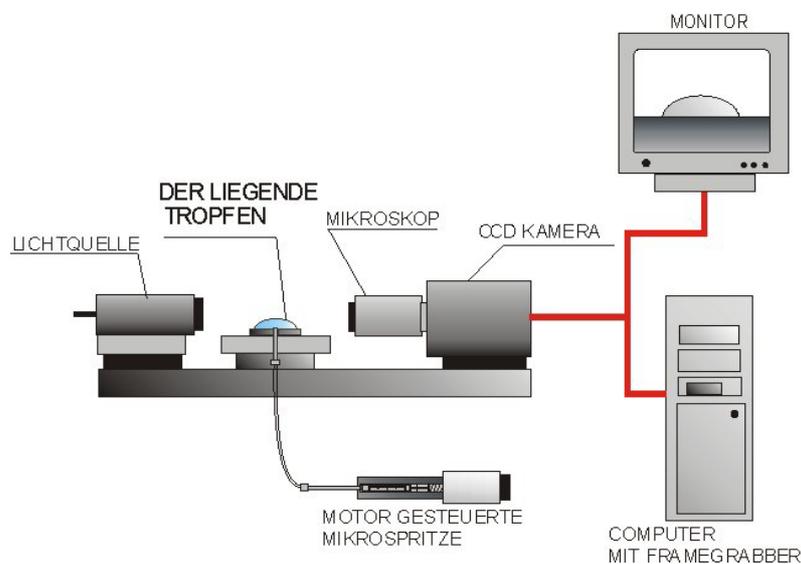


Bild 3.2.2: Schematische Darstellung des ADSA-Messsystems

Dieses Messsystem ermöglicht eine automatische Dosierung von Tropfen definierten Volumens. Wobei die Flüssigkeitszufuhr bzw. deren Absaugung über eine von unten in der Unterlage angebrachte und mit einem Teflonband abgedichtete Kanüle erfolgt. Somit soll die Eliminierung des Störeinflusses der im Tropfen verbliebenen Kanüle während dynamischer Randwinkelmessungen gewährleistet werden.

Das ADSA-Messsystem erlaubt anhand einer Analyse von digitalisierten Aufnahmen eine rechnergesteuerte Ermittlung, sowohl vom Randwinkel und der Oberflächenspannung der Testflüssigkeit als auch vom Tropfenvolumen und Radius der Basislinie während des Messvorganges. Eingangsgrößen wie Dichte der Testflüssigkeit und der Gasphase sowie die Erdbeschleunigung werden bei der Berechnung der Laplace-Gleichung benötigt.

### 3.2.1.3 Hochgeschwindigkeit Tropfenprofil-Analyse - FIBRO

Das FIBRO ist ein Randwinkelmessgerät, das für industrielle Zwecke (speziell für die Papierindustrie) entwickelt wurde. Das Gerät eignet sich durch eine eingebaute Hochgeschwindigkeitskamera, welche die Erfassung von fünf Bildern pro Sekunde ermöglicht, für Randwinkelmessung an Oberflächen mit hoher Penetration (wie Papier-, Textiloberflächen, usw.). Die Ermittlung des Randwinkels mittels FIBRO beruht ebenso wie bei ADSA und KRÜSS- Geräten auf der Methode des liegenden Tropfens. Das Aufsetzen des Tropfens auf die Oberfläche erfolgt dabei vollautomatisiert durch einen kurzen Schlag („*störke pulse*“) auf die Spritzenadel, ausgelöst durch einen Elektromagnet (die Stärke des Schlags sowie seine zeitliche Verzögerung sind optimierbar). In dieser Arbeit wurde das Messgerät FIBRO DAT 1100 der Fa. FIBRO SYSTEM AB (Schweden) eingesetzt.

Das Mikrodosiersystem der Messapparatur ermöglicht eine Einstellung eines gewünschten Tropfenvolumens. Jedes aufgenommene Bild wird mit Hilfe der integrierten Software analysiert. Das Tropfenprofil wird durch die Software digitalisiert und mit einer geeigneten Funktion approximiert (in Bild 3.2.3 grün dargestellt). Anschließend wird der Winkel mit der Basislinie (hellblau) bestimmt. Die Lage der Basislinie wird durch die Software automatisch ermittelt.

Vor der Messung wird die Position der gelben Linie gegenüber der Basislinie in Abhängigkeit von der Unregelmäßigkeiten der Oberfläche eingestellt (je rauer desto größer der Abstand).

Das Tropfenprofil zwischen der gelben Linie und der Basislinie wird dann in einem mathematischen Extrapolationsverfahren berechnet.

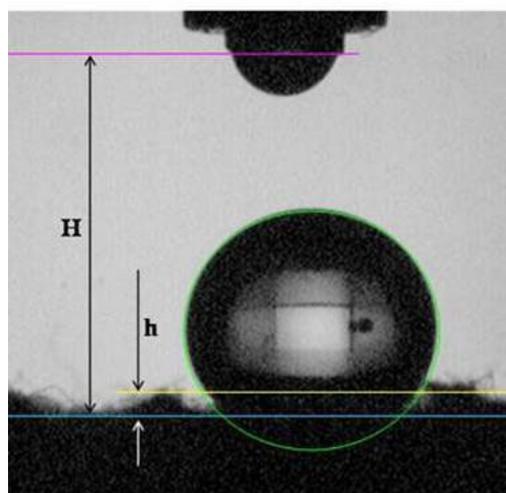


Bild 3.2.3: Geometrische Parameter bei einer Messung des Randwinkels mit FIBRO (Quelle: IPF Dresden)

### 3.2.1.4 Durchführung der Randwinkelmessmethoden

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Randwinkel unterscheiden sich bei den angewendeten Randwinkelmessmethoden hinsichtlich der Vorgeschichte der Tropfenbildung bei der Messung grundsätzlich. Beim Einsatz des KRÜSS-Geräts wurde der sogenannte statische Fortschrittswinkel ermittelt, da hier der Randwinkel vom Tropfen, der unmittelbar nach dem Stoppen der Flüssigkeitszufuhr (Vergrößerung des Tropfens) zur Ruhe gekommen ist, gemessen wurde.

Mit Hilfe des ADSA-Messsystems wurden die dynamischen Vorrück- und Rückzugsrandwinkel ermittelt. Der dynamische Vorrückwinkel wurde dabei durch die Flüssigkeitszufuhr und der dynamische Rückzugsrandwinkel durch das Zurücksaugen der Flüssigkeit erzeugt. Nach Stoppen der Flüssigkeitszufuhr wurde bei ADSA auch der statische Randwinkel (statischer Fortschrittswinkel) gemessen. Bei der ADSA-Methode werden im Vergleich zu den anderen Messmethoden größere Tropfen verwendet.

Beim der Messung mittels FIBRO-Geräts handelte es sich in Hinsicht auf die Vorgeschichte der Tropfenbildung um einen undefinierten Randwinkel, da dieser durch Abwerfen (Abschlagen) des Tropfens der jeweiliger Messflüssigkeit auf die zu messende Festkörperoberfläche erzeugt wurde.

## 3.2.2 Methoden der Oberflächenspannungsmessung

### 3.2.2.1 Methode des hängenden Tropfens

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Profilanalyse des hängenden Tropfens zur statischen und zeitaufgelösten Messung der Oberflächenspannung verwendet. Im Verlauf der Messung wird ein Tropfen der zu vermessenden Flüssigkeit am unteren Ende einer senkrecht aufgehängten Kapillare gebildet. Die Form des Tropfens ist durch die Laplace-Gleichung gegeben, die den Zusammenhang zwischen den Krümmungsradien der Profillinien und Oberflächenspannung ergibt (Gleichung (3.2.1)).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen anhand der Methode des hängenden Tropfens erfolgten mit Hilfe des Tensiometers PAT 1 von Sinterface Technologies Berlin. Die Oberflächenspannung wird mittels Anpassung der Laplace-Gleichung der Tropfenprofilinie ermittelt, wobei die Oberflächenspannung ein *fitting*-Parameter ist. Die Genauigkeit liegt bei  $\pm 0,1$  mN/m. Aus dem Laplace-Profil, das den besten Fit zu der experimentell gemessenen Profillinie (rote Punkte erhalten aus dem Videobild des hängenden Tropfens (Bild 3.2.4)) liefert, ergibt sich der Wert der Oberflächenspannung.

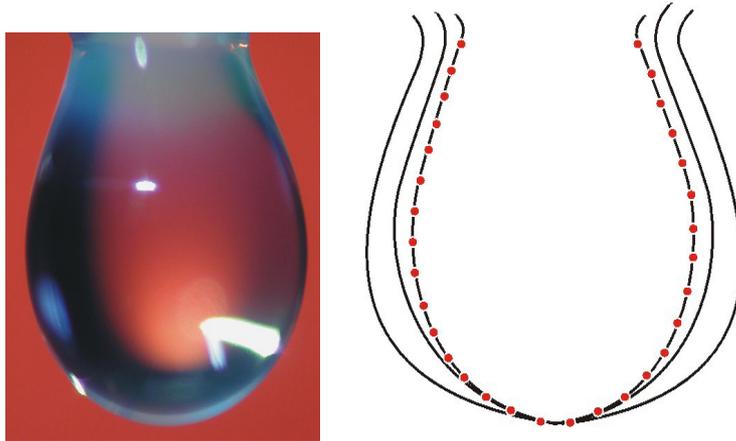


Bild 3.2.4: Das Prinzip der Anpassung der Laplace-Gleichung des Tropfenprofils (rote Punkte sind die Koordinaten des Tropfenprofils)

Die Software errechnet das Modellprofil anhand des Näherungsverfahrens nach RUNGE-KUTTA, das den Integrationsalgorithmus der Laplace-Gleichung in Form von drei Differentialgleichungen ersten Grades ergibt (s. Bild 3.2.5):

$$\frac{dx}{ds} = \cos(\varphi)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin(\varphi)$$

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{1}{R_1} = -\frac{\Delta\rho g z}{\gamma} + \frac{2}{b} - \frac{\sin(\varphi)}{x},$$

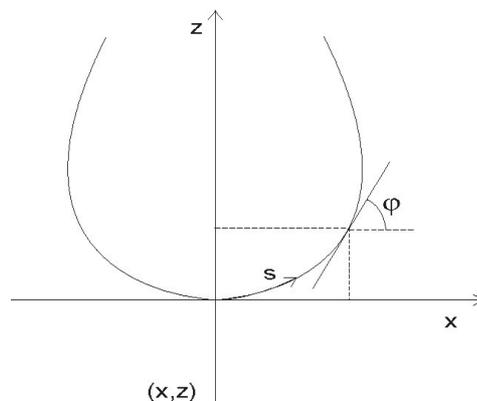


Bild 3.2.5 : Modellprofil nach Runge-Kutta Näherungsverfahren

wo  $\varphi$  der Winkel zwischen  $x$ -Achse und Tangente an der Profillinie im Punkt  $(x, z)$  ist und  $b$  für den Krümmungsradius des Profils im Punkt  $(0,0)$  steht.  $g$  ist die Erdbeschleunigung,  $\Delta\rho$  ist die Dichtedifferenz,  $\gamma$  ist die Oberflächenspannung,  $R_1$  ist der Krümmungsradius des Profils im Punkt  $(x, z)$ ,  $x$  und  $y$  sind die Koordinaten,  $s$  ist die Länge des Bogens des Tropfenprofils. Die Messapparatur des PAT1-Tensiometers besteht aus einem rechnergesteuerten Dosiersystem, das eine langsamere und kontinuierliche Dosierung möglich macht, einer CCD Kamera mit Objektiv und einem Frame-Grabber, der die Digitalbilder in Rechner überträgt.

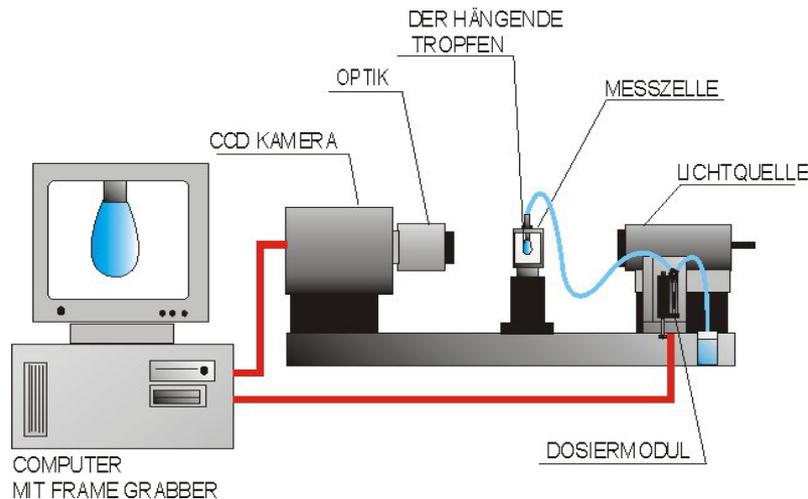


Bild 3.2.6: Schematische Darstellung des Aufbaus von PATI-Tensiometer

Dieser Aufbau (Bild 3.2.6) ermöglicht eine Messung der zeitlicher Änderung folgender Parameter: Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Tropfenvolumen, Tropfenfläche, Radius des Tropfens an der Basislinie und beim liegenden Tropfen, dessen Randwinkel.

Zur Berechnung der Laplace-Gleichung muss die Dichte der Testflüssigkeit, der Gasphase und die lokale Erdbeschleunigung eingegeben werden.

### 3.2.2.2 Wilhelmy-Methode

Bei dieser Methode zur Messung der Oberflächenspannung, wird die Kraft ermittelt, die auf einen Festkörper definierten Umfanges (Plättchen oder Draht) wirkt, welcher in eine Flüssigkeit bzw. Schmelze eintaucht. Die Kraftmessung erfolgt über einen Kraftaufnehmer, durch eine automatisch registrierende Elektrowaage. Für die zu ermittelnde Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. Schmelze gilt:

$$\gamma = \frac{F}{U \cos \Theta} = \frac{g \Delta m}{U \cos \Theta}, \quad (3.2.2)$$

wo  $g$  die Erdbeschleunigung ist,  $\Theta$  der Randwinkel, also der Winkel zwischen der Tangente an der Benetzungslinie und der Festkörperoberfläche (Plättchen oder Draht),  $\Delta m$  die scheinbare Masseänderung vor- und nachdem, dass der Draht bzw. Plättchen eingetaucht wurde,  $U$  der Draht- bzw. Plättchenumfang.

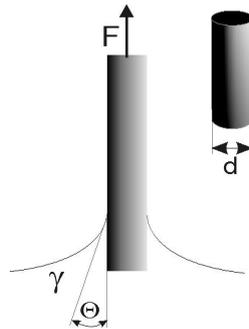


Bild 3.2.7: Benetzung des Drahts mit Durchmesser  $d$  bei Wilhelmy-Methode durch Flüssigkeit mit Oberflächenspannung  $\gamma$  für den Fall, dass die Benetzung nicht vollständig ist

Falls der Randwinkel gleich Null ist, und die verschiedenen Beiträge der äußeren Kräfte bekannt sind oder vernachlässigt werden können, ist die Oberflächenspannung der fluiden Phase als Quotient von gemessener Kraft und bekanntem Umfang der eingetauchten Faser bzw. des Plättchens ermittelbar.

Die Oberflächenspannung von Schmelzklebstoffen im Bereich von Verarbeitungstemperatur wurde an einem Hochtemperatur-Meßaufbau der Wilhelmy-Methode (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) durchgeführt. Bei der Messung wurde ein Platindraht verwendet, dabei konnte von einer vollständiger Benetzung des Drahtes von der Schmelze (Randwinkel  $\Theta=0^\circ$ ) ausgegangen werden. Es wurde Platindraht mit einem Durchmesser von  $100\ \mu\text{m}$  eingesetzt, auf eine Auftriebskorrektur wurde wegen dessen sehr geringer Masse verzichtet. Der Aufbau des Messgerätes ist in Bild 3.2.8 wiedergegeben.

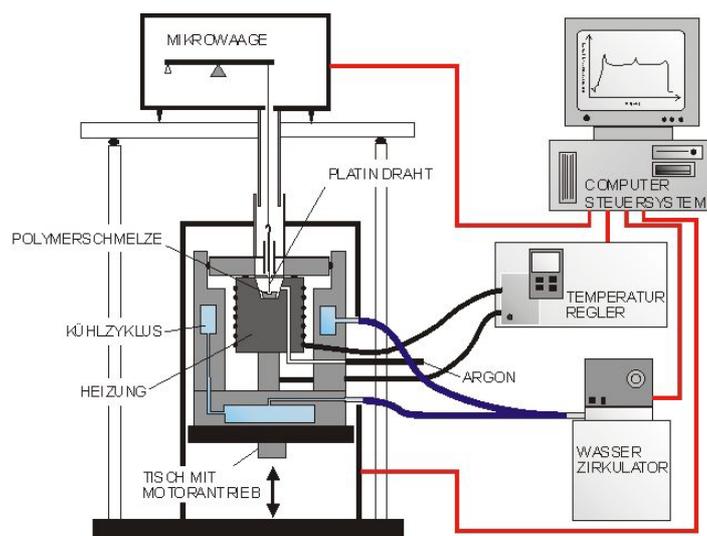


Bild 3.2.8: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Messung der Oberflächenspannung von Schmelzen

Als Spülgas wird Argon verwendet. Die Gewichtsänderung beim Eintauchen des Drahtes in die Schmelze wird mit einer empfindlichen Mikrowaage (Sartorius Typ: 4431) mit einer Genauigkeit von  $1\mu\text{g}$  gemessen. Die Messapparatur ist mit einer beheizbaren Messzelle und einem vertikal beweglichen Tisch mit Linearmotor ausgestattet. Die Temperatur in der Heizzelle, die Geschwindigkeit der vertikalen Bewegung des Tisches, die Registrierung der Gewichtsänderung beim Eintauchen und die Auswahl der Gasatmosphäre in der Zelle werden über einen Rechner gesteuert. Die Temperatur kann dabei mit Genauigkeit von  $\pm 1^\circ\text{C}$  geregelt werden.

### 3.2.2.3 Messung am liegenden Tropfen (Stempel-Methode)

Mit der sogenannten Stempel-Methode kann ebenso die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und hochviskosen Medien (z.B. Polymerschmelzen) bestimmt werden. Diese Methode eignet sich auch für Messungen bei höheren Temperaturen (bis  $500^\circ\text{C}$ ). Das Prüfmedium wird dabei auf einen zylindrischen Stempel aus Edelstahl aufgebracht. Durch eine scharfkantige Ausformung des Stempelrandes wird eine Ausbildung von achsensymmetrischen Tropfen mit steilem Randwinkel bewirkt. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird aus der Tropfenkontur des liegenden Tropfens und der Dichte der Flüssigkeit mittels der Laplace-Young Gleichung (3.2.1) berechnet.

Die Messung der Oberflächenspannung von Schmelzklebstoffen im Bereich von Verarbeitungstemperaturen anhand der Stempel-Methode erfolgte mit Hilfe der vom IPF Dresden entwickelten Messapparatur (WULF, GRUNDKE (1999, 2000)), deren experimentellen Aufbau im Bild 3.2.9 gezeigt ist.

Diese besteht unter anderem aus einer geschlossenen Heizkammer, die es ermöglicht Messungen über einen Messbereich von 20 bis  $500^\circ\text{C}$  durchzuführen.

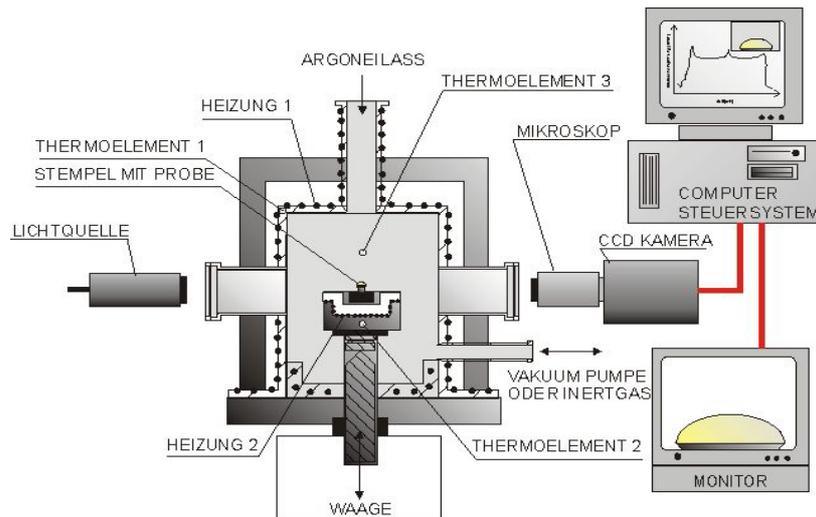


Bild 3.2.9: Schematischer Aufbau der Messapparatur mit Heizkammer zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Schmelzen anhand der Stempel-Methode

Die Heizregelungstechnik der Messapparatur gewährleistet mit Hilfe von mehreren Heiz- und Thermoelementen eine exakte systemgesteuerte Heizratenregelung und Proben temperaturmessung. Mittels einer Vakuumpumpe wird die Entweichung der Gasbläschen, die bei Schmelzen in der Schmelze auftreten, beschleunigt. Um eine chemische Zersetzung des Polymers zu verhindern, ermöglicht der Aufbau, Messungen in Inertgas-Atmosphäre (im gegebenen Fall Argon).

Die Tropfenkonturanalyse bei stufenweise steigenden Temperaturen wird dabei durch Einsatz der bereits beschriebenen ADSA-Methode durchgeführt. Bei der Messung wird ein zylindrischer Edelstahlstempel mit einem Durchmesser von 5 mm und von 10 mm Höhe verwendet. Ein spezielles Merkmal dieser Anlage ist, dass sich der zu vermessende Schmelzetropfen während der Messung auf einer Waage befindet, was eine simultane, temperaturabhängige Ermittlung von Oberflächenspannung und Dichte der Polymerschmelze erlaubt.

### 3.2.3 Messung des Zetapotentials

Das Zetapotential wurde in Kooperation mit dem IPF in Dresden durch Strömungspotentialmessungen unter Verwendung des Elektrokinetischen Analysators EKA (Anton Paar KG, Graz) bestimmt.



Bild 3.2.10: Aufnahme vom EKA der Anton Paar KG Graz mit von IPF Dresden modifizierter Meßzelle

Es wurde dabei das Zetapotential als Funktion des pH-Wertes in einer wässrigen Elektrolytlösung ( $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  KCl-Lösung) ermittelt.

Zur Berechnung des Zetapotentials ( $\zeta$ ) aus Strömungspotentialmessung liegt die Gleichung nach VON SMOLUCHOWSKI zugrunde (JACOBASCH (1996)):

$$\zeta = -\frac{\eta \kappa}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \cdot \frac{dU}{dp} \quad (3.2.3)$$

mit:

$U$  - Strömungspotential / Strömungsspannung,

$p$  - angelegtem Druck,

$\eta$  - Viskosität der Flüssigkeit,

$\kappa$  - elektrischer Leitfähigkeit,

$\varepsilon_r$  - Dielektrizitätszahl und

$\varepsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Während der Messung wird mit Hilfe einer elektronisch gesteuerten Pumpe die wässrige Messlösung durch die Messzelle gepumpt, so dass eine - durch die Förderleistung der Pumpe variierte - Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausströmseite entsteht. In der Messzelle (Bild 3.2.11) wird durch die Anordnung des zu untersuchenden Substrates der höchste Strömungswiderstand des Elektrolytkreislaufes gebildet.

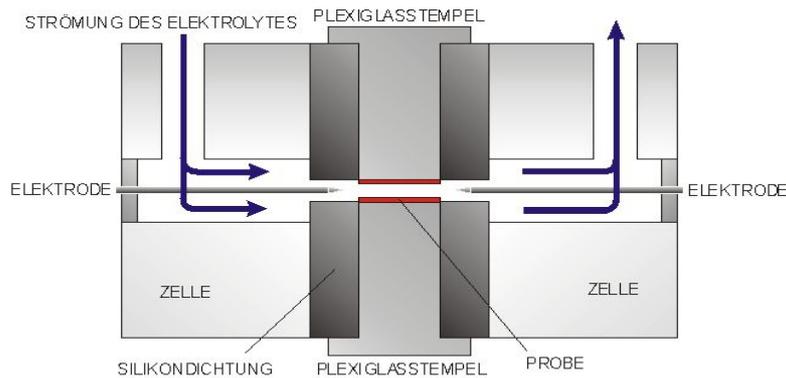


Bild 3.2.11: Von IPF Dresden entwickelte Messzelle des elektrokinetischen Analysators

Zur Messung des Strömungspotentials werden Ag / AgCl -Elektroden verwendet. Die Bestimmung des Druckabfalls in der Messzelle erfolgt mit einem piezoresistiven Druckaufnehmer. Die spezifische Leitfähigkeit und der pH-Wert der Messlösung werden mit Elektroden bestimmt. Ein Auswertungsprogramm steuert in Verbindung mit der Titrationseinheit auch Messabläufe wie wiederholte Messungen an einer Probe, sowie die dazu erforderlichen Spülprozeduren. Die Variation des pH-Wertes während der Messung erfolgt durch Zugabe von HCl und KOH-Lösung.

### 3.2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der röntgen-photoelektronenspektroskopie (XPS) wird die zu untersuchende Oberfläche im Ultrahochvakuum monochromatischer Röntgenstrahlung mit bekannter Energie  $h\nu$  ausgesetzt. Dabei werden Elektronen aus kernnahen Orbitalen und aus Valenzorbitalen herausgeschlagen (photoelektrischer Effekt). Die hohe Primärenergie der Röntgenstrahlung verleiht den Photoelektronen eine kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$ , die es ihnen ermöglicht, den Atomverband und gegebenenfalls die Probenoberfläche zu verlassen ((BISCHOF, POSSART (1983))).

Das Spektrometer gestattet das Bestimmen der kinetischen Energie und der Anzahl der austretenden Photoelektronen. Die Differenz zwischen bekannter Primärenergie  $h\nu$  und die gemessene kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  ergibt die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  der jeweiligen Elektronen

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (3.2.4)$$

Da die Bindungsenergie der Elektronen für jedes Orbital eines jeden Elements charakteristisch ist, kann auf die Herkunft bezüglich Atomart und der Elektronenorbitale der Elektronen geschlossen werden. Das gilt jedoch nur für Photoelektronen von Atomen, die sich nahe der Oberfläche befinden. Photoelektronen, die von Atomen aus der Bulkphase der Probe stammen, dissipieren ihre kinetische Energie an den Elektronenhüllen anderer Atome und tragen zum kontinuierlichen Untergrund des Spektrums bei. Somit ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive analytische Methode.

Die Anzahl der von einer Atomsorte emittierten Photoelektronen steht in einem funktionellen Zusammenhang mit der Anzahl der Atome auf der Probenoberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich. Das Auszählen der Photoelektronen durch die Channeltrons des Spektrometers erlaubt neben der qualitativen Aussage auch eine quantitative Aussage über die elementare chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche bzw. oberflächennaher Bereiche. Bei organischen Polymeren kann man Informationen aus Probetiefen bis zu wenigen Nanometer (ca. 6 nm) erhalten. Die Wahrscheinlichkeit der Austrittstiefe ist im Bild 3.2.12 wiedergegeben.

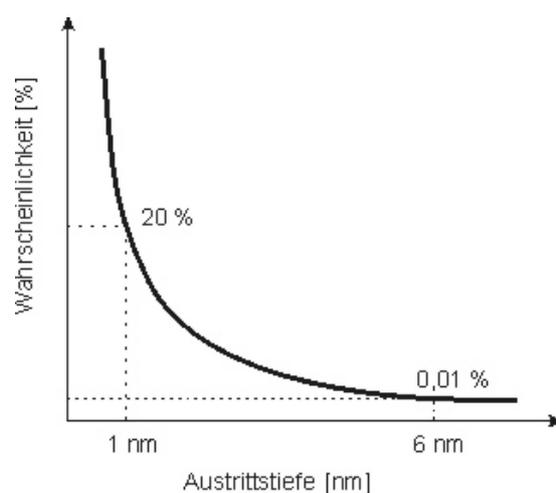
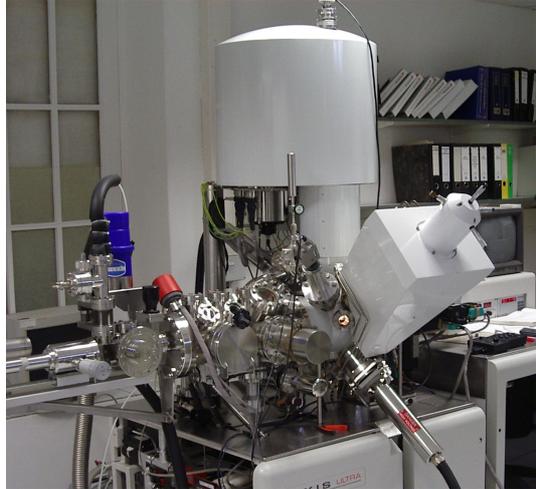


Bild 3.2.12: Die Wahrscheinlichkeit der Austrittstiefe bei XPS (Simon (2002))

Aus der Verschiebungen der Peaklage im Spektrum lassen Schlussfolgerungen über die chemische Umgebung einer Atomsorte zu. So lassen sich beispielsweise bei energetisch hochauflösenden Spektrometern ( $\Delta E < 0,1$  eV) verschiedene Bindungszustände von C-Atomen als Carboxyl-, Carbonyl-, Hydroxylgruppe usw. nachweisen.

Die XPS Untersuchungen an den Modeloberflächen wurde bei dem Kooperationspartner, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF) durchgeführt (Bild 3.2.13). Die Untersuchungen erfolgten mit dem Spektrometer AXIS ULTRA (Kratos Analytical, England), das über eine monochromatisierte Al  $K\alpha_{1,2}$  Röntgenröhre mit einer

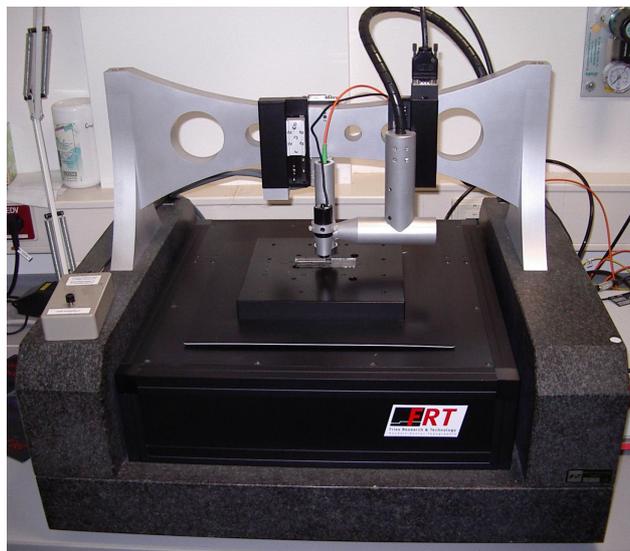
Aufnahmeleistung von 300 W bei 20 mA verfügt. Aus den Peakflächen wurden unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) und der Spektrometer-Transmissionsfunktion (Tx. Function) die Atombrüche (Atomic Conc %) und die Massenbrüche (Mass Conc %) berechnet.



*Bild 3.2.13 AXIS ULTRA Spektrometer (Kratos Analytical, England)*

### 3.2.5 Messung der Rauigkeit mittels MicroGlider

Der in vorliegender Arbeit eingesetzte MicroGlider arbeitet als optisches Profilometer (2D), sowie wie als bildgebendes Messgerät (3D).



*Bild 3.2.14: MicroGlider-Messgerät zur optischen Rauheits- / Topographieuntersuchung*

Der im MicroGlider eingesetzte Sensor benutzt ein Verfahren, das auf der chromatischen Aberration (im Prinzip den wellenlängenabhängigen Brechungsindex) der eingesetzten

optischen Komponenten beruht. Dabei wird die Probe mit fokussiertem Weißlicht beleuchtet. Eine passive Optik mit großer chromatischer Aberration fächert das Weißlicht vertikal in Fokuspunkte verschiedener Farbe bei verschiedenen Höhen auf. Trifft fokussiertes Licht auf die Oberfläche, wird dieses Licht, im Gegensatz zu unfokussiertem Licht, optimal reflektiert. Es gelangt durch die gleiche Optik und ein Glasfaserkabel in ein Spektrometer (Bild 3.2.15).

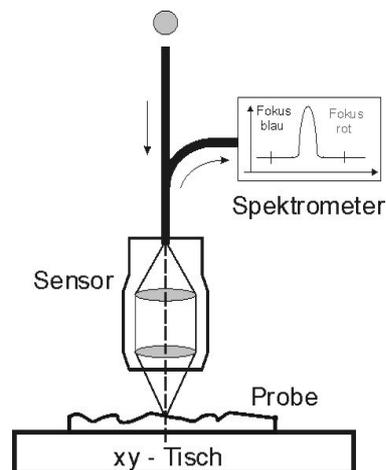


Bild 3.2.15: Prinzip des optischen Sensors des MicroGlider-Geräts

Die Wellenlänge (Farbe) des reflektierten Lichtes ergibt somit über eine Kalibrationstabelle die Entfernung des Sensors zur Probe (zuzüglich Arbeitsabstand). Der maximale Höhenmessbereich beträgt ca. 300µm, das lokale vertikale Auflösungsvermögen des Sensors ca. 10 nm. Das Gerät ermöglicht eine Messfläche von bis zu 100 mm x 100 mm.

### 3.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mittels der Thermogravimetrische Analyse lässt sich die Masseveränderung von Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur erfassen. Durch TGA-Messungen erhält man Informationen über die thermische Stabilität von Stoffen und das Temperaturveränderungs-, bzw. Zersetzungsprofil. Die TGA-Untersuchungen an Schmelzklebstoffen wurden am IPF Dresden mit einem Thermogravimetrischen Analysator TGA Q500 von TA Instruments durchgeführt. Die Hauptelemente der Anlage sind eine Thermowaage, ein Hochleistungs-ofen und ein Spülgassystem. Die Temperaturregelung und -messung, ebenso wie die Spülgasdosierung erfolgt dabei über eine elektronische Steuerung.

### 3.2.7 Messung des Wasserabsorptionsvermögens von Papiermodellwerkstoffen

Die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens der verschiedenen Papierwerkstoffe erfolgte nach Cobb-Verfahren und anhand einer Penetrationsdynamikmessung. Beide Methoden wurden von dem Verbundpartner Papiertechnische Stiftung (PTS) durchgeführt. Das Cobb-Verfahren erfolgte nach DIN EN 20 535, die Werte der Wasseraufnahme wurde je nach Substrat entweder nach 10 oder 30 sec (Cobb(10) oder Cobb(30)) in  $\text{g/m}^2$  bestimmt. Dabei wird die Wasseraufnahme einer Probe mit einer definierten Fläche durch Wägung der von der Probe aufgenommenen Flüssigkeitsmenge bestimmt. Die Methode des „Penetration Dynamik Analysators (PDA)“ ermittelt zur Wasserabsorptionsfähigkeit auch Daten zur Benetzbarkeit der Substrate. Bei der Messung werden die Papierproben zur Erfassung des Penetrationsprozesses bei dem Kontaktieren mit Flüssigkeit von hochfrequenten Ultraschallsignalen niedriger Energie durchstrahlt. Die Intensitätsänderung des vom Sender durch die Messprobe zum Empfänger gesandten Ultraschallsignals wird aufgezeichnet. Dieser Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit enthält wesentliche Informationen zur Penetrationsdynamik.

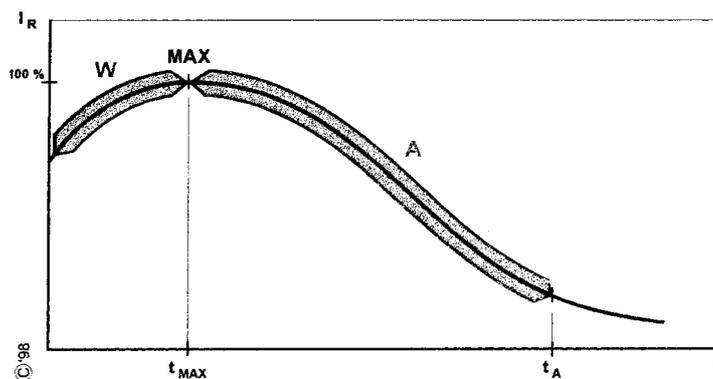


Bild 3.2.16: Intensität-Zeit-Diagramm des PDA-Messgerätes (Quelle: PTS)

Aus dem Kurvenverlauf werden bestimmte Parameter berechnet:

- MAX: Benetzungsphase der Oberfläche abgeschlossen, Beginn der Flüssigkeitspenetration, charakterisiert vorrangig die Oberflächenhydrophobie
- A(t): Integral über der Kurve über eine vorgegebene Zeit(t), Maß für die Wasseraufnahme zum Zeitpunkt t (nach 30 sec A(30)).

Da diese Messungen als externe Zuarbeiten zustande kamen, wird auf umfangreichere Beschreibung der Methoden verzichtet.

### 3.2.8 Schälprüfung von Klebungen

Während bei den Beanspruchungen auf Zug, Zugscherung, Schub bzw. Torsion vielfach komplexe Spannungsbelastungen durch Schub- und Normalspannungen vorkommen, treten bei Schälbelastungen vorwiegend Normalspannungen auf. Somit unterscheiden sich die Beanspruchungen auf Schälung, die eine „Linienbelastung“ bei der Prüfung hervorrufen, von den anderen genannten Beanspruchungen, welche eine „Flächenbelastung“ zur Folge haben. Infolgedessen wurde im Hinblick auf die Prüfung des Adhäsionsverhaltens die Schälbeanspruchung vorgezogen.

Die Ermittlung der Schälkraft bei Schälversuchen erfolgte mit Hilfe einer Zugprüfmaschine Z010 (IPF Dresden) der Fa. ZWICK GmbH&Co., Ulm. Diese ist mit einer PC-gesteuerten Messelektronik ausgerüstet. Die Messung der im Versuch vorhandenen Zugspannung erfolgt über den im Messwertaufnehmer eingebauten Kraftsensor. Der Kraftsensor besteht aus einem mechanischen (S-förmigen) Verformungskörper, der über aufgeklebte Dehnungsmeßstreifen (DMS) die Kraft aufnimmt. Zur Auswertung des Versuchs wird die Software testXpert der Fa. ZWICK benutzt.

Zur Bestimmung des Schälwiderstandes von Klebungen wurden 90°-Schälversuche und bei Folien 180°-Schälversuche vorgenommen. Dabei wurden die geklebten Verbunde mittels eines doppelseitigen Klebebands auf eine starre Metallplatte befestigt. Die 90°-Schälversuche wurden durch Einsatz einer Walzen-Schälvorrichtung (Bild 3.2.17) (Eigenbau des IPF Dresden) durchgeführt.



*Bild 3.2.17: 90°-Schälprüfung mittels der Walzen-Schälvorrichtung des IPF Dresden*

### 3.3 Messvorschriften

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Details der durchgeführten Messungen eingehend beschrieben.

#### 3.3.1 Randwinkelmessung

##### 3.3.1.1 Randwinkelmessung mittels goniometrischer Analyse - KRÜSS G2/G40

Die zu vermessenden Modeloberflächen wurden mit doppelseitigem Klebeband auf Glasobjektträger geklebt. Ein Flüssigkeitstropfen wurde mit einer Mikroliterspritze auf die Oberfläche aufgebracht, durch Zufuhr weiterer Flüssigkeit wurde der Tropfen vorsichtig bis zum Durchmesser von 5 mm vergrößert. Nach einer Wartezeit von 30 s wurde der statische Vorrückrandwinkel aus dem Mittelwert des Randwinkels beider Tangenten (linke und rechte Seite) gebildet. Es wurde jeweils pro Oberfläche der Mittelwert aus 20 Messwerten berechnet.

##### 3.3.1.2 Randwinkelmessung mittels Tropfenprofil-Analyse-ADSA

Die Messung wurde nach den Messvorschriften des IPF Dresden, durchgeführt. Um eine Verformungen der Probenoberfläche zu verhindern und eine möglichst ebene Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben bei dieser Messung auf Glasobjektträger mit Hilfe vom doppelseitigen Klebeband verklebt. Die Glasobjektträger wurden dabei mit einem kleinem Loch ( $\varnothing$  0,5 mm) versehen, durch das die Kanüle des rechnergesteuerten Dosiersystems geführt wurde. Die aufgeklebte Probe wurde mit dieser Kanüle durchgestochen und anschließend mit einem dünnen Teflonfaden von der oberen Seite abgedichtet (Bild 3.3.1). Die Messung wurde für jede Probe dreimal wiederholt.

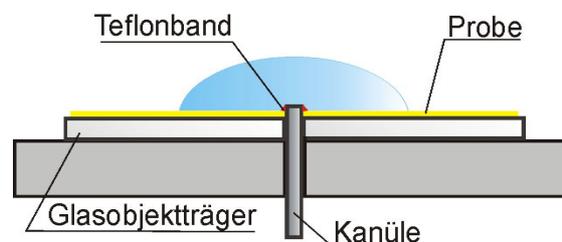


Bild 3.3.1: Präparation der Probe für die ADSA-Messung

### 3.3.1.3 Randwinkelmessung mit FIBRO

Die Messung mittels FIBRO wurde nach Messvorschriften des IPF Dresden durchgeführt. Der ermittelte Wert des Randwinkels wurde jeweils aus dem Randwinkelverlauf, der aus 30 Messungen gemittelt wurde, bestimmt.

### 3.3.2 Messung der Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe

Die dynamische Oberflächenspannung der verwendeten Dispersionskleber wurde mit der Methode des hängenden Tropfens (Gerät PAT1, Fa. Sintertech) gemessen. Um eine Aushärtung des Dispersionsklebstoffs während der Messung zu verhindern, wurde die Messung in wasserdampfgesättigter Atmosphäre bei Raumtemperatur gemessen. Zur Tropfenbildung wurden Einwegpipettenspitzen aus Kunststoff verwendet. Es wurde jeweils der gemittelte Oberflächenspannungsverlauf aus zehn Messungen ermittelt. Die Messzeit betrug 400 s. Die zur Auswertung benötigte Dichte der jeweiligen Dispersionsklebstoffe in flüssigen Zustand wurde durch Pycnometer-Messungen bestimmt.

### 3.3.3 Messung der Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe am aushärtenden Tropfen

An trockener Luft härtet ein hängender Tropfen des Dispersionsklebers während der Messung aus. Unter Volumenverlust verdunstet der wässrige Anteil der Dispersion, bis ein klarer, fester Polymertropfen zurückbleibt. Dieser Vorgang wurde zeitaufgelöst mit dem PAT1-Gerät verfolgt. Die zur Auswertung benötigte Dichte des ausgehärteten Dispersionsklebstoffes wurde wie folgt bestimmt: Das Volumen des erhärteten Tropfens des Dispersionsklebstoffs wurde von der Software des PAT1 aus dem Tropfenprofil berechnet. Die Masse des erhärteten Polymertropfens wurde anschließend durch Wägung bestimmt. Bei dieser Messung wurden ebenfalls Einwegpipettenspitzen aus Kunststoff eingesetzt. Der Oberflächenspannungsverlauf stellt jeweils den Mittelwert von sechs Messungen dar.

### 3.3.4 Kontaminationsversuche

Um zu untersuchen, ob sich Substanzen aus den Proben der Papierwerkstoffe im Kontakt mit den Messflüssigkeiten zur Kontaktwinkelmessungen herauslösen, und diese verunreinigen, wurden Kontaminationsversuche durchgeführt. Hierzu wurden die zu untersuchenden

Oberflächen der Modellsysteme (mit Ausnahme der Laborpapiere) wasserdicht zu einer Trichterform zusammengerollt und mit ca. 3ml Messflüssigkeit gefüllt. Nach 30 min wurde die Messflüssigkeit entnommen und ihre Oberflächenspannung mittels PAT1 Tensiometers gemessen. Für die Kontaktierung der Laborpapiere wurde ein Streifen (20x20mm) in 3 ml der jeweiligen Messflüssigkeit in einem Becherglas für 30 min eingetaucht. Anschließend wurde ebenso die Oberflächenspannung gemessen und mit der Reinsubstanz verglichen. Der ermittelte Verlauf der Oberflächenspannung wurde jeweils als Mittelwert aus 5 Messungen berechnet.

### 3.3.5 Modifikation der Glasmodelloberflächen

Die Reinigung von Glasobjektträgern (Marienfeld 76x26x1 mm) vor der Methylierung erfolgte durch halbstündiges Kochen in einer 70/30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -Mischung mit anschließendem gründlichen Spülen in Milli Q<sup>+</sup>-Wasser. Getrocknet wurden die Glasplättchen an der Luft, nachdem sie im Milli Q<sup>+</sup>-Wasser aufgekocht und dadurch erhitzt wurden. Beim Herausziehen aus dem kochenden Wasser kommt es zum sofortigen Trocknen der Substrate. Diese Prozedur des Trocknens wurde deshalb gewählt, das es bei milden Temperaturen (<100°C) erfolgte, da bei höheren Temperaturen sonst als unerwünschte Nebenreaktion eine Kondensation freier OH-Gruppen auf der Glasoberfläche zu Siloxan-Gruppen einsetzt, die dann einer anschließenden Methylierung entzogen wären. Die so präparierten Substrate weisen eine nahezu ideal hydrophile Oberfläche auf (Wasserrandwinkel  $\Theta < 7^\circ$ ). Die Randwinkel- bzw. Grenzflächenenergiewerte der Modelloberfläche konnten durch die Veränderung der Methylierungsdauer und der Verdünnung des Methylierungsmittels eingestellt werden. Zum Erreichen von Randwinkeln  $\Theta < 50^\circ$  wurde in einer HMDS-gesättigten Gasatmosphäre methyliert. Zur Herstellung hydrophoberer Substrate wurden diese in flüssiger Phase entweder in einer verdünnten HMDS-Lösung von 10:1 Cyclohexan / HMDS (erzielbarer Wasserrandwinkel  $\Theta \approx 50-80^\circ$ ) oder in reinem HMDS (Randwinkel  $\Theta \approx 80-92^\circ$ ) methyliert. Nach der Methylierung wurden die Glasplättchen zuerst mit Cyclohexan und dann mit Milli Q<sup>+</sup>-Wasser sorgfältig gespült. Um noch höhere Randwinkel zu erreichen, wurden weitere Methylierungsreagenzien eingesetzt. Für Randwinkel bis 100° kam Trimethylchlorsilan (TMCS) und über 105° Octadecyltrichlorsilan (ODTCS) zum Einsatz. Bei Methylierung mit ODTCS werden im Gegensatz zum HMDS und TCMS lange Alkylketten (n=18) an die Oberfläche angebunden.

Bild 3.3.2 zeigt schematisch die chemische Reaktion der OH-Gruppen der Substratoberfläche mit den Methylierungsreagenzien:

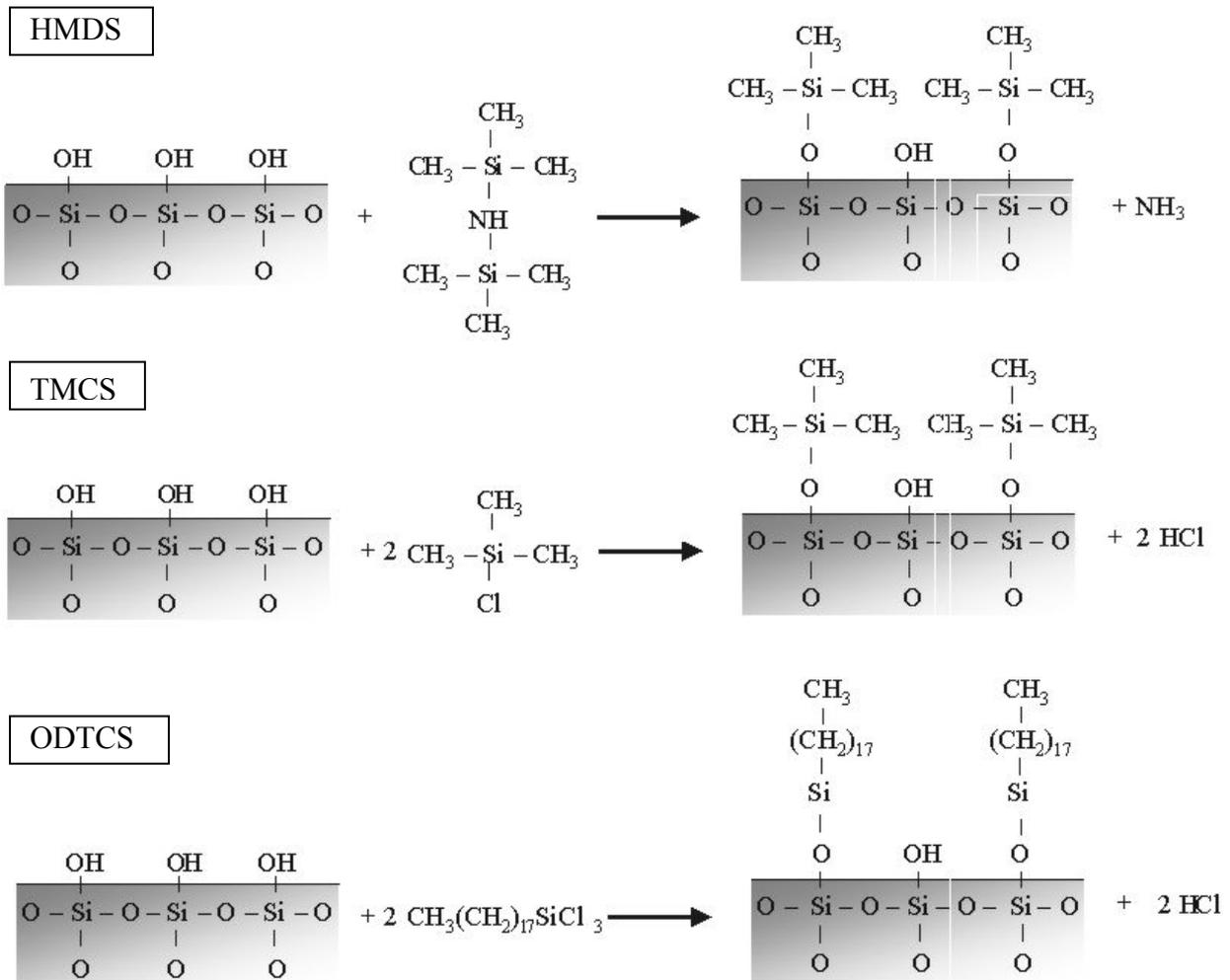


Bild 3.3.2: Schematische Darstellung der Methylierungsreaktion auf der Glasoberfläche durch verwendete Methylierungsreagenzien

Wie in der Abbildung gezeigt, werden durch die Methylierung jedoch nicht alle oberflächlichen Hydroxylgruppen chemisch umgesetzt. Aufgrund der sterischen Ausdehnung der Trimethylsilylgruppen sind nur maximal ca. 10 % der originären Hydroxylgruppen (GRIESER (1984), SONNEFELD (1995)) für die Methylierungsreaktion zugänglich, auch wenn über eine sehr lange Reaktionszeit schließlich eine maximal hydrophobe Oberfläche erzeugt wird und man allgemein von „Vollmethylierung“ spricht.

### 3.3.6 Schälprüfung von Klebverbindungen

Die Haftfestigkeit von Verklebungen auf Glasmodelloberflächen wurde durch Messung des Schälwiderstandes ermittelt. Dabei wurden diese mit den zu prüfenden Klebstoffen gegen einen flexiblen Füge­teil mit einer Breite von 20 mm verklebt. Als flexibler Referenzfüge­teil wurde ein 0,12 mm dickes Glasfaserband bzw. ein 0,4 mm dickes Textilband verwendet. Der Textilstreifen stellte sich aufgrund seiner höheren Zugfestigkeit und besserer Haftung zu Schmelzklebstoffen als eine weitere Alternative für flexibles Referenzmaterial dar.

Bei der Probenherstellung wurden die Schmelzklebstoffe bei ihrer jeweiligen Verarbeitungstemperatur mit Hilfe eines Universal-Filmaufziehgerätes aus rostfreiem Stahl (Typ UF 20 vom Simex GmbH) mit einer Auftragsdicke von 300µm auf die modifizierte Glasoberfläche aufgetragen. Unmittelbar nach der Herstellung des Klebstofffilmes wurde der flexible Referenzfüge­teil auf den Klebstoff aufgelegt und mit einer 500g-Rolle einmal angerollt. Bei Herstellung der Verbunde mit Dispersionsklebstoffen, wurden diese mittels einer Lackhantel aus poliertem Edelstahl (Typ LH30, Simex GmbH) aufgetragen. Die nasse Auftragsdicke betrug 150 µm. Nach Einlegen des Glasfaserbands wurde ebenso mit der 500g-Rolle angerollt. Die so hergestellten Prüfkörper wurden vor der Prüfung 5 Tage bei Raumtemperatur konditioniert.

Die geklebten Verbundproben wurden mit der Rückseite des Glassubstrates mittels eines doppelseitigen Klebebands auf einer starren Metalplatte (120x30x2 mm) befestigt (siehe Bild 3.3.3).

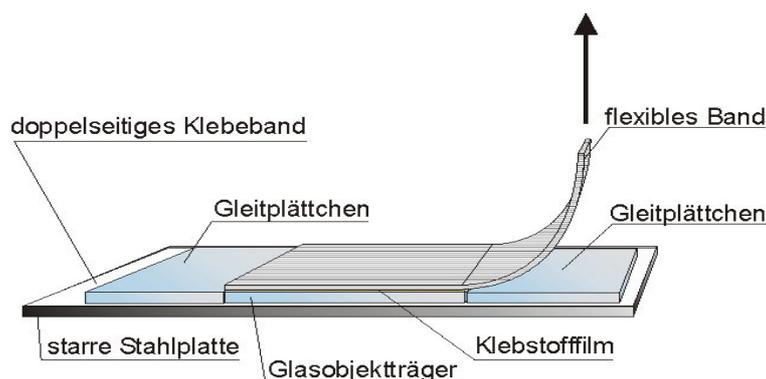


Bild 3.3.3: Abbildung des Prüflings für den 90°-Schälversuch

Die Metallplatte mit der Probe wurde in die Walzen-Schälvorrichtung eingesetzt, wobei das nicht verklebte flexible Band (7cm lang) in die Einspannklemme der Zugprüfmaschine eingespannt wurde (s. Bild 3.2.17). Die Gleitplättchen sorgen für eine bessere Führung der Probe in der Walzen-Schälvorrichtung.

Zur Ermittlung der Schälfestigkeit von Folien, wurden als Referenzmaterial zur Erzielung einer hohen Haftung zwischen Referenzmaterial und Klebstoff, für die Schmelzklebstoff-Verklebungen ein Glasobjektträger (Marienfeld 76x26x1 mm) und für Dispersionsklebstoff-Verbunde die Rückseite eines Getränkeohkartons von PTS Heidenau verwendet.

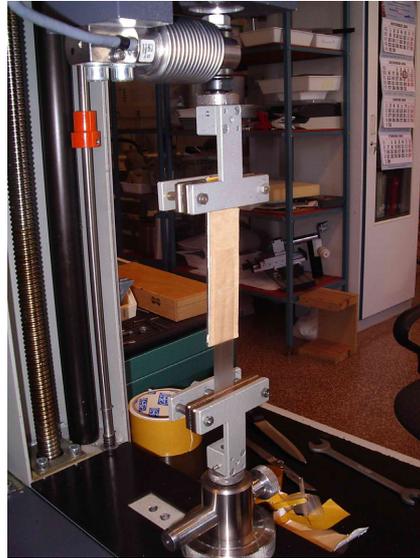


Bild 3.3.4: Seitenansicht des 180°-Schälversuches des Folie / Getränkeohkarton Verbundes

Auftragung der Klebstoffe, Verklebung und Konditionierung erfolgte auf gleiche Weise wie vorstehend beschrieben. Die Metallplatte mit dem Referenzmaterial wurde in die eine Halterung und die Folie in die andere Halterung der Zugprüfmaschine so eingespannt, dass sich die ausgeübte Zugkraft gleichmäßig über die ganze Breite der Probe verteilte (siehe Bild 3.3.4).

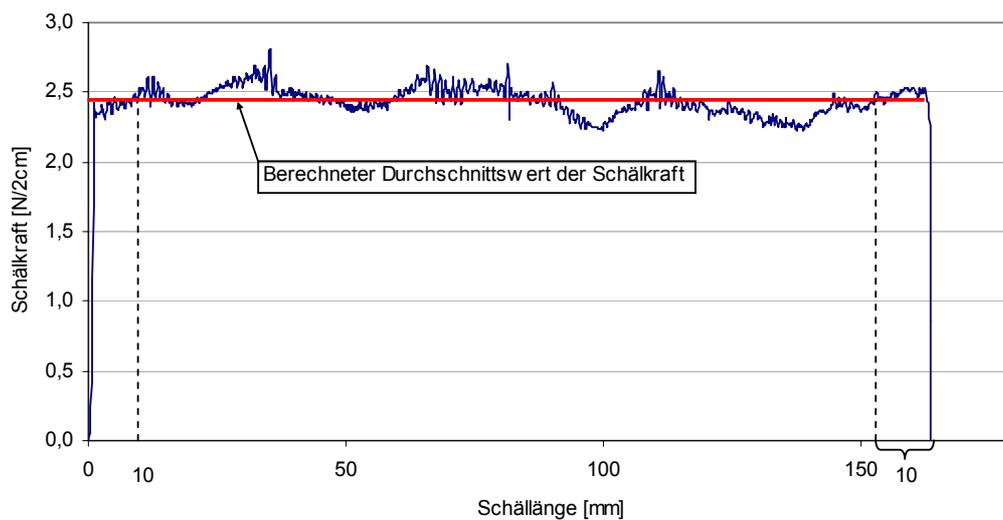


Bild 3.3.5: Schälkraft-Kurve des Ind. Matt Folie / Getränkeohkarton Verbundes mit dem Maleinat-Dispersionsklebstoff

Bei der Schälprüfung mit den verschiedenen Folien wurden für jeden Verbund wenigstens 5 Proben gemessen. Alle Prüfungen wurden mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt. Von jeder Probe wurde aus der Kraft / Schälstrecke-Kurve die auf Streifenbreite bezogene Durchschnittsschälkraft in [N/2cm] ermittelt, wobei die ersten und die letzten 10 mm der Schällänge verworfen wurden (siehe Bild 3.3.5).

### 3.3.7 Weitere Messvorschriften

Die sonstigen Messungen der Wilhelmy-Methode, Stempel-Methode und mittels EKA, XPS, MircoGlider und TGA wurden nach am IPF Dresden vorliegenden Messvorschriften der jeweiligen Methode durchgeführt.

Besonderheiten zu den Messungen:

#### 3.3.7.1 Wilhelmy-Methode

Die Proben wurden in der Messzelle bei einer Heizrate von ca. 40°C/min auf die Messtemperatur vorgeschmolzen. 10 Minuten lang verweilten die Proben bei dieser Temperatur, während mit Argongas gespült wurde. Danach wurde Platindraht mit Durchmesser von 100 µm mit konstanter Geschwindigkeit von 0,3 mm/min in die Schmelze 0,4 mm tief eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 120 s wurde der Draht aus der Schmelze bis zu der Messtiefe herausgezogen. Es wurde jeweils bei 0,35 mm und anschließend bei 0,15 mm Eintauchtiefen gemessen. Die Messungen erfolgten in Argon-Atmosphäre.

#### 3.3.7.2 Stempel-Methode

Ca. 17 mg Schmelzklebstoff wurde auf den Edelstahlstempel aufgebracht. Nach dem Einsetzen des Stempels mit der Probe in die Heizkammer wurde diese evakuiert und anschließend mit Argongas bis zum Atmosphärendruck gefüllt. Die Probe wurde bei einer Heizrate von 10 °C/min zum Schmelzen gebracht. Nach dem Spreiten der Schmelze bis zur Kante des Zylinders wurde die Messzelle wieder evakuiert und unter Argonatmosphäre gesetzt. Mit dem folgendem Aufheizen wurde die höchste Messtemperatur erreicht. Um weitere Messtemperaturen zu erzielen, wurde die Probe stufenweise mit einer Kühlgeschwindigkeit von 10 °C/min abgekühlt. Die Verweilzeit bei jeder Messtemperatur betrug 60 min. Es wurden bei jeder Messtemperatur jeweils 50 Bilder der Tropfenkontur aufgenommen und ausgewertet.

### 3.3.7.3 Messung des Zetapotentials

Für die Strömungspotentialmessung wurden die Schmelzklebstoffe auf Mikroskopie-Deckgläschen aus Alkali-Kalk-Floating-Glas (Marienfeld Superior No.1 10x20 mm) mittels einer Lackhantel (Typ LH30, Simex GmbH, aus poliertem Edelstahl) aufgetragen. Die Auftragsdicke betrug 200 µm. Die Deckgläschen wurden davor mit etwa halbstündigem Kochen in 70/30 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -Mischung und anschließendem gründlichen Spülen in Milli Q<sup>+</sup>-Wasser gereinigt.

Die Dispersionsklebstoffe wurden ebenso wie die Schmelzklebstoffe mit Hilfe einer Lackhantel auf die Mikroskopie-Deckgläschen mit einer nassen Auftragsdicke von 200µm aufgerakelt. Da sich die auf hydrophile Deckgläschen aufgetragenen Dispersionsklebstofffilme während der Messung von den Deckgläschen lösten, wurden mit HMDS methylierte Träger verwendet. Die so präparierten Proben hielten der Belastung der Strömungspotentialmessung stand. Die Proben wurden nach der Auftragung 96 Stunden bei Raumtemperatur konditioniert.

### 3.3.7.4 TGA-Messung

Bei der Messung der Masseveränderung der Schmelzklebstoffe in Abhängigkeit von Temperatur wurden die Proben mit Heizrate 10 K/min von Raumtemperatur bis 700°C aufgeheizt. Bei isothermischer TGA-Messung wurden sie mit Heizrate 40 K/min bis 170°C bzw. beim APAO-Schmelzklebstoff bis 200°C aufgeheizt und ca. 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Der Ofen wurde während der Messung mit Stickstoff (40 ml/min) gespült.

## 4 Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen sowohl zur Charakterisierung der Modelloberflächen und -klebstoffe, als auch zur Verbundfestigkeit der Klebeverbindungen präsentiert. Die dazu eingesetzten Messmethoden wurden oben beschrieben.

Wegen der Vielzahl der eingesetzten Methoden werden die Auswirkungen der in diesem Kapitel ermittelten Werte auf die Adhäsion der Modellverbunde in einem gesonderten Kapitel diskutiert.

### 4.1 Charakterisierung der Modelloberflächen

#### 4.1.1 Morphologische Charakterisierung der Modelloberflächen

Nach HABENICHT (1997) kommt neben der mikroskopischen, d.h. der atomaren bzw. molekularen Ebene, in der sich die eigentlichen Wechselwirkungen zur Ausbildung der Adhäsionskräfte abspielen, der makroskopischen Oberflächenstruktur eine nicht minder bedeutsame Rolle zu. Hierbei spielen die wirksame Oberfläche für die Ausbildung von Haftungskräften und eine eventuelle mechanische Verankerung der Klebschicht in der Fügeiteiloberfläche eine wichtige Rolle. In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächenrauheiten und weitere Informationen zur Oberflächenstruktur bzw. Topographie der Modelloberflächen mit dem oben beschriebenen MicroGlider ermittelt, da andere Messsysteme wie z.B. die Interferenzmikroskopie an diesen Oberflächen aufgrund der hohen Rauigkeit nicht einsetzbar waren. In Tabelle 4.1.1 sind die ermittelten Rauigkeitskenngrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  für die untersuchten Polymerbeschichtungen dargestellt.

	1.	1.1	2.	3.
$R_a$ [µm]	2,49	2,55	2,67	2,67
$R_z$ [µm]	24,66	28,66	29,47	37,26
$R_{max}$ [µm]	27,9	32,73	34,08	71,16

Tabelle 4.1.1: Rauheitswerte der Polymerbeschichtungen

Der Rauheitswert  $R_a$  steht für den arithmetischen Mittenrauhwert,  $R_z$  für die gemittelte Rauhtiefe und  $R_{max}$  für die maximale Rauhtiefe. Diese Rauheitskennwerte wurden in Anlehnung an die in DIN 4768 und DIN EN ISO 4287 befindlichen Berechnungsvorschriften

ermittelt. Wie aus der Tabelle 4.1.1 ersichtlich, wiesen die Polymerbeschichtungen ungefähr die gleiche Rauigkeit auf. Im Vergleich der Rauheitswerte der SBR-Polymerbeschichtungen 1 (Talkumgefüllt) und 1.1 (mit Wachs gefüllt) ist kein Einfluss auf die Rauigkeit durch Einsatz unterschiedlicher Füllstoffe zu erkennen. In Bild 4.1.1 sind die dreidimensionalen Abbildungen der Oberflächenstruktur der Modellbeschichtungen, die mit 3D-Modus gemacht wurden, wiedergegeben.

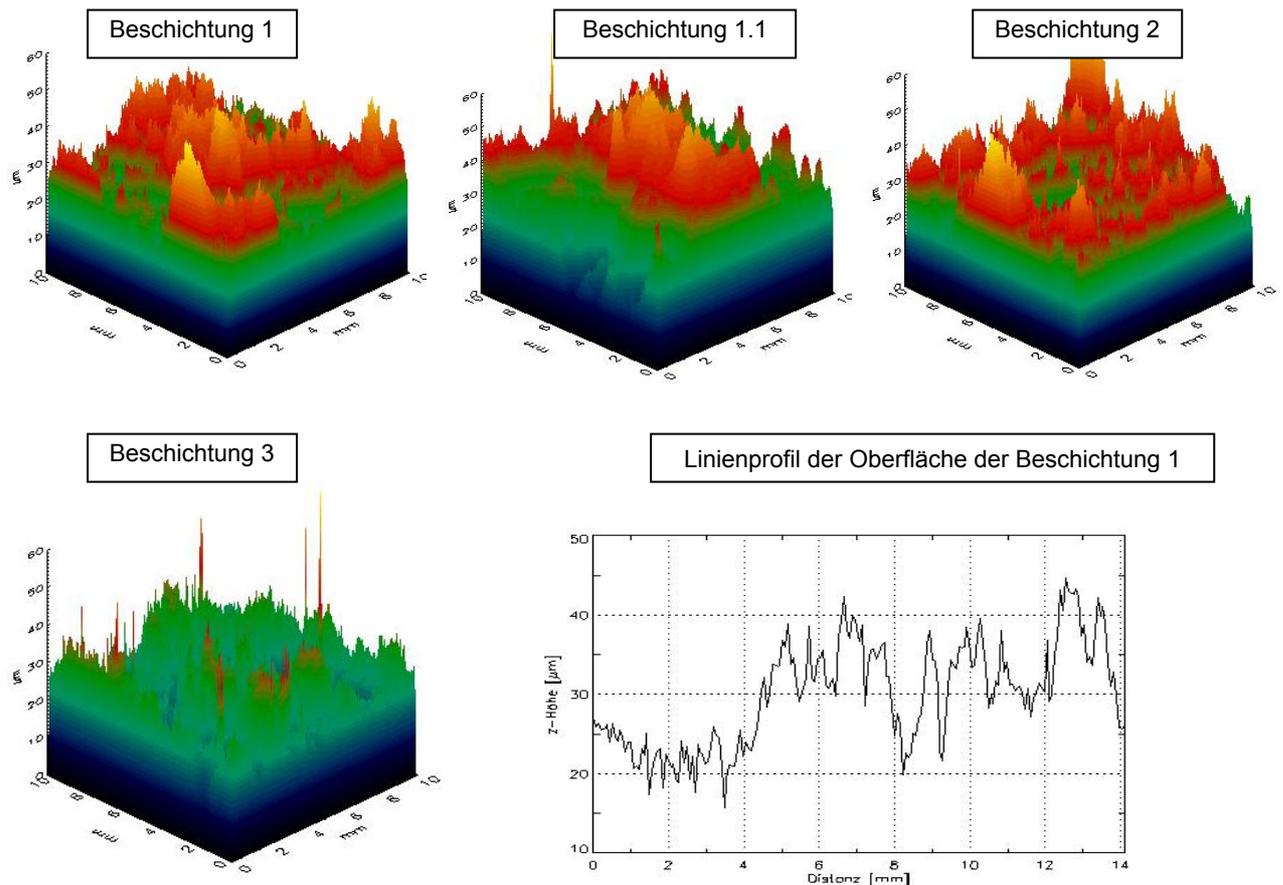


Bild 4.1.1: 3D-Oberflächenstrukturen der Polymerbeschichtungen und Linienprofil der Beschichtung 1

Die Rauheitskenngrößen der Faltschachtelkartons sind in Tabelle 4.1.2 aufgeführt.

	K 1	K 2	K 3	K 4	K 5	K 6
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,68	0,78	1,13	1,06	0,71	0,67
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	6,84	7,01	10,44	15,23	11,35	7,91
$R_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	8,95	7,42	11,68	18,45	24,26	15,97

Tabelle 4.1.2: Rauheitswerte für die Faltschachtelkartons

Die Rauigkeit zwischen unbedruckten und bedruckten / lackierten Faltschachtelkartons der drei verschiedenen Sorten unterscheidet sich nur sehr geringfügig.

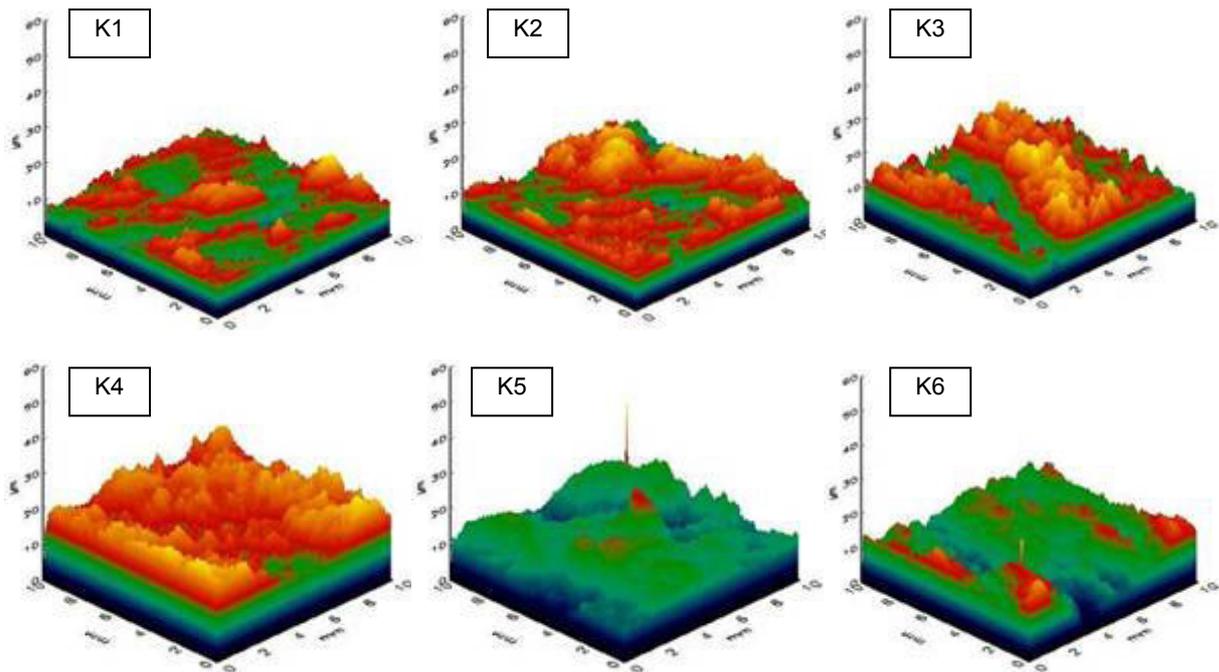


Bild 4.1.2: 3D-Oberflächenstrukturen der Faltschachtelkartons

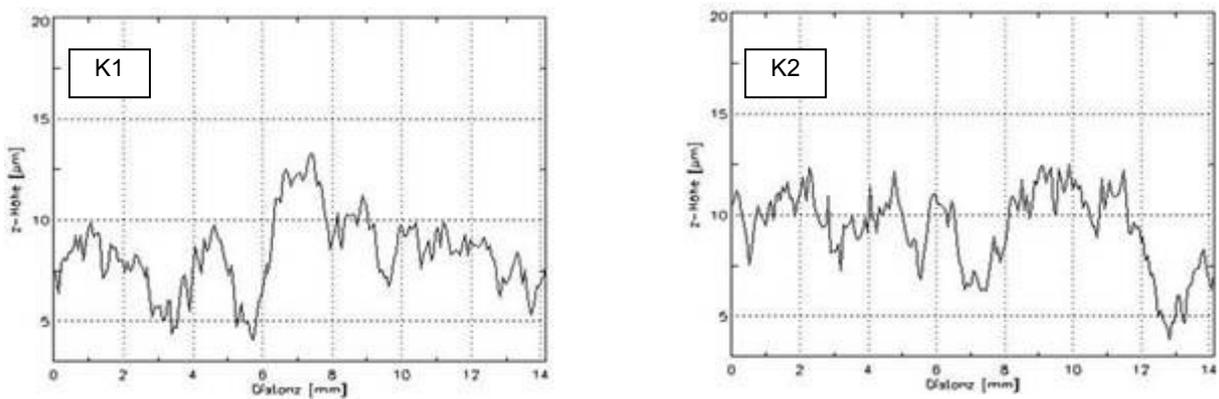


Bild 4.1.3: Linienprofil des bedruckten / lackierten(K1) und unbedruckten(K2) Kartons (Tambrite 240)

Die untersuchten Laborpapiere wiesen im Vergleich zu den Beschichtungen und Faltschachtelkartons wesentlich höhere Rauigkeit auf. Wie erwartet, zeichnen sich die geglätteten Laborpapiere (V 1-2, 2-2, 3-2) durch kleinere Rauheit als die uneglätteten (V 1-1, 2-1, 3-1) Proben aus.

	V 1-1	V 1-2	V 2-1	V 2-2	V3-1	V 3-2
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	5,86	5,34	6,25	5,19	6,28	5,56
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	68,26	60,41	78,23	63,27	74,51	63,65
$R_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	82,57	72,41	87,64	78,86	80,72	71,68

Tabelle 4.1.3: Rauheitswerte für die Laborpapiere

In Bild 4.1.4 sind die 3D-Oberflächen der verschiedenen Laborpapiere dargestellt.

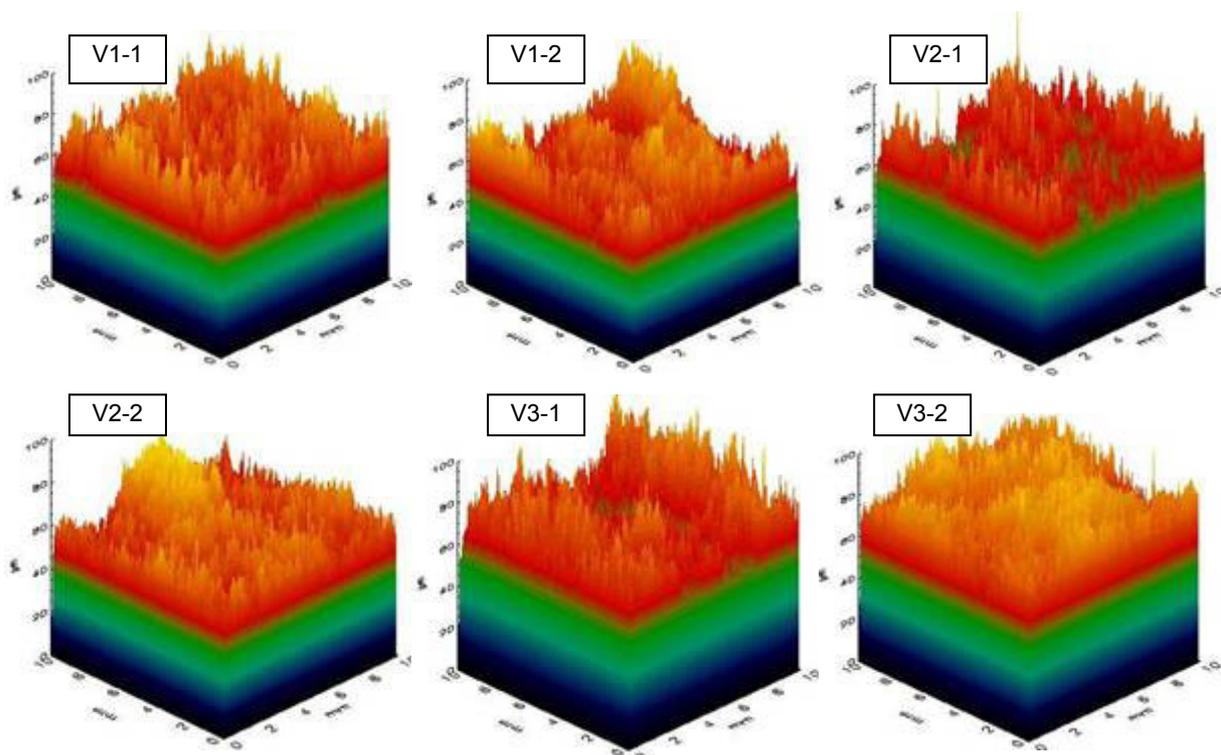


Bild 4.1.4: 3D-Oberflächenstrukturen der verschiedenen Laborpapiere

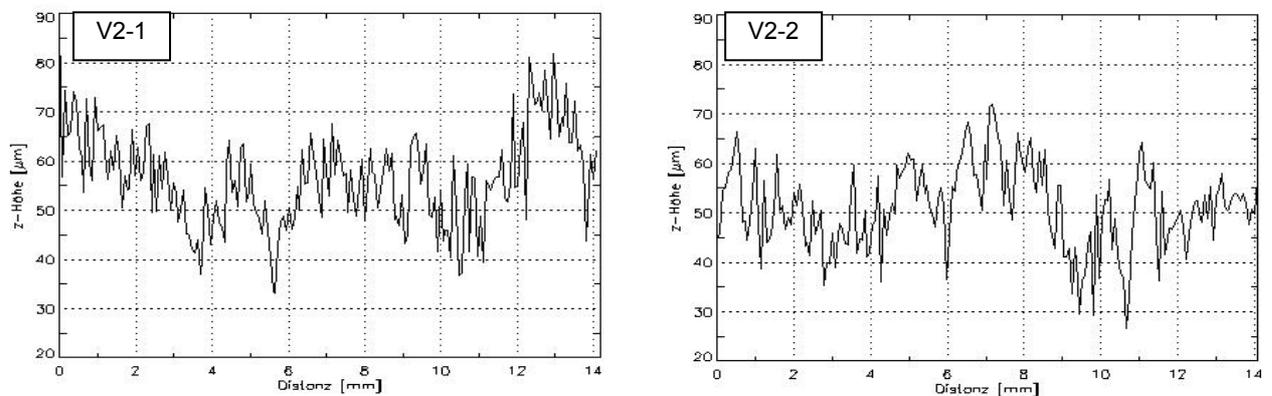


Bild 4.1.5: Linienprofil des V2-1 und geglätteten V2-2 Laborpapiers

Die ermittelten Rauheitswerte der Polypropylenfolien sind in Tabelle 4.1.4 zusammengestellt. Wie ersichtlich, unterscheiden sich die matten und Glanz-Folien bezüglich der Rauigkeit deutlich voneinander.

	OPP1	Jap.Gloss	Jap.Matt Rau	Jap.Matt Glatt	Ind.Gloss	Ind.Matt Rau	Ind.Matt Glatt
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,26	0,20	1,97	1,23	0,18	2,16	0,55
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	5,01	4,12	12,78	12,15	4,58	18,32	5,54
$R_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	5,27	4,65	14,55	13,52	5,06	19,30	5,79

Tabelle 4.1.4: Rauheitswerte für die Polypropylenfolien

Beispielhaft ist in Bild 4.1.6 die Topographieabbildung der japanischen Glanz- und Mattfolie wiedergegeben.

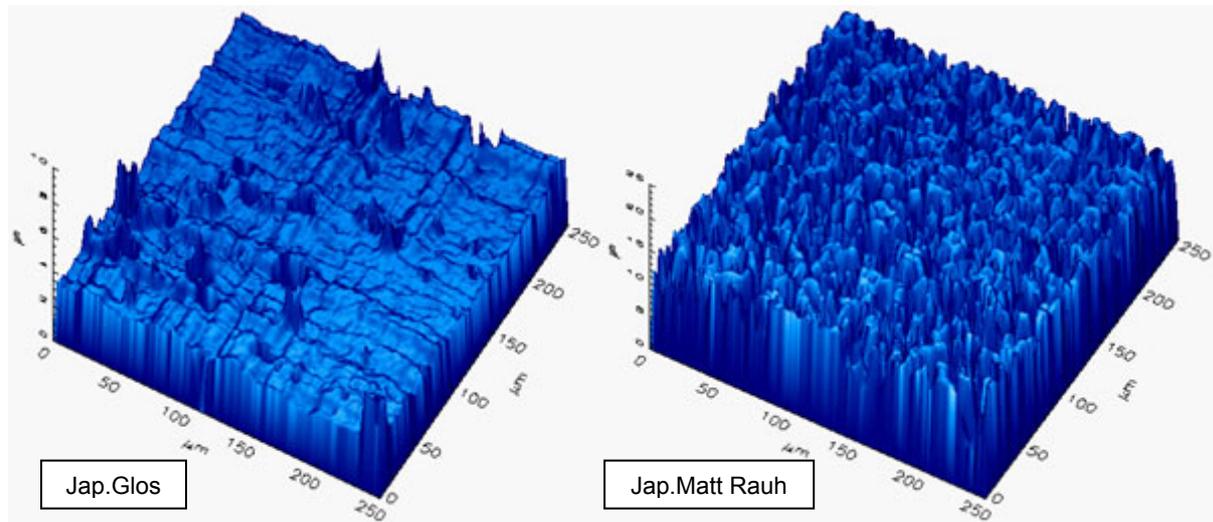


Bild 4.1.6: 3D-Oberflächenstrukturen der japanischen Polypropylenfolien

An der Oberfläche von allen Polypropylenfolien wurden grubchenförmige Vertiefungen mit ungefähr gleicher Größe und Verteilungsdichte an der Oberfläche gefunden. Die Poren erreichen einen Durchmesser von bis zu  $30\ \mu\text{m}$  und eine Tiefe von bis zu  $4\ \mu\text{m}$  (siehe Bild 4.1.7 und Bild 4.1.8). Diese Oberflächenporen könnten bei der Corona-Oberflächenvorbehandlung durch Funkenüberschläge entstanden sein.

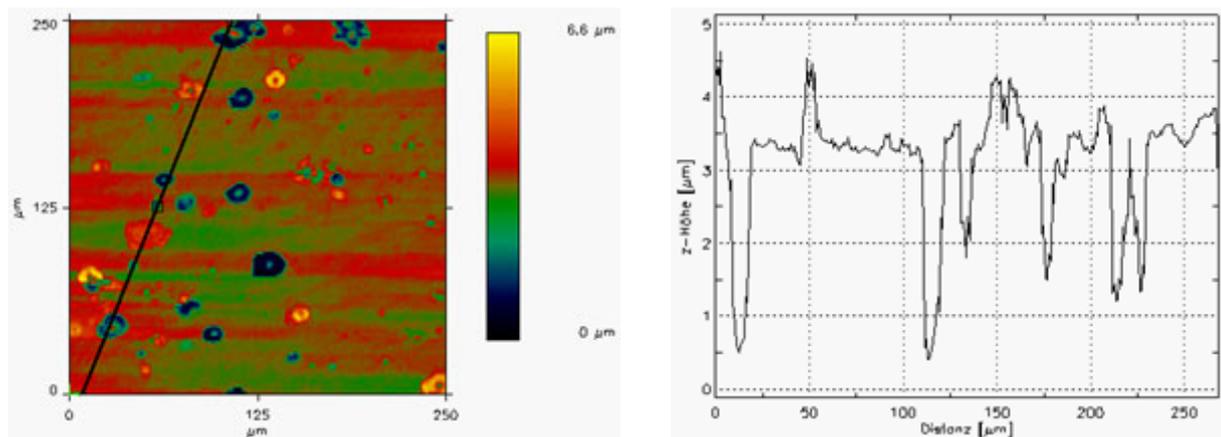


Bild 4.1.7: 2D-Aufnahme mit MicroGlider und Linienprofil der Jap. Gloss Folie

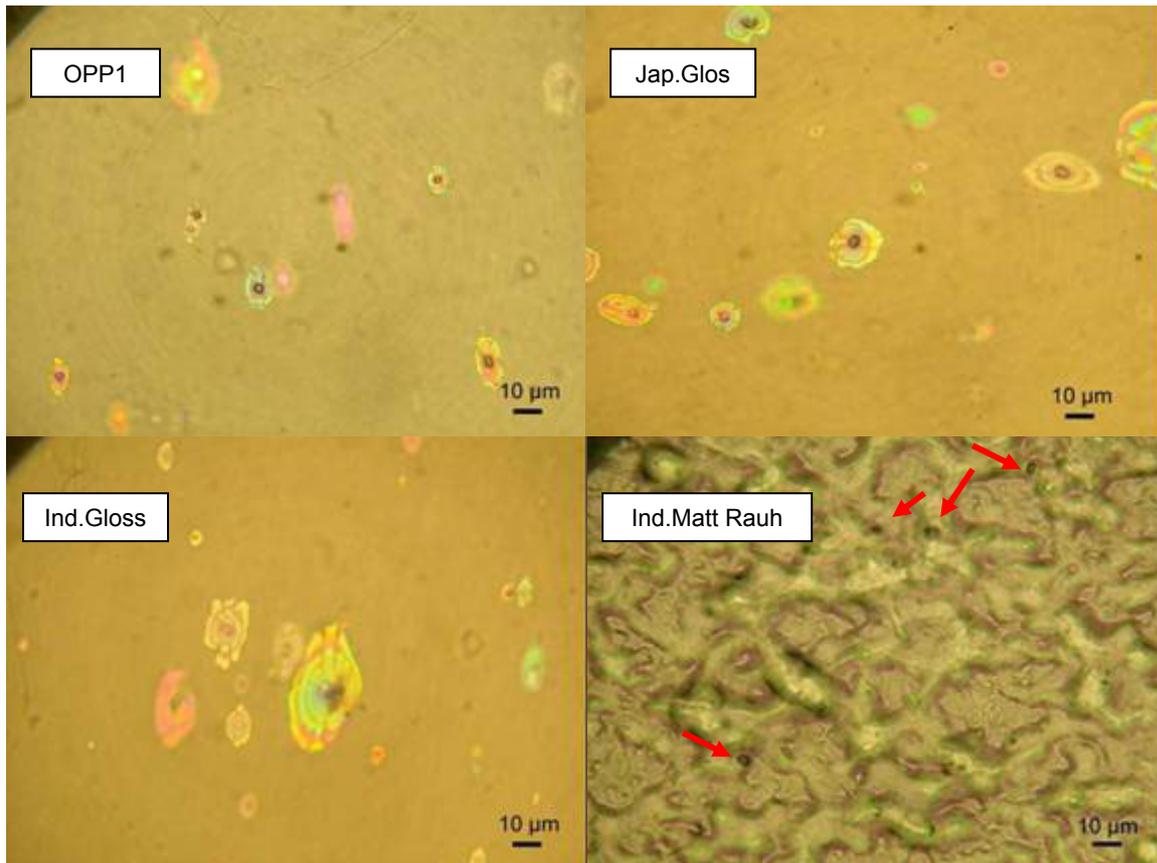


Bild 4.1.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Polypropylenfolien (50x Vergrößerung, Fläche 0,03 mm<sup>2</sup>). Die roten Pfeile deuten auf die Oberflächenporen an der rauhen Seite der matten Ind. Folie.

#### 4.1.2 Randwinkelmessungen an den Modellsubstraten

Wie in Kapitel 2.5.2 gezeigt, wird die Oberflächenenergie eines Festkörpers in der Regel nach der Kontaktwinkelmethode, also durch Messung des Randwinkels zwischen dem Substrat und einem Prüfflüssigkeitströpfchen bekannter Oberflächenspannung bestimmt. Zudem stellt der Randwinkel ein Maß für die Benetzbarkeit dar (vgl. Kapitel 2.4.3). Aus diesen Gründen wurden an den verschiedenen Modelloberflächen Randwinkelmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Messmethoden, welche im Kapitel 3.2.1 näher beschrieben wurden, eingesetzt.

Vor der Kontaktwinkelmessung wurden die zu untersuchenden Oberflächen auf ihre Beständigkeit gegen die Testflüssigkeit untersucht (siehe folgendes Kapitel 4.1.2.1), um damit eine Verfälschung der Ergebnisse durch Lösungseffekte zu vermeiden. In vielen Arbeiten werden allerdings Lösungseffekte, welche durch die fehlende Beständigkeit der Oberfläche gegen die Testflüssigkeit verursacht werden, bei der Messung von Randwinkeln nicht hinreichend berücksichtigt.

#### 4.1.2.1 Auswahl der Messflüssigkeiten

Bei den Randwinkelmessungen an den Modelloberflächen besteht die Möglichkeit, dass durch die Messflüssigkeiten Substanzen aus den Proben herausgelöst werden. Schon geringste Mengen grenzflächenaktiver Moleküle können dabei die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit verändern, und so zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Deshalb ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Gewährleistung der Aussagekräftigkeit und Reproduzierbarkeit des gemessenen Randwinkels, dass es zu keinerlei Veränderungen der Zusammensetzung der Messflüssigkeit während der Messung durch Anlösung des Festkörpersubstrates kommt. Deshalb wurden die für die Messung des Randwinkels in Erwägung gezogenen Flüssigkeiten zuerst bezüglich der Kontamination durch Lösungseffekte getestet. Um zu überprüfen, dass es zu keiner Kontamination der benetzenden Messflüssigkeit durch die benetzte Probe kommt, wurden die Testflüssigkeiten mit den Proben für eine definierte Zeit (30min) in Kontakt gebracht. Anschließend wurde die kontaktierte Fläche der Probe hinsichtlich der Anlösung, wie auch die Testflüssigkeit hinsichtlich einer eventuellen Verfärbung visuell bzw. mikroskopisch untersucht. Für eine präzisere Untersuchung wurden die eventuell auftretenden Löseerscheinungen, die optisch nicht feststellbar waren, anhand Kontaminationsversuche überprüft. Die Durchführung dieser Versuche wurden in Kapitel 3.3.4 näher beschrieben. Dabei wurde die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach halbstündigem Kontakt mit der Probe anhand der Methode des hängenden Tropfens gemessen, und mit dem Wert der Oberflächenspannung der Reinsubstanz verglichen. Trat eine Veränderung in der dynamischen Oberflächenspannung der Testflüssigkeit durch die Kontaktierung mit der Probe auf, wies das auf eine Kontamination der Messflüssigkeit hin. Für die Berechnung der Oberflächenenergie wurden nur Randwinkel von Messflüssigkeiten herangezogen, deren Veränderung der dynamischen Oberflächenspannung bei Kontaminationsversuchen innerhalb 30 Sekunden (Messzeit bei KRÜSS-Messungen) nicht größer als 5% vom Wert der Oberflächenspannung der reinen Substanz war. Im Bild 4.1.9 ist das Kriterium am Beispiel der Veränderung der Oberflächenspannung von Formamid durch Lösungseffekte beim Kontaktieren mit den Modelloberflächen von bedruckten / lackierten Kartons 1, 3 und Karton 5 veranschaulicht.

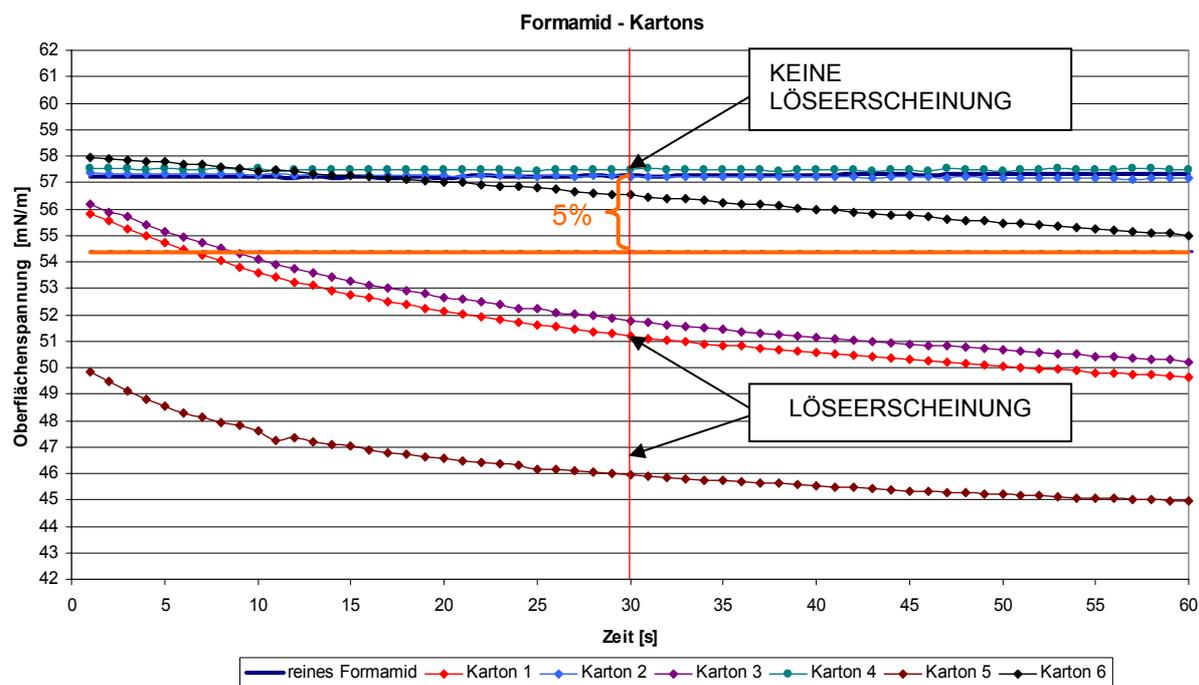


Bild 4.1.9: Kontaminationsuntersuchung an den Faltschachtelkartons mit Formamid

#### 4.1.2.1.1 Auswahl der Messflüssigkeiten für Polymerbeschichtungen

Durch beobachtete Verfärbung oder unter dem Mikroskop beobachtete Anlösung der Polymeroberfläche haben sich die dispersiven Flüssigkeiten wie 1-Bromnaphthalin, Dioxan, Toluol als zu aggressiv den Polymerbeschichtungen gegenüber und dadurch als ungeeignet für die Randwinkelmessung an diesen Oberflächen erwiesen. Zusätzlich zu den optischen Untersuchungen wurden mit den restlichen Messflüssigkeiten, bei denen optisch und mikroskopisch keine Löseerscheinungen festzustellen waren, die vorstehend genannten Kontaminationsversuche vorgenommen. Somit konnte die aus der Kontamination resultierende Veränderung der dynamischen Oberflächenspannung der Testflüssigkeit beim Kontakt mit der Probe festgestellt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass bei der Beschichtung 3 (VAc / Pigment) durch Wasser (siehe Bild 4.1.10) und Formamid (siehe Bild 4.1.11) zu Löseerscheinungen nach 30 Minuten Kontaktdauer mit der Beschichtung kommt.

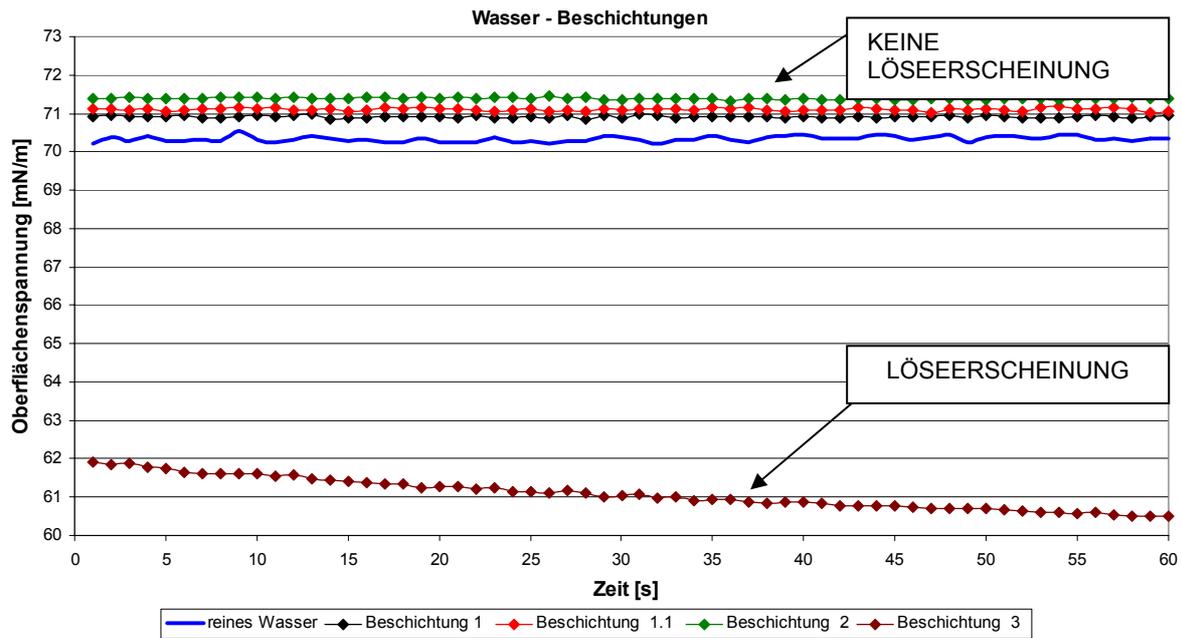


Bild 4.1.10: Kontaminationsuntersuchung an den Polymerbeschichtungen mit Wasser

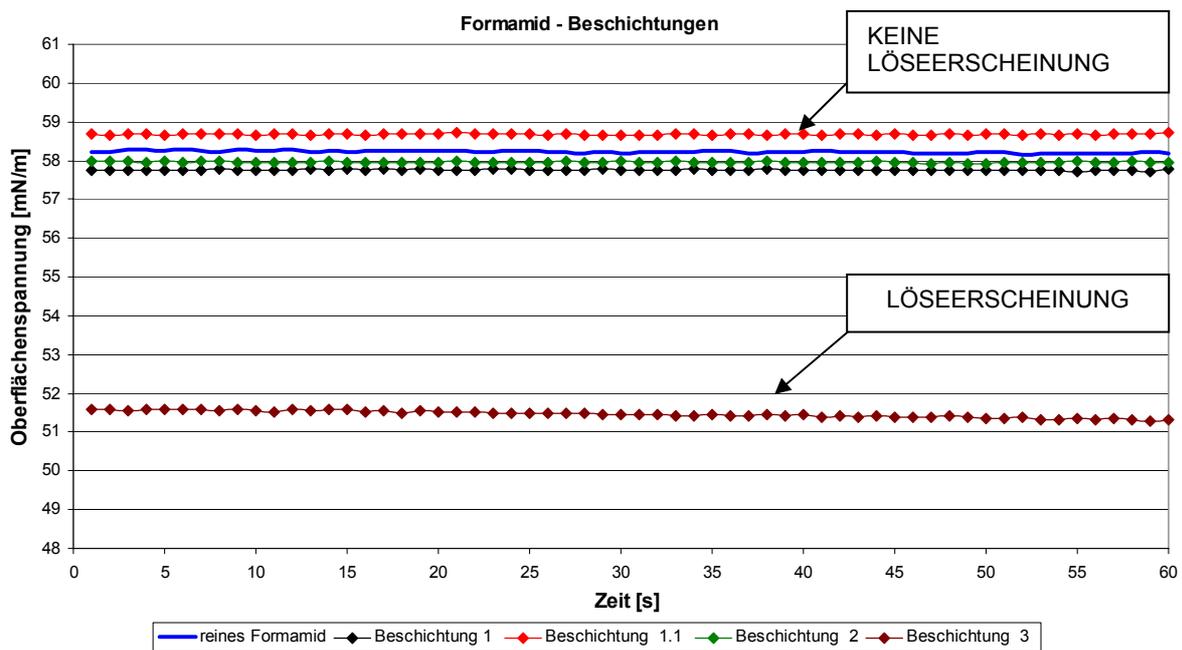


Bild 4.1.11: Kontaminationsuntersuchung an den Polymerbeschichtungen mit Formamid

Mit Ausnahme der Beschichtung 3 (bei Wasser und Formamid) haben sich alle Polymerbeschichtungen dem Wasser, Formamid, Ethylenglykol (siehe Bild 4.1.12) und Glycerin gegenüber stabil bzw. inert verhalten.

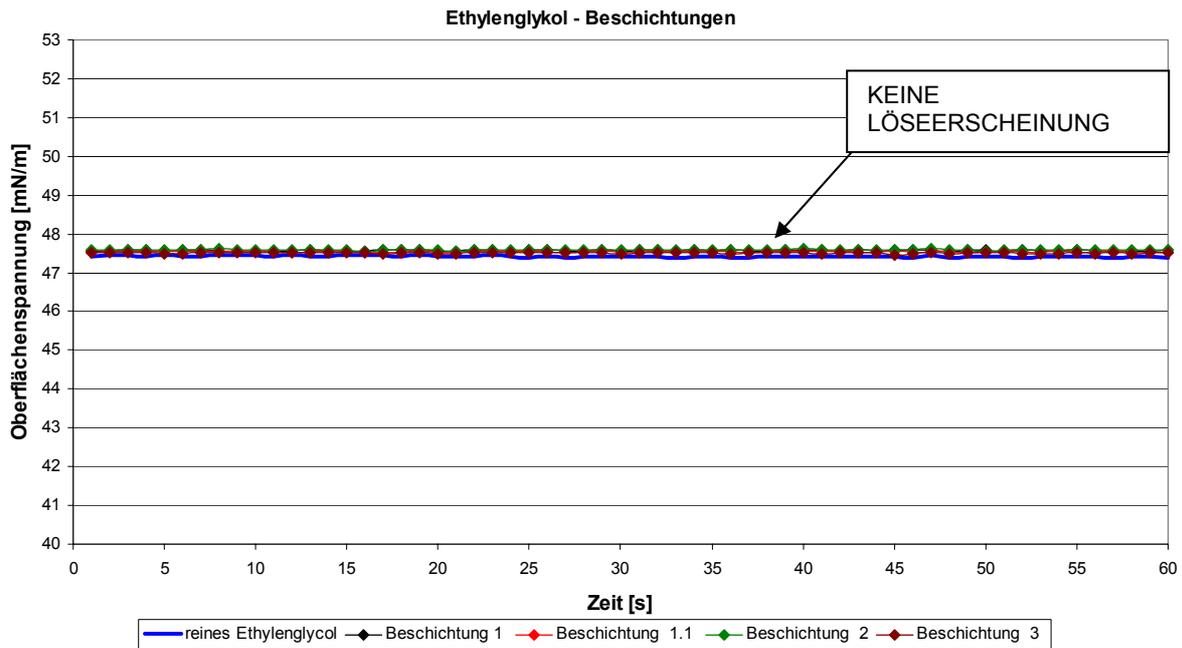


Bild 4.1.12: Kontaminationsuntersuchung an den Polymerbeschichtungen mit Ethylenglykol

Außerdem wurde festgestellt, dass Diiodmethan durch alle Modellbeschichtungen kontaminiert wurde (Bild 4.1.13). Aus diesem Grund wurde Diiodmethan für Randwinkelmessungen nicht herangezogen.

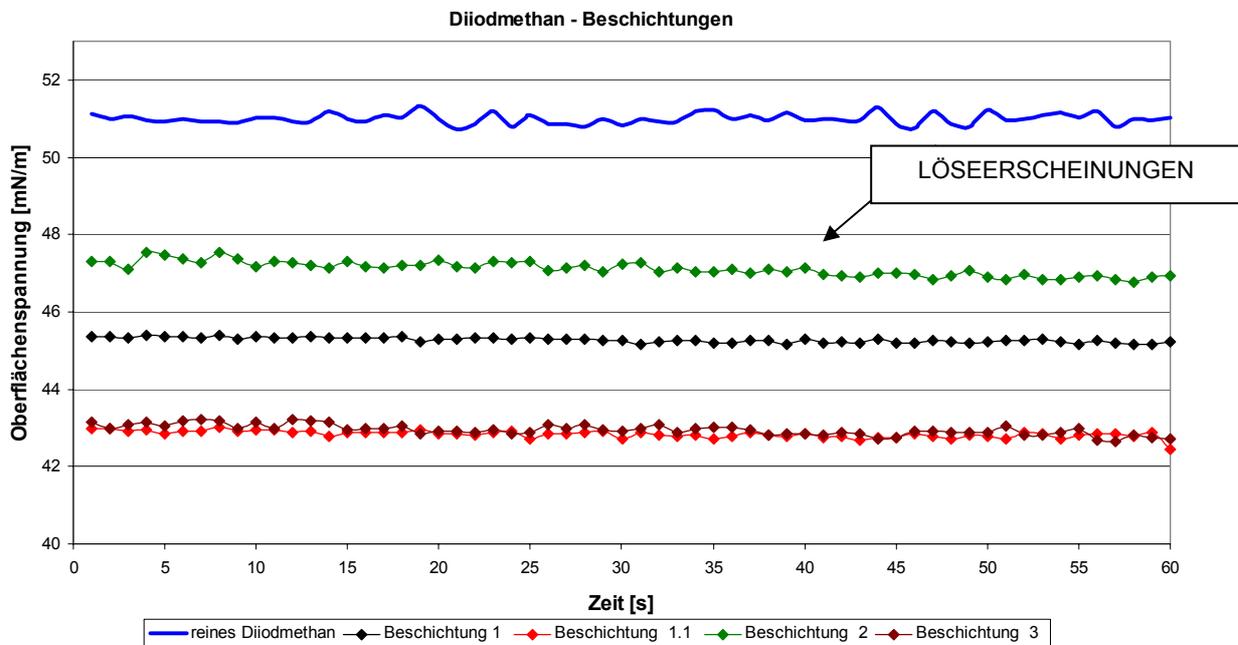


Bild 4.1.13: Kontaminationsuntersuchung an den Polymerbeschichtungen mit Diiodmethan

#### 4.1.2.1.2 Auswahl der Messflüssigkeiten für Kartonoberflächen

Für die Randwinkelmessungen an den Modelloberflächen aus Karton wurden dieselben Messflüssigkeiten wie bei den Polymerbeschichtungen in Betracht gezogen (Wasser, Formamid, Ethylenglykol und Glycerin). Um die Stabilität dieser Messflüssigkeiten gegenüber den Kartonstoffsystemen zu überprüfen, wurden ebenfalls wie bei den Polymerbeschichtungen Kontaminationsversuche vorgenommen. Aus den Untersuchungen konnten bei der Messung mit Formamid an den bedruckten / lackierten Kartons 1, 3, 5 und mit Wasser an den Kartons 5, 6 (m-real SIMCOTE) Hinweise auf schwachen Löseerscheinungen erkannt werden. Siehe Bild 4.1.14 und Bild 4.1.9.

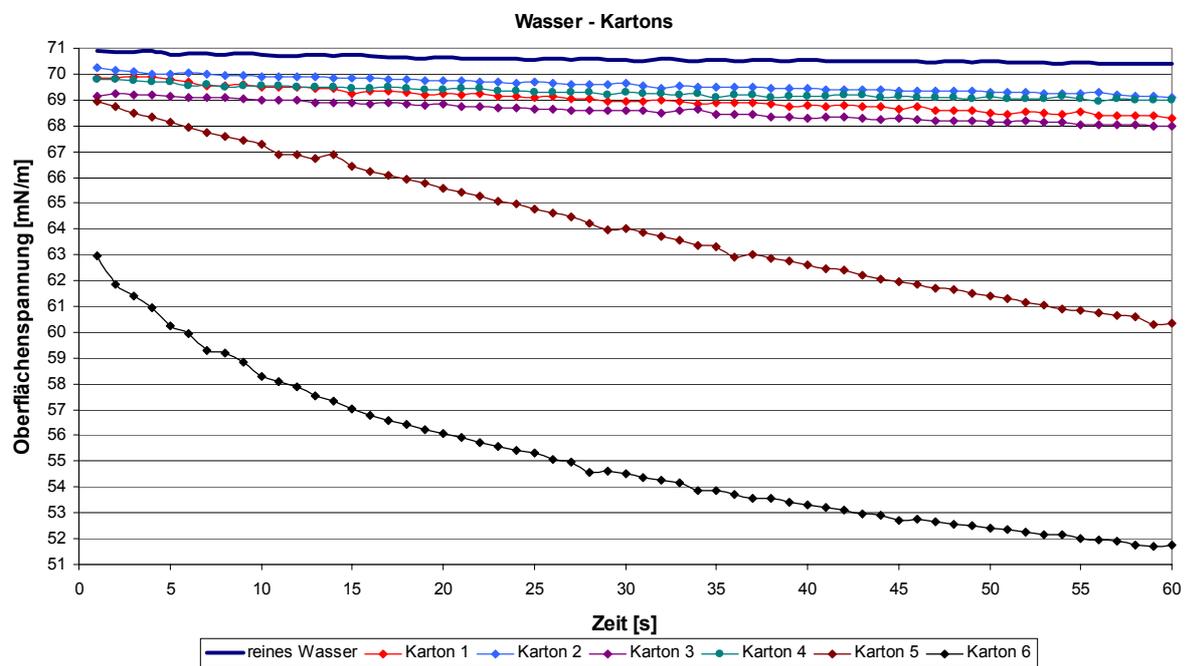


Bild 4.1.14: Kontaminationsuntersuchung an den Faltschachtelkartons mit Wasser

Bei den Untersuchungen mit Glycerin (Bild 4.1.15) und Ethylenglykol wurden keine Veränderungen der Oberflächenspannung nach dem Kontakt mit den Kartons festgestellt.

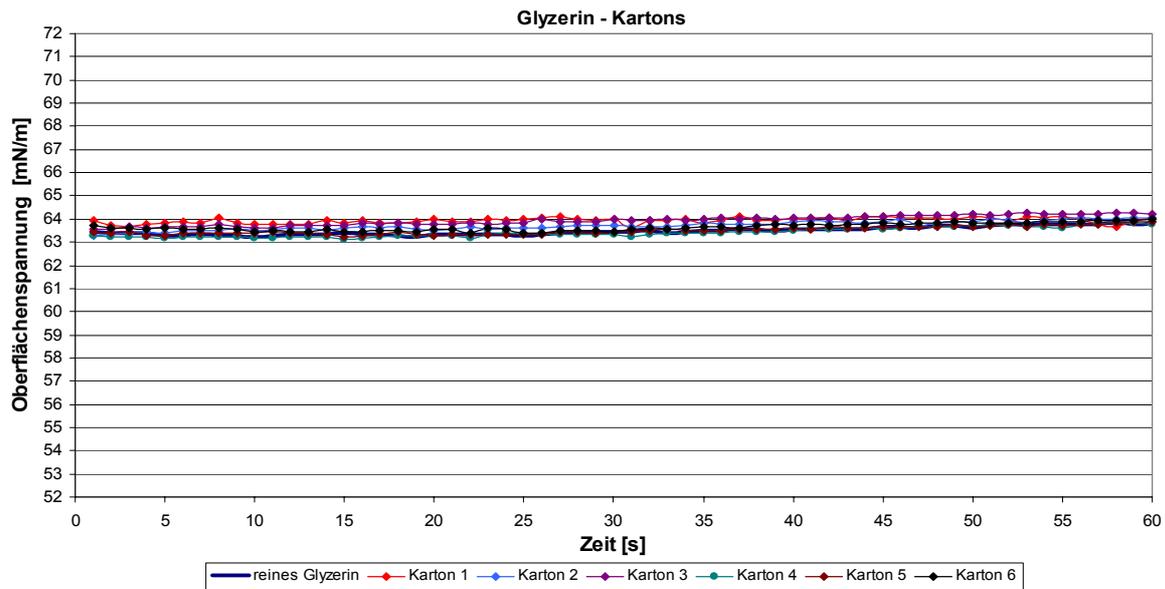


Bild 4.1.15: Kontaminationsuntersuchung an den Faltschachtelkartons mit Glyzerin

#### 4.1.2.1.3 Auswahl der Messflüssigkeiten für Laborpapiere

Bei den Kontaminationsversuchen mit Laborpapieren zeigte sich, dass sich alle Testflüssigkeiten (Wasser, Formamid, Glyzerin und Ethylenglykol) den Laborpapierproben gegenüber inert verhalten, d.h. dass es zur keiner Veränderung der Zusammensetzung bzw. Oberflächenspannung der jeweiligen Flüssigkeiten während der Randwinkelmessung kommt.

#### 4.1.2.1.4 Auswahl der Messflüssigkeiten für Polypropylenfolien

Die Kontaminationsversuche an Polypropylenfolien zeigten, dass bei den bevorzugten Messflüssigkeiten (Wasser, Glyzerin, Formamid und Ethylenglykol) ebenso keine Veränderungen der Zusammensetzung der Messflüssigkeit durch die Anlösung des Festkörpersubstrates nach dem Kontakt mit allen Folien erfolgten. Dadurch erweisen sich diese Testflüssigkeiten ebenso wie bei den Laborpapieren auch den Polypropylenfolien gegenüber als inert.

#### 4.1.2.2 Randwinkelmessung an Polymerbeschichtungen

Die mit dem KRÜSS-Gerät gemessenen Werte des statischen Vorrückwinkel an den beschichteten Proben sind in Tabelle 4.1.5 zusammengestellt.

Beschichtung	Wasser	Ethylenglykol	Formamid	Glyzerin
1	66,5 ± 2,6	41,2 ± 1,7	52,3 ± 1,7	71,2 ± 2,3
1.1	104,9 ± 1,7	82,6 ± 1,2	92,4 ± 1,7	94,9 ± 1,3
2	94,3 ± 2,3	79,4 ± 1,7	86,8 ± 0,9	90,7 ± 1,1
3	73,9 ± 1,6 *	60,8 ± 2,4	70,7 ± 2,4 *	90,9 ± 1,1

\* Anhand der Kontaminationsuntersuchungen wurden für diese Stoffe Löseerscheinungen festgestellt. Trotz der Tatsache, dass die Kontaktzeiten der Flüssigkeit mit der Substratoberfläche bei Randwinkelmessungen wesentlich kürzer ausfallen, sollen diese Werte mit Vorsicht betrachtet werden.

Tabelle 4.1.5: Statische Vorrückrandwinkeln [°] an den Polymerbeschichtungen mit Standardabweichungen mittels KRÜSS gemessen

Die Modellbeschichtungen unterscheiden sich deutlich in ihrem Benetzungsverhalten (siehe Tabelle 4.1.5). Aus dem Vergleich der Wasserrandwinkel geht hervor, dass die Beschichtungen 1.1 (SBR mit Wachs) und 2 (EVA / Talkum) deutlich hydrophober als Beschichtung 1 (SBR / Talkum) und 3 (VAc / Talkum) sind.

In Bild 4.1.16 ist der zeitliche Randwinkelverlauf, der mittels FIBRO-Gerät (Tropfenkonturanalyse) erfasst wurde, dargestellt. Der Randwinkelverlauf ist bei allen Messungen mit Wasser bei stabilem Tropfenradius durch einen schwachen linearen Abfall über die Zeit gekennzeichnet, der wahrscheinlich auf die Verdunstung des Wassers zurückzuführen ist.

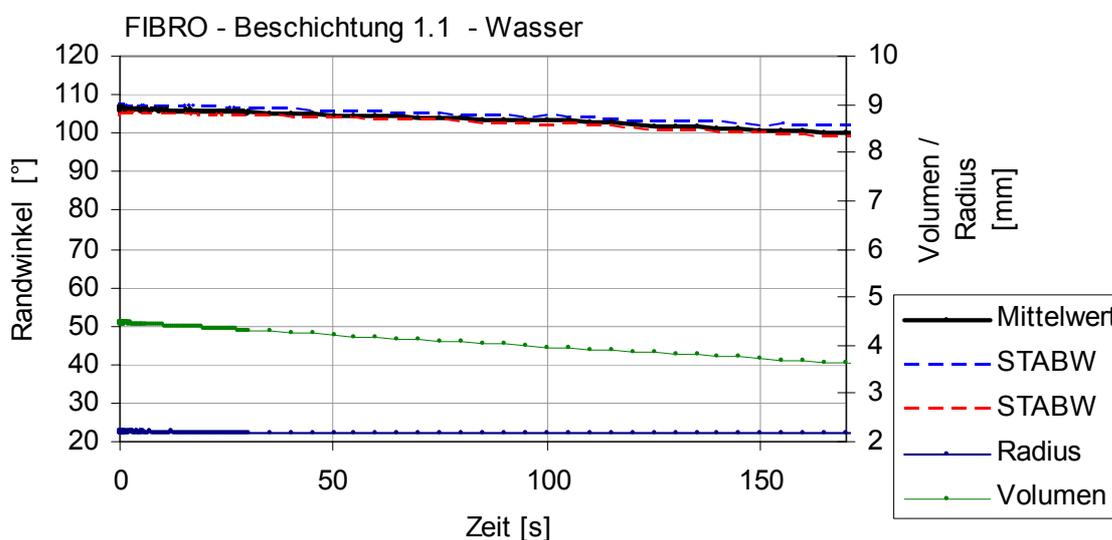


Bild 4.1.16: Randwinkelmessung der Polymerbeschichtung 1.1 mittels FIBRO (mit Wasser)

Bei Messungen mit Formamid, Ethylenglykol und Wasser erfolgte die Gleichgewichtseinstellung des Randwinkels der Tropfen an allen Proben sehr schnell. Wie

auch aus dem Bild 4.1.17 ersichtlich, fanden bei Messung mit Ethylenglykol, Formamid und Glycerin keine Störeffekte wie Penetration oder Verdunstung statt.

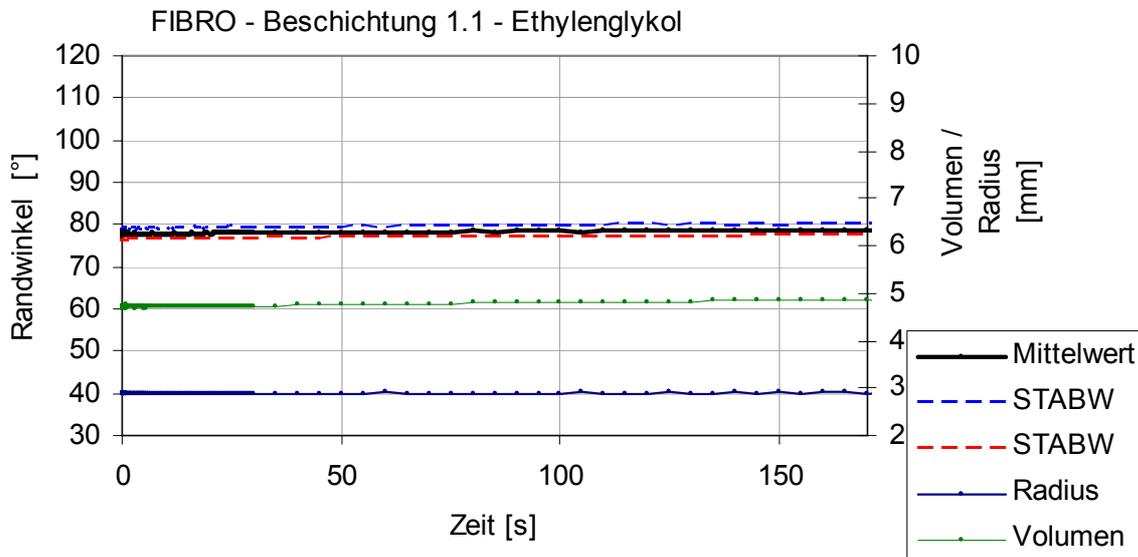


Bild 4.1.17: Randwinkelmessung der Polymerbeschichtung 1.1 mittels FIBRO (mit Ethylenglykol)

Aufgrund der wesentlich höheren Viskosität des Glycerins (934 mPas bei 25°C) im Vergleich zu anderen Messflüssigkeiten (Ethylenglykol 16,1 mPas, Formamid 3,34 mPas und Wasser 0,89 mPas) stellte sich hier der gemessene Randwinkel langsamer ein. Siehe Bild 4.1.18:

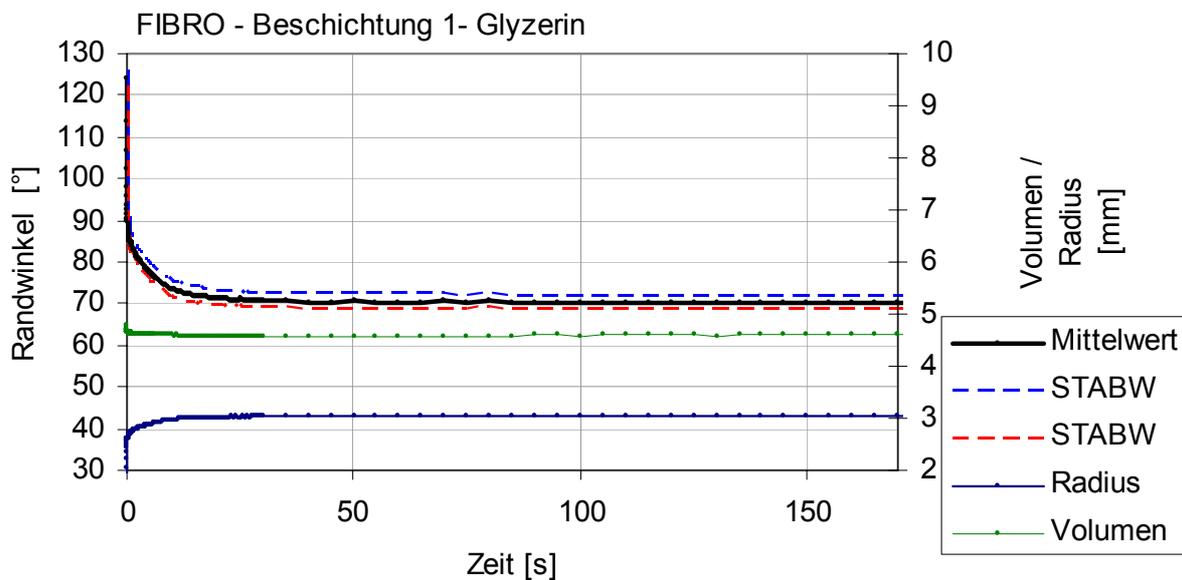


Bild 4.1.18: Randwinkelmessung der Polymerbeschichtung 1 mittels FIBRO (mit Glycerin)

In Tabelle 4.1.6 sind die mittels FIBRO an Modellbeschichtungen ermittelten Gleichgewichtswandwinkeln aufgeführt.

Beschichtung	Wasser	Ethylenglykol	Formamid	Glyzerin
1	61,0 ± 2,0	38,7 ± 2,3	51,3 ± 1,9	72,5 ± 2,0
1.1	106,0 ± 1,1	77,6 ± 1,2	89,3 ± 1,1	93,4 ± 1,4
2	104,8 ± 1,3	72,7 ± 2,1	79,0 ± 1,6	92,0 ± 1,0
3	68,5 ± 2,1 *	58,3 ± 1,4	63,0 ± 1,4 *	92,8 ± 1,0

*\*Bei Kontaminationsuntersuchungen Löseerscheinungen festgestellt*

*Tabelle 4.1.6: Randwinkel [°] an den Polymerbeschichtungen mit Standardabweichungen mittels FIBRO gemessen*

Zur ausführlichen Analyse des Randwinkels, insbesondere des dynamischen Randwinkels wurde an den zu untersuchenden polymerbeschichteten Papieren eine weitere auf Tropfenkonturanalyse basierende Messmethode eingesetzt. Die ADSA-Messmethode ermöglicht es, die dynamischen Vorgänge bei Randwinkelmessungen zu erfassen und auszuwerten. Der dynamische Vorrückrandwinkel (Fortschreitwinkel) wurde bei Flüssigkeitszufuhr und Rückzugsrandwinkel bei derer Absaugen bei konstanter Geschwindigkeit ermittelt.

Der statische Fortschreitwinkel wurde nach dem Stoppen der Flüssigkeitszufuhr und vor Begin derer Absaugen gemessen. Siehe Bild 4.1.19:

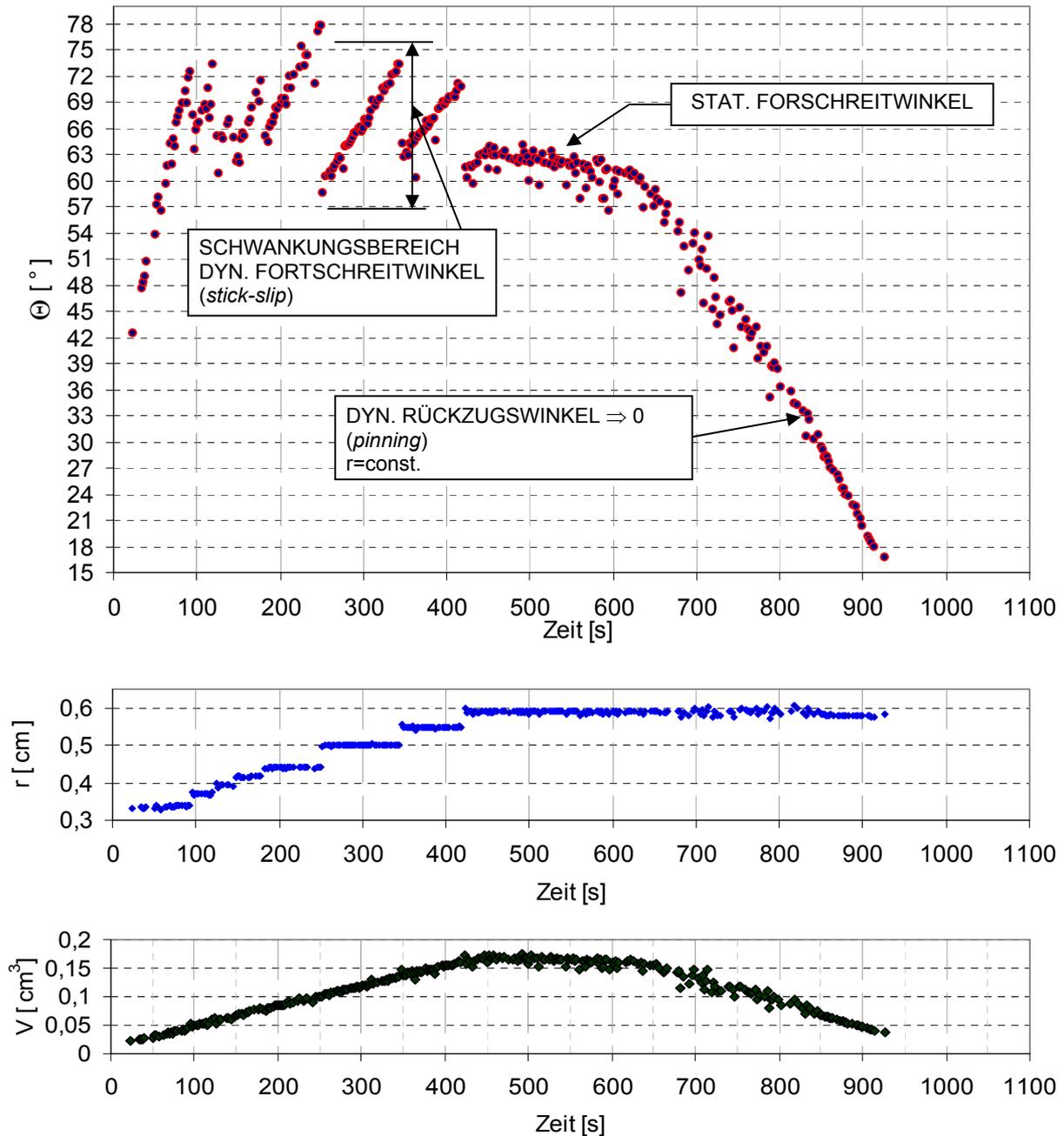


Bild 4.1.19: Randwinkelmessung mittels ADSA (Beschichtung 1. mit Wasser, Geschwindigkeit der Dreiphasenkontaktklinie  $v=0,348$  mm/min)

Wie ersichtlich, traten bei den Messungen an Polymerbeschichtungen mit der ADSA-Methode Effekte bei der Messung der dynamischen Fortschritt- und dynamischen Rückzugswinkel auf, welche als *stick-slip* bei Flüssigkeitszufuhr und *pinning*-Effekt beim Absaugen der Flüssigkeit bekannt sind.

Wie schon im Kapitel 2.4.4 erwähnt, werden sowohl der *stick-slip*, als auch der *pinning*-Effekt durch mechanische und / oder die chemische Heterogenität bedingt. Beide Effekte sind

durch die während der Volumenänderung hängenbleibende Dreiphasenkontaktlinie gekennzeichnet. Bei einigen Beschichtungen (Bild 4.1.20) war ein bestimmter dynamischer Rückzugswinkel mit damit verbundener Verkleinerung des Tropfenradius eindeutig feststellbar.

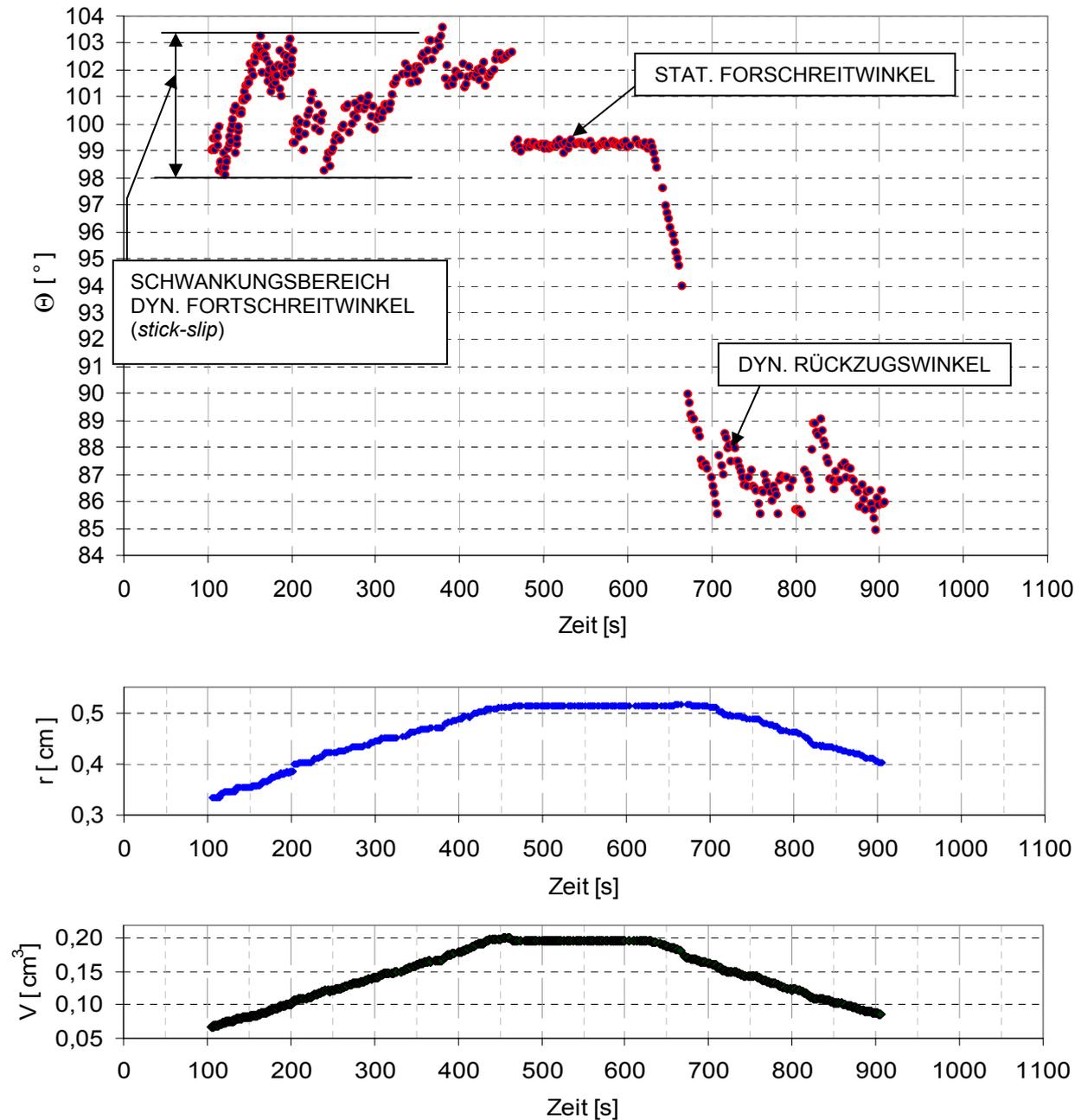


Bild 4.1.20: Randwinkelmessung mittels ADSA (Beschichtung 1.1. mit Formamid, Geschwindigkeit der Dreiphasenkontaktlinie  $v=0,312$  mm/min)

Da alle Beschichtungen eine Rauigkeit im gleichen Bereich von ca.  $R_a=2,5-2,6$   $\mu\text{m}$  aufweisen, können die sporadisch auftretenden *stick-slip*- und *pinning*-Effekte wohl hauptsächlich auf die chemische Heterogenität zurückgeführt werden.

In Bild 4.1.21-Bild 4.1.24 sind die ermittelten dynamischen und statischen Randwinkeln aller Messflüssigkeit an jeweiligen Polymerbeschichtungen grafisch dargestellt (Der dunkelblaue Balken über der Säule des dynamischen Fortschrittswinkel soll die Größe des Schwankungsbereichs (*stick-slip*-Effekt) wiedergeben).

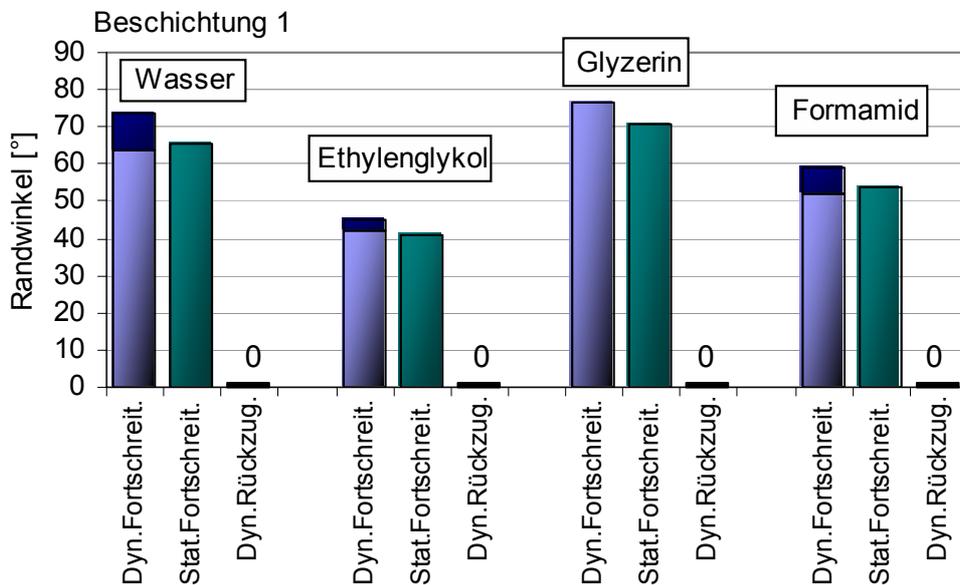


Bild 4.1.21: Auswertung der Randwinkelmessung der Beschichtung 1 mittels ADSA

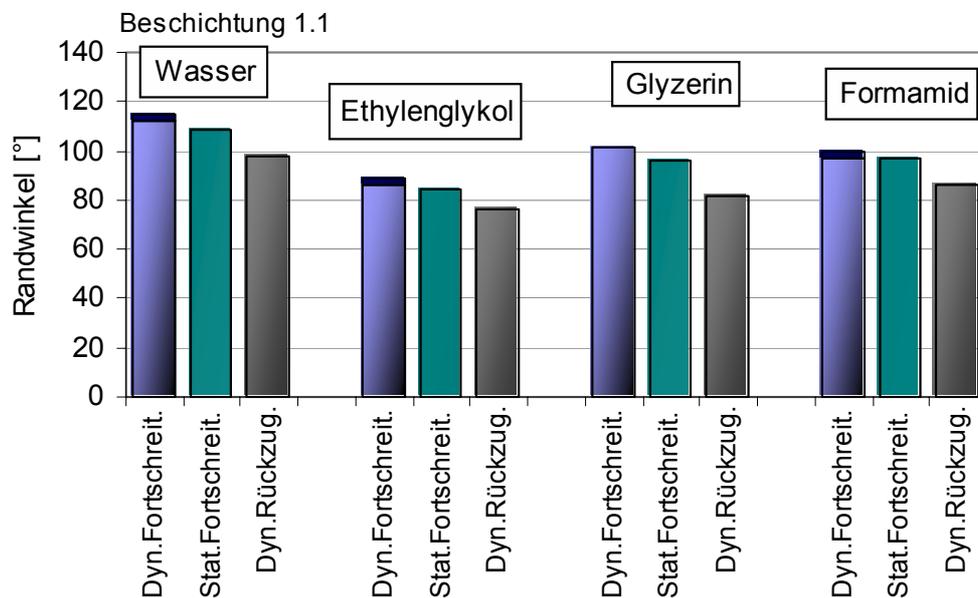


Bild 4.1.22: Auswertung der Randwinkelmessung der Beschichtung 1.1 mittels ADSA

Die Modellbeschichtungen 1 und 3 sind bei der Tropfenverkleinerung durch den *pinning*-Effekt (der dyn. Rückzugswinkel geht bei Abzug der Messflüssigkeit gegen Null) gekennzeichnet, daraus folgt eine große Hysterese zwischen dem dynamischen Fortschritt-

und Rückzugswinkel. Hingegen weisen die Beschichtungen 1.1 und 2 einen definierten Rückzugswinkel von über  $60^\circ$  auf.

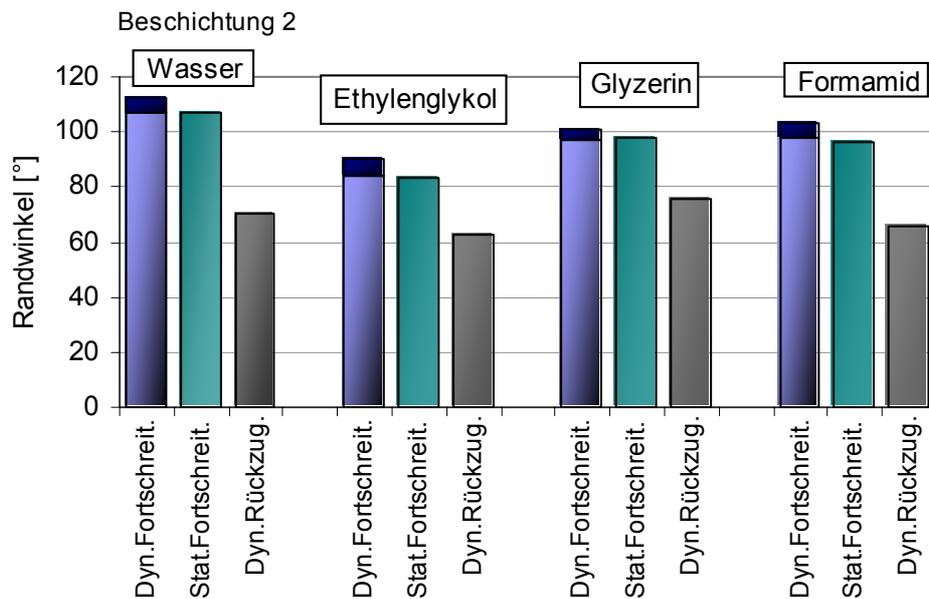


Bild 4.1.23: Auswertung der Randwinkelmessung der Beschichtung 2 mittels ADSA

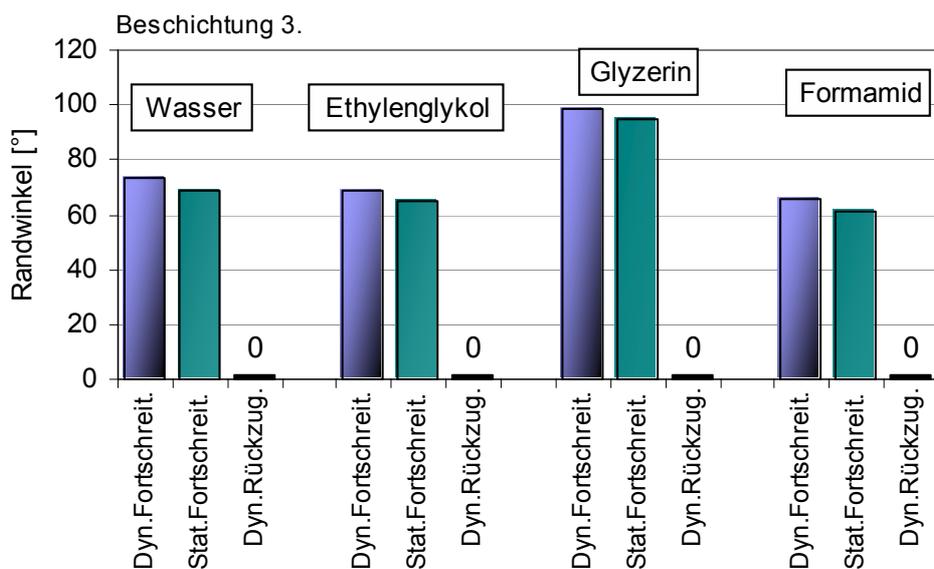


Bild 4.1.24: Auswertung der Randwinkelmessung der Beschichtung 3 mittels ADSA

Während der Messung mit allen Testflüssigkeiten treten bei der Beschichtung 3 keine *stick-slip*-Effekte auf, was auf eine homogenere Oberfläche hinweist.

#### 4.1.2.3 Randwinkelmessung an Kartonen

An den Faltschachtelkartonproben wurden die Randwinkel sowohl mit dem KRÜSS-Gerät und als auch wegen der stärkeren Tropfenpenetration auf diesen Modelloberflächen mit dem

FIBRO-Gerät vermessen. Aufgrund der schnelleren Penetration und Problemen mit der Abdichtung der Kanüle konnte hier die ADSA-Methode nicht eingesetzt werden. Bei den goniometrischen Messungen mit dem KRÜSS-Gerät wurden die Messwerte nach einer und nach 30 Sekunden abgelesen. (Die Änderung des Messwertes innerhalb dieser Zeit wird in Bild 4.1.26-Bild 4.1.29 durch dunkelblaue Balken veranschaulicht). Der obere Rand des Balkens zeigt den nach einer Sekunde und der untere Rand den nach 30 Sekunden gemessenen Wert an). Aufgrund der permanenten Veränderung des Randwinkels über die Messzeit infolge Penetration besonders bei unbedruckten und unlackierten Proben und Ausbreitung der Dreiphasenkontaktlinie wurde für die Auswertung der FIBRO-Messungen ein definiertes Kriterium festgelegt: Es wurde zur Auswertung der Randwinkel herangezogen, welcher auftritt, sobald sich ein stabiler Tropfenradius einstellt. Siehe Bild 4.1.25:

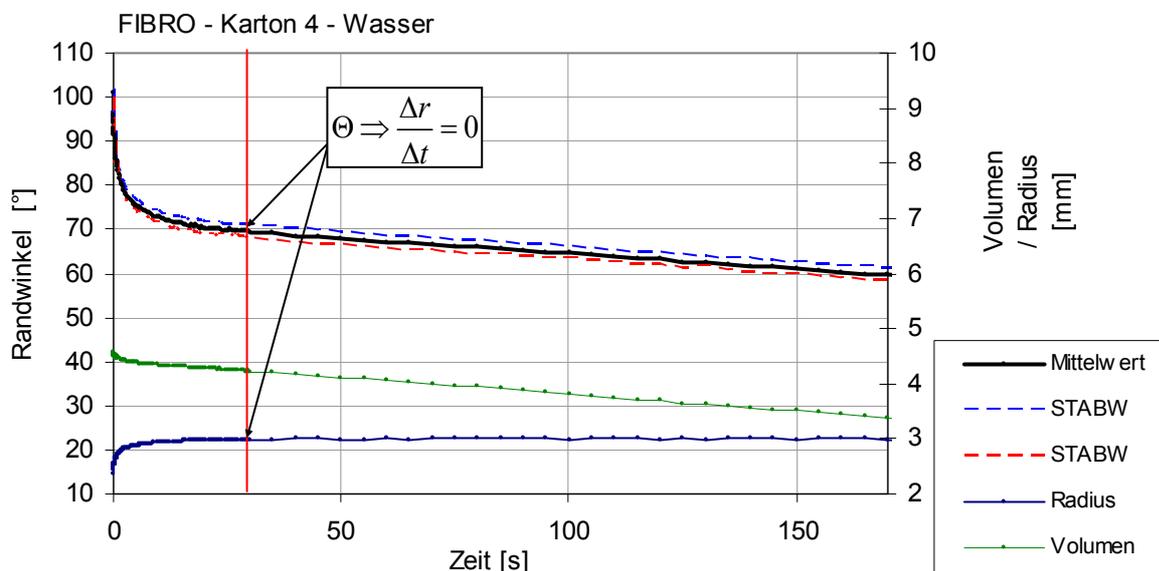


Bild 4.1.25: Randwinkelmessung an dem Karton 4 mittels FIBRO (mit Wasser)

Die ausgewerteten Ergebnisse der Randwinkelmessungen an den Modellkartonstoffsystemen mit jeweiligen Messflüssigkeiten sind in Bild 4.1.26-Bild 4.1.29 wiedergegeben. (Dabei handelt es sich bei Proben 1, 3, 5 um bedruckte / lackierte und bei 2, 4, 6 um unbedruckte Faltschachtelkartons. Die Zahlen in den Balken der FIBRO-Werte geben die dem Kriterium entsprechende Messzeiten in Sekunden an).

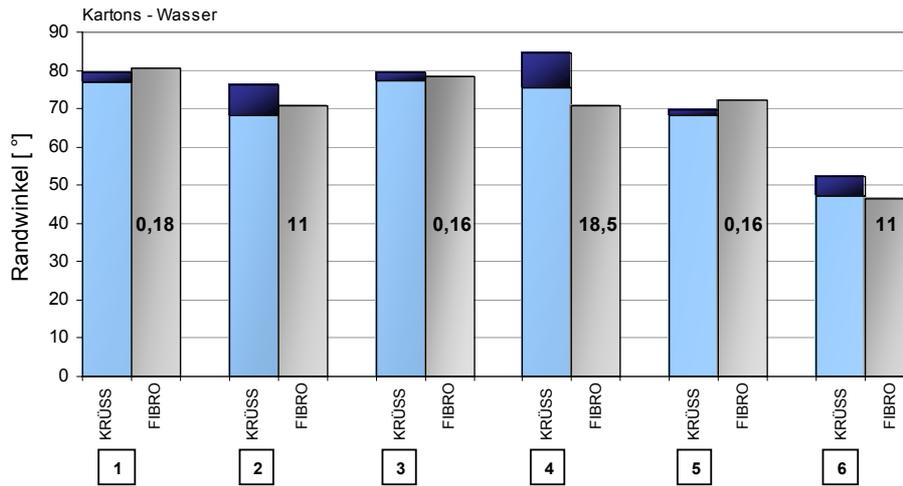


Bild 4.1.26: Mit Wasser gemessene statische Randwinkel an den Faltschachtelkartons

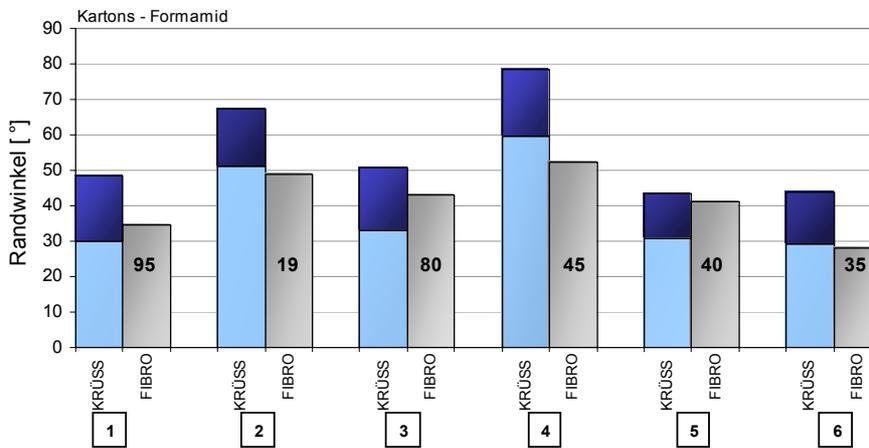


Bild 4.1.27: Mit Formamid gemessene statische Randwinkel an den Faltschachtelkartons

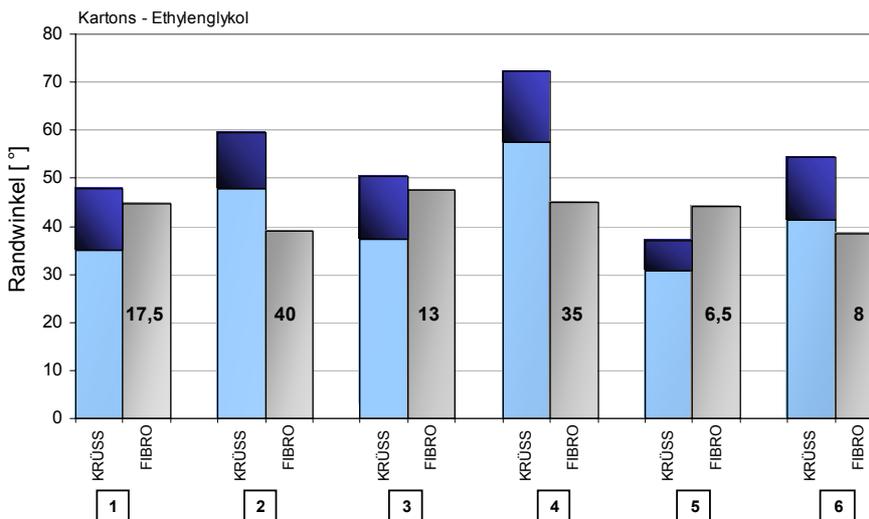


Bild 4.1.28: Mit Ethylenglykol gemessene statische Randwinkel an den Faltschachtelkartons

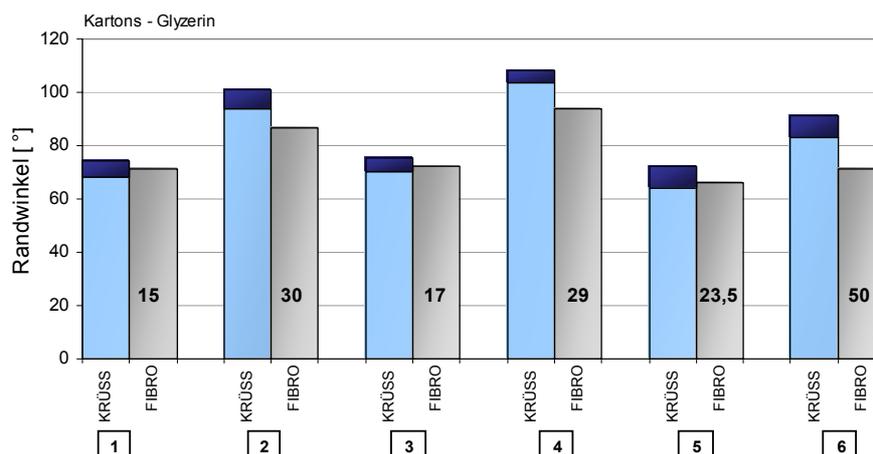


Bild 4.1.29: Mit Glycerin gemessene statische Randwinkel an den Faltschachtelkartons

Durch die zwei Messmethoden erhält man an einigen Kartonstoffsystemen mit einigen Messflüssigkeiten unterschiedliche Messwerte. Die Differenzen in den Ergebnissen der beiden Messmethoden sind sicher auch auf die unterschiedlichen Messzeiten, bei denen die Randwinkel je nach der Methode ermittelt wurden, zurückzuführen. Messwerte von bedruckten und lackierten Fachschachtelkartons fielen einigermaßen übereinstimmend aus, die relativen Abstufungen sind in derselben Größenordnung. Es wurde Unterschiede hinsichtlich der Benetzungskinetik zwischen den unbedruckten (Nr. 2, 4, 6) und bedruckten / lackierten (Nr. 1, 3, 5) Proben festgestellt. Die endgültige Einstellung des Randwinkels erfolgte deutlich langsamer bei unbedruckten (vgl. Bild 4.1.31) als bei den bedruckten / lackierten Kartonoberflächen (vgl. Bild 4.1.30). Dies kann auf die stärkere Penetration an den unbedruckten Proben zurückgeführt werden. Damit können die größeren Unterschiede in den Messwerten der beiden Messmethoden bei den unbedruckten Proben erklärt werden.

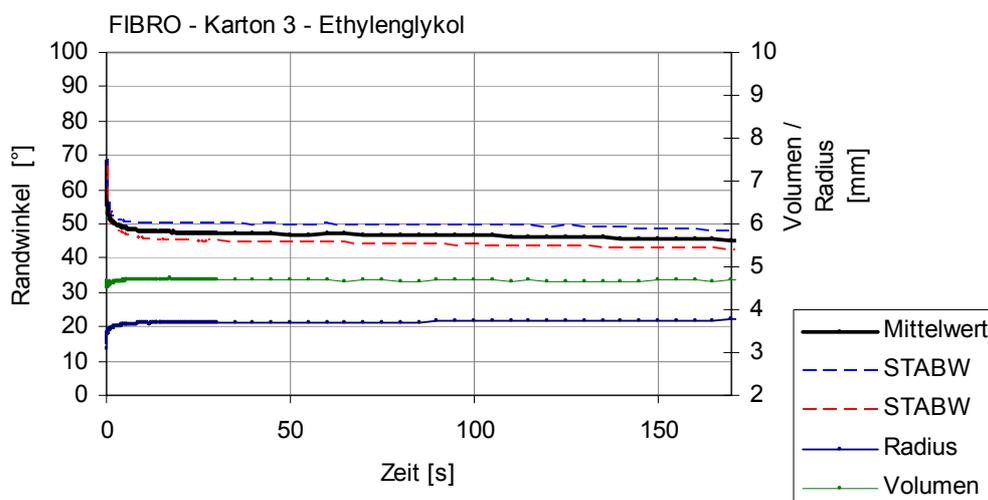


Bild 4.1.30: Randwinkelmessung an dem Karton 3 (bedruckt und lackiert) mittels FIBRO (mit Ethylenglykol)

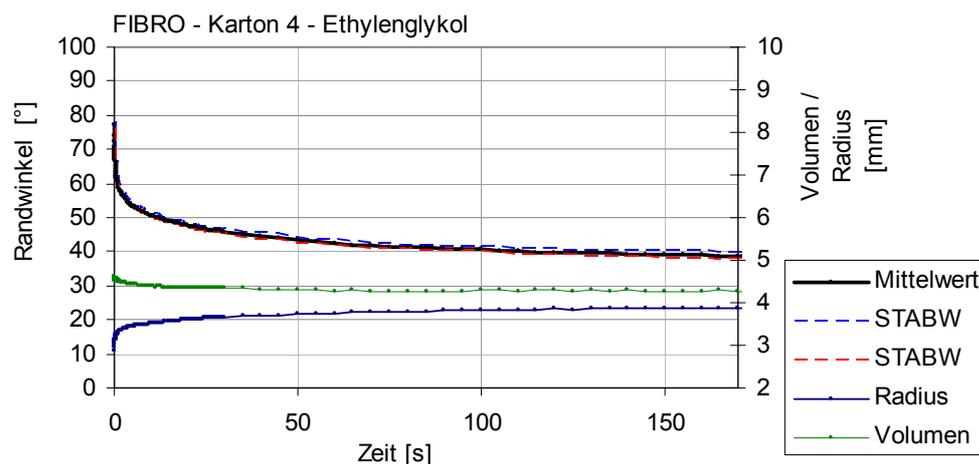


Bild 4.1.31: Randwinkelmessung an Karton 4 (unbedruckt) mittels FIBRO (mit Ethylenglykol)

#### 4.1.2.4 Randwinkelmessung an Polypropylenfolien

Die Randwinkel an den Polypropylenfolien wurden mit dem KRÜSS-Geräts gemessen. Die Ergebnisse der Randwinkelmessung sind in Tabelle 4.1.7 zusammengestellt. Da an den Polypropylenfolien keine Penetration erfolgt, konnte auf den Einsatz anderer Randwinkelmesssysteme verzichtet werden.

Die japanischen Folien wiesen sehr hydrophile Eigenschaften auf (Wasserrandwinkel  $<18^\circ$ ), mit anderen Testflüssigkeiten wurden ebenfalls relativ kleine Randwinkel gemessen. Die anderen Polypropylenfolien zeigten im Vergleich mit den japanischen Folien deutlich hydrophoberen Charakter.

OPP Folien	Wasser	Ethylenglykol	Glyzerin	Formamid
OPP1	67,4 ± 2,7	40,9 ± 2,5	61,2 ± 2,2	52,5 ± 1,7
Jap.Gloss	11,9 ± 4,3	27,6 ± 3,1	34,6 ± 5,2	37,4 ± 2,9
Jap.Matt Rauh	11,7 ± 2,7	— *	18,5 ± 2,0	— *
Jap.Matt Glatt	17,3 ± 2,4	11,2 ± 1,8	30,2 ± 2,8	15,9 ± 1,9
Ind.Gloss	61,1 ± 6,2	49,7 ± 1,8	64,3 ± 2,5	52,8 ± 2,7
Ind.Matt Rauh	57,6 ± 2,7	45,1 ± 3,3	61,1 ± 3,8	53,1 ± 1,6
Ind.Matt Glatt	71,6 ± 2,7	48,4 ± 1,8	67,7 ± 1,3	59,7 ± 1,0

\* Nicht messbar, der Tropfen spreitet auf der Oberfläche (Randwinkel kleiner als  $7^\circ$ )

Tabelle 4.1.7: Randwinkel  $[\circ]$  an den Polypropylenfolien mittels KRÜSS

#### 4.1.2.5 Randwinkelmessung an Laborpapieren

Die Randwinkelmessung an Laborpapieren zeigte die Grenzen der zur Verfügung stehenden Messmethoden auf. Messungen mit dem KRÜSS-Gerät haben sich aus experimentellen Gründen infolge sehr starker Penetration der Testflüssigkeiten als sehr problematisch und in einigen Fällen als unmöglich erwiesen. Mit dem FIBRO-Messgerät konnte dank der eingebauten Hochgeschwindigkeitskamera der sehr schnelle durch die starke Penetration bedingte Verlauf des Randwinkels, der bei einigen Systemen nur einige Zehntel Sekunden betrug, erfasst werden. Siehe Bild 4.1.32:

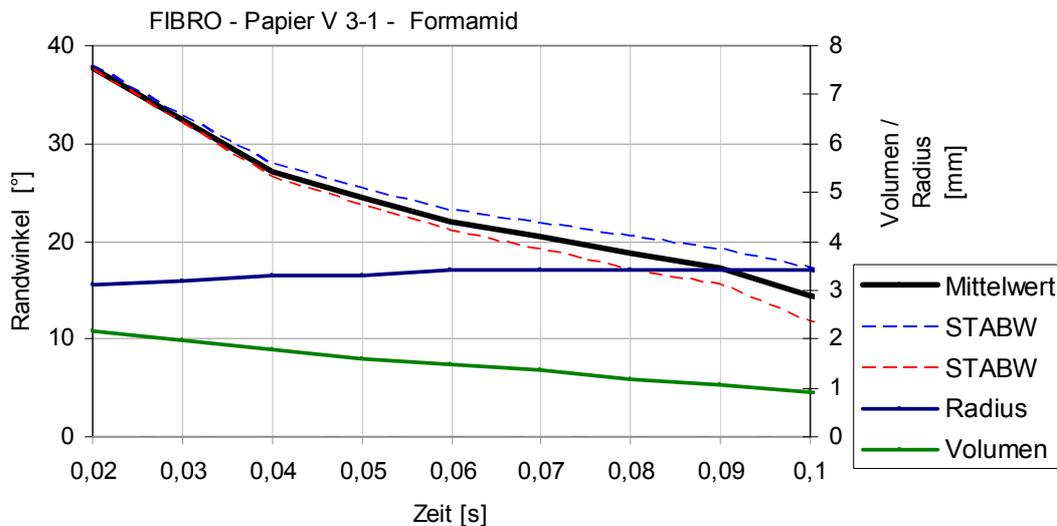


Bild 4.1.32: Randwinkelmessung an dem Laborpapier V3-1 (ungeleimt) mittels FIBRO (mit Formamid)

Die so erfassten Ergebnisse lassen sich aber bei nahezu allen Systemen aufgrund des sehr schnellen Penetrationsvorganges nur sehr schwer interpretieren. Die Penetration der Messflüssigkeiten ins Papier tritt auf, bevor sich ein stabiler Randwinkel einstellt. Aus diesem Grund wurden die Messungen mittels FIBRO nach dem gleichem Kriterium wie bei Faltschachtelkartons ausgewertet. Dabei wurde der Randwinkel ermittelt, der sich durch den konstant werdenden Radius der Dreiphasenkontaktlinie ( $\Theta \Rightarrow \Delta r / \Delta t = 0$ ) einstellt. Die so bestimmten Randwinkel sind in der Tabelle 4.1.8 zusammengestellt.

Muster	Wasser	Zeit [s]	Ethylenglykol	Zeit [s]	Glyzerin	Zeit [s]	Formamid	Zeit [s]
V 1-1	70,2 ± 2,3	0,2	24,9 ± 1,2	0,4	36,8 ± 0,8	20,0	24,5 ± 2,1	0,5
V 1-2	85,5 ± 1,4	0,04	35,5 ± 2,3	0,9	39,5 ± 2,5	30,0	41,3 ± 3,6	0,3
V 2-1	90,7 ± 1,5	0,08	25,1 ± 0,8	0,5	33,4 ± 0,8	30,0	26,6 ± 1,1	0,2
V 2-2	87,7 ± 3,2	0,06	26,8 ± 2,9	1,0	40,1 ± 2,0	30,0	31,3 ± 0,6	0,1
V 3-1	28,6 ± 1,8	0,04	22,7 ± 1,0	0,3	26,9 ± 1,1	8,0	22,1 ± 1,0	0,06
V 3-2	26,6 ± 0,5	0,02	21,8 ± 0,5	0,3	26,6 ± 0,9	8,0	22,3 ± 0,7	0,06

Tabelle 4.1.8: Randwinkel [°] der Laborpapiere und Zeit zur Einstellung eines stabilen Tropfenradius (FIBRO)

Die Ergebnisse der Randwinkelmessungen zeigen, dass die geleimten Proben (V 1-1, V 1-2, V 2-1, V 2-2) einen hydrophoben Charakter und größeren Penetrationswiderstand gegen die Messflüssigkeiten als die ungeleimten Proben aufweisen. Die ungeleimten Fasern (Laborpapiere V 3-1, V 3-2) wiesen recht hydrophile Eigenschaften auf. Die Messungen haben außerdem gezeigt, dass die Penetration der Messflüssigkeiten an den ungeleimten Blättern deutlich schneller als bei den geleimten verlief. Dies bestätigen auch die später im Kapitel 4.1.5 gezeigten nach Cobb-Verfahren ermittelten Wasseraufnahmewerte und die Werte der PDA-Messungen.

#### 4.1.2.6 Methodenvergleich der Randwinkelmessungen

Bild 4.1.33 und Bild 4.1.34 zeigen einen Vergleich der mit verschiedenen Messsystemen ermittelten Randwinkel aller eingesetzten Messflüssigkeiten auf den Modellbeschichtungen. Der Methodenvergleich zeigt, dass die Modellbeschichtungen bei nahezu gleichem Streubereich übereinstimmend charakterisiert wurden.

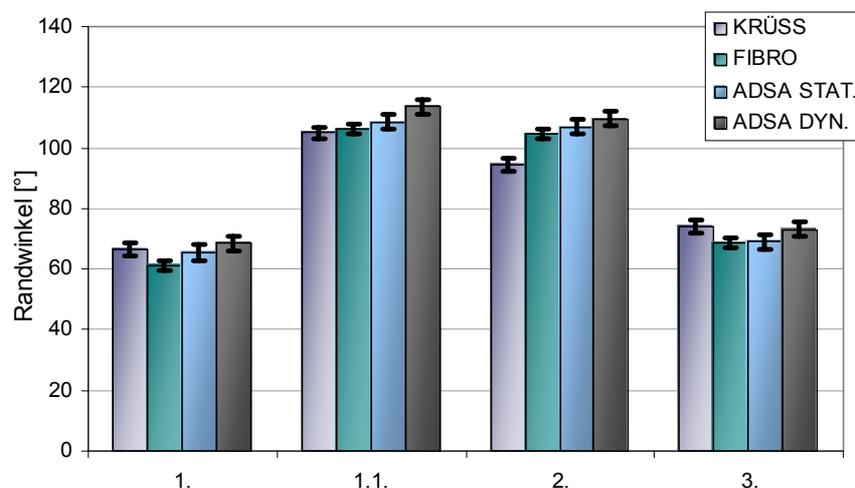


Bild 4.1.33: Methodenvergleich der Randwinkelmessung (Polymerbeschichtung / Wasser)

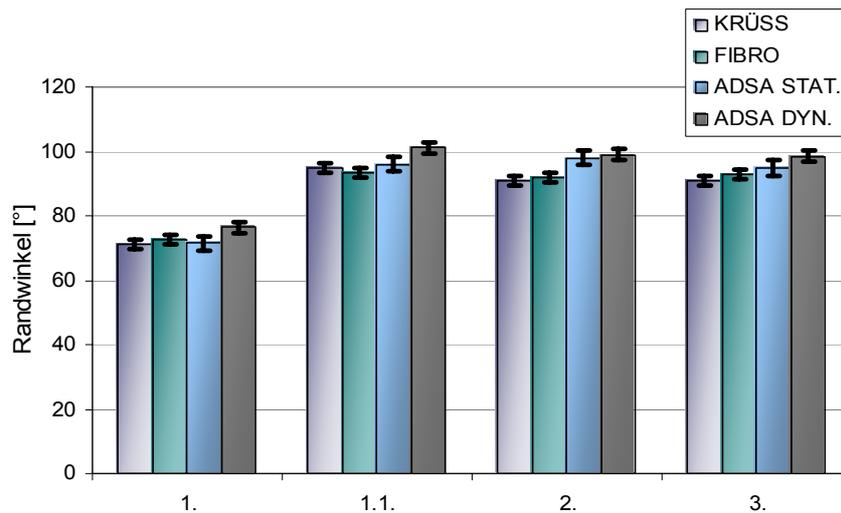


Bild 4.1.34: Methodenvergleich der Randwinkelmessung (Polymerbeschichtung / Glycerin)

Die Abweichungen der methodisch vergleichbaren Messungen liegen alle innerhalb oder dicht an der Grenze der Reproduzierbarkeit der Messmethode von ca. 5%. Dies wurde bei allen vier eingesetzten Messflüssigkeiten (Wasser, Formamid, Glycerin, Ethylenglykol) festgestellt.

In einem Ringversuch wurden die Messergebnisse der Randwinkelmessungen der am Projekt beteiligten Labors verglichen. Trotz der von idealen Oberflächen stark abweichenden Modelloberflächen und unterschiedlichen Geräteausstattung bzw. Messvorschriften fielen auch diese Messungen der Randwinkel im Vergleich der unterschiedlichen Labors erstaunlich gleichförmig aus. Bild 4.1.35 und Bild 4.1.36 zeigen am Beispiel der Beschichtung 1 (SBR / Pigment) und 1.1 (SBR / Wachs) die Übereinstimmung der Messergebnisse aus dem Ringversuch der beteiligten Laboratorien.

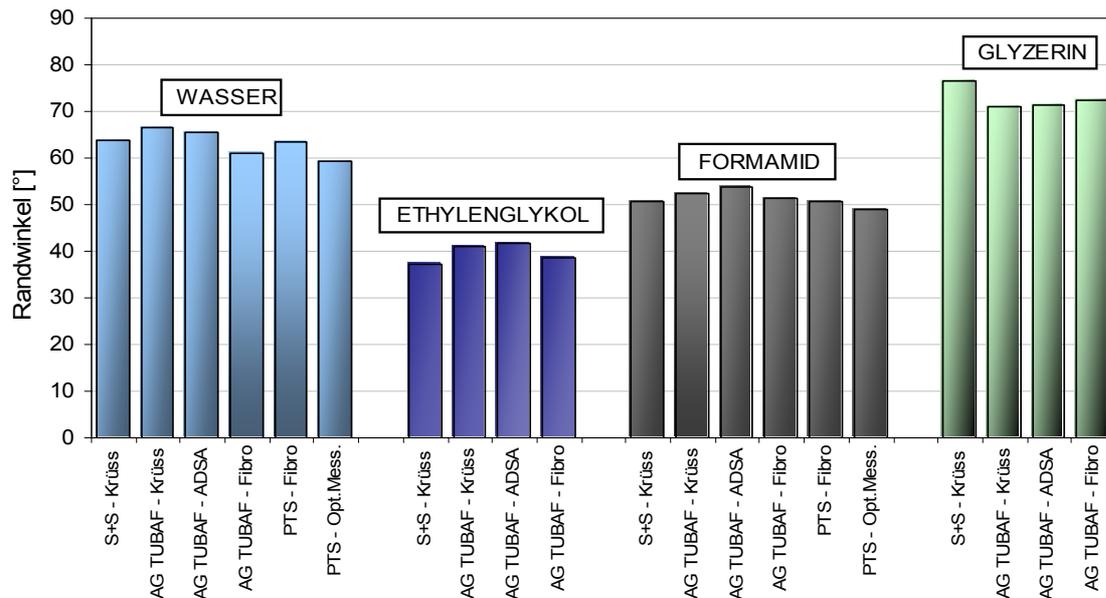


Bild 4.1.35: Methodenabgleich der Randwinkelmessung aus dem Ringversuch (Polymerbeschichtung I)

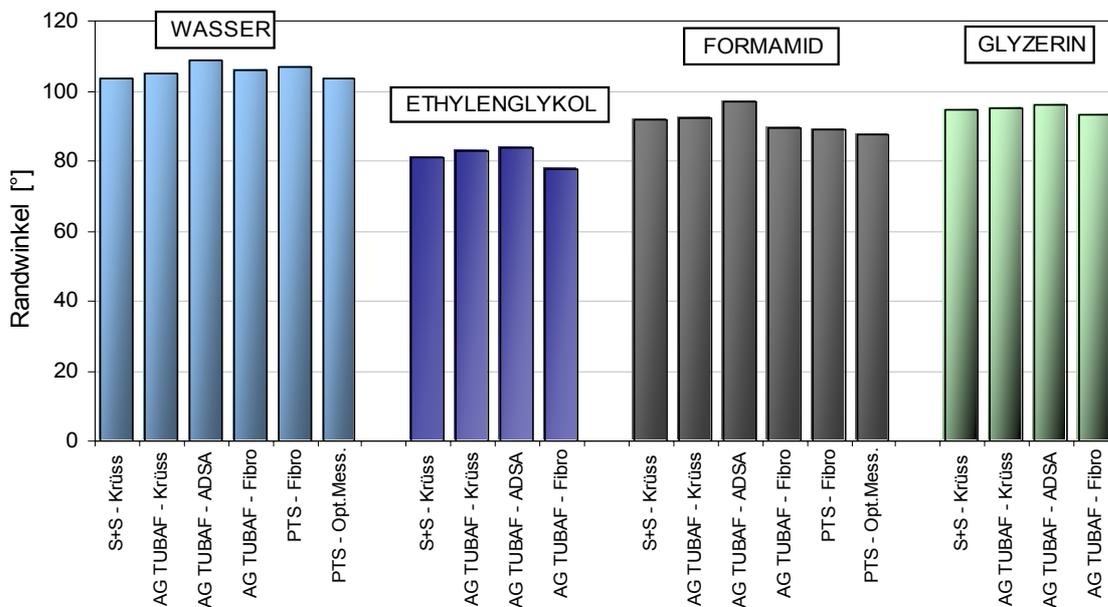


Bild 4.1.36: Methodenabgleich der Randwinkelmessung aus dem Ringversuch (Polymerbeschichtung I.1)

Die Aussagekraft von Randwinkelmessungen an praxisnahen Oberflächen - wie in der vorliegenden Arbeit untersucht - ist aufgrund deren Rauigkeit, Heterogenität und Penetrationsvermögen oft recht umstritten. Trotzdem gilt der Randwinkel in der Industrie als eine oft angewandte und durchaus akzeptierte Kenngröße, welche zur Charakterisierung der Festkörperoberflächen dient. Unter anderem wird der Randwinkel oft zur Berechnung der Oberflächenenergie von Festkörperoberflächen herangezogen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ringversuche an Polymermodellbeschichtungen haben gezeigt, dass auch der an heterogenen und rauen Oberflächen gemessene Randwinkel eine durchaus reproduzierbare Kenngröße ist. Obwohl diese Kenngröße nicht dem theoretischen Randwinkel aus der thermodynamischen Sicht entsprechen vermag, charakterisiert sie die Oberfläche und stellt ein Maß für deren Benetzbarkeit dar.

Dabei kamen unterschiedliche Messmethoden (siehe Kapitel 3.2.1) zum Einsatz, je nach den Eigenschaften der zu untersuchenden Oberflächen, welche aber untereinander vergleichbare Werte lieferten.

### 4.1.3 Bestimmung der Oberflächenenergie der Modellsysteme

Es ist gängige Lehrmeinung, dass die Vorgänge der Benetzung, Adhäsion bzw. Haftfestigkeit durch die Oberflächenenergie der sich im Kontakt befindenden Stoffe beherrscht werden (BISCHOF (1983)). Die Oberflächen- oder Grenzflächenenergie ist eine grundlegende Materialeigenschaft und wichtiger physikalischer Parameter, der durch die Wechselwirkung zwischen Grenzflächen bedingt wird. Wie in Kapitel 2.5.2 dargelegt, ist die Grenzflächenenergie von Festkörpern einer direkten Messung nicht zugänglich. Die Ermittlung hat dementsprechend über indirekten Methoden zu erfolgen, wobei dies meist durch die Messung von Kontaktwinkeln unterschiedlicher Flüssigkeiten auf dem zu charakterisierenden Festkörper durchgeführt wird. Die Oberflächenenergie wird nach der Randwinkelmethode, also durch Messung des Kontaktwinkels zwischen dem Substrat und dem darauf aufgetragenen Prüfflüssigkeitströpfchen bekannter Oberflächenspannung bestimmt. Für die Berechnung der Festkörperoberflächenenergie existieren eine Reihe von semiempirischen Theorie und Ansätzen bzw. Ausführungen, die bereits in Kapitel 2.5.3 ausführlich beschrieben wurden.

#### 4.1.3.1 Auswahl geeigneter Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie

Im Folgenden sollen in Kapitel 2.5.3 dargestellte Verfahren zur Berechnung der Oberflächenenergie von Festkörpern auf ihre Praxistauglichkeit an Oberflächen von Papierwerkstoffen überprüft werden. Dabei wurden die SBR-Beschichtung 1 und die EVA-Beschichtung 2 als repräsentative Muster mit den unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie charakterisiert.

Zur Ermittlung der Oberflächenenergie nach verschiedenen Auswertalgorithmen wurde der statische Vorrückrandwinkel, der goniometrisch mit dem KRÜSS-Messgerät gemessen

wurde, herangezogen. Die zur Berechnung benötigten Oberflächenspannungswerte der Testflüssigkeiten, mit Aufspaltung in den polaren und dispersiven Anteil sind in der Tabelle 4.1.9 zusammengestellt.

Flüssigkeit	$\gamma_{lv}$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^d$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^p$ [mN/m]
Wasser	<b>72,8</b>	21,1	51,7
Ethylenglykol	<b>48,0</b>	29,3	18,7
Formamid	<b>57,5</b>	28,0	29,5
Glyzerin	<b>63,1</b>	36,0	27,1

Tabelle 4.1.9: Oberflächenspannungswerte der verwendeten Flüssigkeiten (KWOK (1994))

Wie in Kapitel 2.5.3.3 erwähnt, werden bei dem Verfahren nach FOWKES zur Bestimmung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie des Festkörpers im ersten Schritt ausschließlich nur rein disperse Messflüssigkeiten benötigt. Da sich die rein dispersiven Flüssigkeiten wie 1-Bromnaphtalin, Dioxan oder Toluol als zu aggressiv den Modelloberflächen gegenüber und dadurch als ungeeignet für die Randwinkelmessung erwiesen haben, konnte das Verfahren nach FOWKES für die Berechnung der Oberflächenenergie nicht herangezogen werden.

Das Verfahren nach OWENS, WENDT, RABEL, und KAELBLE, (OWRK) beruht auf dem gleichen theoretischen Ansatz wie das Verfahren nach FOWKES, ermöglicht aber durch eine unterschiedliche mathematische Auswertungsmethode die Ermittlung der Oberflächenenergien mit den in Tabelle 4.1.9 aufgeführten Testflüssigkeiten. Die Ergebnisse der Oberflächenenergien für die Beschichtung 1 und 2, die nach dem OWRK-Verfahren berechnet wurden, sind in der Tabelle 4.1.10 aufgeführt.

Beschichtung 1	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$R_{xy}$
OWRK 1	<b>35,8</b>	11,5	24,3	0,92
OWRK 2	<b>35,6</b>	11,9	23,8	0,71
Beschichtung 2	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$R_{xy}$
OWRK 1	<b>16,2</b>	8,1	8,1	0,99
OWRK 2	<b>16,2</b>	8,5	7,7	0,98

Tabelle 4.1.10: Nach OWRK berechnete Oberflächenenergien und Korrelationskoeffizienten (Beschichtung 1. und 2.)

Die Ergebnisse der Methoden OWRK1 und OWRK2 ähneln sich sehr. Als Entscheidungskriterium nach welchem Algorithmus die Grenzflächenenergie berechnet werden soll, dient neben dem Korrelationskoeffizient der linearen Regression die gleichmäßigere Verteilung der Datenpunkte entlang der Regressionsgerade bei der Berechnung, dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhöht.

Dem Auswerteverfahren nach WU liegt die Lösung einer quadratischen Gleichung zugrunde (s. Kapitel 2.5.3.5), es wird dabei jeweils nur ein Flüssigkeitspaar zur Berechnung herangezogen. Die nach WU aus je einem Paar der 4 Testflüssigkeiten berechneten Oberflächenenergiewerte der Beschichtungen 1 und 2 sind in Tabelle 4.1.11 dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass nach dieser Methode bei einigen Flüssigkeitspaaren keine Werte ermittelbar sind, da bei den Berechnungen entweder nur negative oder imaginäre Lösungen auftreten. In einem Fall (s. Tabelle 4.1.11), bei Beschichtung 2 -Glyzerin und Ethylenglykol) lieferte die Berechnung nach WU zwei - zwar mathematisch sinnvolle - Ergebnisse, bei denen es jedoch unklar ist, welches das physikalisch korrekte ist. Obwohl die ermittelten Werte der gesamten Oberflächenenergie aus den einzelnen Flüssigkeitspaaren für eine Oberfläche überwiegend übereinstimmen, ist bei den Ergebnissen der Aufspaltung in polaren und dispersiven Anteil eine große Streuung der Werte zu verzeichnen.

Beschichtung 1	Ethylenglykol			Formamid			Glyzerin		
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Wasser	<b>40,1</b>	16,7	23,5	<b>39,6</b>	14,9	24,7	<b>40,0</b>	7,2	32,8
Ethylenglykol				<b>38,8</b>	18,2	20,6	(D<0) -imaginäre Lösungen		
Formamid							nur negative Wurzel		
Beschichtung 2	Ethylenglykol			Formamid			Glyzerin		
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Wasser	<b>22,0</b>	7,8	14,2	<b>21,9</b>	5,6	16,3	<b>21,9</b>	7,3	14,6
Ethylenglykol				<b>20,6</b>	9,9	10,8	21,2	8,7	12,5
Formamid							27,0	26,7	0,2
							<b>20,7</b>	11,2	9,5

zwei positive reelle Lösungen

Tabelle 4.1.11: Nach WU berechnete Oberflächenenergien für die jeweiligen Flüssigkeitspaare (Beschichtung 1. und 2.)

Die berechneten polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenenergie bei diesem Verfahren sind von dem jeweiligen Flüssigkeitspaar, das für die Berechnung herangezogen wird, abhängig. Aus diesen Gründen wurde das Verfahren nach WU im Folgenden nicht zur grenzflächenenergetischen Charakterisierung der Modelloberflächen eingesetzt.

Nach dem Verfahren von VAN OSS, dem eine Aufspaltung der Gesamtoberflächenenergie in „Lifschitz-van der Waals“ (LW) und Säure-Base-Anteile (SB) zugrunde liegt (s. Kapitel 2.5.3.7), lassen sich die einzelnen Komponente der Oberflächenenergie einer Festkörperoberfläche anhand von drei Messflüssigkeiten (einer Triade) mit bekannten LW und SB Komponenten der Oberflächenspannung als Lösung eines Systems von drei Gleichungen mit drei Unbekannten berechnen. Die Literaturwerte der dafür benötigten LW und SB Komponenten der Oberflächenspannung der verwendeten Messflüssigkeiten zeigt Tabelle 4.1.12.

Flüssigkeit	$\gamma_{lv}^{TOT}$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^{LW}$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^{-}$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^{+}$ [mN/m]	$\gamma_{lv}^{SB}$ [mN/m]
Wasser	<b>72,8</b>	<b>21,8</b>	25,5	25,5	<b>51,0</b>
Ethylenglykol	<b>48,0</b>	<b>29,0</b>	47,0	1,92	<b>19,0</b>
Formamid	<b>58,0</b>	<b>39,0</b>	39,6	2,28	<b>19,0</b>
Glyzerin	<b>64,0</b>	<b>34,0</b>	57,4	3,92	<b>30,0</b>

Tabelle 4.1.12: Werte der Säure-Base und Lifschitz-van der Waals Anteile der Oberflächenspannung der verwendeten Messflüssigkeiten (RADELZUK (2002))

Die nach diesem Verfahren ermittelten Oberflächenenergiwerte der Beschichtungen 1 und 2, die aus den jeweiligen Triaden der Messflüssigkeiten berechnet wurden, sind in Tabelle 4.1.13 zusammengestellt. Nach dieser Methode sind an diesen Oberflächen (vor allem an der Beschichtung 1) mit vielen Flüssigkeitskombinationen keine Werte errechenbar, da aus der Berechnung die Quadratwurzeln aus den Oberflächenenergiekomponenten als negative Zahlen resultieren und dadurch keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse ergeben.

Beschichtung 1					
Triaden	$\gamma_s^{TOT}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{LW}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{-}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{+}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{SB}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
W/F/E	<b>38,4</b>	<b>30,4</b>	15,9	1,0	<b>7,9</b>
W/F/G	—	—	—	—	—
W/G/E	—	—	—	—	—
F/G/E	—	—	—	—	—
Beschichtung 2					
Triaden	$\gamma_s^{TOT}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{LW}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{-}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{+}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^{SB}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
W/F/E	<b>15,6</b>	<b>9,0</b>	6,9	1,6	<b>6,6</b>
W/F/G	<b>16,1</b>	<b>11,4</b>	7,1	0,8	<b>4,6</b>
W/G/E	—	—	—	—	—
F/G/E	<b>14,0</b>	<b>10,6</b>	1,6	1,8	<b>3,4</b>

Tabelle 4.1.13: Nach VAN OSS berechnete Oberflächenenergien für die jeweiligen Flüssigkeitskombinationen (Beschichtung 1. und 2.)

Ob die Werte der Oberflächenenergien nach diesem Verfahren ermittelbar oder nicht ermittelbar sind, hängt von der für die Berechnung ausgewählten Flüssigkeitskombination ab, was dieses Verfahren genauso wie das Verfahren nach WU hinsichtlich der Korrektheit des Resultats der Methode fragwürdig macht.

Aus der Zustandsgleichung (2.5.69) nach NEUMANN (s. Kapitel 2.5.3.8) lässt sich die Gesamtoberflächenenergie von Festkörpern mit Hilfe einer einzigen definierten Testflüssigkeit berechnen, wobei auf eine Aufspaltung der Oberflächenenergie verzichtet wird. Die nach NEUMANN aus den Randwinkeln der einzelnen Messflüssigkeiten berechneten Oberflächenenergiwerte der Beschichtung 1 und 2 sind zusammen mit dem Mittelwert für alle 4 verwendeten Testflüssigkeiten in Tabelle 4.1.14 wiedergegeben.

	Wasser	Ethylenglykol	Formamid	Glyzerin	Mittelwert	STABW.
<b>Beschichtung</b>	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]					[mJ/m <sup>2</sup> ]
1.	43,8	37,8	40,2	34,1	<b>39,0</b>	4,1
2.	26,5	20,3	22,0	22,9	<b>22,9</b>	2,6

Tabelle 4.1.14: Nach NEUMANN berechnete Oberflächenenergien für die jeweiligen Messflüssigkeiten (Beschichtung 1. und 2.)

Im Vergleich im Bild 4.1.37 liegen die Ergebnisse der Grenzflächenenergien der unterschiedlichen Algorithmen in einer Schwankungsbreite von 3,4 mJ/m<sup>2</sup> bei Beschichtung 1 und von 7,5 mJ/m<sup>2</sup> bei Beschichtung 2. Der summarische grenzflächenenergetische Charakter der Polymerbeschichtungen wird damit übereinstimmend beschrieben. Die angegebenen Werte für NEUMANN, WU und VAN OSS ergeben sich aus dem Mittelwert für alle 4 Flüssigkeiten (s. Bild 4.1.37). Die dargestellten Fehler der Neumann-Werte geben die Standardabweichung des Mittelwertes und die Punkte, die entsprechende Werte der jeweiligen Flüssigkeiten, wieder.

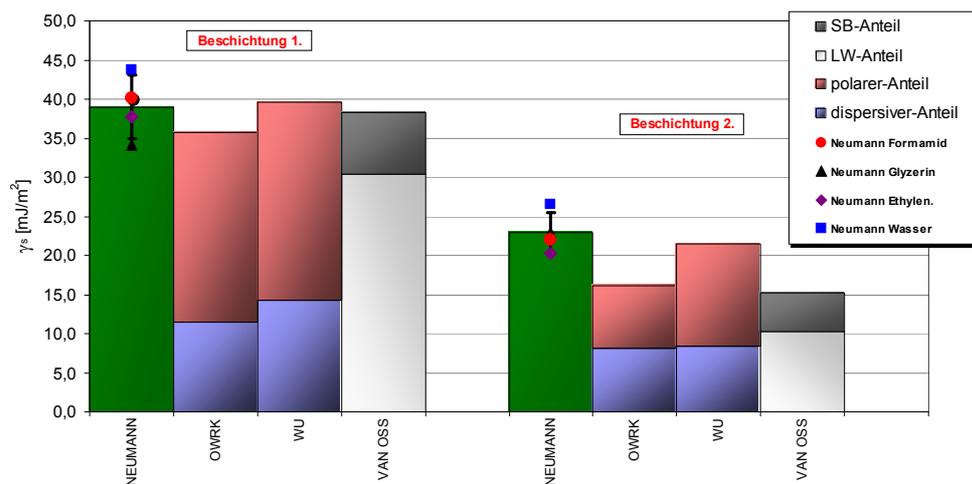


Bild 4.1.37: Berechnete Oberflächenenergien der Beschichtung 1 und 2, Vergleich OWRK, WU, NEUMANN und VAN OSS

Wie gezeigt, liefern die Verfahren nach WU und VAN OSS bei einigen Systemen keine auswertbare bzw. aussagekräftige Ergebnisse, deswegen soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit bei der Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörperoberflächen auf diese Methoden verzichtet werden. Die Tatsache, dass es sich beim OWRK Verfahren um ein offenes System mit beliebiger Anzahl von einsetzenden Messflüssigkeiten handelt, bei dem der Einfluss der Fehler der Einzelnen Messpunkte auf das Endergebnis über eine lineare Regression minimiert wird, führte dazu, diesen Ansatz für die weiteren Untersuchungen bevorzugt zu verwenden. Zudem liefert dieser Ansatz in Gegensatz zu Verfahren nach WU und VAN OSS immer mathematisch eindeutige Ergebnisse. Für die Ermittlung der

Oberflächenenergie des Festkörpers wurde im folgenden außerdem auch das Verfahren nach NEUMANN herangezogen, wegen der einfachen Berechnung der gesuchten Größen und der Tatsache, dass für die Berechnung jeweils nur Messung mit einer Testflüssigkeit benötigt wird, was seine Praxistauglichkeit erhöht.

#### 4.1.3.2 Oberflächenenergie der Polymerbeschichtungen

Die Oberflächenenergiwerte aller Polymerbeschichtungen wurden nach OWRK und NEUMANN berechnet. Für die Berechnung wurden die statischen Fortschreitwinkel herangezogen, welche mit dem KRÜSS-Gerät gemessen wurden. Die Randwinkelwerte bei denen Löseerscheinungen bei der Messung (s. Kapitel 4.1.2.1.1) auftraten, wurden bei der Berechnung aussondert und nicht verwendet. So wird eine Verfälschung der berechneten Werte vermieden.

Beschichtungen	OWRK			NEUMANN
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
1	<b>35,8</b>	11,5	24,3	<b>39,0</b>
1.1	<b>16,6</b>	15,0	1,6	<b>19,7</b>
2	<b>16,2</b>	8,1	8,1	<b>22,9</b>
3	—	—	—	<b>26,0</b>

Tabelle 4.1.15: Oberflächenenergien der Polymerbeschichtungen

Da bei der Beschichtung 3, wegen deren Löslichkeit in vielen Testflüssigkeiten, nur wenige Daten zur Verfügung standen, wurde auf eine Auswertung nach OWRK verzichtet. Aus Bild 4.1.38 geht hervor, dass die Beschichtungen 1 (SBR mit Talkum) im Vergleich mit Beschichtungen 1.1 (SBR mit Wachs) und 2 (EVA mit Talkum) deutlich höhere Grenzflächenenergie und Polarität aufweist. Beschichtung 1.1 erwies sich als recht unpolar.

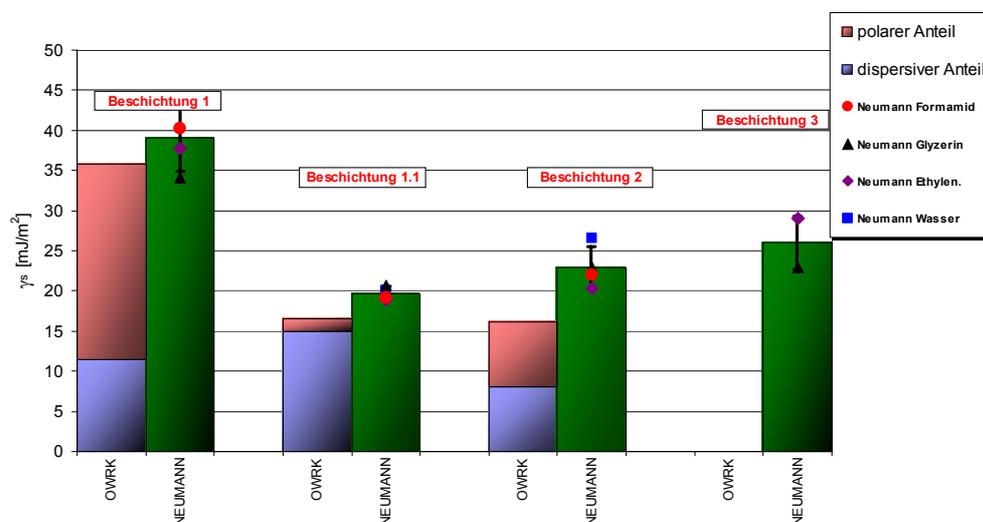


Bild 4.1.38: Vergleich der Oberflächenenergien der Polymerbeschichtungen

Wie später in Kapitel 4.1.6 gezeigt, hat der Füllstoff (Talkum) der Beschichtung 1 keinen Einfluss auf den energetischen Zustand der Oberfläche. Daraus kann man schlußfolgern, dass die Verringerung der Oberflächenenergie und insbesondere deren polaren Anteil bei Beschichtung 1.1, die auf derselben SBR-Polymerdispersion basiert, durch den Füllstoff (Wachs) verursacht wird. Dies haben auch die XPS-Untersuchungen (siehe Kapitel 4.1.4.1) bestätigt.

#### 4.1.3.3 Oberflächenenergie der Faltschachtelkartons

Für die Berechnung der Oberflächenenergie wurden aufgrund der auftretenden Penetration an den Kartonoberflächen vorzugsweise Randwinkel, die anhand FIBRO gemessenen wurden, verwendet. Um eine Verfälschung der berechneten Werte zu vermeiden, wurden bei der Berechnung der Oberflächenenergie ebenso Randwinkelwerte aus Systemen, bei denen Löseerscheinungen beobachtet wurden, nicht herangezogen.

NEUMANN	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]					
	Karton	Wasser	Ethylen-glykol	Glyzerin	Formamid	Mittelwert
	1.	35,1	36,4	33,9		<b>35,1</b> ± 1,2
	2.	41,3	38,7	25,3	42,0	<b>36,8</b> ± 7,8
	3.	36,4	35,1	33,4		<b>35,0</b> ± 1,5
	4.	41,3	36,2	21,3	40,3	<b>34,8</b> ± 9,3
	5.		36,6	36,9		<b>36,8</b> ± 0,2
	6.		39,0	34,0	51,4	<b>41,5</b> ± 3,5

Tabelle 4.1.16: Nach NEUMANN berechnete Oberflächenenergienwerte der Kartons

In der Tabelle 4.1.16 sind die nach NEUMANN berechneten Oberflächenenergien angegeben, die Werte von Systemen bei denen Kontamination festgestellt wurde sind durch graue Felder ersetzt.

Karton	OWRK			NEUMANN
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
1.	<b>34,0</b>	28,1	5,8	<b>35,1</b> ± 1,2
2.	<b>33,0</b>	9,7	23,3	<b>36,8</b> ± 7,8
3.	<b>31,0</b>	22,1	8,9	<b>35,0</b> ± 1,5
4.	<b>34,4</b>	4,5	29,9	<b>34,8</b> ± 9,3
5.	—	—	—	<b>36,8</b> ± 0,2
6.	—	—	—	<b>41,5</b> ± 3,5

Tabelle 4.1.17: Oberflächenenergien der Faltschachtelkartons

Aufgrund der auftretenden Kontamination von Wasser und Formamid und dem daraus resultierendem Mangel an Daten wurden für Karton 5 und 6 nach dem OWRK-Verfahren keine Oberflächenenergien berechnet.

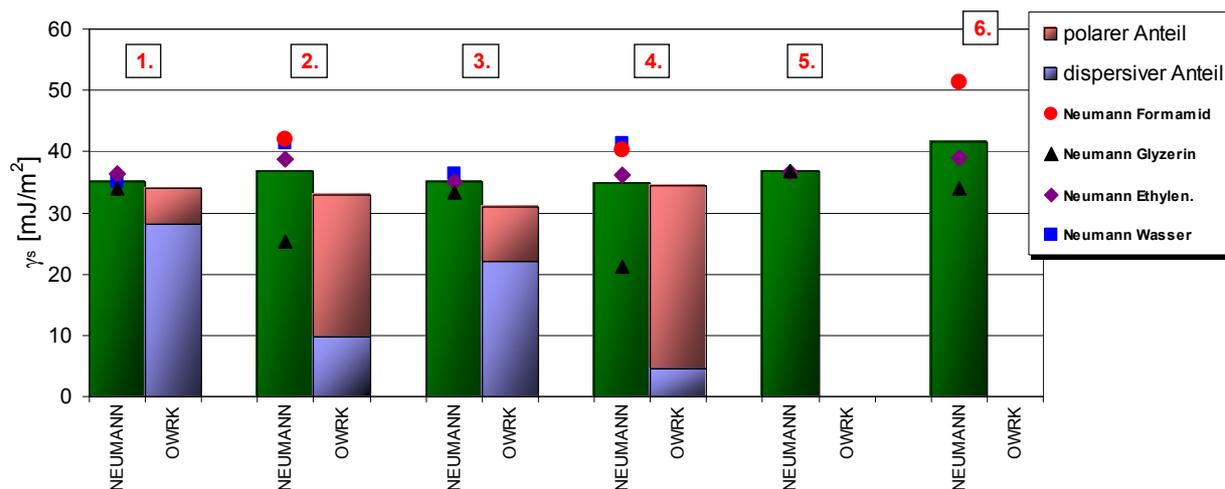


Bild 4.1.39: Vergleich der Oberflächenenergien der Faltschachtelkartons

Wie aus der Tabelle 4.1.17 und Bild 4.1.39 ersichtlich, wiesen die Kartonoberflächen mit der Ausnahme von Karton 6 einheitlich eine Oberflächenenergie nach OWRK von 31-34 mJ/m<sup>2</sup> und nach NEUMANN von 35-37 mJ/m<sup>2</sup> auf. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die unbedruckten und unlackierten Proben (Karton 2, 4) sich durch einen höheren polaren Anteil der Oberflächenenergie als die bedruckten und lackierten Kartons (Karton 1 und 3) auszeichnen.

#### 4.1.3.4 Oberflächenenergie der Laborpapiere

Die Oberflächenenergie bei den Laborpapieren wurde aus den mit dem FIBRO-Gerät gemessenen Randwinkeln berechnet, da aufgrund starker Penetration nur mit diesem Messsystem die Randwinkel erfasst werden konnten.

Papiere	OWRK			NEUMANN
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
V 1-1	<b>53,0</b>	44,7	8,3	<b>47,7</b> ± 5,0
V 1-2	<b>69,3</b>	69,0	0,3	<b>42,3</b> ± 7,1
V 2-1	<b>96,7</b>	96,2	0,4	<b>44,7</b> ± 10,0
V 2-2	<b>81,4</b>	81,4	0,0	<b>43,8</b> ± 8,1
V 3-1	<b>68,1</b>	6,9	61,2	<b>55,0</b> ± 7,4
V 3-2	<b>69,9</b>	6,3	63,6	<b>55,4</b> ± 7,6

Tabelle 4.1.18: Oberflächenenergien der Laborpapiere

Die Oberflächenenergie von Laborpapieren fiel bei der Berechnung nach OWRK deutlich höher aus, als bei dem Verfahren nach NEUMANN. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit der Neumann-Gleichung aus mathematischen Gründen keine höheren Oberflächenenergien als die Werte der Oberflächenspannung der jeweiligen Messflüssigkeiten berechenbar sind (Kapitel 2.5.3.8). Aus diesem Grund erreichen die Neumann-Werte nicht die nach OWRK-

Verfahren berechneten Oberflächenenergiewerte. Da bei nahezu allen Systemen die nach OWRK berechneten Oberflächenenergien größer als die Oberflächenspannungswerte der eingesetzten Testflüssigkeit waren. Die großen Standardabweichungen bei den Neumann-Werten gehen daher vor allem auf die mathematische Limitation der verwendeten Zustandsgleichung zurück.

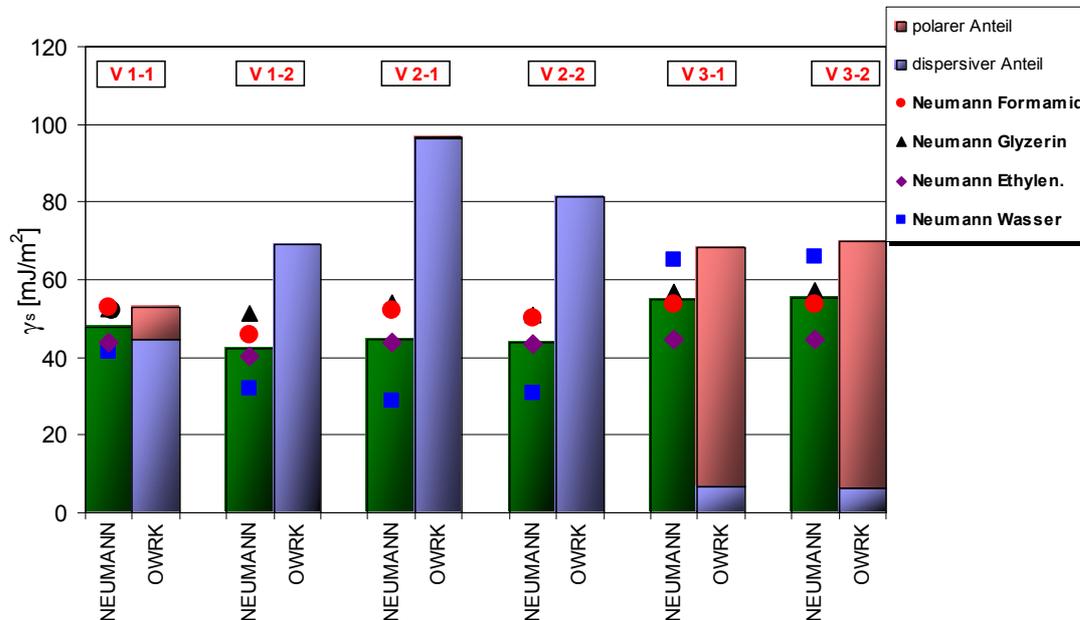


Bild 4.1.40: Vergleich der Oberflächenenergien der Laborpapiere

Aufgrund der starken Penetration an Laborpapieren lassen sich ebenso wie ihre Randwinkel auch ihre berechneten Werte der Oberflächenenergien nur sehr schwer interpretieren. Die Ergebnisse weisen aber darauf hin, dass die ungeleimten Proben (V 3-1, V 3-2) deutlich polarerer Charakter haben.

#### 4.1.3.5 Oberflächenenergie der Polypropylenfolien

Die Oberflächenenergie der verschiedenen Corona-vorbehandelten Polypropylenfolien wurde anhand der Verfahren nach OWRK und NEUMANN berechnet. Die nach OWRK und NEUMANN berechneten Werte der Oberflächenenergien der jeweiligen Polypropylenfolien sind in Tabelle 4.1.19 wiedergegeben. Die nach diesen zwei Algorithmen berechneten Werte der Oberflächenenergie unterscheiden sich vor allem bei den Folien mit höherer Oberflächenenergie (japanische Folien) deutlich voneinander. Bei diesen Modelloberflächen stieß das NEUMANN-Verfahren ebenso wie bei den Laborpapieren durch die mathematische Limitierung (s. Kapitel 2.5.3.8) des Algorithmus an ihre Grenzen. Die Oberflächenenergien,

die nach NEUMANN für die jeweiligen Systeme berechnet wurden, sind in der Tabelle 4.1.20 zu sehen.

Polypropylenfolien	OWRK			NEUMANN
	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
OPP1	<b>36,5</b>	18,0	18,5	<b>40,3</b> ± 2,2
Jap.Gloss	<b>87,7</b>	0,9	86,8	<b>53,8</b> ± 12,4
Jap.Matt Rauh	<b>72,9</b>	12,1	60,8	<b>65,6</b> ± 8,0
Jap.Matt Glatt	<b>77,2</b>	4,4	72,8	<b>56,9</b> ± 9,4
Ind.Gloss	<b>41,2</b>	6,5	34,7	<b>39,8</b> ± 5,5
Ind.Matt Rauh	<b>44,0</b>	6,4	37,6	<b>41,2</b> ± 5,6
Ind.Matt Glatt	<b>32,4</b>	14,7	17,7	<b>37,0</b> ± 2,6

Tabelle 4.1.19: Oberflächenenergien der Polypropylenfolien

NEUMANN	$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]				
Polypropylenfolien	Wasser	Ethylen- glykol	Glyzerin	Formamid	Mittelwert
OPP1	43,3	37,9	39,7	40,1	<b>40,3</b> ± 2,2
Jap.Gloss	71,3	42,9	53,6	47,5	<b>53,8</b> ± 12,4
Jap.Matt Rauh	71,3	—	60,0	—	<b>65,6</b> ± 8,0
Jap.Matt Glatt	69,7	47,1	55,6	55,3	<b>56,9</b> ± 9,4
Ind.Gloss	47,2	34,1	37,9	40,0	<b>39,8</b> ± 5,5
Ind.Matt Rauh	49,3	36,1	39,7	39,82	<b>41,2</b> ± 5,6
Ind.Matt Glatt	40,7	34,7	36,04	36,36	<b>37,0</b> ± 2,6

Tabelle 4.1.20: Nach NEUMANN berechnete Oberflächenenergienwerte der Folien für jeweilige Flüssigkeitssysteme

Die japanischen Polypropylenfolien (in den Qualitäten gloss und matt) weisen im Vergleich zu den anderen Polypropylenfolien eine sehr hohe Oberflächenenergie von über 72 mJ/m<sup>2</sup>, mit einem erheblichen polaren Anteil auf. Wobei die Oberflächenenergie der anderen Polypropylenfolien in Bereich von 32-48 mJ/m<sup>2</sup> liegt.

Um den Zeiteinfluss auf den grenzflächenenergetischen Charakter der Corona-vorbehandelten Polypropylenfolien zu untersuchen, wurden die Randwinkelmessungen an den Folien in einem Zeitabstand von ca.14 Monaten wiederholt und aus diesen Werte erneut die Oberflächenenergie berechnet. Da nach dieser Zeit nur geringfügige Unterschiede festgestellt wurden, kann man davon ausgehen, dass die Hydrophilie und die Oberflächenenergie sowie die Polarität der mittels Corona-Entladung vorbehandelten Polypropylenfolien langzeitbeständig sind (s. Bild 4.1.41). Dies widerspricht der in der Literatur vertretenden Meinung (MENGENS (1990), HABENICHT (1997)), dass die Oberflächenenergie von Corona-vorbehandelten Polypropylenfolien in Abhängigkeit von der Lagerzeit nicht konstant ist, sondern kontinuierlich abnimmt.

Die festgestellte Langzeitstabilität der Oberflächenenergie bzw. Polarität durch die Corona-Entladung vorbehandelten Polypropylenfolien bedeutet für die Praxis ein höheres Maß an Flexibilität in Bezug auf nachfolgende Fertigungsschritte.

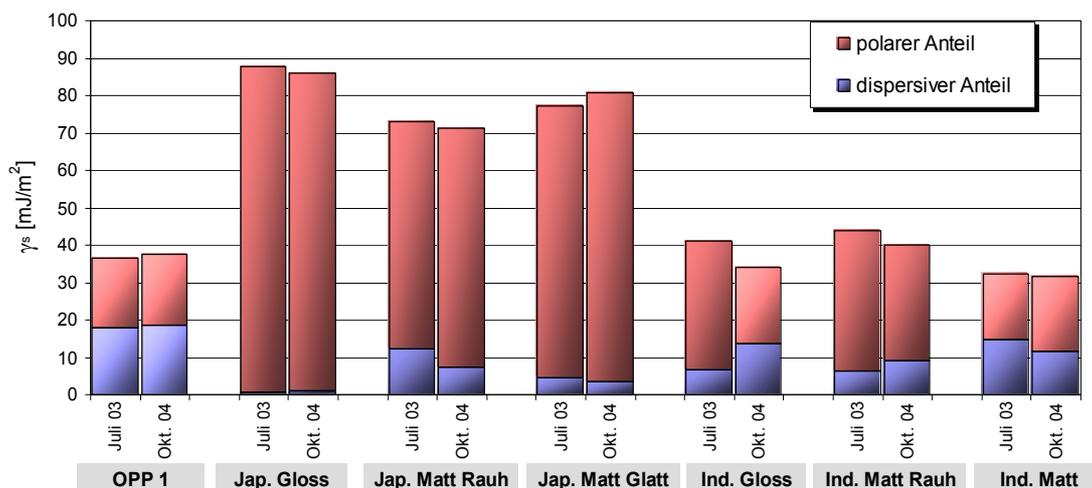


Bild 4.1.41: Vergleich der Oberflächenenergien der Polypropylenfolien nach mehr als 14 Monaten

#### 4.1.3.6 Oberflächenenergie der methylierten Glasmodelloberflächen

Die Oberflächenenergie der methylierten Glasmodelloberflächen (siehe Kapitel 3.3.5) wurde mittels des OWRK-Verfahrens bestimmt. Wegen der höheren chemischen Beständigkeit der methylierten Glasoberfläche wurden für die Messung des Randwinkels zusätzlich zu Wasser, Ethylenglykol, Formamid und Glycerin auch zwei rein disperse Messflüssigkeiten wie Bromnaphthalin und Toluol herangezogen. Die zusätzlichen Daten führten zu einer höheren Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Oberflächenenergie.

Als Maß für den Grad der Oberflächenmodifizierung der Glasplatten wurde der Wasserrandwinkel herangezogen, weil sich andere experimentellen Details, wie z.B. Reaktionszeit, Reagenzkonzentration etc. als zu schlecht reproduzierbar erwiesen.

Bild 4.1.42 zeigt die Abhängigkeit sowohl der gesamten Grenzflächenenergie der methylierten Modelloberfläche als auch derer polaren bzw. dispersiven Anteil von dem Grad der Methylierung (Wasserrandwinkel). Mit zunehmendem Wasserrandwinkel erhöht sich der Hydrophobizitätsgrad an der Oberfläche und damit die Anzahl der chemisch gebundenen Methylgruppen. Zum Vergleich wurde in der Graphik auch die theoretische Kurve der Oberflächenenergie nach NEUMANN (braune Kurve) dargestellt. Diese weist nur geringfügige Abweichung von dem OWRK-Kurvenverlauf auf. Wie es aus der Abbildung Bild 4.1.42 ersichtlich ist, die gesamte Oberflächenenergie (blaue geschwungene Kurve) wurde mit steigendem Methylierungsgrad kleiner. Der polare Anteil (grün) fällt mit Zunahme von Methylgruppen und daraus resultierender Abnahme der Hydroxylgruppen an der Oberfläche linear ab, wobei der dispersive Anteil (rot) durch Methylierung nur geringfügig verkleinert wurde. An dieser Modelloberfläche kann somit die Oberflächenenergie und ihr

polaren Energieanteil gezielt modifizieren werden, wobei eine Messung des Wasserrandwinkels ausreicht, um die Grenzflächenenergie nach der Eichkurve in Bild 4.1.42 zu ermitteln.

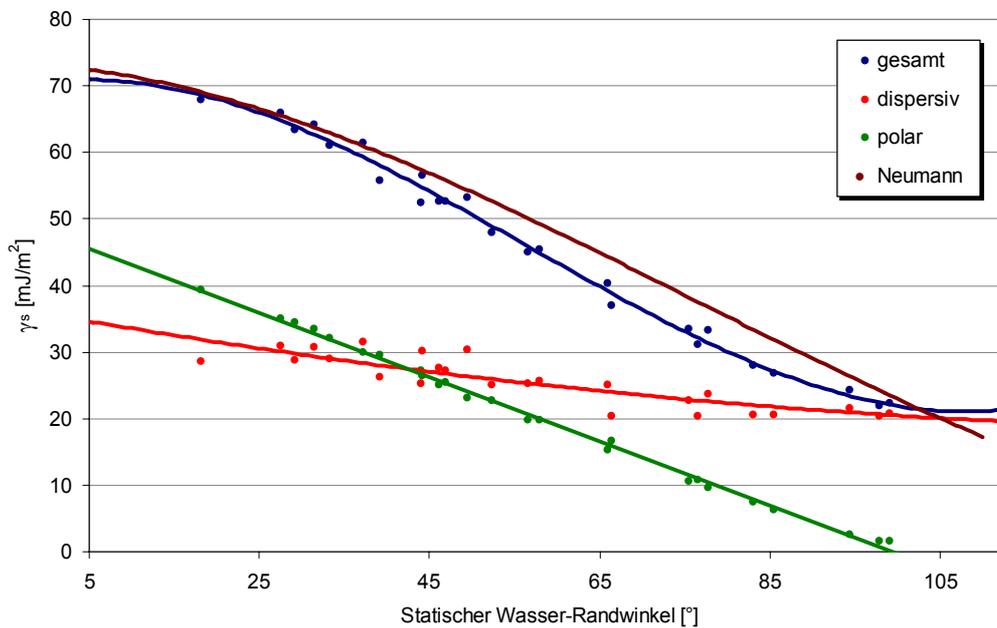


Bild 4.1.42: Die nach OWRK und NEUMANN berechnete Oberflächenenergie als Funktion vom Wasser-Randwinkel an den methylierten Glasmodelloberflächen

#### 4.1.4 Chemische Oberflächenanalyse der Modellsysteme

Um die chemische Beschaffenheit der Oberflächen der verschiedenen Modellsysteme zu analysieren, wurde die im Kapitel 3.2.4 beschriebene elektronenspektroskopische Methode (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) eingesetzt. Dabei können Informationen aus einer Tiefe von den obersten Atomlagen bis zu wenigen Nanometer (ca. 6 nm) eines Präparates erfasst werden. Da dieses Verfahren im Ultrahochvakuum ausgeführt wird, kann der Einfluss von Adsorptionsschichten, insbesondere von Oberflächenwasser nicht oder nur bedingt erfasst werden. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte am IPF Dresden.

##### 4.1.4.1 XPS-Untersuchung der Polymerbeschichtungen

In der Tabelle 4.1.21 sind die aus den Spektren nachgewiesenen chemischen Elemente, (s. Bild 4.1.43) der jeweiligen Polymerbeschichtungen aufgeführt.

Elemente	Polymerbeschichtungen			
	1	1.1	2	3
C 1s	83,69	100	90,2	80,73
O 1s	13,52	—	9,34	18,72
Si 2p	1,73	—	—	—
Ca 2p	—	—	0,15	—

Tabelle 4.1.21: Atomare Konzentration [%] der Elemente an der Oberfläche der Polymerbeschichtungen

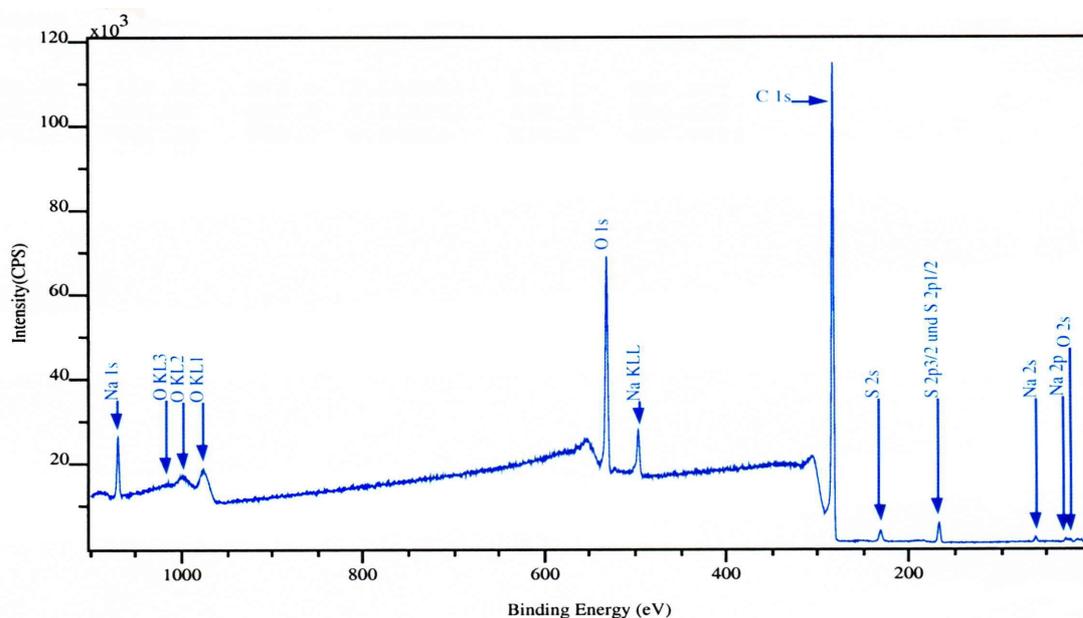


Bild 4.1.43: XPS-Übersichtsspektrum der Modellbeschichtung 1

Es wurden an der Oberfläche der Polymerbeschichtungen, die mit Pigment (Talkum= Magnesiumsilikat) gefüllt sind, keine Spuren von diesem Füllstoff gefunden. Dies beweist, dass der Füllstoff mit einem geschlossenen Polymerfilm überdeckt ist. Dies bestätigen auch die Randwinkelmessungen an den SBR-Beschichtungen (Modellbeschichtung 1) mit verschiedenen Pigmentanteilen (s. Kapitel 4.1.6).

Aus der Auswertung des Kohlenstoff-Peaks der Beschichtung 1 (SBR / Talkum) geht hervor, dass die Kohlenstoffatome neben  $\sigma$ -Bindungen über konjugierte  $\pi$ -Bindungen gebunden sind. Diese Kohlenwasserstoff-Bindungen können dem Styrolbutadien-Copolymer zugeschrieben werden. Außerdem wurden an der Oberfläche Carbonsäuren, C-OH und / oder Etherbindungen nachgewiesen. An der Oberfläche der Beschichtung 3 (VAc / Talkum) und 2 (EVA / Talkum) wurden Estergruppen mit Koexistenz von C-OH Gruppen nachgewiesen (Bild 4.1.44). Diese sind bei der Beschichtung 2 weniger ausgeprägt. Bei der Beschichtung 3 gab es außerdem Anzeichen auf das Vorhandensein von Ketogruppen.

Bei der SBR-Beschichtung 1.1 bei der Wachs als Füllstoff dient, wurden ausschließlich gesättigte Kohlenwasserstoffe an der Oberfläche gefunden. Daraus kann geschlußfolgert werden, dass die Oberfläche aus einer durchgehenden Wachsicht besteht.

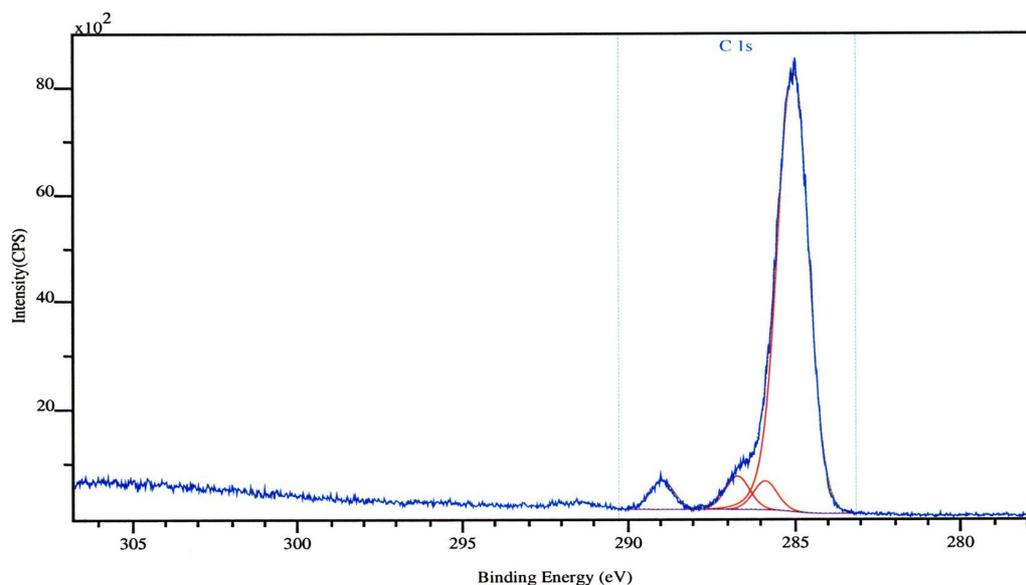


Bild 4.1.44: Hochaufgelöstes Spektrum von Modellbeschichtung 2

#### 4.1.4.2 XPS-Untersuchung der Faltschachtelkartons

In der Tabelle 4.1.22 sind die mit der XPS-Spektroskopie nachgewiesenen Elemente der bedruckten / lackierten (a) und unbedruckten Faltschachtelkartons (b) zusammengestellt.

Elemente	bedruckte/lackierte Kartons			unbedruckte Kartons		
	1	3	5	2	4	6
C 1s	87,14	86,31	89,25	62,65	58,58	46,46
O 1s	11,6	11,79	9,34	27,74	28,61	38,78
N 1s	—	Spuren	—	—	2,5	—
Na 1s	0,43	0,41	0,61	0,33	0,43	0,36
Al 2p	2,74	2,31	6,47	2,74	2,31	6,47
Si 2p	0,83	1,09	0,36	3,23	3,25	6,42
S 2p	0,43	0,4	0,43	0,32	0,4	—
Ca 2p	—	—	—	3,00	3,92	1,52

a)

b)

Tabelle 4.1.22: Atomare Konzentration [%] der Elemente der bedruckten / lackierten Faltschachtelkartons (a), unbedruckten Faltschachtelkartons (b)

An der Oberfläche der bedruckten / lackierten Kartons kann nach Interpretation der Bindungszustände des Kohlenstoffs die Anwesenheit von C-OH Gruppen und anorganischen Carbonaten vermutet werden. Im Falle des Kartons 1 werden außerdem Carbonsäuren an der Oberfläche angenommen.

Die Bindungszustände des Kohlenstoffs bei den unbedruckten Faltschachtelkartons deuten auf das Vorhandensein von Cellulose, deren Oxidationsprodukte und Carbonate hin. An diesen Proben wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Elementen gefunden (s. Bild 4.1.45),

darunter Spuren von Al, Si und Ca, was auf den Pigmentstrich (Kaolin und Kreide) zurückgeführt werden kann.

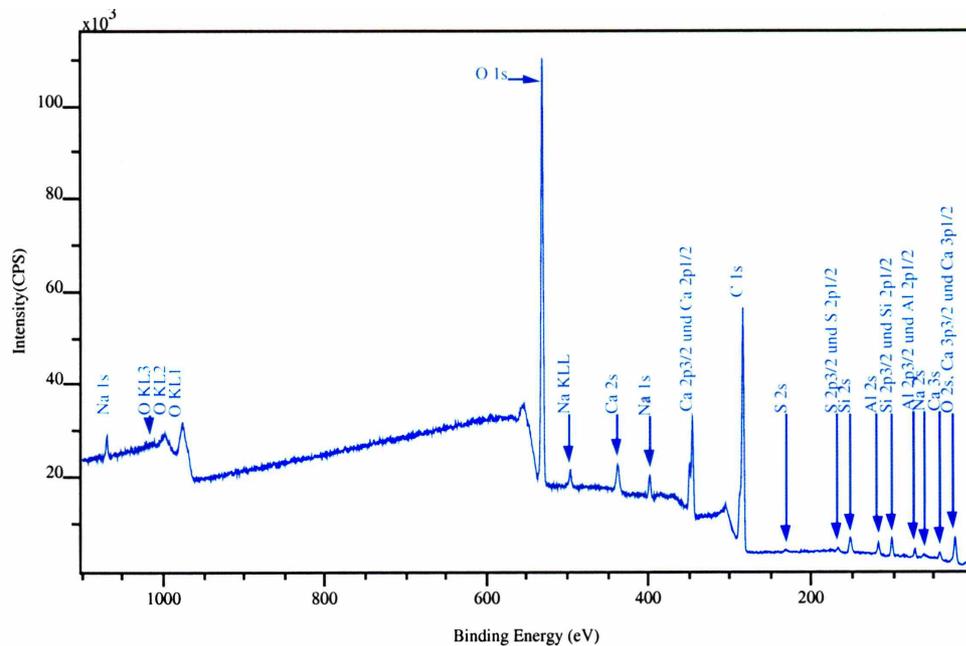


Bild 4.1.45: XPS-Übersichtsspektrum des Kartons 4

#### 4.1.4.3 XPS-Untersuchung der Laborpapiere

Aus den Übersichtsspektren der verschiedenen Laborpapiere wurden an deren Oberfläche folgende Elemente nachgewiesen:

Elemente	Laborpapiere					
	V 1-1	V 1-2	V 2-1	V 2-2	V 3-1	V 3-2
C 1s	65,25	65,89	66,19	66,53	64,67	63,77
O 1s	33,5	33,1	33,3	33,13	35,01	36,23
Si 2p	1,25	1,01	0,51	0,34	0,32	—
Ca 2p	—	—	Spuren	Spuren	—	—

Tabelle 4.1.23: Atomare Konzentration [%] der Elemente an der Oberfläche der Laborpapiere

Die Kohlenstoff-Peaks der Laborpapiere (vgl. Bild 4.1.46) deuten eindeutig auf Cellulose und deren Oxidationsprodukte (Carbonsäuren) hin.

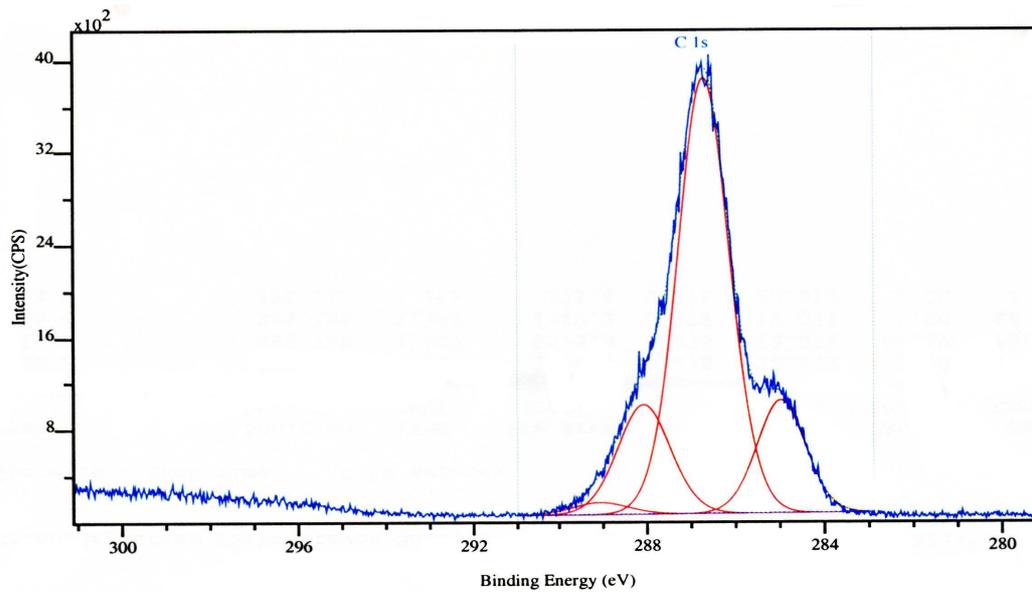


Bild 4.1.46: Kohlenstoff-Peaks des Laborpapiers V 2-1 (ist typisch für Cellulose)

Es wurden keine Spuren von anorganischen Füllstoffen oder synthetischen Leimen festgestellt, was womöglich damit zu erklären ist, dass die herausragenden Cellulosefasern des Papiers die Erfassung von tiefer liegenden Schichten von Leimen und Füllstoffen verhindern (s. Bild 4.1.47).

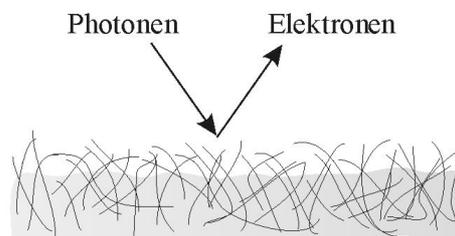


Bild 4.1.47: Abschirmen von tiefer liegenden Schichten durch herausragende Cellulosefaser des Papiers

#### 4.1.4.4 XPS-Untersuchung der Polypropylenfolien

An den Oberflächen der Polypropylenfolien OPP, Japan und Indonesia Gloss, sowie an den glatten Seiten der matten Folien wurden Kohlenstoff, Sauerstoff und an einigen auch Stickstoff nachgewiesen. (s. Tabelle 4.1.24).

Elemente	PP-Folien				
	OPP1	Jap. Gloss	Jap. Matt Glatt	Ind. Gloss	Ind. Matt Glatt
C 1s	96,94	92,46	88,14	92,86	95,18
O 1s	3,06	7,08	10,92	6,45	4,82
N 1s	Spuren	0,47	0,93	0,69	—

Tabelle 4.1.24: Atomare Konzentration [%] der Elemente der Polypropylenfolien

Die Oberflächen bestehen hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Aus der Interpretation der Kohlenstoff-Peaks kann man schließen, dass der Sauerstoff den Estergruppen bzw. Carbonsäuregruppen, sowie Alkoholgruppen zuzuordnen ist. An den Proben die Stickstoff enthalten, geht man von Anwesenheit von Aminen aus. Die nachgewiesenen funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Folien sind wahrscheinlich auf die Vorbehandlung mittels Corona-Entladung zurückzuführen.

An den rauen Seiten der mattierten Polypropylenfolien wurde außer Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch Natrium, Calcium, Schwefel und Chlor gefunden. Siehe Tabelle 4.1.25.

Elemente	PP-Folien Matt Rauh	
	Jap. Matt Rauh	Ind. Matt Rauh
C 1s	76,92	80,37
O 1s	20,12	15,13
N 1s	1,13	2,19
Na 2s	0,87	1,47
S 2p	—	0,19
Cl 2p	0,37	0,27
Ca 2p	0,59	0,37

Tabelle 4.1.25: Atomare Konzentration [%] der Elemente an den rauen Seiten der mattierten Folien

Die Elementverteilung auf diesen Folien zeigt außer den auch auf den glatten Folien vorhandenen Substanzen (gesättigten Kohlenwasserstoffen, Ester- bzw. Carbonsäuregruppen, Alkoholgruppen sowie Aminen) auch Elemente, welche durch das Vorhandensein von chemischen Hilfsstoffen, wie z.B Tensiden erklärt werden können.

#### 4.1.5 Wasserabsorptionsvermögen von Papiermodellwerkstoffen

Der Abbindemechanismus zur Ausbildung der Klebschicht bei Dispersionsklebstoffen wird durch die Entfernung der flüssigen Phase unter Verdunstung oder auch durch Penetration in das Substrat eingeleitet. Deshalb wurde die Wasserabsorptionsfähigkeit zur Charakterisierung des makroskopischen Verhaltens der Modellpapiere und -kartons, sowie der Modellbeschichtungen untersucht. Die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens der verschiedenen Papierwerkstoffe erfolgte nach Cobb-Verfahren und anhand der Methode des „Penetration Dynamik Analysators (PDA)“. Diese Messungen wurden von dem Verbundpartner Papiertechnische Stiftung (PTS) durchgeführt. Beide Methoden wurden im Kapitel 3.2.7 kurz beschrieben. Die ermittelten Wasseraufnahmewerte nach Cobb-Verfahren und die Werte der PDA-Messung von Modellpapierwerkstoffen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Beschichtungen	Cobb(30) [g/m <sup>2</sup> ]	A(30) [-]	t <sub>max</sub> [s]
1	1,5	3,0	15,5
1.1	0,83	0,0	40,3
2	1,23	2,8	22,7
3	1,47	9,5	0,7
Kartons	Cobb(30) [g/m <sup>2</sup> ]	A(30) [-]	t <sub>max</sub> [s]
1	4,4	2,2	15,7
2	29,5	6,7	0,7
3	0,4	0,0	36,7
4	16,5	3,9	2,3
5	4,4	2,4	7,5
6	22,6	14,8	0,3
Laborpapiere	Cobb(10) [g/m <sup>2</sup> ]	A(30) [-]	t <sub>max</sub> [s]
V 1-1	46,1	26,5	0,012
V 1-2	25,4	24	0,078
V 2-1	25,6	28,2	0,012
V 2-2	24,9	23,0	0,080
V 3-1	122,0*	31,9	0,012
V 3-2	106,0*	30,7	0,012

\* Durchschlagen des Wassers beim Cobb-Test

Tabelle 4.1.26: Wasseraufnahmewerte nach Cobb und die Werte der PDA-Messung ( $A(t)$ ,  $t_{max}$ ) von Modellpapierwerkstoffen

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Beschichtung 1.1 (SBR/Wachs) ein schwächeres Wasserabsorptionsvermögen als die anderen Polymerbeschichtungen aufweist. Erwartungsgemäß penetriert das Wasser an den lackierten Faltschachtelkartons (Kartons 1, 3, 5) deutlich langsamer als an den lediglich gestrichenen Oberflächen (Kartons 2, 4, 6). Durch Leimung wird bei den Laborpapieren (V 1-1, 1-2, 2-1, 2-2) offensichtlich die Barrierewirkung erhöht. Diese wird durch anschließende Glättung noch leicht verstärkt (V 1-2, 2-2). Die Laborpapiere und die unlackierten / unbedruckten Faltschachtelkartons weisen die höchsten Wasserabsorptionsvermögen auf.

#### 4.1.6 Einfluss des Pigmentanteils der SBR-Beschichtung auf die Oberflächeneigenschaften

Um den Einfluss des Talkum-Anteils auf den energetischen Zustand der Oberfläche der Polymerbeschichtung zu untersuchen, wurden Styrolbutadien (SBR)-Beschichtungen mit unterschiedlichen Talkum-Anteilen von 0-20% auf Kaschierpapier aufgetragen. Anschließend wurden an diesen Beschichtungen, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung annähernd der Beschichtung 1. (SBR und 5% Talkum) entsprechen, Randwinkelmessungen (statischer Vorrückrandwinkel, KRÜSS-Gerät) mit verschiedenen Messflüssigkeiten vorgenommen. Die

gemessenen Randwinkel fielen bei jeder Messflüssigkeit für alle modifizierten Beschichtungen nahezu gleich aus. Die Abweichungen lagen innerhalb der Grenze der Standardabweichung aller Messreihen (siehe Bild 4.1.48).

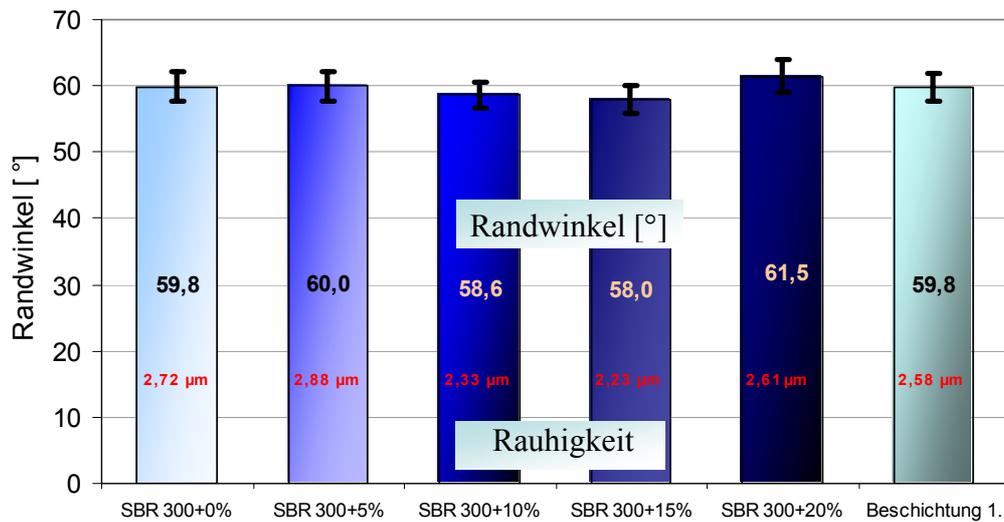


Bild 4.1.48: Randwinkel mittels KRÜSS (mit Wasser) an Proben mit verschiedenem Talkum-Anteil

In Bild 4.1.48 sind außer den Randwinkelwerten auch die arithmetischen Mittenrauwerten (bestimmt mit MicroGlider) der jeweiligen SBR-Beschichtungen mit unterschiedlichen Talkum-Anteilen angegeben.

Die Randwinkel- und Rauigkeitsmessungen an alle diesen modifizierten Beschichtungen zeigen, dass der Talkum-Anteil keinen messbaren Einfluss auf die energetische Verhältnisse und Rauigkeit der Oberflächen hat. Aus diesen Ergebnissen kann geschlußfolgert werden, dass die Oberfläche der Polymerbeschichtungen - unabhängig von ihrem Talkum-Füllstoffanteil - mit einem durchgehenden Polymerfilm bedeckt ist. Dafür spricht auch die an Talkum gefüllten Polymerbeschichtungen durchgeführte XPS-Analyse, die keine Spuren von diesem Füllstoff an der Oberfläche nachweist (Kapitel 4.1.4.1). Der Pigment-Füllstoff beeinflusst somit nicht die Grenzschichteigenschaften dieser Oberflächen.

## 4.2 Charakterisierung der Modellklebstoffe

Wie im Kap. 2.4 gezeigt, sollte die Oberflächenspannung der fluiden Klebstoffe ein wichtiges Charakteristikum für die gute Benetzung bzw. Ausbildung einer Haftverbindung sein. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen der Oberflächenspannung an Schmelz- und Dispersionsklebstoffen dargestellt. Zudem werden sowohl die Benetzungs- und

Strömungspotentialmessungen als auch die XPS-Untersuchungen an den Modellklebstoffen gezeigt.

## 4.2.1 Charakterisierung der Schmelzklebstoffe

### 4.2.1.1 Oberflächenspannung der Schmelzklebstoffe

Die Messung der Oberflächenspannung von Schmelzklebstoffen im Bereich ihrer Verarbeitungstemperaturen ist allgemein aufgrund der Komplexität der Schmelzen, ihrer Viskosität, der hohen Messtemperatur sehr problematisch. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Ermittlung der Oberflächenspannung von Schmelzklebstoffen in deren Anwendungstemperaturbereich (160-200°C) zwei von Prinzip her unterschiedliche, von IPF Dresden entwickelte Messapparaturen eingesetzt. Die eingesetzten Methoden des liegenden Tropfens (Stempel-Methode) und nach Wilhelmy wurden in Kapitel 3.2.2.3 und 3.2.2.2 beschrieben. Bei der Stempel-Methode wird die temperaturabhängige Dichte der Schmelze durch simultanes Wiegen des Tropfens ermittelt.

Bei der Messung mit der Stempel-Methode, die sehr langen Messzeiten (bei 5 Temperaturstufen ca. 5 Stunden) erfordert, wurde nach einiger Zeit das Abdampfen einer oder mehrerer Komponenten der Schmelzklebstoffe beobachtet. Wie aus dem Vergleich beider Methoden (Bild 4.2.1) ersichtlich, fielen die Oberflächenspannungen der Schmelzen, die mit der deutlich schneller durchzuführenden Wilhelmy-Methode gemessen wurden, um ca. 7 mN/m niedriger aus als bei der Stempel-Methode. Dies könnte auf Abdampfen einer oberflächenspannungsbestimmenden Komponente während der Messung zurückgeführt werden. Die anschließende thermogravimetrische Analyse der Schmelzklebstoffe (Kapitel 4.2.1.1.1) hat gezeigt, dass der EVA-Schmelzklebstoff nach dreistündigem Verweilen bei der Verarbeitungstemperatur einen Massenverlust von ca. 10% aufweist. Die Oberflächenspannungen der Schmelzklebstoffe, welche mit der Wilhelmy-Methode in deren Anwendungstemperaturbereich gemessen wurden, sind im Bild 4.2.2 wiedergegeben.

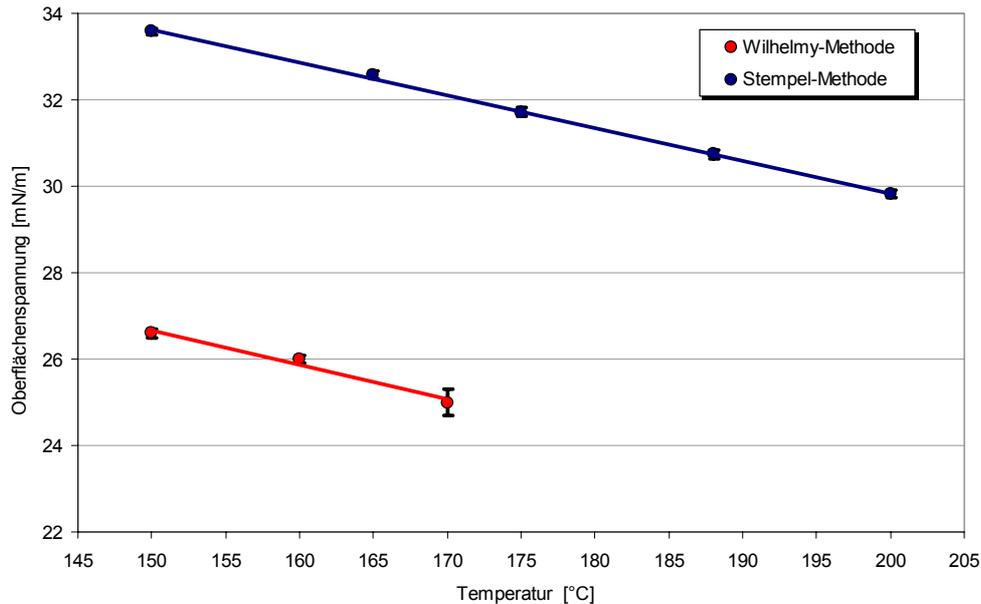


Bild 4.2.1: Vergleich der Ergebnisse der Oberflächenspannung des EVA-HOTMELTS nach Wilhelmy- und Stempel-Methode

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Oberflächenspannung der jeweiligen Schmelzklebstoffe entsprechend der Eötvös-Theorie (Kapitel 2.5.1) mit steigender Temperatur linear mit gleichem Temperaturgradienten abfällt. Die auf unterschiedlichen Polymeren basierenden PO- und EVA-Schmelzklebstoffe zeigen annähernd gleiche Oberflächenspannungen in Bereich ihrer Verarbeitungstemperaturen. Der auf APAO basierende Schmelzklebstoff wies ebenfalls eine ähnliche Oberflächenspannung bei gleichen Schmelztemperaturen auf.

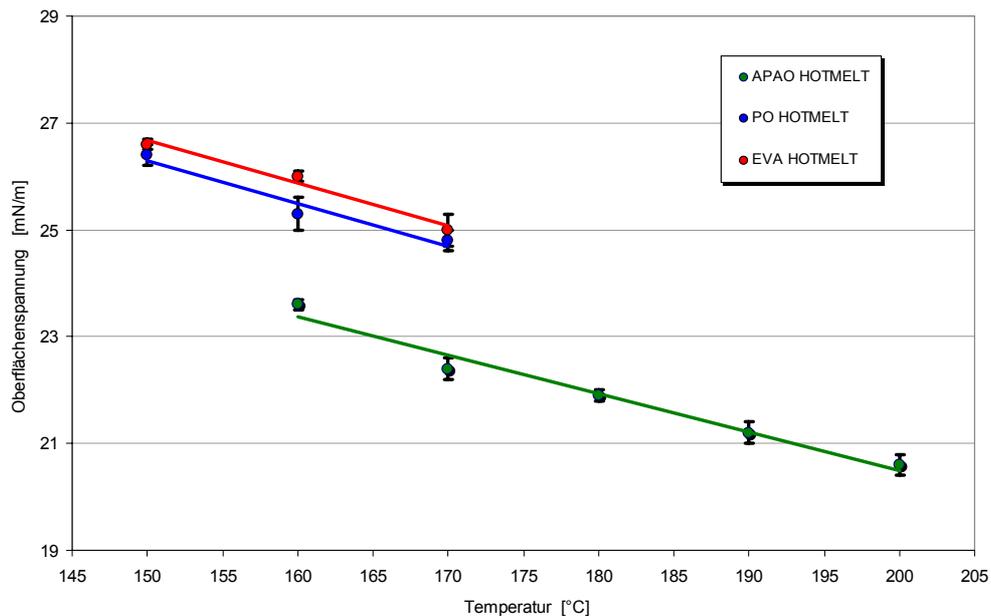


Bild 4.2.2: Mit der Wilhelmy-Methode gemessene Oberflächenspannung der PO-, APAO- und EVA-Schmelzklebstoffe bei deren Verarbeitungstemperaturen

#### 4.2.1.1.1 TGA-Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Schmelzklebstoffen

Um zu überprüfen, ob die Modellschmelzklebstoffe während der verschiedenen Messungen bei jeweiligen Verarbeitungstemperaturen (z.B. Messung der Oberflächenspannungen, der Benetzungseigenschaften usw.) stabil bleiben, wurden diese einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) unterworfen. Mittels der TGA lässt sich die Masseveränderung bzw. der Gewichtsverlust von Proben in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur erfassen. Dadurch erhält man u.a. Informationen über die thermische Stabilität von Stoffen.

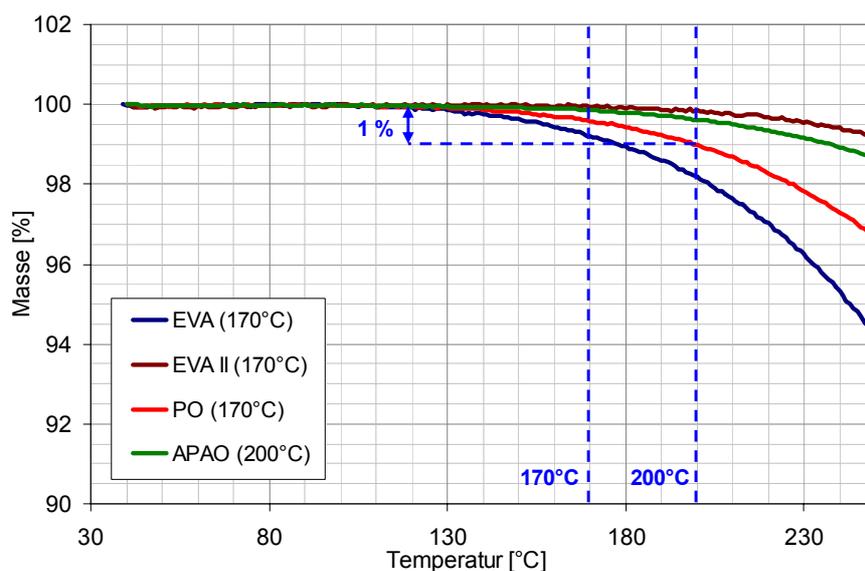


Bild 4.2.3: TGA-Untersuchung an den projektrelevanten Schmelzklebstoffen (Heizrate 10K/min, Ausschnitt aus dem Verlauf bis 700°C)

Beim Aufheizen der Hotmelts mit einer Heizrate von 10 K/min bis zur Verarbeitungstemperatur (s. Bild 4.2.3) wurde bei allen nur eine geringfügige Masseveränderung bis 1% festgestellt. Bei der isothermen TGA-Messung (s. Bild 4.2.4), bei der die Schmelzklebstoffe ca. 3 Stunden lang auf Verarbeitungstemperatur gehalten wurden, erwiesen diese unterschiedliche thermische Stabilität. Der EVA-Schmelzklebstoff wies innerhalb der Messzeit bei der Verarbeitungstemperatur (170°C) einen Massenverlust bis zu 10% auf, was den unerwünschten Einfluss auf die Oberflächenspannung bei der Messung mittels der Stempel-Methode (s. Kapitel 4.2.1.1), die noch längere Messzeiten (bis zu 5 Stunden) erfordert, bestätigt.

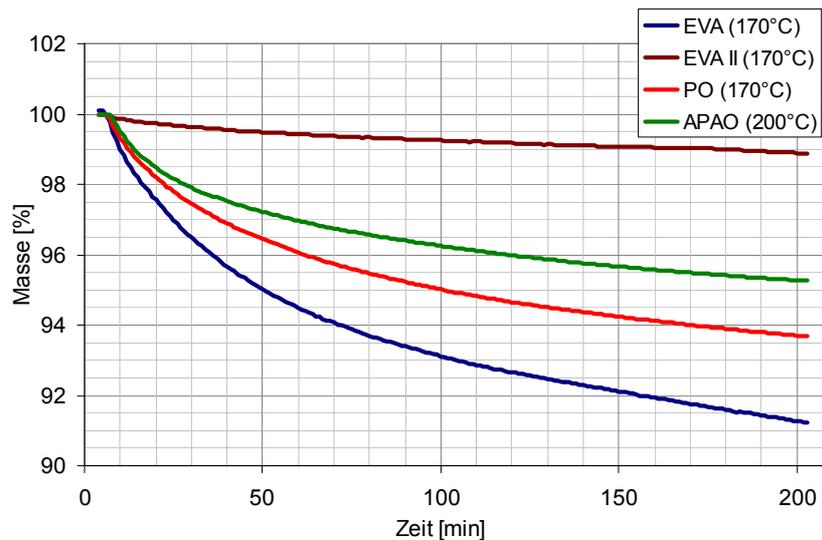


Bild 4.2.4: Isotherme TGA-Untersuchung an den projektrelevanten Schmelzklebstoffen bei den Verarbeitungstemperaturen (Heizrata 40K/min)

Die anderen Schmelzklebstoffe hatten eine Masseveränderung bei den jeweiligen Verarbeitungstemperaturen bis ca. 6%, wobei der EVA II- Schmelzklebstoff sich als der thermisch stabilste mit einem Massenverlust von 1 % erwies. Da sowohl die Wilhelmy-Methode als auch die anderen Messungs- und Verklebungsvorgänge deutlich schneller ablaufen (Wilhelmy-Methode ca. 25 min, Offene Zeit beim Verkleben 4-10 s), kann den TGA-Ergebnissen zufolge eine thermische Zersetzung der Schmelzklebstoffe im Bereich der Verarbeitungstemperatur innerhalb der mit jeweiligen Methoden verbundenen Mess- oder Präparationszeiten ausgeschlossen werden.

#### 4.2.1.2 Oberflächenspannung der Einzelkomponenten der Schmelzklebstoffe

Die eingesetzten Schmelzklebstoffe sind teils komplexe Formulierungen aus Polymeren, Wachsen und Harzen, sowie zusätzlicher Additive. Um den Einfluss dieser einzelnen Komponenten auf die Oberflächenspannung der Schmelzkleberformulierungen zu untersuchen, wurden auch derer Oberflächenspannungen anhand der Wilhelmy-Methode ermittelt. Die Oberflächenspannungen der einzelnen Komponenten der jeweiligen Schmelzklebstoffe sind einander ähnlich, nur das Polymer 6 des EVA-Hotmelts und die APAO-Polymere wiesen im Vergleich zu anderen Komponenten deutlich unterschiedliche Oberflächenspannungen auf (siehe Bild 4.2.5-Bild 4.2.7).

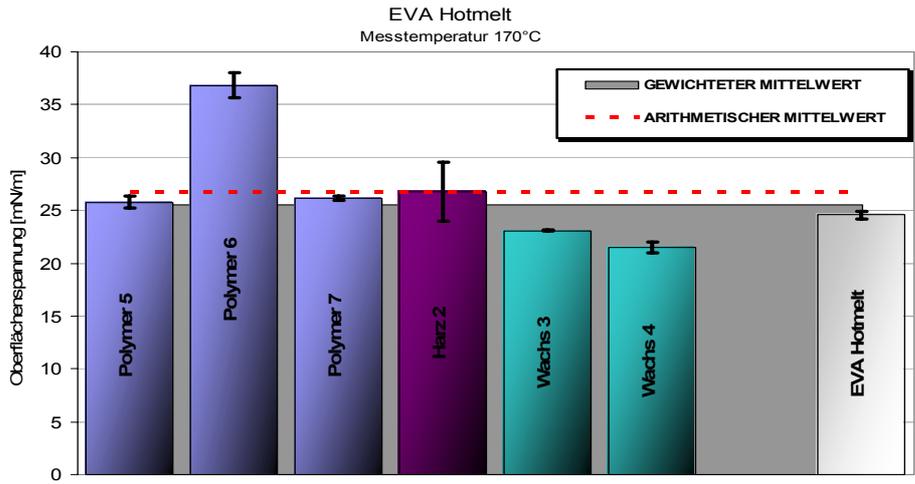


Bild 4.2.5: Oberflächenspannung der Komponenten des EVA-Schmelzklebstoffs (Messtemperatur 170°C)

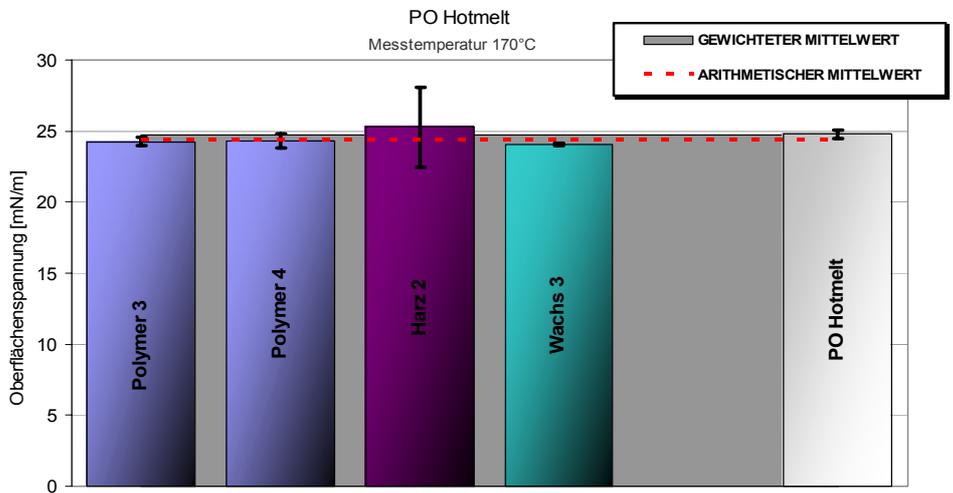


Bild 4.2.6: Oberflächenspannung der Komponenten des PO-Schmelzklebstoffs (Messtemperatur 170°C)

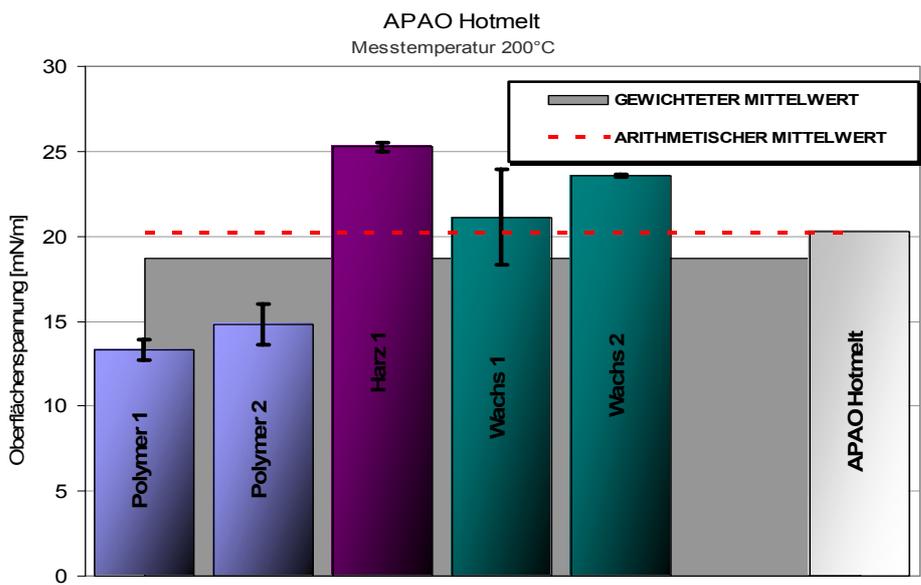


Bild 4.2.7: Oberflächenspannung der Komponenten des APAO-Schmelzklebstoffs (Messtemperatur 200°C)

Aus den oben gezeigten Abbildungen ist ersichtlich, dass sowohl der gewichtete (massenbezogene) als auch der arithmetische Mittelwert der Oberflächenspannungen der Einzelkomponente gut mit dem Oberflächenspannungswert der gesamten Formulierung übereinstimmen.

#### 4.2.1.3 Oberflächenenergie von erhärteten Schmelzklebstofffilmen

Die Oberflächenenergien von ausgehärteten Schmelzklebstofffilmen wurden nach der Randwinkelmethode ermittelt. Dazu wurden die Schmelzklebstoffe wie in Kapitel 3.3.7 beschrieben auf Kaschierpapier aufgetragen und konditioniert. Kontaminationsversuche (siehe Kapitel 3.3.4) zeigten, dass diese Oberflächen den verwendenden Messflüssigkeiten gegenüber beständig sind. In Bild 4.2.8 sind die nach den OWRK- und NEUMANN-Verfahren bestimmten Werte der Oberflächenenergie für die APAO-, EVA- und PO-Schmelzklebstofffilme dargestellt.

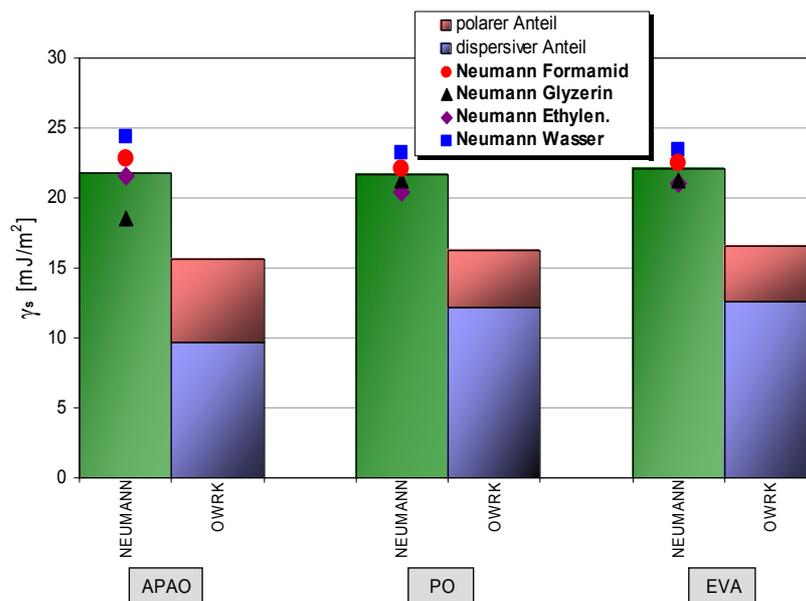


Bild 4.2.8: Oberflächenenergie der erhärteten Schmelzklebstofffilmen

Ähnlich wie in geschmolzenem Zustand haben auch ausgehärtete Filme der jeweiligen Schmelzklebstoffe annähernd gleiche Oberflächenenergien. Alle Oberflächen weisen einen polaren Anteil von  $5 \text{ mJ/m}^2$  auf (OWRK-Verfahren). Die gemessenen Oberflächenenergien liegen im selben niederenergetischen Bereich, wie die, der meisten organischen Stoffe.

#### 4.2.1.4 Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der Schmelzklebstoffe

Wie in Kapitel 2.4 erwähnt, sollte die Ausbildung der für die Grenzschichtfestigkeit erforderlichen Haftungskräfte von einer optimalen Benetzung des Fügeteils mit dem Klebstoff abhängig sein (HABENICHT (1997)). Nach derzeitig allgemein geltender Meinung stellt die Benetzung für die Adhäsion eine notwendige wenn auch allein keine hinreichende Voraussetzung dar (HABENICHT (1997)). Nach ZISMAN u. Mitarb. (in BISCHOF (1983)) gilt: „Jeder dünne, gut benetzende Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Festkörperoberflächen kann als Adhäsiv dienen, wenn er sich verfestigen lässt, ohne dabei seine Benetzungseigenschaften zu verlieren oder innere Spannung aufzubauen.“

Die Bestimmung des Benetzungsverhaltens der Schmelzklebstoffe bzw. dessen Komponenten erfolgte durch die Kontaktwinkelmessung eines flüssigen Klebstofftropfens bei der Verarbeitungstemperatur der Schmelzkleber auf methylierten Glassubstraten.

#### 4.2.1.5 Kontaktwinkel der Schmelzklebstoffe

Um das Benetzungsverhalten der geschmolzenen Schmelzklebstoffe in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie bzw. Polarität der Festkörperoberfläche zu untersuchen, wurde der statische Randwinkel der Hotmelts auf methylierten Glasobjekträgern mit unterschiedlich eingestellten Grenzflächenenergiewerten am liegenden Tropfen ermittelt. Dabei wurde ein kleines Partikel des Schmelzklebstoffs auf dem Substrat aufgeschmolzen. Die Messtemperatur entsprach dabei der Verarbeitungstemperatur der jeweiligen Schmelzklebstoffe. Die Standardabweichung der gemessenen Randwinkel betrug durchschnittlich  $\pm 2^\circ$ . Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft die Einstellung des Randwinkels während des Schmelzvorganges.





Bild 4.2.9: Tropfenbildung und anschließende Gleichgewichtseinstellung des Randwinkels von PO-Hotmelt während des Schmelzvorganges auf methyliertem Glas (Oberflächenenergie der Oberfläche ist  $25,5 \text{ mJ/m}^2$ , Messtemperatur  $170^\circ \text{ C}$ )

Die Abhängigkeit der Randwinkel der jeweiligen Schmelzklebstoffe von der Oberflächenenergie des Substrates ist in Bild 4.2.10 wiedergegeben. Aus den Messergebnissen geht hervor, dass mit steigendem Oberflächenenergiewert bzw. Polarität der Modelloberfläche die Benetzung durch Schmelzklebstoffe besser wurde. Wobei die auf EVA basierenden Hotmelts bei hydrophilen Oberflächen (mit höherer Oberflächenenergie) ein besseres Benetzungsverhalten aufwiesen, als die auf unpolaren Polyolefinen basierenden Klebstoffe.

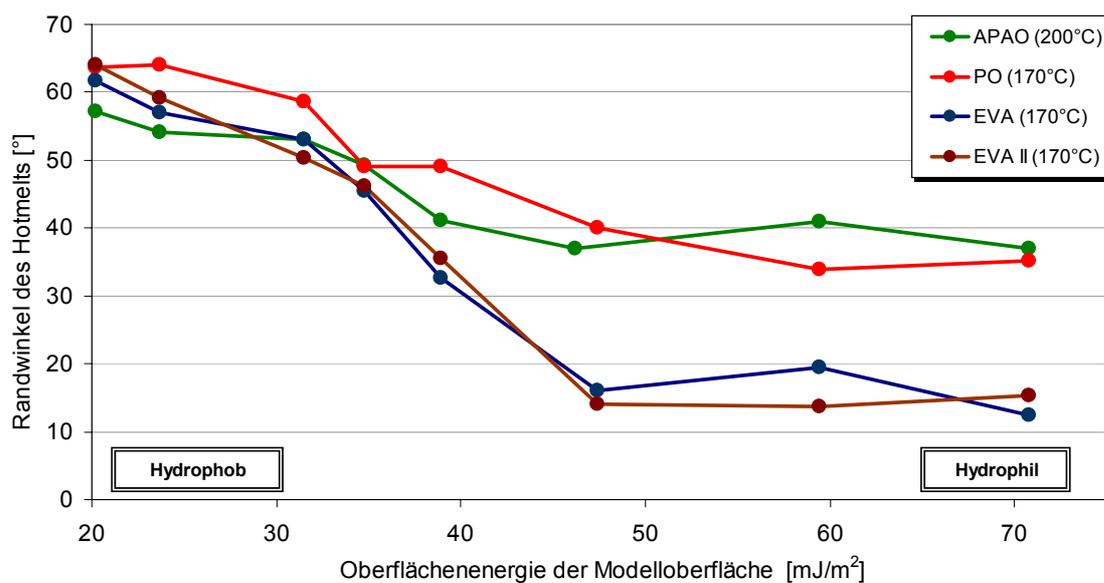


Bild 4.2.10: Oberflächenenergie-Abhängigkeit der Randwinkel der Schmelzklebstoffe

Bei Oberflächenenergien, welche den der hier untersuchten Papierwerkstoffe, wie Polymerbeschichtungen und Faltschachtelkartons entsprechen (von ca. 20 mJ/m<sup>2</sup> bis ca. 35 mJ/m<sup>2</sup>), wiesen die verschiedenen Schmelzklebstoffe vergleichbare Benetzungseigenschaften auf.

#### 4.2.1.6 Kontaktwinkel der Einzelkomponenten der Schmelzklebstoffe

Um den Einfluss der einzelnen Klebstoffkomponenten auf die Benetzungseigenschaften der gesamten Formulierung zu überprüfen, wurde deren Randwinkel in geschmolzenem Zustand separat untersucht. In den folgenden Bildern sind die Kontaktwinkel der Einzelkomponenten der jeweiligen Schmelzklebstoffe auf den Glassubstraten mit verschiedener Oberflächenenergie dargestellt. Außerdem sind die Randwinkel der gesamten Schmelzklebstoffmischung und die gewichteten Mittelwerte mit aufgetragen.

Das Polymer 6, dessen Anteil in dem EVA-Hotmelt 4 % beträgt, hat eine deutlich höhere Schmelztemperatur, als die Verarbeitungstemperatur des Schmelzklebstoffes. Die in Bild 4.2.11 aufgetragenen Randwinkel von Polymer 6 wurden deshalb bei 270°C gemessen und können aus diesem Grund nicht mit den Werten der anderen Komponenten verglichen werden.

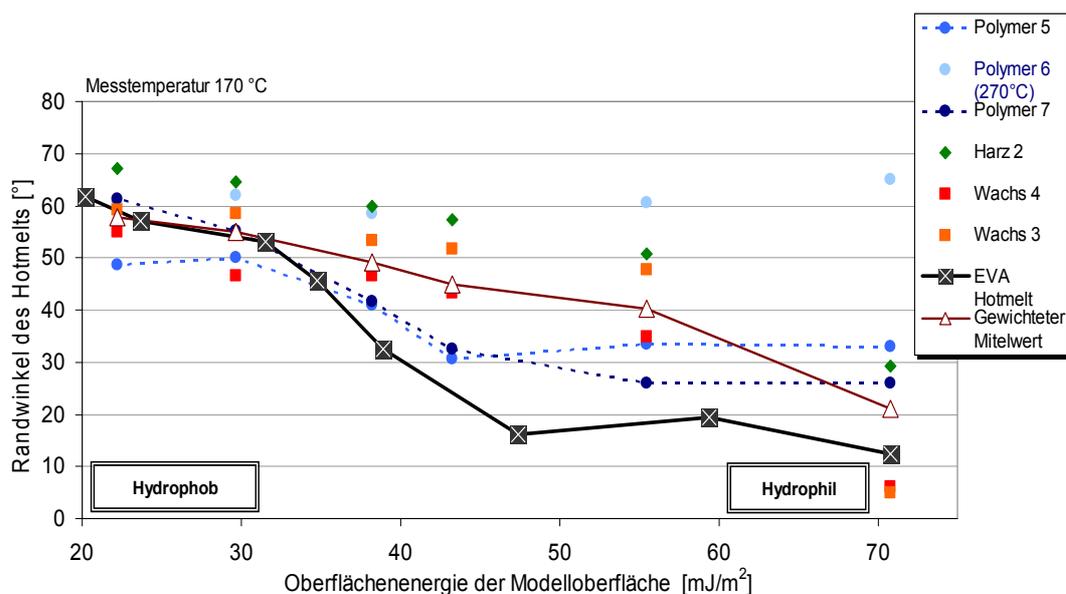


Bild 4.2.11: Oberflächenenergie-Abhängigkeit der Randwinkel der Einzelkomponenten des EVA-Hotmelts

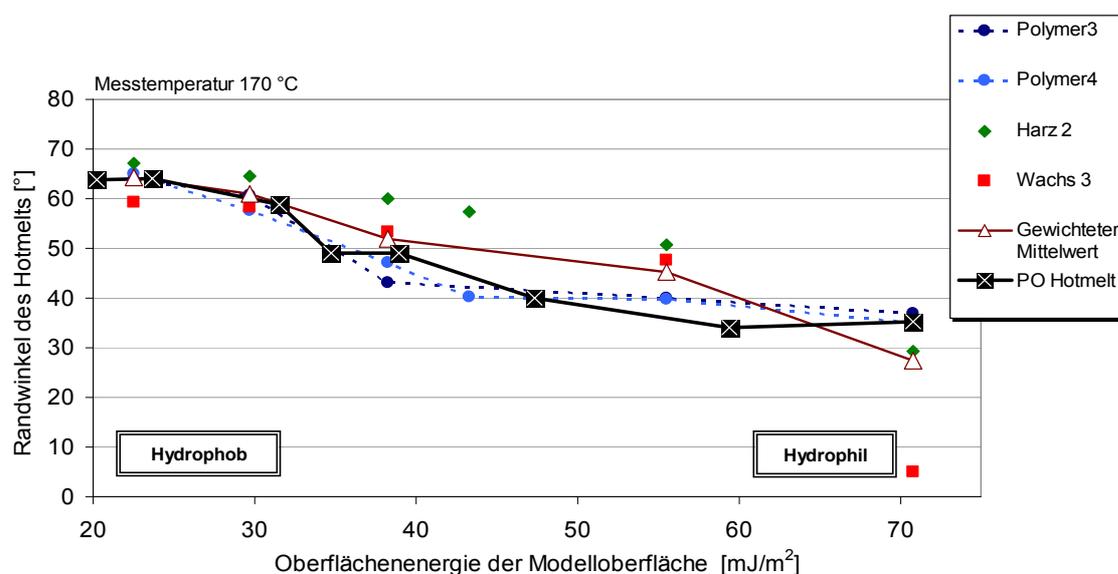


Bild 4.2.12: Oberflächenenergie-Abhängigkeit der Randwinkel der Einzelkomponenten des PO-Hotmelts

Aus den Messergebnissen geht hervor, dass das Benetzungsverhalten der Schmelzklebstoffe auf niederenergetischen Oberflächen mit Oberflächenenergie bis  $33 \text{ mJ/m}^2$  recht gut mit dem gewichteten Mittelwert der einzelnen Komponente übereinstimmt. An den hydrophileren Oberflächen (über  $33 \text{ mJ/m}^2$ ) ist dagegen der Einfluss einiger Einzelkomponente auf das Benetzungsverhalten der gesamten Formulierung ausschlaggebend. Bei dem PO-Schmelzklebstoff sind das die beiden polyolefinischen Polymere und bei EVA II das polare Harz, dessen Anteil im EVA II-Schmelzklebstoff 46% beträgt, die das Benetzungsverhalten der Gesamtmischungen an den polareren Oberflächen beeinflussen. Beim EVA-Hotmelt

scheinen im Bereich über  $33 \text{ mJ/m}^2$  die Benetzungseigenschaften durch die EVA-Polymere und Wachse bestimmt zu werden, wobei die Benetzungswinkel der gesamten Formulierung meistens kleiner als derer Einzelkomponente ausfallen. Bezüglich des Benetzungsverhaltens des APAO-Schmelzklebstoffs an polaren Oberflächen ist dagegen eine recht gute Übereinstimmung mit dem gewichteten Mittelwert der einzelnen Komponenten zu verzeichnen. Hier ist nur ein gewisses Herabsetzen des Benetzungsrandwinkels des Schmelzklebstoffes durch Harz und möglicherweise Wachse (sehr kleiner Anteil im APAO-Hotmelt; ca. 2%) zu erkennen.

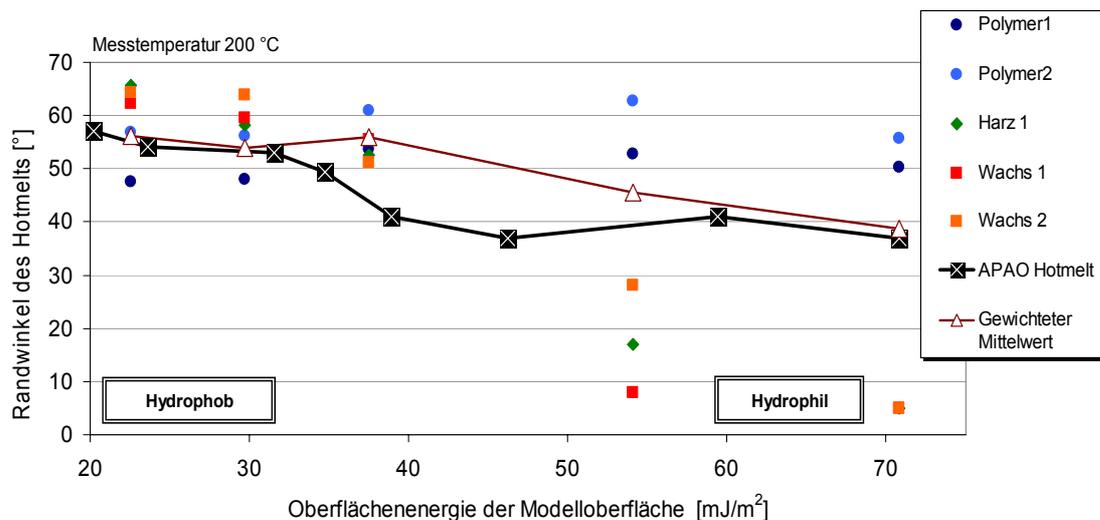


Bild 4.2.13: Oberflächenenergie-Abhängigkeit der Randwinkel der Einzelkomponenten des APAO-Hotmelts

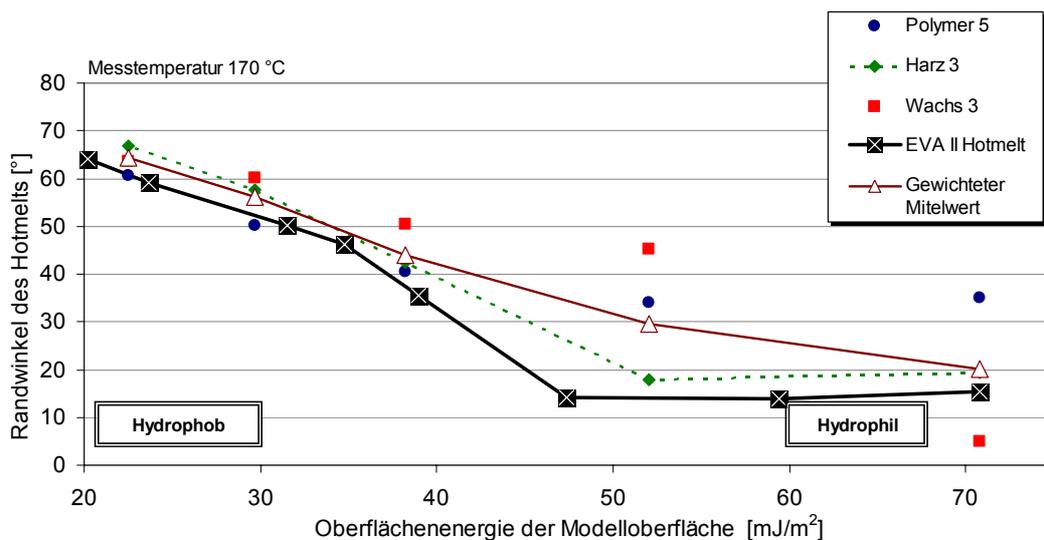


Bild 4.2.14: Oberflächenenergie-Abhängigkeit der Randwinkel der Einzelkomponenten des EVA II-Hotmelts

#### 4.2.1.7 Adhäsionsarbeit von Schmelzklebstoffen

Wie schon in Kapitel 2.4.2 erwähnt, ist die Adhäsionsarbeit  $W_A$  definiert als die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um zwei Phasen voneinander zu trennen. Die Young-Dupré-Gleichung (2.4.3) stellt den Zusammenhang zwischen Benetzung und Adhäsionsarbeit her. Die Adhäsionsarbeit wird bei der Benetzung frei und muss bei einer Trennung in gleicher Weise aufgebracht werden. Die bei der Benetzung der methylierten Modelloberflächen frei werdende Adhäsionsarbeit unterscheidet sich bei den drei Schmelzklebstoffen nur geringfügig, da die Oberflächenspannungen der Schmelzklebstoffe und die Benetzungswinkel bei den Verarbeitungstemperaturen ähnlich groß ausfallen. Die nach der Young-Dupré-Gleichung berechneten Adhäsionsarbeiten zwischen der Schmelze und methylierten Oberfläche wurden für die entsprechenden Verarbeitungstemperaturen der jeweiligen Schmelzklebstoffe berechnet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sie mit zunehmender Oberflächenenergie bzw. polaren Anteil bei allen Hotmelts linear ansteigt (s. Bild 4.2.15).

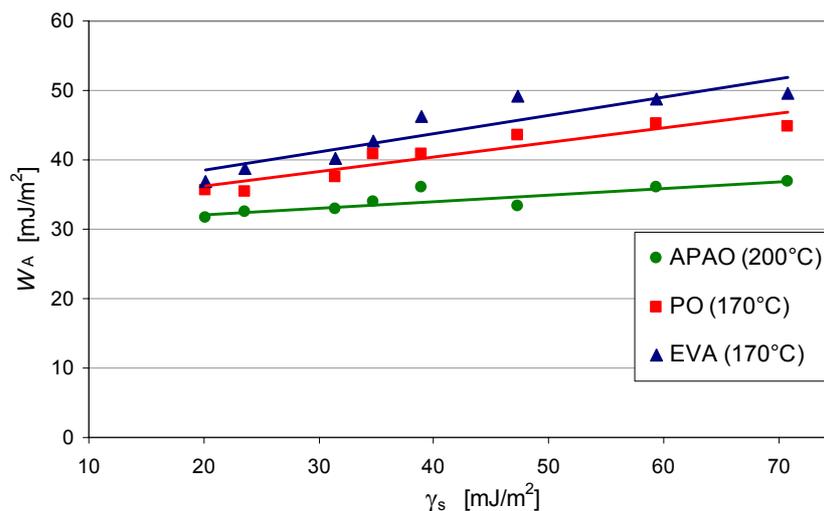


Bild 4.2.15: Adhäsionsarbeit bei der Benetzung als Funktion von der Oberflächenenergie des Fügeteils (HOTMELTS)

Zur Temperaturabhängigkeit der Adhäsionsarbeit bei der Benetzung wurde festgestellt, dass bei allen Schmelzklebstoffen sie mit steigender Temperatur linear abfällt. Was auch die wenig kleineren Werte des APAO-Schmelzklebstoffes in Bild 4.2.15 erklärt. In Bild 4.2.16 ist beispielhaft die Temperaturabhängigkeit der aus dem Benetzungswinkel berechneten Adhäsionsarbeit von PO-Schmelzklebstoff an zwei Oberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenenergie dargestellt.

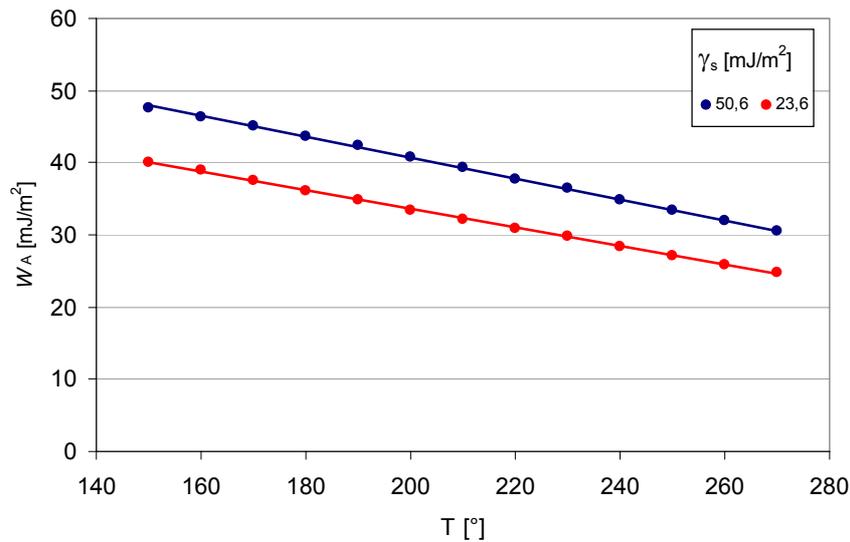


Bild 4.2.16: Adhäsionsarbeit bei der Benetzung als Funktion der Temperatur (PO-HOTMELT)

#### 4.2.1.8 Definition eines Polaritätskoeffizienten

Trägt man die Benetzungsspannung ( $\gamma_{lv} \cos \Theta$ ) gegen den polaren Anteil der Oberflächenenergie des Substrates auf, so fällt auf, dass hierbei ein linearer Zusammenhang besteht. Der Gradient der Benetzungsspannung ist zudem umso größer, je polarer die Messflüssigkeit ist (siehe Bild 4.2.17).

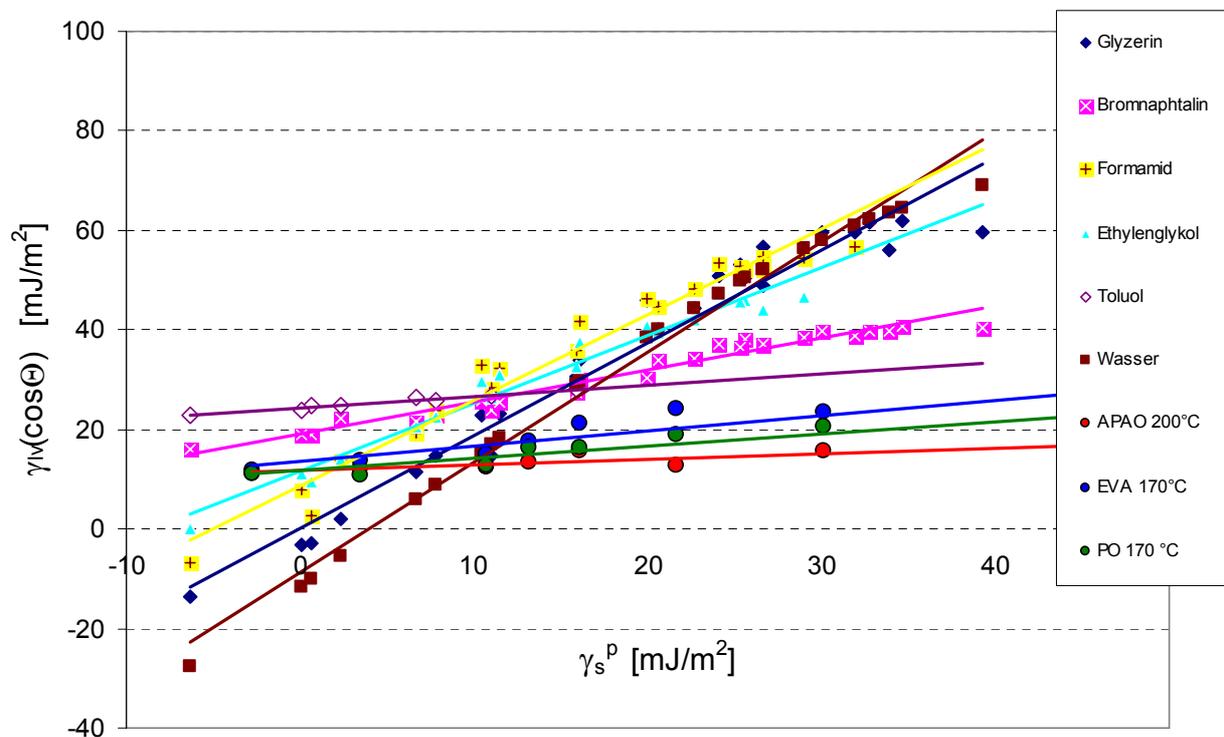


Bild 4.2.17: Lineare Interpolation zwischen der Benetzungsspannung und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Modelloberfläche

Die Geradensteigung, stellt damit ein Maß für die Polarität der jeweiligen Messflüssigkeiten dar. Mithilfe dieses Parameters könnten die Schmelzklebstoffe in eine Reihe von Messflüssigkeiten hinsichtlich ihrer Polarität eingeordnet werden. Aus dem Zusammenhang zwischen der Benetzungsspannung der benetzenden Testflüssigkeiten bzw. Schmelzen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie zu benetzender Modelloberfläche wurde nach Gleichung (4.2.1) der Polaritätskoeffizient  $K_p$  eingeführt.

$$K_p = \frac{d(\gamma_{lv} \cos \Theta)}{d\gamma_s^p} \quad (4.2.1)$$

Da hierbei Benetzungswerte der Messflüssigkeiten bei Raumtemperatur mit denen von Schmelzklebstoffen bei deren Verarbeitungstemperatur (ca. 200°C) verglichen werden, wurde die Temperaturabhängigkeit dieses Koeffizienten untersucht. Hierzu wurde der Gradient der Benetzungswinkel bei verschiedenen Temperaturen an zwei unterschiedlich methylierten Glasmodelloberflächen ermittelt. Im Bild 4.2.18 sind die linearen Interpolationen der Benetzungsspannung als Funktion des polaren Anteils der Oberflächenenergie des Festkörpers bei verschiedenen Messtemperaturen dargestellt. Die fehlenden Oberflächenspannungswerte der Klebstoffe wurden durch Extrapolation der mit der Wilhelmy-Methode gemessenen Werte (siehe Kap. 4.2.1.1) bestimmt. Aus den Auftragungen ist ersichtlich, dass die Gradienten  $(\gamma_{lv} \cos \Theta) / \gamma_s^p$ , welche dem Polaritätskoeffizienten entsprechen, temperaturunabhängig sind.

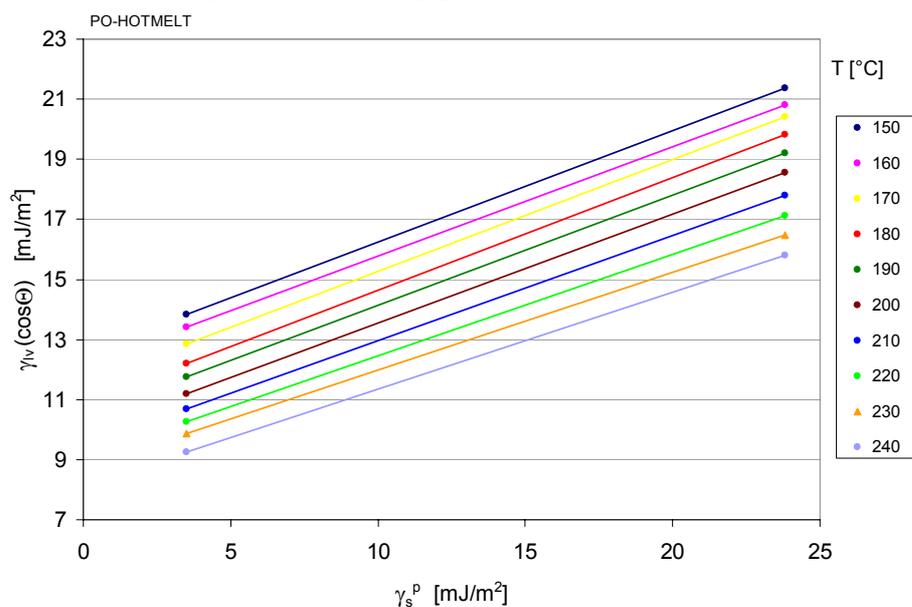


Bild 4.2.18: Benetzungsspannung als Funktion des polaren Anteils bei verschiedenen Schmelztemperaturen (PO-HOTMELT)

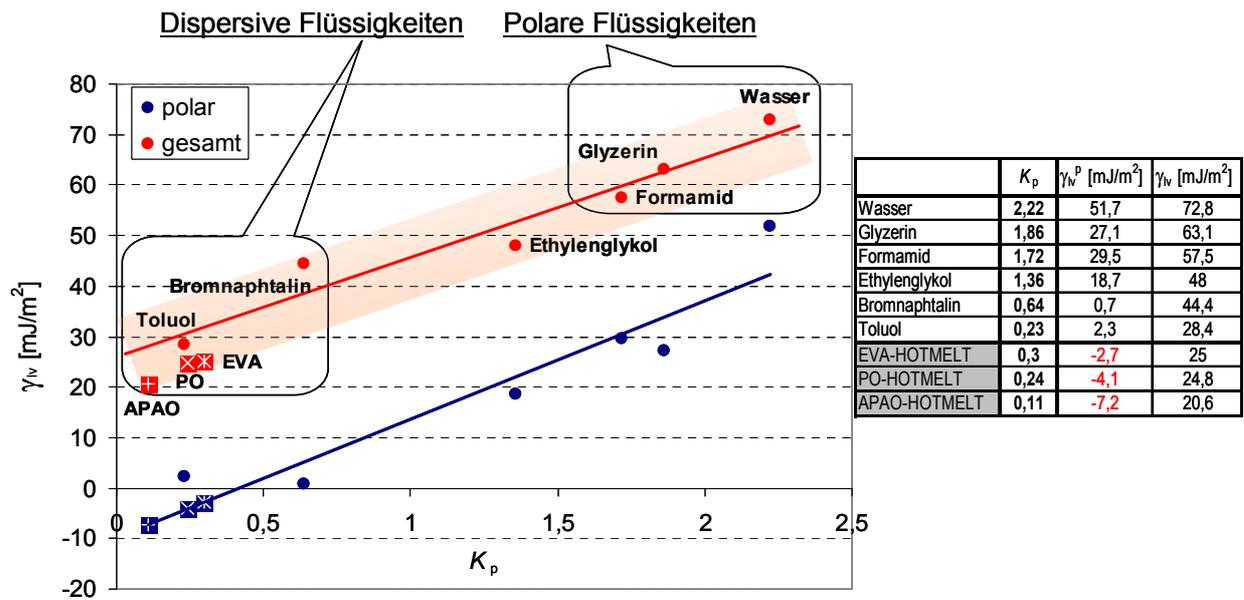


Tabelle 4.2.1: Berechnete Werte der Polaritätskoeffizienten

Bild 4.2.19: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Polaritätskoeffizient

Die berechneten Werte der Polaritätskoeffizienten wurden in Tabelle 4.2.1 dargestellt. Der Polaritätskoeffizient bietet einen experimentell einfach bestimmbarer Parameter, welcher es erlaubt, komplexe Fluide unbekannter Zusammensetzung (wie die untersuchten Modellschmelzen und -dispersionen) in ein System bekannter Modellfluide bezüglich ihrer Polarität einzuordnen. Bei bekanntem Polaritätskoeffizienten und Oberflächenspannung einer Flüssigkeit kann annäherungsweise anhand der linearen Regression (in Bild 4.2.19 die blaue Linie) der polare Anteil der Oberflächenspannung dieser Substanz (in Tabelle 4.2.1 rot gekennzeichnete Werte) berechnet werden. Aus dem Vergleich (Abbildung Bild 4.2.19 und Tabelle 4.2.1) der Koeffizienten folgt, dass die Schmelzklebstoffe als unpolare Flüssigkeiten (ähnlich Toluol) eingestuft werden könnten.

#### 4.2.1.9 Strömungspotentialmessung an Schmelzklebstoffen

Zur Charakterisierung der elektrostatischen Eigenschaften der Modellklebstoffoberflächen wurden elektrokinetische Messungen zur Ermittlung des Zetapotentials durchgeführt. Das Zetapotential wurde bestimmt durch Strömungspotentialmessungen unter Verwendung des Elektrokinetischen Analysators EKA, dessen prinzipielle Funktion und Aufbau in Kapitel 3.2.3 dargestellt ist. Die Probenpräparation der Schmelzklebstoffe für diese Messung ist in Kapitel 3.3.7 beschrieben. Mit dieser Messung lassen sich funktionelle Gruppen hinsichtlich

ihres Dissoziations- und Adsorptionsverhaltens quantitativ erfassen, so dass sich Aussagen über die chemische Reaktivität dieser Gruppen auf der Festkörperoberfläche ableiten lassen. Die gemessenen pH-Abhängigkeiten des Zetapotentials der untersuchten Schmelzklebstoffe sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben:

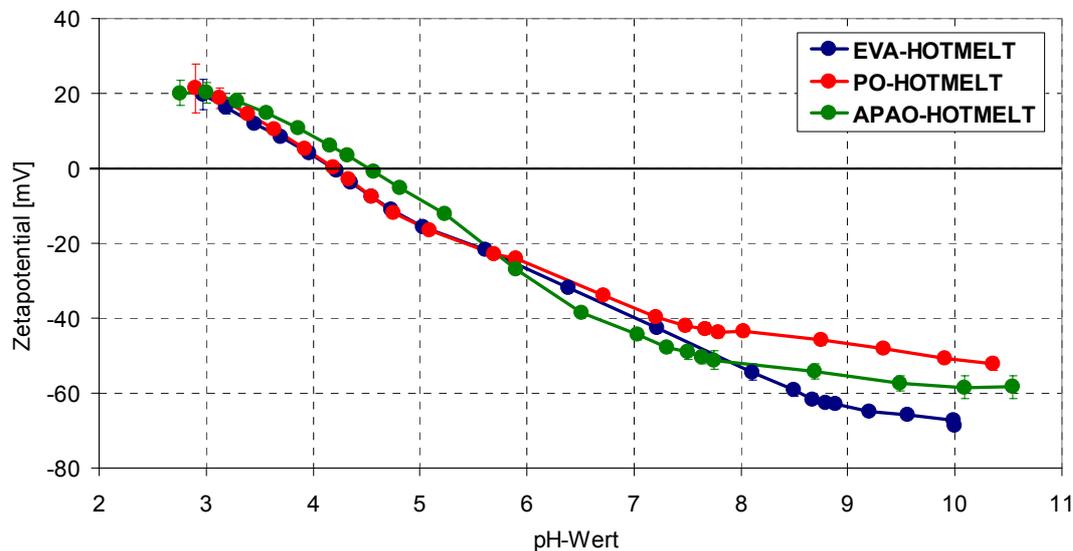


Bild 4.2.20: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von Schmelzklebstofffilmen

Der Kurvenverlauf der Zetapotential-pH-Abhängigkeit der Schmelzkleber verhält sich grundsätzlich ähnlich. Aus dem Kurvenverlauf kann angenommen werden, dass keine dissoziierbaren Molekülgruppen an der Oberfläche der aufgetragenen Schmelzklebstofffilme vorliegen. Der Aufbau der elektrischen Doppelschicht (siehe Kapitel 2.3.1.5) resultiert wahrscheinlich aus unspezifischer Ionen-Adsorption, wobei sich die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials in einer Geraden äußert (JACOBASCH (1996), (1994)). Die Messergebnisse des Zetapotentials weisen auf unpolare Oberflächen ohne dissoziationsfähige funktionelle Oberflächengruppen hin. Die leichte Verschiebung der isoelektrischen Punkte (Punkte, bei denen das Zetapotential gleich Null ist) in den sauren Bereich kann durch bevorzugte spezifische Adsorption von Anionen an der Probenoberfläche erklärt werden.

#### 4.2.1.10 XPS-Untersuchung der Schmelzklebstoffe

Um weitere Informationen zu erhalten, die zur Aufklärung der chemischen Beschaffenheit von Grenzschichtstrukturen beitragen könnten, wurden an den Oberflächen von erhärteten Klebstofffilmen XPS-Untersuchungen vorgenommen. Die Klebstoffproben wurden dabei wie

in Kapitel 3.3.7 beschrieben präpariert und konditioniert. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte am IPF Dresden.

Dabei wurden an den Oberflächen der Schmelzklebstofffilme ausschließlich die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium nachgewiesen:

Elemente	Schmelzklebstoffe		
	APAO	PO	EVA
C 1s	93,75	96,57	99,32
O 1s	3,77	2,4	0,68
Si 2p	2,48	1,03	—

Tabelle 4.2.2: Atomare Konzentration [%] der Elemente an der Oberflächen der Schmelzklebstofffilme

Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft das XPS-Übersichtsspektrum der APAO-Probe:

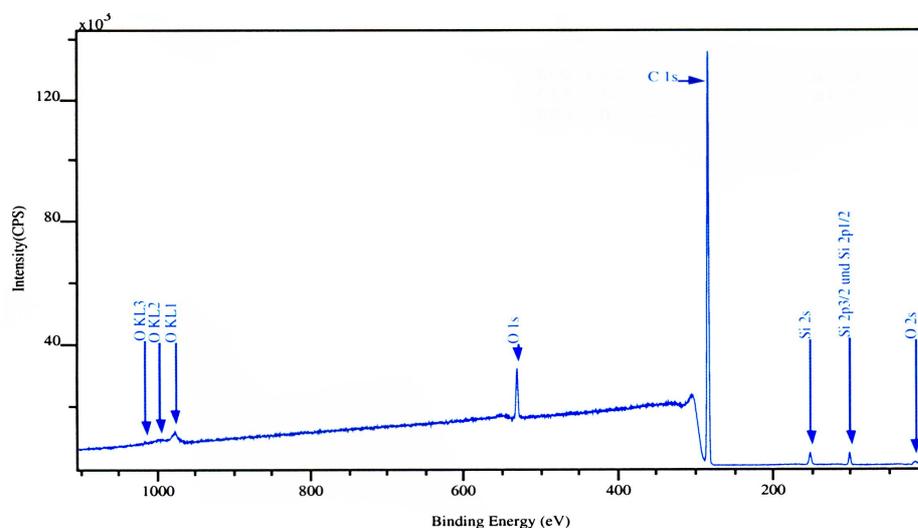


Bild 4.2.21: XPS-Übersichtsspektrum der Oberfläche von APAO-Schmelzklebstoff

Aus der Auswertung der Kohlenstoff-Peaks geht hervor, dass bei allen Proben an der Oberfläche die Kohlenstoffatome ausschließlich als gesättigte Kohlenwasserstoff-Bindungen vorliegen. Im Falle des EVA-Schmelzklebstoffs, wo auch andere Kohlenstoffbindungen zu erwarten wären, kann diese Beobachtung den im Klebstoff vorhandenen Wachsen zugeschrieben werden. Der Sauerstoffanteil in den PO und APAO Proben ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Siloxanverbindungen ( $-\text{Si}(\text{C}_x\text{H}_y)_2\text{-O}-$ ) und / oder  $\text{SiO}_2$  bzw. Wasserspuren zuzuordnen. Das Silizium gelangte anscheinend als Verunreinigung während deren Herstellung in die Klebstoffe.

#### 4.2.1.11 Einfluss des Wachsanteils und dessen Löslichkeit in den Schmelzklebstoffen

Wie später in Kapitel 5.4.1 gezeigt wird, hat das Wachs bei der wachsgefüllten Modellbeschichtung 1.1 einen negativen Einfluss auf die Haftungseigenschaften. Dies ist

auch so zu erwarten, da Wachse in der Verpackungsindustrie allgemein als Trennmittel eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde die Auswirkung des Wachsanteils der Schmelzklebstoffformulierungen auf die grenzflächenenergetischen Verhältnisse an der Klebschicht und auf deren Haftungseigenschaften untersucht. Dazu wurde der Wachsanteil des dreikomponentigen EVA II-Hotmelt variiert. Da an der Grenzfläche zwischen dem Schmelzklebstoff und Füge teil keine Grenzflächenenergiemessung möglich ist, wurden die Oberflächenenergie der erhärteten Klebstoffmischungen und deren Einzelkomponenten gegen Luft bestimmt. Die Bestimmung der Oberflächenenergie an den erhärteten Filmen erfolgte durch Randwinkelmessungen mit den vier Standardmessflüssigkeiten und einer anschließenden Auswertung nach dem OWRK-Algorithmus. Die nach OWRK berechneten Oberflächenenergien der erhärteten Filme verschiedener Formulierungen und der reinen Komponenten sind im folgenden Bild 4.2.22 wiedergegeben. Dabei zeigte sich, dass einkomponentige Filme aus reinem Harz bzw. EVA-Polymer eine Oberflächenenergie von 24 mJ/m<sup>2</sup> mit einem hohen polaren Anteil aufweisen. Dagegen weist der Wachsfilm eine unpolare Oberfläche von 17 mJ/m<sup>2</sup> auf. Dabei ist auffällig, dass mit abnehmendem Wachsanteil der unterschiedlichen Formulierungen der Oberflächenenergie wert und ebenso dessen polarer Anteil ansteigen.

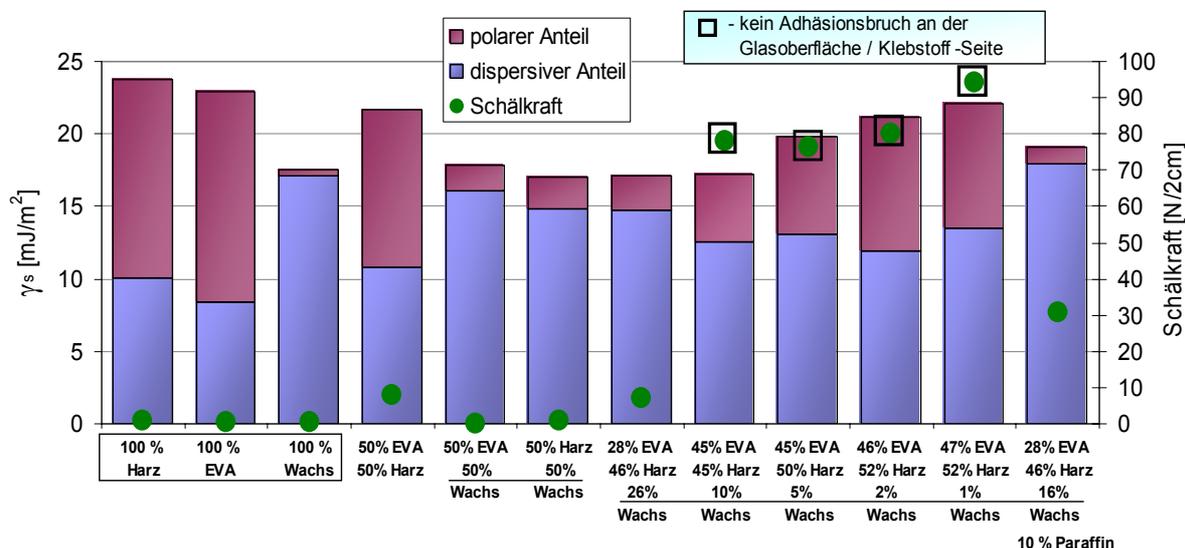


Bild 4.2.22: Oberflächenenergie und Schälkraft der EVAII-Schmelzklebstoffmodifizierungen und der Einzelkomponenten

Die Haftungseigenschaften der verschiedenen modifizierten Schmelzkleberformulierungen und deren Einzelkomponenten wurden mittels Schälversuche ermittelt. Messung und Probenpräparation erfolgte laut Kapitel 3.3.5. Die Voraussetzung für eine sinnvolle Auswertung der Adhäsionskraft ist das Erreichen eines reinen Adhäsionsbruchs zwischen der Modelloberfläche und den jeweiligen Schmelzklebern. Um dies möglichst zu gewährleisten,

---

wurde als flexibles Füge­teil ein zwei Zentimeter breiter Textilstreifen, als starre Modelloberfläche eine durch Trimethylchlorsilan methylierte Glasoberflächen mit einer einheitlichen Oberflächenenergie von  $22 \text{ mJ/m}^2$  (Wasserrandwinkel  $96^\circ$ ) verwendet. Bei den Schälversuchen zeigten sowohl die Einzelkomponenten (Harz, Wachs, EVA-Polymer), als auch die Formulierung mit einem fünfzigprozentigen Wachsanteil eine sehr geringe Haftung zu den methylierten Substraten. Die höchsten Verbundfestigkeiten wiesen Modifizierungen mit einem Wachsanteil von 10% und darunter auf. Die Verbundfestigkeiten dieser Systeme waren so hoch, dass sich hier kein Adhäsionsbruch zwischen Klebstoff und methylierter Glasoberfläche mehr realisieren ließ; deshalb konnten die Ergebnisse dieser Formulierungen nicht weiter differenziert werden.

Die Ergebnisse der Schälversuche lassen die Vermutung zu, dass der Anteil des Wachses in der Schmelzklebstoffformulierung einen bedeutenden Anteil auf die Adhäsionskraft des Klebstoffes hat.

An den Oberflächen der erhärteten Filme der modifizierten Formulierungen mit verschiedenen Wachsanteilen konnte die Bildung von Wachskristalliten mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen visualisiert werden. (siehe Bild 4.2.23).

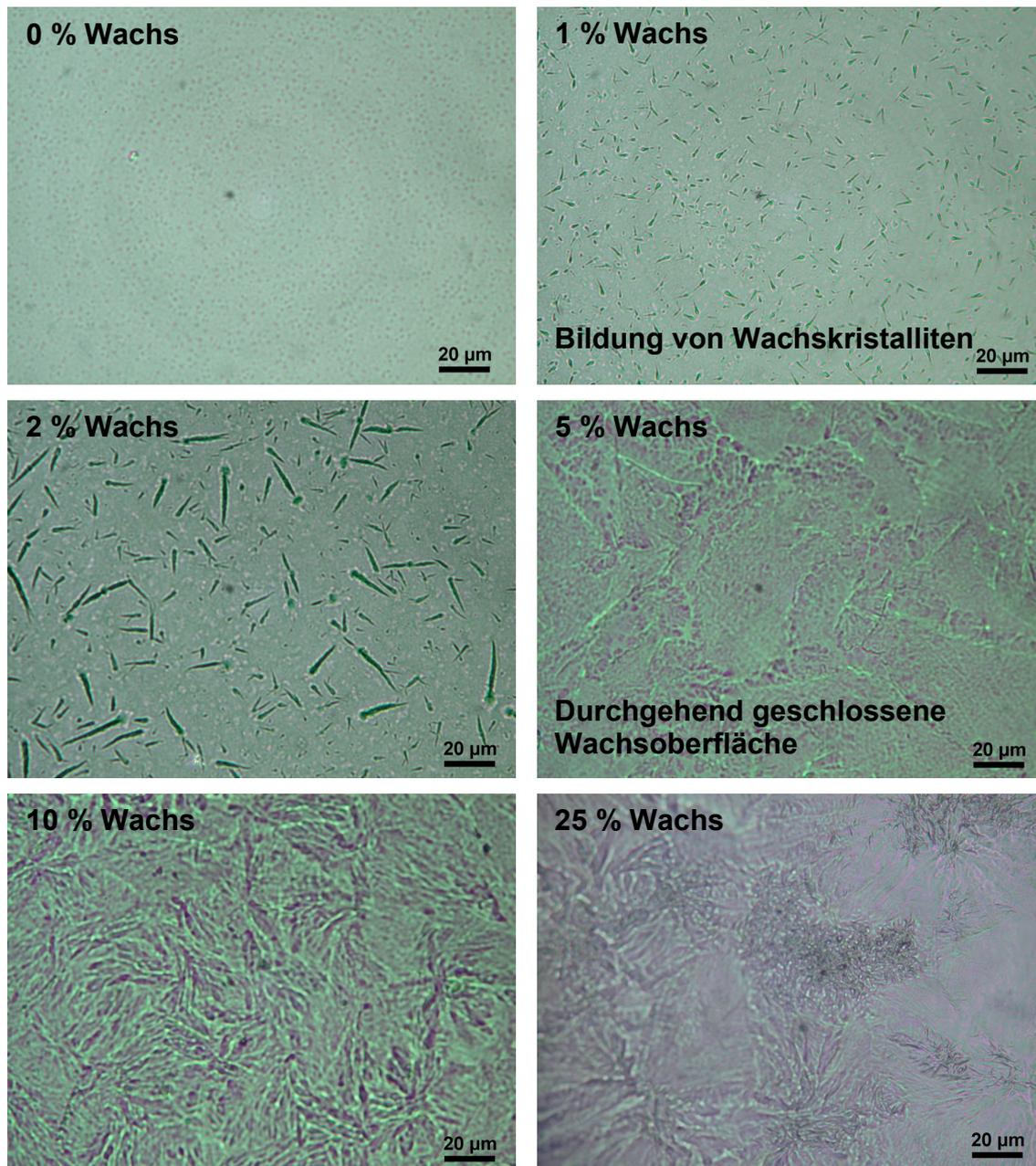


Bild 4.2.23: Mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von erhärteten EVA II-Schmelzklebstoff-modifizierungen mit verschiedenen Wachsanteilen (50x Vergrößerung)

Schon bei einem einprozentigen Wachsanteil wurden Keime von Wachskristalliten an den Oberflächen nachgewiesen. Es ist deutlich zu sehen, dass schon ein Wachsanteil von 5 % in der Formulierung zur Bildung von einem durchgehend geschlossenen Wachsfilm an der Oberfläche führt. Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei Formulierungen gemacht werden, in denen statt des polaren EVA-Polymers das unpolare PO-Polymer eingesetzt wurde.

Die Abscheidung vom Wachs an der Schmelzkleberoberfläche konnte auch durch XPS-Untersuchungen an EVA / Wachs / Harz-Formulierungen bestätigt werden: Diese zeigten,

dass der Sauerstoff-Anteil an der Oberfläche mit steigendem Wachsanteil in der Formulierung steil abfällt und sich ab 25% Wachsanteil kaum mehr ändert (siehe Bild 4.2.24). Der gemessene Sauerstoff-Anteil konnte dabei den Ester- / Carbonsäuregruppen des EVA-Polymers zugeordnet werden. Diese Messungen zeigen, konsistent mit den lichtmikroskopischen Messungen, die mit dem Wachsanteil ansteigende Überdeckung der sauerstoffhaltigen Ethylvinylacetat-Polymeroberfläche. Ab einem Wachsanteil von 25% ist die Wachsschicht dicker als die Informationstiefe der XPS-Messung (ca. 6 nm).

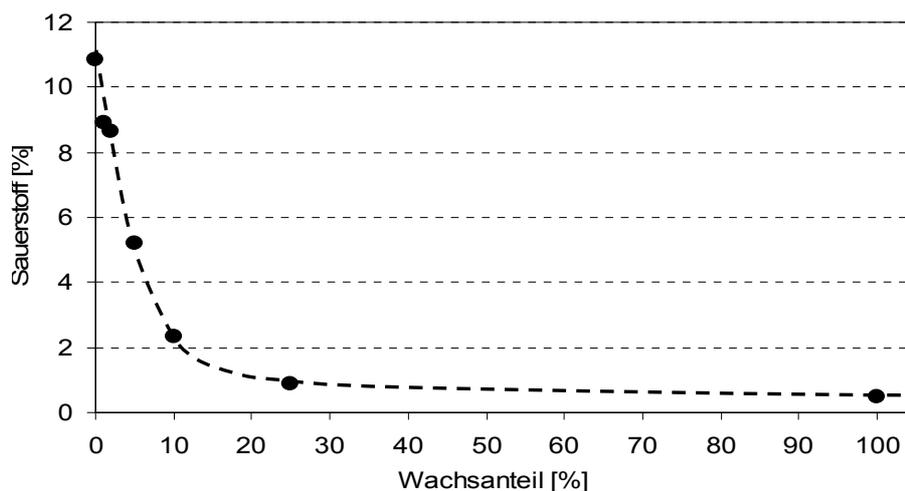


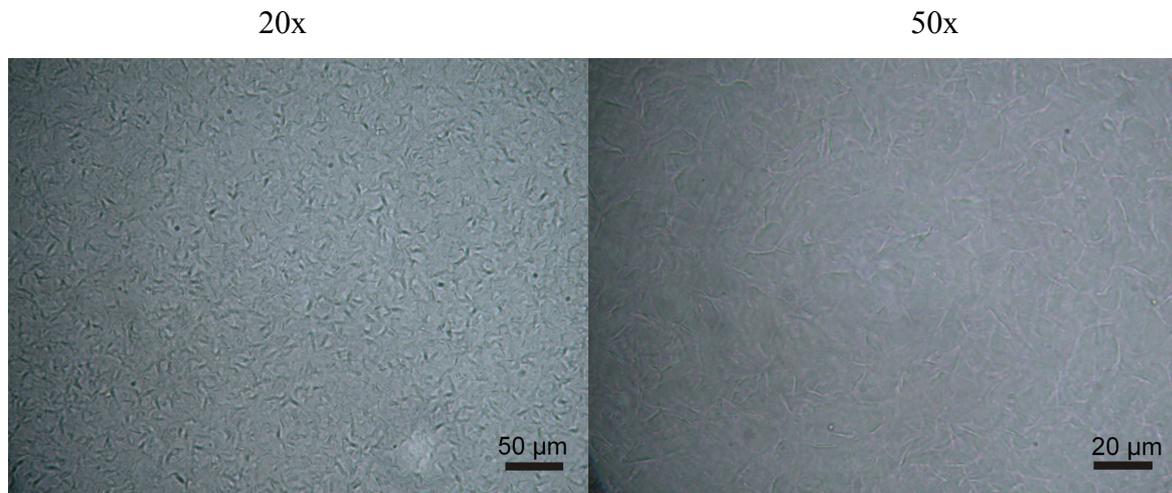
Bild 4.2.24: Atomare Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche der erhärteten Filme von modifizierten EVA / Wachs / Harz-Formulierungen in Abhängigkeit vom Wachsanteil

Die Ergebnisse der XPS-Analyse, Lichtmikroskopie beweisen eindeutig, dass in den Schmelzklebstoffen eine Separation vom Wachs stattfindet, wobei die Wachsbestandteile offensichtlich während oder nach der Filmpräparation an die Oberfläche migrieren, sich dort anreichern und die Grenzflächenenergie der freien Oberfläche bestimmen.

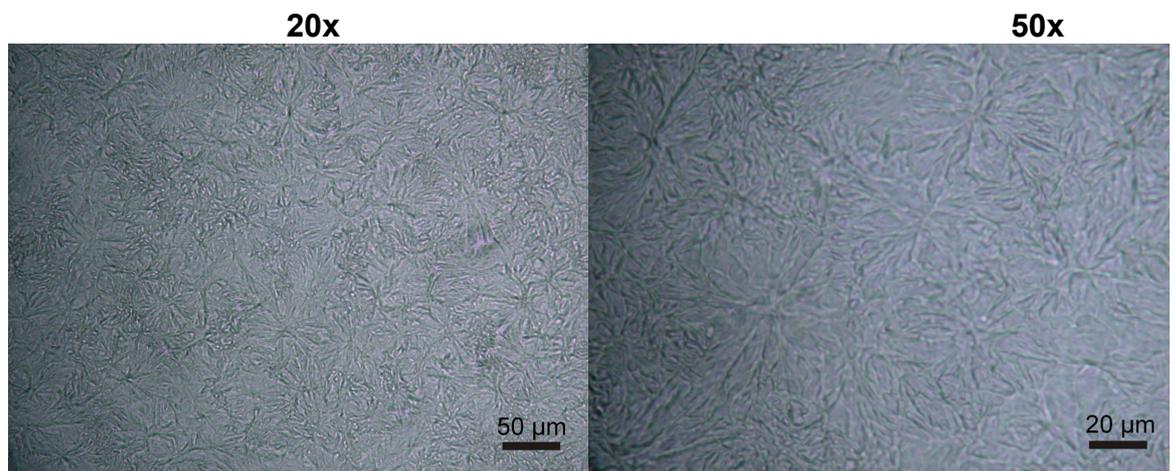
Diese Ergebnisse der XPS-Messungen und der Lichtmikroskopie beschreiben allerdings die Verhältnisse an der Grenzfläche Schmelzkleber / Luft und lassen sich nicht unbedingt direkt auf die Grenzfläche zwischen dem Klebstoff und dem Füge teil übertragen.

Um zu untersuchen, ob diese Separation des Wachsanteils auch in den übrigen Modellschmelzklebstoffen (PO-, APAO-, EVA-Hotmelts) auftritt, wurden deren erhärteten Filme ebenso lichtmikroskopisch untersucht. An den Filmen der EVA- und der PO-Schmelzklebstoffe war eine kristalline Struktur zu erkennen, die optisch auf einen durchgehend geschlossenen Wachsfilm schließen lässt. Diese Wachsschicht könnte aufgrund ihres apolaren Charakters oder ihrer schwachen Kohäsionsfestigkeit einen negativen Einfluss auf das Adhäsionsverhalten der beiden Klebstoffe haben. Beim APAO-Schmelzklebstoff konnten dagegen keine eindeutigen Hinweise auf Bildung von Wackskristalliten an der

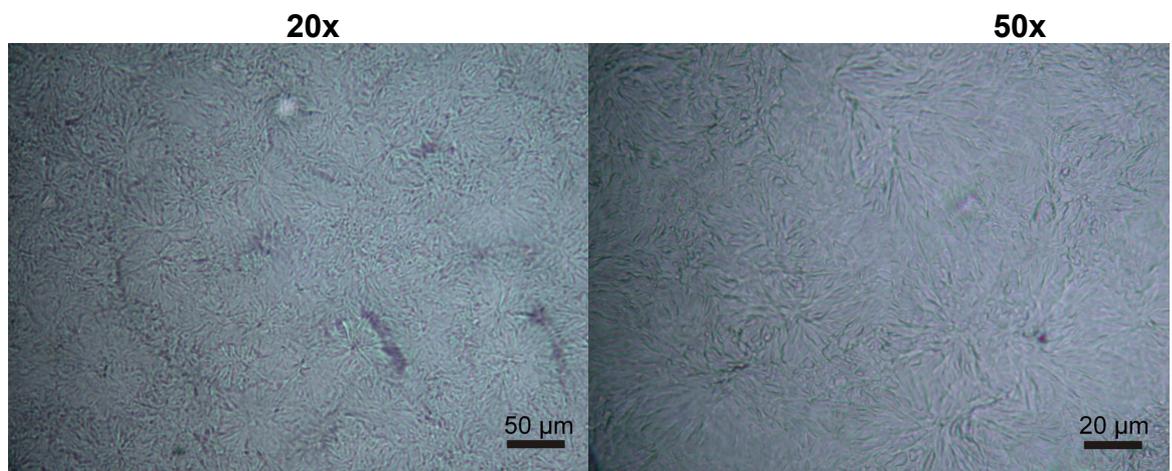
Oberfläche gefunden werden. Dies könnte an dem sehr geringen Wachsanteil in der Formulierung des APAO-Hotmelts liegen. Siehe Bild 4.2.25:



**APAO-Hotmelt**



**EVA-Hotmelt**



**PO-Hotmelt**

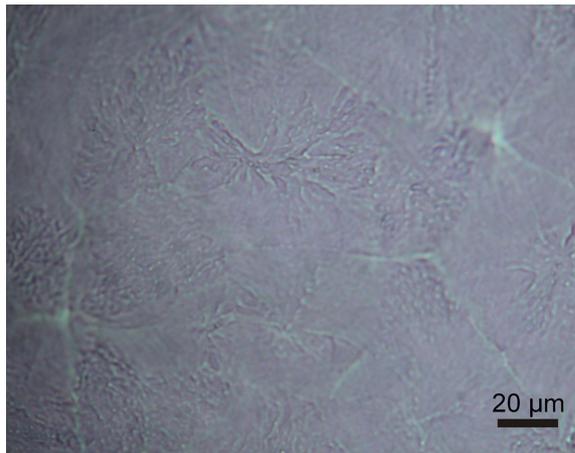
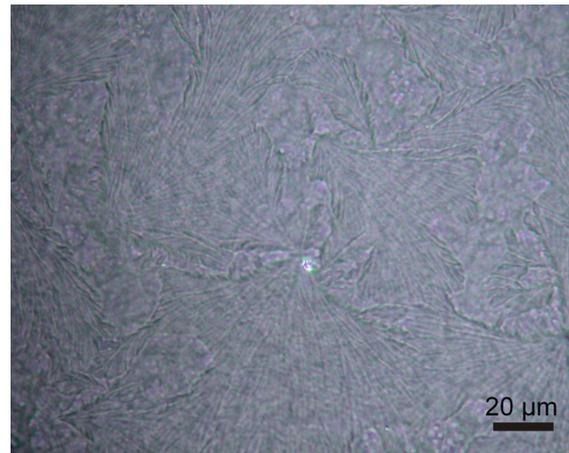
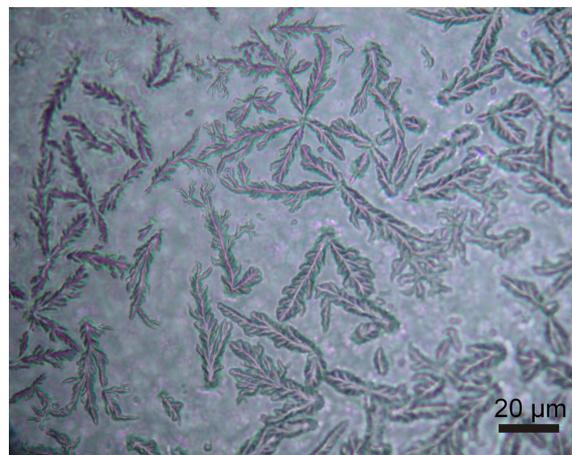
*Bild 4.2.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen von erhärteten Schmelzklebstofffilmen*

Die Verträglichkeit bzw. Mischbarkeit der Wachskomponente der Schmelzklebstoffe (Fischer-Tropsch-Wachs) mit deren Polymeranteilen (PO, EVA) und Harz festzustellen, wurden die Oberflächen der erhärteten Filme von einigen vereinfachten dreikomponentigen Formulierungen dieser Grundkomponenten lichtmikroskopisch untersucht. Die genannten Komponenten wurden in polare und unpolare Stoffe gegliedert. Die so definierte Polarität entspricht allerdings nicht der oben eingeführten Polarität der Grenzflächenenergiemessungen. Das polare Vinylacetatgruppen enthaltende EVA und das KW-Harz wurden dabei als polare Substanzen definiert (GOUAL (2002)); die Polyolefinkomponenten und Wachse als unpolare Substanzen (HABENICHT (1997)).

Formulierungen	Zusammensetzung
1.	EVA 45%, KW 45%, Wachs 10%
2.	EVA 90%, Wachs 10%
3.	EVA 95%, Wachs 5%
4.	PO 45%, KW 45%, Wachs 10%
5.	PO 90%, Wachs 10%
6.	PO 95%, Wachs 5%

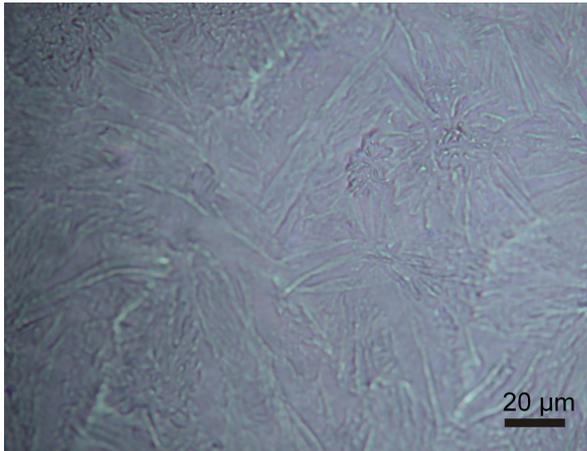
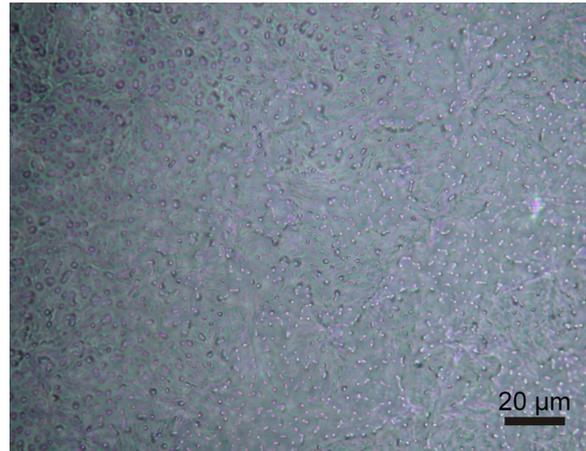
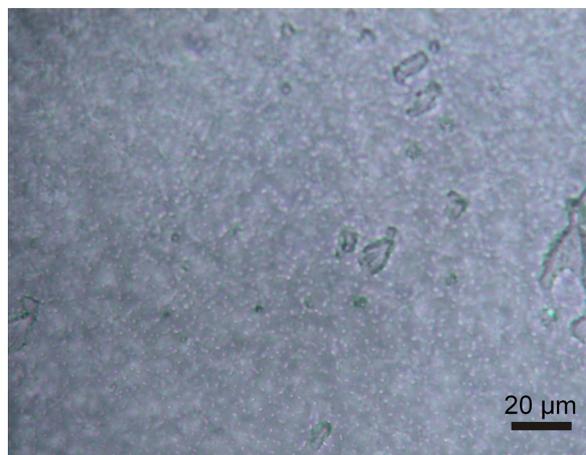
*Tabelle 4.2.3: Zusammensetzung der untersuchten Formulierungen*

Bei den Formulierungen 1 und 2 (s. Tabelle 4.2.3) konnte an den Oberflächen eine durchgehend geschlossene Wachsschicht beobachtet werden. Bei der EVA-Rezeptur mit einem fünfprozentigen Wachsanteil (Formulierung 3.-EVA 95%, Wachs 5%) wurden Keime von Wachskristalliten an der Oberfläche nachgewiesen (siehe Bild 4.2.26).

**1.- EVA 45%, KW45%, Wachs 10%****2. - EVA 90%, Wachs 10%****3. - EVA 95%, Wachs 5%**

*Bild 4.2.26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der erhärteten Filme von EVA-Formulierungen (50x Vergrößerung)*

Dies spricht dafür, dass das unpolare Wachs nicht mischbar mit dem polaren EVA-Polymer ist, was zu einer Phasenseparation der Komponente führt. Das Wachs scheidet sich dabei wegen seiner niedrigeren Schmelzviskosität und Oberflächenspannung (vgl. Kapitel 4.2.1.2) sowie seines apolaren Charakters an der Klebstoffoberfläche ab. Bei der Formulierung 4. (s. Tabelle 4.2.3) mit PO-Polymer, KW-Harz und Wachs wurde ebenso ein durchgehend geschlossener Wachsfilm an der Oberfläche festgestellt. Bei den Formulierungen 5. und 6., die nur aus dem PO-Polymer und Fischer-Tropsch-Wachs bestanden haben (s. Tabelle 4.2.3), konnten keine Hinweise auf Wachskristallite gefunden werden. Siehe Bild 4.2.27:

**4. - PO 45%, KW 45%, Wachs 10%****5. - PO 90%, Wachs 10%****6. - PO 95%, Wachs 5%**

*Bild 4.2.27: Lichtmikroskopische Aufnahmen der erhärteten PO-Formulierungen (50x Vergrößerung)*

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass geringe Anteile des unpolaren Waxes mischbar in dem unpolaren PO-Polymer sind. Andererseits kommt es bei Formulierungen die das polare EVA-Polymer enthalten bei deutlich geringeren Wachsanteilen zur Entmischung.

In Tabelle 4.2.4 sind die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Messungen an den untersuchten Formulierungen hinsichtlich der Wachsbildung an der Filmoberfläche aufgeführt. Dabei wurden die Komponenten der Formulierungen in polare und unpolare Stoffe eingeteilt (siehe oben).

Wachs [%]	restliche Komponenten		Wachsbildung an der Oberfläche
	polar [%]	unpolar [%]	
2	28	70	keine Wachsbildung
5	0	95	keine Wachsbildung
10	0	90	keine Wachsbildung
1	99	0	Wachskristallite
2	98	0	Wachskristallite
5	95	0	Wachskristallite
5	95	0	optisch geschlossene Wachssicht
10	90	0	optisch geschlossene Wachssicht
10	90	0	optisch geschlossene Wachssicht
10	45	45	optisch geschlossene Wachssicht
10	90	0	optisch geschlossene Wachssicht
20	35	45	optisch geschlossene Wachssicht
25	75	0	optisch geschlossene Wachssicht
28	72	0	optisch geschlossene Wachssicht

Tabelle 4.2.4: Wachsbildung an der Oberfläche von Schmelzkleberfilmen mit unterschiedlichem Anteil an polaren und unpolaren Komponenten

Bei dem APAO-Hotmelt mit geringem Wachsanteil (ca. 2%) und einem kleinen Anteil von polaren Komponenten (bis 28%) war keine Wachsbildung an der Oberfläche zu beobachten. Schon bei einem geringen Wachsanteil (von 1 bis 5 %) kam es in rein polaren Komponenten (EVA, Harz) zu Bildung von vereinzelt Wachskristalliten auf der Oberfläche. Ab 10 % Wachsanteil und einem Anteil der polaren Komponenten von über 45% (KW Harz) bestand die Oberfläche aus einer optisch geschlossenen Wachssicht. Das Dreiecksdiagramm (Bild 4.2.28) zeigt die Bereiche der Wachsschichtbildung an der Oberfläche in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schmelzklebers (Wachs / polare Komponenten / unpolare Komponenten).

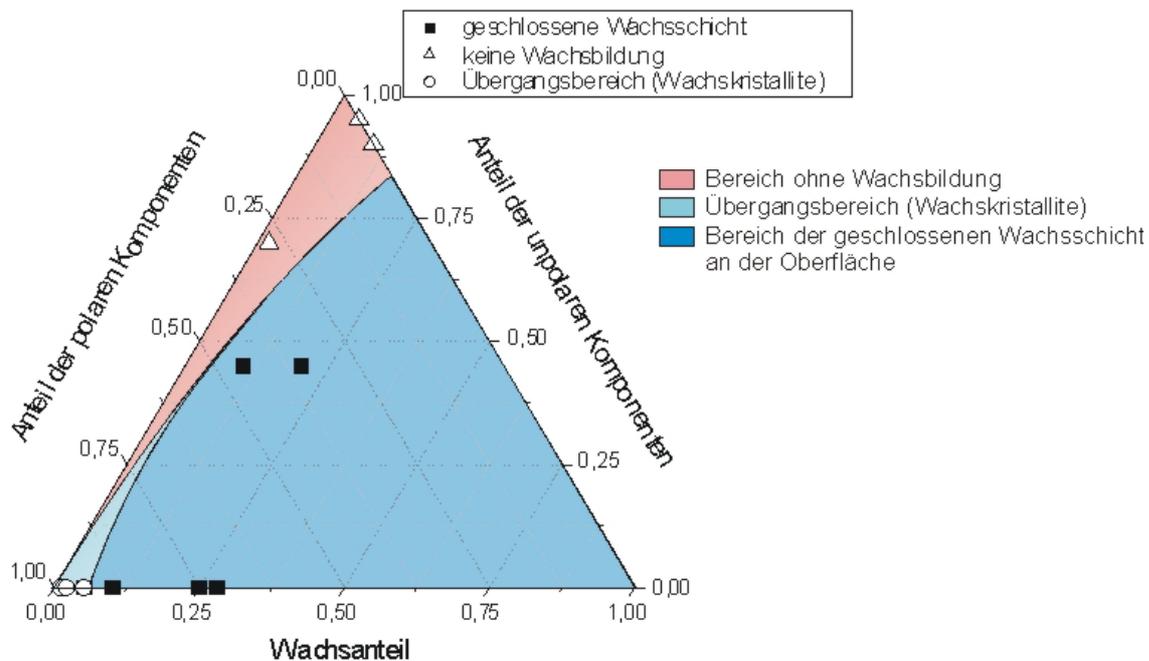


Bild 4.2.28: Auswirkung des Wachs / polare Komponenten / unpolare Komponenten-Verhältnisses in der Schmelzklebstoffformulierung auf die Wachsbildung an der Grenzfläche

Diese Beobachtungen an verschiedenen Schmelzklebstoffformulierungen sprechen dafür, dass die Separation des unpolaren Wachses durch die Polarität der übrigen Bestandteile der Schmelzklebstoffe (Polymer und Harz) gesteuert wird.

## 4.2.2 Charakterisierung der Dispersionsklebstoffe

### 4.2.2.1 Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe

Die Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe wurde anhand der in Kap. 3.2.2.1 beschriebenen Methode des hängenden Tropfens ermittelt.

#### 4.2.2.1.1 Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe

Eine Messung der Oberflächenspannung von Dispersionsklebstoffen ist aufgrund der beginnenden Erhärtung des Klebers während der Messung problematisch. Um den Erhärtungsvorgang auszuschließen, erfolgte die Messung in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre (vgl. Kapitel 3.3.2). Die für die Berechnung benötigten Dichten der flüssigen Dispersionsklebstoffe wurden mit Hilfe eines Pygrometers bestimmt. Alle Dispersionsklebstoffe weisen eine ähnliche Dichte auf, welche annähernd der Dichte vom Wasser (ca.  $\pm 5\%$ ) entspricht (s. Tabelle 4.2.5).

<i>Dispersionsklebstoff</i>	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
<b>Acrylat</b>	1043,5
<b>EVA</b>	1055,3
<b>Maleinat</b>	1045,8

Tabelle 4.2.5: Dichte der flüssigen Dispersionsklebstoffe bei Raumtemperatur

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre ist in Bild 4.2.29 gezeigt. Die Verläufe der apparenten Oberflächenspannung der EVA- und Maleinat-Dispersionsklebstoffe sind am Anfang durch einen Anstieg gekennzeichnet. Dieser ist auf die wesentlich höhere Viskosität der beiden Klebstoffe und der daraus resultierenden mechanischen Relaxation des Tropfens bei der Einstellung des hydrodynamischen Gleichgewichts zurückzuführen. Die Oberflächenspannungen der Dispersionsklebstoffe nach der Gleichgewichtseinstellung sind in der Tabelle 4.2.6 aufgeführt.

Dispersionsklebstoff	$\gamma_w$ [mN/m]	Zeit [s]
Acrylat	46,0	240
EVA	39,6	250
Maleinat	43,3	380

Tabelle 4.2.6: Oberflächenspannungswerte der flüssigen Dispersionsklebstoffe bei Raumtemperatur; Messzeit.

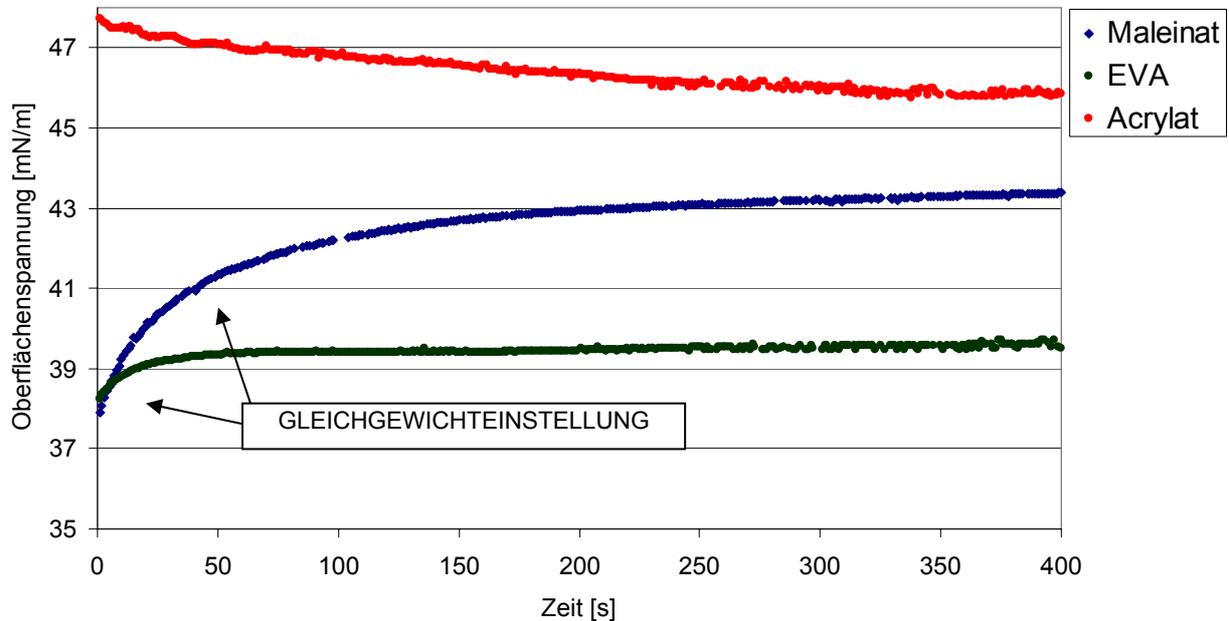


Bild 4.2.29: Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe in flüssiger Form

Die Oberflächenspannungen der Dispersionsklebstoffe sind, wie aus Tabelle 4.2.6 ersichtlich, deutlich kleiner als die von Wasser (72,8 mN/m), welches die kontinuierliche Phase der Dispersionskleber bildet. Dieser Unterschied wird von einer Vielzahl grenzflächeaktiver Stoffe (Dispergierungshilfsmittel, Stabilisatoren, Schutzkolloide) im Dispersionskleber bewirkt.

#### 4.2.2.1.2 Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe während des Erhärtungsvorganges

Mit der Methode des hängenden Tropfens gelang es erstmals, die Oberflächenspannung von Dispersionsklebstoffen kontinuierlich von der Flüssigphase bis zum festen Polymer während des Erhärtungsvorganges zu erfassen. Dazu wurde die Oberflächenspannung der Klebstoffe über 15 Stunden an trockener Luft gemessen, während der Klebstoff aushärtete. Die Dichte der erhärteten Dispersionsklebstofftropfen, deren Volumen vom Tensiometer erfasst wurde, wurde durch Wägung bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.3).

Dispersionsklebstoff	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
Acrylat	1032,5
EVA	1111,4
Maleinat	1118,5

Tabelle 4.2.7: Dichte der Dispersionsklebstoffe in festen Zustand bei Raumtemperatur

Aus dem Vergleich der Werte in flüssigem (Tabelle 4.2.5) und festem Zustand (Tabelle 4.2.7) geht hervor, dass es während des Erhärtungsprozesses nur zu geringfügiger Veränderung der Dichte der Dispersionsklebstoffe (ca.  $\pm 5\%$ ) kommt.

In Bild 4.2.30 ist der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung der jeweiligen Dispersionsklebstoffe während der Erhärtung dargestellt. Der flüssige Tropfen des Klebstoffs härtet dabei zum festen Polymer aus. Im zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung ist während der Aushärtung kein sprunghafter Phasenübergang zu sehen. Das Tropfenprofil aus dem die Oberflächenspannung nach der Laplace-Gleichung berechnet wird, geht kontinuierlich von der Flüssigphase in die feste Phase über. Dies zeigen auch die Tropfenaufnahmen in Bild 4.2.31, die in bestimmten Zeitabständen während des Erhärtungsvorganges gemacht wurden. Dies, und die gute Reproduzierbarkeit der Messung (Standardabweichung ca.  $\pm 1\text{mN/m}$ ) deuten darauf hin, dass die Bestimmung der Oberflächenenergie des festen Klebstoffes auf diese Weise durchaus berechtigt ist.

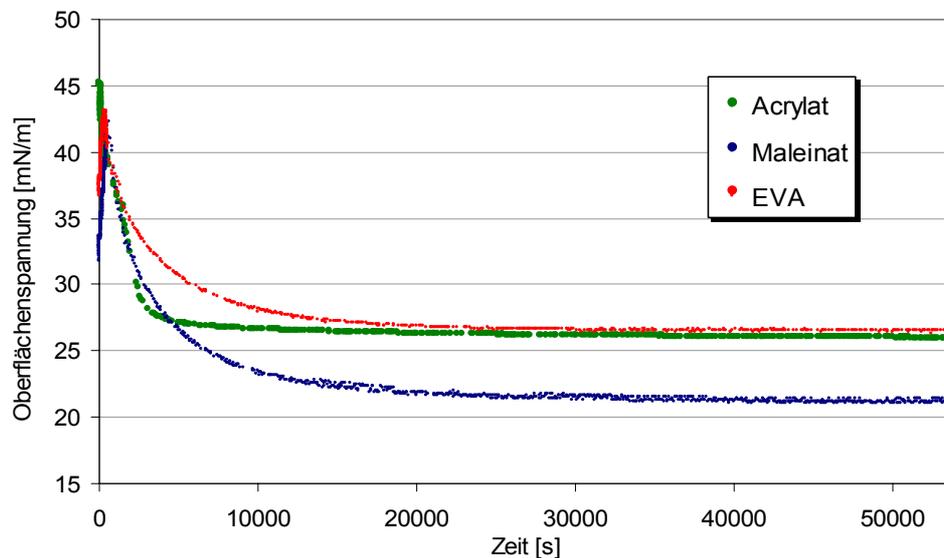


Bild 4.2.30: Oberflächenspannung der Dispersionsklebstoffe während des Erhärtungsprozesses

Bezüglich der Kinetik der Erhärtung wurden Unterschiede festgestellt, dies ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Viskositäten der Klebstoffe zurückzuführen. Die so ermittelten Oberflächenenergien liegen im typischen Bereich von organischen Substanzen. In Tabelle

4.2.8 sind die so ermittelten Oberflächenenergien der festen Dispersionsklebstoffe wiedergegeben.

Dispersionsklebstoff	$\gamma_s$ [mN/m]
Acrylat	26,4
EVA	26,8
Maleinat	21,0

Tabelle 4.2.8: Oberflächenenergie der festen Dispersionsklebstoffe

Bild 4.2.31 zeigt Digitalaufnahmen des Klebstoffstropfens während der Aushärtung des Dispersionsklebers.

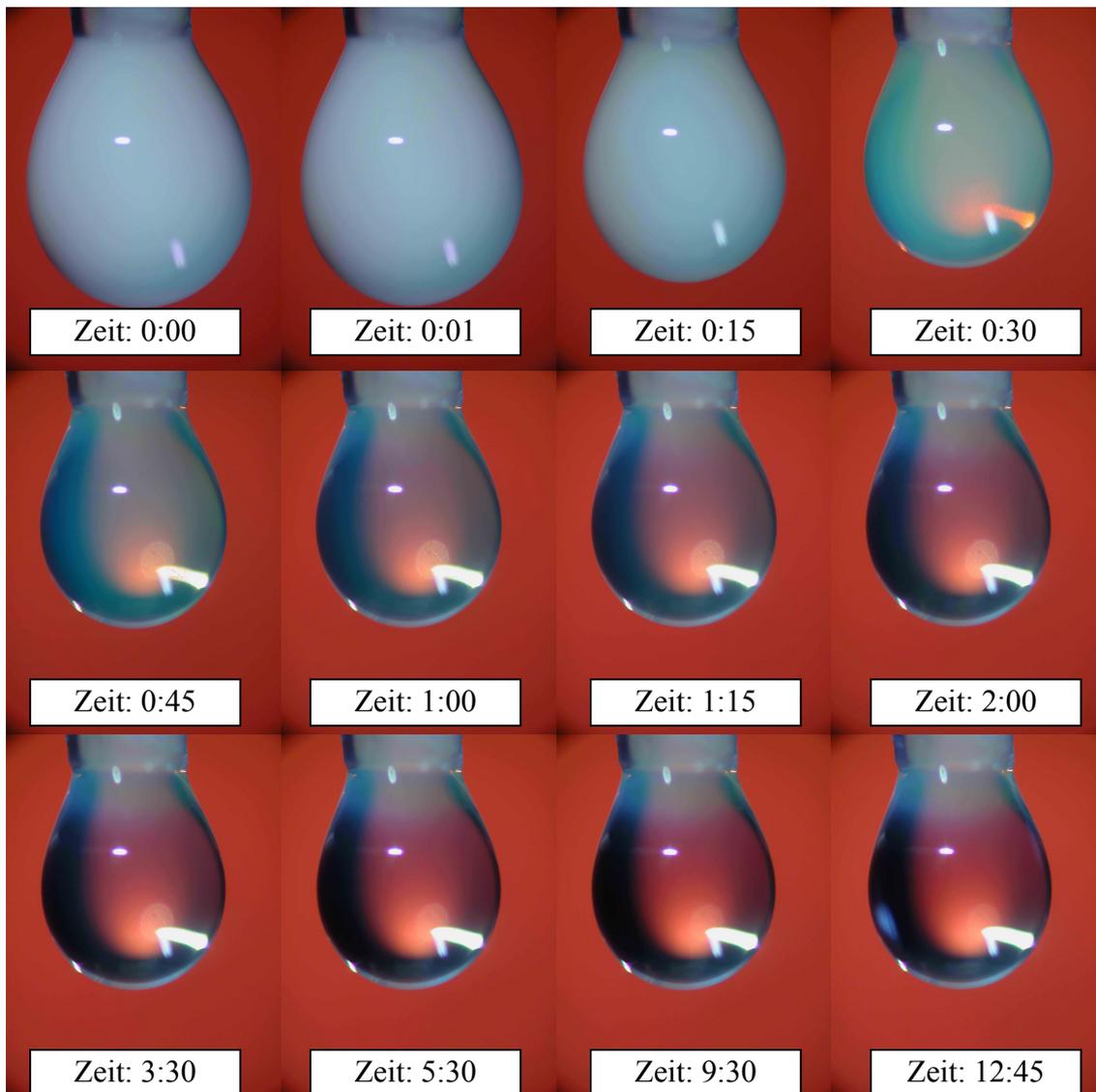


Bild 4.2.31: Veränderung des hängenden Tropfens während des Erhärtungsvorganges (Zeit in Std:min.)

Verklebt man saugfähige Papierwerkstoffe mit Dispersionsklebern, so erfolgt der Wasserverlust des Klebstoffes nicht ausschließlich durch Verdunstung, sondern zum erheblichen Teil durch eine Wasserpenetration in den Faserstoff. Um diese Eigenschaften von Papierwerkstoffen zu simulieren, wurde vor der Bildung des Tropfens saugfähiges

Filterpapier in die Kanüle eingebracht. Wie aus Bild 4.2.32 ersichtlich, ergab sich bei diesen Proben höhere Oberflächenspannung (um ca. 3,5 mN/m). Diese Beobachtung entspricht der Vorstellung, dass dabei die grenzflächenaktiven Stoffe, welche sich sonst an der Luft-Grenzfläche anreichern und dadurch eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirken, zum Teil in den Faserstoff abgeführt werden.

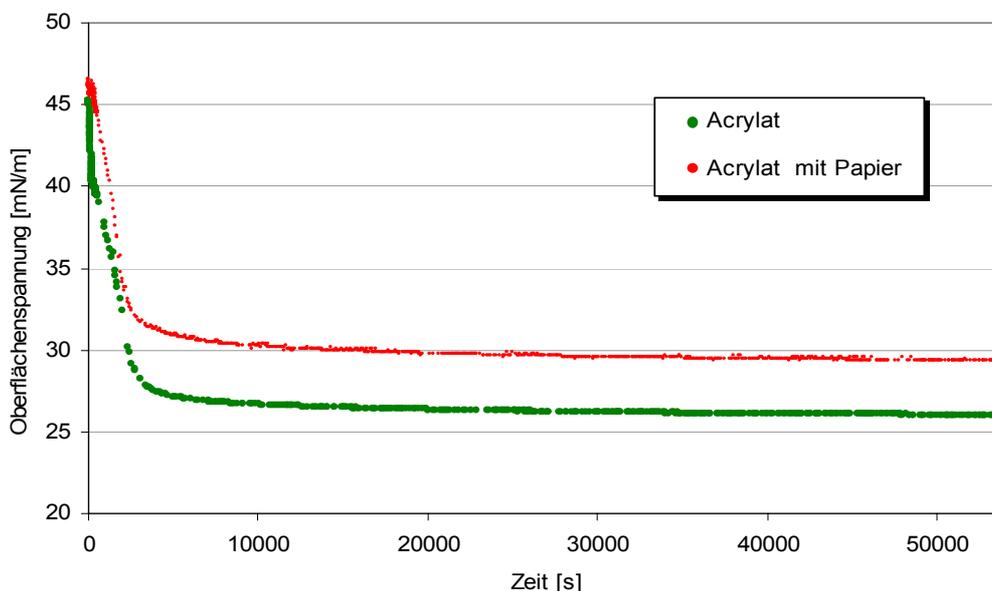


Bild 4.2.32: Oberflächenspannung des Acrylat-Dispersionsklebstoffs (mit Papier) während der Lufttrocknung

#### 4.2.2.2 Oberflächenenergie der erhärteten Dispersionsklebstofffilmen

Um die Oberflächenenergie der erhärteten Dispersionsklebstofffilme zu bestimmen, wurden auf deren Oberflächen Randwinkelmessungen durchgeführt. Dazu wurden die Dispersionsklebstoffe auf ein Kaschierpapier aufgetragen. Die Auftragung und Konditionierung erfolgte auf gleiche Weise wie im Kapitel 3.3.7 beschrieben. Die Kontaminationsversuche zeigten allerdings, dass es beim Einsatz von Wasser und Formamid an Maleinat- und EVA- Dispersionsklebstofffilmen zu Löseerscheinungen kam. Da nur zwei Messflüssigkeiten zur Auswertung der Oberflächenenergie von diesen Filmen geeignet waren und wegen des sehr stark ausgeprägten *stick-slip*-Effekts bei der Randwinkelmessung wurde auf eine Auswertung dieses unvollständigen Datensatzes verzichtet.

#### 4.2.2.3 Benetzungseigenschaften der Dispersionsklebstoffe

Um die Benetzungseigenschaften der Dispersionsklebstoffe auf relevanten Modelloberflächen zu untersuchen, wurde der Kontaktwinkel eines flüssigen Klebstofftropfens auf den

Polymerbeschichtungen, methylierten Glasoberflächen und Polypropylenfolien bestimmt. Um Aushärten der Tropfen zu vermeiden, wurde, ebenso wie bei der Oberflächenspannungsmessung, in gesättigter Wasserdampf Atmosphäre gemessen. Die Messung der Randwinkel erfolgte wegen der hohen Viskosität der Klebstoffe nach einer Wartezeit, welche der Relaxationszeit bei der Oberflächenspannungsmessung dieser Dispersionsklebstoffe entsprach (siehe Kapitel 4.2.2.1.1). Tabelle 4.2.9 zeigt die an den polymerbeschichteten Proben (Modellbeschichtungen 1,1; 1.; 2.; 3.) gemessenen Randwinkel und die nach der Young-Dupré-Gleichung (2.4.3) berechneten Adhäsionsarbeiten zwischen dem flüssigen Klebstoff und Polymeroberfläche.

Beschichtung	Acrylat		EVA		Maleinat	
	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
1.	33,8 ± 7,6	<b>84,2</b>	59,5 ± 2,4	<b>59,7</b>	64,5 ± 8,0	<b>61,9</b>
1.1	78,6 ± 4,4	<b>55,1</b>	79,1 ± 0,7	<b>47,1</b>	78,5 ± 8,2	<b>52,0</b>
2.	67,2 ± 4,0	<b>63,9</b>	77,9 ± 2,6	<b>47,9</b>	79,1 ± 4,6	<b>51,5</b>
3.	61,8 ± 1,7	<b>67,8</b>	69,8 ± 7,1	<b>53,3</b>	76,2 ± 8,7	<b>53,6</b>

Tabelle 4.2.9: Randwinkel und Adhäsionsarbeit zwischen Dispersionsklebstoffen und Polymerbeschichtungen

Der Acrylat-Dispersionsklebstoff benetzt dabei die Polymerbeschichtungen (mit Ausnahme der wachsgefüllten Probe 1.1.) besser als die anderen Dispersionsklebstoffe, was möglicherweise auf die höhere Polarität dieses Klebstoffes zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 4.2.1.8- Polaritätskoeffizient). Das Acrylat-System weist auch eine höhere Adhäsionsarbeit zwischen flüssigem Klebstoff und Polymeroberfläche auf.

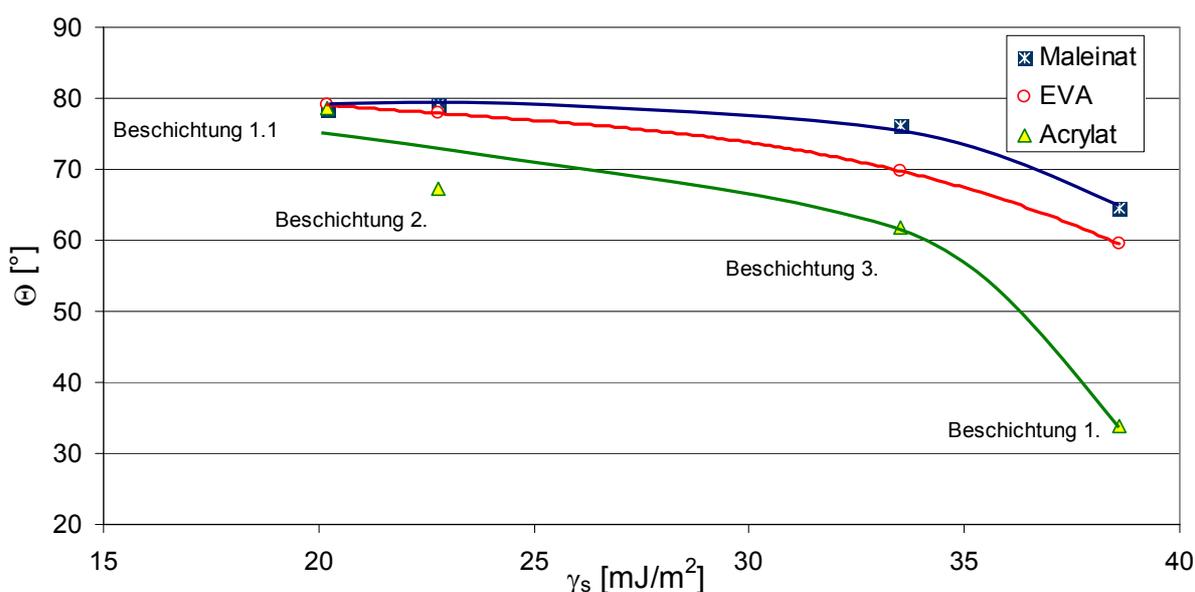


Bild 4.2.33: Abhängigkeit des Randwinkels der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der Polymerbeschichtungen

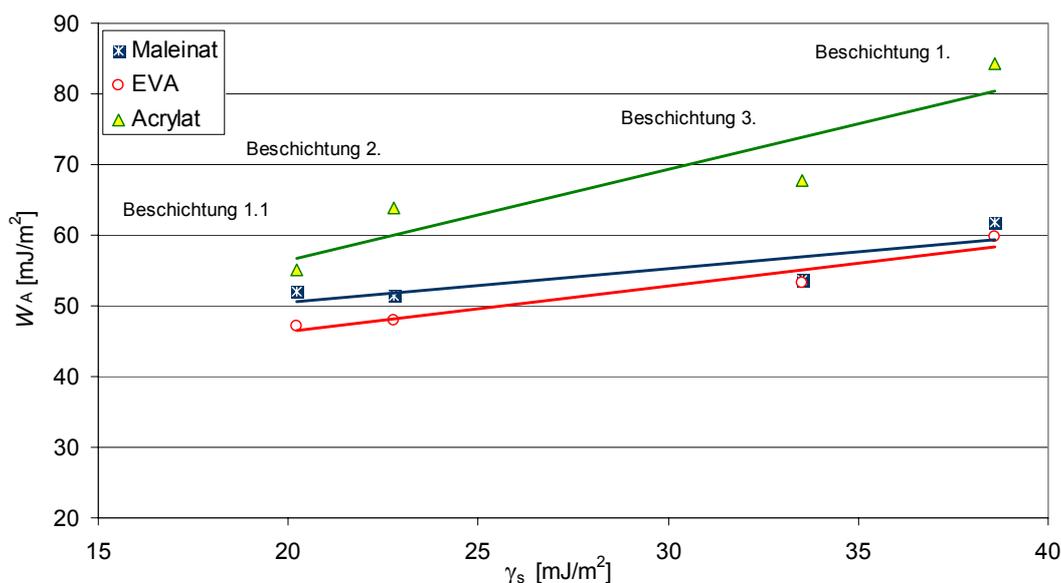


Bild 4.2.34: Abhängigkeit der Adhäsionsarbeit der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der Polymerbeschichtungen

Der Kontaktwinkel der Dispersionsklebstoffe wurde mit steigender Oberflächenenergie der Polymerbeschichtungen kleiner (s. Bild 4.2.33), dementsprechend stieg die berechnete Adhäsionsarbeit bei der Benetzung von diesen Systemen mit steigender Oberflächenenergie an (s. Bild 4.2.34). Demnach besteht bei den Modell-Polymerbeschichtungen ein Zusammenhang zwischen Benetzung und Oberflächenenergie der Unterlage. Durch die Erhöhung der Oberflächenenergie des Festkörpers kann eine bessere Benetzung der Polymerbeschichtungen von den Dispersionsklebstoffen erreicht werden.

Bei allen Systemen Dispersionsklebstoff / Polymerbeschichtung mit Ausnahme der Kombination der Modellbeschichtungen 1.1. und 2. mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff wurde eine sehr hohe Randwinkelhysterese (der dyn. Rückzugswinkel geht bei Abzug des flüssigen Klebstoffes gegen Null (*pinning*-Effekt)) beobachtet. Bei den Systemen der Probe 1.1. und 2. mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff wurde ein hoher Rückzugswinkel und daraus resultierend, nur eine kleine Randwinkelhysterese (ca. 10°) festgestellt. Ähnliche Entnetzungsseigenschaften - d.h. *pinning*-Effekt bei der Beschichtung 1, 3 und ein hoher Rückzugswinkel bei der Beschichtung 1.1, 2 - zeigten auch die Standardmessflüssigkeiten (s. Kapitel 4.1.2.2).

Trägt man mit Hilfe einer Lackhantel auf die hydrophoben Polymerbeschichtungen 1.1. und 2. einen Film der Modelldispersionsklebstoffe mit Auftragsdicke von 150 µm auf, so wird die Oberfläche nur sehr schlecht benetzt, man beobachtet ein Zerfallen des Klebstofffilms in Tröpfchen. Es kann davon ausgegangen werden, dass für das Zerreißen des Benetzungsfilms

an diesen hydrophoben Oberflächen der Nukleationsmechanismus die maßgebliche Rolle spielt (STÖCKELHUBER (2004)).

Bild 4.2.35 zeigt die Abhängigkeit des Kontaktwinkels der Dispersionsklebstoffe auf methylierten Glasunterlagen von der Oberflächenenergie des Substrates. Dabei fällt auf, dass der Kontaktwinkel ab einer Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche von ca. 30  $\text{mJ}/\text{m}^2$  in ein Plateau übergeht. Dieses Phänomen ist bei den Maleinat- und EVA-Dispersionsklebstoffen stark, beim Acrylat-Dispersionsklebstoff weniger ausgeprägt. Dieses auftretende Plateau im Randwinkelverlauf besagt, dass hier die Benetzungsspannung konstant ist.

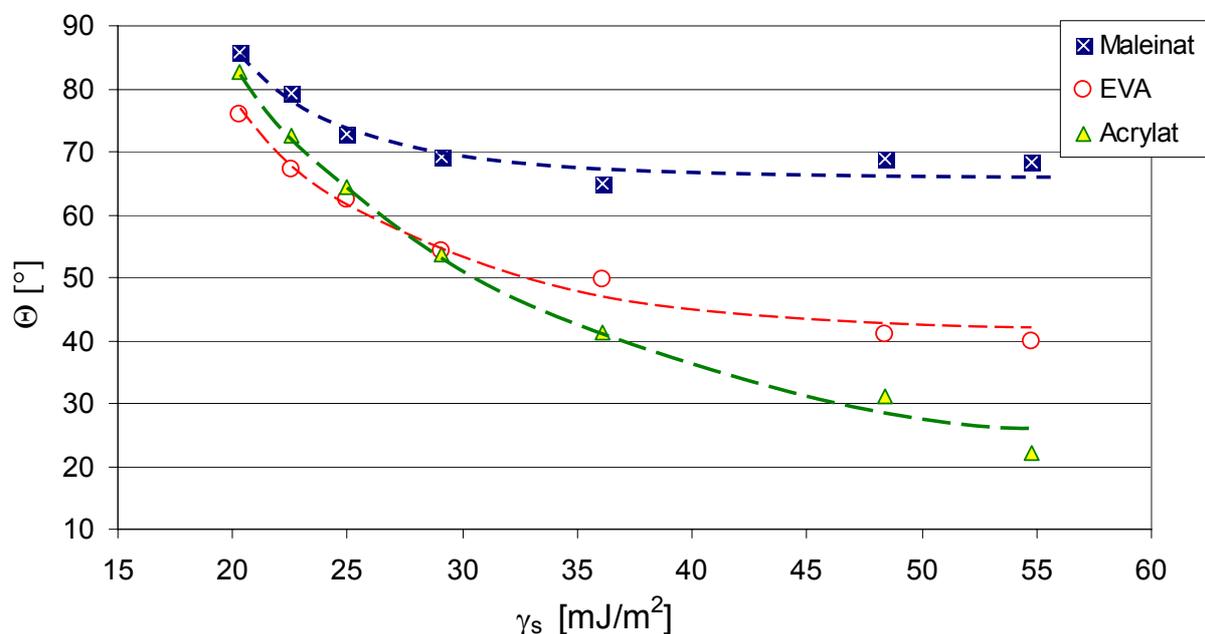


Bild 4.2.35: Verlauf des Benetzungsrandwinkels der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der methylierten Glasoberfläche

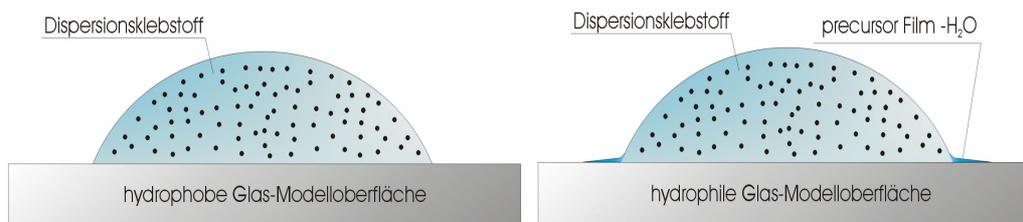


Bild 4.2.36: Schematische Darstellung des Dispersionsklebstofftropfens mit spreitendem precursor film an den hydrophilen und ohne den precursor film an hydrophoben Glasoberflächen

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde bei allen Modelldispersionsklebstoffen auf hydrophilen Glasoberflächen um die Dreiphasenkontaktlinie ein wässriger *precursor film*, welcher den Dispersionsklebstofftropfen umgibt beobachtet (s. Bild 4.2.36). An einigen Stellen war ein Zerfallen des Benetzungsfilmes in Tröpfchen zu beobachten. Auf den hydrophoben Oberflächen wurde dagegen kein *precursor film* um den Klebstofftropfen festgestellt (s. Bild 4.2.37).

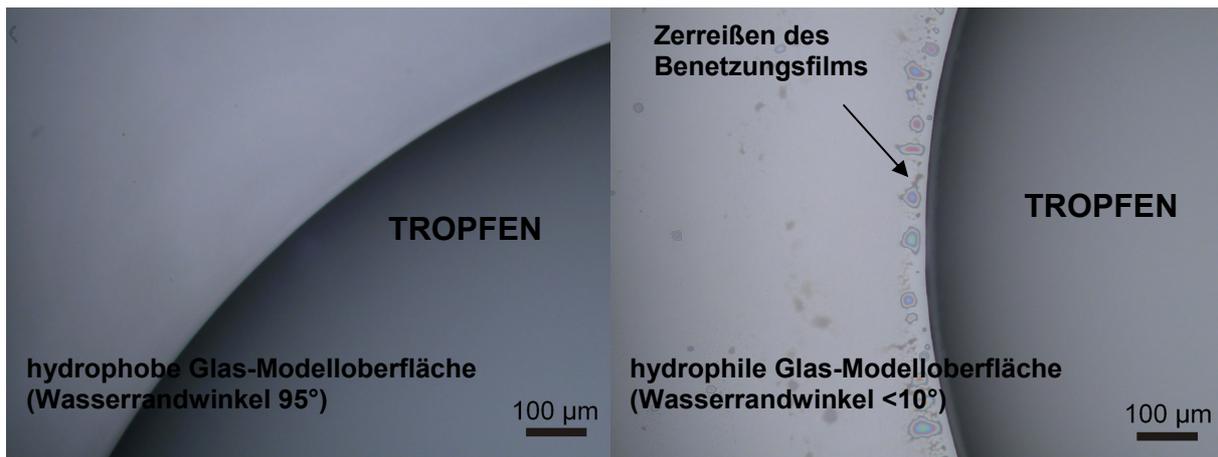


Bild 4.2.37: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Dreiphasenkontaktlinie auf hydrophilem und hydrophobem Glas. Maleinat-Dispersionsklebstofftropfen mit zerreißendem *precursor film* (10x Vergrößerung).

Der wahrscheinlich aus der wässrigen Phase des Dispersionsklebstoffs bestehende *precursor film* benetzt dabei die Oberfläche um der Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens vor (s. Bild 4.2.38) (HARDY (1919)).

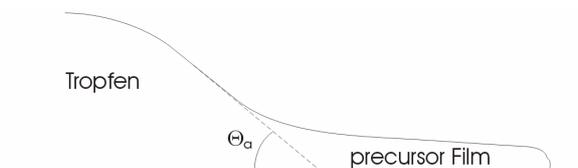


Bild 4.2.38: Schematische Darstellung des *precursor Films* und des sichtbaren Randwinkels eines Tropfens

Mittels der Interferenzfarben der mikroskopischen „Satellitentröpfchen“ des *precursor film* wurde die Dicke des Benetzungsfilms erfasst und mit Hilfe der Näherungsgleichung von SCHELUDKO (SCHELUDKO (1967)) ausgewertet. Diese beträgt beim Maleinat-Dispersionsklebstoff auf einer hydrophilen Glasoberfläche (Wasserrandwinkel  $<10^\circ$ ) ca. 30 nm (s. Bild 4.2.39).

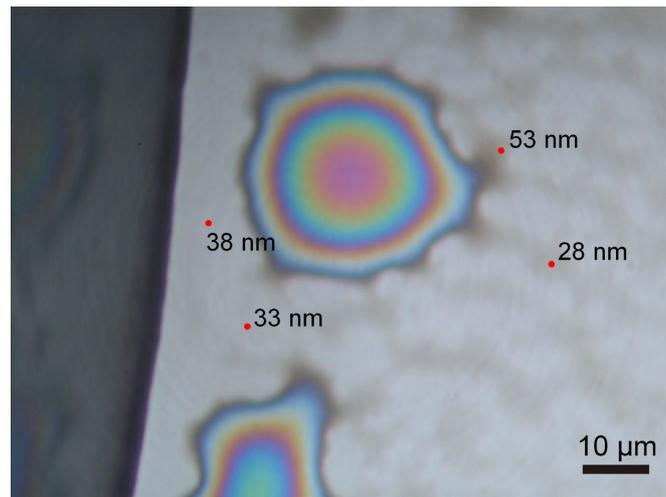


Bild 4.2.39: precursor film Maleinat-Dispersionsklebstoff / hydrophile Glassoberfläche (Wasserrandwinkel  $< 10^\circ$ ), Dicke des Benetzungsfilms (100x Vergrößerung)

Da die Dispersionsklebstoffe oberflächenaktive Substanzen (Tenside) enthalten, können die beobachteten Dickenunterschiede im Profil des *precursor film* auf den Maragoni-Effekt zurückgeführt werden (EDWARDS (1991), LUCKHAM (2003)). Dieser wird durch den Oberflächenspannungsgradient an der von Tensiden ungleich bedeckten Oberfläche des *precursor film* verursacht.

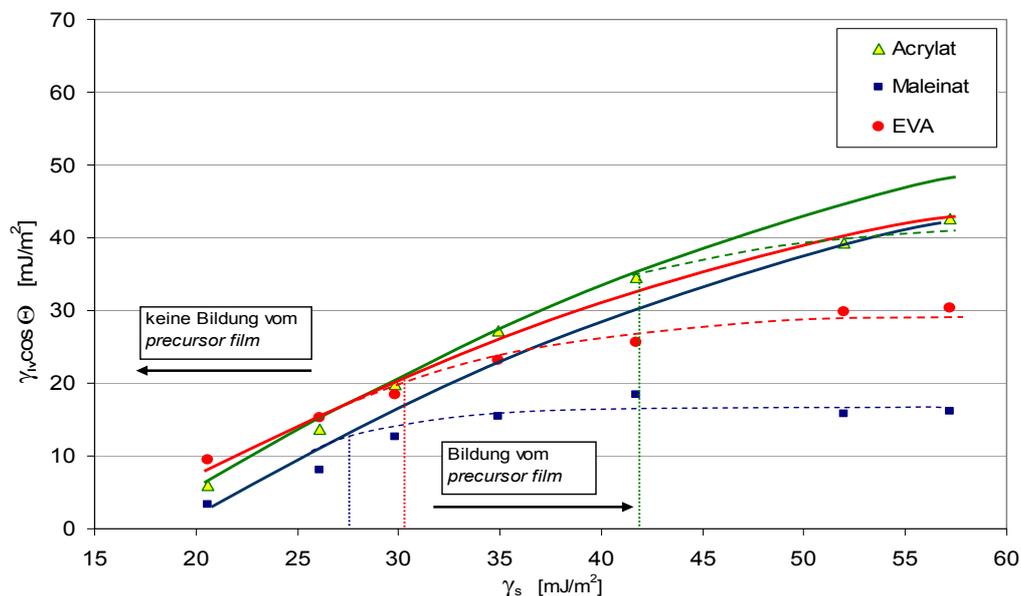


Bild 4.2.40: Nach der Neumann-Theorie berechnete Abhängigkeit der Benetzungsspannung von der Grenzflächenspannung des Substrates (durchgezogene Linien); experimentell bestimmter Verlauf für die Modell-Dispersionskleber (gestrichelte Linien)

Auf hydrophoben Oberflächen bis zu einer Oberflächenenergie von 30-40 mJ/m<sup>2</sup> liegt kein *precursor film* vor. In diesem Bereich entspricht der Verlauf der Benetzungsspannung den von der Neumann-Theorie vorhergesagten Werten. Auf hydrophileren Substraten weichen die

Messwerte der Benetzungsspannung deutlich von den Theoriewerten ab, und laufen auf einen Plateauwert zu (s. Bild 4.2.40). Es kann vermutet werden, dass sich ab den Oberflächenenergien, bei denen diese Abweichung auftritt, ein *precursor film* um den Dispersionstropfen bildet.

In Tabelle 4.2.10 sind die Kontaktwinkel der Dispersionsklebstoffe auf den eingesetzten Modell-Polypropylenfolien und die berechnete Adhäsionsarbeit aufgeführt.

Folie	Acrylat		EVA		Maleinat	
	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\Theta$ [°]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
OPP1	46,8 ± 1,8	<b>77,5</b>	57,1 ± 2,8	<b>61,1</b>	74,3 ± 5,1	<b>55,0</b>
Jap. Matt Rauh	36,3 ± 3,4	<b>83,1</b>	57,3 ± 3,6	<b>61,0</b>	60,0 ± 3,6	<b>64,9</b>
Jap. Gloss	28,5 ± 3,6	<b>86,4</b>	54,4 ± 2,3	<b>62,7</b>	65,3 ± 3,3	<b>61,4</b>
Ind. Matt Rauh	46,0 ± 3,6	<b>77,9</b>	63,5 ± 9,3	<b>57,3</b>	61,1 ± 9,8	<b>64,2</b>
Ind. Matt Glatt	53,3 ± 2,6	<b>73,5</b>	75,6 ± 3,2	<b>49,4</b>	72,7 ± 4,8	<b>56,2</b>

Tabelle 4.2.10: Randwinkelwerte und die Adhäsionsarbeit in Systemen Polypropylenfolien-Dispersionsklebstoffe

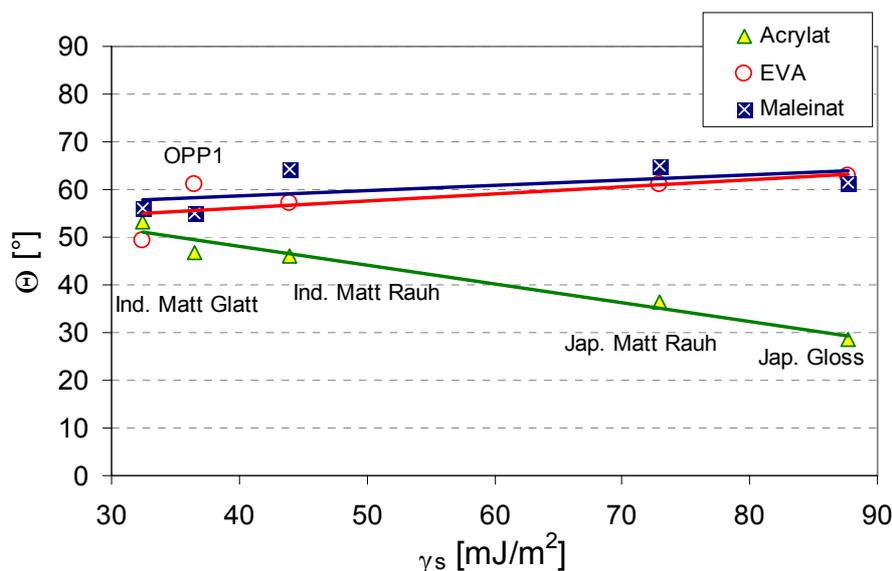


Bild 4.2.41: Abhängigkeit des Benetzungswinkels der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der Polypropylenfolien

Der Kontaktwinkel der Maleinat- und EVA-Klebstoffe verändert sich mit der Oberflächenenergie der Folien nicht (s. Bild 4.2.41). Da die Oberflächenenergie der Folien in einem Oberflächenenergiebereich liegen, bei dem an methylierten Glasoberflächen bei diesen Klebstoffen ein *precursor film* auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass auch in diesen Systemen ein *precursor film* vorliegt. Bei dem Acrylat-Klebstoff besteht dagegen ein Zusammenhang zwischen dem Randwinkel und der Oberflächenenergie der Folie. Der Kontaktwinkel fällt dabei mit steigender Oberflächenenergie der Unterlage ab. Die Werte der an den Folien gemessenen Randwinkel von Dispersionsklebstoffen liegen ungefähr in gleicher Größenordnung wie bei den Glasoberflächen.

#### 4.2.2.4 Definition eines Polaritätskoeffizienten bei Dispersionsklebstoffen

Ebenso wie bei den Schmelzklebstoffen (s. Kapitel 4.2.1.8) wurde auch bei den Dispersionsklebstoffen ein Polaritätskoeffizient ermittelt. Dieser berechnet sich aus dem linearen Zusammenhang (s. Bild 4.2.42) zwischen der Benetzungsspannung der Klebstoffe und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie zu benetzender methylierten Glasoberfläche (s. Tabelle 4.2.11). Dazu wurden allerdings nur die hydrophoben Oberflächen (bei Maleinat und EVA ab 85° und bei Acrylat ab 70° Wasserrandwinkel und höher; siehe Kapitel 4.2.2.3), an denen man keine Bildung vom *precursor film* vermutet, herangezogen.

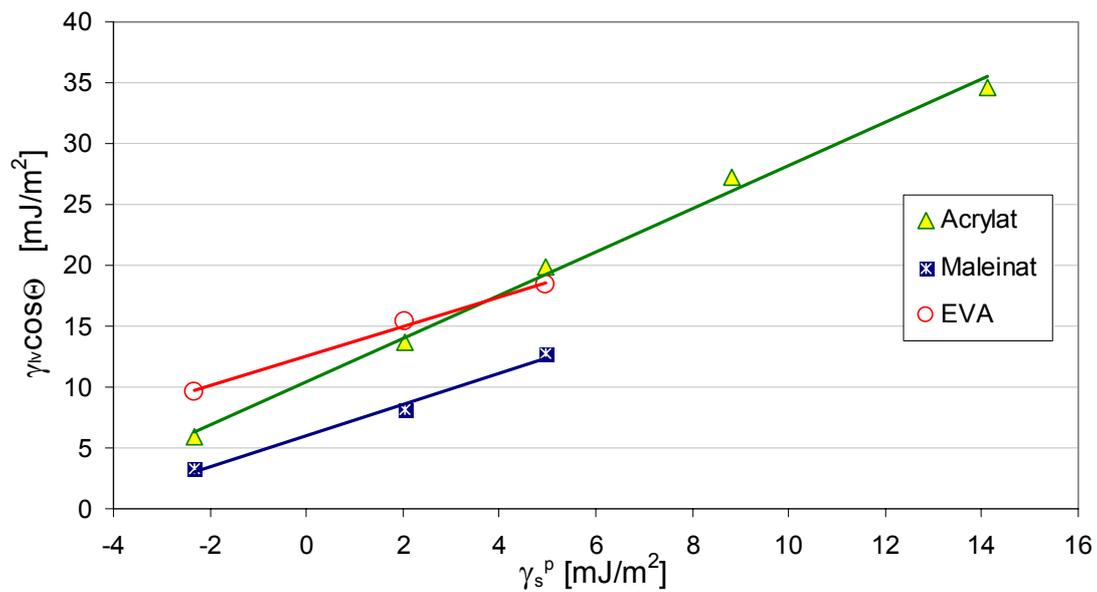


Bild 4.2.42: Lineare Interpolation zwischen der Benetzungsspannung der Dispersionsklebstoffe und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie Glasoberfläche

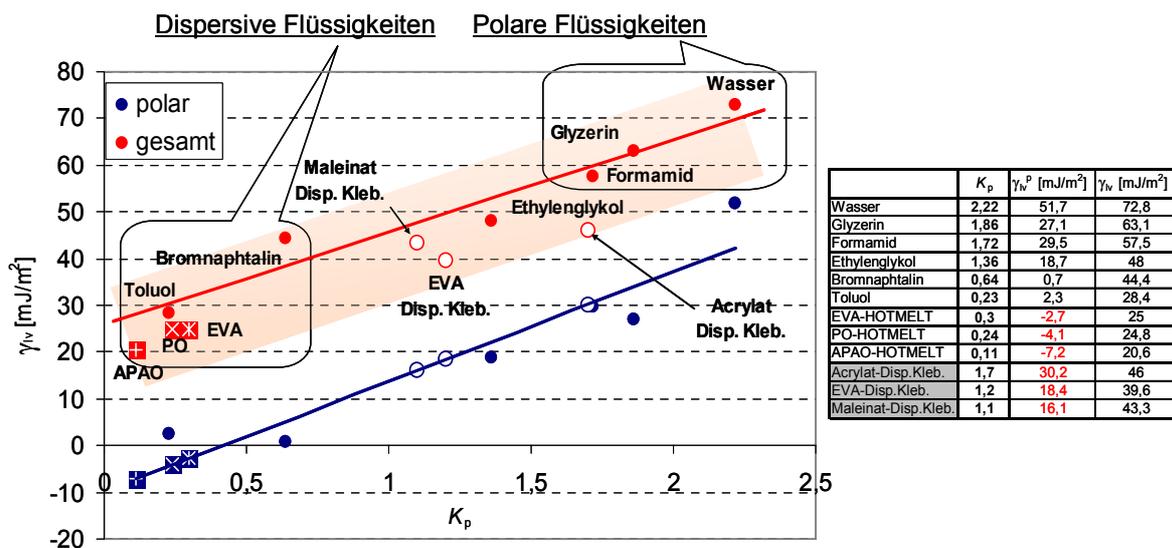


Tabelle 4.2.11: Berechnete Werte der Polaritätskoeffizienten

Bild 4.2.43: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Polaritätskoeffizient

Wie schon im Kapitel 4.2.1.8 beschrieben, bietet der Polaritätskoeffizient einen experimentell einfach bestimmbarer Parameter, welcher es erlaubt, komplexe Fluide unbekannter Zusammensetzung (wie die untersuchten Modellschmelzen und -dispersionen) in ein System bekannter Modellfluide bezüglich ihrer Polarität einzuordnen. Die Dispersionsklebstoffe zeigen sich bei dem Vergleich mit den Schmelzklebstoffen deutlich polarer. Sie stehen im Diagramm (s. Bild 4.2.43) nahe bei Ethylenglykol. Aus der linearen Regression zwischen den polaren Anteilen der Oberflächenspannungen der Fluide und der Polaritätskoeffizienten kann man für den Acrylat-Dispersionsklebstoff einen polaren Anteil der Oberflächenspannung von  $30,2 \text{ mJ/m}^2$ , für die Maleinat- und EVA-Klebstoffe von  $16,1$  und  $18,4 \text{ mJ/m}^2$  berechnen (s. Tabelle 4.2.11).

#### 4.2.2.5 Messungen am aushärtenden Dispersionsklebstoff

Da sich ein Dispersionsklebstoff während des Aushärtevorganges von einer wässrigen Dispersion zu einem festen Polymer (welches der eigentliche Kleber im festen Klebeverbund ist) verändert, ist es von Interesse diesen Vorgang experimentell zu beobachten. Es gelang, den Randwinkel eines liegenden Klebstofftropfens auf verschiedenen relevanten Modelloberflächen kontinuierlich von der Flüssigphase bis zum festen Polymer während seines Erhärtungsvorganges zu erfassen. Eine der wichtigsten Voraussetzungen war dabei, dass die Beweglichkeit der Dreiphasen-Kontaktlinie während des Aushärtevorganges gegeben ist. Diese Voraussetzung wurde nur an hydrophoben Oberflächen der Beschichtung 1.1 und 2 und an methylierten Glasoberflächen (Wasserkontaktwinkel:  $77^\circ$ - $104^\circ$ ) mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff erfüllt. Für die gute Beweglichkeit der Dreiphasenkontaktlinie des flüssigen Acrylat-Klebstoffes an den Beschichtung 1.1. und 2 spricht auch die festgestellte kleine Randwinkelhysterese (vgl. Kapitel 4.2.2.3). Die Messung des Randwinkels vom aushärtenden Klebstoff erfolgte mit Hilfe des Tensiometers PAT 1 anhand der Methode des liegenden Tropfens. Im folgenden Bild wird der liegende Tropfen des Acrylat-Dispersionsklebstoffs gezeigt, welcher allmählich von flüssigen zur festen Phase an methylierter Glasoberfläche übergeht. Der Endzustand des erhärteten Klebstoffs entspricht der festen Phase, in der sich der Klebstoff in der Klebung befindet.

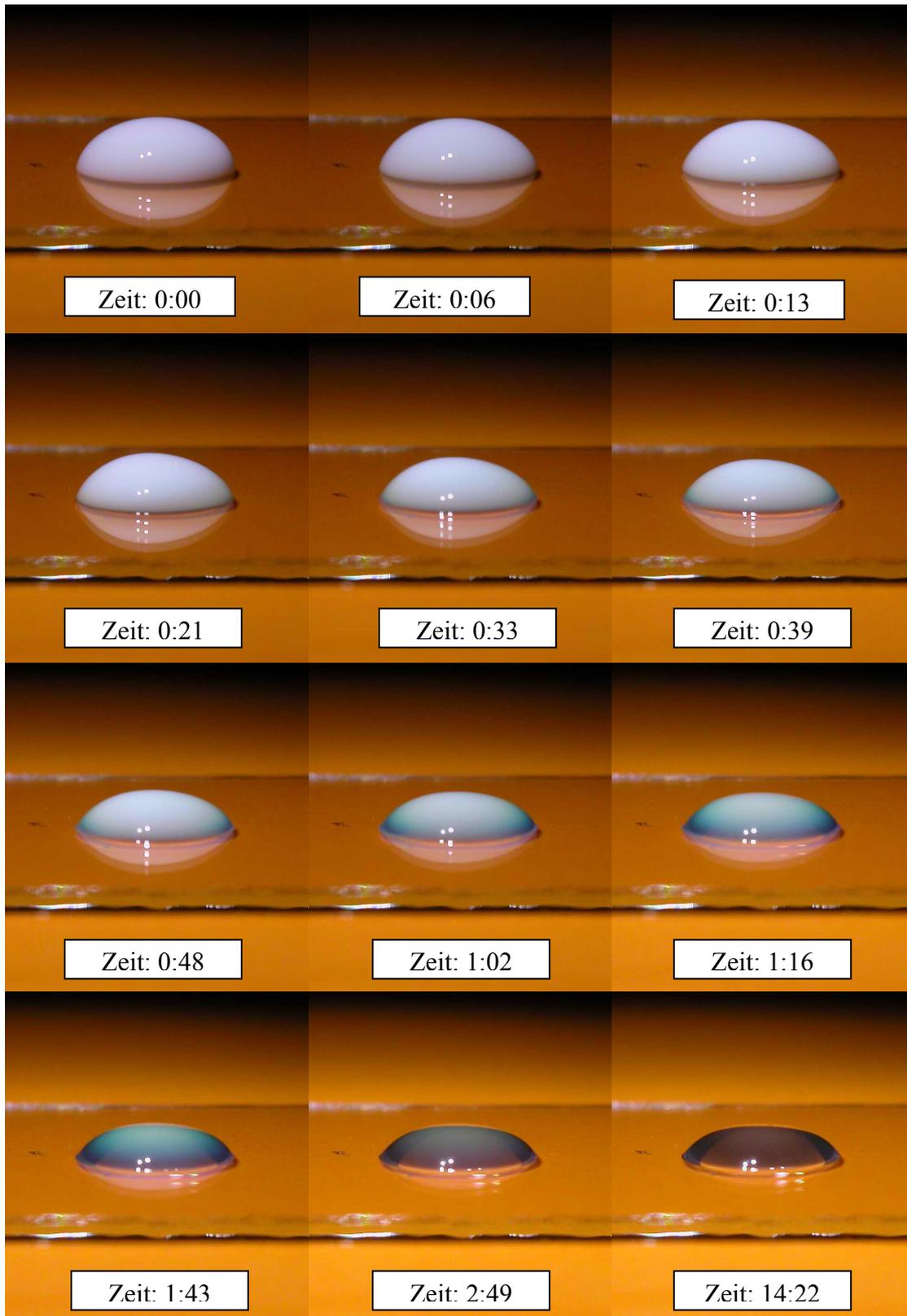


Bild 4.2.44: Acrylatdispersions-Tropfen auf methylierter Glasoberfläche (Wasserrandwinkel  $101^\circ$ ) während des Erhärtungsvorganges (Zeit in Std:min)

Aus experimentellen Gründen konnte der Tropfenrandwinkel von EVA- und Maleinat-Dispersionsklebstoffs nicht ermittelt werden, da bei diesen Systemen die Beweglichkeit der Dreiphasenkontaktlinie stark eingeschränkt war. Im Bild 4.2.45 ist die zeitliche Veränderung des Randwinkels vom Acrylat-Dispersionsklebstoff an den Beschichtungen 1.1 und 2 als auch an methylierten Glasmodelloberflächen mit unterschiedlicher Hydrophobizität dargestellt. Die Kurvenverläufe der zeitlichen Änderung des Randwinkels während der Aushärtung des Klebstoffs ähneln denen der Oberflächenspannungsmessung an diesen Dispersionsklebern (vgl. Kapitel 4.2.2.1.2). Auch in diesem Fall ist kein scharfer Phasenübergang zu erkennen, das Tropfenprofil verändert sich kontinuierlich und geht kontinuierlich von der flüssigen Phase in die feste über.

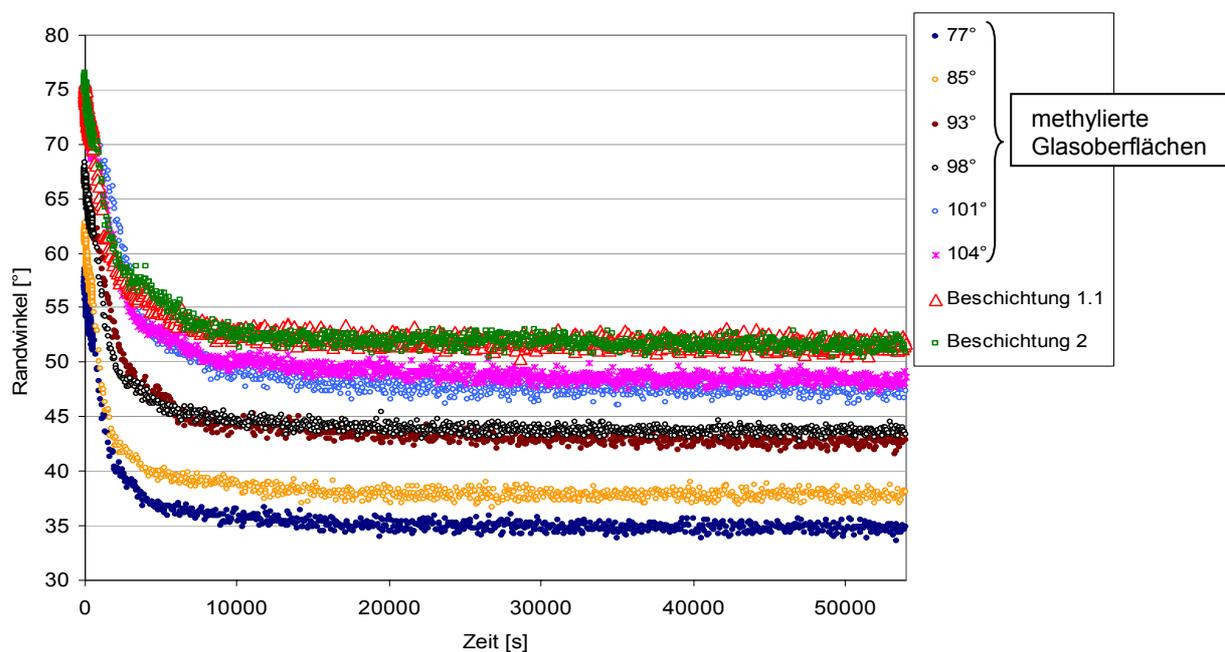


Bild 4.2.45: Randwinkel vom Acrylat-Dispersionsklebstoff an der Beschichtung 1.1, 2 und methyliertem Glas mit unterschiedlichem Wasserrandwinkel

Der sich während des Erhärtungsvorganges ständig verändernde Radius des Tropfens beweist die freie Beweglichkeit der Dreiphasenkontaktlinie in Laufe der Messung. Siehe Bild 4.2.46:

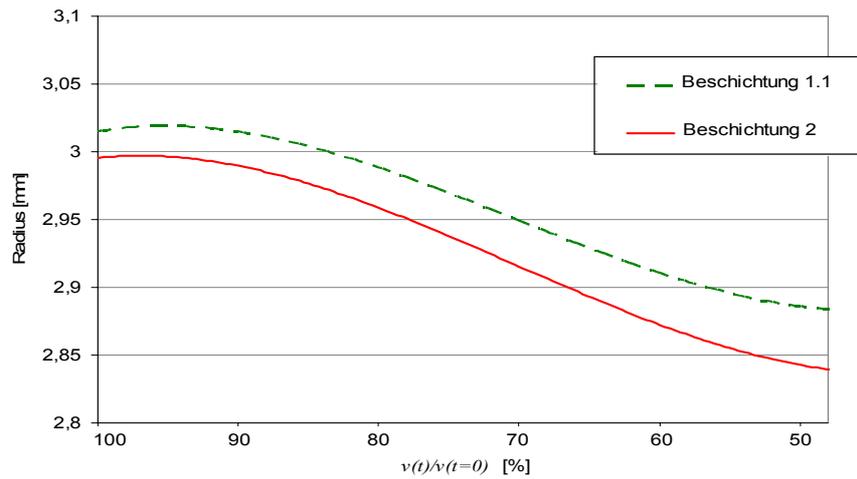


Bild 4.2.46: Auftragung des Radius des liegenden Tropfens vom Acrylat-Dispersionsklebstoff an der Beschichtung 1.1 und 2 während der Aushärtung gegen das reduzierte Volumen des Tropfens

In folgender Grafik sind die an den Modell-Beschichtungen gemessenen Werte des Randwinkels vom Acrylat-Klebstoff gegen das reduzierte Tropfenvolumen ( $v(t)/v(t=0)$ ) aufgetragen. Da auch die Oberflächenspannungswerte (vgl. Kapitel 4.2.2.1.2) des Klebstoffes während des Erhärtungsvorganges bekannt sind, kann auch die Adhäsionsarbeit anhand der Dupré-Young-Gleichung berechnet werden (siehe Bild 4.2.47).

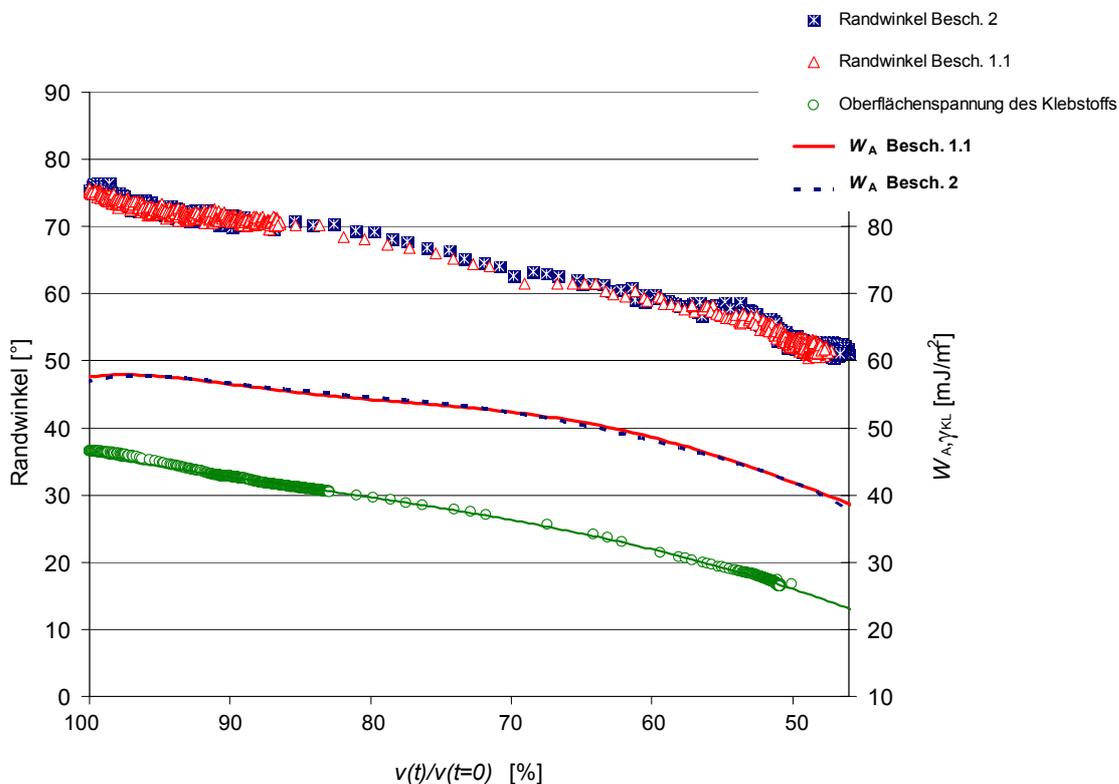


Bild 4.2.47: Auftragung des Randwinkels, Adhäsionsarbeit und der Oberflächenspannung vom Acrylat-Klebstoff während der Aushärtung gegen reduziertes Volumen

Die Adhäsionsarbeit fällt beim allmählichen Erstarren des Klebstoffes ab. Da die gemessene Randwinkel an den zwei Beschichtungen nahezu gleich ausfallen sind auch die berechneten Adhäsionsarbeiten annähernd identisch.

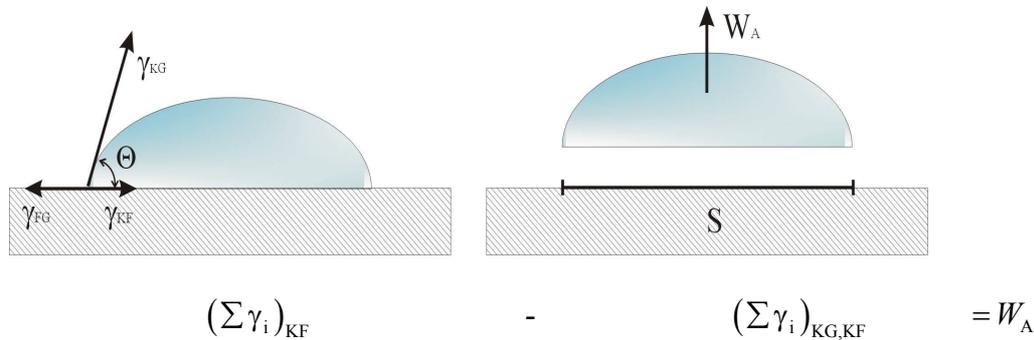


Bild 4.2.48: Energiebilanz zwischen dem nicht getrennten System Klebstofftropfen / Füge­teil und den beiden getrennten Systemen Klebstofftropfen / Gasatmosphäre sowie Füge­teil / Gasatmosphäre

Die Dupré-Gleichung (2.4.2) lässt sich in der folgenden Weise interpretieren (HABENICHT (1997)): Wenn ein flüssiger Klebstofftropfen mit einer festen Füge­teiloberfläche in Kontakt gebracht wird, tritt ein Energiegewinn dadurch ein, dass die der Kontaktfläche entsprechende Klebstofftropfenoberfläche und die der Kontaktfläche entsprechende Füge­teiloberfläche verschwinden. Ein Energieaufwand resultiert ergänzend dadurch, dass eine neue Grenzfläche zwischen Klebstofftropfen und Füge­teiloberfläche erzeugt werden muss. Die Adhäsionsarbeit stellt demnach die Arbeit dar, die sich aus der Differenz der Summe der Oberflächenenergien der Partner vor der Benetzung und der bei der Benetzung aufzuwendenden Grenzflächenenergie ergibt.

Aus thermodynamischer Sicht entspricht die Adhäsionsarbeit, welche sich aus den auf diese Weise ermittelten Randwinkel und der Oberflächenenergie des ausgehärteten Klebstofftropfen ergibt, der Arbeit, die bei einer Trennung des festen Klebstoff (bzw. festen Klebstofftropfen; siehe Bild 4.2.48) von der Füge­teiloberfläche aufgewandt werden muss.

Die Ergebnisse der Messungen an methylierten Glasmodell­oberflächen haben ergeben, dass der Randwinkel des ausgehärteten Acrylat-Klebstoffes von dem Wasserrandwinkel der festen Unterlage linear abhängt. Siehe Bild 4.2.49:

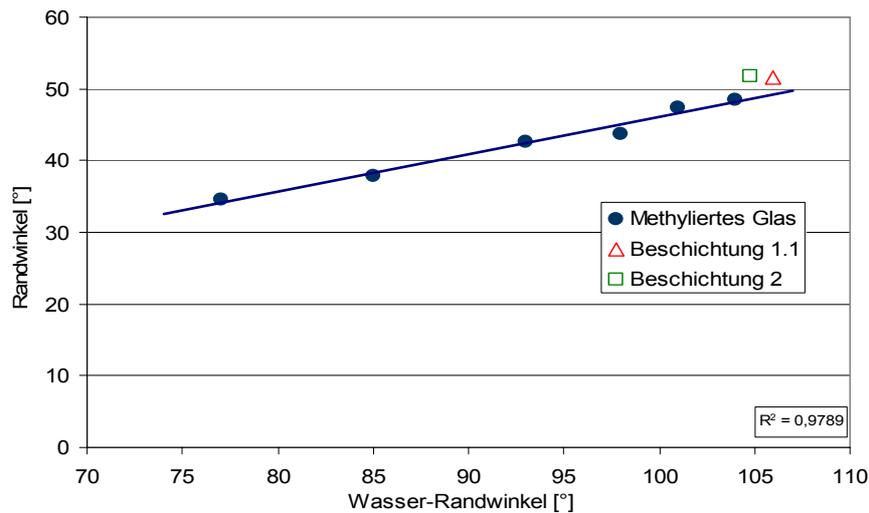


Bild 4.2.49: Abhängigkeit des Randwinkels des festen Acrylat-Dispersionsklebstoffs vom Wasserrandwinkel an methylierten Glasmodeloberflächen

Da auch die Werte der Beschichtungen auch nahe an der Linie der linearen Extrapolation liegen, kann man vermuten, dass der lineare Zusammenhang auch auf andere Systeme zutrifft.

Die Auftragung der Benetzungsspannungen  $\gamma_{FK} \cos \Theta_{FK}$  gegen  $\gamma_W \cos \Theta_W$  (wobei FK für den festen Klebstoff und W für Wasser stehen) fällt dementsprechend auch linear aus. Dies zeigt, dass die Adhäsionsarbeit des festen Acrylat-Klebstoffs aus der Dupré-Young-Gleichung (2.4.3) eine Funktion der Oberflächenenergien des festen Klebstoffes und des Wasserrandwinkels der festen Unterlage ist.

$$W_{A_{FK}} = f(\gamma_{FK}, \Theta_W) \quad (4.2.2)$$

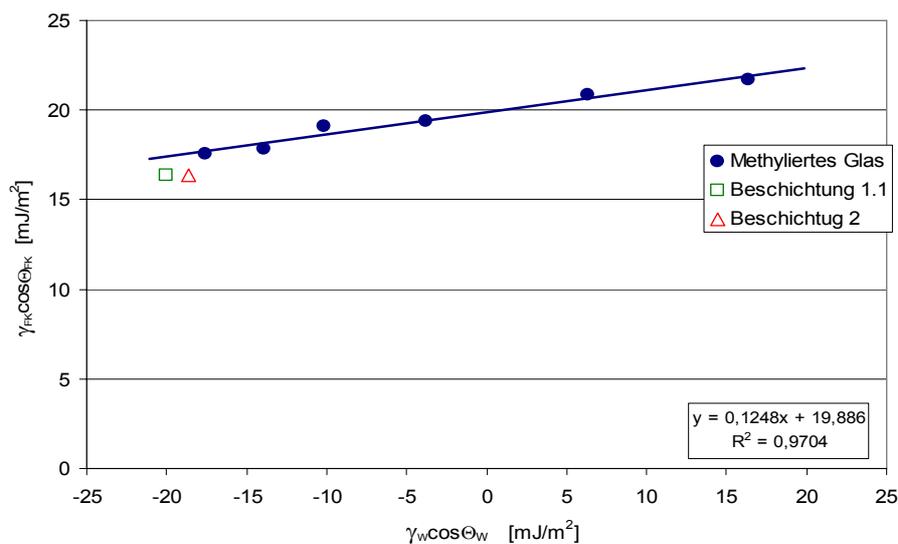


Bild 4.2.50: Abhängigkeit  $\gamma_{FK} \cos \Theta_{FK}$  von der Benetzungsspannung des Wassers an methylierten Glasmodeloberflächen

Die aus der Dupré-Young-Gleichung anhand der Messungen an aushärtenden Klebstofftropfen berechnete Adhäsionsarbeit ist sowohl bei der Beschichtungen 1.1. und 2 als auch bei der Glasmodelloberfläche mit demselben Wasserrandwinkelwert ungefähr gleich. Bei den Schälversuchen hat sich jedoch herausgestellt, dass die Beschichtung 1.1. und die Glasmodelloberfläche mit ähnlichem Wasserrandwinkel eine sehr schwache Haftung und die Beschichtung 2. dagegen eine sehr hohe Haftung mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff aufweisen (siehe Kapitel 4.3.2.1). Wie später in Kapitel 5.4.1 gezeigt, erfolgt dabei bei der Beschichtung 1.1 kein Kohäsionsbruch in der Wachsicht, welche die Oberfläche der Beschichtung bedeckt. Da bei den Festigkeitswerten von Verbundsystemen gleicher Adhäsionsarbeit solch große Unterschiede vorliegen, ist entgegen den Erwartungen der thermodynamischen Herleitung die aus der Energiebilanz berechnete Adhäsionsarbeit nicht mit den Festigkeitswerten zu korrelieren. Dies könnte eventuell daran liegen, dass der Acrylat-Dispersionsklebstoff ein Reaktivkleber ist, und die hohe Haftung an der Beschichtung 2 auf eine chemische Reaktion mit den polaren Gruppen zurückzuführen ist.

#### 4.2.2.6 Strömungspotentialmessung an Dispersionsklebstoffen

Die Probenpräparation der Dispersionsklebstoffe für die Strömungspotentialmessung ist in Kapitel 3.3.7 beschrieben. Die Messergebnisse der Strömungspotentialmessung an den aufgetragenen Dispersionsklebstoffen sind in folgendem Bild dargestellt:

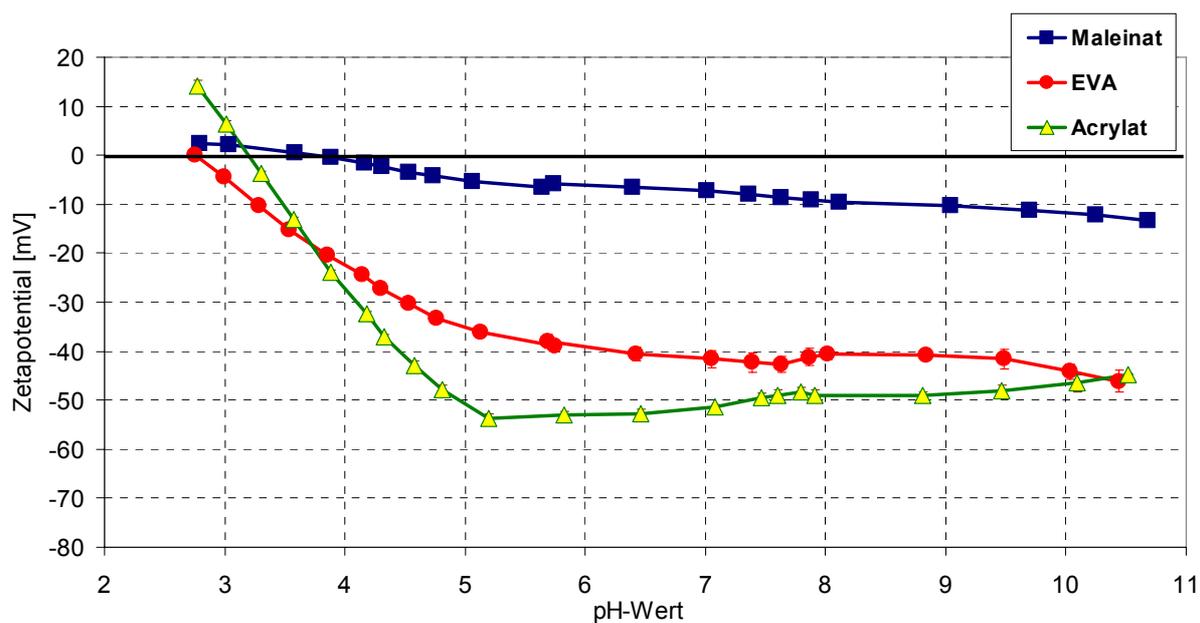


Bild 4.2.51: pH-Abhängigkeit des Zetapotentials von Filmen der Dispersionsklebstoffe

Die pH-Abhängigkeit des Zetapotentials verläuft bei den EVA- und Acrylat-Dispersionsklebstoffen deutlich steiler als bei den Schmelzklebstoffen. Dazu ist der Kurvenverlauf dieser Dispersionsklebstoffe im Gegensatz zu Schmelzklebstoffen durch eine Plateauphase geprägt. Die isoelektrischen Punkte aller Proben liegen dabei eindeutig im sauerem Bereich (pH=3). Der Kurvenverlauf des EVA- und Acrylat-Dispersionsklebstoffes ist typisch für dissoziationsfähige saure funktionelle Oberflächengruppen (JACOBASCH (1996)). Mit zunehmendem pH-Wert erhöht sich bis zu dem Plateauwert der Dissoziationsgrad an der Oberfläche und damit die Anzahl der negativen Oberflächenladungen.

Der abweichende Kurvenverlauf des Maleinat-Dispersionsklebstoffes könnte möglicherweise durch ein Quellen der Probe während der Messung geprägt werden (BELLMANN (2003)).

#### 4.2.2.7 XPS-Untersuchung der Dispersionsklebstoffe

Für die XPS-Untersuchungen wurden die Dispersionsklebstoffproben wie in Kapitel 3.3.7 beschrieben, präpariert und konditioniert. Die Auswertung der XPS-Messungen erfolgte am IPF Dresden. An den Oberflächen von aufgetragenen Dispersionsklebstofffilmen wurden ausschließlich Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen:

Elemente	Dispersionsklebstoffe		
	Acrylat	EVA	Maleinat
C 1s	76,34	76,02	72,59
O 1s	23,66	23,98	27,41

Tabelle 4.2.12: Atomare Konzentration [%] der Elemente an der Oberfläche der Dispersionsklebstofffilmen

Die Oberflächen der drei aufgetragenen Dispersionsklebstoffe wiesen sehr ähnliche Spektren auf. Aus der Auswertung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Peaks geht hervor, dass die Oberfläche bei allen drei Dispersionsklebstoffen hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Estergruppen besteht. Der Sauerstoffüberschuss, der nicht den Estergruppen zugeordnet werden konnte, ließ auf einen zusätzlichen (geringen) Anteil an alkoholischen C-OH Gruppen schließen. Demzufolge handelt es sich bei den Dispersionsklebstofffilmen um polarere Oberflächen mit Anwesenheit von polaren funktionellen Gruppen, was auch die Ergebnisse der Strömungspotentialmessungen bestätigen.

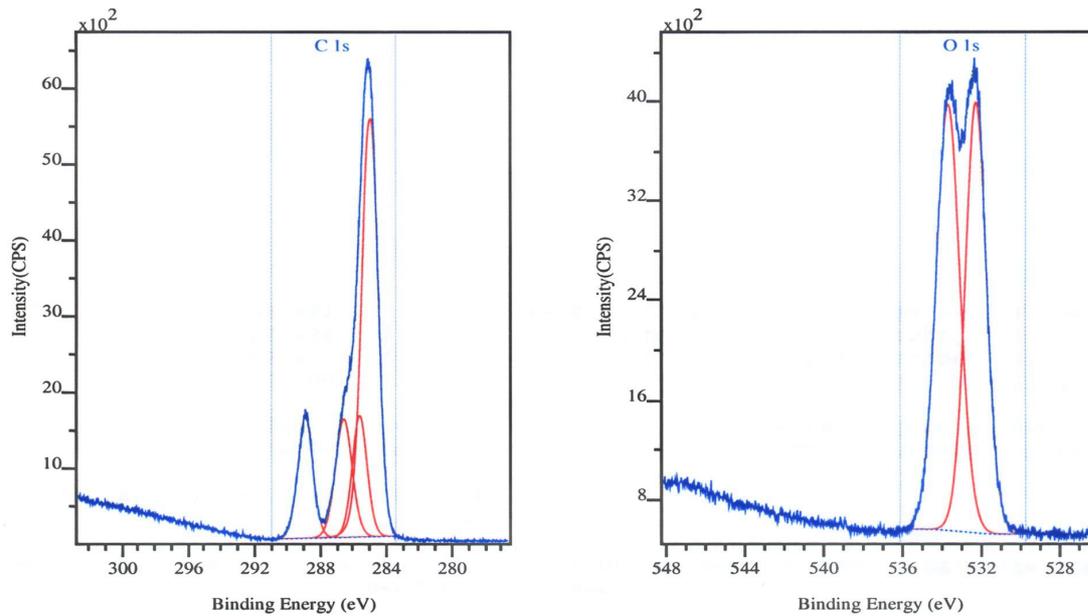


Bild 4.2.52: Kohlenstoff- und Sauerstoff-Peaks der Oberfläche des Acrylat-Dispersionsklebstofffilmes

### 4.3 Untersuchung von Modellklebungen

Die Untersuchungen von Klebeverbundmodellen wurden für Schmelzklebstoffe und Dispersionsklebstoffe getrennt durchgeführt, da beide Systeme hinsichtlich ihrer Auftragungsform und ihres Wirkmechanismus verschieden sind.

#### 4.3.1 Schälversuche an Modellklebungen mit Schmelzklebstoffen

##### 4.3.1.1 Schälversuche an Modellpapierwerkstoffen mit Schmelzklebstoffen

Die Verklebungsversuche an den anwendungsnahen Modelloberflächen (Polymerbeschichtungen, Faltschachtelkartons, Laborpapiere) wurden vorzugsweise von dem beteiligtem Projektpartner Jowat AG durchgeführt, da hier Kompetenz und Erfahrung bezüglich der Verklebung und derer Bewertung vorhanden sind. Dadurch sollte die Reproduzierbarkeit und die Optimierung der Methode gewährleistet werden. In der ersten Phase wurde bei der Untersuchung von Klebeverbundmodellen die Klebegüte in sechs Stufen klassifiziert. Dazu wurden die Modelloberflächen mit den Schmelzklebstoffen gegen einen gestrichenen Karton verklebt, welcher erfahrungsgemäß gute Verklebungseigenschaften mit Schmelzklebstoffen aufweist. Anschließend erfolgte die Trennung per Hand. Die folgende Tabelle 4.3.1 zeigt das Prüfergebnis der Klebeverbunde mit den Polymerbeschichtungen.

Verbund	Modellbeschichtung			
Hotmelt	1.	1.1.	2.	3.
EVA	2	3	5	5
APAO	1	1	1	1
PO	2	1	1	5

1= Sehr hohe Haftung, 100% Materialzerstörung	4= geringe Haftung
2= hohe Haftung, Teilweise Materialzerstörung und Adhäsionsbruch	5= schwache Haftung
3= mittlere Haftung mit Adhäsionsbruch	6= keine Haftung

Tabelle 4.3.1: Verbundfestigkeiten der Modellbeschichtungen mit Schmelzklebstoffen

Alle Proben der Polymerbeschichtungen lassen sich mit dem APAO-Schmelzklebstoff unter sehr hoher Festigkeit verkleben. Der PO und EVA-Schmelzklebstoff weist an den Beschichtungen 3 eine mangelhafte Adhäsion auf. Außerdem zeigt der EVA-Hotmelt an der Probe 2 schwache und an der Probe 1.1 nur mittlere Haftung.

Bei den Klebeversuchen an Faltschachtelkartons und Laborpapieren traten bei allen Systemen mit den Schmelzklebstoffen nach der Trennung Faserausrisse (Materialzerstörung) auf, was eine genauere Bewertung der Adhäsionsfestigkeit nicht möglich macht. Da bei Schälversuchen von EVA-Hotmelt / Laborpapier-Klebeverbunden jeweils lediglich ein leichter Faserausriss auftrat, wurden die Festigkeiten von dem EVA-Klebstoff zu den Laborpapieren nach dem Auswertungsschema der Firma Jowat als nicht ausreichend bewertet. Der APAO-Schmelzklebstoff weist demnach dagegen sehr gute und der PO-Schmelzklebstoff befriedigende Festigkeiten zu den Laborpapieren auf. Da bei den Schälversuchen mit Faltschachtelkartons bei allen Schmelzklebstoffen ungefähr gleiche Ergebnisse bezüglich der Schälkräfte und des Bruchbildes auftraten, konnte keine Differenzierung der Klebstoffe hinsichtlich der Haftfestigkeiten gemacht werden.

Um eine bessere Differenzierung der Ergebnisse der Verbundfestigkeitsversuche zu erreichen, wurde von der Auswertung nach dem „Schulnotensystem“ auf ein anderes Auswertungssystem übergegangen. Nach dieser Auswertung wurde die Spaltfestigkeit in N/mm verklebter Streifenbreite und die Beschreibung des Bruchbildes über die Flächenanteile des anhaftenden Klebstoffs sowie des Faserausrisses nach der Trennung in % an den jeweils betrachteten Verklebungsflächen ermittelt (siehe nachstehendes Beispiel).

Flächenanteile der Brucharten [%]				Bemerkung
Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausritt an Referenz	Faserausritt an Probe	
0	0	0	100	Vollständiger Kohäsionsbruch der Probe
20	20	80	0	Teilweiser Kohäsionsbruch im KS (20%), teilweiser Kohäsionsbruch der Referenz (80%)
40	0	0	60	Teilweiser Adhäsionsbruch zwischen KS und Probe (40%), teilweiser Kohäsionsbruch der Probe
100	100	0	0	Vollständiger Kohäsionsbruch im KS

Tabelle 4.3.2: Beschreibung des Bruchbildes über die Flächenanteile nach der Trennung in [%]

Die Schätzung der Flächenanteile wurde in 5 % Schritten durchgeführt. Es wurde die maximale und minimale Spaltkraft als auch derer Mittelwert ermittelt. Dies sollte detaillierteren Aussagen zu den Verbindungsfestigkeiten der Verklebungen liefern.

Um die Anzahl der Versuche und der Substrat-Kleber-Kombinationen auf ein vernünftiges Maß zu beschränken wurden von den untersuchten Modelloberflächen nur einige Muster ausgewählt, die unterschiedliche Werkstoffe repräsentieren und dadurch möglicherweise auch zu deutlich unterschiedlichen Verklebungsergebnissen führen. Als Referenzmaterial für die Verklebung mit Schmelzklebstoffen wurde für diese Auswertung ein Getränkeohrkarton wegen dessen hohen Festigkeit verwendet.

Die Polymerbeschichtung 3 (VAc / Pigment) wurde aufgrund der hohen Klebrigkeit der Oberfläche, was zu einer sogenannten Verblockung der Muster führte (Verklebung mit der Rückseite) und ihre industrielle Anwendung verhindert, aus den Untersuchungen herausgenommen.

Die Ergebnisse nach dem vorstehend beschriebenen Auswertungsschema sind in folgenden Tabellen (Tabelle 4.3.3) dargestellt:

Probe	Verklebung der Werkstoffe gegen Referenzkarton mit EVA-Hotmelt						
	Spaltfestigkeit [N/2.5 cm]			Flächenanteile der Brucharten [%]			
	max.	Mittelwert	min.	Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausritt an Referenz	Faserausritt an Probe
Laborpapier V 2-2	3,4	<b>2,1</b>	1,3	95	5	0	0
Karton 1	3,7	<b>1,7</b>	0,9	0	0	0	100
Karton 2	4,2	<b>2</b>	1,2	0	0	0	100
Karton 5	5,4	<b>2,8</b>	1,1	0	0	0	100
Karton 6	5,8	<b>2,5</b>	1,2	0	0	0	100
Beschichtung 1.	4,7	<b>2,5</b>	1,6	0	0	20	80
Beschichtung 1.1	6,6	<b>4,4</b>	3,2	80	20	0	0
Beschichtung 2.	1,9	<b>1,3</b>	1	95	5	0	0

Probe	Verklebung der Werkstoffe gegen Referenzkarton mit PO-Hotmelt						
	Spaltfestigkeit [N/2.5 cm]			Flächenanteile der Brucharten [%]			
	max.	Mittelwert	min.	Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausritt an Referenz	Faserausritt an Probe
Laborpapier V 2-2	11,4	<b>8,7</b>	6,7	60	10	0	30
Karton 1	4,6	<b>1,8</b>	0,9	0	0	0	100
Karton 2	7,7	<b>2,7</b>	2,1	0	0	0	100
Karton 5	4	<b>1</b>	0,7	0	0	0	100
Karton 6	4,4	<b>2,2</b>	1,9	0	0	0	100
Beschichtung 1.	4,3	<b>2,2</b>	1,5	10	0	0	90
Beschichtung 1.1	4,3	<b>2,9</b>	2	0	0	0	100
Beschichtung 2.	7,9	<b>4,2</b>	2,8	0	0	0	100

Probe	Verklebung der Werkstoffe gegen Referenzkarton mit APAO-Hotmelt						
	Spaltfestigkeit [N/2.5 cm]			Flächenanteile der Brucharten [%]			
	max.	Mittelwert	min.	Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausritt an Referenz	Faserausritt an Probe
Laborpapier V 2-2	9,7	<b>6,1</b>	4,5	0	0	50	50
Karton 1	10,8	<b>4,9</b>	3,5	0	0	0	100
Karton 2	18,6	<b>6,1</b>	2,5	0	0	0	100
Karton 5	19,5	<b>5,2</b>	3,5	0	0	0	100
Karton 6	14,3	<b>6</b>	4,5	0	10	0	90
Beschichtung 1.	10,0	<b>5</b>	2,9	0	0	0	100
Beschichtung 1.1	11,0	<b>5,1</b>	4	0	0	0	100
Beschichtung 2.	19,0	<b>10,4</b>	8,3	0	0	0	100

Tabelle 4.3.3: Verbundfestigkeiten der ausgewählten Modellverbunde mit Schmelzklebstoffen (180° Schälfestigkeit bei Raumtemperatur mittels Zugprüfmaschine bei 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit)

Entgegen den Erwartungen lieferten die nach diesem definierten Auswertungsschema erhaltenen Ergebnisse nicht wesentlich mehr Informationen über die Adhäsionsfestigkeit als die erste, einfachere Auswertungsmethode. In meisten Fällen geben die ermittelten Ergebnisse der Verbundfestigkeiten von Schmelzklebstoff-Verbunden leider ausschließlich Aufschluss über die Kohäsionsfestigkeit der Papierwerkstoffe, nicht aber über die Stärke bzw. Güte der Klebverbindung.

#### 4.3.1.2 Schälversuche an Klebungen von Polypropylenfolien mit Schmelzklebstoffen

Schälversuche, Präparation und Konditionierung der Klebverbunde von Polypropylenfolien mit den jeweiligen Schmelzklebstoffen erfolgten wie im Kapitel 3.3.6 beschrieben.

Bei Schälversuchen an Verbundsystemen von Polypropylenfolien, welche mit APAO-Schmelzklebstoff verklebt wurden, kam es aufgrund der sehr hohen Adhäsionskräfte zur Materialzerstörung. Ebenso bei den PO Hotmelt / PP Folie-Klebungen erfolgte beim Abschälen der Folie aufgrund derer geringen Dicke (10-20  $\mu\text{m}$ ) Materialzerstörung. Die Experimente zeigten allerdings, dass die Adhäsionskräfte bei PO / PP Folie-Klebungen nicht so hoch waren wie bei den APAO Hotmelt / PP Folie-Klebung. Da die Adhäsionskräfte bei diesen Klebungen nicht messtechnisch erfassbar waren, wurde zur Differenzierung dieser Ergebnisse die Haftfestigkeit bei APAO Hotmelt / PP Folie-Klebung als sehr gut und PO Hotmelt / PP Folie-Klebung als gut bewertet. Die Schälkraft war nur an den EVA-Verbundsystemen messbar. Dabei wurde auch der dreikomponentige EVA II-Schmelzklebstoff untersucht. In dem folgenden Bild 4.3.1 sind die gemessenen Schälkräfte der jeweiligen EVA Schmelzklebstoff / PP Folie-Klebungen wiedergegeben.

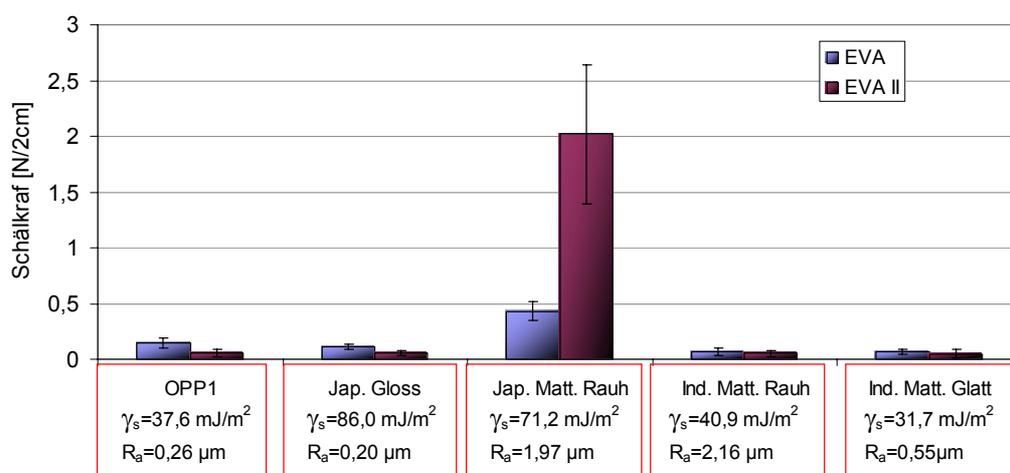


Bild 4.3.1: Auswertung der gemessenen Schälkraft pro 2 cm breite Streifen an den Polypropylenfolien für die Schmelzklebstoffe

Der EVA I-Schmelzklebstoff wies eine nur sehr schwache Haftfestigkeit an allen Folien auf. Bei dem EVA II-Schmelzklebstoff konnte nur an den japanischen matten Folien eine etwas bessere Haftung gemessen werden. Wie allerdings aus dem Bild 4.3.1 ersichtlich, besteht hier kein direkter Zusammenhang zwischen der Verbundfestigkeit und der Oberflächenenergie bzw. Rauigkeit der Oberflächen von Polypropylenfolien.

Allgemein lassen sich Polypropylenfolien mit den auf EVA basierenden Hotmelts nur sehr schlecht verkleben. Dagegen weist der APAO-Hotmelt eine sehr gute Haftung und der PO-

Hotmelt eine gute Haftung an den Polypropylenfolien auf. Bei den Schälversuchen konnte kein negativer Einfluss der auf den rauen Seiten der mattierten Folien röntgen-elektronenspektroskopisch nachgewiesenen Tensidschicht festgestellt werden.

#### **4.3.1.3 Schälversuche an methylierten Glasmodelloberflächen mit Schmelzklebstoffen**

Die Untersuchungen an den Papierwerkstoffen (s. Kapitel 4.1 und 4.3) lassen nur eine begrenzte Korrelation der physikalisch-chemischen Grenzflächeneigenschaften mit der Haftung zu. Der Grund hierfür liegt sowohl in der ungenügenden Aussagekraft der Schälversuche, welche aus der mangelnden Kohäsionsfestigkeit der Papierwerkstoffe resultiert, als auch in der Komplexität deren Grenzflächeneigenschaften.

Somit war eine weitere Vereinfachung der Modellsysteme notwendig, um die grundlegenden Zusammenhänge aus den summarischen Effekten extrahieren zu können. Als eine sehr gute Modelloberfläche erwies sich hierbei die methylierte Glasoberfläche. Diese erfüllt alle Voraussetzungen für eine optimale Modelloberfläche, wie mechanische Stabilität, Hitzebeständigkeit, chemische Homogenität. In oberflächenchemischer Hinsicht ähnelt die unbehandelte Glasoberfläche modellhaft den hydrophilen Cellulosefasern des Papiers (OH-Gruppen), die methylierte Glasoberfläche den Polymerbeschichtungen und PP-Folien. Der größte Vorteil der methylierten Glasmodelloberflächen besteht darin, dass die Oberflächenenergiwerte durch unterschiedliche Methylierungsgrade definiert verändert werden können. Dies ermöglicht Aussagen über die Zusammenhänge zwischen grenzflächenenergetischen Größen und den Haftungseigenschaften der Verbunde. Die Rauigkeit der Oberfläche lag nach der Reinigung und nach der Methylierung jeweils im Bereich 1,7-1,8 nm. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische Adhäsion bei der Haftung keine nennenswerte Rolle spielt und es durch die chemische Behandlung zu keiner Änderung deren Beitrages zur Haftung kommt. Außerdem wurde bewiesen, dass das Oberflächenpotential durch Methylierung im neutralen pH-Bereich nicht signifikant verändert wurde. Folglich beeinflusst eine solche Modifizierung nicht, oder nur geringfügig die elektrischen Oberflächenladungen der Modelloberfläche.

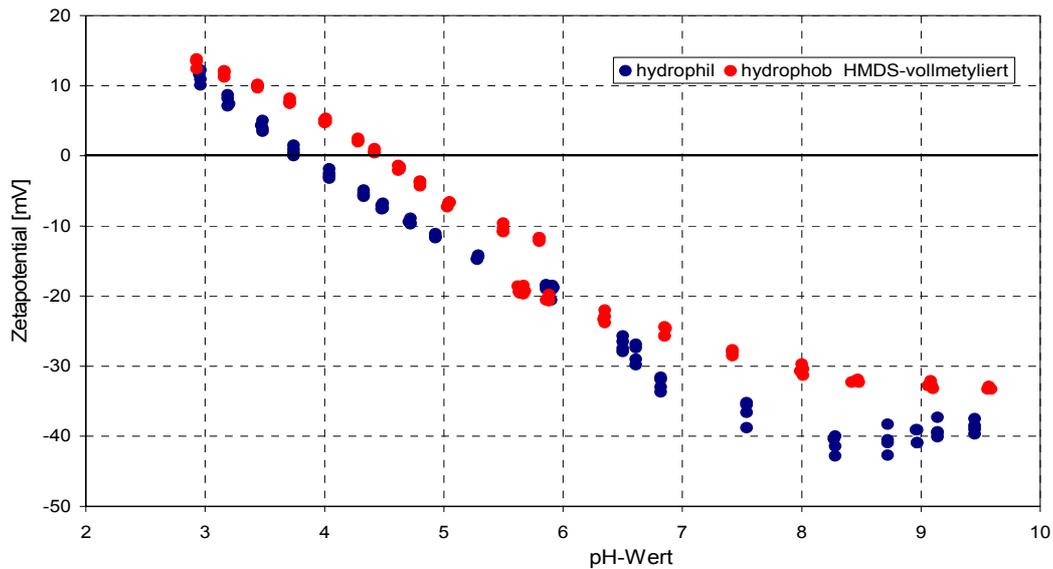


Bild 4.3.2: Vergleich der Messwerte der Strömungspotentialmessung einer hydrophilen und einer vollmethylierten Glasoberfläche (STÖCKELHUBER (2002))

Bei den Schälversuchen wurden die methylierten Glasmodelloberflächen mit gezielt eingestellten Grenzflächenenergiewerten gegen ein Referenzmaterial mit jeweiligen Modellklebstoffen verklebt und anschließend anhand einer Zugprüfmaschine die Güte der Haftung (Schälkraft bezogen auf die Streifenbreite [N/2cm]) gemessen. Die Probenherstellung und die Vorgehensweise bei der Messung sind im Kapitel 3.3.6 beschrieben. Die Voraussetzung der Auswertung war das Erreichen eines reinen Adhäsionsbruches zwischen der Modelloberfläche und den jeweiligen Klebstoffen.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit den Schmelzklebstoffen sind im Bild 4.3.3 dargestellt. Der Schälkraftverlauf zeigt, dass beim APAO-Schmelzklebstoff die Verbundfestigkeit nicht von den grenzflächenenergetischen Verhältnissen an der Oberfläche des Modellfügeteils abhängt. Das gleiche gilt auch für den EVA-Schmelzklebstoff, wo nur ein geringfügiger Anstieg der Schälkraft als Funktion der Grenzflächenenergie festzustellen war. Allgemein war bei diesem Klebstoff die Haftung zu dem Substrat sehr schwach. Beim EVAII-Hotmelt stieg die Schälkraft mit zunehmendem Grenzflächenenergiewert bis zu einer Plateauphase. Im Bereich des Plateauwerts erfolgte beim Schälvorgang kein Adhäsionsbruch an der Glasoberfläche. Aus diesem Grund konnte die Adhäsionskraft zwischen der Modelloberfläche und dem Klebstoff nicht genau bestimmt werden. Es kann lediglich Aussage gemacht werden, dass die wirkende Adhäsionskraft über dem Messwert liegt.

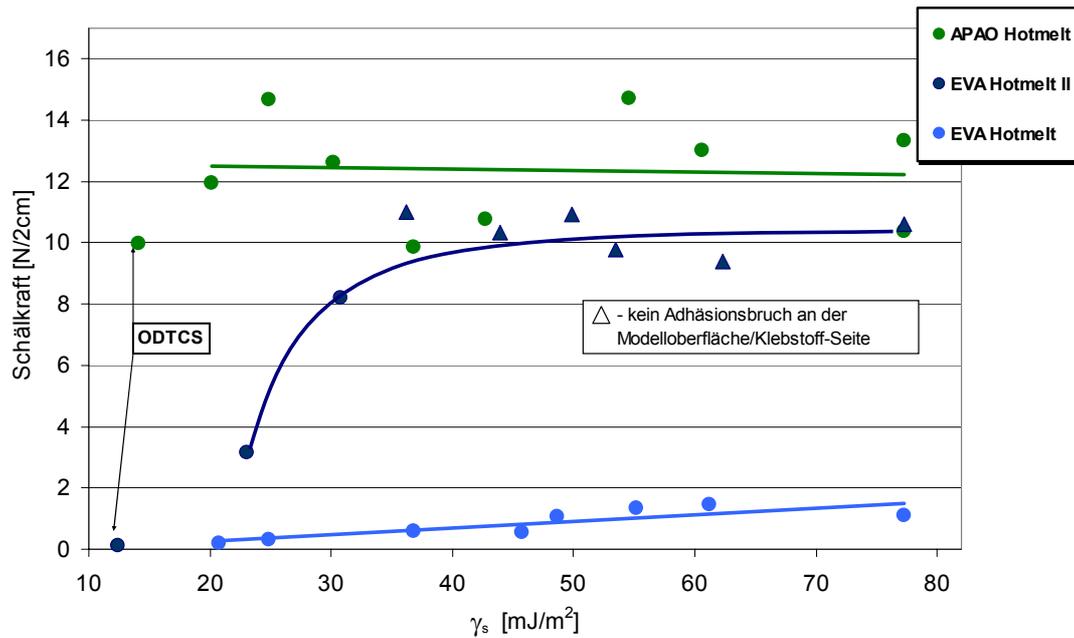


Bild 4.3.3: Schälkräfte der Schmelzklebstoffe in Abhängigkeit von Oberflächenenergie der Modelloberflächen (Glasfaserband als Referenzmaterial). Die abgebildeten Kurvenverläufe dienen nur zur Visualisierung.

Da das Glasfaserband, das anfangs als flexibles Füge­teil verwendet wurde durch die hohen auftretenden Schälkräfte zerstört wurde, kam ein anderes Referenzmaterial zum Einsatz. Es handelte sich dabei um ein 0,4 mm dickes Textilband. Dieses wies eine deutlich höhere Zugfestigkeit und besserer Haftung zu Schmelzklebstoffen auf, als das Glasfaserband (deswegen eine andere Skalierung im Bild 4.3.4). Die Schälkraft bei der Spaltung der Glas / PO-Hotmelt / Textilband-Verbunde in Abhängigkeit von der Grenzflächenenergie der Glasmodell­oberfläche ist in Bild 4.3.4 dargestellt. Wie daraus ersichtlich, erfolgte trotz der Verwendung des stärkeren Textilbandes über die ganze Skala der Grenzflächenenergie (mit Ausnahme der mit Octadecyltrichlorsilan modifizierten Oberfläche) kein Adhäsionsbruch an der Glasoberfläche. Das machte auch hier eine genauere Bestimmung der Adhäsionskraft nicht möglich. Die Adhäsionsfestigkeit scheint hier, ebenso wie bei dem APAO-Schmelzklebstoff unabhängig von den grenzflächenenergetischen Parameter der zu verklebenden Oberfläche zu sein.

Die an den mit Octadecyltrichlorsilan modifizierten Oberflächen sehr schwach ausfallenden Haftkräfte können höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Oberfläche zu den methylierten Glasoberflächen zurückgeführt werden.

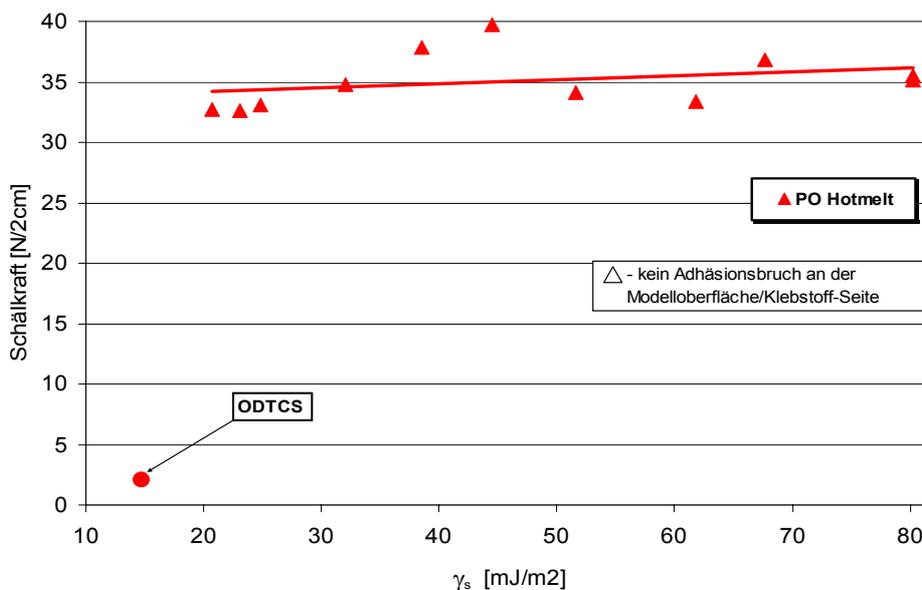


Bild 4.3.4: Schälkräfte des PO-Schmelzklebstoffs in Abhängigkeit von Oberflächenenergie der Modelloberflächen (Textilband als Referenzmaterial)

### 4.3.2 Schälversuche an Modellklebungen mit Dispersionsklebstoffen

#### 4.3.2.1 Schälversuche an Modellpapierwerkstoffen mit Dispersionsklebstoffen

Die Verklebungsversuche an den Papierwerkstoffen mit den Dispersionsklebstoffen wurden aus den erwähnten Gründen (im Kapitel 4.3.1.1) ebenso von Jowat AG durchgeführt. Die Ergebnisse von der Auswertung der Klebeverbunde von Polymerbeschichtungen, die gegen ein gestrichenes Papier verklebt wurden, nach dem „Schulnotensystem“ sind in der Tabelle 4.3.4 aufgeführt. Die Schälung erfolgte per Hand.

Verbund	Modellbeschichtung			
	1.	1.1.	2.	3.
Dispersionsklebstoff				
<b>EVA</b>	1	5	1	1
<b>Maleinat</b>	1	5	5	1
<b>Acrylat</b>	1	5	1	1

1= Sehr hohe Haftung, 100% Materialzerstörung	4= geringe Haftung
2= hohe Haftung, Teilweise Materialzerstörung und Adhäsionsbruch	5= schwache Haftung
3= mittlere Haftung mit Adhäsionsbruch	6= keine Haftung

Tabelle 4.3.4: Verbundfestigkeiten der Modellbeschichtungen mit Dispersionsklebstoffen

Die Beschichtung 1.1 (SBR / Wachs) weist mit allen Dispersionsklebstoffen eine sehr schwache Haftung auf. Außerdem wurde eine schwache Haftung zwischen der Beschichtung 2 (EVA / Pigment) und dem Maleinat-Dispersionsklebstoff festgestellt. Die anderen Klebeverbundsysteme mit den Dispersionsklebstoffen zeigten nach der Verbundherstellung sehr hohe Haftung.

Bei der Untersuchung der Klebeverbundsysteme von Faltschachtelkartons und Laborpapierblättern mit den jeweiligen Dispersionsklebstoffen wurde die Haftfestigkeit von allen Verbundsystemen mit der Note 1, d.h. mit sehr hoher Haftung bewertet.

Da bei den Schälversuchen mit Faltschachtelkartons und Laborpapierblättern bei allen Dispersionsklebstoffen ungefähr gleiche Ergebnisse bezüglich der Schälkräfte und des Bruchbildes auftraten, konnte keine Differenzierung der Klebstoffe hinsichtlich der Haftfestigkeiten gemacht werden. Dies zeigen auch die Prüfergebnisse ausgewählter Muster, die nach dem verbesserten Auswertungsschema unter Berücksichtigung des Bruchbildes bewertet wurden (siehe Tabelle 4.3.5).

Dabei wurde auf die Verklebungen mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff verzichtet, da es sich hierbei um einen Klebstoff handelt, der ausschließlich nur für Glanzfolienkaschierung angewandt wird. Als Referenzmaterial für die Verklebung mit Dispersionsklebstoffen wurde für diese Auswertung die offene Rückseite eines Getränkeohkartons wegen dessen hohen Festigkeit verwendet.

Probe	Verklebung der Werkstoffe gegen Referenzkarton mit EVA-Dispersionsklebstoff						
	Spaltfestigkeit [N/2.5 cm]			Flächenanteile der Brucharten [%]			
	max.	Mittelwert	min.	Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausriß an Referenz	Faserausriß an Probe
Laborpapier V 2-2	1,8	<b>1,3</b>	0,8	0	0	0	100
Karton 1	13,6	<b>4,6</b>	2,2	0	0	100	0
Karton 2	6,7	<b>3,7</b>	2,1	0	0	0	100
Karton 5	8,4	<b>5</b>	3,7	0	0	100	0
Karton 6	8,4	<b>4,9</b>	2,5	0	0	0	100
Beschichtung 1.	2,4	<b>1,3</b>	0,7	0	0	0	100
Beschichtung 1.1	0,2	<b>0,1</b>	0	100	0	0	0
Beschichtung 2.	8,5	<b>3,6</b>	1,4	35	0	0	65
Probe	Verklebung der Werkstoffe gegen Referenzkarton mit Maleinat-Dispersionsklebstoff						
	Spaltfestigkeit [N/2.5 cm]			Flächenanteile der Brucharten [%]			
	max.	Mittelwert	min.	Klebstoff auf Referenz	Klebstoff auf Probe	Faserausriß an Referenz	Faserausriß an Probe
Laborpapier V 2-2	1,6	<b>1</b>	0,6	0	0	0	100
Karton 1	4,7	<b>2,4</b>	1,2	10	0	0	90
Karton 2	8,8	<b>3,1</b>	1	20	0	0	80
Karton 5	11,1	<b>7,3</b>	4,6	0	0	80	20
Karton 6	8,3	<b>3</b>	1,2	20	0	0	80
Beschichtung 1.	3,4	<b>1,8</b>	1,3	0	0	0	100
Beschichtung 1.1	0,3	<b>0,2</b>	0	100	0	0	0
Beschichtung 2.	2,1	<b>0,7</b>	0	80	0	0	20

Tabelle 4.3.5: Verbundfestigkeiten der ausgewählten Modellbeschichtungen mit dem EVA und Maleinat – Dispersionsklebstoffen (180° Schälfestigkeit bei Raumtemperatur mittels Zugprüfmaschine bei 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit)

Die gemessene Spaltfestigkeit ist in meisten Fällen auf die Kohäsionsfestigkeit des Papierwerkstoffes, welcher beim Schälversuch zerstört wurde, zurückzuführen. Die

Ergebnisse zeigen aber, dass die EVA-Dispersionen allgemein ein höheres Adhäsionspotenzial als Maleinat-Dispersionen besitzen.

Die Verklebungsversuche zeigten, dass es bei Papierwerkstoffen meistens zum Kohäsionsbruch im Papier (Faserausriss) kommt. Damit ist es bei diesen Verbundsystemen nicht möglich, die Adhäsionskraft in der Grenzphase zwischen dem Klebstoff und der geklebten Oberflächen experimentell zu messen.

#### **4.3.2.2 Schälversuche an Klebungen von Polypropylenfolien mit Dispersionsklebstoffen**

Die Schälversuche wie die Präparation und Konditionierung der Klebeverbunde von Polypropylenfolien mit den jeweiligen Dispersionsklebstoffen erfolgten wie im Kapitel 3.3.6 beschrieben.

Die gemessenen Schälkräfte ausgewählter Polypropylenfolien, welche mit Dispersionsklebstoffen verklebt wurden, sind in Bild 4.3.5 dargestellt. Bei allen Verbundsystemen erfolgte nach der Trennung reiner Adhäsionsbruch. Somit entsprechen in diesem Fall die ermittelten Schälkräfte der Adhäsionskraft, die zwischen der Folie und dem Klebstoff wirkt. Wie aus Bild 4.3.5 ersichtlich, weisen die Verbunde mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff an den Polypropylenfolien wesentlich höhere Schälfestigkeiten auf, als die mit EVA- oder Maleinat-Klebstoffen verklebten Verbundsysteme. Die höchsten Kräfte mit dem Acrylat-Klebstoff wurden auf den rauen Seiten von Jap. und Ind. mattierten Folien mit dem höchsten Rauigkeitswert erreicht. Dies zeigt, dass die an rauen Seiten der mattierten Folien röntgen-elektronenspektroskopisch nachgewiesene Tensidschicht die Adhäsion nicht negativ beeinflusst.

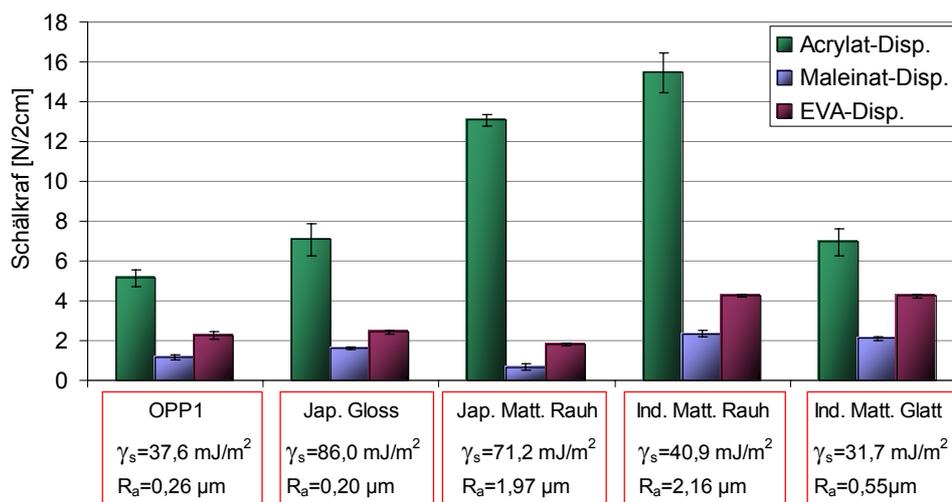


Bild 4.3.5: Auswertung der gemessenen Schälkraft pro 2 cm breite Streifen an den Folien für Dispersionsklebstoffe

Die an den EVA-Dispersionsklebstoff-Verbunden gemessene Schälkraft fiel bei den indonesischen mattierten Folien zweimal so hoch wie bei den anderen Polypropylenfolien aus. Auch an den Maleinat-Dispersionsklebstoff-Verbundsystemen waren die höchsten gemessenen Schälkräfte an diesen zwei Folien zu verzeichnen, die aber im Vergleich mit den Kräften von Acrylat und auch EVA-Dispersionsklebstoffen relativ gering erschienen. Bei Maleinat- und EVA-Dispersionsklebstoff / PP Folie-Systemen hat die Rauigkeit offensichtlich keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit. Hinsichtlich der Oberflächenenergie der Folien besteht es bei den Dispersionsklebstoff / Polypropylenfolie-Systemen kein direkter Zusammenhang mit der Adhäsionsfestigkeit.

#### 4.3.2.3 Schälversuche an methylierten Glasmodelloberflächen mit Dispersionsklebstoffen

Im Bild 4.3.6 ist die gemessene Schälkraft der Dispersionsklebstoff / methyliertes Glas - Verklebungen in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie der modifizierten Glasoberfläche dargestellt. Die Probenherstellung und die Vorgehensweise bei der Messung sind im Kapitel 3.3.6 beschrieben. Bei den Schälversuchen mit Maleinat-Dispersionsklebstoff kam es im Bereich zwischen 26-45 mJ/m<sup>2</sup> zu unerwünschtem Adhäsionsbruch auf der Bandseite (Glasfaserband). Trotz dieser Tatsache deuten die ermittelten Schälkraftwerte, die ja eine untere Grenze der Adhäsionskraft Klebstoff / Glas darstellen, auf einen ähnlichen Trend hin, der auch bei weiteren zwei Dispersionsklebstoffen beobachtet wurde.

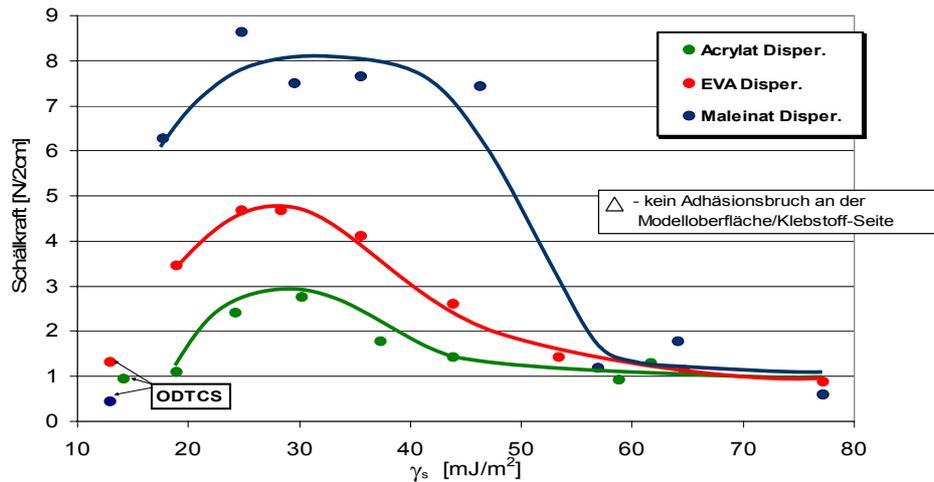


Bild 4.3.6: Schälkräfte (bezogen auf Streifenbreite) der Dispersionsklebstoffe in Abhängigkeit von Oberflächenenergie der Modelloberflächen (Die Kurvenverläufe dienen nur zur Visualisierung)

Der Schälkraftverlauf der verschiedenen Dispersionsklebstoffe über die Oberflächenenergie verläuft dabei deutlich anders als bei den Schmelzklebstoffen. Wie ersichtlich, steigt die Schälkraft bei allen Dispersionsklebstoffen mit steigendem Wert der Oberflächenenergie bis zu einem Maximum bei ca. 30-40 mJ/m<sup>2</sup> an, danach nimmt sie allmählich ab. Das ausgeprägte Maximum bei relativ niederenergetischen Oberflächen war nicht zu erwarten, noch weniger die äußerst geringen Verbundfestigkeiten bei Oberflächen mit höheren Oberflächenenergien. Wie aber später in Kapitel 5.2 gezeigt, kann die sehr schwache Haftung der Dispersionsklebstoffe an hydrophilen Oberflächen auf den wässrigen *precursor film* zurückgeführt werden, welcher sich durch eine grenzflächenbedingte Phasenseparation des Klebstoffes bildet.

Die schwache Haftung an den mit Octadecyltrichlorsilan modifizierten Oberflächen, das für die Erzielung von noch höheren Hydrophobizitätsgraden verwendet wurde, könnte entweder durch die höhere Hydrophobizität oder durch die unterschiedliche Chemie der präparierten Oberfläche hervorgerufen sein.

## 5 Diskussion der Haftung in den untersuchten Verbundsystemen

In vorigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass bei den beiden untersuchten Klebstoffsystemen (Schmelz- und Dispersionskleber) die Haftungseigenschaften oft durch klebstoffspezifische Phänomene überlagert werden. Es kommt hier zur Bildung einer „Trennschicht“, die die Adhäsionskraft dieser Stoffe negativ beeinflusst:

Bei den Schmelzklebstoffen wird diese Trennschicht durch die Abscheidung einer Wachsschicht aus der Klebstoffformulierung verursacht (Diskussion siehe Kapitel 5.1).

Im Falle der Dispersionskleber verändert ein *precursor film*, welcher sich auf hydrophilen Oberflächen durch eine grenzflächenbedingte Phasenseparation des Klebstoffes bildet, die Fügeiteiloberfläche, was ebenfalls negative Auswirkungen auf die Adhäsion hat (Diskussion siehe Kapitel 5.2).

Für die Verbundsysteme, bei denen der Effekt einer Klebstoffseparation ausgeschlossen werden kann, wird in Kapitel 5.3 und 5.4 diskutiert, welche Haftmechanismen in diesen Modellsystemen wirksam sind. Die Haftmechanismen für die Interpretation der Haftungsvorgänge in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen sind im Kapitel 2.3.2 beschrieben worden. Zusammenfassend sollen hier die wichtigsten theoretischen Modelle zur Adhäsion und ihre wichtigsten Einflussgrößen noch einmal kurz beschrieben werden:

**Mechanische Adhäsion:** Hierbei handelt es sich vorwiegend um eine formschlüssige Verankerung der aus einer flüssigen Phase gebildeten Klebschicht in Poren oder Vertiefungen.

Einflussfaktoren: Rauigkeit und Gestalt der Vertiefungen, Fließverhalten (Viskosität) sowie Oberflächenspannung des Adhäsivs, Penetrationsvermögen des Adhärens, Benetzung

**Polarisationstheorie:** Diese beruht auf der Kraftwirkung der den Atomen / Molekülen zuzuordnenden Dipole. Der Grundgedanke ist, dass die Polarität einen wesentlichen Einfluss auf die Adhäsion besitzt.

Einflussfaktoren: Polarität bzw. Oberflächenenergie des Adhäsivs und Adhärens, Anzahl von funktionellen Gruppen wie OH- oder COOH-Gruppen

**Elektrostatische Theorie:** Sie beruht auf einer elektrostatischen Wechselwirkung, welche die elektrostatische Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen zwei festen Körpern erzeugt.

Einflussfaktoren: Oberflächenladung, elektrochemisches Potential

**Grenzflächenenergetischer Einfluss:** Die Deutung der Adsorptionsvorgänge aufgrund thermodynamischer Betrachtung, geht von den Grundlagen der Benetzungsvorgänge aus. Einflussfaktoren: Ober- und Grenzflächenenergie, Kontaktwinkel

**Diffusionstheorie:** Der Grundgedanke besteht in einer gegenseitigen Diffusion der Makromoleküle von Klebschicht und Füge teil.

Einflussfaktoren: Verträglichkeit bzw. Affinität der beiden Phasen, Beweglichkeit der Moleküle, Polymerviskosität, Molmasse,  $T_g$  des Adhäsivs und Adhärens

## 5.1 Einfluss der Wachsseparation bei den Schmelzklebstoffen auf die Haftung

Es konnte gezeigt werden, dass in den Schmelzklebstoffformulierungen eine Wachsseparation stattfindet, welche von der Polarität der übrigen Klebstoffkomponenten abhängt (s. Kapitel 4.2.1.11). Durch diese Separation kommt es an der Oberfläche von erhärteten Schmelzklebstofffilmen zur Wachsschichtbildung. Man kann davon ausgehen, dass sich diese Wachsschicht ebenso wie bei den wachsgefüllten Polymerbeschichtungen als eine „Trennschicht“ auf die Haftung auswirkt.

Es wurde festgestellt, dass bei einem kleinem Anteil polarer Komponenten (bis ca. 28 %) und einem geringem Wachsanteil (bis ca. 2 %) keine Wachsbildung an der Oberfläche der erhärteten Schmelzklebstoffformulierungen stattfindet. In rein polaren Komponenten reicht dagegen schon ein geringer Wachsanteil von 2 bis 5% zur Entstehung von kleinen Wachskristalliten an der Oberfläche der Formulierungen, die einen Übergangsbereich der Wachsschichtbildung darstellen. Ab einem Anteil der polaren Komponenten von 45 % und Wachsanteil ab 10 % besteht die Oberfläche aus einer geschlossenen Wachsschicht (siehe Kapitel 4.2.1.11).

Durch die Anreicherung des Wachses an der Oberfläche fällt der messbare Sauerstoffanteil an der Schmelzkleberoberfläche kontinuierlich ab. Ebenso konnte der mit XPS gemessene Sauerstoffanteil an der Schmelzklebstoffoberfläche (und somit auch mit den Wachsanteil in der Formulierung) mit der Schälfestigkeit der verschiedenen EVA / Harz / Wachs-Formulierungen eindeutig korreliert werden (siehe Bild 5.1.1): Auffällig ist, dass ein geringer Wachsanteil in der Formulierung für eine gute Adhäsionsfestigkeit nötig ist, da eine Formulierung ohne Wachs nur eine sehr schwache Adhäsion aufweist. Ab einem Wachsanteil von 10% in der Formulierung hat dieser allerdings auf das Klebevermögen eine deutlich negative Auswirkung.

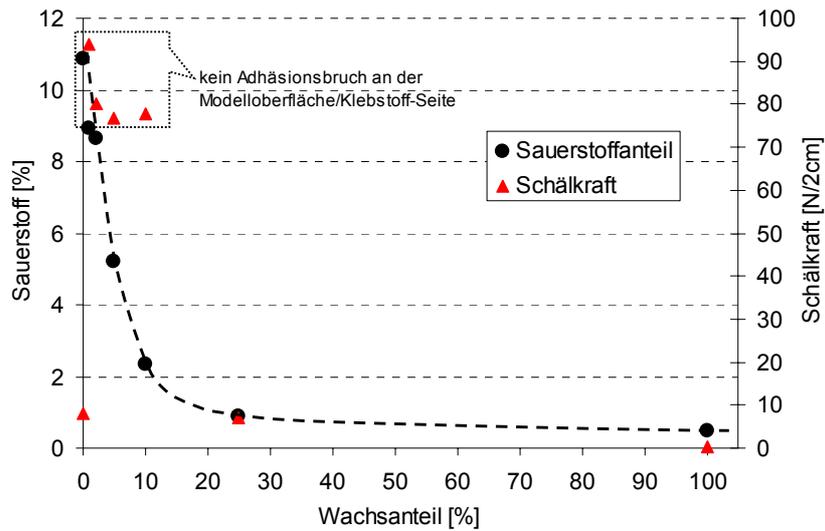


Bild 5.1.1: Korrelation der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der Klebstofffilme der modifizierten EVA / Wachs / Harz-Formulierungen und des Wachsanteils mit der Schälkraft

Diese Beobachtung zeigt, dass das Wachs trotz seiner negativen Auswirkungen bei einem hohen Anteil in der Klebstoffformulierung auf die Adhäsion eine unverzichtbare Komponente von Schmelzklebstoffen ist, und dass auf seinen Einsatz nicht vollkommen verzichtet werden kann. Der negative Einfluss der Wachsschicht auf das Adhäsionsverhalten in der Grenzschicht könnte auf ihre geringe Oberflächenenergie ohne polaren Anteil, oder auch auf ihre schwache Kohäsionsfestigkeit zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu den PO- und den EVA-Modellschmelzklebstoffen, deren erhärtete Oberfläche aus einer geschlossenen Wachsschicht bestand, konnte an der Oberfläche des APAO-Schmelzklebstofffilmes aufgrund dessen geringen Wachsanteils keine Spur von Wachskristalliten gefunden werden. Diese Beobachtung könnte die hervorragenden Haftungseigenschaften dieses Schmelzklebstoffes an Polymerbeschichtungen, Laborpapieren und Polypropylenfolien erklären.

Modelloberflächen Hotmelts	methylierte Glasoberfläche	Laborpapiere	Kartons	PP-Folien	Polymerbe- schichtungen
<b>APAO</b>	<b>++</b>	<b>+++</b>	<b>+++</b>	<b>+++</b>	<b>+++</b>
<b>PO</b>	<b>+++</b>	<b>+</b>	<b>+++</b>	<b>++</b>	<b>+</b>
<b>EVA</b>	<b>--</b>	<b>-</b>	<b>+++</b>	<b>--</b>	<b>-</b>

Tabelle 5.1.1: Haftungseigenschaften der verschiedenen Schmelzklebstoffe an den untersuchten Modellsystemen (+++ sehr hohe Haftung; ++ hohe Haftung; + mittlere Haftung; - geringe Haftung; -- sehr schwache Haftung)

Die bessere Haftungseigenschaften des PO-Schmelzklebstoffes im Vergleich zu den des EVA-Klebers an meisten Modelloberflächen (s. Tabelle 5.1.1) könnten auf die bessere Löslichkeit des Wachses in den unpolaren Komponenten des PO-Hotmelts und den kleineren Wachsanteil (20 %) zurückgeführt werden.

## 5.2 Einfluss des precursor film bei Dispersionsklebstoffen auf die Haftung

Es wurde festgestellt, dass bei der Benetzung von einigen hydrophilen Oberflächen durch Dispersionsklebstoffe sich ein vorbenetzender *precursor film* aus der wässrigen Phase des Klebstoffs bildet (s. Kapitel 4.2.2.3). Dieser *precursor film* tritt im Falle von Glasoberflächen vermutlich bei den Maleinat und EVA-Dispersionsklebstoffen ab ca.  $30 \text{ mJ/m}^2$  und bei Acrylat-Klebstoff erst bei ca.  $40 \text{ mJ/m}^2$  und höher auf.

Bei einer Gegenüberstellung der Abhängigkeit der Schälkraft und der Benetzungsspannung von der Oberflächenenergie der methylierten Glasoberflächen fällt auf, dass bei der Ausbildung eines *precursor film* (Plateaurate in der Benetzungsspannung) die Schälkraft einen starken Abfall zeigt (s. Bild 5.2.1). Dabei steigt die Haftkraft mit steigender Oberflächenenergie bis zum Bereich der Ausbildung des *precursor film* an, ab da sinkt sie aufgrund dieses Phänomens wieder ab. Die kleinsten gemessenen Schälkräfte an hydrophilen Oberflächen entsprechen dem Plateaubereich des Benetzungsspannungs- bzw. Randwinkelverlaufes (ab ca.  $50 \text{ mJ/m}^2$ ). Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass der *precursor film* bei der Benetzung von hydrophilen Glasoberflächen eine Art von Trennschicht bewirkt, welche eine Wirksamkeit von Haftungskräften während des Klebevorgangs bedeutend beeinträchtigt.

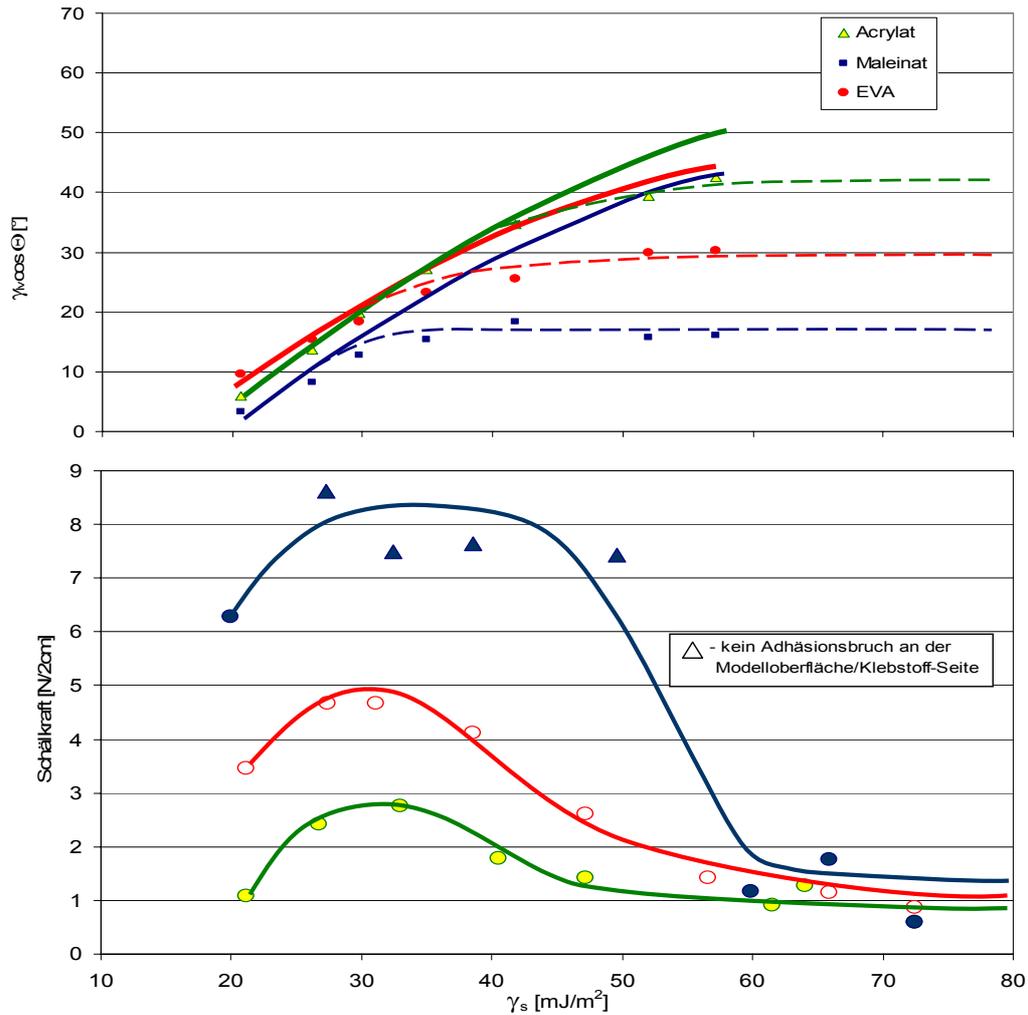


Bild 5.2.1: Gegenüberstellung der Abhängigkeit der Schälkraft (bezogen auf Streifenbreite) und der Benetzungsspannung von der Oberflächenenergie von methylierten Glasoberflächen. Bei Ausbildung eines precursor film (Plateaurate in der Benetzungsspannung) zeigt die Schälkraft einen starken Abfall.

Ein weiteres Beispiel für den negativen Einfluss des *precursor film* auf die Haftung ist bei den Polypropylenfolien zu sehen. Die Kontaktwinkel von Maleinat- und EVA-Dispersionsklebstoffen zeigen keine Abhängigkeit von der Oberflächenenergie der Folien. Daher kann man davon ausgehen, dass es hier ebenso zu Bildung vom *precursor film* kommt, welcher die effektive Oberflächenenergie und die Haftungsvorgänge bestimmt (s. Bild 5.2.2). Dies ist allerdings beim Acrylat-Klebstoff nicht der Fall. (Das Phänomen der Bildung des *precursor film* beim Acrylat-Dispersionsklebstoff war allerdings auch bei den methylierten Oberflächen weniger ausgeprägt). Der *precursor film* bei Maleinat- und EVA-Dispersionsklebern könnte die Erklärung für die schwache Haftung der beiden Kleber an Polypropylenfolien sein (welche bei allen Folien in der gleicher Größenordnung lag).

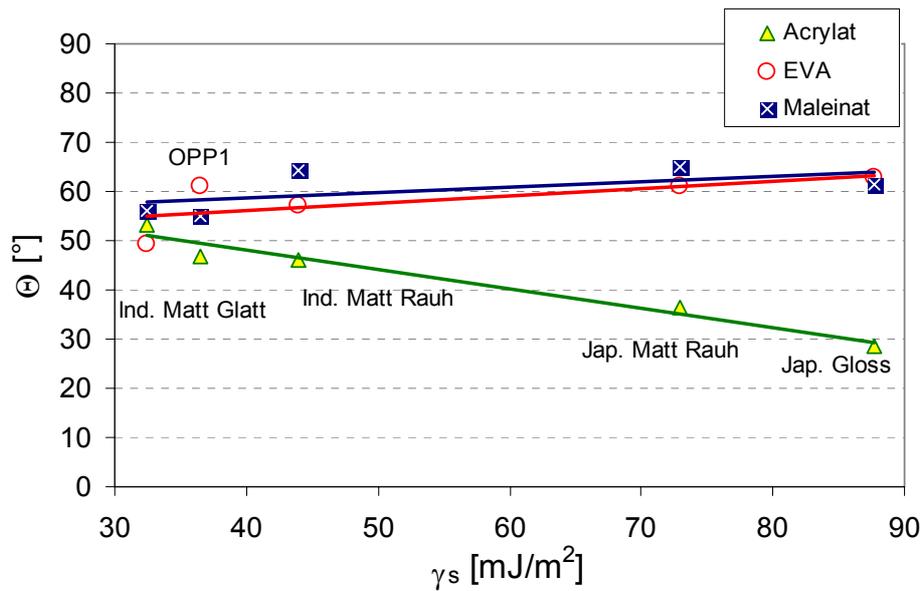


Bild 5.2.2: Abhängigkeit des Randwinkels der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der Polypropylenfolien

Die Polymerbeschichtungen und Faltschachtelkartons (s. Kapitel 4.1.3.2 und 4.1.3.3) weisen eine niedrige Oberflächenenergie (bis ca. 34 mJ/m<sup>2</sup> ungefähr der Grenzwert der *precursor film*-Bildung) und gleichzeitig ein gutes Wasserabsorptionsvermögen (s. Kapitel 4.1.5) auf. Deswegen kann man davon ausgehen, dass an diesen Systemen keine „Trennschicht“ durch die Bildung vom *precursor film* vorhanden ist. Obwohl die Laborpapiere vergleichsweise deutlich höhere Oberflächenenergien haben (zwischen ca. 53-96 mJ/m<sup>2</sup>, s. Kapitel 4.1.3.4), vermutet man, dass hier der wässrige *precursor film* durch den Kapillareffekt in die polare Cellulosefaser eingesaugt werden könnte. Dies könnte sich positiv auf die Haftung auswirken.

### 5.3 Adhäsionsmechanismen in Schmelzklebstoff-Klebungen

Wie gezeigt, werden die Adhäsionsmechanismen bei Schmelzklebstoffen durch eine Wachsschicht, welche durch die Abscheidung aus der Klebstoffformulierung gebildet wird, abgeschirmt. Deswegen könnten die eventuellen Haftmechanismen für die Interpretation der Haftungsvorgänge nur in den untersuchten Systemen gefunden werden, bei denen eine Wachsschichtbildung an der Grenzfläche ausgeschlossen ist. Das einzige von den untersuchten Schmelzklebstoffsystemen, das diese Voraussetzung erfüllt, ist der APAO-Schmelzklebstoff. Im Folgenden werden die eventuellen Haftmechanismen in diesen Systemen diskutiert.

### 5.3.1 Methylierte Glasoberflächen

Untersuchungen an methylierten Glasoberflächen ergeben, dass bei dem APAO-Schmelzklebstoff kein Zusammenhang zwischen der Schälkraft und sowohl der **Oberflächenenergie** des Glassubstrates als auch dessen **Polarität** besteht (s. Bild 5.3.1).

Da auf modifizierten Glasoberflächen naturgemäß mögliche Beiträge zur Haftung durch den **Diffusionsmechanismus** oder **mechanische Adhäsion** vernachlässigt werden können, ist die hohe Haftung des APAO-Hotmelt an diesen Oberflächen nur sehr schwer zu interpretieren. Ebenso könnte keine Erklärung für die gute Haftung des PO- und EVA II -Hotmelt (s. Kapitel 4.3.1.3) auf den methylierten Glasoberflächen gefunden werden. Die gute Haftung dieser Schmelzklebstoffsysteme an diesen Oberflächen könnte in ihrer speziellen Chemie liegen, die aber aufgrund mangelnder Informationen seitens der Klebstoffe nur schwer zu spezifizieren ist.

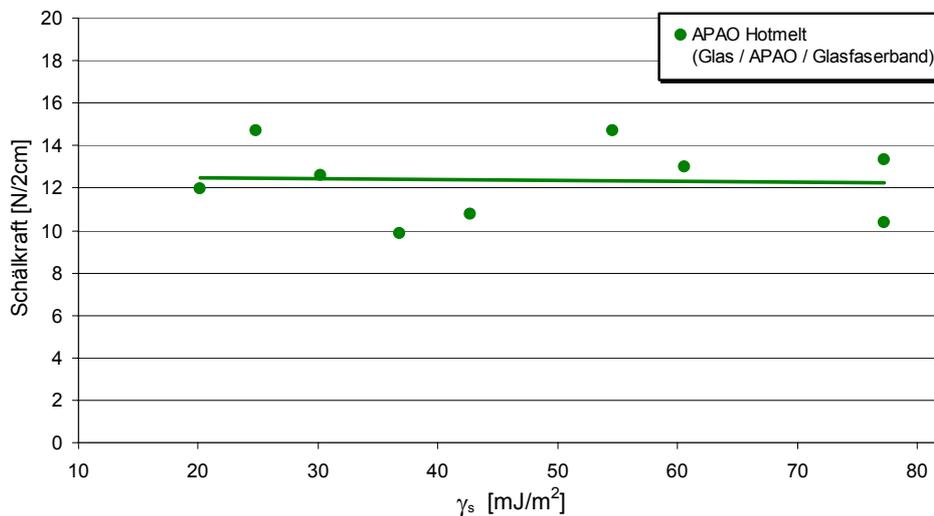


Bild 5.3.1: Abhängigkeit der Verbundfestigkeit beim APAO-Schmelzklebstoff von der Oberflächenenergie der methylierten Glasoberfläche

### 5.3.2 Papierwerkstoffe und Polypropylenfolien

In Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine deutliche Hinweise für eine Diffusion, mechanische Adhäsion oder andere Haftmechanismen in APAO-Schmelzklebstoff-Klebungen mit Papierwerkstoffen und Polypropylenfolien gefunden werden. Was auch daran lag, dass während der Trennung überwiegend Kohäsionsbruch im Papiersubstrat der untersuchten Papierwerkstoffen oder bei den Folien eine Zerstörung des Fügeteils erfolgte, was folglich eine Interpretation der eventuellen Haftungsmechanismen aufgrund mangelhafter Informationen über die exakte Stärke der Adhäsion erschwert hatte.

## 5.4 Adhäsionsmechanismen in Dispersionsklebstoff-Klebungen

Wie gezeigt, werden die Adhäsionsmechanismen bei Dispersionsklebstoffen klebstoffabhängig an Oberflächen mit einer Oberflächenenergie ab ca. 30-40 mJ/m<sup>2</sup> und höher durch das Auftreten eines *precursor film* überdeckt. Deswegen könnten die eventuellen Haftmechanismen für die Interpretation der Haftvorgänge nur in den untersuchten Systemen gefunden werden, bei denen keine Ausbildung dieses *precursor film* stattfindet. Im Folgenden werden die eventuellen Haftmechanismen für die unterschiedlichen Modelloberflächen getrennt diskutiert.

### 5.4.1 Polymerbeschichtungen

Die Voraussetzung für keine Ausbildung des *precursor film* erfüllen u.a. aufgrund ihrer niederenergetischen Oberfläche die Polymerbeschichtungen. Dass an den Polymerbeschichtungen bei den Dispersionsklebstoffen keine Bildung eines *precursor film* stattfindet, beweist die stetige Abhängigkeit des Randwinkels der Dispersionsklebstoffe von der Oberflächenenergie der Beschichtungen (s. Kapitel 4.2.2.3).

Bei den Verbundsystemen Dispersionsklebstoff / Polymerbeschichtung konnte eine gewisse Korrelation zwischen den Oberflächenenergiewerten, insbesondere deren polaren Anteil und den Verbundfestigkeiten festgestellt werden (s. Tabelle 5.4.1). Polymerbeschichtungen mit höherer Oberflächenenergie wiesen dabei eine sehr hohe Haftung mit den Dispersionsklebstoffen auf. Außerdem zeigten die Ergebnisse, dass Modellbeschichtungen mit höherem Sauerstoffanteil sich mit Modelldispersionsklebstoffen unter höherer Festigkeit verkleben lassen, wobei der Sauerstoffanteil auf funktionelle Carboxyl- und Hydroxylgruppen an der Oberflächenschicht zurückzuführen ist. Dies könnte sich mit dem Haftmechanismus nach der **Polarisationstheorie** (Kapitel 2.3.2.3) von BRUYNE (1957) erklären lassen.

		Modellbeschichtungen			
		1.	1.1.	2.	3.
O [%]		13,5	0,0	9,0	18,7
$\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]		35,8	16,6	16,2	26,0
$\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]		24,3	1,6	8,1	— *
Verbundfestigkeit	EVA	1	5	1	1
	Maleinat	1	5	5	1
	Acrylat	1	5	1	1
$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	EVA	59,7	47,1	47,9	53,3
	Maleinat	61,9	52,0	51,5	53,6
	Acrylat	84,2	55,1	63,9	67,8

\* Der polare Anteil der Oberflächenenergie konnte aus experimentellen Gründen bei der Beschichtung 3 anhand der Oberflächenenergieberechnung nicht nachgewiesen werden

Tabelle 5.4.1: Verbundfestigkeit, Adhäsionsarbeit, Oberflächenenergien und Sauerstoffanteil der Beschichtungen

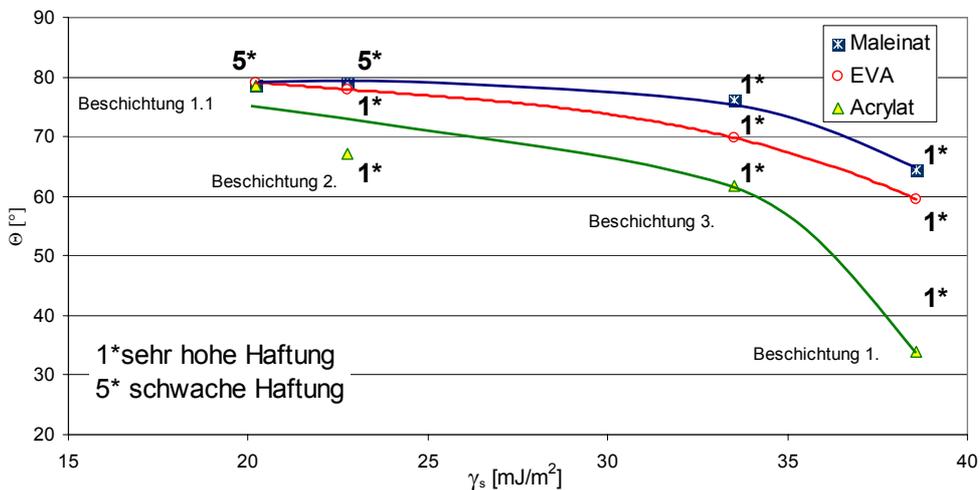


Bild 5.4.1: Benetzung und Haftfestigkeit bei den Polymerbeschichtung / Dispersionsklebstoff-Verbundsystemen

Eine höhere Oberflächenenergie bei den polymerbeschichteten Proben bewirkt eine bessere Benetzung durch die Dispersionsklebstoffe. Es hat sich gezeigt, dass die Systeme Polymerbeschichtung / Dispersionsklebstoff mit dem kleinstem Randwinkel und mit dem höchstem Wert der berechneten Adhäsionsarbeit eine sehr hohe Verbundfestigkeiten aufweisen. Trotzdem zeigt beispielsweise die Modellbeschichtung 2 (EVA / Pigment) mit dem EVA-Modellklebstoff bei schwacher Benetzung und geringer Adhäsionsarbeit eine sehr gute Haftfestigkeit. Bei ähnlichem Benetzungsverhalten weist aber der Maleinat-Modellklebstoff nur eine schwache Haftung auf und löst sich von der Modellbeschichtung 2. Der Acrylat-Modellklebstoff benetzt die Beschichtung 2 relativ schlecht, so dass beim Auftragen eines Klebstofffilmes dieser in Tröpfchen zerfällt. Trotzdem weist dieser die höchsten Haftkräfte auf. Diese Beobachtung widerspricht der allgemein herrschenden

Annahme, dass die Benetzung für die Adhäsion eine notwendige Voraussetzung ist (HABENICHT (1997)). Die für die Ausbildung der Bindungskräfte erforderliche Annäherung der an einer Klebung beteiligten Moleküle von Fügeteil und Klebstoff kann daher ebenso durch die, durch die Verbundherstellung bewirkte Zwangsbenetzung gewährleistet werden. Bezüglich des Oberflächenspannungswerts der Dispersionsklebstoffe hat sich die von SHARPE und SCHONHORN (1964) aufgestellte Hypothese, nach der die Grenzschichtbindungskräfte umso größer sein müssten, je größer die Oberflächenenergie des Festkörpers gegenüber der des flüssigen Klebstoffs ist, in diesem Fall nicht bestätigt.

Anhand der elektronenspektroskopischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Oberfläche der mit Wachs gefüllten Beschichtung 1.1 aus einer durchgehenden Wachsschicht besteht. Die Vermutung, dass die schwache Verbundfestigkeit an den mit einer Wachsschicht bedeckten Oberflächen (Beschichtung 1.1) an deren schwacher Kohäsionsfestigkeit liege, wurde widerlegt. Der lichtmikroskopische Vergleich der nicht verklebten wachsschichtbedeckten Oberfläche der Beschichtung 1.1. mit der verklebten Oberfläche nach dem Abschälen der Klebschicht der unterschiedlichen Dispersionsklebstoffe (s. Bild 5.4.2 und Bild 5.4.3) zeigt, dass es durch das Abschälen der Klebschicht bei allen Dispersionsklebstoffen keinerlei Veränderung der Struktur an der Oberfläche der Beschichtung 1.1 (Grenzfläche Wachsschicht / Klebstoff) festgestellt werden konnte.

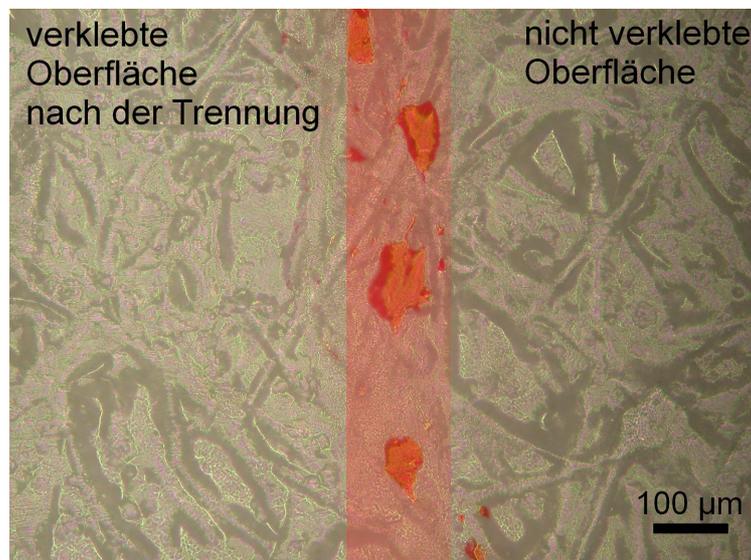


Bild 5.4.2: Oberflächenstruktur der nicht verklebten und der mit dem Acrylat-Dispersionsklebstoff verklebten Oberfläche der Beschichtung 1.1 nach der Trennung (Die rote Markierung stellt die Grenze zwischen den zwei Flächen dar)

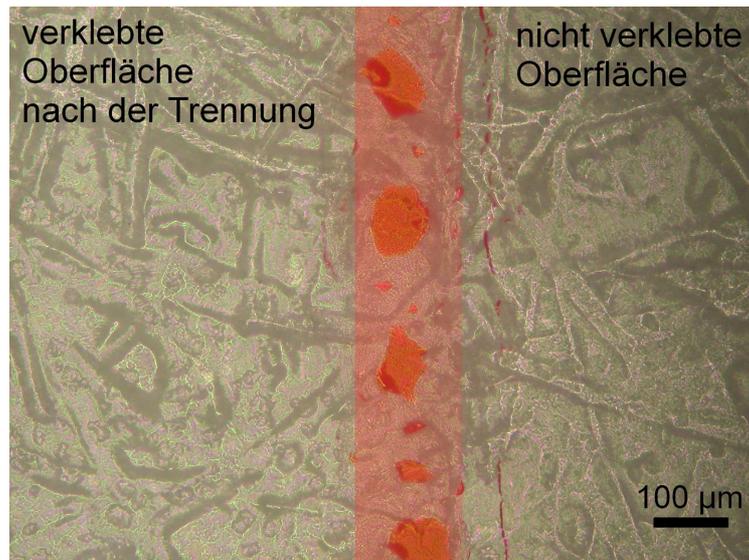


Bild 5.4.3: Oberflächenstruktur der nicht verklebten und der mit dem EVA-Dispersionsklebstoff verklebten Oberfläche der Beschichtung 1.1 nach der Trennung (Die rote Markierung stellt die Grenze zwischen den zwei Flächen dar)

Das gleiche zeigt auch der Vergleich einer nicht verklebten Wachsschichtoberfläche mit der verklebten Wachsschichtfläche nach dem Abschälen der Acrylat-Klebschicht (Bild 5.4.4).

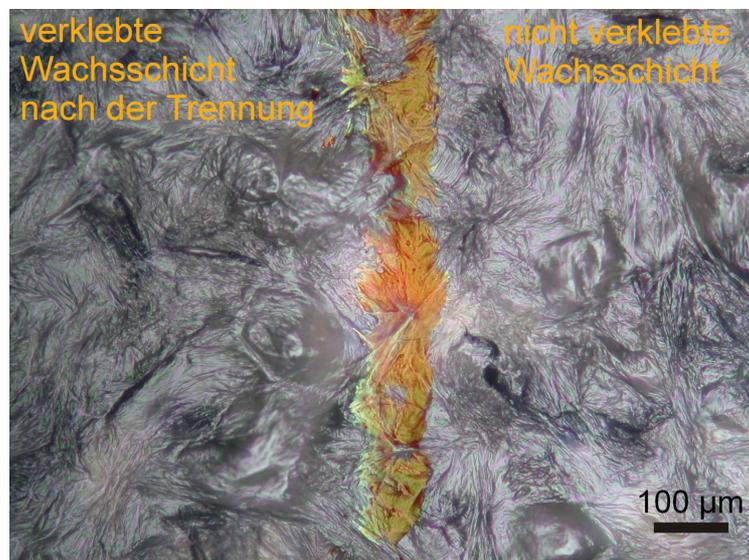


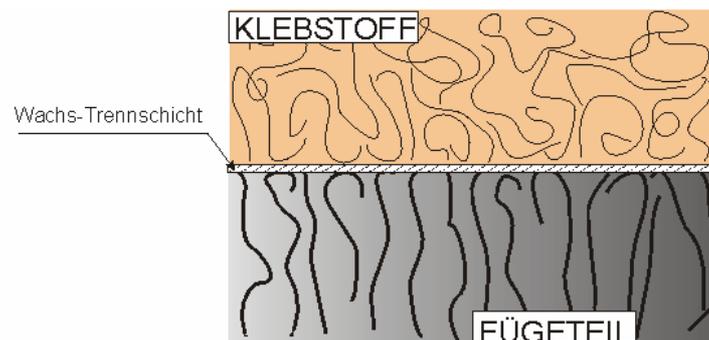
Bild 5.4.4: Oberflächenstruktur der nicht verklebten Wachsschicht und der verklebten Wachsschicht nach der Trennung (Die rote Markierung stellt die Grenze zwischen den zwei Flächen dar)

Diese Beobachtungen belegen, dass die Trennung in der Grenzschicht zwischen dem Klebstoff und Wachsschicht und nicht in der Wachsschicht erfolgt.

Daher ist die an diesem Substrat festgestellte sehr schwache Haftung mit allen Dispersionsklebstoffen auf den „Trennschichteffekt“ der Wachsschicht wie bei den Schmelzklebstoffen zurückzuführen und könnte durch zwei Hypothesen erklärt werden.

Zum einen könnte die schwache Haftung auf die geringe Oberflächenenergie bzw. auf die reine unpolare Natur der Wachsschicht zurückgeführt werden.

Andererseits könnte die Wachsschicht laut Bild 5.4.5 als eine Trennschicht die Ausbildung von Adhäsionskräften durch eine einseitige Diffusion der Makromoleküle von Klebschicht nach der **Diffusionstheorie** (vgl. Kapitel 2.3.2.2) verhindern.



*Bild 5.4.5: Schematische Darstellung der Wachsschicht die eine einseitige Diffusion der Makromoleküle von Klebschicht in den Füge teil verhindert*

Für die erste Hypothese spricht der bei den Polymerbeschichtung / Dispersionsklebstoff-Verbundsystemen festgestellte Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie bzw. der Polarität der Oberfläche und der Haftfestigkeit.

Für die zweite Annahme spricht die Tatsache, dass bei den anderen Modellverbundsystemen (Talkumgefüllte Polymerbeschichtung / Dispersionsklebstoff) deren haftende Grenzfläche aus einer Polymer / Polymer-Kontaktfläche besteht, mit Ausnahme von Polymerbeschichtung 2 (EVA / Pigment) / Maleinat-Dispersionskleber-Verbundsystem eine sehr gute Haftung aufwiesen. Bei diesen Modellverbundsystemen könnte eine Migration von Molekülenabschnitten aus der Klebstoffphase in die Füge teilphase zur der hohen Gesamthaftfestigkeit beigetragen haben. Die Klebeverbindung der Polymerbeschichtung 2 mit Maleinat-Dispersionskleber weist als einziges Verbundsystem Polymerbeschichtung / Dispersionsklebstoff beim Vorliegen einer Polymer / Polymer Grenzfläche nur eine sehr schwache Verbundfestigkeit auf. Die Ursache dafür könnte dabei entweder die möglicherweise schlechte Verträglichkeit bezüglich der Interdiffusion der beiden Klebepartner zueinander (z.B. im Gegensatz zum Beschichtung 2 (EVA / Pigment) / EVA-Kleber-Verbundsystem, das hohe Haftung aufweist) oder die Oberflächenladung der Maleinat-Klebschicht sein. Die anhand der Strömungspotentialmessung (vgl. Kapitel 4.2.2.6)

festgestellte Oberflächenladung der Maleinat-Klebschicht fiel deutlich geringer aus als die der anderen Dispersionsklebstoffe. Für diesen Fall könnte man von einem **Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungskräfte** in der Grenzschicht auf die Haftfestigkeit ausgehen.

#### 5.4.2 Methylierte Glasoberflächen

Den **Einfluss der Oberflächenenergie** auf die Haftung zeigten auch die Beobachtungen an Glasmodelloberflächen mit variablem Metylierungsgrad. (Auf modifizierten Glasoberflächen sind naturgemäß mögliche Beiträge zur Haftung durch den Diffusionsmechanismus oder mechanische Adhäsion zur Gesamtfestigkeit minimal).

Dabei steigt die Verbundfestigkeit mit steigender Oberflächenenergie der Glasunterlage bis zu einem Oberflächenenergiewert von 30-40 mJ/m<sup>2</sup> an (s. Bild 4.3.6). Ab diesem Wert der Oberflächenenergie, der dem beobachteten Maximum der Haftkraft entspricht, bildet sich ausgehend vom Dispersionstropfen ein wässriger *precursor film*, welcher die hydrophile Substratoberfläche verändert (siehe Kap. 5.2).

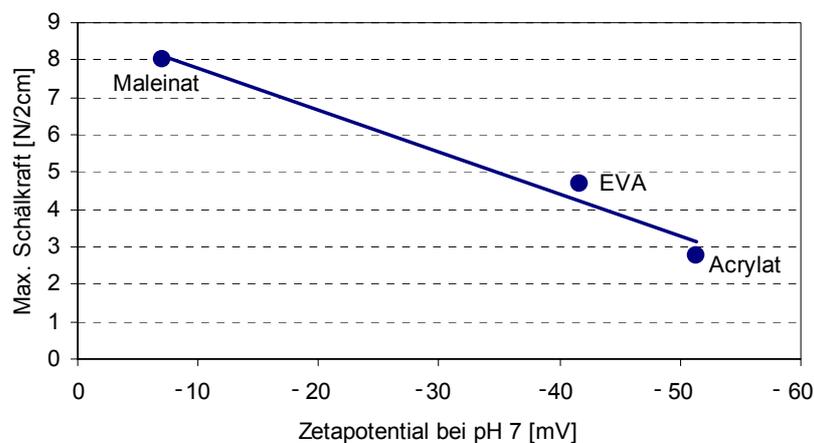


Bild 5.4.6: Korrelation der negativen Oberflächenladung (Zetapotential) der Filme der Dispersionsklebstoffe im neutralen pH-Bereich und der maximalen Schälkraft (bezogen auf Streifenbreite) aus der Schälkraft / Oberflächenenergie-Abhängigkeit für methylierte Glasoberflächen

Hinweise für einen **Einfluss von elektrostatischen Wechselwirkungskräften** auf Adhäsion bei den Dispersionsklebstoffen könnten bei den Verklebungen mit methylierten Glasoberflächen gefunden werden. Wie oben erwähnt, geht man an diesen Oberflächen von einem minimalen Beitrag durch den Diffusionsmechanismus und mechanische Adhäsion zur Gesamtfestigkeit aus. Es fällt auf, dass die Zetapotentiale der Dispersionsklebstofffilme im

neutralen pH-Bereich mit den Maxima der Verbundfestigkeit der Dispersionsklebstoffe an den methylierten Glasoberflächen korrelieren. Je höher die negative Oberflächenladung der erhärteten Dispersionsklebstoffe desto kleiner ist das Maximum der Haftung. Dabei besitzen die Glasoberflächen im neutralen pH-Bereich eine negative elektrische Oberflächenladung (-35 mV), welche sich durch Methylierung nicht signifikant verändert (s. Kapitel 4.3.2.3). So könnten in diesem Fall die höheren negativen Zetapotentialwerte im neutralen pH-Bereich von Dispersionsklebstoffoberflächen bezüglich der elektrostatischen Wechselwirkung in der Grenzschicht eine negative Auswirkung auf die Adhäsion haben.

### 5.4.3 Polypropylenfolien

Bei den Acrylat / PP Folie -Verbundsystemen könnte die **mechanische Adhäsion** eine bedeutende Rolle für die gute Haftung spielen. Wie schon in Kapitel 4.2.2.3 diskutiert, geht man bei untersuchten Acrylat / PP Folie-Systemen davon aus, dass hier im Gegensatz zum EVA und Maleinat-Systemen keine Bildung eines wässrigen *precursor film* stattfindet.

Für eine mechanische Verankerung bei den Acrylat / PP Folie -Systemen spricht, dass die höchsten Schälkräfte an den zwei Oberflächen (rauen Seiten der matten Folien) mit dem höchstem Rauheitswert  $R_a$  gemessen wurden (siehe Bild 5.4.7), obwohl sich diese bezüglich ihrer Oberflächenenergie und Polarität sehr unterschieden.

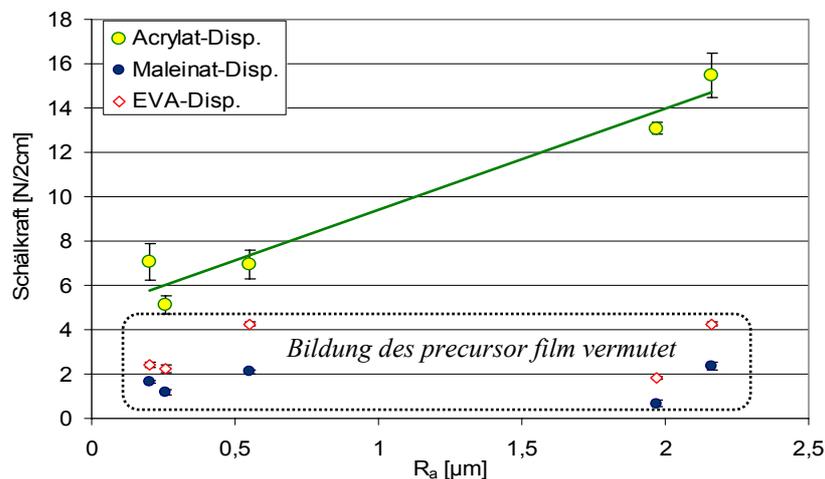
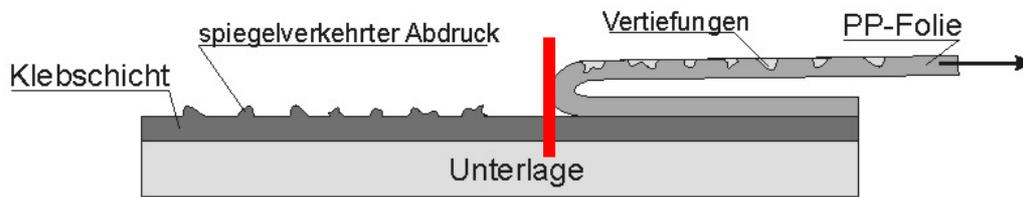


Bild 5.4.7: Korrelation der Rauigkeit mit der Verbundfestigkeit von Polypropylenfolien / Dispersionsklebstoff-Systemen

Das Erkenntnis, dass die Rauigkeit bei den EVA / PP Folie- und Maleinat / PP Folie-Systemen keinen Einfluss auf die Verbundfestigkeit hat, ist auf den hier vermutlich auftretenden *precursor film* zurückzuführen.

Außerdem liefert die lichtmikroskopische Untersuchung eines getrennten Acrylat / PP-Folien-Verbundes deutliche Hinweise auf eine mechanischen Verankerung in diesen Systemen (s. Bild 5.4.9).



*Bild 5.4.8: Schematische Darstellung vom Experiment der lichtmikroskopischen Untersuchung des getrennten Acrylat / PP-Folien – Verbundes*

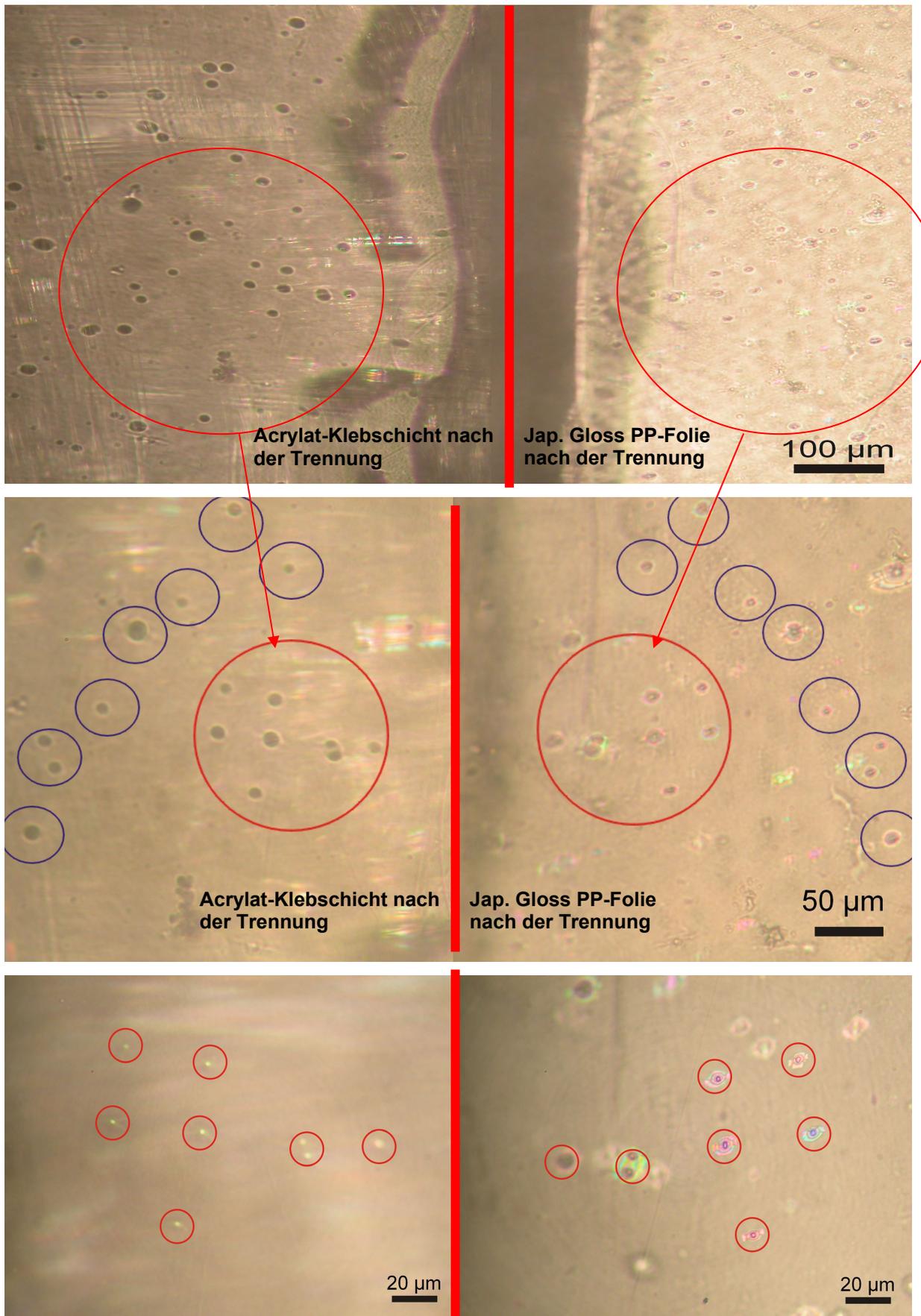


Bild 5.4.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen von der Jap. Gloss PP- Folie und Acrylat- Klebschicht nachdem sie voneinander getrennt wurden

Nach dem Abschälen der Polypropylenfolie von der Acrylat-Klebschicht konnten auf der Klebstoffschicht die an der Folie gefundene Oberflächenporen bzw. Vertiefungen (s. Kapitel 4.1.1) in Form von Erhebungen wieder gefunden werden. Der spiegelverkehrte Abdruck von Oberflächenvertiefungen der Folie in der Klebstoffschicht spricht dafür, dass der Klebstoff in die Oberflächenporen der Folie eingedrungen ist und diese ausgefüllt hatte. Die anschließende formschlüssige Verklammerung des gehärteten Klebstoffes mit der Oberfläche hat in diesem Fall höchstwahrscheinlich zu einer Erhöhung der Gesamthaftung beigetragen.

Bei den EVA / PP Folie- und Maleinat / PP Folie- Systemen, welche nur sehr schwache Haftfestigkeiten aufwiesen, konnten keine Hinweise auf solchen Effekt gefunden werden. Dass dies ausschließlich bei den Acrylat / PP Folie- Systemen beobachtet wurde, ist darauf zurückzuführen, dass bei Acrylat / PP-Systemen wohl kein *precursor film* vorliegt. Möglicherweise liefern auch die deutlich kleiner Viskosität und Teilchengröße dieses Klebstoffes einen Beitrag.

Da es im Acrylat-Klebstoff im Gegensatz zu den anderen untersuchten Dispersionskleber eine reaktive Di-Hydrazid Komponente eingebaut ist, könnte die gute Haftung dieses Klebstoffes an den Folien außerdem auch auf eine chemische Reaktion mit den polaren Gruppen aus den zu klebenden Folien zurückgeführt werden.

#### 5.4.4 Papierwerkstoffe

Man kann davon ausgehen, dass die **mechanische Adhäsion** ebenfalls bei den porösen und rauen Laborpapieroberflächen ( $R_a=5,34-6,28 \mu\text{m}$ ) zu der sehr hohen Haftung mit den jeweiligen Dispersionsklebstoffen mit einem entscheidenden Anteil beiträgt. Dabei könnte die wässrige Phase des Dispersionsklebers wie schon in Kapitel 5.2 erwähnt durch den Kapillareffekt in den polaren Faserstoff eingesaugt werden.

Sowohl bei den Laborpapieren, als auch Faltschachtelkartons war eine Bestimmung der Adhäsionsfestigkeit mit den Dispersionsklebstoffen aufgrund des jeweils im Papiersubstrat auftretenden Kohäsionsbruchs nicht möglich. Dementsprechend konnten keine signifikanten Informationen über den Haftungsmechanismus gewonnen werden, welche Korrelationen zwischen den ermittelten physikalischen bzw. chemischen Stoffeigenschaften und der Adhäsion zulassen würden. Aus den Ergebnissen der Schälversuche an den Faltschachtel- und Laborpapierproben mit den Modelldispersionsklebstoffen geht letztendlich hervor, dass die Adhäsionskräfte in der Grenzschicht den Kohäsionskräften in dem Füge teil überlegen sind.

Dies bedeutet, dass in diesen Verbundsystemen nicht die Haftung in der Grenzschicht Klebstoff / Papierwerkstoff, sondern die Festigkeit des Papierwerkstoffes selbst das schwächste Glied darstellen.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war über die gezielte Analyse, Messung und Bewertung einen entscheidenden Beitrag für das grundlegende Verständnis der Haftungsmechanismen bei der Verklebung von verpackungsindustrienahen Modellsystemen zu leisten. Dabei waren die derzeitig angewandten Theorien und Messmethoden zur Oberflächenenergiebestimmung durch die Einbeziehung moderner optischer Beobachtungs- und Aufzeichnungsverfahren hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit zu bewerten.

Um Informationen über relevante Parameter der Modellsysteme hinsichtlich der Haftungsmechanismen zu erhalten, wurden eine Vielzahl von Untersuchungen zur deren Charakterisierung durchgeführt. Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie, -chemie, -beschaffenheit, der grenzflächenenergetischen und Benetzungseigenschaften wurden Benetzungsmessungen („goniometrische und Tropfenprofilanalyse“), Oberflächenspannungsmessungen (Wilhelmy-Methode, Profilanalyse am liegenden und hängenden Tropfen), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Zetapotentialmessungen, optische Rauigkeitsmessungen und Schälprüfungen zur Messung der mechanischen Verbundfestigkeit eingesetzt.

Als Modellsubstrate für die Untersuchungen zu den Haftungseigenschaften wurden unterschiedlich geleimte und gefüllte Laborpapiere, kommerziell hergestellte, unterschiedlich gestrichene, aber gleichartig bedruckte Kartons, Modellbeschichtungen auf Basis Styrolbutadiencopolymer, bzw. Acrylatcopolymer, bzw. von Ethylen-Vinylacetatcopolymer, Coronabehandeltem Polypropylen (OPP) und methylierte Glasoberflächen herangezogen. Als Modellklebstoffe wurden Schmelzklebstoffe auf Basis von EVA bzw. PO bzw. APAO und Dispersionsklebstoffe auf Basis Ethylen-Vinylacetatcopolymer, bzw. Polyacrylsäureester-copolymer, bzw. Vinylacetat-Maleinat-copolymer eingesetzt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse und Thesen der vorliegenden Arbeit zur Adhäsion in den untersuchten Modellsystemen aufgeführt:

- Anhand der Untersuchungen von Dispersionstropfen an methylierten Glasoberflächen wurde bei Modelldispersionsklebstoffen festgestellt, dass sich an hydrophilen nicht saugfähigen Oberflächen durch eine grenzflächenbedingte Phasenseparation des Klebstoffes

ein wässriger *precursor film* bildet, welcher die eventuellen Haftmechanismen negativ verändern kann.

- Bei Schmelzklebstoffen wurde eine Wachsseparation nachgewiesen, welche durch den Anteil der polaren Komponenten und des Wachsanteils in der Formulierung bedingt ist und zu einer Wachsschichtbildung an der Grenzfläche führt. Die Wachsschicht an der Grenzfläche wirkt sich dabei aufgrund ihres „Trennschichtcharakters“ negativ auf die Haftung aus.

- Es wurde festgestellt, dass bei den EVA / Harz / Wachs-Schmelzklebstoffformulierung der Wachsanteil mit der Verbundfestigkeit an einer methylierten Glasoberfläche korreliert, wobei die Sauerstoffkonzentration der Ester- / Carbonsäuregruppen an der Grenzfläche der erhärteten Formulierungen mit steigendem Wachsanteil stark abfällt. Beobachtungen allerdings zeigten, dass das Wachs trotz seiner negativen Auswirkungen bei der Ausbildung eines Grenzflächenfilms auf die Adhäsion eine unverzichtbare Komponente von Schmelzklebstoffen ist.

- Bei Polymerbeschichtungen und methylierten Glasoberflächen, an denen keine Bildung eines *precursor film* vorliegt, wurde ein Zusammenhang zwischen der Verbundfestigkeit und der Oberflächenenergie festgestellt. Hier ist die Adhäsionsfestigkeit umso höher, je höher die Oberflächenenergie (bzw. deren polarer Anteil) der Unterlage ist.

- Untersuchungen an methylierten Glasoberflächen zeigten, dass in APAO-Schmelzklebstoff-Klebungen, bei denen keine Wachsschichtbildung an der Grenzfläche erfolgt, kein Zusammenhang zwischen der Schälkraft und der Oberflächenenergie des Fügeteils besteht.

- Bei Verklebungen von Polypropylenfolien mit Acrylat-Dispersionsklebstoff wurden Hinweise auf eine mechanische Adhäsion gefunden, welche höchstwahrscheinlich zur Gesamthaftung in diesen Klebungen beiträgt.

- Die sehr gute Haftfestigkeit der meisten Klebungen zwischen Polymerbeschichtungen und Dispersionsklebstoffen mit einer nachgewiesenen Polymer / Polymer Grenzfläche spricht

für eine Haftung nach dem Diffusionsmechanismus. Allerdings konnte eine Diffusion zwischen der Klebstoff- und der Fügeiteilphase mit den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Messmethoden nicht direkt nachgewiesen werden.

- Bei den Untersuchungen an methylierten Glasoberflächen fällt auf, dass die Zetapotentiale der erhärteten Dispersionsklebstoffe im neutralen pH-Bereich mit den Maxima der Verbundfestigkeit der Dispersionsklebstoffe korrelieren. Je kleiner die negative Oberflächenladung der erhärteten Dispersionsklebstoffe desto höher ist die maximale Kraft der Haftung an methylierten Glasoberflächen.

- Es wurde gezeigt, dass der Pigmentanteil (Talkum) in den SBR-Polymerbeschichtungen keine Auswirkung auf die physikalischen und chemischen Oberflächenverhältnisse sowie die Rauigkeit der Beschichtungen und somit auch auf die Adhäsion hat.

Im Folgenden werden die wichtigsten messtechnischen Beobachtungen und Erkenntnisse zur grenzflächenenergetischen Charakterisierung der Modellsysteme (Modellklebstoffe und -oberflächen) aufgeführt:

- Um bei der Messung von Kontaktwinkeln eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden, ist es dringend geboten, die Verträglichkeit jeder Messflüssigkeit mit den zu untersuchenden Oberflächen durch unabhängige Oberflächenspannungsmessungen (s. Kap 4.1.2.1) zu überprüfen.

- Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ringversuche an Polymermodellbeschichtungen haben gezeigt, dass auch der an heterogenen und rauen Oberflächen gemessene Randwinkel eine durchaus reproduzierbare Kenngröße ist, welche die Oberfläche charakterisiert und ein Maß für deren Benetzbarkeit darstellt.

- Aufgrund der Komplexität der Grenzflächeneigenschaften der untersuchten Papierwerkstoffe und deren mangelnder Kohäsionsfestigkeit, welche nur eine ungenügende Aussagekraft der vorgenommenen Schälversuche zuließen, wurden in der vorliegenden Arbeit als eine alternative Modelloberfläche methylierte Glasoberflächen eingesetzt. Der größte

Vorteil der methylierten Glasmodelloberflächen (u.a. mechanische Stabilität, Hitzebeständigkeit, chemische Homogenität) bestand darin, dass deren Oberflächenenergie durch unterschiedliche Methylierungsgrade definiert verändert werden konnten. Dies ermöglichte Aussagen über die Zusammenhänge zwischen grenzflächenenergetischen Größen und den Haftungseigenschaften der Verbunde.

- Die Langzeitmessungen am hängenden Tropfen der Dispersionsklebstoffe in der Luftatmosphäre zeigten, dass während des Erhärtungsvorganges die dem Profil der aushärtenden Dispersionsklebstofftropfen entsprechende Oberflächenspannung mit einer guten Reproduzierbarkeit erfasst werden kann.

- Die Beobachtungen am liegenden Tropfen vom Acrylat-Dispersionsklebstoff an hydrophoben Oberflächen haben gezeigt, dass auch der Kontaktwinkel des Klebstofftropfens in Luftatmosphäre während des Erhärtungsvorganges kontinuierlich erfassbar ist.

- In der vorliegenden Arbeit wurde ein Polaritätskoeffizient  $K_p = d(\gamma_{lv} \cos \Theta) / d\gamma_s^p$  eingeführt, der einen experimentell einfach bestimmbaren Parameter bietet, welcher es erlaubt, komplexe Fluide unbekannter Zusammensetzung (wie die untersuchten Modellschmelzen und -dispersionen) in ein System bekannter Modellfluide bezüglich ihrer Polarität einzuordnen. Dieser Polaritätskoeffizient ermöglicht es außerdem, bei bekannter Oberflächenspannung der Flüssigkeit, annäherungsweise deren polaren Anteil zu bestimmen.

## Literaturverzeichnis

- ADAMSON (1990) Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, New York, 1990
- ARNOLD (1997) Arnold J.J., Zamora M.P., Batich C.D., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **11**, S. 1343-1358, 1997
- BECHER (1977) Becher P., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, S. 429-432, 1977
- BELLMANN (2003) Bellmann C., Persönliche Mitteilung, IPF Dresden, 2003
- BERG (1993) Berg J.C., in: *Wettability*, J.C. Berg(Ed.), Marcel Dekker, New York, 1993
- BERNETT (1961) Bernett M.K., Zisman W.A., *J. Phys. Chem.*, **65**, S. 2266-2267, 1961
- BISCHOF, POSSART (1983) Bischof C., Possart W., *Adhäsion-Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983
- BLAKE (1993) Blake T.D., in: *Wettability*, J.C. Berg (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1993
- BMBF (2000) Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bekanntmachung von Richtlinien zur Förderung von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben auf dem Gebiet „Grenzflächenhaftung in technischen Systemen“ im Rahmen des BMBF-Schwerpunkts „Chemische und Physikalische Technologien“, Bonn, 8.9.2000
- BROCKMANN (1978) Brockmann W., *Adhäsion*, **22**, S. 6-14, 1978
- BROCKMANN (1975) Brockmann W., *Adhäsion*, **19(1)**, S. 4, 1975
- BROCKMANN (1972) Brockmann W., *Adhäsion*, **16(5)**, S. 148, 1972
- DE BRUYNE (1939) de Bruyne N.A., *Flight*, **28**, S. 51, 1939
- DE BRUYNE (1957) de Bruyne N.A., *Klebtechnik-Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Berliner Union, Stuttgart, 1957
- BREZESINSKI (1993) Brezesinski G., Mögel H.J., *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 1993
- CASSIDY, YAGER (1971) Cassidy P.E., Yager B.J., *J. Macromol. Sci. -Revs. Polymer Technol. D1*, **1**, S. 1, 1971
- CASSIE (1948) Cassie A.B.D., *Discussions Faraday Soc.*, **3**, S. 11, 1948

- CHAPMAN (1913) Chapman D.J., *Phil. Mag.*, **25**, S. 457-481, 1913
- CHIBOWSKI (2002) Chibowski E., Ortega A.O., Carpio R.P., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16(10)**, S. 1367, 2002
- CLINT 2001 Clint J.H., Wicks A.C., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **21**, S. 267-273, 2001
- DANN (1970) Dann J.R., *J. Colloid Interface Sci.*, **3**, S. 302-331, 1970
- DEBYE (1921) Debye P.J.W., *Z. Physik*, **22**, S. 302, 1921
- DERJAGUIN (1973) Derjaguin B.V., Krotova N.A., Smilga V.P., *Adhäsion fester Körper*, Nauka-Verlag, Moskau, 1973
- DETTRE, JOHNSON (1966) Dettre R.H., Johnson R.E. Jr., *Symp. Contact Angle*, Bristol, 1966
- DEVEREUX (1963) Devereux O.F., de Bruyn P.L., *Interaction of Plane Parallel Double Layers*, MIT Press, Cambridge/Mass., 1963
- DRELICH (1996) Drellich J., Wilbur J.L., Miller J.D., Whitesides G.M., *Langmuir*, **12**, S. 1913, 1996
- DRAGO (1977) Drago R.S., Parr L.B., Chamberlain C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, S. 3203, 1977
- DUPRE (1869) Dupré A., „*Theorie mecanique de la chaleur*“, S. 369, Paris, 1869
- EDWARDS (1991) Edwards D.A., Brenner H., Wasan D.T., *Interfacial transport processes and Rheology*, Butter-worth-Heinemann, New York, 1991
- ELLISON, ZISMAN (1954) Ellison A.H., Zisman W.A., *J. Phys. Chem.*, **58**, S. 503-506, 1954
- FABRETTO (2004) Fabretto R., Sedev R., Raltson J., *Wetting Int. & Adv. Coating*, **6**, 2004
- FARADAY (1833) Faraday M., *Selected Researches on Electricity*, 1833
- FOND (1777) Fond S. de la, *Elem. Physique Jg.*, 1777
- FORBES (1958) Forbes W.G., McLeod N.A., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **34(5)**, S. 154, 1958
- FOWKES (1967) Fowkes F.M., in: *Treatise on adhesion and adhesivs*, Patrick R.L., Marcel Dekker, New York, 1967
- FOWKES (1990) Fowkes F.M., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, S. 669, 1990
- FOWKES (1987) Fowkes F.M., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1(1)**, S. 7, 1987
- FOWKES (1983) Fowkes F.M., in: *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*,

- Mittal K.L.(Ed.), Plenum Press, New York, 1983
- FOWKES (1978) Fowkes F.M., Mostafa M.A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, S. 3, 1978
- FOWKES (1964) Fowkes F.M., *Ind. Eng. Chem.*, **56**, S. 40, 1964
- FOWKES (1963) Fowkes F. M., *J. Phys. Chem.*, **67**, S. 2538, 1963
- FOWKES (1962) Fowkes F.M., *J. Phys. Chem.*, **66**, S. 382, 1962
- FRAAIJE (1989) Fraaije J.G.E.M, Cazabat M., Hua X., *Colloids Surf.*, **41**, S. 77, 1989
- GEISELER, SEIDEL (1977) Geiseler G., Seidel H., *Die Wasserstoffbrückenbindung*, Akademie-Verlag, Berlin, 1977
- GIRIFALCO, GOOD (1957) Girifalco L.A., Good R.J., *J. Phys. Chem.*, **61(7)**, S. 904, 1957
- GOOD (1970) Good R.J., Elbing J., *Ind. Eng. Chem.*, **62**, S. 54, 1970
- GOOD (1977) Good R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, S.398-419, 1977
- GOOD (1975) Good R.J., in: *Adhesion Science and Technology*, LEE L.H., Plenum Press, New York-London, 1975
- GOOD (1979) Good R.J., Stromberg R.R.(Ed.), *Surface and Colloid Science*, **11**, Plenum Press, New York, 1979
- GOUY (1910) Gouy G., *Journal de Physique*, **9**, S. 457-467, 1910
- GRAY (1962) Gray V.R., *Forest Prod. J.*, **12**, S.452, 1962
- GRIESER (1984) Grieser F., Lamb R.N., Wiese G.R., Yates D.E., Cooper R., Healy T.W., *Radiat. Phys. Chem.*, **23**, S. 43, 1984
- GUTMANN (1977) Gutmann V., *Chem. Tech. (Leipzig)*, **7**, S. 225, 1977
- HABENICHT (1997) Habenicht G., *Kleben*, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- HAMAKER (1937) Hamaker H.C., *Physica IV*, **10**, S. 1058-1072, 1937
- HARDING (1997) Harding P.H., Berg J.C., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **11**, S. 471-493, 1997
- HARDY (1919) Hardy W.B., The spreading of liquids on glass, *Philos. Mag.*, **38**, S.49, 1919
- HELMHOLTZ (1879) Helmholtz H., Studien über elektrische Grenzschichten, *Annalen der Physik und Chemie*, **7**, S.337-382, 1879
- HOLYSZ (2002) Holysz L., Radelczuk H, Chibowski E., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16(12)**, S. 1547, 2002

- HORNUFF (1970) Hornuff,G., Gärtner, R., *Melliand Textilber.*, **51**, S.681-688, 1970
- HUNTER (1981) Hunter J.R., *Zeta potential in Colloid Science: Principles and Application*, Academic Press, London, 1981
- ISRAELACHVILI (1989) Israelachvili J.N., Gee M.L., *Langmuir*, **5**, S. 288, 1989
- JABBARI (1995) Jabbari E., Peppas N.A., *Polym. Int.*, **38**, S. 65, 1995
- JACOBASCH (1994) Jacobasch H.J., Häbler R., *Kleben und Dichten*, **38**, S.36-38, 1994
- JACOBASCH (1996) Jacobasch H.J., Grundke K., Uhlmann P., Simon F., Mäder E., *Compos. Interfaces*, **3(4)**, S. 293, 1996
- JACOBASCH (1996) Jacobasch H.J., Simon F., Bellmann C., *Technisches Messen 12/63*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1996
- JENCKEL, HUNH (1958) Jenckel E., Hunh H., *Koll. Zeitschr.*, **159**, S. 118, 1958
- JOHNSON (1959) Johnson R.E., *J. Phys. Chem.*, **63**, S. 1655, 1959
- JOHNSON, DETTRE (1964) Johnson R.E., Dettre R.H., *J. Phys. Chem.*, **68**, S. 1744, 1964
- JOHNSON, DETTRE (1969) Johnson R.E., Dettre R.H., *Surf. Colloid Sci.*, **2**, S. 85-153, 1969
- JOHNSON, DETTRE (1993) Johnson R.E., Dettre R.H., in: *Wettability*, BERG J.C. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1993
- JOHNSON, KENDALL, ROBERTS (1971) Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **324**, S. 301, 1971
- KAELBLE (1970) Kaelble D.H., *J. Adhes.*, **2**, S. 66, 1970
- KEESOM (1922) Keesom W.H., *Z. Physik*, **23**, S. 225, 1922
- KOENIG, SHIH (1971) Koenig J.L., Shih P.T.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, S. 247, 1971
- KWOK (1994) Kwok D.Y., Li D., A. W. Neumann, *Colloids Surf.*, **89**, S. 181-191, 1994
- LI, NEUMANN (1990) Li D., Moy E., Neumann A.W., *Langmuir*, **6**, S. 888, 1990
- LONDON (1930) London F., *Z. Physik*, **63**, S. 245, 1930
- LUCKHAM (2003) Luckham P.F., Afsar-Siddiqui A.B., Matar O.M., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **106**, S. 183-263, 2003
- MASON (1980) Mason S.G., Huh C., Oliver J.F., *Colloids Surf.*, **1**, S. 79, 1980
- MCLAREN, HOFRICHTER (1948) McLaren A.D., Hofrichter C.H., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, S. 329, 1948
- MENGES (1990) Menges G.,Michaeli W., Ludwig R., Scholl K., Koronabehandlung

- von Polypropylenfolien, *Kunstst.*, **80**, S. 1245-1249, 1990
- MICHEL (1969) Michel M., *Adhäsion und Klebetechnik*, Carl-Verlag, München, 1969
- MORRISON (1991) Morrison I.D., *Langmuir*, **7**, S. 1833, 1991
- NARDIN, SCHULTZ (1993) Nardin M., Schultz J., *Compos. Interfaces*, **1**, S. 177-192, 1993
- NEUMANN (1974) Neumann A.W., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, S. 105, 1974
- NEUMANN (1974) Neumann A.W., Good R.J., Hope C.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **49**, S. 291, 1974
- NEUMANN (1975) Neumann A.W., Eick D., Good R.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, S. 235, 1975
- NEUMANN (1983) Neumann A.W., Boruvka L., Rotenberg Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, S. 169, 1983
- NEUMANN (1990) Neumann A.W., Boruvka L., Rotenberg Y., Cheng P., *Colloids Surf.*, **43**, S. 151, 1990
- NEUMANN, LI (1992) Neumann A.W., Li D., *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, S. 190-200, 1992
- NEUMANN (1992) Neumann A.W., Li D., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39**, S. 299, 1992
- NEUMANN (1993) Neumann A.W., Li D., Xie M., *Colloid. Polym. Sci.*, **271**, S. 573, 1993
- NEUMANN (1996) Neumann A.W., Cheng P., Lahooti S., Del Rio O.I., in: *Applied surface thermodynamics*, Neumann A.W., Spelt J.K. (Eds.), Marcel Dekker Inc, New York, 1996
- NEUMANN (1996) Neumann A.W., Gaydos J., Line tension in multiphase equilibrium system, in: *Applied Surface Thermodynamics*, Neumann A.W., Spelt J.K. (Ed.), Marcel Dekker Inc, New York, 1996
- NEUMANN (2000) Neumann A.W., Amirfazli A., Hänig S., Müller A., *Langmuir*, **16**, S. 2024, 2000
- OWENS, WENDT (1969) Owens D.K., Wendt R.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, S. 1741-1747, 1969
- PANZER (1973) Panzer J., *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, S. 142-161, 1973
- PLUEDDEMANN (1974) Plueddemann P.E., in: *Composite Materials*, Broutman L.J. (Ed.), Academic Press, New York, 1974

- RADEL CZUK (2002) Radelczuk H., Holsz L., Chibowski E., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16(12)**, S. 1547, 2002
- RHEE (1973) Rhee S.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **44**, S. **173-174**, 1973
- RIEDEL (1966) Riedel W., *Galvanotechnik*, **57**, S.579, 1966
- ROSEN (1978) Rosen R.M., *J. Coat. Technol.*, **50**, S. 644, 1978
- ROSSITTER 1993 Rossitter B.W., in: *Physical Methods of Chemistry*, Baetzold R.C., **9**, Wiley, New York, 1993
- RUNGE (1965) Runge F., Ehrhardt H., Penndorf G., *Makromol. Chem.*, **81**, S. 68, 1965
- SCHEIDER (1997) Scheider R.P., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **11**, S. 65-93, 1997
- SCHELUDKO (1967) Scheludko A., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1**, S. 392, 1967
- SCHWARTZ (1985) Schwartz L.W., Garoff S., *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, S. 422, 1985
- SEEBERGH (1992) Seebergh J.E., Berg J.C., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, S. 4455, 1992
- SHARPE, SCHONBORN (1964) Sharpe L.H., Schonborn H., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, S. 189-201, 1964
- SIMON 2002 Simon F., Vortrag, IPF Dresden, 2002
- SONNEFELD (1995) Sonnefeld J., *Colloid Polym. Sci.*, **273**, S. 926, 1995
- STÖCKELHUBER (2004) Stöckelhuber K. W., Rdoev B., Wenger A., Schulze H. J., *Langmuir*, **20**, S. 164-168, 2004
- STÖCKELHUBER (2002) Stöckelhuber K. W., unveröffentlichte Ergebnisse, AG Kolloide & Grenzflächen an der TU Freiberg, 2002
- VAN OSS (1987) van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **28**, S. 35, 1987
- VAN OSS (1986) van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., *J. Colloid Surface Sci.*, **111**, S. 378, 1986
- VAN OSS (1992) van Oss C.J., Good R.J., in: *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Schrader M.E. und Loeb G, Plenum Press, New York, 1992
- VOJUCKIJ (1963) Vojuckij S.S., *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley Interscience, New York, 1963
- VOLPE (2002) Volpe C.D, Siboni S., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14(2)**, S. 235, 2002
- WENZEL (1936) Wenzel R.N., *Ind. Eng. Chem.*, **18**, S. 988, 1936

- WOLFRAM (1962) Wolfram, E., *Kolloid-Z. / Z. f. Polymere*, **182**, S.75, 1962
- WOOL (1995) Wool R.P., *Polymer Interfaces-Structure and Strength*, Hanser München, Wien, New York, (1995)
- WU (1973) Wu S., *J. Adhes.*, **5**, S. 39-55, 1973
- WU (1971) Wu S., *J. Polym. Sci., Part C*, **34**, S.19-30, 1971
- WU (1970) Wu S., *J. Phys. Chem.*, **74**, S. 632, 1970
- WULF, GRUNDKE (1999) Wulf M., Grundke K., Michel S., Uhlmann P., Jenschke W., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, S. 3899, 1999
- WULF, GRUNDKE (2000) Wulf M., Grundke K., Michel S., Uhlmann P., *Prog. Org. Coat.*, **38**, S. 59, 2000
- YOUNG (1805) Young T., *Phil. Trans.*, **95**, S. 65, 1805
- ZISMAN (1962) Zisman W.A, in: *Adhesion and Cohesion*, Weiss P. (Ed.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1962
- ZISMAN (1964) Zisman W.A., in: *Contact Angle, Wettability and Adhäsion*, Gould R.F., Advances in Chemistry Series , **43**, Washington, 1964
- ZISMAN (1963) Zisman W.A., *Ind. Eng. Chem.*, **55(10)**, S. 19-38, 1963