

PUR-Schmelzklebstoff-Formulierungen mit erhöhtem polaren Anteil zur dauerhaften Verklebung von Materialien mit unterschiedlichen Materialeigenschaften

Formulations of PUR hotmelt adhesives with increased polar content for the permanent bonding of materials of different properties

Projektleiter

Project leaders:

Prof. Dr. habil.
Mario Beyer (IHD),
Dr. habil.
Bernd Morgenstern (FILK)

Projektpartner

Project partner:

FILK Freiberg
Institute gGmbH

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Für die flächige Klebung von Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften wie Ausdehnungskoeffizient, Oberflächenpolarität oder Porosität muss der Klebstoff die Eigenschaften beider Partner adressieren. Aluminium und Furnier stellen einen solchen herausfordernden Verbund dar. Während der Klebstoff die Holzoberflächen penetriert und sich dort verankert, besitzt Aluminium eine sehr glatte Oberfläche und interagiert mit dem Klebstoff nur über adhäsive Wechselwirkungen.

Ziel des Projektes war es, Zusammenhänge zwischen den Oberflächenpolaritäten der beteiligten Fügepartner und Klebstoffe zu untersuchen, die Polarität von ausgewählten Hotmelts zu erhöhen und die damit hergestellten Aluminium-Furnier-Verbunde zu charakterisieren, um Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der Modifikationen zu ziehen.

DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Im Vorhaben wurde zunächst eine Bewertungsgrundlage für die Leistungsfähigkeit von Schmelzklebstoffen auf Basis von Polyurethan (PUR), Polyolefin (PO), Ethylvinylacetat (EVA) im Aluminium-Furnier-Verbund geschaffen. Hierzu eignete sich neben Haft-

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

For the laminar bonding of materials of different properties, such as the expansion coefficient, surface polarity or porosity, the glue must address both parties. Aluminium and veneer represent such a challenging composite. While glue penetrates wood surfaces anchoring there, aluminium has a very smooth surface and interacts with the glue via reciprocal adhesion only.

The project aimed at investigating interrelations between the surface polarities of the bonding partners and adhesives involved, to increase the polarity of selected hotmelts and to characterise the aluminium-veneer composites made with them to draw conclusions regarding the effectiveness of the modifications.

REPRESENTATION OF THE RESULTS

Within the scope of the project, an evaluation reference for the performance of hotmelt glues based on polyurethane (PUR), polyolefin (PO), ethylene vinyl acetate (EVA) was created in the aluminium-veneer bond. Beside adhesion tests acc. to ISO 4624, mainly alternate climate resistance testing in analogy to RAL-GZ 434 Item 2.5.3 suggested itself for that purpose. Further investigations related to the surface energy of the compo-

festigkeitsprüfungen nach ISO 4624 vor allem die Prüfung der Wechselklimabeständigkeit in Anlehnung an RAL-GZ 434 Pkt. 2.5.3. Weitere Untersuchungen betrafen die Oberflächenenergie der Komponenten sowie die rheologischen Eigenschaften der Hotmelts.

BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENERGIE

Ein wichtiger Parameter zur Bewertung der Benetzbarkeit einer Feststoffoberfläche ist die Oberflächenenergie (OFE). Die OFE der EVA- und PO-Hotmelts waren mit Werten um 28 mN/m etwas geringer als die der unbehandelten Aluminiumoberflächen (32 mN/m). Der geringe polare Anteil des PO-Klebstoffs (0,1 mN/m) ließ eine schlechte Benetzung des Aluminiums erwarten. Zusätzlich wurde der Einfluss einer Plasma-jetbehandlung auf Aluminium bei Variation der Kontaktzeit untersucht. Es ergaben sich deutlich höhere OFE von 45–50 mN/m einen Tag nach Behandlung, die sich als nicht optimal erwiesen. Die plasmabehandelten Varianten wiesen eine teils signifikant verringerte Haftfestigkeit auf.

nents as well as the rheological properties of the hotmelts.

DETERMINATION OF THE SURFACE ENERGY

A vital partner for evaluating the wettability of a surface of solid matter is its surface energy (SE). At values around 28 mN/m, the surface energy of EVA and PO hotmelts was a little lower than the untreated aluminium surfaces (32 mN/m). The low polar content of the PO adhesive (0.1 mN/m) hinted at poor wettability of the aluminium. Moreover, the influence of plasma jet treatment on aluminium with varying contact time was investigated. This yielded clearly higher surface energies of 45 – 50 mN/m one day after the treatment, which proved to be not optimal. The plasma-treated variants partially showed significantly reduced adhesive strength.

MODIFIKATION VON HOTMELTS

Im Projekt wurden ein einstufiges Folienextrusions- sowie ein Zwei-Schritt-Verfahren zur Folienherstellung angewandt. Aus den zu mischenden Komponenten wurden in einem Laborkneiter zuerst Compounds erzeugt und im zweiten Schritt mit einer Laborpresse zu Folien verformt. Damit wurden die EVA- und PO-Hotmelts mit polaren Zusätzen wie Maleinsäureanhydrid-gegraftetes Polyethylen (MAPE) oder Polyvinylbutyral (PVB) in unterschiedlichen Verhältnissen versetzt.

MODIFICATION OF HOTMELTS

A single-stage film extrusion method as well as a two-stage film-making approach were applied in the project. In a first step, the components to be blended were turned into compounds in a lab-scale kneader and, in a second, formed into film on a lab-scale press. Thus, the EVA and PO hotmelts were blended with polar additives, such as maleic anhydride-grafted polyethylene (MAPE) or polyvinyl butyral (PVB), at varying ratios.

HAFTFESTIGKEITSPRÜFUNG VON VERBUNDMATERIALIEN

Es wurden mehr als 200 Verbundvarianten nach DIN EN ISO 4624 geprüft. Die Varianz lag im Bereich zwischen 1,7 bis 2,3 N/mm². Damit erwies sich diese Prüfung als wenig sensitive Methode zur differenzierten Bewertung von Klebstoffmodifikationen und Vorbehandlungsmethoden.

ADHESIVE STRENGTH TESTING OF COMPOSITE MATERIALS

More than 200 bonding variants were tested in accordance with DIN EN ISO 4624. Their variance ranged between 1.7 and 2.3 N/mm². This method proved to be little sensitive for the differentiated evaluation of adhesive modifications and pre-treatment methods.

WECHSELKLIMABEANSPRUCHUNG VON VERBUNDMATERIALIEN

Untersuchungen auf Basis von Wechselklimabeanspruchungen in Verbindung mit einer Bewertungsmatrix hinsichtlich der Fehlerhäufigkeiten zeigten deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen Varianten. Dies ist beispielhaft in Tab. 1 gezeigt.

ALTERNATING CLIMATE STRESS ON COMPOSITE MATERIALS

Investigations based on alternating climate stresses in conjunction with an evaluation matrix regarding fault frequencies showed significant differences between the individual variants. This is demonstrated by example in Tab. 1.

Tab. 1: Bewertungsmatrix für ausgewählte Verbundvarianten

Tab. 1: Evaluation matrix for selected composite variants

Fehlerbild	V1 PO/PVB_1K	V1 PO/PVB_2K	V2 PO/PVB_1K	V2 PO/PVB_2K	V3 EVA/PVB_1K	V3 EVA/PVB_2K	V4 EVA_PVB_1K	V4 EVA_PVB_2K
Riss	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthftung	X	X	X	X	0	0	0	0
Blase	0	X	0	X	0	X	0	0
Quellung	0	0	0	0	0	0	0	0
Fehlerbild	PUR1 200_1K	PUR1 200_2K	PUR1 100_1K	PUR1 100_2K	PUR2 200_1K	PUR2 200_2K	PUR2 100_1K	PUR2 200_2K
Riss	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthftung	0	0	0	0	0	0	0	0
Blase	0	0	0	0	0	0	0	0
Quellung	0	0	0	0	0	0	0	0

Reaktive PU-Hotmelts wiesen ausreichende Wechselklimabeständigkeiten auf und offenbarten keinen dringenden Bedarf zur Eigenschaftsoptimierung. Hotmelts auf PO Basis erwiesen sich im Gegensatz zu EVA-Hotmelts als weniger zuverlässig. Insbesondere Blends von EVA mit PVB zeigten eine gute Wechselklimabeständigkeit bei Letzteren. Der Zusatz von MAPE führte auch bei PO-Hotmelts zu Leistungsverbesserungen.

ENTWICKLUNG EINER SCREENING-METHODE AUF BASIS RHEOLOGISCHER MESSUNGEN

Die thermischen Eigenschaften (Erweichungs- und Schmelzpunkte) der Schmelzklebstoffe wurden mittels Rheologie untersucht und diese Ergebnisse und diejenigen der Haftfestigkeitsprüfungen mit der Fehlerhäufigkeit nach Wechselklimabeanspruchung korreliert. Es zeigte sich, dass

- mit höherer Viskosität am Erweichungspunkt die Fehlerhäufigkeit nach Wechselklimabeanspruchung sank;
- mit höherer Temperatur am Erweichungspunkt die Fehlerhäufigkeit anstieg.

Dies spiegelt die Neigung der höher schmelzenden Klebstofftypen zur Versprödung bei niedriger Temperatur wieder, woraus spannungsbedingte Enthaltungen resultieren können. Eine hohe Anfangshaftfestigkeit geht tendenziell mit hoher Klimawechselbeständigkeit einher. Das wird vor allem für die reaktiven PUR-Hotmelts deutlich. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig. Einige der modifizierten Hotmelts zeigten das Potential, die Bandbreite der bisher am Markt verfügbaren Klebstoffe im angesprochenen Anwendungsbereich zu erweitern.

Reactive PU hotmelts showed sufficient alternating climate resistance and revealed no urgent need for property optimisation. PO-based hotmelts proved to be less reliable in contrast to EVA hotmelts. Especially blends of EVA with PVB showed good alternating climate resistance in the latter. The addition of MAPE resulted in performance enhancement, also in PO hotmelts.

DEVELOPMENT OF A SCREENING METHOD BASED ON RHEOLOGICAL MEASUREMENTS

The thermal properties (softening and melting points) of the hotmelt adhesives were investigated with the help of rheology, and these results and those from adhesion testing were correlated with fault frequency after exposure to alternating climates. This showed that

- at higher viscosity at the softening point, the fault frequency sank after alternating climate exposure;
- fault frequency rose with a higher temperature at the softening point.

This reflects the tendency of the higher melting types of adhesives towards brittling at a low temperature, which may result in tension-related detachments. As a trend, high adhesion strength comes along with a high degree of alternating climate resistance. This becomes apparent mainly in reactive PUR hotmelts. This requires further investigation. Some of the modified hotmelts displayed the potential of extending the array of adhesives previously available in the market for the fields of applications mentioned.