
Vorlesung „Klebtechnik“

- Strukturelle Klebstoffe und deren Formulierung -

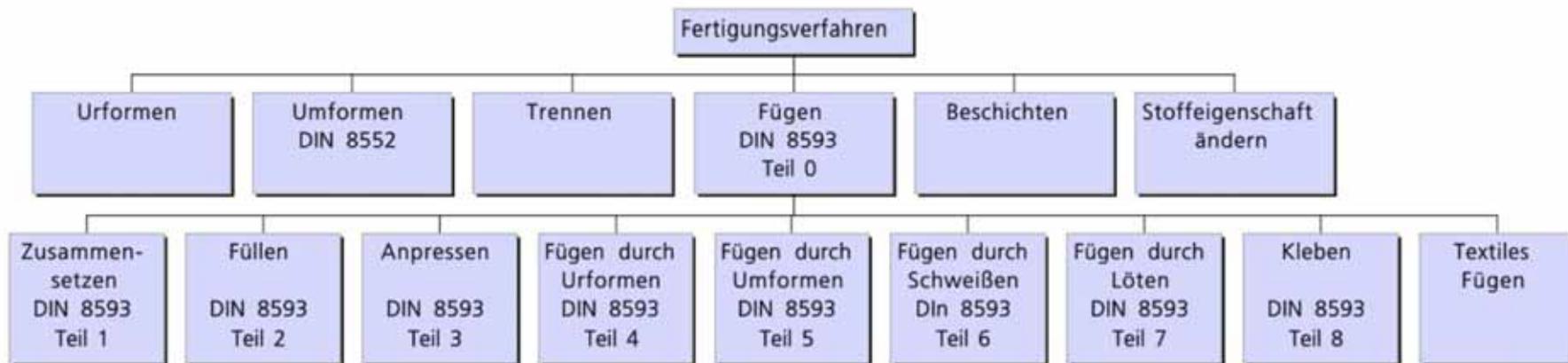
Klaus Rischka

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte
Materialforschung (IFAM), Bremen

Universität Jena, 31.05.2012

Einleitung

Fügeverfahren

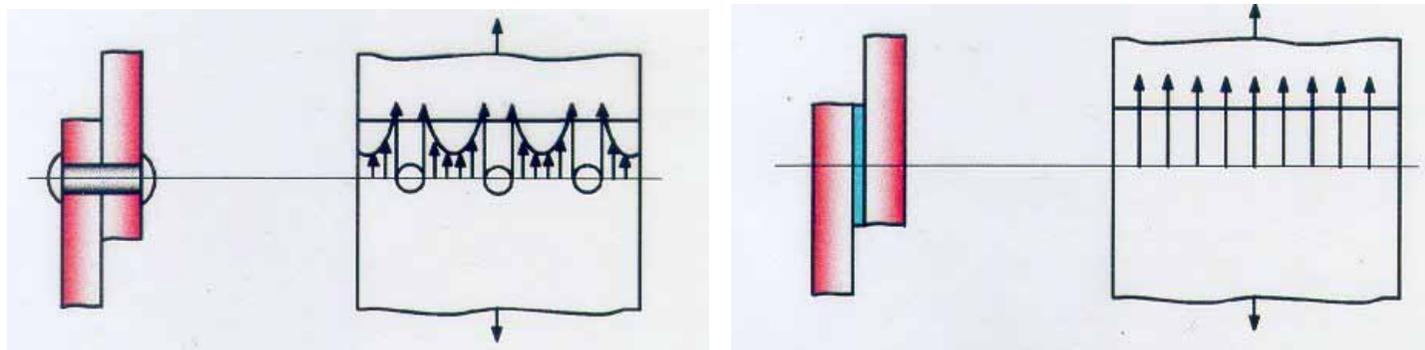


Gliederung von Fertigungsverfahren und
Untergliederung von Fügeverfahren nach DIN 8593

Klebtechnik

Vorteile Kleben

- Verbinden unterschiedlicher Werkstoffe mit- und untereinander: Spielraum für Gestaltung, Materialauswahl, Herstellungstechnik → Designfreiheit
- Keine Verletzung der Fügeteilwerkstoffe durch Bohrungen, kein Wärmeeinfluss wie beim Löten/Schweißen: Erhalt der Werkstoffeigenschaften
- Gleichmäßige Spannungsverhältnisse und Kraftübertragungen senkrecht zur Belastungsrichtung;



Klebtechnik

Vorteile kleben

- Herstellbarkeit glatter, großflächiger Verbunde
- Verbinden dünner, kleiner und teilweise kompliziert geformter Teile
- Anwendungsspezifische Klebstoffauswahl (breite Klebstoffpalette, daher breites Anwendungsfeld)
- Funktionsintegration

Klebtechnik

Funktionsintegration

Klebstoffe können zusätzlich zu ihrer Verbundfunktion weitere Funktionen wahrnehmen, für die bei anderen Fügeverfahren evtl. zusätzliche Konstruktionselemente notwendig sind:



Limitierende Faktoren beim Kleben



Limitierende Faktoren

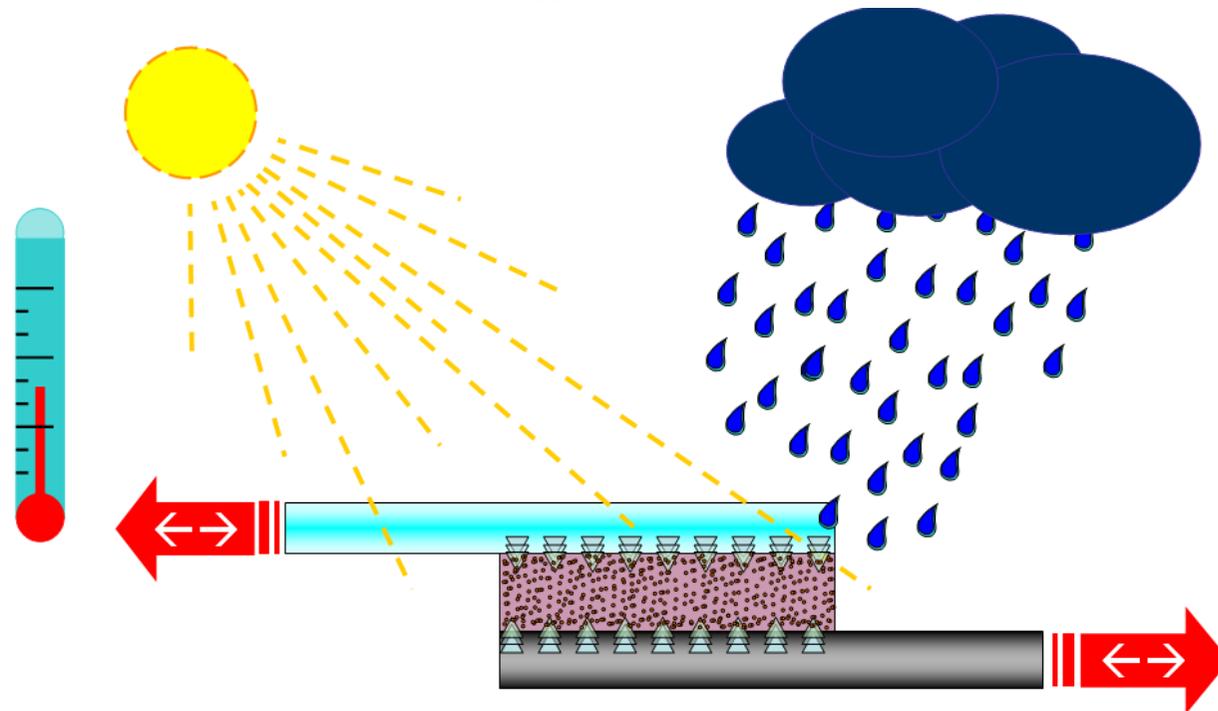
Entscheidende technologische Einschränkungen:

- Eingeschränkte thermische Belastbarkeit (besonders bei organischen Klebstoffen).
- Langzeitbeständigkeit durch **Alterungsmechanismen** z.T. stark beeinflusst.
- Bisher nur wenige Reparatlösungen.
- Wiederlösbarkeit der Verbindung meist problematisch.

Limitierende Faktoren

Alterung: „Zeitbedingte Änderungen von Klebverbindungen unter äußeren chemischen oder thermischen Einflüssen“

(auch in WW mit mechanischer Belastung)



Limitierende Faktoren

Prozessfaktoren, die die Qualität beeinflussen

- Transport
- Anlieferungszustand
- Lagerung und Transport im Betrieb
- Vorausgehende Fertigungsschritte (Fügeteile)
- Vorbereitung von Klebstoff und **Vorbehandlung** von Fügeteilen (Klimatisieren, Dosieren, Mischen, ... bzw. Oberflächenbehandlung)
- Auftrag, Verarbeitungszeiten
- Fügen
- Fixieren
- Aushärten
- Weitere Fertigungsschritte → Produkt
- Auslieferungszustand
- Wartung und Reparatur

Limitierende Faktoren

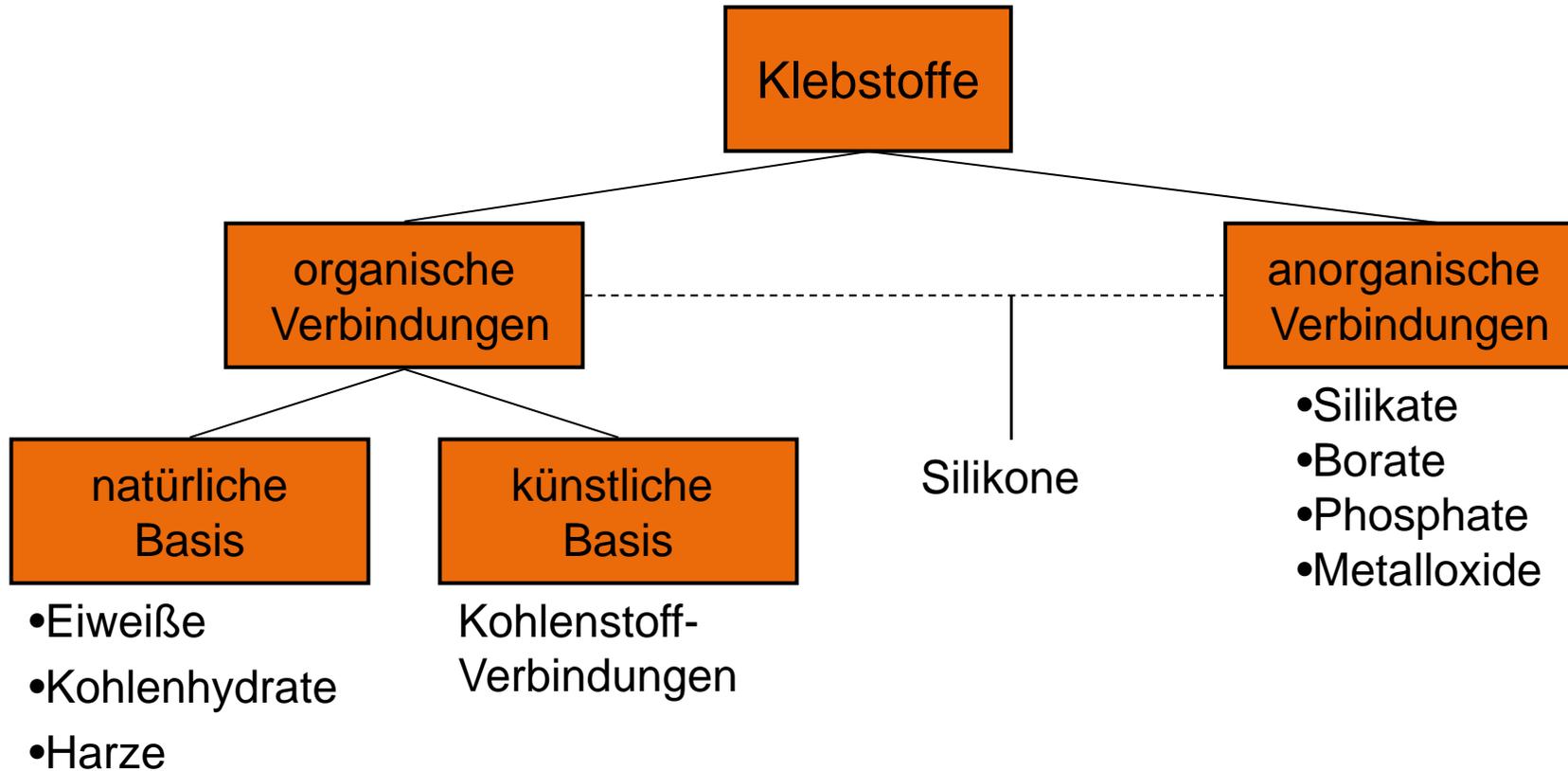
Prozessführung

- Die Qualität der Klebung kann bei jedem Prozessschritt gefährdet sein.
- Einige Eigenschaften von Klebungen sind nur durch Prüfungen zugänglich, bei denen der Verbund zerstört wird.
(→ nur Stichproben möglich)
- **Forderung:**
Eigenschaften der Stichproben = Eigenschaften der Gesamtproduktion
- Im Betrieb ist daher eine hohe Fertigungsqualität erforderlich
(die Qualität kann nicht erprüft, sondern muss produziert werden).

→ Qualitätssicherungssystem notwendig

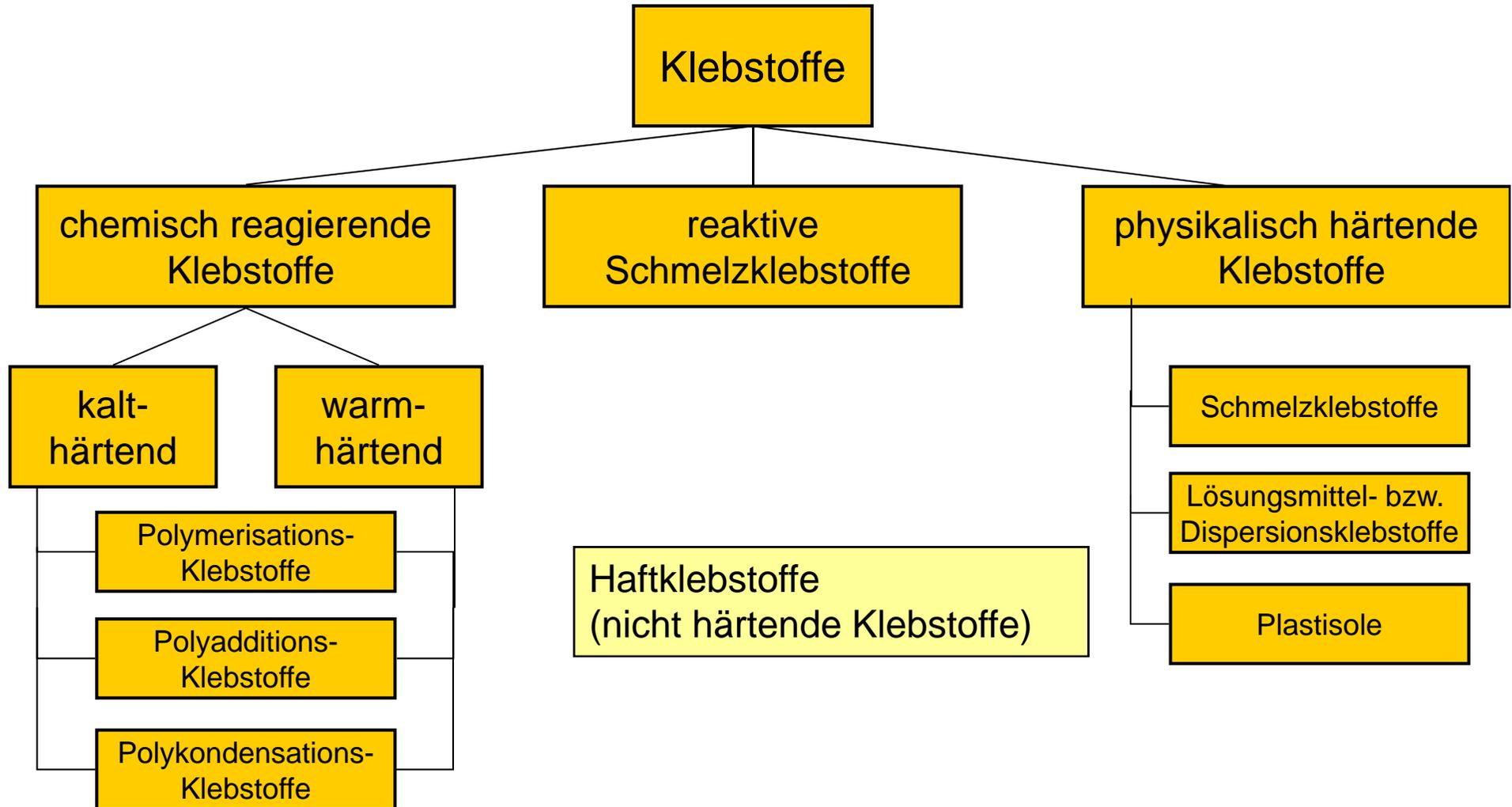
Klebstoffe

Einteilung nach chemischer Basis [1]



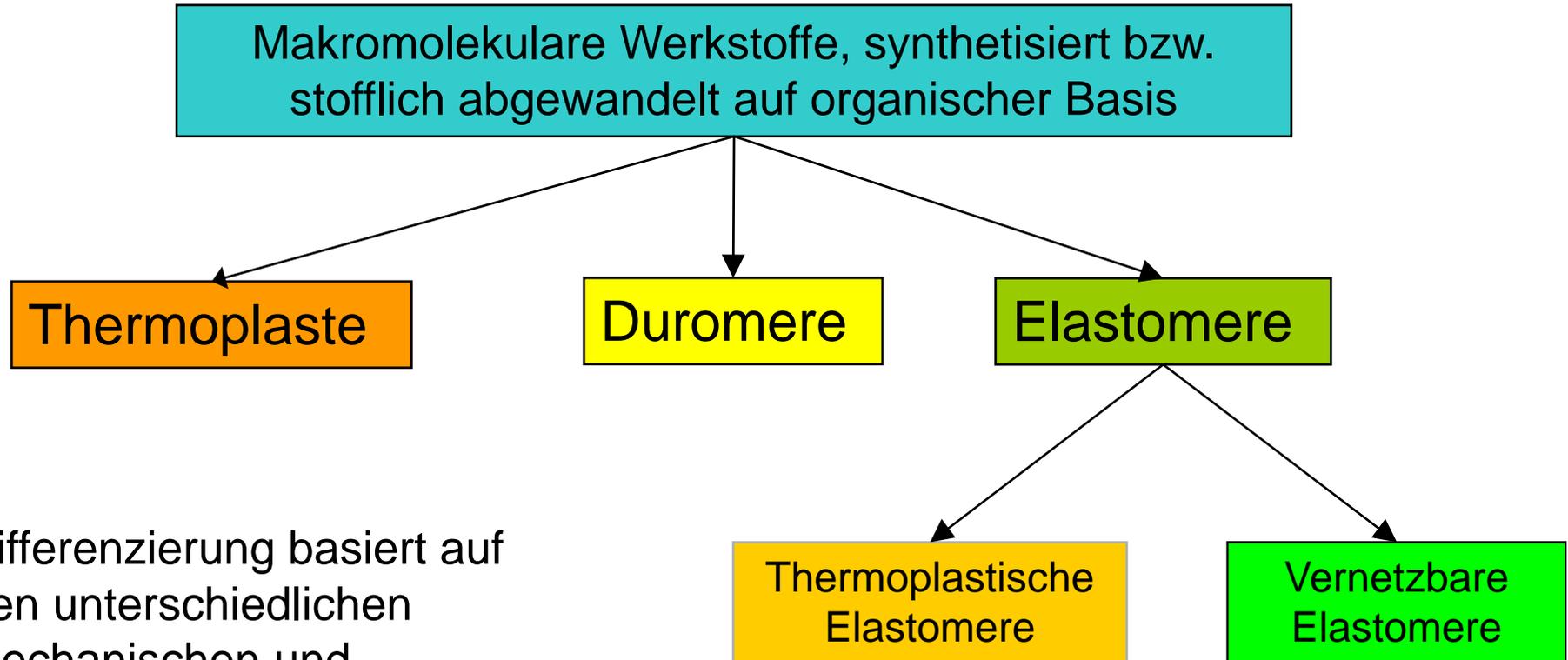
Klebstoffe

Einteilung nach Aushärtemechanismus [2]



Polymere

Polymere Werkstoffe



Differenzierung basiert auf den unterschiedlichen mechanischen und thermischen Eigenschaften

Einteilung der Klebstoffe nach Verfestigungsmechanismus - Übersicht

Organische Klebstoffe und Silikone

chemisch härtend

Epoxide (EP)

Polyurethane (PUR)

Silikone (SI)

silanmodifizierte Klebstoffe

Phenolharze (PF)

Cyanacrylate (CA)

Methylmethacrylate (MMA)

anaerob härtende Klebstoffe

strahlenhärtbare Klebstoffe

physikalisch abbindend

Schmelzklebstoffe

Lösemittelhaltige
Nassklebstoffe

Kontaktklebstoffe

Dispersionsklebstoffe

ohne Verfestigungsmech.

Haftklebstoffe (PSA)

Legende:

- Polyadditionsklebstoffe
- Polykondensationsklebstoffe
- Polymerisationsklebstoffe

Chemisch härtende Klebstoffe

Polymere entstehen erst im Klebspalt durch chemische Reaktion.

Ausgangsstoffe: Harz (Monomere oder Prepolymere) und Härter
Endprodukt: Festes Polymer („Kunststoff“)

Beispiel:

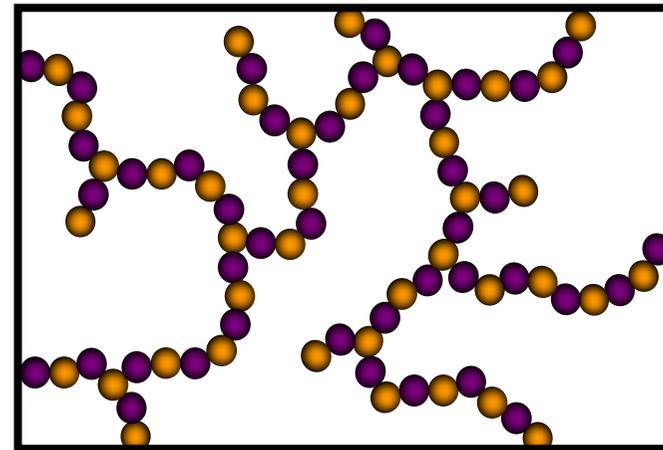
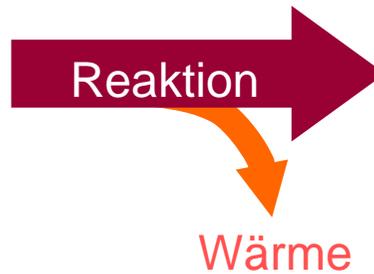
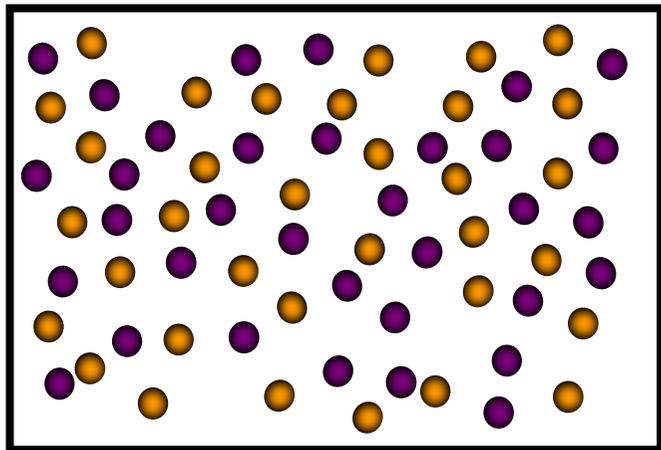


Polyaddition

● Harzmonomer

● Härter

Beispiel:

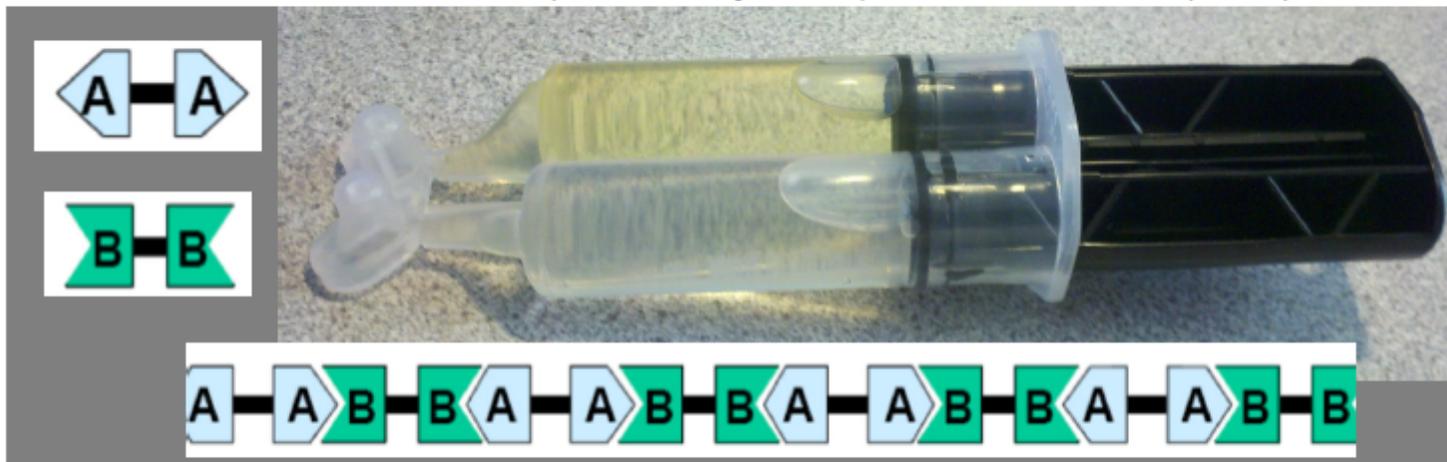


Hinweis: durch Polyaddition können auch unvernetzte Polymere entstehen

2K-Epoxyde

Epoxidharze: Copolymere aus Harz und Härter

- Dr. P. Schlack (IG Farben) DP 676 117 (1939)
- Dr. P. Castan (Gebrüder de Trey) Swiss Pat 211 116 (1940)
- Dr. S. O. Greenlee (Devoe-Reynolds) US Pat 2456408 (1948)



Hersteller:

- Huntsman (früher Ciba) – Araldit, Aradur
- Dow Chemicals DER
- Momentive (früher Shell) Epon
- etc, etc

2K-Epoxyde

Produktion

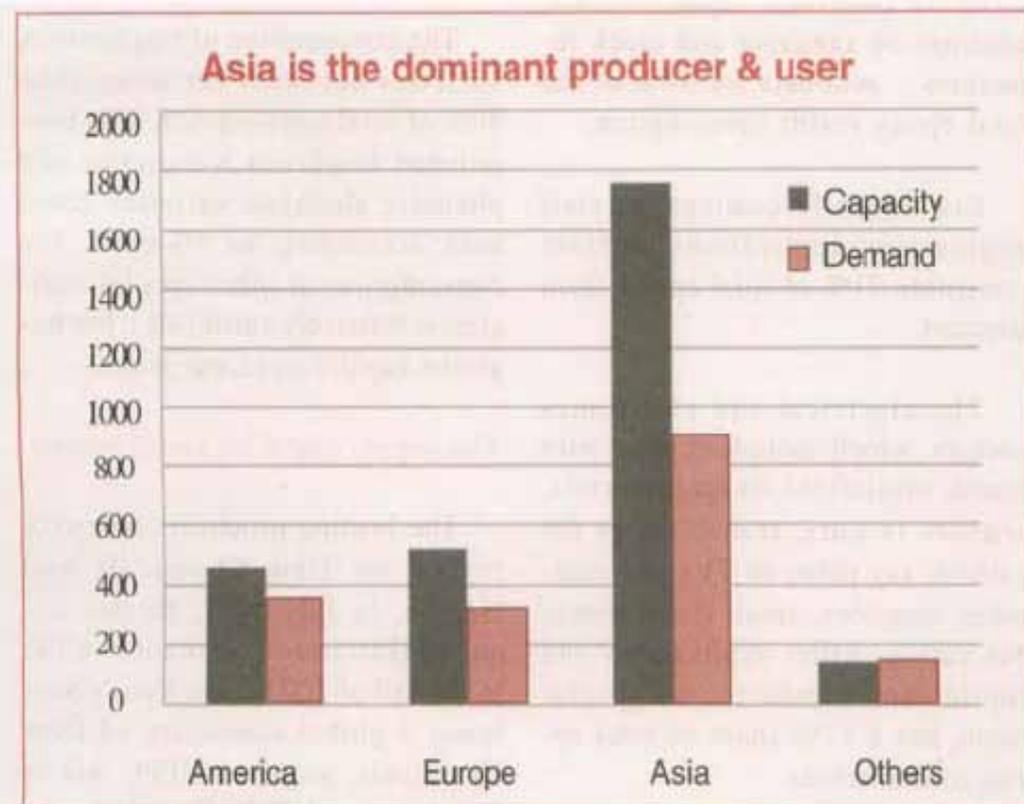


Figure 1: Region-wise capacity & demand [kilotons] for epoxy resins [2008]

Chemical Weekly August 25, 2009

Table 3
Region-wise capacity and demand
for epoxy resins [2008]

	[Kilotons]	
	Capacity	Demand
America	458	360
Europe	530	320
Asia	1,750	900
Others	144	150
Total	2,883	1,730

2K-Epoxide



Charakteristik

- Aushärtung durch Polyaddition bei RT oder erhöhten Temperaturen
- Nach Aushärtung Duromer

2K-Epoxide



typische Eigenschaften

- Zugscherfestigkeiten bis 35 MPa erreichbar
- Bruchdehnung bis ca. 10 %
- Dauereinsatztemperatur bis ca. 100 °C
- Hohe statische Langzeitbeständigkeit durch geringe Neigung zum Kriechen
- Gute Beständigkeit gegen physikalische bzw. chemische Einflüsse
- Neigung zur Feuchtigkeitsaufnahme, abhängig vom Vernetzungsgrad

2K-Epoxide



Anwendungsbeispiele

Sehr breites Einsatzspektrum, häufig als „Strukturklebstoff“.

- Gute Haftung auf Aluminium, Stahl und auch auf vielen Kunststoffen, besonders geeignet auch für hochtemperaturbeständige Thermoplaste
- Als elektrisch leitfähiger Klebstoff in der Mikroelektronik
- Als thermisch leitfähiger Klebstoff
- Als Matrixharz und zum Kleben faserverstärkter Kunststoffe

2K-Epoxyde

Märkte und Anwendungen

Table 5
Global consumption pattern of epoxy resins

End-use sector	Share [%]
Coatings	57
• Automotive coatings	10
• Maintenance & protective coatings	18
• Powder coatings	17
• Can & coil coatings	12
Civil engineering	14
Electrical & electronics	17
Tooling & adhesives	5
Structural composites	7
Photocure	2
Total	100

Chemical Weekly August 25, 2009

2K-Polyurethane



Charakteristik

- Aushärtung durch Polyaddition bei RT oder erhöhter Temperatur
- Nach Aushärtung Duromer oder Elastomer

2K-Polyurethane



typische Eigenschaften

- hart- bis gummielastisch, gummielastische Typen mit geringer Kriechfestigkeit
- Zugscherfestigkeiten bis ca. 25 MPa (strukturelle PUR) bzw. 8 MPa (gummielastische PUR)
- Bruchdehnung bis ca 50% (strukturelle PUR) bzw. 600% (gummielastische PUR)
- Temperatureinsatzbereich von - 40° C bis ca. 110° C
- Haftung ohne Primer oft problematisch, auf einigen Kunststoffen und Metallen durch reaktive Isocyanatgruppe wahrscheinlich chem. Anbindung möglich
- UV-empfindlich
- geringere chemische Beständigkeit im Vergleich zu Epoxidharzen
- Reparaturkleben bei gummielastischen PUR auf aufgeschnittener Raupe
- überlackierbar

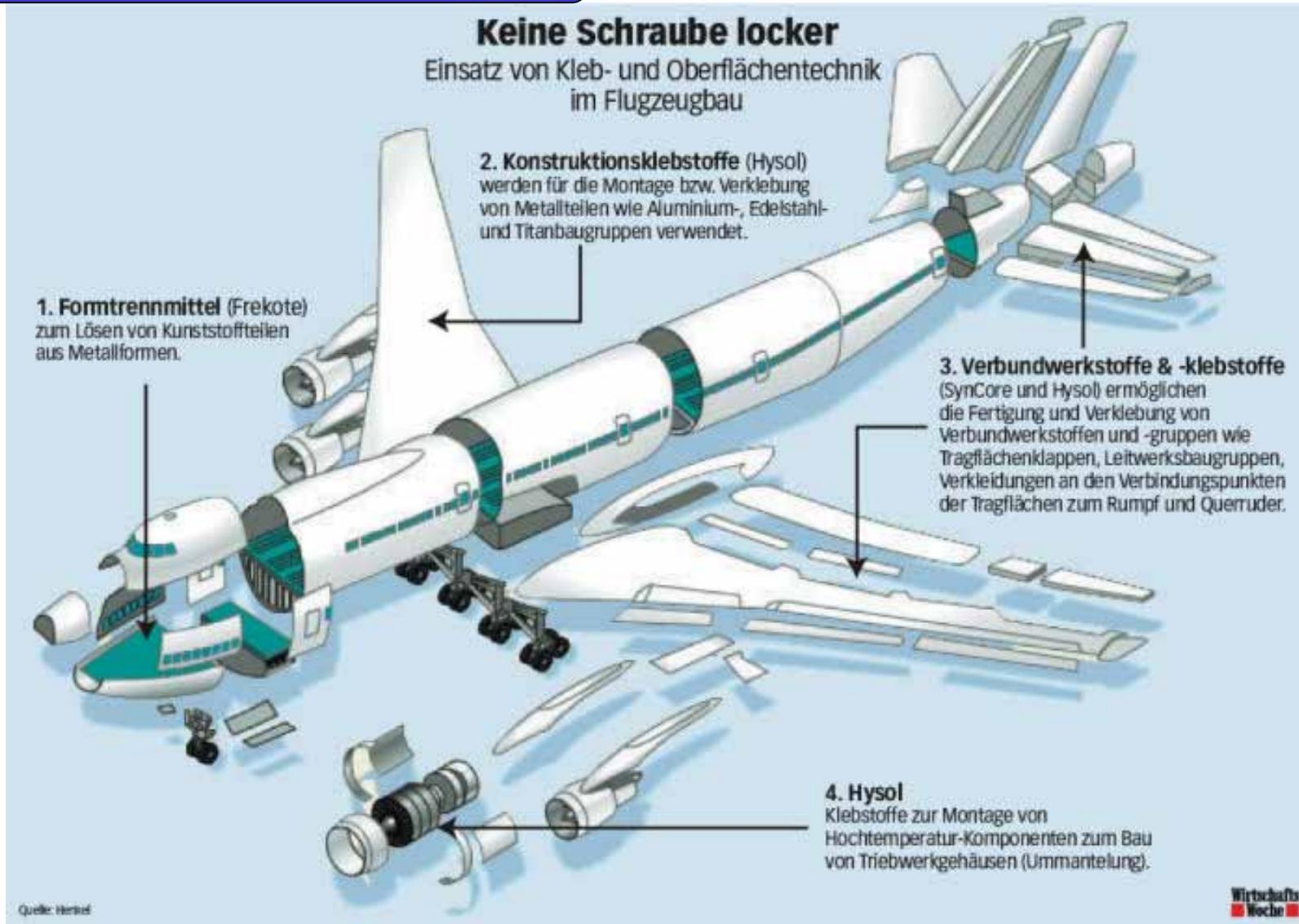
2K-Polyurethane



Anwendungsbeispiele

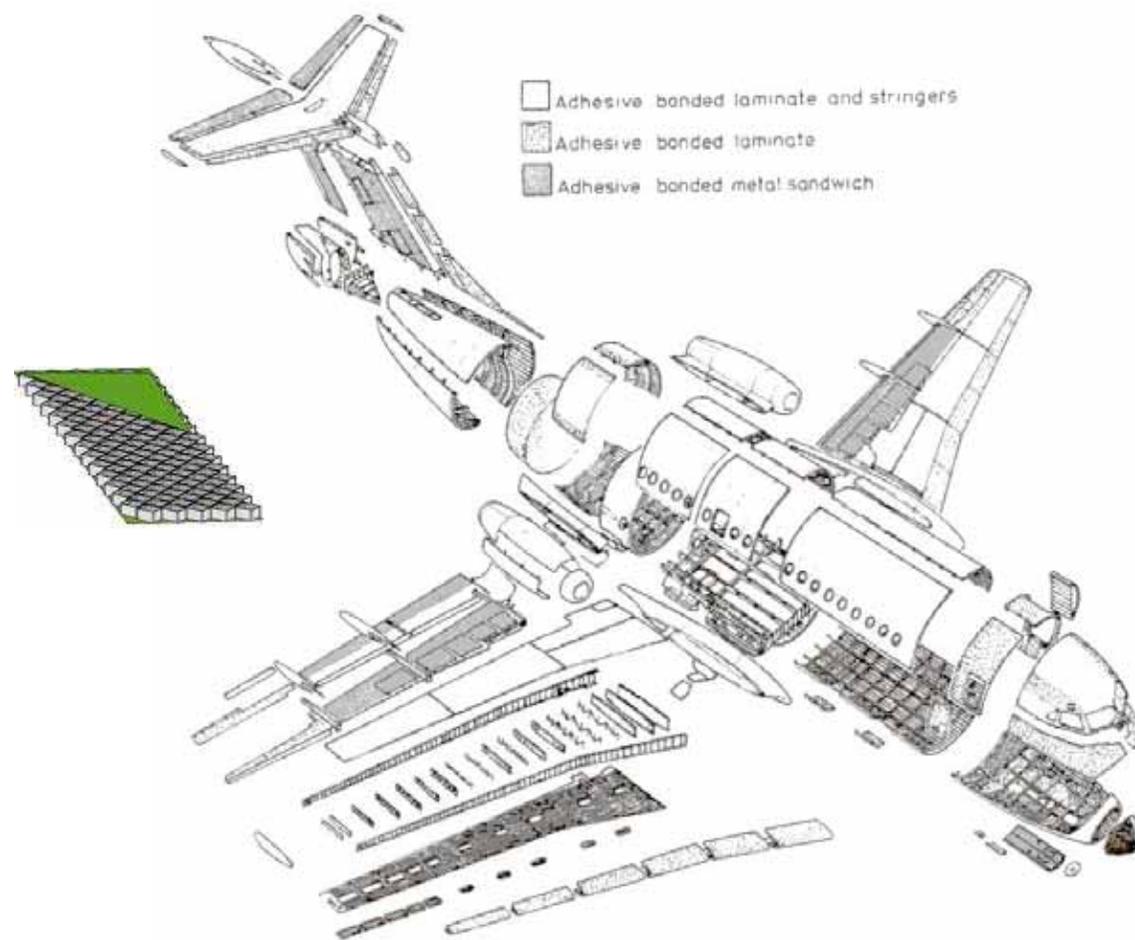
- Fahrzeugbau, z.B. Einkleben von Scheiben, Kunststoffteilen, Kleben von Aufbauten etc.
- Verkleben von Sandwichelementen unterschiedlichster Art
- Fassadenelemente

Flugzeugbau



Flugzeugbau

- Klebstoffpasten
- Klebstofffilme
- Core-splice Filme
- Shim Klebstoffe
- Void Filler

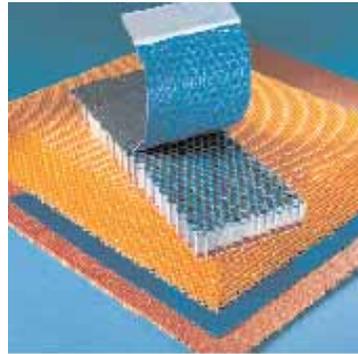


Structural breakdown of the Fokker F28

Flugzeugbau

- Flüssige Fugenfüllmittel (Liquid Shims): Stark gefüllten Epoxidpasten, um bei Kompositstrukturen sehr kleine Lücken von weniger als 3 mm zwischen der Außenhaut und den Spanten zu schließen. Ungefüllt Lücken führen zu Vibrationen und Knickbelastungen. Realisierung der sehr kostengünstigen Montage großer Teile
- Komposit-Filmklebstoffe: hochtemperaturfeste Systeme mit langsamem Fließverhalten \Rightarrow Minimierung der Vermischung des Klebstoffs mit den Prepreg-Harzen im Verbund. Verklebung moderner Kompositstrukturen für Flugzeuge. Kompositstrukturen können massiv durch Rippen oder eine Wabenstruktur verstärkt sein. Komposit-Filmklebstoffe dienen zur Verbindung des Prepreg mit dem Wabenkern oder der Außenhaut der Kompositstruktur.
- Komposit-Laminier-/Reparaturharze: Hierbei handelt es sich üblicherweise um zweikomponentige Epoxidharze mit niedriger Viskosität. Sie werden verwendet, um Kohlenstoff-, Graphit- oder Glasfasern zu imprägnieren.

Flugzeugbau



Composite or honeycomb bonding.



Baggage door in the nose area of commercial transport – AF 163-2 bonds aluminum skin to pre-cut metal honeycomb.



Commercial transport flap vane – AF 163-2 bonds the skin to the core in assembly of a flap vane, shown here in fixture after autoclaving.

Flugzeugbau



Helicopter leading edge – The first 250°F (121°C) curing film with a 300°F (149°C) service temperature, AF 3109-2 bonds titanium leading edge to the de-icer mat in spar assembly. Co-cured with prepregs at 250°F (121°C), AF 3109-2 goes through secondary cure cycles without stress to the structure.

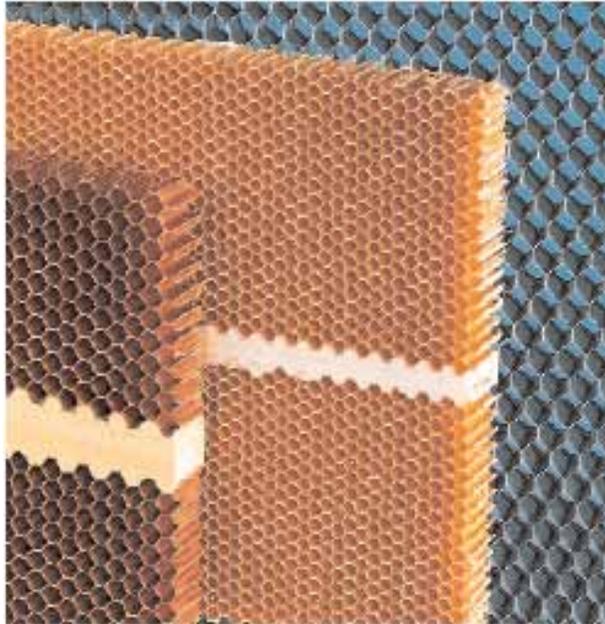


Nacelle assembly – With 1700 psi overlap shear at 300°F (149°C) and 40 piw T-peel, AF 30 Adhesive Film bonds the aluminum skins of engine nacelles — an application demanding resistance to sonic fatigue.



*Wire mesh bonding on Inlet cowl
(Acoustic sound suppressant panels)*

Flugzeugbau



*Reliable splicing –
With toughness and
high shear, Scotch-Weld
Core Splice Films
reliably splice honey-
comb in a wide variety
of applications.*



*Lavatory panels reinforcement with
SW 3439 HS FST*

Flugzeugbau

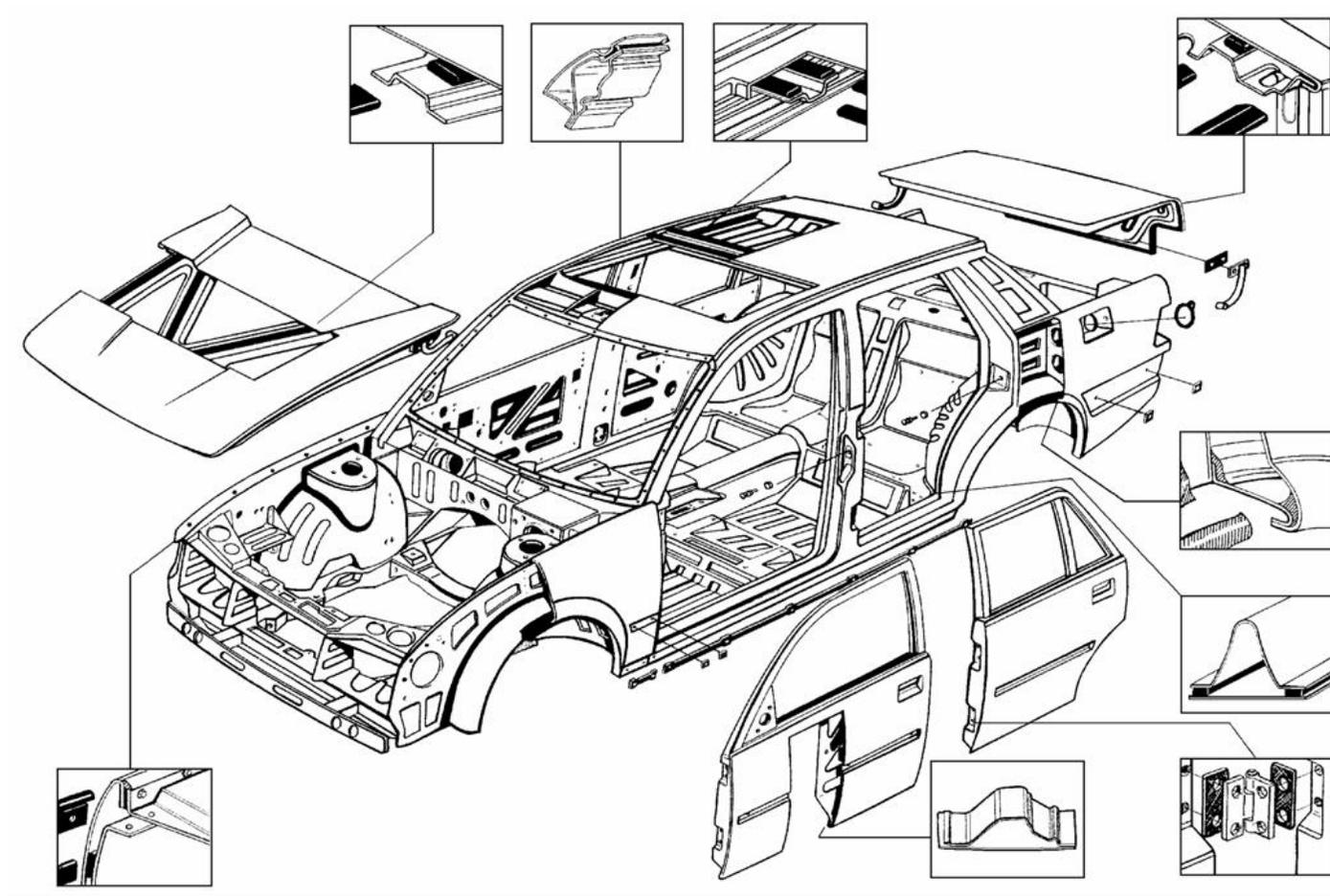


*Honeycomb close-outs –
To stiffen and improve
compression strength,
two-part room-tempera-
ture curing EC-3524
B/A is applied to the
exposed edges of
honeycomb panels in a
bulkhead.*



*Honeycomb panel edge finishing
with AF 390 TEF*

Automobilindustrie



Bis zu 140m Klebstoffnaht \Rightarrow 15 – 20 kg Klebstoff

Automobilindustrie

- **Gewichtersparnis \Rightarrow Verminderung der CO₂-Emission**

40 % des Gewichts ist die Karosserie die schwerste Baugruppe eines Automobils. Die konsequente Umsetzung von Leichtbaumaßnahmen scheint im Karosseriebau daher sehr effizient. Steigende Anforderungen bzgl. Steifigkeit, Akustik, Crash-Performance und Dauerfestigkeit stehen dem Leichtbau generell entgegen und unterstreichen die Komplexität dieser Herausforderung.

- Verwendung von Materialien mit geringer Dichte (Al, Mg, KS)
- Hoch- und höchstfeste Stähle sind in wanddickenreduzierten Bauteilen bekannte Anwendungen
- Integrierender Leichtbau
Kombination verschiedenartiger Materialien und Funktionseigenschaften

Automobilindustrie

- **Funktionsintegration:**

Gestaltung von
Oberflächen im
Fugenbereich



Bild: IFAM

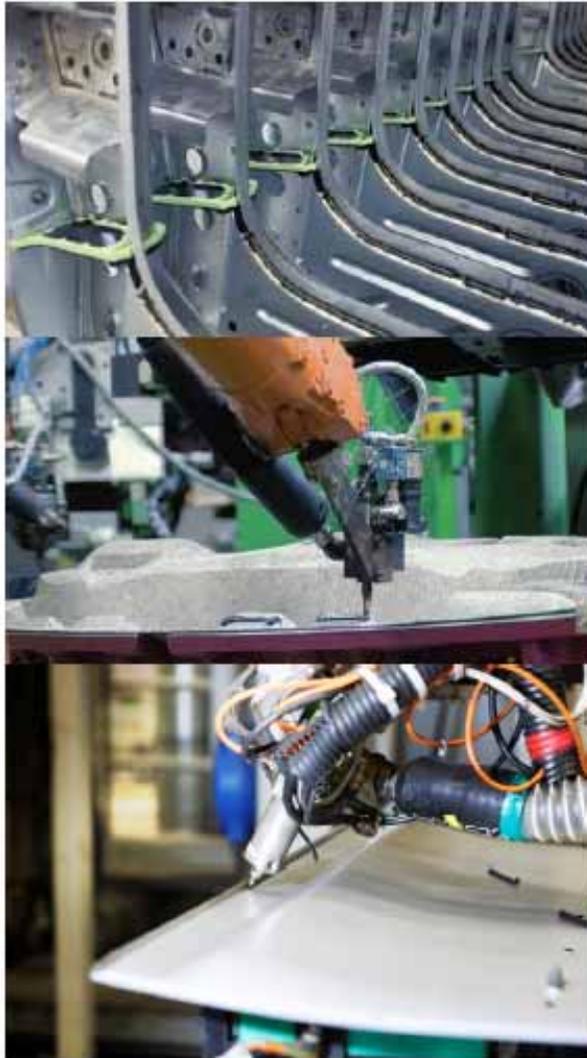
Automobilindustrie

Klebung zwischen A-Säule und Dachaufbau: Schleifen der Fuge



Bild: IFAM

Automobilindustrie



Dr. J. Finter, Sika AG

Klebtechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM

Schienerfahrzeugbau

- **Gewichtersparnis:** Verwendung leichterer Materialien und Möglichkeit des Ausnutzens der Materialstärke bis zur Belastungsgrenze



Bild: ADTrans

Schienenfahrzeugbau

Stahl-Fachwerk-Rahmenkonstruktion für den Adtranz-Regioshuttle



Bild: ADTrans

Bau von Radioteleskopen

Verbinden **unterschiedlicher Werkstoffe**

Submillimeterwellen-
Radioteleskop mit hochpräzisem
10m Parabolspiegel, der auch
bei Witterungseinfluss nicht mehr
als $17\ \mu\text{m}$ Abweichung von der
berechneten Oberfläche
aufweisen darf.



Bild: Krupp

Bau von Radioteleskopen

Verbinden von Spezial-Werkstoffen mit thermischer Null-Ausdehnung

Ein warmhärtender Epoxidharzklebstoff wird zur Verbindung von INVAR (Legierung mit 36% Ni) mit CFK-Rohren eingesetzt.



Bild: IFAM

Bau von Radioteleskopen

Aufbau des Radioteleskops



Bild: Krupp

Rotorblattbau



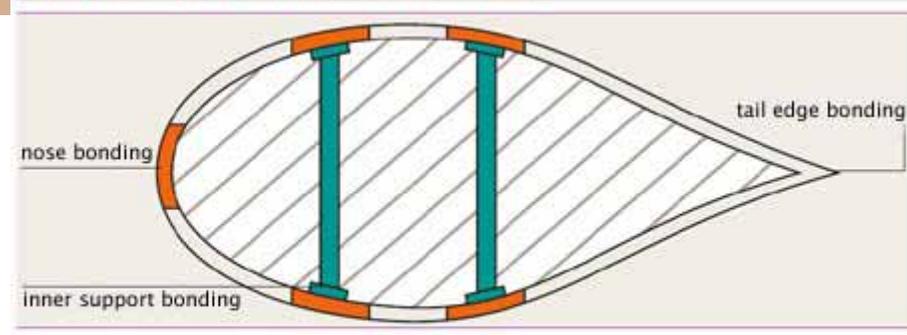
Klebtechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM

Rotorblattbau



Cross-section of a fiber-reinforced rotor blade



Brückenbau

Segmentbrückenbau



Formulierungen

- Ca. 250.000 Klebstoffe auf dem Markt
- Jede Anwendung benötigt einen speziellen Klebstoff
 - Materialien
 - Härtingsbedingungen (T, t, rel. Feuchtigkeit, Oberflächensauberkeit, Vorbehandlung ,...)
 - Härtingsmechanismus (UV, Licht, T, ...)
 - Kraftbeanspruchung (linear, Scherung, Kompression, ...)
 - Applikation(zeit)
 - Taktzeit
 - Umweltbeanspruchung (Lömi, Hitze, Kälte, Wasser, Strahlung ...)
 - Lebensdauer der Klebung
 - Zusätzliche Anforderung (Permeabilität, Dichtigkeit, Korrosionsschutz, Wärme-, elektr. Leitfähigkeit, ...)
 - ...

Formulierungen

Typische Komponenten in einem Epoxidklebstoff

- **Harz**
 - **Härter**
- } Polymerbackbone, kohäsive und adhäsive Eigenschaften, Beständigkeit

- ✓ **Katalysatoren**
 - ✓ **Schlagzähmodifizierer / Flexibilisatoren**
 - ✓ **funktionelle Füllstoffe**
 - ✓ **Thixotropiermittel**
 - ✓ **Haftvermittler**
 - ✓ **Reaktivverdünner**
 - ✓ **andere Additive**
- } Finetuning

Formulierungen

Beeinflussung der Flexibilität

Eigenschaft

Molmasse

Vernetzungsdichte

Kristallinität

Glasübergangstemperatur

Füllstoffe

Flexibilisierer

Schlagzähmodifizierer

Effekt auf die Flexibilität

negativ

negativ

negativ

negativ

negativ

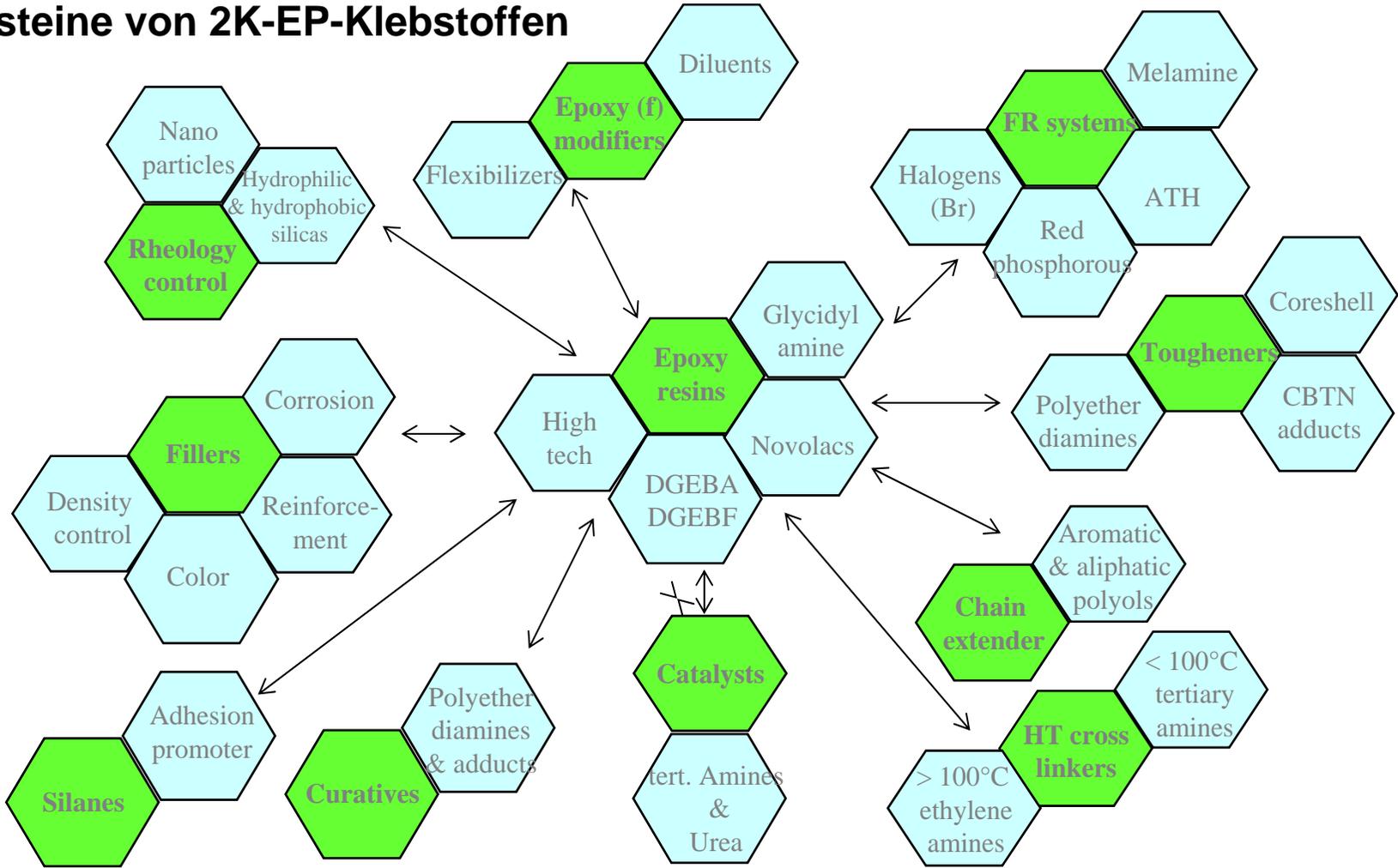
positiv

positiv



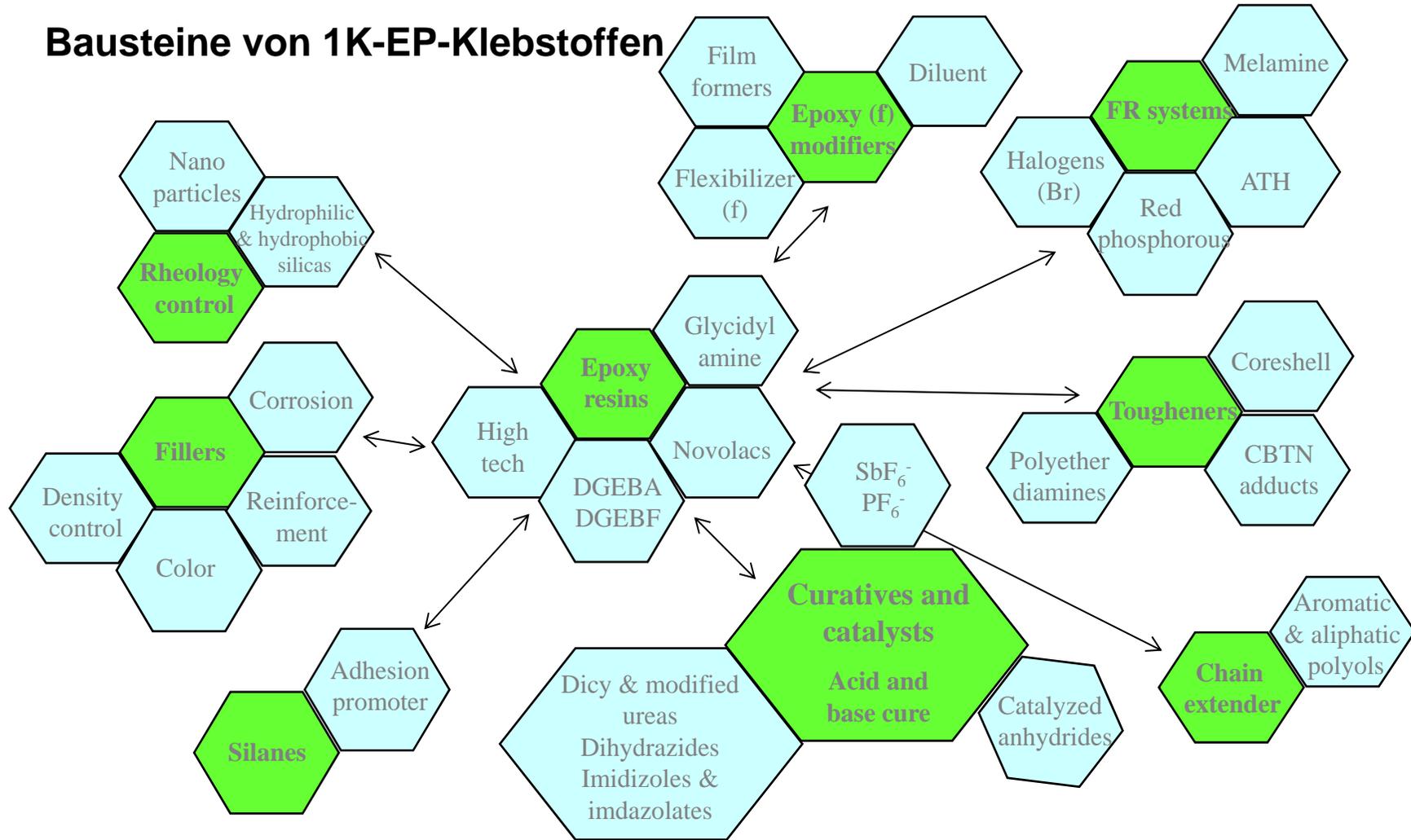
Formulierungen

Bausteine von 2K-EP-Klebstoffen



Formulierungen

Bausteine von 1K-EP-Klebstoffen

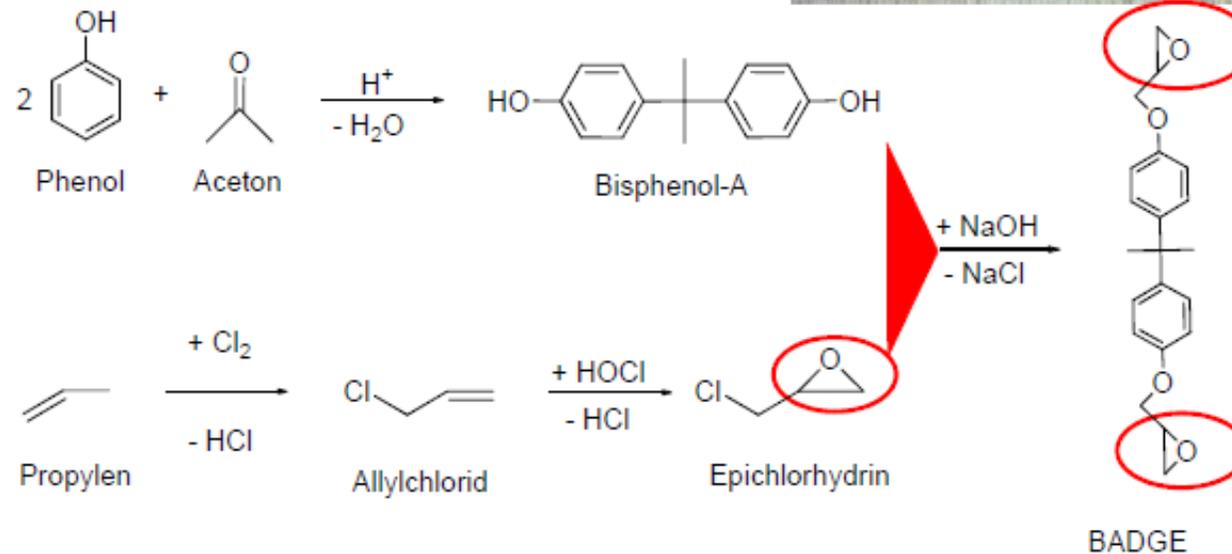


Formulierungen

Bisphenol-A-Diglycidyl-ether (BADGE)

Herstellung

„BLR (basic liquid resin)“,
„Standard – Flüssigharz“



Standard – Flüssigharz: Viskosität ca. 12'000 mPas, kristallisiert in Kälte aus
Reines BADGE fest, Schmelzpunkt 42°C, Molekulargewicht 340

Dr. J. Finter, Sika AG

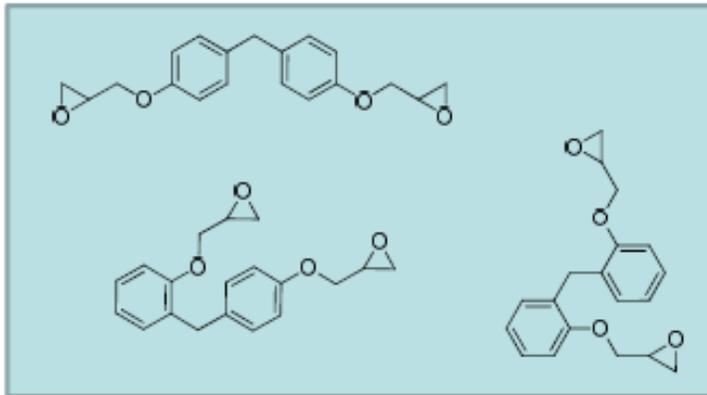
Klebtechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM

Formulierungen

Andere technische Epoxide aus Phenolen

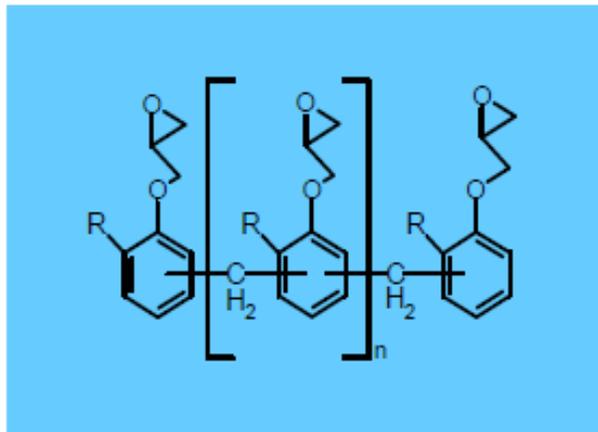
- aus Phenol-novolac und **Epichlorhydrin**



BFDGE – Bisphenol-F-Diglycidylether

„Bis-F Harz“

Niederviskoser, mehrere Isomere



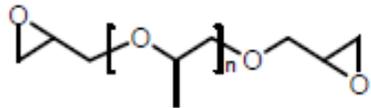
R = H : Glycidylisierter Phenol-
Novolak

R = CH₃ : Glycidylisierter Kresol-
Novolak

Dr. J. Finter, Sika AG

Formulierungen

Technische Epoxide aus aliphatischen primären Alkohole und **Epichlorhydrin**



Polypropylenglykol -

Hexandiol -

Butandiol -

Cyclohexandimethanol -

diglycidylether

diglycidylether

diglycidylether

diglycidylether

Reaktivverdünner

monofunktionelle oder di - tri-funktionelle aliphatische oder aromatische Glycidylverbindungen. Deutlich niedrigere Viskosität als BADGE

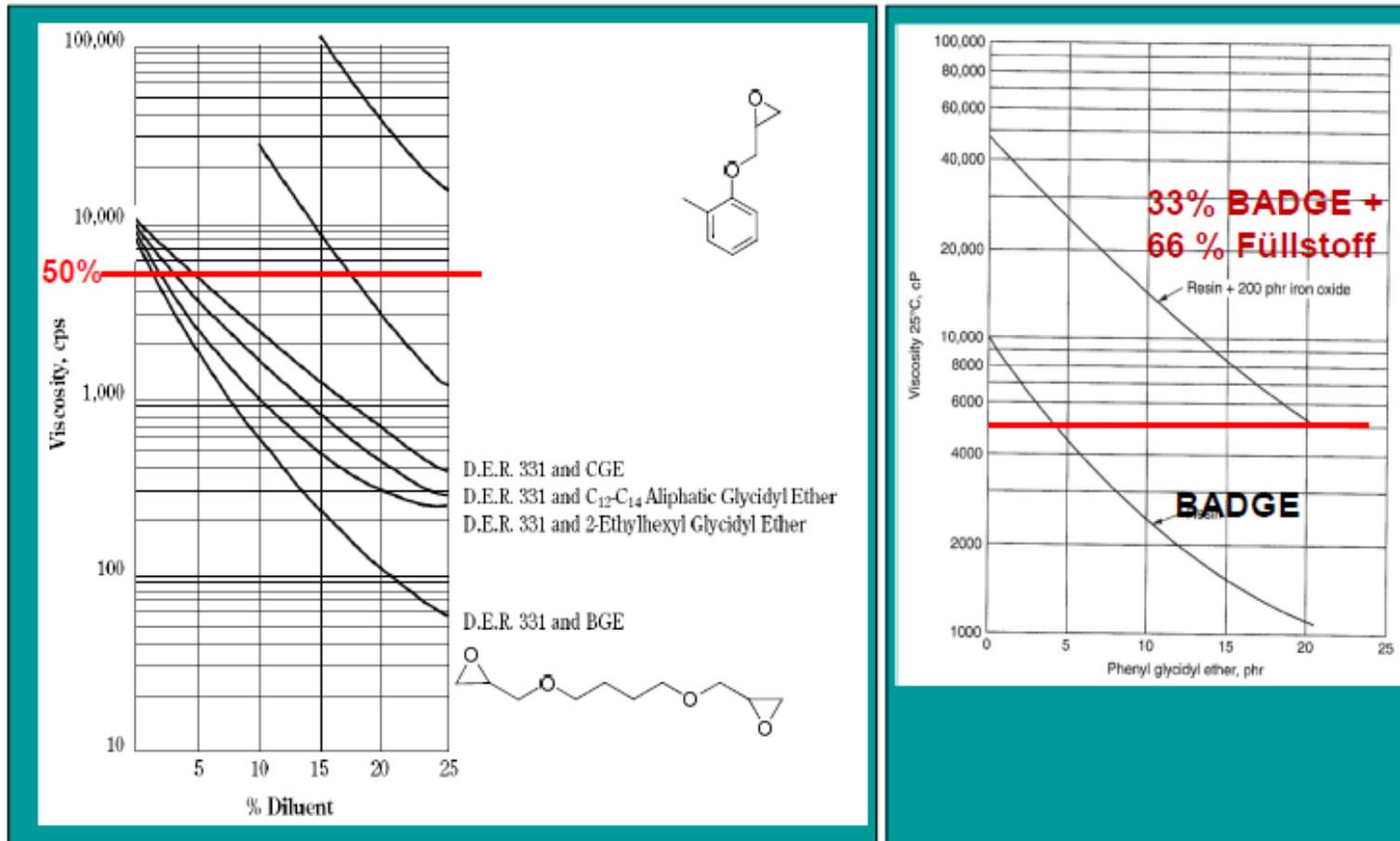
Dr. J. Finter, Sika AG

Klebtechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM

Formulierungen

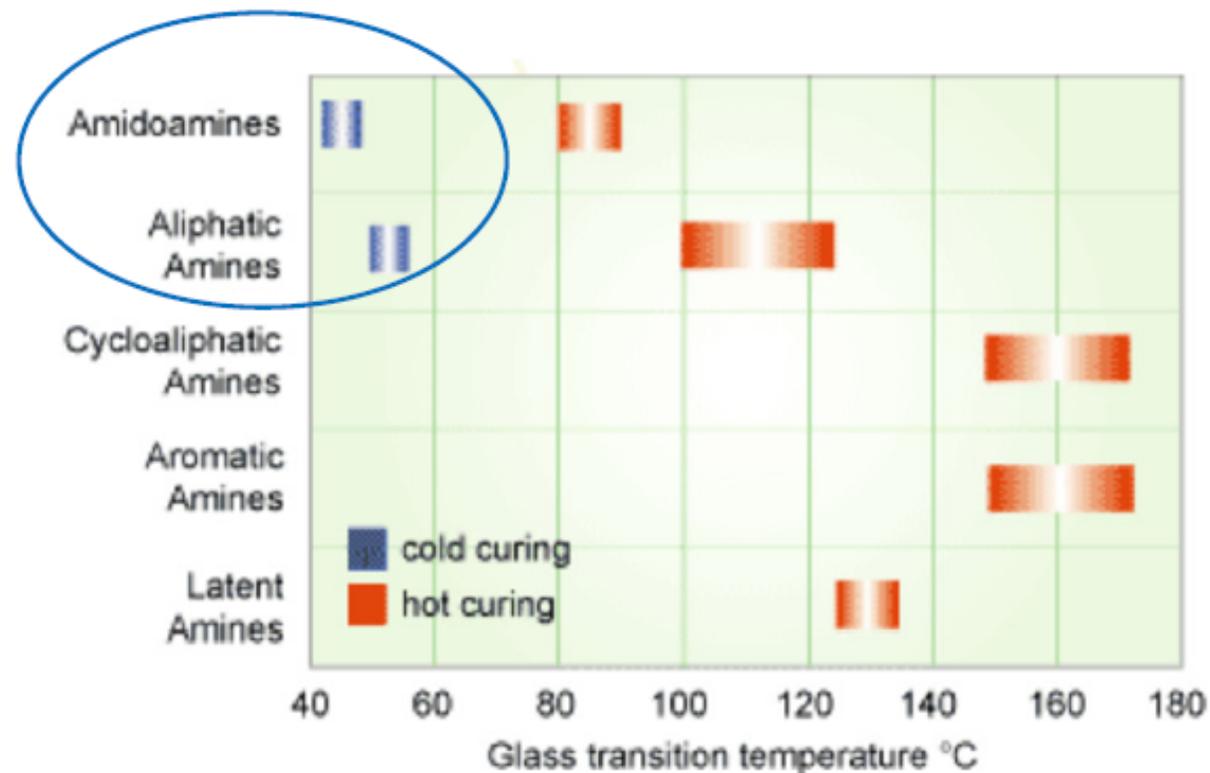
Viskosität von Flüssigharz mit Reaktivverdünnern



Dr. J. Finter, Sika AG

Formulierungen

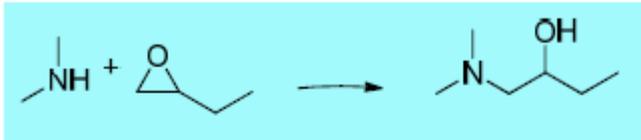
Glastemperatur von BADGE/Amin Netzwerken für verschiedene Aminhärter



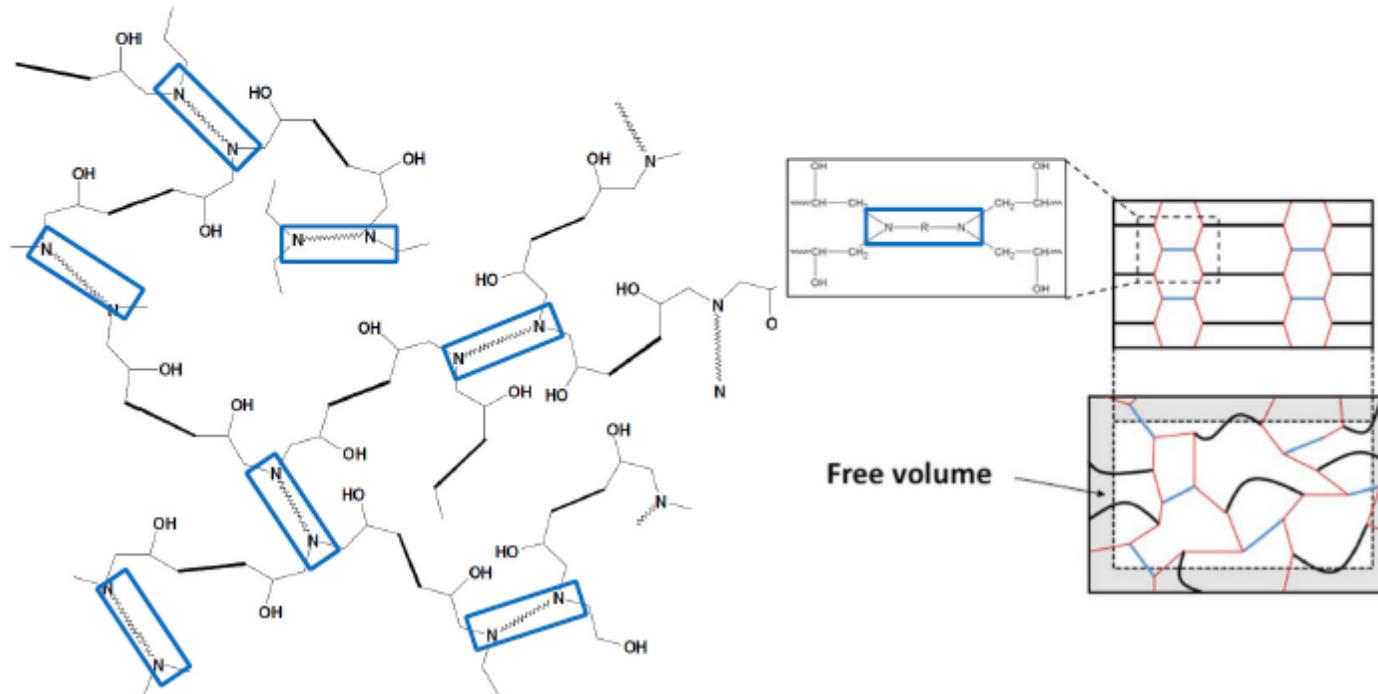
Dr. J. Finter, Sika AG

Formulierungen

Epoxy-Amin Reaktion



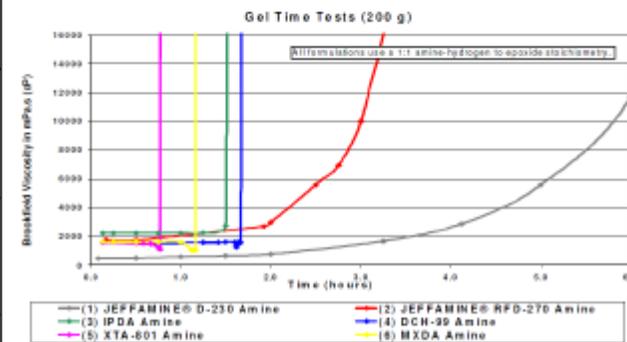
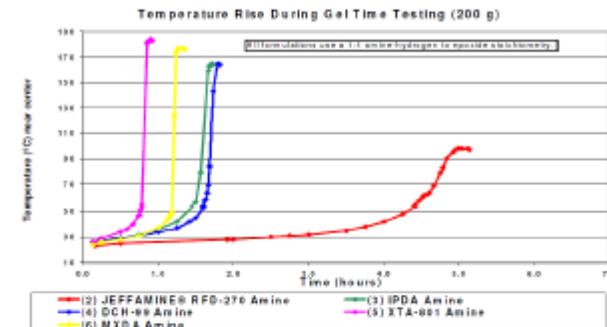
Hohe Exothermie: 95 kJ/mol
Höhere Polarität



Dr. J. Finter, Sika AG

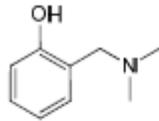
Schnelle und langsame Diamine

	phr	Gel-zeit (min)	Peak Temp (°C)	Zeit bis Peak (min)	T _g (°C)	
					7 Tage RT	6 h 70 °C
<chem>CC(C)NCCOC(C)N</chem> x=2,6	32	350	30	(507)	52 (90)	65
<chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem>	36	180	98	(300)	52 (112)	85
<chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem> <chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem>	15	101	165	108	51 (136)	96 150
<chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem> <chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem>	23	94	165	103	52 (150)	105 153
<chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem> <chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem>	18	71	177	76	55 (121)	116
<chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem> <chem>CC(C)NCCOC1CCCCC1N</chem>	21	47	184	54	55 (141)	134



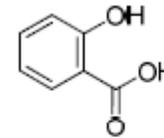
Dr. J. Finter, Sika AG

Typische Amin-Beschleuniger

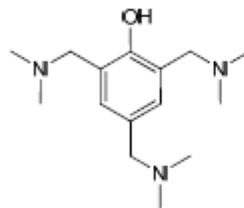


Molecular Weight: 151.21

Ancamine K 1100

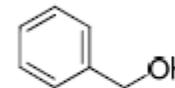


Salicylsäure



Molecular Weight: 265.39

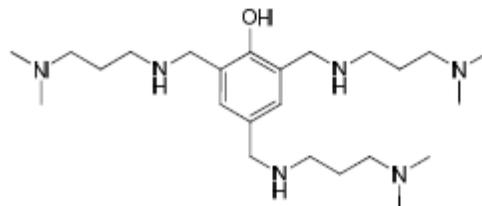
HY 960
Ancamine K 54



Benzylalkohol



Di-mercapto-
triethylenglykol



TMPTA
Trimethylolpropan-
tri-acrylat

Dr. J. Finter, Sika AG

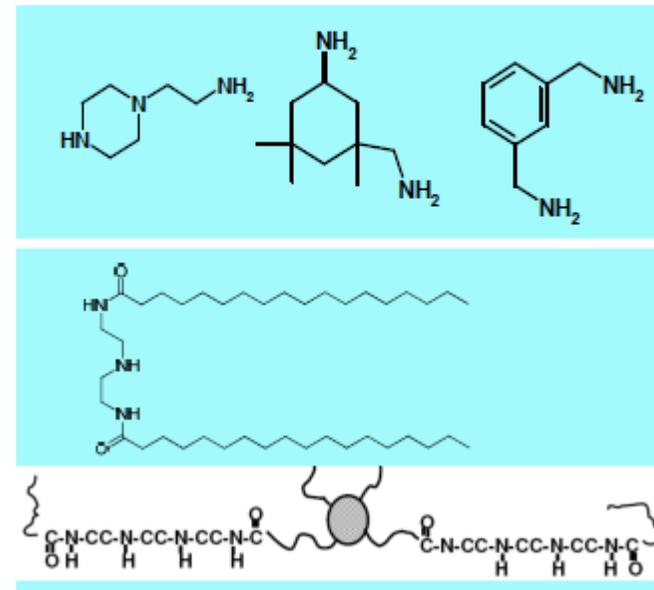
Formulierungen

Formulierungsbeispiel 1: Flexibler 2K Klebstoff , 7 Tage RT

		Equivalente Gew.	Equiva. Gew.
BADGE	50.5	0.27	190
Epodil 748 (C14 epoxid)	7	0.04	
Talkum	40		
Aerosil	2.5		
	100		

Ancamide 2482	15	0.12	125
Ancamide 910	38	0.17	230
Alumium Pulver	20		
Talkum	25		
Aerosil	2		
	100		

Ancamide 910: Polyamidoamid aus Dimerfettsäure
 Ancamide 2482: Polyamidoamid (60%) in IPDA,
 MXDA, Aminoethylpiperazin



Dr. J. Finter, Sika AG

Klebtechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM

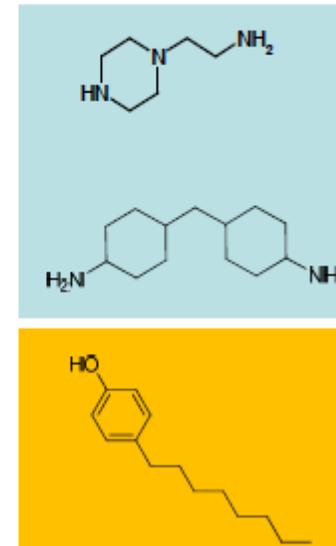
Formulierungen

Formulierungsbeispiel 2:
Schneller 2K Klebstoff , 7 Tage RT, 3 St. Filmtrockenzeit

		Equivalente Gew.	Equiva. Gew.
BADGE	60	0.32	190
Talkum	38		
Aerosil	2		
	100		

Ancamine 2390	46	0.23	204
Ancamine 1768	9	0.09	95
Alumium Pulver	16		
Talkum	27		
Aerosil	2		
	100		

Ancamine 2390: Gemisch aus Nonylphenol und H12-DDM
Ancamine 1768: Gemisch aus Nonylphenol und Aminoethylpiperazin



Dr. J. Finter, Sika AG

Klebertechnik und Oberflächen

© Fraunhofer IFAM