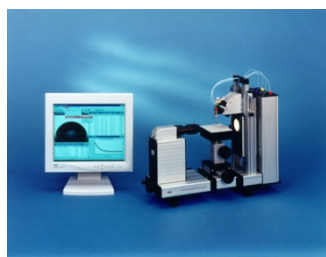


Application Report

Benetzung und Haftung von Hotmelts

Application report: AR223d
Industry section: Adhesives, chemical industry
Author: PR
Date: 2001

Method:



Drop Shape Analysis System
DSA10



Force Tensiometer K12

Keywords: Hotmelts, adhesion, surface tension, surface free energy, elevated temperature

Benetzung und Haftung von Hotmelts – Optimierung durch Messung der Oberflächenspannung bei hohen Temperaturen

In vielen industriellen Verarbeitungsprozessen, in denen Klebstoffe zum Einsatz kommen, spielt die optimale Einstellung der Oberflächenspannung der beteiligten Fest- und Flüssigphasen eine entscheidende Rolle für die Benetzung und Haftung.

Hotmelts bzw. Heißklebstoffe beginnen bei Temperaturen oberhalb 100°C zu erweichen. Optimale Anwendungstemperaturen dieser Klebstoffe liegen, je nach Zusammensetzung, in Bereichen zwischen 110°C und 160°C. In diesem Temperaturbereich ist die Viskosität dieser Klebstoffe niedrig genug, um diese auf den zu verklebenden Flächen optimal aufzutragen. Um die Oberflächenspannung sowie die Benetzungseigenschaften beurteilen zu können, müssen die zugehörigen Untersuchungen auch in dem Temperaturbereich durchgeführt werden, die den Anwendungstemperaturen entsprechen.

Für die Beurteilung der Benetzbarkeit wurden die Kontaktwinkel für den liegenden Tropfen auf PTFE sowie die Oberflächenspannungen aus der Tropfenkonturanalyse des hängenden Tropfens von handelsüblichen sowie von Industrieklebstoffen mit Hilfe des Tropfenkontur-Analyse-Systems DSA10 von KRÜSS GmbH bestimmt. Das zugehörige Hochtemperatur-Dosiersystem ermöglichte Messungen im Anwendungsbereich der Heißkleber zwischen 110°C und 170°C. Aus den Ergebnissen der Messungen wurden die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannung, die entscheidende Kriterien für die Benetzbarkeit darstellen, sowie die Adhäsionsarbeit, die hier ein Maß für die Haftung des Heißklebers auf der jeweiligen Festkörperoberfläche ist, berechnet.

Kontaktwinkel und Benetzung

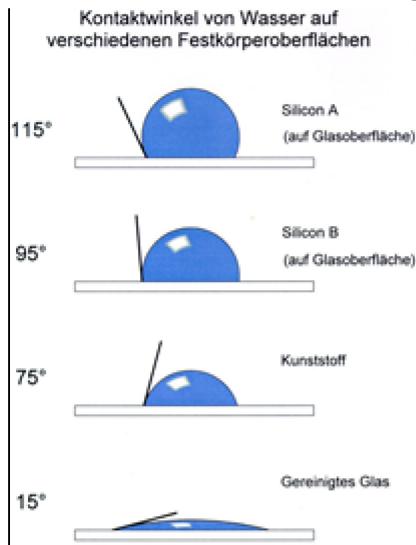


Abb. 1: Beispiele für die Ausbildung von Kontaktwinkeln – Wasser auf verschiedenen Oberflächen.

Unter Benetzung versteht man die Ausbildung einer Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper anstelle der Oberfläche Festkörper/Gas. In diesem Fall ist der Festkörper die zu verklebende Oberfläche und die Flüssigkeit der Heißkleber bei der entsprechenden Anwendungstemperatur. Der Kontaktwinkel θ , den die Flüssigkeit mit der Festkörperoberfläche bildet, gibt an, wie eine Oberfläche von einer Flüssigkeit benetzt wird. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet vollständige Benetzung, d.h. die Flüssigkeit spreitet auf dem Festkörper. Je größer der Kontaktwinkel wird, desto schlechter ist die Benetzung. In Abbildung 1 sind einige Beispiele für die Ausbildung von Kontaktwinkeln aufgezeigt.

Bei Kontaktwinkeln $\theta < 90^\circ$ benetzt die Flüssigkeit den Festkörper, es wird eine Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper anstelle der Oberfläche Festkörper/Gas ausgebildet. Bei $\theta > 90^\circ$ ist der Festkörper durch die Flüssigkeit nicht benetzbar. Für den Grenzfall $\theta = 180^\circ$ ist die Adhäsionsarbeit zwischen Festkörper und Flüssigkeit gleich Null; da jedoch in allen Systemen disperse Wechselwirkungen auftreten, wird dieser Grenzfall praktisch nicht erreicht.

Oberflächenspannung von Flüssigkeiten – Oberflächenenergie von Festkörpern

Zur Beurteilung der Benetzbarkeit des Festkörpers mit einer Flüssigkeit ist sowohl die Kenntnis der Oberflächenenergie des Festkörpers (bei Festkörpern wird anstelle des Begriffs Oberflächenspannung häufig der Ausdruck „Oberflächenenergie“ verwendet) als auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ausschlaggebend. Allerdings können Festkörper mit ähnlicher Oberflächenenergie sehr unterschiedliche Benetzungseigenschaften gegenüber einer bestimmten Flüssigkeit aufweisen. Die Erklärung dieses Phänomens liegt in der genaueren Betrachtung der Größe „Oberflächenenergie“ bzw. „Oberflächenspannung“.

Die Gesamtoberflächenspannung setzt sich zusammen aus einem dispersen, σ^D , und einem polaren Anteil, σ^P :

$$\sigma = \sigma^D + \sigma^P \quad (1).$$

Der disperse Anteil der Oberflächenspannung σ^D setzt sich zusammen aus:

- Van der Waals-Wechselwirkungen
- und der polare Anteil σ^P aus:
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Lewis Säure-Base-Wechselwirkungen.

Trotz gleicher Oberflächenspannungen kann das Verhältnis der beiden Anteile sehr unterschiedlich sein. Für die Beurteilung der Benetzung sind nur die Anteile von Bedeutung, die von beiden Phasen ausgehen und zur Wechselwirkung beitragen können. Bei einem Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper kommt es also nur zwischen den beiden polaren bzw. zwischen den beiden dispersen Anteilen zu Wechselwirkungen. Ist eine der beiden Phasen unpolar, d.h. $\sigma^P = 0$, können nur disperse Wechselwirkungen auftreten.

Adhäsionsarbeit

Die Adhäsionsarbeit charakterisiert die Stärke der Haftung zwischen zwei Oberflächen. Ist der polare sowie der disperse Anteil der Oberflächenspannung/-energie für beide Phasen bekannt, berechnet sich die Kohäsionsarbeit nach der Theorie von Dupré nach folgender Gleichung (2):

$$\Delta G^a = \sigma_{12} - \sigma_1 - \sigma_2 = -2[(\sigma_1^D * \sigma_2^D)^{1/2} + (\sigma_1^P * \sigma_2^P)^{1/2}] = -W_{12}^a \quad (2).$$

Je größer der Wert für W_{12}^a , umso stärker ist die Haftung zwischen den beiden Phasen. Die Werte für eine gegebene Flüssigkeit können nun mit den Daten verschiedener Festkörper kombiniert und daraus die optimalen Eigenschaften der Festkörperoberfläche für eine maximale Haftung bestimmt werden.

Messung der Oberflächenspannung von Heißklebstoffen (Pendant Drop-Methode)

Zur Messung der Oberflächenspannung wurde ein Tropfenkonturanalyse-System DSA10 mit einem Hochtemperatur-Dosiersystem der Firma KRÜSS GmbH verwendet. Es wurden zwei handelsübliche Heißklebstoffe für Klebepistolen sowie drei Industrieheißklebstoffe, die z.B. als Klebstoffe für Babywindeln eingesetzt werden, getestet. In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der Probenbezeichnungen zu finden.

Probenbezeichnung	Charakterisierung
Probe P	handelsüblicher Heißklebstoff
Probe U	handelsüblicher Heißklebstoff, für Niedertemperatur-Klebepistole
Muster 1	Industrieklebstoff
Muster 2	Industrieklebstoff
Muster 3	Industrieklebstoff

Tabelle 1: Gemessene Heißklebstoffe und die im Weiteren verwendete Probenbezeichnung



Abb. 2: Videoaufnahme des hängenden Tropfens, Probe U, 110°C

Mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens (Abb. 2) wurde die Oberflächenspannung des Heißklebstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur im Temperaturbereich von 110°C bis 170°C je nach Klebstoff bestimmt. Der Tropfen wurde mit einer Videokamera und der Software DSA1 der Firma KRÜSS GmbH aufgenommen, die Tropfenkontur unter Verwendung der Young-Laplace-Gleichung gefittet und die Oberflächenspannung berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Probe	Temperatur [°C]	Oberflächenspannung [mN/m]	Kontaktwinkel θ [°]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Probe P	120	44,31	58,9	44,31	0
Probe U	120	43,81	54,3	54,3	0
Muster 1	120	28,94	49,6	28,44	0,5
	130	27,79	47,3	27,79	0,31
	140	27,13	46,8	26,11	1,02
	150	25,92	47,3	23,65	2,27
	160	25,19	48,4	21,96	3,23
Muster 2	120	24,20	55,6	17,93	6,27
	130	23,26	54,8	16,80	6,45
	140	22,62	56,5	15,40	7,22
	150	21,94	56,8	14,41	7,53
	160	20,75	57,4	12,74	8,00
Muster 3	130	27,81	60,6	21,49	6,32
	140	26,04	60,7	18,78	7,24
	150	24,76	61,0	16,90	7,86

Tabelle 2: Oberflächencharakterisierung der Heißklebstoffe

Die handelsüblichen Heißklebstoffe weisen eine höhere Oberflächenspannung auf als die Industrieklebstoffe. Die Industrieklebstoffe Muster 1 bis 3 zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung ab (Tabelle 2). Gleichzeitig wurde die Oberflächenspannung für alle Industrieklebstoffe zeitabhängig bei konstanter Temperatur gemessen (Abbildung 3). Hier gab es deutliche Unterschiede in der Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Tropfenalter. Muster 2 wies im Gegensatz zu den beiden anderen Industrieklebstoffen eine mit zunehmendem Tropfenalter konstante Oberflächenspannung auf.

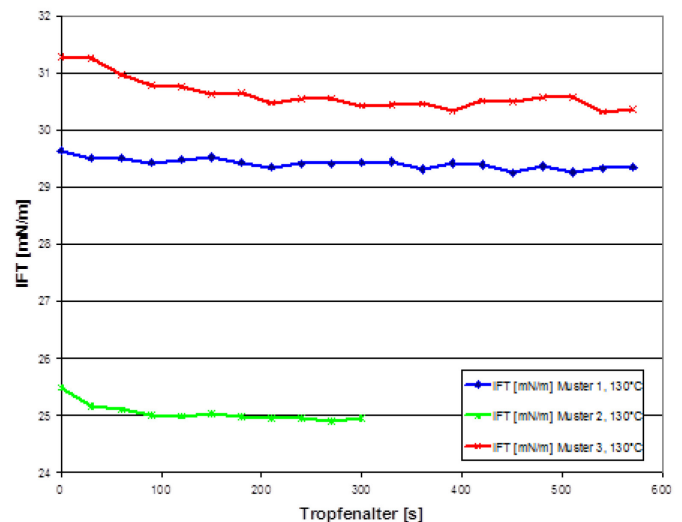


Abb. 3: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Tropfenalter für die Proben „Muster 1“, „Muster 2“ und „Muster 3“

Messung der Kontaktwinkel von Heißklebstoffen auf PTFE-Plättchen (Sessile Drop-Methode)

Das verwendete Messgerät sowie die Testsubstanzen sind identisch mit den im vorhergehenden Kapitel erwähnten Geräten und Substanzen. Mit Hilfe des Hochtemperatur-Dosiersystems wurde ein Tropfen auf ein PTFE-Plättchen gegeben und der rechte und linke Kontaktwinkel mit der Software DSA1 gemessen sowie der Mittelwert der beiden Werte gebildet. Als Fit-Methode zur Beschreibung der Tropfenform wurden die Tangenten1- und Tangenten2-Methode gewählt. In Tabelle 2, Spalte 4 sind die ermittelten Kontaktwinkel aufgeführt. Alle Kontaktwinkel sind kleiner 90°, besonders niedrige Kontaktwinkel und damit eine gute Benetzbarkeit gegenüber PTFE weist Muster 2 auf.

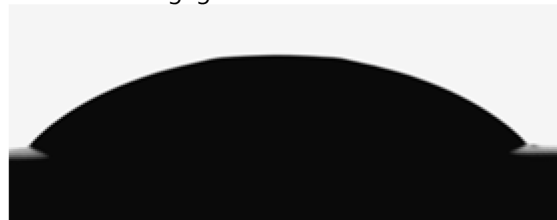


Abb. 4: Kontaktwinkelmessung am liegenden Tropfen, Probe U, 130°C

Mit der Oberflächenspannung sowie dem Kontaktwinkel auf PTFE lässt sich nun für jede Probe in Abhängigkeit von der Temperatur der disperse Anteil der Oberflächenspannung nach Gleichung (3)¹ berechnen:

$$\sigma_l^d = \frac{\sigma_l^2}{4\sigma_s} (1 + \cos \theta)^2 \quad (3)$$

wobei σ_l^d der gesuchte disperse Anteil der Flüssigkeit (des Heißklebers), σ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_s die Oberflächenspannung eines unpolaren Festkörpers (PTFE) und θ der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf dem unpolaren Festkörpers ist. Der polare Anteil ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtoberflächenspannung und des dispersen Anteils.

In Tabelle 2 sind die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannungen für die Heißkleber zusammengefasst. Probe P, Probe U und Muster 1 besitzen nur sehr geringe polare Anteile, bei Muster 2 und 3 liegen die polaren Anteile deutlich höher.

Berechnung der Adhäsionsarbeit

Aus den dispersen und polaren Anteilen der Oberflächenspannung der Klebstoffe lässt sich nun die Adhäsionsarbeit für Feststoffoberflächen berechnen, sofern von diesen ebenfalls der disperse und polare Anteil der Oberflächenspannung bzw. -energie bekannt ist. Exemplarisch wurde in Tabelle 3 für den Heißkleber Muster 1 bei 140°C die Adhäsionsarbeit für verschiedene, in der Praxis häufig verwendete Feststoffoberflächen berechnet und zusammengestellt.

Besonders auffällig sind die hohen Werte der Adhäsionsarbeit für Glas, PMMA und PET. Alle diese Stoffe zeichnen sich durch einen hohen dispersen Anteil der Oberflächenspannung aus, der mit dem dispersen Anteil des Klebstoffes in Wechselwirkung treten kann. Je höher die Adhäsionsarbeit W_{12}^a , umso stärker ist die Haftung des Klebstoffes auf der Festkörperoberfläche.

Kombination Klebstoff/Festkörperoberfläche	Adhäsionsarbeit W_{12}^a [mJ/m ²]
Muster 1 / ABS	66,15
Muster 1 / Aluminiumoxid	54,72
Muster 1 / Glas	73,89
Muster 1 / Eisenoxide auf Eisen	52,96
Muster 1 / PA6.6	64,59
Muster 1 / PC	64,87
Muster 1 / PE-LD	57,90
Muster 1 / PE-HD	60,55
Muster 1 / PET	66,61
Muster 1 / PMMA	69,17
Muster 1 / PP	58,13
Muster 1 / PS	66,30
Muster 1 / PVC	64,30
Muster 1 / PTFE	46,52
Muster 1 / PVC	64,30
Muster 1 / Stahl	57,95

Tabelle 3: Verschiedene Kombinationen Klebstoff/Festkörperoberfläche für Muster 1 und 140°C

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannungen sowie die Kontaktwinkel auf PTFE verschiedener Heißklebstoffe wurden mit dem Tropfenkonturmesssystem DSA10 in Verbindung mit dem Hochtemperatur-Dosiersystem ermittelt. Es konnte gezeigt werden, wie sich daraus der disperse und polare Anteil der Oberflächenspannung sowie die Adhäsionsarbeit berechnen und welche Bedeutung diesen bei der Interpretation in Hinsicht auf die praxisrelevante Größe „Benetzung“ zukommt.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>

¹ Quelle: W. Rabel; Farbe und Lack, 77 Jg., Nr. 10