

IPF Dresden

Name der Forschungsstelle

14578 BG

IGF-Vorhaben-Nr.:

01.10.2005 – 31.07.2008

Bewilligungszeitraum

**Gemeinsamer Schlussbericht für den Zeitraum: 01.10.2005-31.07.2008**

zu dem aus den Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema:

**Chemisches Verfahren zur Herstellung von Kunststoffformteilen mit be-  
flockten Oberflächen als Einstoffsystem auf der Basis von Polyamid**

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende Angaben zusätzlich zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

- ist beigefügt
- liegt bereits vor
- wird fristgerecht nachgereicht

Unterschriften der Projektleiter:

Dresden,

-----  
F.st. 1: Dr. Dieter Lehmann

Dresden,

-----  
F.st. 2: Dr. Gerald Hoffmann

Krefeld,

-----  
F.st. 3: Dr. Thomas Banners

# INHALT

<b>ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	<b>3</b>
<b>1 FORSCHUNGSTHEMA</b>	<b>4</b>
<b>2 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>4</b>
<b>3 FORSCHUNGSZIEL / ERGEBNISSE / LÖSUNGSWEG / PROJEKTMANAGEMENT</b>	<b>6</b>
<b>3.1 Forschungsziel</b>	<b>6</b>
3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	6
3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	7
<b>3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungszieles</b>	<b>7</b>
<b>3.3 Durchgeführte Arbeiten</b>	<b>8</b>
3.3.1 Materialien und Methoden	9
3.3.2 Entwicklung anforderungsgerechter Schmelzklebstoffe	14
3.3.2.1 Verlauf und Konzept der Arbeiten	14
3.3.2.2 Ergebnisse	16
3.3.3 Oberflächenvorbehandlung des Substrats zur Verbesserung der Haftung	32
3.3.3.1 Auswirkungen einer Plasmavorbehandlung des PA-Substrats auf die Flockeigenschaften	32
3.3.3.2 Zusammenfassung	41
3.3.4 Applikationstechnologie und Beflockung bei Schmelzklebstoffen	41
3.3.4.1 Arbeitsinhalte	41
3.3.4.2 Beflockungsgeräte	42
3.3.4.3 Klebstoffapplikation	43
3.3.4.4 Ergebnisse mit Klebstoff DK1	45
3.3.4.5 Ergebnisse mit Klebstoff SK1	46
3.3.4.6 Ergebnisse mit Klebstoff SK2	48
3.3.4.7 Ergebnisse mit Klebstoff RSK1	48
3.3.4.8 Ergebnisse mit Klebstoff RSK2	52
3.3.4.9 Ergebnisse mit Klebstoff RSK3 und RSK4 (Industrierversuche)	54
3.3.4.10 Ergebnisse mit Klebstoff RSK5 (Prinzipversuche in der Industrie)	55
3.3.4.11 Ergebnisse mit Klebstoff RSK6 (Prinzipversuche in der Industrie)	55
3.3.4.12 Ergebnisse mit Klebstoff RSK7 (modifizierter Klebstoff)	56
3.3.4.13 Zusammenfassung der Ergebnisse	56
3.3.4.14 Thermische Betrachtungen	57
3.3.5 Schlussfolgerungen für den Einsatz von Schmelzklebstoffen zum Beflocken	64
<b>4 WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG DES FORSCHUNGSTHEMAS FÜR KLEINE UND MITTLERE UNTERNEHMEN (KMU)</b>	<b>65</b>
4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse	66
4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	66
<b>5 BEABSICHTIGTE UMSETZUNG DER ANGESTREBTEN FORSCHUNGSERGEBNISSE</b>	<b>66</b>

# **Zusammenfassung und Schlussfolgerungen**

## ***Dispersionsklebstoffe***

Dispersionsklebstoffe haben sich seit mehr als 20 Jahren in der Technik bewährt. Sie können zuverlässig und unkompliziert durch Sprühen oder Rakeln appliziert werden. Nachteilig sind die lange Trockenzeit, die eine Integration in die angrenzenden Prozessschritte erschwert, sowie der hohe Energiebedarf, der für die Klebstofftrocknung benötigt wird. In diesem Forschungsvorhaben wurden Schmelzklebstoffe untersucht, mit denen die aufgeführten Nachteile stark reduziert bzw. eliminiert werden können. Neben der Erprobung kommerzieller Produkte wurden auch effektive Synthesewege für anforderungsgerechte Schmelzklebstoffe erarbeitet.

## ***Copolyamide und Copolyester***

Die untersuchten nichtreaktiven Schmelzklebstoffe aus der Klasse der Copolyamide und Copolyester erfordern hohe Applikationstemperaturen und eine vorherige Erwärmung des Substrates. Eine Applikation durch Sprühen ist aber nicht möglich. Die mit Schmelzklebstoff beflockten Teile haben gegenüber dem Einsatz von Dispersionsklebstoffen eine hochwertige Oberfläche mit guter Flockdichte sowie hohen Festigkeitswerten. Nachteilig ist vor allem die kurze Offenzeit des Klebstoffes. Mit eigenen technologischen Lösungen gelang eine effektive Lösung dieses Problems.

## ***Einfluss der Substratoberfläche bei Nutzung von Schmelzklebstoff***

Eine Oberflächenmodifizierung durch grenzflächenreaktives Spritzgießen oder Plasmabehandlung führte zu niedrigeren Oberflächenwiderständen der Substratoberfläche. Speziell die Plasmabehandlung erhöhte die Flockdichte aufgrund der Ladungsdissipation und z. T. die Klebstoffhaftung. Einen wesentlich größeren Effekt auf Verlauf, Flockdichte und Festigkeit hatte die Vorwärmung der Substratoberfläche, so dass auf eine chemische Oberflächenfunktionalisierung verzichtet werden kann. Ideal eignete sich die Nutzung der Restwärme aus dem Formgebungsverfahren (Spritzgießen). Diese Verfahrenskombination würde allerdings Neuordnungen in den Prozessabläufen nach sich ziehen.

## ***Reaktive Schmelzklebstoffe***

Die kommerziellen reaktiven Schmelzklebstoffe sind bei der Verarbeitungstemperatur von 130 °C niedrigviskos und können leicht und in guter Qualität durch Rakeln, aber nicht durch Sprühen, appliziert werden. Der Energiebedarf ist gering. Die Beflockungen sind gleichmäßig und die erreichbare Flockdichte ist hoch. Eine Handfestigkeit wird nach einigen Minuten durch Abkühlen und Erstarren erreicht. Damit sind die angestrebten kurzen Taktzeiten von 1 bis 2 Minuten realisierbar, im Gegensatz zu ca. 30 Minuten bei Dispersionsklebstoffen. Die Endfestigkeit wird durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit erreicht. Die Festigkeit der Beflockung ist dann sehr hoch und mit den gegenwärtigen Prüfmethoden teilweise nicht erfassbar.

Durch Eigensynthese von Additiven sind Modellklebstoffe auf Basis von Blends aus Diolterminierten aliphatischen Polyestern und Polymerelektrolyten entstanden. Diese weisen im Vergleich zu kommerziellen Klebstoffen eine geringere Viskosität und einen geringen elektrischen Widerstand auf. Damit sind sie elektrostatisch ableitfähig und auch für große Probenflächen geeignet. Die Schmelzklebstoffadditive dürften ein großes Potential für Flockklebstoffe und für andere Klebstoffanwendungen haben.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht**

# 1 Forschungsthema

Chemisches Verfahren zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen mit beflockten Oberflächen als Einstoffsystem auf der Basis von Polyamid

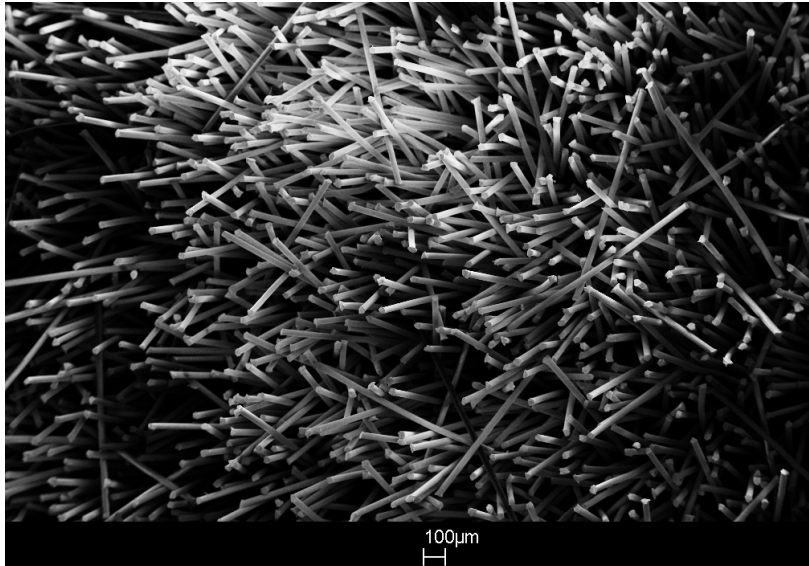


Abbildung 1: REM-Aufnahme eines beflockten Formteils unter Verwendung von Schmelzklebstoff

## 2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

### *Ausgangssituation*

Mit der Auswahl eines Polyamid (PA)-Einstoffsystems stehen Flockfasern (PA 6.6) zur Verfügung, die die Anforderungen hinsichtlich Lichtechtheit, Scheuerbeständigkeit und Wiedererholung sehr gut erfüllen. Mit dem Einsatz von Schmelzklebstoffen lassen sich die Prozesszeiten im Vergleich zu üblichen Dispersionsklebstoffen wesentlich reduzieren und Energiekosten einsparen. Beim heute üblichen Einsatz von Dispersionsklebstoffen sind Trockenzeiten von 30 bis 40 min notwendig. Das Aufheizen und Abkühlen des Schmelzklebstoffes ist wesentlich schneller möglich. Dabei bleibt die Qualität der beflockten Oberflächen erhalten und kann z. T. noch erhöht werden.

### *Stand der Forschung*

Durch das Beflocken werden kurze Fasern mittels Klebstoff auf eine Unterlage appliziert (Abbildung 1). Die Unterlagen (sog. Substrate oder Trägermaterialien) waren ursprünglich textile Flächengebilde, insbesondere Gewebe. Das Beflocken wird in den Prozessschritten Klebstoff auftragen, beflocken, Klebstoff aushärten und reinigen unterteilt. Als Klebstoffe kommen heute fast ausschließlich Dispersionsklebstoffe zum Einsatz, die einen erheblichen Trockenaufwand erfordern. Die optimale Viskosität der Klebstoffe für das Beflocken liegt z. B. bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  bei ca.  $100 \text{ Pa s}$  und darunter.

Die speziell für den Flockprozess mit einer Präparation versehenen Fasern werden elektrostatisch aufgeladen und über eine Dosiereinrichtung in das elektrische Feld eingebracht. Die

Fasern transportieren Ladungen zur Gegenelektrode, welche über den Klebstoff und das Substrat abgegeben werden müssen. Dafür sind leitfähige Klebstoffe erforderlich. Das elektrische Feld wird durch den Ladungstransport und die Ladungsabgabe nicht abgebaut und bleibt demzufolge erhalten. Der Flockprozess dauert ca. 10 bis 30 Sekunden. Für die Beflockung von Formteilen kommen u. a. pneumatisch unterstützte Flockgeräte zum Einsatz.

Die Trocknung erfolgt in Trockenschränken oder Tunnelöfen. Bei Dispersionsklebstoffen muss das Wasser verdampft werden. Dieser Prozess dauert bei Klebstoffen speziell für Kunststoffe ca. 30 bis 40 Minuten. Der Einsatz von Schmelzklebstoffen ist hinsichtlich der Trockenzeiten und Energiekosten außerordentlich interessant.

Schmelzklebstoffe sind niedrigschmelzende Polymere, oft auf Basis von Polyamiden. Zum Beflocken werden Schmelzklebstoffe bisher ausschließlich im Transferflockverfahren eingesetzt, das für Formteile nicht nutzbar ist. Die Schmelzklebstoffe müssen in einem möglichst breiten Temperaturbereich als Schmelze vorliegen, ihr Schmelzpunkt muss niedriger als der der Formteile und Flockfasern sein, sie müssen eine gute Haftung zu den Formteilen und den Fasern garantieren und elektrisch ableitfähig sein. Mit der Entwicklung von polymeren Feststoffelektrolyten sind Materialien erhältlich, bei denen der Strom in den Zellen über Protonen oder gut bewegliche Ionen, z. B.  $\text{Li}^+$  geleitet wird. Die Ionen sind in einer Polyethylenoxid-(PEO)Matrix solvatisiert, die mit einem Verstärkungsmaterial (PA) geblendet wird.

Zur Verbesserung der Haftung und der Oberflächenleitfähigkeit erfolgt die Oberflächenmodifizierung von Polymeren durch Plasmabehandlung unter Anwesenheit von Sauerstoff, wodurch es zur Bildung von hydrophilen Hydroxyl- bzw. Carbonylgruppen kommt. Ein neuer Weg zu oberflächenmodifizierten Kunststoffformteilen ist das oberflächenreaktive Spritzgießen, wobei die Oberflächenmodifizierung bereits beim Spritzgießen erfolgt.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass der derzeitige Stand der Forschung in den einzelnen Teilgebieten Lösungswege für die einzelnen Problemfelder grundsätzlich erkennen lässt. Die Aufgaben in diesem Forschungsvorhaben können auf ein sicheres Wissensfundament aus den Teilgebieten zurückgreifen. Zur Lösung der Aufgaben muss der Stand der Forschung aus den Teilgebieten kombiniert werden. Dies ist nur durch die hier praktizierte interdisziplinäre und branchenübergreifende Arbeitsweise möglich.

### ***Voraussetzungen in den Forschungseinrichtungen***

Im IPF sind sowohl Erfahrungen zum oberflächenreaktiven Spritzgießen, zur reaktiven Extrusion und zu Polymerblends als auch die notwendige technische Ausstattung vorhanden. Alle modernen Methoden zur spektroskopischen, morphologischen, chromatographischen und thermischen Charakterisierung sowie zur Oberflächencharakterisierung, speziell zur Messung von Oberflächen- und Volumenleitfähigkeiten, sind verfügbar.

Das ITB hat langjährige Erfahrungen in der Entwicklung von Flockprozessen für den Einsatz in technischen Bereichen. In der Forschungseinrichtung sind ein elektrostatisches Handflockgerät, eine handelsübliche Flockanlage und alle weiteren für das Flocken und die Untersuchung der Flockstrukturen notwendigen Aggregate und Prüfgeräte vorhanden. Am ITB wurden umfangreiche Untersuchungen zu den Zusammenhängen zwischen den Klebstoffeigenschaften, insbesondere der Viskosität, der elektrischen Leitfähigkeit, der Klebstoffschichtdicke, den Maschinen- und Prozessparametern und der Flockqualität durchgeführt. Das Institut ist Mitglied im Flockverband, steht über diesen in einem regen Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Flocktechnik und arbeitet mit den Vertretern der Industrie eng zusammen.

Das DTNW beschäftigt sich seit langem mit der Oberflächenmodifizierung von Polymeren. Im Bereich der physikalischen Verfahren stehen auf photonischen Wechselwirkungen basierende Prozesse im Vordergrund. Im Hinblick auf die vorliegende Problemstellung steht

im DTNW ein Laborsystem zur einseitigen Plasmabehandlung zur Verfügung. Zur Analyse der behandelten Proben stehen entsprechende Messmethoden zur Bestimmung der Grenzflächenenergie, zur Bestimmung der mechanischen Beständigkeit der modifizierten Oberflächenschicht sowie entsprechende Verfahren zur chemischen und mikroskopischen Analyse zur Verfügung.

### ***Anlass für den Forschungsantrag***

Die Anregung für diesen Forschungsantrag geht auf Versuche mit Industriefirmen zur Verwendung von Schmelzklebstoffen zum Fixieren von Flockfasern auf Formteilen und auf Vorversuche des ITB zurück. Die Vorversuche haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, Schmelzklebstoffe zum Fixieren von Flockfasern einzusetzen. Die dabei aufgetretenen Probleme konnten jedoch mit den am ITB zur Verfügung stehenden Kapazitäten nicht gelöst werden. Bei der Diskussion der Forschungsstellen zeigten sich Lösungsansätze, die ein größeres Projektkonsortium erfordern, die aber grundsätzlich eine Lösung für die meist mittelständischen Firmen erwarten lassen.

## **3 Forschungsziel / Ergebnisse / Lösungsweg / Projektmanagement**

### **3.1 Forschungsziel**

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurden Grundlagen für ein neues Verfahren zur Beflockung von Kunststoffformteilen als Einstoffsystem erarbeitet. Das Verfahren soll eine ökonomisch effiziente Herstellung von beflockten dreidimensionalen Formteilen ermöglichen und wird durch

- das Aufbringen der Schmelzklebstoffpartikel auf das Kunststoffformteil und
- die Verwendung von Schmelzklebstoffen zur Fixierung von Flockfasern

charakterisiert.

Die Zielstellung sah die Orientierung auf ein Einstoffsystem auf Basis von Polyamiden vor.

#### **3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse**

Die Nutzung von Schmelzklebstoffen zur Flockfaserfixierung war mit einer Reihe von Problemen verbunden, die deren Nutzung bisher verhinderte. Eine Voraussetzung dafür war die Erarbeitung einer geeigneten Methode zum Aufbringen des Schmelzklebstoffes. Eine ökonomisch sehr interessante Variante ist das elektrostatische Auftragen. Dies erfordert, dass die zu beschichtende Kunststoffoberfläche Ladungen ableiten kann, wozu sie entsprechend vorbehandelt werden muss.

In eine dünne Schmelzklebstoffschicht erfolgt der Auftrag der Flockfasern. Wegen der kurzen Abbindezeit des Schmelzklebstoffes müssen die Prozessschritte sehr gut aufeinander abgestimmt werden. Hier sind Arbeiten zur Entwicklung leitfähiger Schmelzklebstoffe notwendig. Schließlich ist eine Technologie zur Beflockung in den Schmelzklebstoff zu entwickeln.

Die in diesem Projekt praktizierte branchenübergreifende Zusammenarbeit zwischen Naturwissenschaftlern mit Fachkenntnissen auf den Gebieten Polymerchemie und Oberflächen-

behandlung und Ingenieuren mit Fachkenntnissen auf dem Gebiet der elektrostatischen Beschichtung führte zu neuen technologischen Lösungen zur Beflockung.

### **3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse**

Als Flockklebstoffe werden z. Z. überwiegend lösungsmittelarme Dispersionsklebstoffe eingesetzt. Sie weisen eine relativ lange Trocken- und Abbindezeit auf, die letztendlich die Durchsatzrate in der industriellen Verarbeitung begrenzt. Schmelzklebstoffe dagegen zeichnen sich durch eine sehr geringe Abbindezeit aus und sind lösungsmittelfrei. Sie eignen sich hervorragend zur Fixierung von Flockfasern. Die Haftfestigkeiten der Fasern im Schmelzklebstoff übertreffen z. T. noch die von Fasern in Dispersionsklebstoffen. Die Flockfirmen sollen mit ihrem eigenen Know-how in die Lage versetzt werden, das Verfahren ohne größere Investitionen um- bzw. einzusetzen.

### **3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungszieles**

Die Arbeiten konzentrierten sich zunächst auf Einstoffsysteme basierend auf Polyamid, welche sich nutzbringend auf das spätere Recycling auswirken. Dies gilt sowohl für das Formteil als auch für den Schmelzklebstoff und die Flockfasern. Überdies wird die Festigkeit der Verbunde Formteil/Schmelzklebstoff und Schmelzklebstoff/Faser durch die Kompatibilität der Polymere unterstützt. Der Lösungsweg sah vor, die Schmelzklebstoffe pulverförmig elektrostatisch auf die Oberfläche des Kunststoffformteils zu übertragen. Nach dem Aufschmelzen werden die Fasern elektrostatisch in den flüssigen Schmelzklebstoff geflockt.

#### ***Methodischer Ansatz und Vorversuche***

##### *Beflockung*

Bei der elektrostatischen Beflockung werden kurze Fasern auf ein mit Klebstoff versehenes Trägermaterial aufgebracht. Auf dem Trägermaterial wird eine Schmelzklebstoffschicht erzeugt, welche entweder durch Aufschmelzen einer dünnen Pulverschicht oder durch Rakeln des flüssigen Schmelzklebstoffs entsteht. Dafür sind Klebstoffauftragungsmethoden zu modifizieren und weiterzuentwickeln. Die Flockfasern werden in den geschmolzenen Klebstofffilm elektrostatisch „eingeschossen“ und sind nach der Fixierung in diesem fest verankert. Zur Kompensation der Abkühlung kann mit Heißflock und vorgewärmtem Luftstrom gearbeitet werden. Bei der Entwicklung neuer Klebstoffe sind die Anforderungen der elektrostatischen Beflockung zu beachten. Ein Flockklebstoff muss so konzipiert sein, dass er die während des Flockprozesses von den Fasern aufgenommenen Ladungen aufnimmt und anschließend ableiten kann.

##### *Beschichtung des Formteils mit Schmelzklebstoff*

Die Schmelzklebstoffpartikel können elektrostatisch aufgetragen werden. Das Know-how der elektrostatischen Beschichtung der Beflockungsbetriebe kann hierzu genutzt werden. Zunächst wird Schmelzklebstoff mit Leitrußzusatz verwendet. Anschließend erfolgen Versuche mit leitfähigen Schmelzklebstoffen.

##### *Leitfähiger Schmelzklebstoff*

Da die Formteile entsprechend der Zielstellung aus Polyamid sind und um eine Verträglichkeit des Schmelzklebstoffs mit dem Formteil zu gewährleisten, sollte der Schmelzklebstoff ebenfalls aus Polyamid sein. Dem kommt entgegen, dass leistungsfähige Schmelzklebstoffe aus Copolyamiden aus PA 6 und PA 12 bestehen. Die Haftung des Schmelzklebstoffs

auf dem Formteil wird außerdem noch durch eine reaktive Kopplung über restliche Haftgruppen des Modifikators auf der Formteiloberfläche unterstützt.

Polyamide sind allerdings Nichtleiter mit Oberflächenwiderständen  $>10^{14} \Omega \text{ cm}$ . Für eine sichere Ableitung der Ladungen beim Beflocken wird dagegen ein Wert von maximal  $10^6 \Omega \text{ cm}$  gefordert. Zur Erzielung der Leitfähigkeit wird der Schmelzklebstoff mit leitfähigen Stoffen (Leiter) geblendet. Die Leitung erfolgt innerhalb der Leiterphase, teils reaktiv modifiziert, die kontinuierlich sein muss. Als Leitermaterial kommen z. B. Ruß und PEO-Salzmischungen in Betracht.

#### *Leitfähige Ausrüstung der Kunststoffoberfläche*

Um der elektrostatischen Aufladung entgegenzuwirken, müssen die Kunststoffoberflächen vor dem Schmelzklebstoffauftrag behandelt werden. Eine leitfähige Ausrüstung wird zunächst durch Behandlung der Oberfläche mit Plasma erzielt. Hierdurch werden funktionelle, ionische Gruppen auf der Oberfläche erzeugt, die die Hydrophilie und die Leitfähigkeit erhöhen. Im Laufe des Projektes wird das oberflächenreaktive Spritzgießen zur Erzeugung von leitfähigen Oberflächen angewandt.

#### *Vorversuche*

Das ITB führte gemeinsam mit Firmen des PA Vorversuche zum Flocken in Schmelzklebstoffe durch. Dabei wurde auf ein flächenförmiges Trägermaterial der Schmelzklebstoff raupenförmig aufgetragen und direkt in diesen Klebstoff geflockt. In Vorversuchen des IPF konnte bei Polyestern eine Reduzierung des Oberflächenwiderstandes erreicht werden, die eine Pulverlackierung ermöglichte. Bei unbehandelten Proben schlugen Lackierversuche dagegen fehl. Die Versuche weisen darauf hin, dass das Verfahren durchführbar ist. Die Erfahrungen der Forschungsstellen gewährleisteten die Entwicklung eines Verfahrens, welches sich durch eine hohe Verfahrenssicherheit auszeichnet.

### **3.3 Durchgeführte Arbeiten**

Das Projekt sah die Bearbeitung der folgenden Arbeitsfelder vor, die sich aus der Verwendung von Schmelzklebstoffen zur Beflockung ergaben:

- Entwicklung eines Schmelzklebstoffs mit
  - ausreichend niedriger Viskosität zur Applizierung durch Sprühen und
  - ausreichend niedrigem elektrischem Widerstand zur Ableitung der Ladungen beim Beflocken.
- Technologieminifizierung zur Applikation des Schmelzklebstoffs und zur Beflockung in den flüssigen Schmelzklebstoff.
- Überprüfung der Festigkeit und Haftung des Schmelzklebstoffs auf dem Formteil und mit den Fasern, welche nicht schlechter sein sollte als beim bisher üblichen Dispersionsklebstoff.

Im technologischen Teil erfolgten Technologieentwicklungen zum Flocken zunächst mit kommerziellen Schmelzklebstoffen. Hier stand die Beherrschung des Temperaturregimes im Vordergrund. Parallel wurden im chemischen Teil Grundlagenuntersuchungen und schließlich Entwicklungen von speziell angepassten Komponenten für reaktive Schmelzklebstoffe durchgeführt. Dies traf auch auf die Untersuchungen zur Unterstützung der Haftfestigkeit durch Oberflächenmodifizierung des Substrates zu. Die Erkenntnisse aus den chemischen Arbeiten flossen jeweils zeitversetzt in die Arbeiten zur Technologie ein. Der erarbeitete Technologie-



vorsprung ermöglicht einen nahtlosen Übergang zu den Beflockungsuntersuchungen mit diesen neuartigen Klebstoffen.

### 3.3.1 Materialien und Methoden

#### *Schmelzklebstoffe*

Ausgehend vom Arbeitsplan wurden zunächst die Möglichkeiten von physikalisch härtenden Schmelzklebstoffen auf der Basis von Polyamid untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese auf Grund der kurzen Verarbeitungszeit bis zum Abbinden und der eingeschränkten Applikationsmöglichkeiten nur für wenige Anwendungen gut geeignet sind. Daraufhin ist das Spektrum der untersuchten Schmelzklebstoffe auf reaktive Schmelzklebstoffe erweitert worden. Angelehnt an die stoffliche Basis dieser Klebstoffe konnten neue Klebstoffe bzw. Zusätze entwickelt werden, die eine Eignung für die Beflockung unterstützen sollen. Zum Vergleich wurden Untersuchungen mit Dispersionsklebstoffen durchgeführt. Nachfolgend ist eine Übersicht mit den eingesetzten Klebstoffen und deren hauptsächlichen Eigenschaften aufgeführt.

*Tabelle 1: Eingesetzte Klebstoffe und Ausgangsubstanzen, Daten lt. Angaben des Herstellers*

Bezeichnung	Beschreibung	
DK1	Dispersionsklebstoff, 1-komponentig, Viskosität bei 20 °C: 5 Pa s, Auftragstemp.: Raumtemperatur, Härtung: 20 min bei 80 °C, Feststoffgehalt: 44 %, Leitwert: 200 Mahlo-Skalenteile	
SK1	Copolyamid, Schmelzbereich: 85-95 °C, Viskosität bei 160 °C: 150 Pa s, Verarbeitungstemperatur: 150-170 °C, Pulver	Erfolgreich erprobt
SK2	Copolyester aus Hexandiol, Adipinsäure, Isophthalsäure, Schmelzbereich: 75-85 °C, Viskosität bei 160 °C: 80 Pa s, Verarbeitungstemp.: 140-170 °C, Pulver	Keine Haftung
RSK1	aliphatischer Polyester, MDI-terminiert, Erweichungspunkt: 65 °C, Viskosität bei 130 °C: 22 Pa s, Verarbeitungstemperatur: 100-160 °C, Offenzeit: 1 min, Zugfestigkeit: 25 MPa, Kartusche, temperaturbeständig bis 110 °C	Erfolgreich erprobt
RSK2	aliphatischer Polyester, MDI-terminiert, Kartusche, Erweichungspunkt: 66 °C, Wärmestandfestigkeit nach Härtung: 180 °C, Viskosität: 8 Pa s, Verarbeitungstemperatur: 100-140 °C, Kartusche,	Erfolgreich erprobt
RSK3	Reaktiver PU-Schmelzklebstoff, Viskosität: 3,2 Pa s, Zugfestigkeit: 40 MPa, Auftragstemp.: 120 °C, Härtung: 2-7 d, Kartusche	Industrierversuche, erfolgreich erprobt
RSK4	Reaktiver PU-Schmelzklebstoff, Viskosität: 9 Pa s, Zugfestigkeit: 23 MPa, Auftragstemp.: 120 °C, Härtung: 2-7 d, Kartusche	Industrierversuche, erfolgreich erprobt
RSK5	Reaktiver niedrigviskoser Schmelzklebstoff, feuchtigkeitshärtend, Viskosität bei 130 °C: 8 Pa s, Kartusche	Industrierversuche, erfolgreich erprobt
RSK6	Reaktiver niedrigviskoser Schmelzklebstoff auf Polyolefinbasis, feuchtigkeitshärtend über Silangruppen, Viskosität bei 130 °C: 2 Pa s, Zugfestigkeit: 15 N/mm <sup>2</sup> , Auf-	Industrierversuche, erfolgreich erprobt

tragstemp.: 90-140 °C, Härtung: 15 h, Kartusche		
RSK7	RSK5 im Gemisch mit einem synthetisierten Additiv aus PBA, PEO1000 und Maleinsäureanhydrid, sulfoniert	Prinzipversuche
PEA	Poly(ethylenadipat), TDI-terminiert, $M_n$ : 2700 g mol <sup>-1</sup> ,	Grundsubstanz für Eigenentwicklung
PBA	Poly(butylendipat), diol-terminiert, $M_n$ : 1000 g mol <sup>-1</sup>	Modellgrundsubstanz
PK	Lowmelt Q 3192, Henkel, Pulver	Prüfklebstoff

### Widerstandsmessungen

Der Messplatz für die Ermittlung des elektrischen Widerstandes ist in Abbildung 2 skizziert. Zu Beginn der Arbeiten wurde der Gleichstromwiderstand bestimmt. Als Elektrodenmaterial kam ein spezieller Graphit zum Einsatz, der eine geringe Überspannung aufweist. Später erfolgten die Messungen mit Wechselstrom von 1 kHz an einem LCR-Meter (Escort ELC - 3133 A).

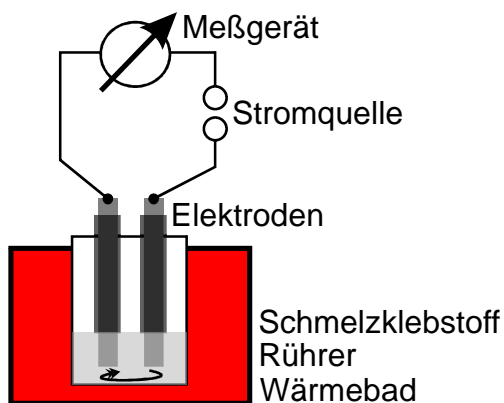


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Widerstandsmessung. Zwei Graphitelektroden tauchen mit einem definierten Abstand in die Polymerschmelze ein. Diese wird während der Messung mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Die Temperatur der Schmelze wird durch ein externes Wärmebad konstant gehalten und mit Hilfe eines Temperatursensors in der Schmelze gemessen. Die Messungen wurden in einem Bereich von 160 °C bis zur Erstarrungstemperatur durchgeführt. Die Stromquelle liefert Gleich- bzw. Wechselstrom (1 kHz).

### Beflockung

Die elektrostatische Beflockung wird als ein annähernd senkrecht Aufbringen kurzstapiger Fasern auf ein mit Klebstoff versehenes Trägermaterial definiert. Dabei werden die Kurzfasern (Flockfasern) in einem elektrostatischen Feld senkrecht ausgerichtet, in Richtung des Trägermaterials beschleunigt und in den vorher mustergerecht aufgetragenen Klebstoff „eingeschossen“ und somit in ihrer Lage fixiert. Mit dem Einsatz von Flockfasern unterschiedlicher Faserlänge und Feinheit weisen die beflockten Materialien unterschiedliche textilähnliche Oberflächeneigenschaften auf, wobei eine velour- oder samtartige Oberfläche charakteristisch ist. Das Verfahren wird seit Jahrzehnten zur Veredelung von Textilien industriell genutzt und hat sich in vielen Bereichen als Variante zur Modifikation von Oberflächen durchgesetzt. Die Weiterentwicklung des Verfahrens und der entsprechenden Materialien hat in den letzten Jahren dazu geführt, die Beflockung auch in technische Bereiche zu integrieren. Die Funktion beflockter Flächen besteht vor allem in der Verbesserung der optischen und haptischen Eigenschaften, dienen aber auch zur Optimierung der Raumakustik und zur Erhöhung der Isolationswirkung.

Auf ein beliebiges Substrat wird nach unterschiedlichen Verfahren, wie z. B. durch Sprühen, Rakeln oder Pinseln, Klebstoff aufgebracht. Danach werden kurze und speziell für den Flockprozess chemisch behandelte (präparierte) Fasern im elektrischen Feld auf die Oberfläche appliziert. Anschließend erfolgen die Klebstofftrocknung und die Flächenreinigung. Die

Substrate sind häufig textile Flächen, Fäden, Kunststoffformteile oder auch Metallteile. Als Klebstoff werden meist Dispersionsklebstoffe mit geringem Lösungsmittelanteil genutzt. Bekannte Alternativen sind Lösungsmittelklebstoffe und Zweikomponentenklebstoffe. Die richtig eingestellte Klebstoffviskosität ist ein wichtiges Kriterium, da gegebenenfalls die Fasern nicht optimal in den Klebstoff eindringen können und somit nur ungenügend verankert werden. Der Klebstoff sollte einen Widerstand von ca.  $10^4 \Omega$  aufweisen, damit die Faserladungen sicher und zügig von dem beflockten Teil abgeleitet und eine schnelle Entladung erreicht werden kann. Seine Hauptaufgabe ist die sichere und dauerhafte Verbindung der Flockfasern mit dem Substrat.

Die Flockfasern sollten eine Geometrie aufweisen, bei der das Verhältnis von Faserfeinheit (in dtex) zu Faserlänge (in mm) gleich oder größer 4 ist. Anderenfalls bilden die Fasern im Flockbehälter Agglomerate, die sich kaum auflösen lassen. Damit die Fasern elektrostatisch aufgeladen werden können, muss der Oberflächenwiderstand zwischen  $10^6$  und  $10^8 \Omega$  liegen.

Beim elektrostatischen Beflocken werden die Flockfasern in einem Vorratsbehälter elektrisch aufgeladen und mit einer Dosiereinrichtung in ein elektrisches Feld gebracht. Das elektrische Feld wird zwischen der Dosiereinrichtung und dem Substrat incl. Klebstoff mit einer Feldspannung von 30 bis 70 kV aufgebaut. Für die Feldstärke ist neben der Hochspannung auch der Abstand zwischen Substrat und Dosierung wichtig. In dem elektrischen Feld werden die Fasern senkrecht ausgerichtet, beschleunigt und treffen senkrecht in den Klebstoff. Damit die Fasern senkrecht stehen, muss eine bestimmte kinetische Energie der Flockfasern vorhanden sein. Bei zu hoher Energie kippen die Fasern beim Aufprall um und liegen im Klebstoff, bei zu niedriger Energie dringen sie nicht ausreichend tief in den Klebstoff ein. Bei kontinuierlich arbeitenden Flockanlagen für Bahnenware werden mehrere Module hintereinander geschaltet und die Hochspannung von Modul zu Modul gesteigert. Dadurch können die letzten Flockfasern mit hoher Energie zwischen die schon vorhandenen Fasern eingeschossen werden und es wird eine hohe Flockdichte erzielt. Da aber keine Flockgeräte mit geregelter Hochspannung angeboten werden, ist dieses Prinzip bei Handflockgeräten, Karussellanlagen und Einrichtungen für die Formteilbeflockung nicht umsetzbar.

Nach dem Beflocken werden die beflockten Bahnen oder Teile in Tunnel- oder Schranktrocknern mit warmer Umluft behandelt, um den Klebstoff zu trocknen und zu fixieren. Bei der anschließenden Reinigung erfolgt das Entfernen der noch losen Restfasern.

### *Prüfung beflockter Oberflächen*

Es gibt eine Vielzahl von Flockprodukten und Einsatzmöglichkeiten, so dass auch die entsprechenden Prüfmöglichkeiten sehr unterschiedlich sind. Die Prüfungen können sich z. B. auf die Waschbeständigkeit, die Farbechtheit, die Knickbeständigkeit oder den Abrieb beziehen. Einheitliche Prüfnormen existieren nicht, je nach Anwendungsgebiet gibt es spezielle Vorschriften. Zur Qualitätsbeurteilung beflockter Formteile in Gestalt von starren Platten werden in der Industrie vorwiegend der Abriebtest und der Ausreißversuch durchgeführt. Innerhalb des Projektes wurden für die qualitative Beurteilung der Flockmuster diese beiden Methoden verwendet und grundlegende Untersuchungen zur Einsetzbarkeit alternativer Prüfmethoden durchgeführt.

Für die Abriebprüfung steht dem ITB das Abriebprüfgerät Typ APG 1000 der Firma Maag Flockmaschinen GmbH zur Verfügung. Mit dem APG 1000 können beflockte Flächen auf ihre mechanische Beständigkeit überprüft werden, d. h. der Verbund aus Substrat, Klebstoff und Flock wird unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen auf die Haftfestigkeit untersucht. Das Gerät ist geeignet für Prüfungen von starren und flexiblen Materialien. Die häufigste Anwendung findet dieses Gerät in der Qualitätskontrolle der Automobilindustrie, wo je nach Bauteil entsprechende Prüfvorschriften gelten.

Ein Abschnitt des beflockten Substrates wird auf den Schlitten gespannt. Ein Meißel mit definiertem Radius, Breite und Gewicht reibt auf der Oberfläche mit einer festgelegten Anzahl an Doppelhüben, wobei ein Doppelhub eine translatorische Hin- und Herbewegung des Meißels beschreibt. Neben Standard-Meißeln gibt es auch spezielle Meißel mit verschiedenen Radien und Formen. Die Gewichte variieren von 0,5 bis 2,0 kg. Die Hubgeschwindigkeit und die Anzahl der Hübe sind frei wählbar. Durch Differenzwägung wird der Gewichtsverlust bzw. Abrieb bestimmt. Dazu werden die Proben vor und nach dem Abriebtest gründlich gereinigt, z. B. durch Bürsten oder mit Druckluft, und gewogen. Eine visuelle Beurteilung gibt Aufschluss darüber, ob die Flockfasern aus dem Klebstoff gerissen werden oder sich der Klebstoff vom Substrat löst. Sehr schlechte Qualitäten zeigen entweder eine deutliche Ausdünnung der Flockoberfläche oder sogar einen Totalabrieb der Fasern (Abbildung 3). Unregelmäßigkeiten in der Flockoberfläche können zu einem entsprechend unregelmäßigen Abriebbild führen.

Die Prüfparameter für den Abriebtest wurden in Anlehnung an eine Prüfvorschrift der Volkswagen AG festgelegt:

- Prüfwerkzeug: Stahlmeißel mit 0,5 mm Krümmungsradius,
- Meißelbreite: 20 mm,
- Auflagekraft: 9,81 N,
- Prüflänge: 40 mm,
- Prüfgeschwindigkeit: 60 Doppelhübe pro Minute,
- Beanspruchungsdauer: 400 Hübe.

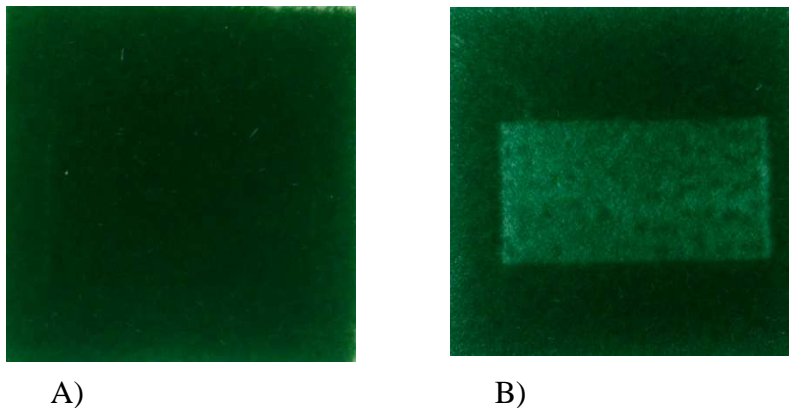


Abbildung 3: Darstellung von Proben vor (A) und nach (B) dem Abriebtest

Der am Institut vorhandene motorbetriebene Ausreißprüfstand Typ M – 501 (Firma Maag Flockmaschinen GmbH) dient der Untersuchung der Flockhaftung bei beflockten Produkten, weitgehend unabhängig von Form, Größe und Steifigkeit. Beurteilt werden können die Haftung des Flocks im Klebstoff sowie des Klebstoffs auf dem Substrat, wobei die ermittelte Festigkeit der schwächsten Verbindung entspricht.

Zuerst wird der Prüfling gemeinsam mit der Gießform (10 mm Durchmesser, Fläche 78,5 mm<sup>2</sup>) in die Fixiervorrichtung eingespannt und anschließend wird die Gießform mit Hilfe der Klebepistole mit 135 °C heißem Schmelzkleber (Lowmelt Q 3192, Firma Henkel KGaA) mit einem Druck von 4 bar gefüllt. Der Prüfklebstoff sollte dabei nicht die Flockklebstoffoberfläche auf dem Substrat erreichen. Nach Einspannen des Prüflings zwischen den festen und beweglichen Backen des Ausreißprüfgerätes mittels Exzentrerspanners erfolgt die Ausreißprüfung (vgl. Abbildung 4) bei einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min.

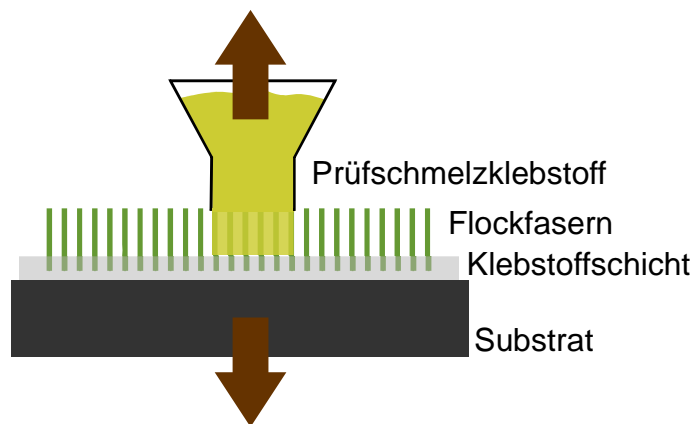


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ausreißtests. Nach Erkalten des in die Trichterform eingebrachten Prüfschmelzklebstoffs wird eine Zugprüfung durchgeführt.

Die Ausreißkraft hängt von der Haftfestigkeit zwischen Flockfasern und Klebstoff sowie zwischen Klebstoff und Substrat, der Flockdichte und der Eindringtiefe der Flockfasern in den Flockklebstoff ab. Die erzielten Ausreißkräfte geben eine gute Aussage zur Flockqualität. Sind die Werte zu niedrig, so sind die Ursachen detailliert zu untersuchen. Die Stelle des Versagens zeigt, ob die Substrathaftung ungenügend ist oder die Flockhaftung bzw. die Flockdichte zu niedrig sind. Der Prüfklebstoff Lowmelt Q 3192 überträgt bei einem Prüfquerschnitt von  $78,5 \text{ mm}^2$  eine Maximalkraft von  $330 \text{ N}$ . In Abbildung 5 ist der schematische Kraft-Weg-Verlauf einer Ausreißprüfung dargestellt. Der Prüfklebstoff schnürt ein und versagt im Durchschnitt nach ca.  $80 \text{ mm}$  Traversenweg im Kohäsionsbruch. Die Messungen wurden an einer Zugprüfmaschine Z2.5, Firma Zwick GmbH & Co. KG, durchgeführt, die einen höheren Messbereich als das Prüfgerät MT-501 aufweist. Die exakte Ausreißkraft einiger Proben konnte nicht ermittelt werden, weil die Ausreißfestigkeit deutlich über  $300 \text{ N}$  pro  $78,5 \text{ mm}^2$  lag.

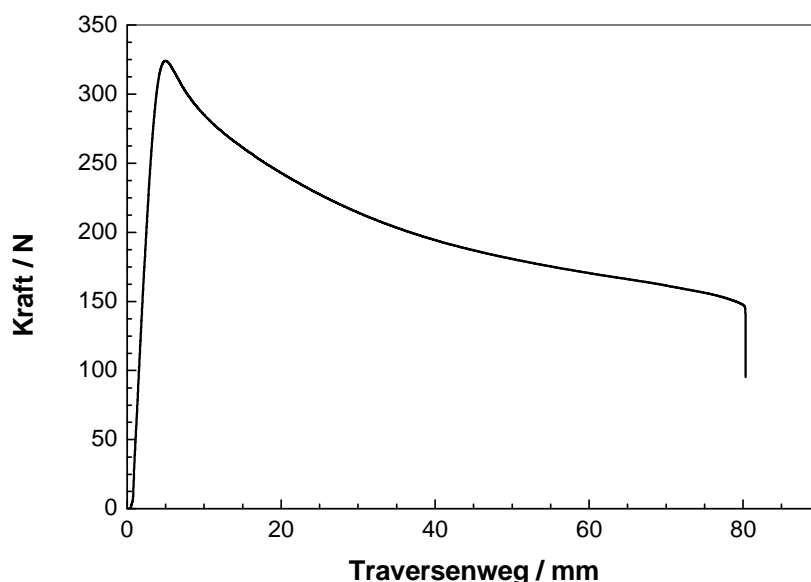


Abbildung 5: Schematischer Kraft-Zeit-Verlauf einer Prüfklebstoffprobe

Die in der Industrie übliche gravimetrische Flockdichtemessung setzt wegen der geringen Masse der Flockfaserschicht eine gleichmäßige Dicke des Substrats, einen gleichmäßigen Klebstoffauftrag und einen präzisen Probenzuschnitt voraus. Besonders bei Substraten mit großer Dicke, z. B. beflockte Kunststoffflächen, treten durch Toleranzen beim Probenzuschnitt Abweichungen auf, die die gravimetrische Bestimmung der Flockdichte unmöglich machen. Eine Bewertung der Flockdichte erfolgt oft auch durch subjektive Prüfungen. Wird bei der Betrachtung der beflockten Oberfläche die Faserfarbe in sattem Farbton wiedergege-

ben, so ist von einer hohen Flockdichte auszugehen. Auch der Griff ist zur Überprüfung der Flockdichte geeignet. Die Gleichmäßigkeit wird ebenfalls meist visuell beurteilt. Diese subjektiven Methoden erfordern jedoch viel Erfahrung vom Betrachter.

Eine aufwendige aber zuverlässigere Methode ist das manuelle Auszählen der Flockfaserenden in mikroskopischen Auflichtaufnahmen. Eine automatische Auszählung der Flockfasern durch eine Bildbearbeitung wurde getestet und konnte bisher nicht realisiert werden. Eine Korrelation zwischen mikroskopisch ausgewerteten Flockdichten und den Ergebnissen der Abriebprüfung konnte noch nicht hergestellt werden. Dies wird vor allem auf eine große Fehlerquote durch schräg und/oder quer liegende Fasern zurückgeführt, die in der Auflichtmikroskopie nicht sichtbar sind.

Mikroskopische Querschliffe von beflockten Proben erfordern einen sehr hohen Aufwand für die Anfertigung der Präparate, da die Lage der Flockfasern im Rand- bzw. Schnitt/Schliffbereich nicht verändert werden darf. Die Untersuchungen wurden mit beflockten Polyamidplatten durchgeführt. Das Brechen der unter flüssigem Stickstoff gekühlten Proben liefert schnell gute Ergebnisse. Die an einer definierten Sollbruchlinie entstehende Bruchfläche ist jedoch nicht eben und setzt bei der Lichtmikroskopie durch die fehlende Tiefenschärfe Grenzen. Zuverlässiger aber noch aufwendiger sind Probeneinbettungen in Epoxidharz mit anschließendem Schleifen und Polieren. Aus den Querschnittsbildern sind die Klebstoffdicke, die Ausrichtung der Fasern, die Eindringtiefe der Fasern in den Klebstoff, die Ausrichtung der Fasern und die Flockdichte zu erkennen. Da diese Parameter sehr stark streuen, müssten für vertrauenswürdige Mittelwerte eine entsprechend hohe Probenanzahl (ca. 50 bis 100 Proben) geprüft werden, was den Rahmen des Projektes jedoch übersteigt.

Die Bewertung der im Forschungsprojekt zu erstellenden Flockmuster erfolgt deshalb quantitativ durch den Abriebtest und den Ausreißtest sowie qualitativ durch eine subjektive Beurteilung.

### **3.3.2 Entwicklung anforderungsgerechter Schmelzklebstoffe**

#### **3.3.2.1 Verlauf und Konzept der Arbeiten**

Ein grundsätzliches Problem ist bei allen Schmelzklebstoffen der hohe elektrische Widerstand, so dass beim Beflocken die elektrischen Ladungen nicht abführt werden können. Das Konzept sah daher vor, Alkalisalze als Ladungsträger in Polymeren einzusetzen. Als Solvens für die Salze werden Ketten aus PEG/PEO eingesetzt. Der erste Teil der Arbeiten befasste sich mit der Leitfähigkeitsausrüstung von physikalisch härtenden Copolyamiden und Copolyestern. Die Arbeiten hatten gezeigt, dass der Einsatz von Schmelzklebstoff zur Beflockung gravierende Vorteile in Bezug auf die Festigkeit der Flockfasern mit sich brachte. Problematisch war allerdings die hohe Viskosität bei einer Verarbeitungstemperatur von 130 °C, wobei schon relativ niedrig schmelzende Klebstoffe verwendet wurden. Noch niedrigere Schmelztemperaturen und –viskositäten sind mit kürzerkettigen Copolyamiden zu erzielen. Allerdings können diese wegen der geringen Festigkeit und Gebrauchstemperatur für Formteilbeflockungen nicht eingesetzt werden.

Aus diesem Grund wurde im laufenden Projekt das Konzept geändert. Im weiteren Verlauf wurde auf reaktive Schmelzklebstoffe orientiert. Diese bestehen aus kurzen Polymerketten, die eine niedrigere Schmelztemperatur (ca. 50-60 °C) und eine geringe Viskosität (ca. 1-10 Pa s) aufweisen und damit gut applizierbar sein sollten. Grundsätzlich ist sogar ein Versprühen möglich. Idealerweise verfließen sie zu einem gleichmäßigen Film. Innerhalb von Minuten erfolgt ein Erstarren durch Kristallisation, so dass die beflockten Formteile schnell handfest werden.

Die technische Herstellung dieser reaktiven Schmelzklebstoffe erfolgt prinzipiell aus OH-terminierten aliphatischen Polyestern durch Umsetzung mit einem Diisocyanat, s. Abbildung 6. Meist wird hierfür MDI oder TDI verwendet. Die Ketten tragen dann beidseitig Isocyanat (NCO)-Endgruppen. Bei Lagerung an feuchter Luft reagieren diese mit dem eindringenden Wasser unter Bildung von Aminoendgruppen. Diese sind sehr reaktiv gegenüber den verbleibenden Isocyanatendgruppen. Infolge von Polyadditionsreaktionen bilden sich sehr stabile Harnstoffverknüpfungen und Netzwerke daraus, die eine sehr hohe Gebrauchstemperatur bis 130 °C ermöglichen. Damit die Aushärtung nicht schon vorher erfolgt, muss bei der Lagerung für Feuchtigkeitsausschluss gesorgt werden. Die Schmelzklebstoffe werden üblicherweise in dicht verschlossenen Kartuschen oder anderen Gebinden geliefert. Die maximale Lagerzeit beträgt normalerweise 6 Monate. Weiterhin enthalten die Klebstoffe meist herstellungsbedingt freie niedermolekulare Diisocyanate (MDI, TDI), die beim Versprühen in die Luft gelangen und beim Menschen zur Sensibilisierung führen können. Daher sind diese Produkte kennzeichnungspflichtig.

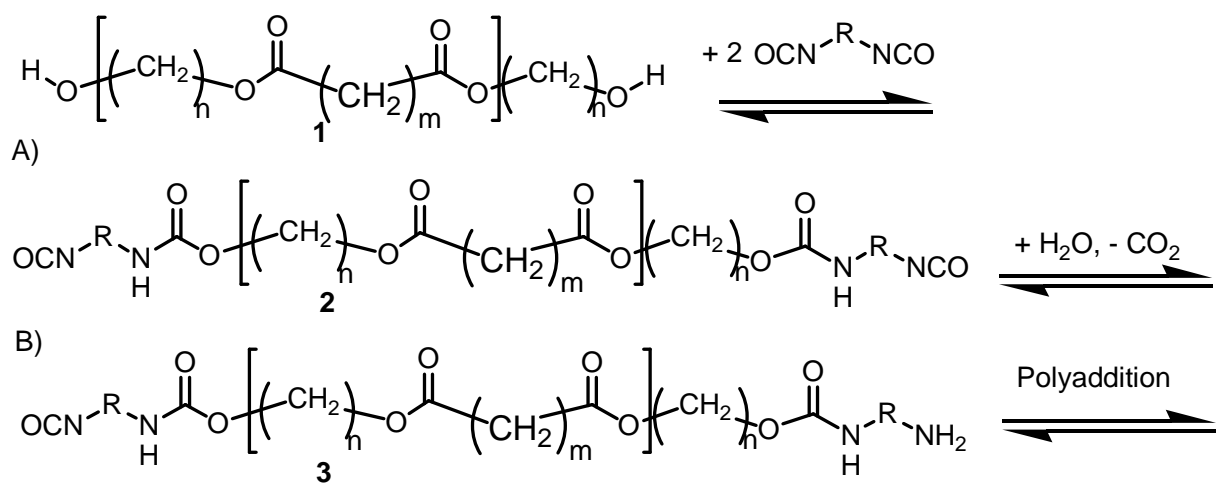


Abbildung 6: A) Allgemeine Reaktionsgleichung der Herstellung NCO-terminierter aliphatischer Polyester 2 aus den Polyestern 1 und B) der Umwandlung der enthaltenen NCO-Gruppen durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit in Aminogruppen-terminierte Polyester 3 als Grundlage der Härtingsreaktion. Da NCO-Gruppen auch mit Amidgruppen unter Bildung von Harnstoffgruppen reagieren können, lassen sich auf diesem Wege keine reaktiven Polyamid-schmelzklebstoffe herstellen.

Das Konzept der Leitfähigkeitsausrüstung der Copolyamide wurde dahingehend weiterentwickelt. Allerdings wurde hier auf kurze PEG-Ketten mit Molmassen von unter 1 000 bis 2000 g mol<sup>-1</sup> orientiert, da die aufgebauten langen urethanverknüpften Ketten sich bei der Beflockung nicht als handhabbar erwiesen. Diese Molmassen entsprechen auch denen der Polyesterketten in kommerziellen reaktiven Schmelzklebstoffen.

Das neue Konzept sah vor:

- NCO-terminierte PEG als Solvens für Alkalisalze,
- Alkalisalze mit polymeren Anionen (Polymerelektrolyte) als leitfähige Komponente,
- Blends aus aliphatischen Polyestern und den leitfähigen Komponenten,
- leitfähige Komponenten aus Diblockcopolymeren als Kompatibilisatoren

herzustellen und zu untersuchen.

### 3.3.2.2 Ergebnisse

#### *Leitfähigkeit durch Mischung mit Ruß*

Die Leitfähigkeit von Polymeren kann durch Zumischen von Ruß erhöht werden, wenn der Rußgehalt mindestens so groß ist, dass Perkolat eintritt. Die Perkolatsschwelle liegt bei PA 6 üblicherweise bei ca. 8 Ma% Ruß. Die Versuche mit dem als Schmelzklebstoff verwendeten Copolyamid ergaben allerdings, dass hier erst ab 16 Ma% die Leitfähigkeit sank. Als Ruß wurde ein ausgesprochener Leitruß (Printex XE2, Degussa) verwendet. Diese Mischungen ließen sich aufgrund der starken Viskositäts-erhöhung durch das Rußnetzwerk nicht mehr verarbeiten. Auch ein Batch aus Ruß und einem niedrigviskosen Polymer (PEO) führte nicht zu kleineren Viskositäten des Schmelzklebstoffs. Die Idee war, die Phasentrennung zwischen PA und PEO zu nutzen, so dass insgesamt weniger Ruß benötigt wird (doppelte Perkolat). Allerdings war der benötigte Rußgehalt auch hier so hoch, dass sich die Mischungen nicht mehr verarbeiten ließen. Aus diesem Grund wurden als Alternative ionisch leitfähige Polymermischungen in Betracht gezogen.

#### *Untersuchungen zu leitfähigen Polymermischungen*

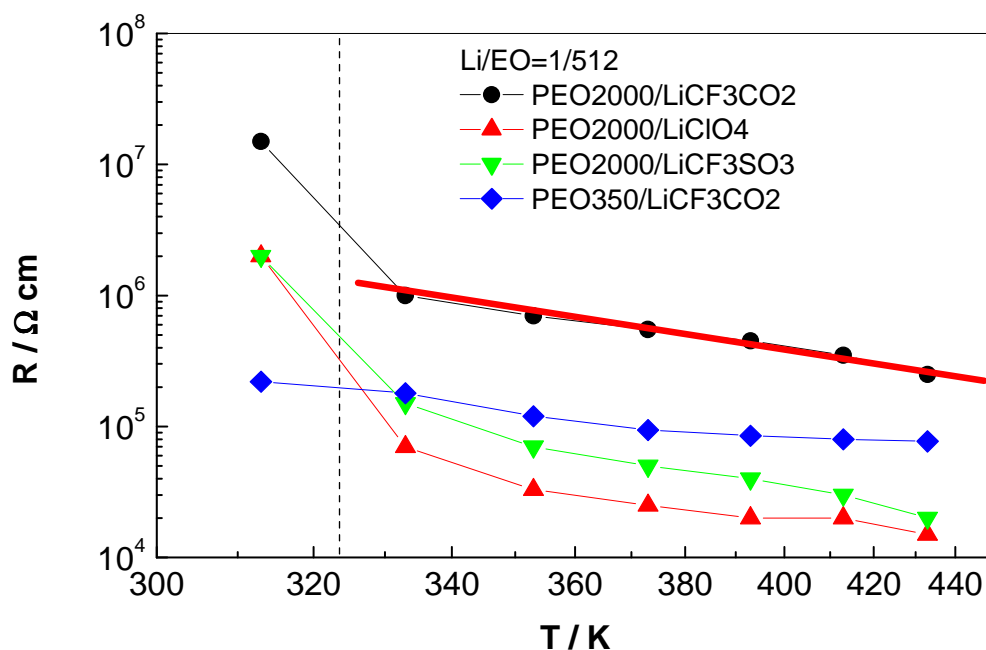


Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unterschiedlicher Li-Salze, gelöst in Polyethylenoxid bzw.-glycol mit einer Molmasse von 2000 (PEO2000) und 350 g mol<sup>-1</sup> (PEO350). Arrhenius-Darstellung  $\lg(R) - T^{-1}$ . Das molare Verhältnis Li/Ethylenoxid(EO)-Einheiten war 1:512. Untersucht wurden das Trifluorcarbonat (LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), das Perchlorat (LiClO<sub>4</sub>) und das Trifluormethansulfonat (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Die gestrichelte vertikale Linie gibt die Schmelztemperatur der Mischungen mit PEO2000 an.

In den Untersuchungen wurden zunächst unterschiedliche Li-Salze auf ihr Leitfähigkeitsverhalten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 für PEO2000 und PEO350 in einer Arrhenius-Darstellung gezeigt. Die in der Schmelze gemessenen Werte für PEO/LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> liegen auf einer Geraden, d. h. die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden, wobei die Aktivierungsenergie hier 22 kJ mol<sup>-1</sup> war. Unterhalb von ca. 50 °C stieg der Widerstand stark an, was auf die Kristallisation zurückzuführen war. Das gleiche Verhalten galt auch für alle anderen Mischungen mit



PEO2000. Die Temperaturabhängigkeit war für alle Kombinationen ähnlich, jedoch sanken die Widerstände in der Reihe:  $\text{CF}_3\text{CO}_2 > \text{CF}_3\text{SO}_3 > \text{ClO}_4$ . Der Einfluss der Molmasse bei gleichem Verhältnis EO/Li zeigte sich an den Daten für PEO350. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransports betrug nur  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Da hier natürlich keine Kristallisation auftrat, blieb das Verhalten bis zur Raumtemperatur konstant.

In der Literatur wurde berichtet, dass es für ein Minimum in der Leitfähigkeit ein optimales Verhältnis EO/Li gibt. Daher wurden für die genannte Kombination Untersuchungen zum Einfluss des Verhältnisses bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-A in einer Gesamtübersicht für die Kombination PEO2000/LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> dargestellt. Mit sinkendem EO/Li-Verhältnis, also mit steigendem Li-Gehalt, wurde der Widerstand kleiner. Die Steigung der Geraden in diesem Bereich war etwas größer als 1. Die Temperaturabhängigkeit zeigte sich auch in dieser Darstellung, jedoch schien die Abhängigkeit von der Zusammensetzung im untersuchten Bereich größer zu sein. Bei allen Proben trat unter einem Verhältnis von ca. 20 keine weitere Verringerung des Widerstandes auf. Besonders deutlich war dies bei der Kombination PEO350/LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> in Abbildung 8-B zu sehen. Folglich genügt für Li-Salze ein Verhältnis zwischen 10 und 100.

Als nächster Schritt wurden die PEO-Li-Salz-Mischungen mit einem typischen Copolyamid-basierten Schmelzklebstoff gemischt. Das PEO/Li-Verhältnis war 128. Die Widerstände der Mischungen mit unterschiedlichen PEO-Molmassen bei 160 °C sind in Abbildung 9 dargestellt. Bei den festen PEO sank der Widerstand stark bis zu einem Gehalt von 10 Ma% und blieb dann im gesamten Bereich konstant. Der Wert lag bei etwas unter  $10^5 \Omega \text{ cm}$  und war damit annähernd gleich dem Wert des reinen PEO2000-Li-Salz-Gemisches bei diesem Mischungsverhältnis. Dies war vermutlich darauf zurückzuführen, dass bereits ab diesem Mischungsverhältnis das PEO2000 eine kontinuierliche Phase im Blend ausbildete. Dies ist wegen der großen Viskositätsunterschiede nicht überraschend. Bei PEO35000 lag der Minimalwert etwas höher und bei PEO350 niedriger als bei PEO2000. Da bei einem spezifischen Widerstand von  $10^6 \Omega \text{ cm}$  eine sichere Ladungsableitung zu erwarten ist, sollte also ein PEO-Gehalt von 10 Ma% ausreichen.

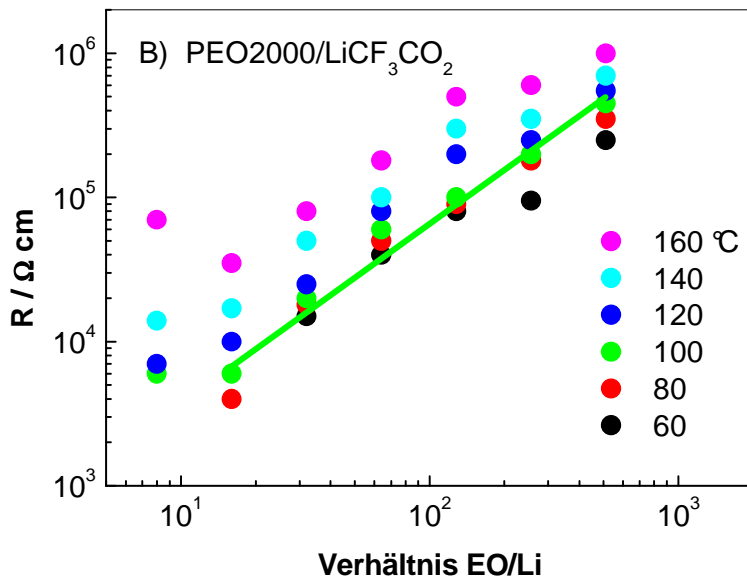
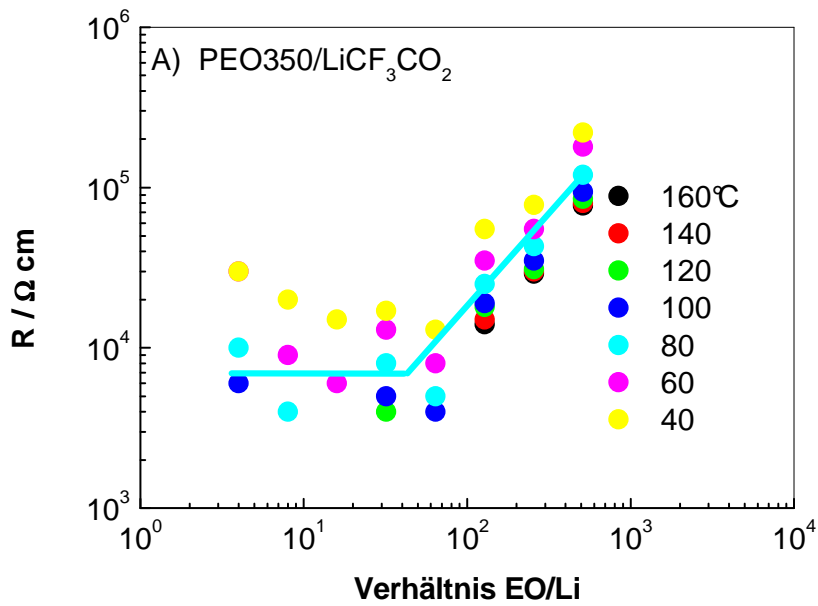


Abbildung 8: Einfluss des Verhältnisses EO/Li bei unterschiedlichen Temperaturen. A) für ein PEO mit einer Molmasse von  $350 \text{ g mol}^{-1}$ , B) mit einer Molmasse von  $2000 \text{ g mol}^{-1}$ . Doppelt-logarithmische Darstellung. Wegen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Daten den Temperaturen zugeordnet. Da die Werte den messbaren Bereich teilweise über- oder unterschritten, wurden nicht für alle Temperaturen Werte erfasst.

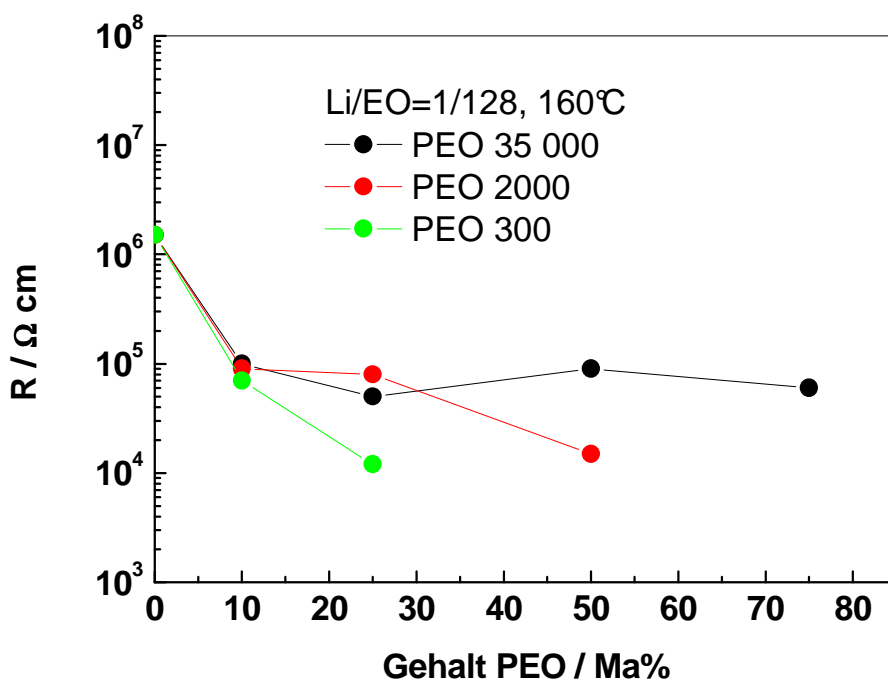


Abbildung 9: Widerstand von Polymerblends in Abhängigkeit vom Gehalt an mit Li-Salz dotiertem PEO für PEO unterschiedlicher Molmasse bei 160 °C. Das Verhältnis der Anzahl der Ethylenglycoleinheiten zu Li<sup>+</sup>-Ionen war 128.

### **Leitfähigkeitsadditive für reaktive Schmelzklebstoffe auf Basis von Diisocyanat-terminierten PEO**

Die Härtung der reaktiven Schmelzklebstoffe verläuft über die Reaktionen in Abbildung 6. PEG sind mit Polyestern unmisierbar und meist unverträglich, so dass zweiphasige Blends entstehen. Die Erzielung einer Leitfähigkeit beruht zwar gerade auf dem Vorliegen von PEG als leitfähige Komponente in einer getrennten Phase beim Beflocken. Damit diese Zusätze von PEG im fertigen Formteil mit der Zeit nicht separieren und zu ungewollten Eigenschaften führen, ist eine chemische Einbindung in die Polyester matrix notwendig. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass das PEG mit NCO-Endgruppen versehen wird, wie dies auch beim Polyester der Fall ist, siehe Abbildung 6. Dafür wurde beidseitig OH-terminiertes PEG mit Diisocyanaten im Verhältnis OH:NCO=1:1 umgesetzt. Die Umsetzungen mit MDI und HMDI führten allerdings immer zu vernetzten Produkten, die für den Zweck ungeeignet waren. Unterschiedliche Reaktionsbedingungen (Zeit, Konzentration, Schmelze, Lösungsmittel, Verfahren) änderten daran nichts. Schließlich wurden aber die gewünschten Produkte durch Umsetzung von PEG mit Isophorondiosocyanat (IPDI) erhalten, das 2 NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweist. Die Produkte wurden durch IR-Spektren charakterisiert. In Abbildung 10 ist das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus PEO2000 und IPDI im Vergleich zu PEO2000 dargestellt. Deutlich zu sehen sind die Absorptionen des freien NCO bei 2250 cm<sup>-1</sup> und die Urethanpeaks bei 1540 und 1720 cm<sup>-1</sup>. Außerdem lassen auch ν<sub>N-H</sub>-Banden und die Änderungen der ν<sub>C-H</sub>-Banden auf den Einbau des IPDI schließen. Die Produkte waren schmelzbar und löslich. Allerdings war die Lagerstabilität für systematische Untersuchungen nicht ausreichend. Durch die Lagerung unter Versuchsbedingungen (Exsikkator, mehrfache Öffnung und Entnahme von Substanz) härtete das NCO-terminierte Produkt aus, offenbar durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit.

Die weiteren Arbeiten wurden daher nicht mit NCO-terminierten Substanzen durchgeführt, wenn nicht die Aushärtungsreaktion selbst Gegenstand der Untersuchungen war. Für Untersuchungen zur Leitfähigkeit, zur Mischbarkeit und Phasenbildung, zur Applizierbarkeit und zum Beflockungsprozess wurden die OH-terminierten Produkte eingesetzt. Dies schließt auch die Verwendung von OH-terminierten Modellpolyestern ein. Erst für Aushärtungen und Festigkeitsuntersuchungen wurden also die Umsetzungen mit Diisocyanaten auf dem erarbeiteten Weg durchgeführt.

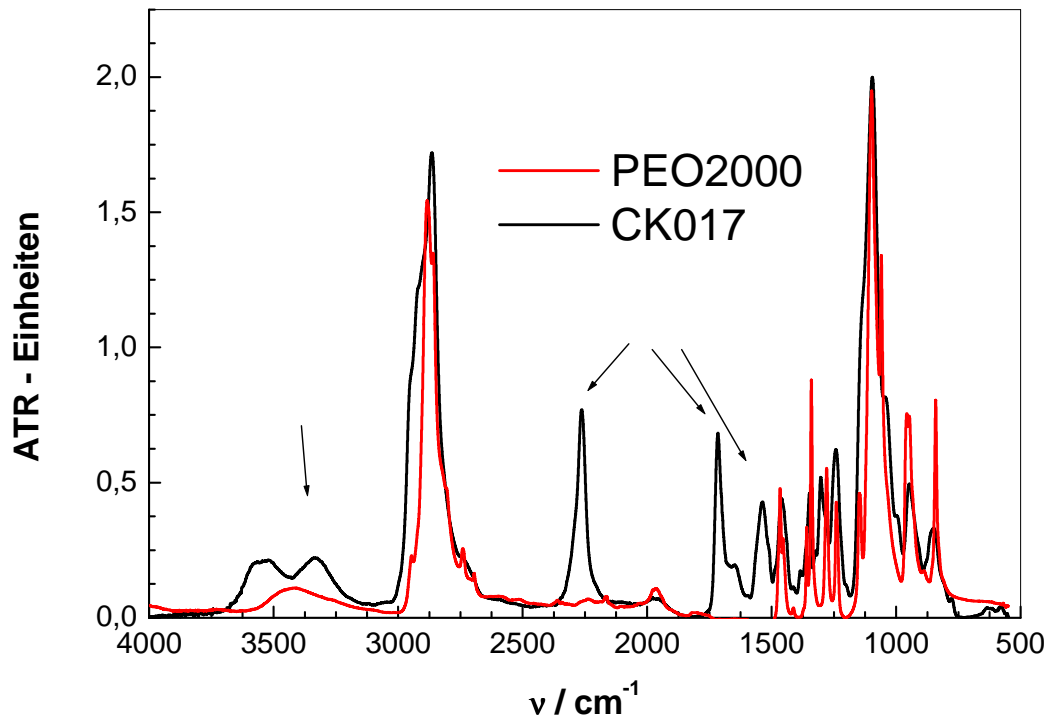


Abbildung 10: ATR-IR-Spektren von PEO2000 und dem CK017. Signale bei  $2300\text{ cm}^{-1}$  deuten auf NCO-Gruppen hin. Die Umsetzung ist identifizierbar an Urethanbanden bei  $1725$ ,  $1530$  und oberhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$ , OH-Schwingungen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  verschwunden waren.

### ***Leitfähigkeitsadditive auf Basis polymerer Salze***

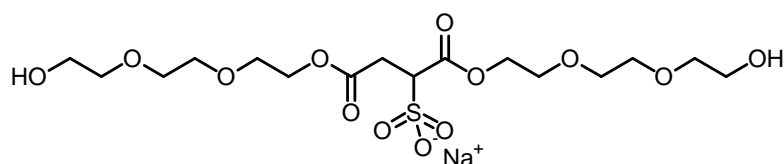
Der Zusatz von niedermolekularen Li-Salzen birgt die Gefahr, dass die Salze sich im beflockten Formteil mit der Zeit separieren und zu unerwünschten Effekten, wie Verfärbungen, Salzbildungen oder Korrosionen, führen. Um dies von vornherein zu verhindern, sah das Konzept den Einsatz von polymeren Anionen für Lithium- oder andere Alkaliionen vor. Für die Synthese geeigneter Substanzen wurden unterschiedliche Varianten und Kombinationen von Reaktionsschritten untersucht. Die in Abbildung 11 dargestellten Wege eigneten sich von der Handhabbarkeit und Produktreinheit am besten und werden daher im Folgenden skizziert. Vorteilhaft für beide Routen ist, dass sie in einer 1-Topf-Reaktion durchgeführt werden können, was die kleintechnische Herstellung erleichtert.

In Route A wurde ausgehend von Maleinsäureanhydrid bei Reaktion mit einem Diol, z. B. PEG, im Verhältnis 2:1 das cyclische Anhydrid unter Bildung des Esters geöffnet. Die Reaktion fand in der Schmelze bei  $130\text{ °C}$  statt. Der Monoester ließ sich auf diese Weise leicht isolieren. Um den Diester herstellen zu können, wurde nach Zugabe von katalytischen Mengen Säure (p-Toluolsulfonsäure) die Temperatur erhöht und weiter in der Schmelze reagiert, wobei entstehendes Wasser entfernt wurde, zum Schluss im Vakuum. Anschließend wurde bei ca.  $60\text{ °C}$  mit Hilfe von  $\text{NaS}_2\text{O}_5$  die Sulfonsäuregruppe als Na-Salz addiert. Auf diese Wei-

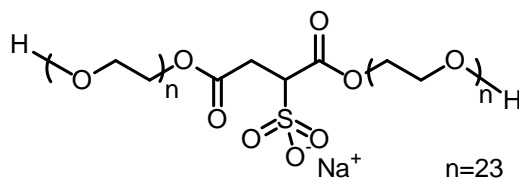
se waren bei der Verwendung unterschiedlicher OH-Komponenten (PEG oder Polyester) auch gemischte Ester erhältlich.

Bei Route B wurde vom Maleinsäuredimethylester ausgegangen. Nach Zugabe des Diols im Verhältnis 2:1 wurde die Reaktion bei ca. 130 °C durchgeführt. Entscheidend hierbei war der optimale Umesterungskatalysator. Unter den zahlreichen getesteten Katalysatorsystemen (Organometallverbindungen von Zn, Mn, Ti; Säure) hatte sich  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  als am geeignetsten erwiesen. Das entstehende MeOH musste ständig entfernt werden. Wie bei A wurde schließlich die Sulfonsäuregruppe addiert. Diese Route wurde zur Synthese des Produktes mit der Bezeichnung CZ07A eingesetzt.

Tabelle 2: Formeln und Bezeichnung von synthetisierten Polymerelektrolyten



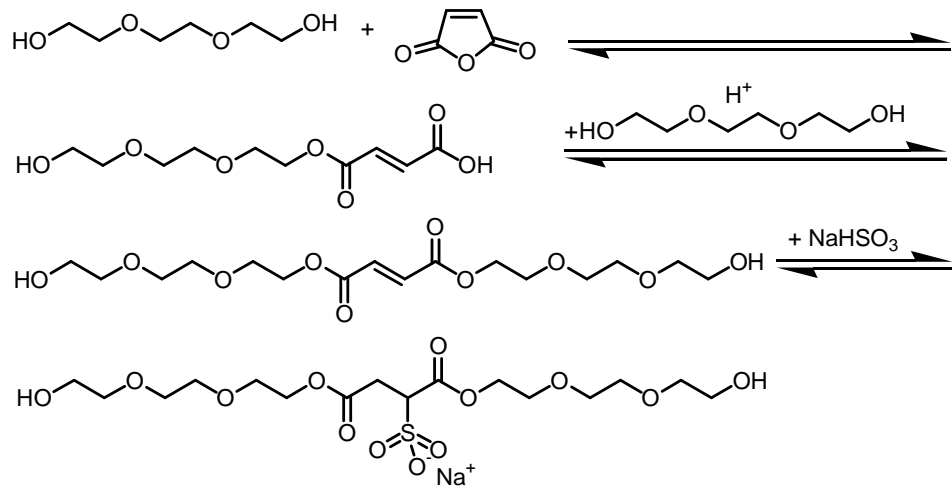
Sulfobernsteinsäuredi(triethylenglycol)ester, CZ07A



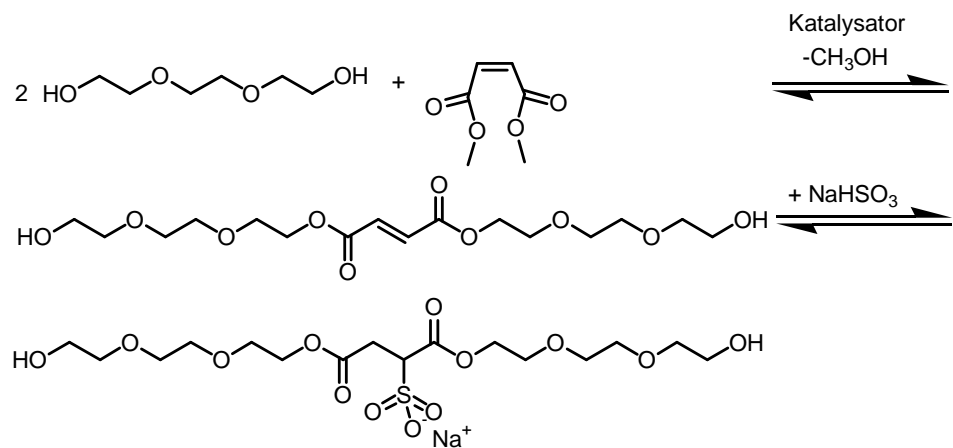
Sulfobernsteinsäuredi(PEO1000)ester, CZ10A

Die Formeln der nach Route B hergestellten Produkte CZ07A und CZ10A sind in Tabelle 2 skizziert. Als Beispiel wird hier das Produkt CZ07A mit TEG als Diol charakterisiert. Abbildung 12 zeigt das IR-Spektrum von CZ07A. Die bezeichneten Banden weisen darauf hin, dass die Gruppen von TEG vorhanden waren und die Sulfogruppe eingebaut wurde. Außerdem war gegenüber dem Ausgangsprodukt Maleinsäuredimethylester (MSDME) die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  abgebaut. Die Methylbande war nicht mehr zu erkennen. Dabei blieb die Esterbande erhalten. Folglich wurden die Methylgruppen durch TEG ersetzt. Von den Produkten wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemessen. Aus dem NMR-Spektrum von CZ07A in Abbildung 13 ging hervor, dass die Methylgruppen als Alkoholkomponente im Ester vorlagen und außerdem die  $-\text{CO}-\text{CH}-\text{C}-$  Gruppierung enthalten war. Damit unterstützen die NMR-Untersuchungen die Aussagen zu den IR-Spektren. Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe (TEG, MSDME) waren in geringen Mengen in dem Gemisch durch NMR-Spektroskopie nachweisbar. Die Molmassenverteilung des Gemisches wurde mit GPC ermittelt. Die Kurve ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Hauptkomponente bildete demzufolge das Dimere TEG-SBS-TEG (s. Struktur von CZ07A), dass bei einem Retentionsvolumen von 7.87 ml eluierte, mit SBS=Sulfobernsteinsäure. Nebenbei könnten sich Produkte mit folgenden Sequenzen gebildet haben: SBS-TEG-SBS, TEG-SBS-TEG-SBS, TEG-SBS-TEG-SBS-TEG. Alle Produkte sind, soweit die Viskositäten nicht wesentlich größer waren, ebenso als Polymerelektrolyt im Beflockungsklebstoff geeignet.

A)



B)



C)

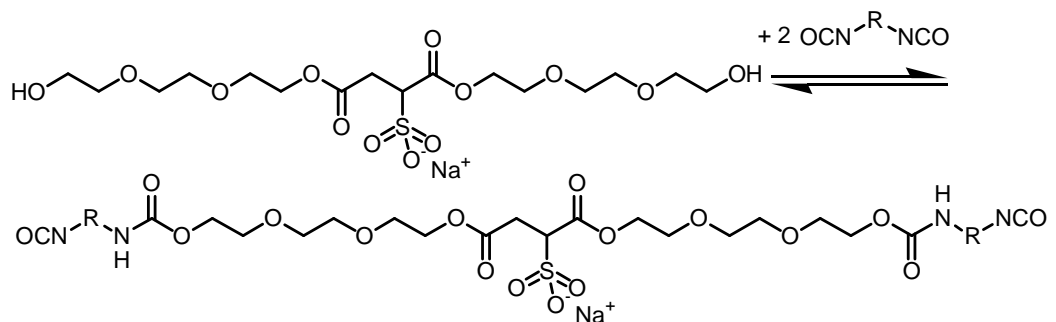


Abbildung 11. Syntheseweg von polymeren Alkalisalzen als leitfähige Komponente in Schmelzklebstoffen. A) ausgehend von MSA, B) ausgehend von Maleinsäuremethylester. Für Untersuchungen der Härtingsreaktion würde sich die Umsetzung der Dirole mit einem Diisocyanat nach Gleichung C anschließen.

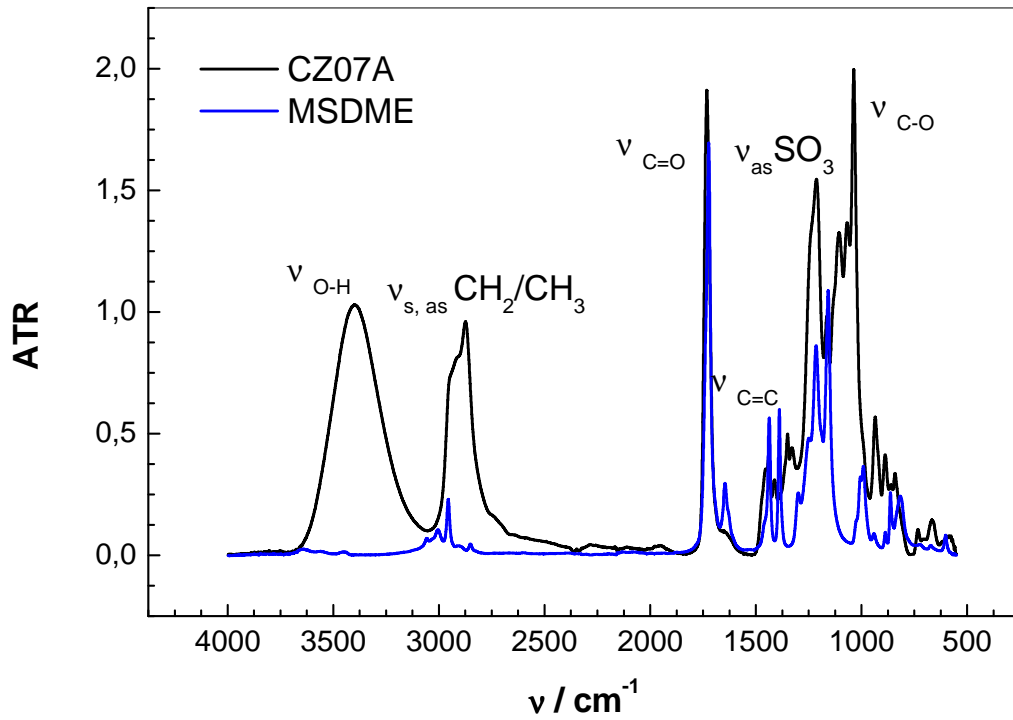


Abbildung 12: IR-Spektren von CZ07A und Maleinsäuredimethylester

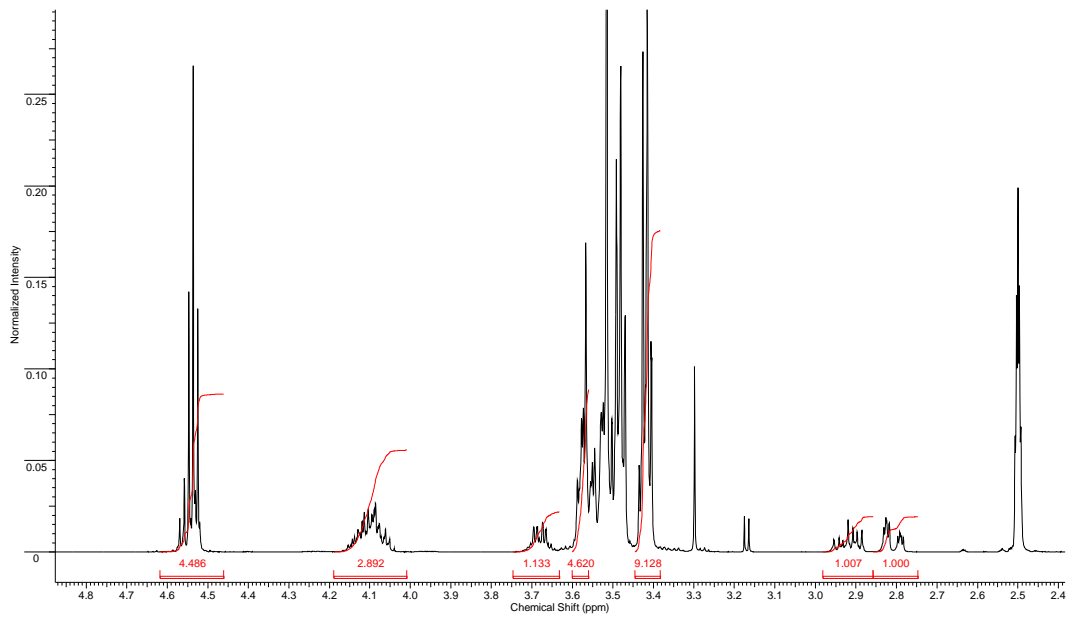


Abbildung 13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von CZ07A. NMR Spektrometer DRX 500 (Fa. Bruker); 500.13 MHz, RT; interner Standard und Lösemittel ( $d_6$ -DMSO)  $\sigma(\text{H})=2,50\text{ppm}$ .

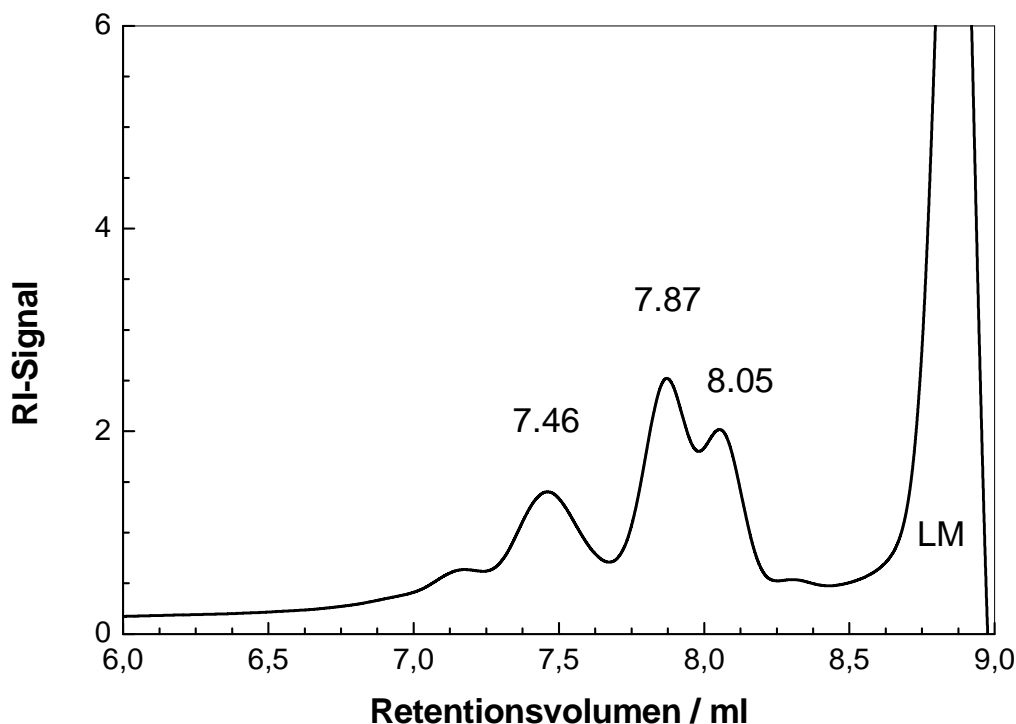


Abbildung 14: GPC-Kurve von CZ07A. Flüssigchromatograph HP1100 von (Fa. Agilent Technologies), RI-Detektor, Säule (PLOligopore), Elutionsmittel DMAc/H<sub>2</sub>O/LiCl, Strömungsgeschwindigkeit 1 ml min<sup>-1</sup>

### Blends mit Modellpolyestern

Die für reaktive Schmelzklebstoffe eingesetzten Prepolymere sind überwiegend aliphatische Polyester aus Disäuren und Diolen, wie z. B. Polybutylenadipat (PBA). Sie werden aus OH-terminierten Polymeren durch Umsetzung mit einem Diisocyanat hergestellt. Da bei der Handhabung kontinuierlich Luftfeuchtigkeit mit den NCO-terminierten Polyestern reagieren kann und sich damit der Zustand der Produkte unvorhersehbar ändert, wurden die Blenduntersuchungen zunächst mit einem OH-terminierten Modellpolyester durchgeführt. Als Beispiel wurde PBA verwendet. Typischerweise ist der elektrische Widerstand des Polyesters sehr hoch. Er konnte mit dem vorhandenen LCR-Meter und der Messanordnung nicht bestimmt werden, da er über  $10^7 \Omega \text{ cm}$  lag. Die hergestellte Substanz CZ07A enthielt gebundene Alkaliionen und TEG als Solvens. Die Abhängigkeit des Widerstandes dieser Substanz von der Temperatur ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Widerstand lag bei der Standardverarbeitungstemperatur bei nur  $100 \Omega \text{ cm}$ . In der gezeigten Arrhenius-Darstellung bilden die Messwerte eine Gerade, womit die Temperaturabhängigkeit beschrieben wird. Die Widerstände des Gemisches mit nur 10% CZ07A waren, selbst etwas über der Schmelztemperatur, unter dem geforderten Wert von  $10^6 \Omega \text{ cm}$ . Damit ist ein Weg zu ableitfähigen Schmelzklebstoffen vorgezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes war beim Gemisch etwas größer. Allerdings war der Widerstand hier von der Rührerdrehzahl in der Schmelze abhängig. Daher muss angenommen werden, dass CZ07A zumindest teilweise makroskopisch phasen-separiert in der Schmelzemischung vorlag. Anders bei den Copolyamid-PEO-Mischungen ist hier das Viskositätsverhältnis eher ausgeglichen, so dass nicht von einer kokontinuierlichen Struktur im Blend ausgegangen werden konnte.



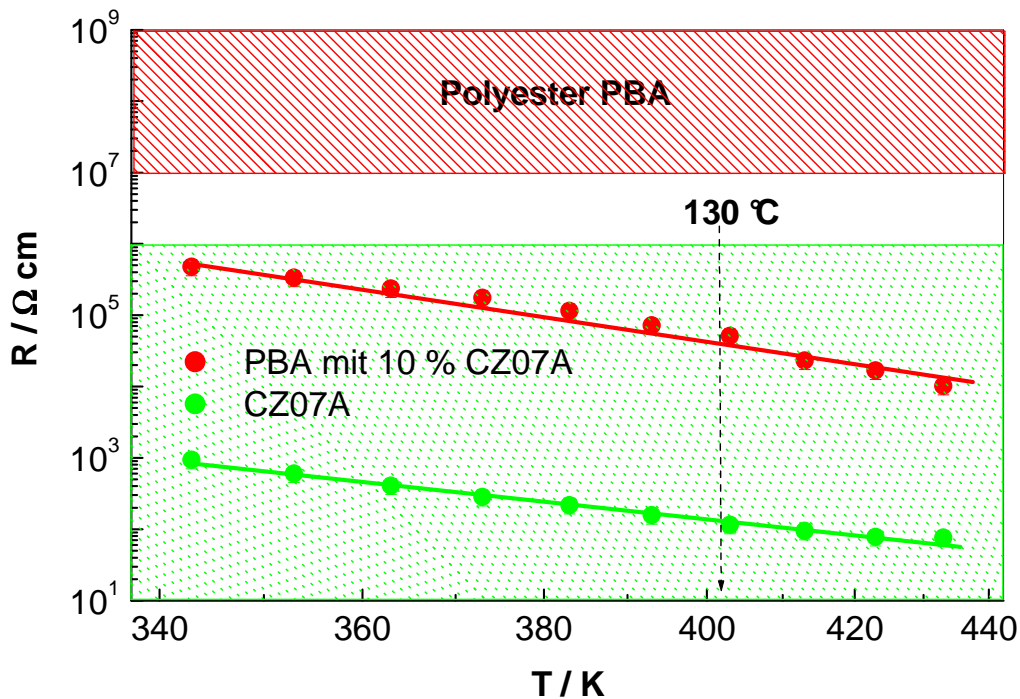


Abbildung 15: Spezifischer Widerstand von CZ07A und von einer Mischung aus PBA und CZ07A

Die makroskopische Phasenseparation wurde durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt. Hierzu wurde CZ07A mit einem kationischen Farbstoff (Rhodamin) markiert. Abbildung 16-A zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme der Schmelze bei 50 °C. Durch die Markierung waren die CZ07A-Domänen durch ihre rote Färbung zu erkennen. Die benachbarte Aufnahme zeigt dieselbe Stelle nach der Kristallisation des PBA. Hier sind die noch flüssigen CZ07A-Domänen stark abgegrenzt und gut von den kristallinen Bereichen des PBA zu unterscheiden.

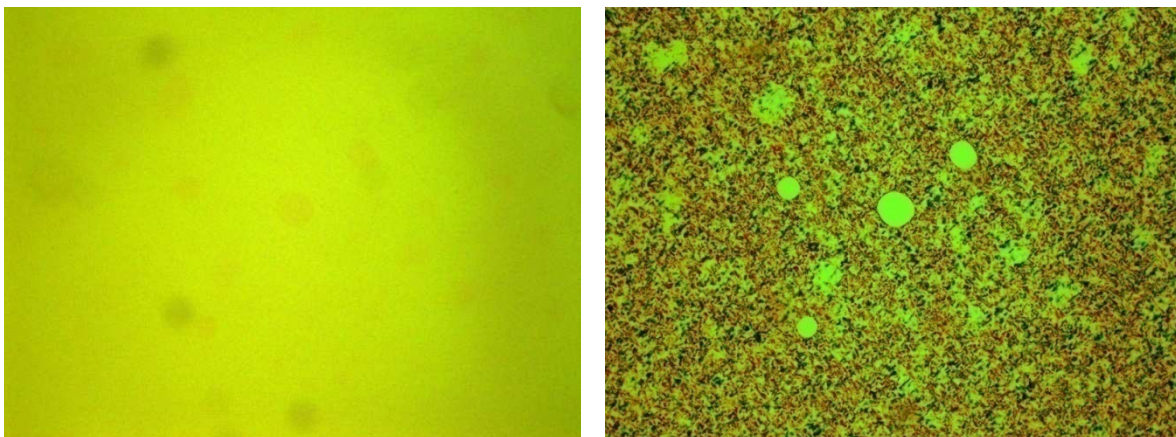


Abbildung 16: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Blends aus PBA und CZ07A. A) in der Schmelze bei 50 °C, B) bei 20 °C nach Erstarren des PBA. Die CZ07A-Phase war rot eingefärbt, wodurch die Domänen in A) identifiziert werden konnten. In B) ist CZ07A noch flüssig und erscheint homogen.

In Abbildung 17 sind die Thermogramme der zweiten Aufheizung von PBA und der besprochenen Mischung dargestellt. CZ07A zeigte in dem Bereich keine charakteristischen Peaks. In der Kurve des PBA trat ein endothermer Peak auf, der auf das Schmelzen zurückzu-

führen ist. Im Thermogramm der Mischung war dieser Peak deutlich kleiner, und ein zweiter Peak trat bei einer um 5 K tieferen Temperatur auf. Die gesamte Schmelzenthalpie sank um ca. ein Drittel. Dies weist auf eine zumindest partielle Mischbarkeit hin oder aber auch auf chemische Kopplungen durch z. B. Umesterungen.

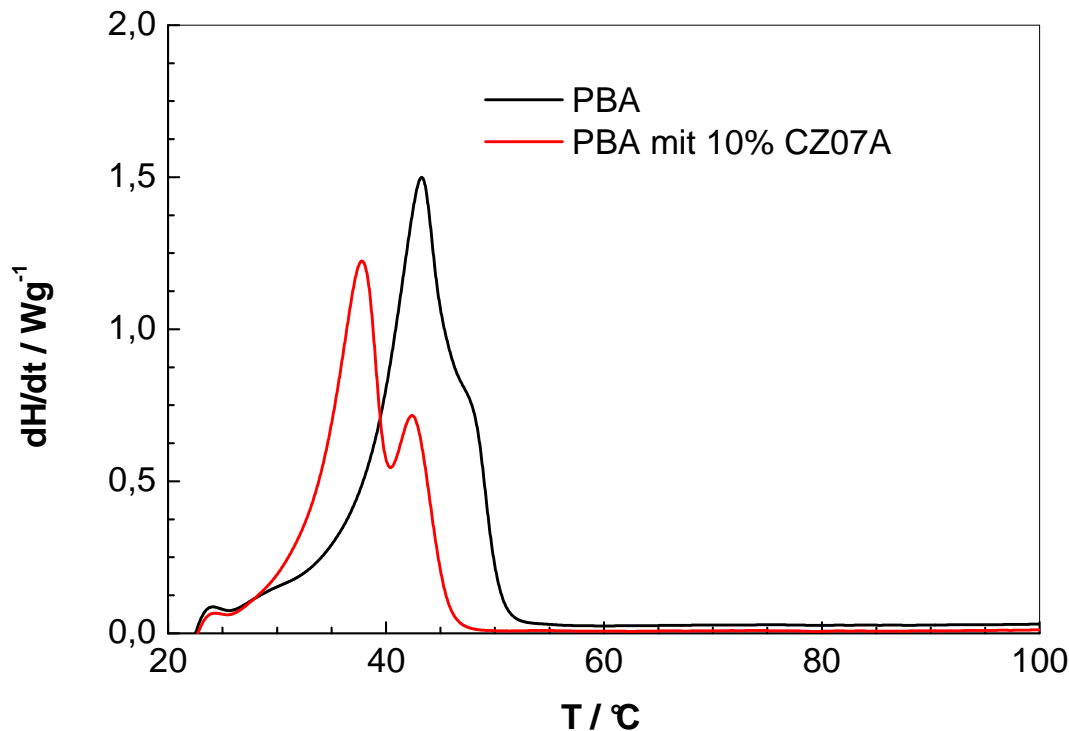


Abbildung 17: Thermogramme von PBA, CZ07A und einer Mischung mit einem Gehalt von 10 Ma% CZ07A. Dargestellt sind die Schmelzpeaks beim zweiten Aufheizen. CZ07A selbst zeigt in dem Bereich keine Charakteristika.

Die Viskosität von PEA als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 18 als Arrhenius-Plot dargestellt ( $\lg \eta \cdot T^{-1}$ ). Die Viskosität betrug ca. 1 Pa s bei 130 °C. Dies ist weniger als für das kommerzielle Produkt RSK1 angegeben. Möglicherweise enthielt RSK1 noch Gruppierungen wie Succinate oder Aromaten, die die Viskosität erhöhten oder die Molmasse war größer. Für Beflockungsanwendungen dürfte sich jedoch die PEA-Struktur besser eignen. Die Viskosität von PBA war noch um ein Vielfaches geringer als die des PEA, was zum Einen auf die geringere Molmasse, zum Anderen auf die längere Diolkomponente in diesem Polyester (Butylen) zurückzuführen ist. Des Weiteren könnten in geringem Umfang die NCO-Endgruppen im PEA bereits vor und während der Messung unkontrolliert mit Luftfeuchtigkeit reagiert haben, unter Bildung von harnstoffverknüpften längeren Ketten. Mit einer Viskosität von  $< 0.1$  Pa s ließ sich das PBA gut versprühen. Durch die fehlenden NCO-Gruppen konnte das Material natürlich nicht chemisch aushärten, so dass die Festigkeit auch nicht gemessen wurde. Der Vorteil des Konzeptes der Nutzung von Polymerelektrolyten ist aus der Viskositätskurve der Mischung PBA/CZ07A ersichtlich. Die Viskositäten der elektrostatisch ableitfähigen Mischung waren nicht größer als die der Matrix, sondern eher noch etwas geringer. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber gefüllten Systemen.

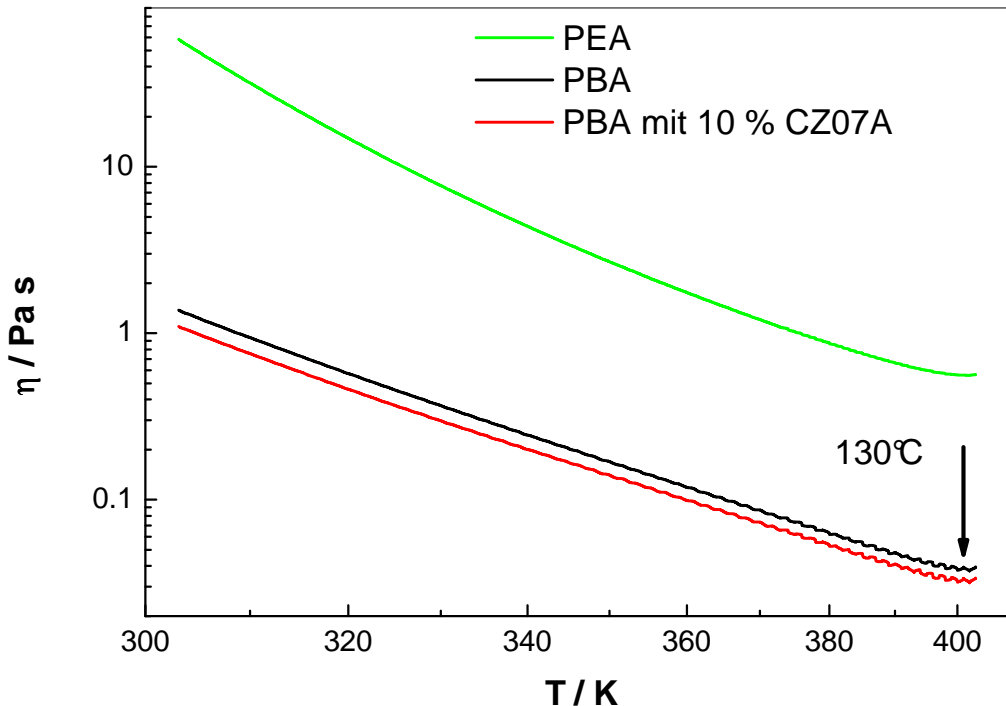


Abbildung 18: Rheologisches Verhalten von Polymeren und Blends in Abhängigkeit von der Temperatur: PEA, PBA, Mischung PBA mit 10 % CZ07A; Scherrate  $50 \text{ s}^{-1}$

### Kompatibilisatoren auf Basis Diblockcopolymere, Synthese, Charakterisierung und Anwendung

Obwohl also die bisherigen Systeme grundsätzlich geeignet waren, bestanden noch Probleme hinsichtlich der Kompatibilisierung der Additive im Schmelzklebstoff. Eine verlässliche Methode, stabile mikrophasenseparierte Blends mit einer leitfähigen Polymerphase zu gewinnen, ist die Verwendung von kompatibilisierenden Polymerelektrolyten. Als Beispiele wurden im folgenden Blockcopolymere hergestellt, die aus aliphatischen Polyesterblöcken und aus PEO-Blöcken bestanden und die mit Hilfe einer Sulfonatgruppen-tragenden Disäure verbunden werden. Um die Viskosität der Mischungen durch die Zusätze nicht zu erhöhen, wurden kurze Diblockcopolymere bevorzugt. In Abbildung 19 ist die Struktur eines Diblockcopolymer-elektrolyten schematisch dargestellt. Solche Substanzen sollen als Additive herkömmlichen reaktiven Schmelzklebstoffen zugesetzt werden, um deren Leitfähigkeit zu erhöhen.

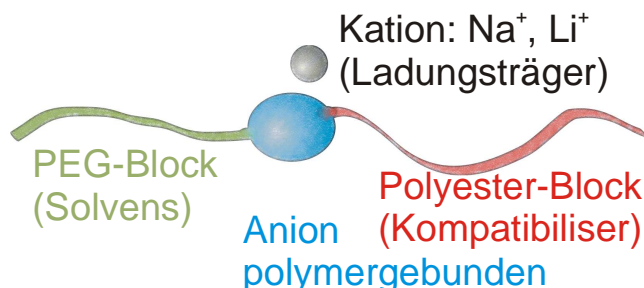
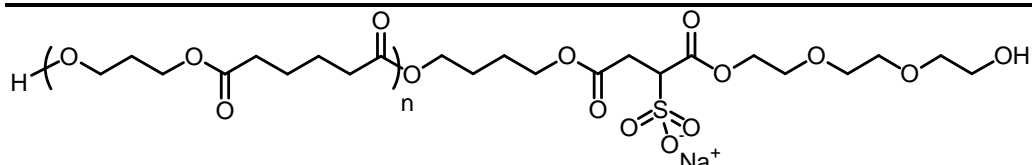


Abbildung 19: Schema eines Polymerelektrolyten aus einem für den Einsatz in Blends mit Polyester kompatibelisierten Diblockcopolymer. Diese Substanzen haben reaktive Endgruppen.

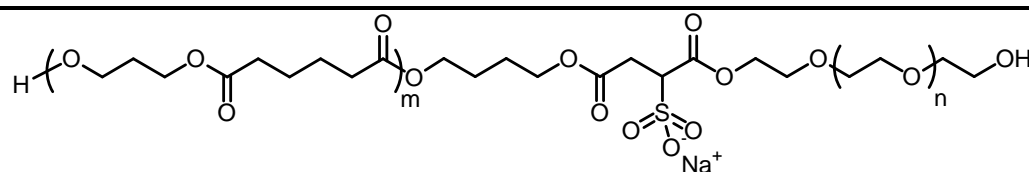
Die Herstellung der Additive erfolgte wieder durch eine einfache Ein-Topf-Synthese analog zum Vorgehen in Abbildung 11-A, wobei in der ersten Stufe PEG mit unterschiedlicher

Kettenlänge und Molmassen von 150 bis 2000 g mol<sup>-1</sup> im Molverhältnis 1:1 eingesetzt wurden. In der zweiten Stufe wurden ein aliphatischer Polyester (PBA) mit einer Molmasse von ca. 1000 g mol<sup>-1</sup> zugegeben. In der dritten Stufe erfolgten die Sulfonierungen. Zwei Beispielformeln solcher Substanzen mit unterschiedlichen PEG-Längen sind in Tabelle 3 skizziert.

Tabelle 3: Beispiele für Diblockcopolymeren als kompatibilisierende leitfähige Zusätze



A)  $M_w$  des Polyesters ca. 1000 g mol<sup>-1</sup>, als Polyether wurde TEG eingesetzt ( $M$  ca. 150 g/mol)



B)  $M_w$  des Polyesters ca. 1000 g mol<sup>-1</sup>,  $M_w$  des PEO ca. 1000 g mol<sup>-1</sup>

Die Produkte wurden mit üblichen polymeranalytischen Methoden charakterisiert. Die GPC-Kurven für das Endprodukt mit einer PEG-Molmasse von 1000 wiesen darauf hin, dass ein Gemisch vorlag, das im wesentlichen aus dem (ein- oder zweiseitig MSA-terminierten) PEG und PBA bestand. Allerdings zeigte eine detaillierte Betrachtung auch höher molekulare Produkte. Das wies darauf hin, dass die Reaktion mit dem relativ hochmolekularen PBA nur in kleinen Umsätzen resultierte.

Die Ergebnisse der GPC-Messungen für Produkte, auch für Zwischenprodukte, mit einer PEG-Molmasse von 150 g mol<sup>-1</sup> sind in Abbildung 20 dargestellt. Eine Kalibrierung wurde mit PEG mit bekannten Molmassen von 1000, 2000, 3000 und 4000 g mol<sup>-1</sup> durchgeführt. Zur Orientierung sind die Elutionszeiten für diese PEG durch senkrechte Striche eingefügt. PEG 150 konnte nicht vom Lösungsmittel separiert werden. Die Chromatogramme zeigen, dass durch die Umsetzung in der ersten Stufe bereits Produkte mit relativ hoher Molmasse gebildet wurden. Dies war offenbar auf mehrfache Reaktionen zwischen PEG und MSA zurückzuführen. Nach Reaktion mit PBA in der zweiten Stufe erhöhte sich die mittlere Molmasse weiter. Möglicherweise war auch nicht umgesetztes PBA im Gemisch vorhanden. Es entstanden auch Produkte mit einer Molmasse höher als die des PBA, also z. B. Ketten der formalen Zusammensetzung PEG-PEG-PBA oder PBA-PBA-PEG... .

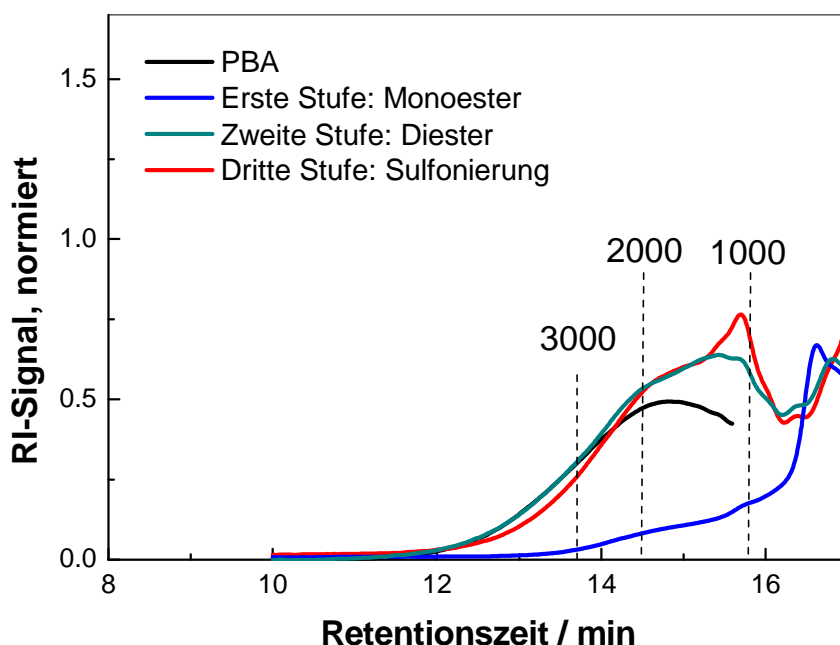


Abbildung 20: Chromatogramme der Reaktionsprodukte aus PBA und PEG 150. Elutionsgeschwindigkeit 0.5 ml/min mit DMAc / 2 %Wasser / 3 g/l LiCl, stationäre Phase: PLOligopore, refraktometrischer Detektor, Flüssigchromatograph HP1100 (Agilent Technologies Inc.)

Die IR-Spektren der Produkte nach der ersten Stufe zeigten keine Anhydridbanden mehr, dafür eine deutliche Esterbande, was auf den Umsatz des PEG hinweist. Die weiteren Umsetzungen waren anhand der IR-Spektren nur schwer oder nicht identifizierbar. Insbesondere versagte die Bildung von Estern aufgrund der großen Zahl von Estergruppen, die mit dem PBA eingeführt wurden.

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde zum einen die Produktbildung des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und PEO als auch die Diesterbildung mit dem zugegebenen PBA kontrolliert. Zur Ausbeuteberechnung der Sulfonierungsreaktion an der Kopplungsgruppe (MSA) wurde die zur eingeführten Sulfonsäuregruppe alpha-ständige C-H-Gruppe mit dem Signal der Protonen in der CH-Doppelbindung verglichen. Demzufolge wurde in der zweiten Stufe eine vollständige Umwandlung der MSA-Gruppen zum Ester erreicht. Inwieweit dabei die OH-Endgruppen des PBA reagierten, konnte nicht ermittelt werden

Die GPC-Daten ließen erkennen, dass Gemische aus Substanzen mit Molmassen ähnlich den Ausgangsstoffen vorlagen, in denen aber auch Substanzen mit höheren Molmassen enthalten waren. Die höchsten Molmassen im Produkt wurden mit kurzkettigen PEG erreicht. Die IR- und die NMR-Spektren sprechen dafür, dass die gezeigten Strukturen teilweise entstanden sind. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass zumindest die ersten Stufen und die Sulfonierungen nahezu vollständig verliefen. Die Addition des PBA verlief allerdings nur teilweise.

Im Folgenden wird untersucht, wie die Gebrauchseigenschaften dieser Produkte einzuschätzen sind. Als Gebrauchseigenschaften für die Additive sind vor allem die Viskosität, der Widerstand und der Einfluss auf die Festigkeit interessant. Die Viskositäten waren alle niedrig und in der Größenordnung des Schmelzklebstoffs, so dass es beim Zusatz nicht zu Viskositäts erhöhungen kam. Die Ergebnisse ähneln denen der vorangegangenen Untersuchungen.

Eine zentrale Größe der Untersuchungen war die Ableitfähigkeit durch Verringerung des Widerstandes der Mischungen. Die Widerstände für die unterschiedlichen Produkte sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 21 in Form einer Arrhenius-Darstellung abgebildet. Alle Widerstände lagen relativ dicht in einem engen Bereich mit Widerständen von ca.  $10^4 \Omega \text{ cm}$ . Ausnahmsweise waren die Widerstände des Produktes mit einer PEG-Segment-Molmasse von  $150 \text{ g mol}^{-1}$  größer und der Anstieg der Geraden ebenfalls. Dies ist möglicherweise auf die relativ zur Ausgangssubstanz hohe Molmasse zurückzuführen. Die große Anzahl kurzer ionischer Sequenzen behinderte offenbar den Ladungstransport.

Die weiteren Untersuchungen werden am Beispiel des Blockcopolymers mit einer Molmasse des PEG-Segementes von  $1000 \text{ g mol}^{-1}$  erläutert. Es wurden Mischungen mit PBA als Modellschmelzklebstoff und unterschiedlichen Gehalten des Blockcopolymers in der Schmelze hergestellt. Die Widerstände als Funktion der Temperatur sind in Abbildung 22 dargestellt. Der Widerstand von PBA war mit der vorhandenen Technik unmessbar hoch und damit auch für Beflockungszwecke zu hoch. Schon bei Zugabe von 10 Ma% wurden Widerstände unterhalb der geplanten  $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  gemessen und zwar schon bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Widerstände der Mischungen verringerten sich mit der Temperatur. Der Anstieg, und somit die Aktivierungsenergie des Ladungstransports, war für alle Mischungen gleich, was auf einen gleichen Ladungstransport schließen lässt.

In Abbildung 23 sind die Widerstände bei  $130^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Blockcopolymer-Gehalt dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Widerstand schon bei einem geringen Gehalt stark progressiv sank. Da von einer annähernden Gleichheit der Dichten von Additiv und Klebstoff auszugehen ist, gilt dieser Zusammenhang also auch für den Volumenanteil.

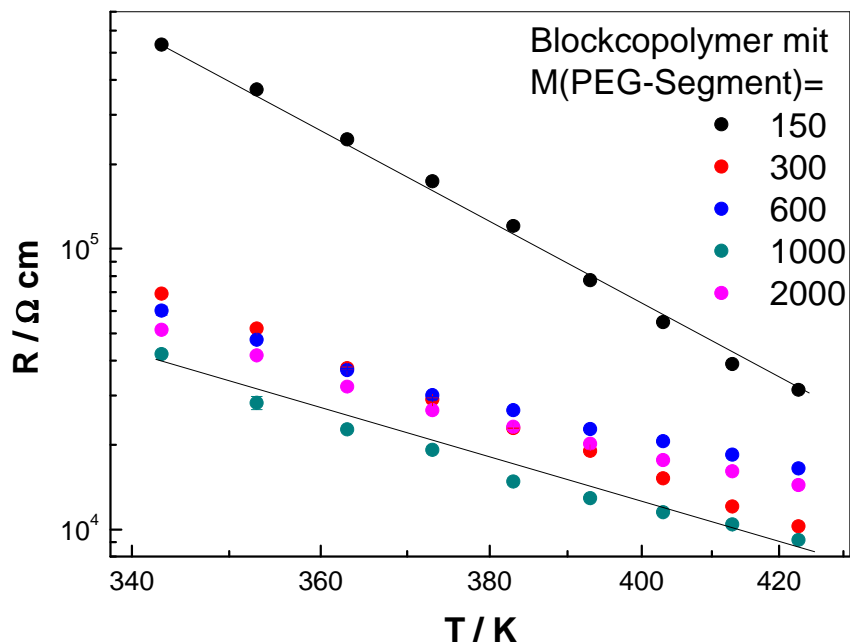


Abbildung 21: Spezifischer Widerstand für die unterschiedlichen synthetisierten Blockcopolymeren als Funktion der Temperatur. Arrhenius-Darstellung. Die Geraden verdeutlichen die Temperaturabhängigkeiten.

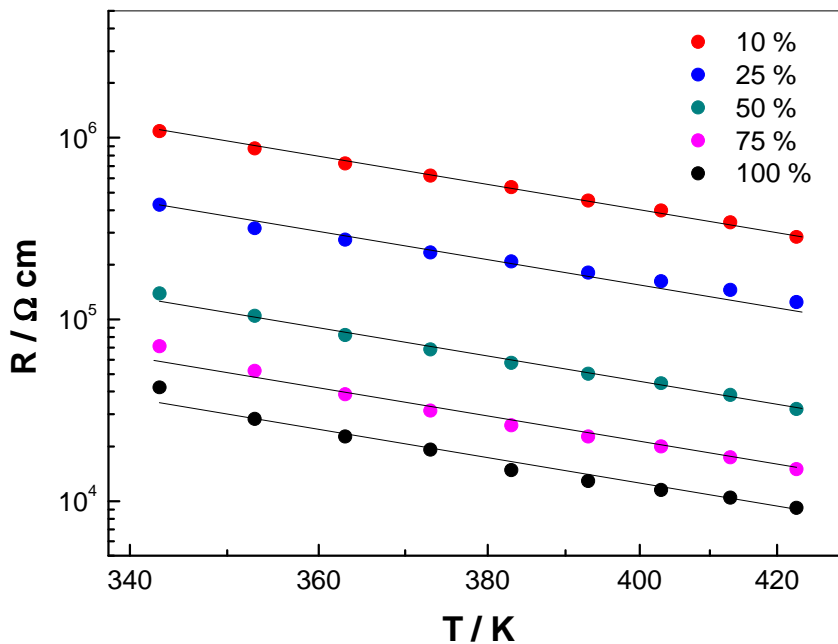


Abbildung 22: Abhängigkeit der spezifischen Widerstände von unterschiedlichen Mischungen aus Blockcopolymer und PBA als Modellschmelzklebstoff. Die PEG-Molmasse betrug 1000 g mol<sup>-1</sup>. Die Temperaturabhängigkeiten sind für alle Mischungen gleich, wie die Geraden andeuten. Die Widerstände mit 0 % Additivzusatz waren nicht messbar hoch.

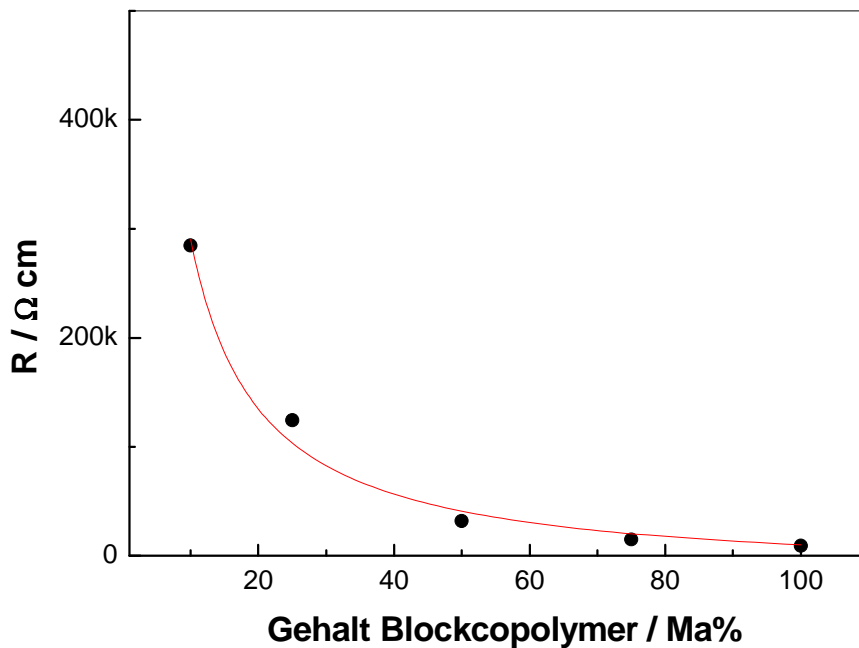


Abbildung 23: Abhängigkeit des Widerstands vom Gehalt des Blockcopolymer mit einer Molmasse im PEG-Segment von 1000 g mol<sup>-1</sup>. 434 K. Schon bei geringen Zusätzen wird ein ausreichend kleiner spez. Widerstand (< 1 M Ω cm) erreicht.

Die Verteilung der leitfähigen Komponenten wurde mittels einer speziellen Rastersondentechnik beurteilt, in der der Strom zwischen der Sonde und dem Untergrund gemessen wurde. Das Ergebnis in Abbildung 24 zeigt eine in der Fläche kontinuierliche leitfähige Phase. Dies ist die Voraussetzung, dass die Ladungen bei der Beflockung auch innerhalb der Fläche abgeleitet werden können.

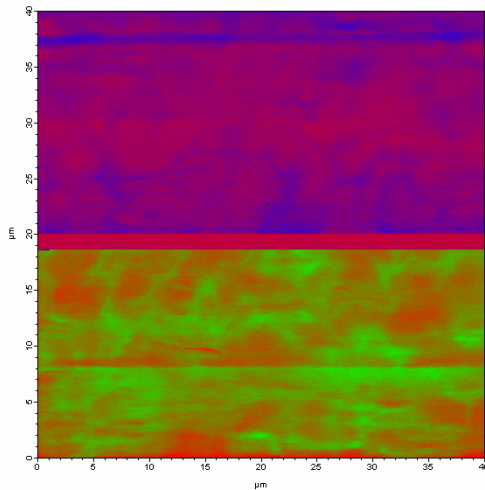


Abbildung 24: AFM-Aufnahme im Leitfähigkeitsmodus. Gehalt Blockcopolymer 50%. Die nicht rot gefärbten Bereiche sind leitfähig. Rot (Balken in der Mitte bei 0V aufgenommen) bedeutet Strom 0 pA, unterer Bildteil gescannt bei +4 V - Strom positiv (grün) ca. 25 pA, oberer Bildteil -4 V - Strom negativ (blau) ca. -25 pA.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, ableitfähige Schmelzklebstoffe herzustellen und für das Beflocken einzusetzen. Es wurden Synthesewege erarbeitet, die relativ einfach sind und von den Schmelzklebstoffproduzenten mit wenig Aufwand übernommen werden können. Für Beflockungsversuche wurden im Labormaßstab Mischungen mit NCO-terminierten aliphatischen Polyestern hergestellt. Diese Mischungen härteten, wie übliche reaktive Schmelzklebstoffe bei Kontakt mit Feuchtigkeit aus.

Falls sich dieser Weg als erfolgreich erweist, ist das Anwendungspotential dieser Verbindungen auszuloten. Denkbar sind z. B. Anwendungen bei anderen Schmelzklebstofftechnologien oder zur Erzielung einer ionischen Leitfähigkeit von anderen Polymermischungen. Einer technischen Realisierung kommt entgegen, dass die Herstellung auch wieder als 1-Topf-Synthese und unter milden Bedingungen von kmU bedarfsgerecht durchgeführt werden könnte.

### 3.3.3 Oberflächenvorbehandlung des Substrats zur Verbesserung der Haftung

#### 3.3.3.1 Auswirkungen einer Plasmavorbehandlung des PA-Substrats auf die Flockeeigenschaften

Die Aufgabe der experimentellen Untersuchungen des DTNW war es, die Auswirkungen einer Luftplasmavorbehandlung des Substrates auf die Eigenschaften der Substratoberfläche sowie des beflockten Systems zu untersuchen, insbesondere im Hinblick auf die Haftung des Schmelzklebstoffs und die Leitfähigkeit an der Grenzfläche.

#### *Experimentelles*

Die Plasmabehandlungen wurden an Luft mit einem beweglichen Elektrodenkopf, der beide Elektroden trägt, ausgeführt („3D-Treater“ der Fa. Ahlbrandt GmbH, Lauterbach). Das einfache und, z. B. durch Robotik, bewegliche Plasmasystem erlaubt es grundsätzlich, planare Substrate am Elektrodenkopf vorbei zu führen, alternativ aber auch den Elektrodenkopf über beliebig geformte Oberflächen dreidimensionaler Bauteile zu bewegen.



In den vorliegenden Experimenten wurden die als Standardproben verwendeten Polyamid-Platten (PA-Platten) an dem fest montierten Elektrodenkopf vorbei geführt. Die Intensität der Plasmabehandlung (Dosis) wurde - bei konstantem Abstand Elektrodenkopf zu Probenoberfläche von 25 mm - durch die Probengeschwindigkeit (10 bzw. 20 mm/s) und die Zahl der Durchläufe durch die Plasmazone (1 bis 10) variiert. Die Expositionszeit im Plasma (Verweilzeit) wurde auf Basis einer angenommenen Ausdehnung des Entladungsfußes von 25 mm abgeschätzt. Die Proben wurden vor und nach der Behandlung mit Ethanol gereinigt.

Zur Kennzeichnung der Oberflächeneigenschaften der PA-Platten dienten die Oberflächenenergien, die chemische Zusammensetzung und die elektrischen Eigenschaften. Die Bestimmung der Oberflächenenergien erfolgte zum einen durch Testtinten mit definierter Oberflächenenergie (Ahlbrandt GmbH, Lauterbach) und zum anderen durch Messung der Kontaktwinkel von entionisiertem Wasser und Methyleniodid. Die polare und disperse Oberflächenenergie wurde mit Hilfe der Owens-Wendt-Gleichung

$$\sigma_l(1 + \cos \Theta) = 2 \cdot \left( \sqrt{\sigma_l^d \cdot \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \cdot \sigma_s^p} \right), \quad (1)$$

aus den Kontaktwinkeln berechnet. Hierbei geben  $\Theta$  den gemessenen Kontaktwinkel,  $\sigma$  die totale und  $\sigma_p$  bzw.  $\sigma_d$  die polare und disperse Oberflächenenergie an. Die Indizes l und s bezeichnen die flüssige bzw. feste Grenzfläche. Die entsprechenden Werte für die Testflüssigkeiten betragen  $\sigma_p = 2.6$  mN/m und  $\sigma_d = 47.4$  mN/m für Wasser bzw.  $\sigma_p = 52.2$  mN/m und  $\sigma_d = 19.9$  mN/m für Methyleniodid. Die chemische Struktur der behandelten Oberflächen wurde mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Diese Messungen wurden am Deutschen Wollforschungsinstitut e.V. (DWI) an der RWTH Aachen durchgeführt. Die Oberflächentopographie wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) am IPF vermessen. Die Oberflächenleitfähigkeit wurde nach DIN EN 1149-1 mit der in Abbildung 25 skizzierten Anordnung bestimmt. Bei definiertem Potential zwischen Ring- und Scheibenelektrode wurde hierbei der resultierende Strom mit einem Elektrometer gemessen. Weiterhin wurde die Oberflächenleitfähigkeit durch die Ladungsdissipation nach künstlichem Aufladen der Substratoberfläche gekennzeichnet. Nach dem Aufladen der Probe durch eine Coronaentladung wurde mit Hilfe einer Feldmühle das durch die Ladungen erzeugte elektrische Feld bestimmt (Abbildung 26). Durch zeitabhängige Messung konnte die Ladungsabfuhr (Dissipation) gemessen werden. Charakteristische Größen waren hier die Relaxationszeiten, nach denen eine Reduktion des Feldes auf  $1/e$  bzw.  $1/10$  festgestellt wird.

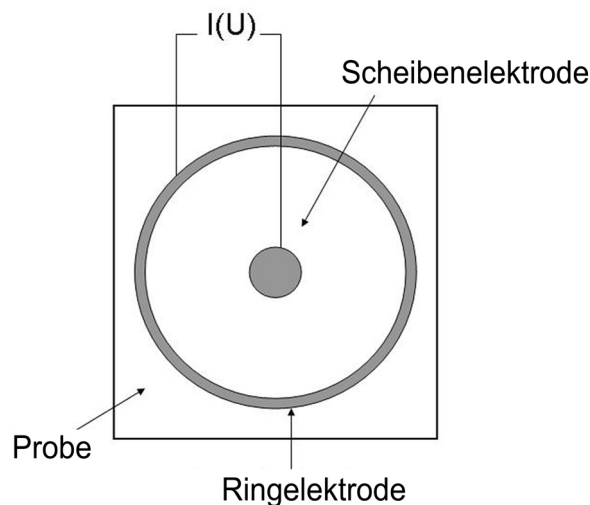


Abbildung 25: Elektrodenanordnung zur Messung der Oberflächenleitfähigkeit nach DIN EN 1149-1

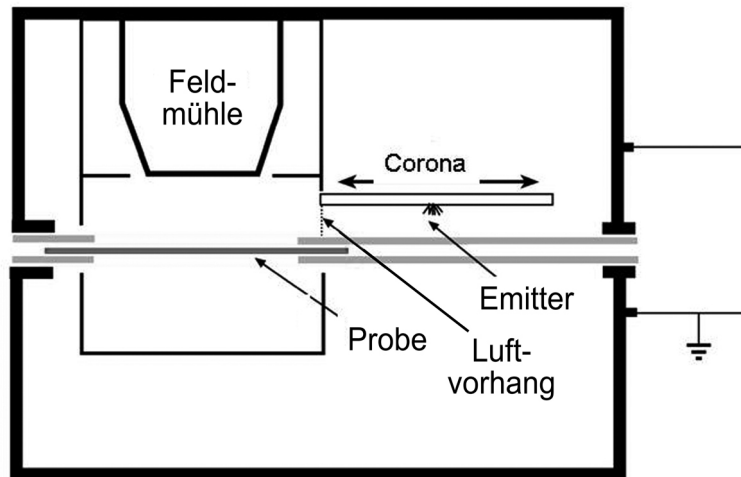


Abbildung 26: Anordnung zur Messung der Ableitung (Dissipation) künstlich aufgebrachtener Oberflächenladungen.

Die Haftung des Schmelzklebstoffs wurde durch Verkleben zweier überlappender PA-Platten mit nachfolgender Scherbeanspruchung bestimmt. Für das Verkleben wurde SK1 verwendet, die Verklebung erfolgte bei 300 kPa und 120 °C über 4 min. Mikroskopische und visuelle Prüfung der Bruchoberflächen diente der Indikation von Adhäsions- bzw. Kohäsionsbrüchen.

### Ergebnisse

Beispielhaft sind in Abbildung 27 die auf originalen und plasmabehandelten PA-Platten gemessenen (Wasser-)Kontaktwinkel dargestellt. In der Graphik Abbildung 27-A ist die Intensität der Plasmabehandlung durch die Zahl der Durchläufe einer Probe durch die Plasmazone charakterisiert und in Abbildung 27-B durch die abgeschätzte Expositions- oder Verweilzeit. Wie bei einem Luftplasma zu erwarten, sank der Kontaktwinkel bereits nach vergleichsweise geringer Plasmadosis signifikant, nach einem Durchlauf bei 10 mm/s von 62 ° auf 42 °. Ein Sättigungswert von ca. 30 ° war nach 6 Durchläufen bei 10 mm/s erreicht. Wird die vorab erwähnte Ausdehnung der aktiven Plasmazone von  $l = 25$  mm angenommen und die Verweilzeit  $t$  gemäß  $t = N \cdot l / v$  berechnet, können die Daten der Messungen bei verschiedenen Behandlungsgeschwindigkeiten in eine einzige zeitabhängige Funktion überführt werden (Abbildung 27-B).

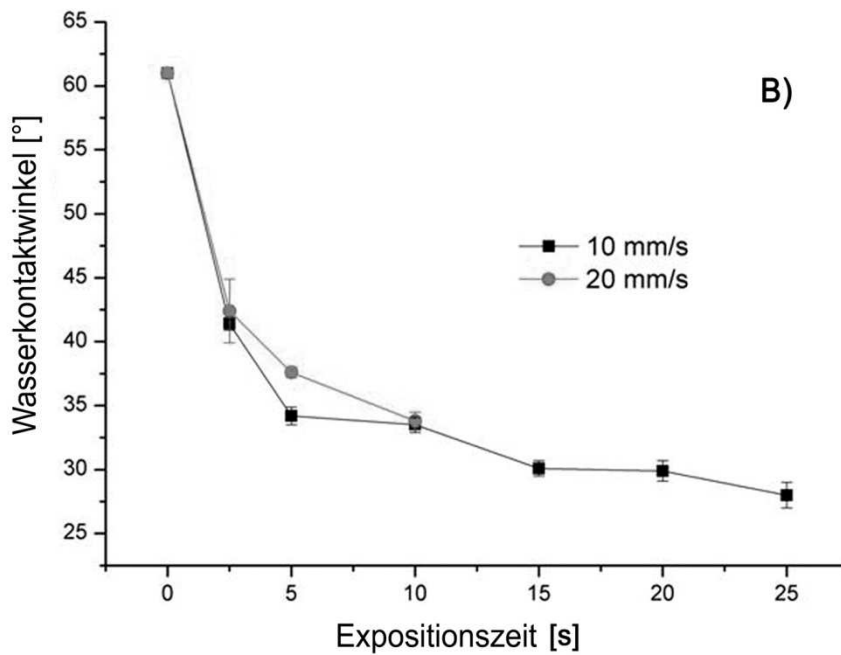
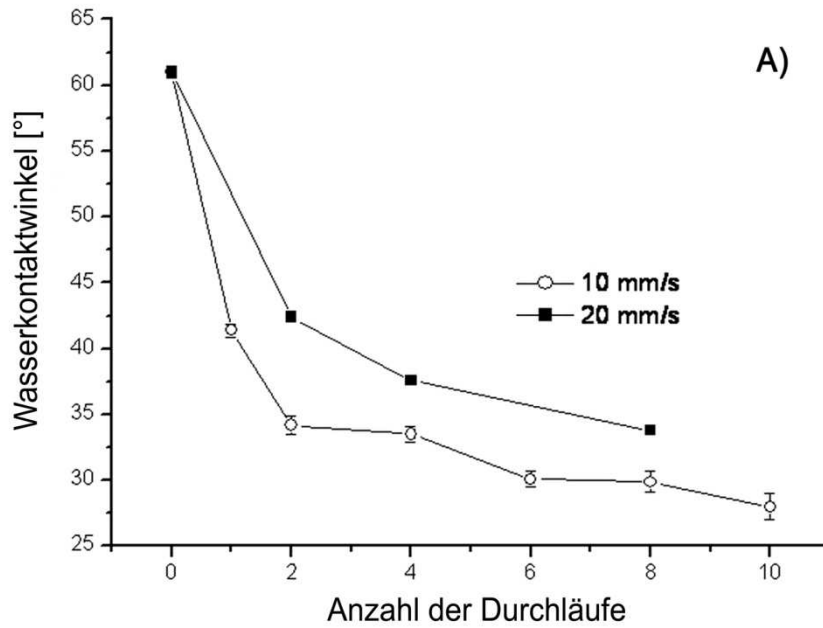


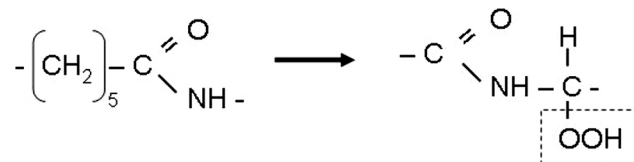
Abbildung 27: Wasserkontaktwinkel von unbehandelten und plasmabehandelten PA-Platten. Die Intensität der Plasmabehandlung (Dosis) ist in Graphik (A) durch die Anzahl der Durchläufe der Probe durch die Plasmazone gekennzeichnet, in Graphik (B) durch die Expositions- oder Verweilzeit.

Auf Basis der für Wasser und Methyleniodid gemessenen Kontaktwinkel wurden die relevanten Oberflächenenergien mit Hilfe der Owens-Wendt-Gleichung berechnet. Die ermittelten Werte der polaren und dispersen Oberflächenenergien (in Tabelle 4 zusammengestellt) deuteten an, dass sich die Plasmabehandlung nur auf die polare Energie der PA Oberfläche auswirkte.

Tabelle 4: Polare und disperse Oberflächenenergie behandelter PA-Platten als Funktion der Expositionszeit. Oberflächenenergien sind mit Hilfe der Owens-Wendt-Gleichung aus den experimentell bestimmten Kontaktwinkeln von Wasser und Methyleniodid berechnet. Anmerkung: Die angegebenen Kontaktwinkel sind Mittelwerte aus 5 Messreihen und können daher von den Werten in Abbildung 27 abweichen.

t / s	polar		dispers		total
	$\Theta_{\text{wasser}} / ^\circ$	$\sigma_s^p / \text{mN/m}$	$\Theta_{\text{meth.iodid}} / ^\circ$	$\sigma_s^d / \text{mN/m}$	$\sigma_s / \text{mN/m}$
unbehandelt	62.0 ± 0.9	9.8	29.2 ± 1.3	46.3	56.1
5	36.1 ± 2.8	23.9	33.8 ± 1.2	44.2	68.1
10	33.0 ± 1.4	25.9	31.9 ± 1.8	45.1	71.0
15	37.1 ± 3.6	23.4	32.3 ± 1.7	44.9	68.3
20	44.9 ± 2.9	19.3	30.1 ± 1.7	45.9	65.2
25	38.4 ± 3.7	22.7	32.5 ± 1.4	44.8	67.5

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gibt Hinweise auf die Natur der chemischen Modifizierung. Die Informationstiefe beträgt dabei etwa 10 nm, d. h. Informationen betreffen die unmittelbare Oberfläche. Wie von Behandlungen im Luftplasma zu erwarten, wurde der totale Kohlenstoffgehalt durch eine Plasmabehandlung von 78 % auf 73 % (Behandlungsdauer 2,5 s) bzw. 62 % (Behandlungsdauer 5 s) reduziert. Gleichzeitig erhöhte sich der Sauerstoffgehalt von 11 auf 15 % bzw. auf 24 % (Tabelle 5). Die aus den hoch aufgelösten Kohlenstoff- und Sauerstoffspektren entnommenen Daten in Tabelle 6 zeigten, dass diese Änderungen von einer Reduzierung der C-C- und C-H-Bindungen auf der Oberfläche (Signal bei 285 eV) und einer Zunahme von Carboxylgruppen (Signale bei 289 eV (C-OOH) und 532 eV (C-O)) hervorgerufen wurden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann das resultierende Reaktionsschema wie folgt angenommen werden:



Die Daten in Tabelle 5 zeigen darüber hinaus, dass es bei einer weiteren Erhöhung der Plasmadosis zu einer Karbonisierung der Oberfläche kommt.

Tabelle 5: Chemische Struktur der Oberfläche plasmabehandelter PA-Platten gemäß XPS-Analyse: Totaler Elementgehalt in %.

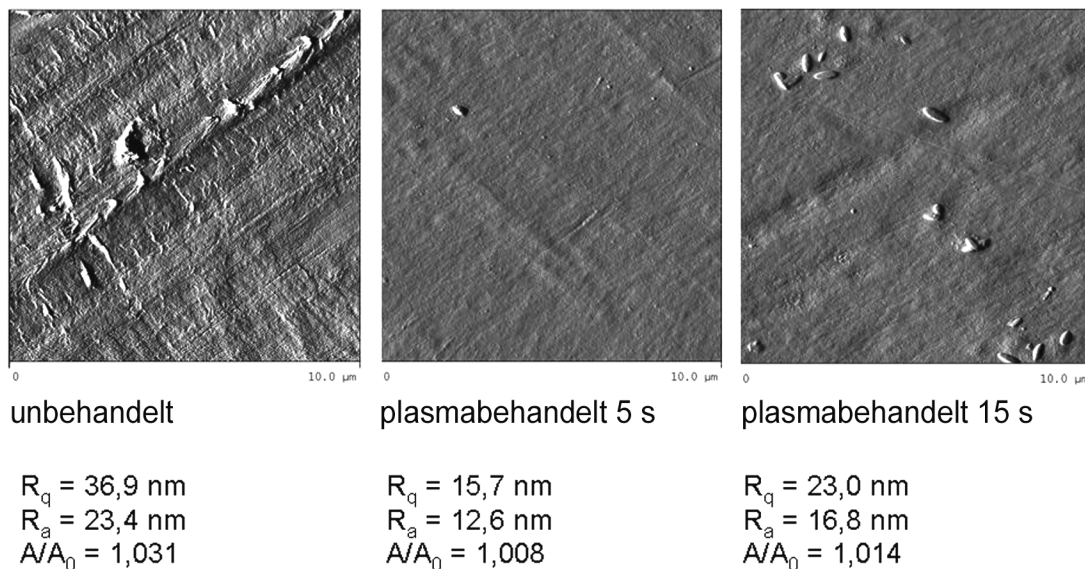
	C1s	O1s	N1s
unbehandelt	78	11	11
Plasma 2,5 s	73	15	12
Plasma 5 s	62	24	9
Plasma 15 s	76	15	4

AFM-basierte topographische Messungen (Abbildung 28) zeigten, dass die Oberflächenrauheit - charakterisiert durch die Mittenrauwerte  $R_a$  (arithmetisches Mittel) und  $R_q$  (geometrisches Mittel) sowie das Flächenverhältnis  $A/A_0$  von tatsächlicher zu projizierter Oberfläche

- nach moderater Plasmabehandlung abnahm, bei zunehmender Exposition aber wieder zu-  
nahm.

*Tabelle 6: Chemische Struktur der Oberfläche plasmabehandelter PA-Platten gemäß XPS-Analyse: Spezifische Bindungsstruktur in %.*

Bindungsenergie [eV]	C1s				O1s	
	285.0	286.5	287.8	288.9	531	532
Bindung	C-C, C-H	C-N (C-O)	C=O, HN-C=O	C-OOH	C=O	C-O
unbehandelt	53	13	11		9	1
Plasma 2,5 s	47	12	13		11	4
Plasma 5 s	41	10	10	2	9	15
Plasma 15 s	65	6	4	1	14	1



*Abbildung 28: AFM-Mikrographien von unbehauelter Probe und plasmabehandelten PA-Platten. Zur Charakterisierung der Probentopographien in den abgetasteten Bereichen sind jeweils die Mittenrauwerte  $R_a$  (arithmetisches Mittel) und  $R_q$  (geometrisches Mittel) sowie das Flächenverhältnis  $A/A_0$  von tatsächlicher zu projizierter Oberfläche angegeben.*

Ein wesentliches Ziel der Plasmabehandlung war die Steigerung der Haftung des Schmelzklebstoffs. Zur Untersuchung dieser Eigenschaft wurden behandelte PA-Platten mit SK1 wie in Abbildung 29 dargestellt überlappend verklebt und die Festigkeit der resultierenden Verbindung durch Messung der Scheradhäsion bestimmt. Die überlappende Verklebung war aufgrund experimenteller Bedingungen erforderlich. Die an unbehauelten wie plasmabehandelten Proben gemessenen Scherfestigkeiten sind in Abbildung 29 zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die Scherfestigkeit nach einer Plasmabehandlung über 5 s um ca. 20 % anstieg. Nach intensiverer Plasmabehandlung sank die Scherfestigkeit (hinsichtlich des Messfehlers signifikant) wieder ab.

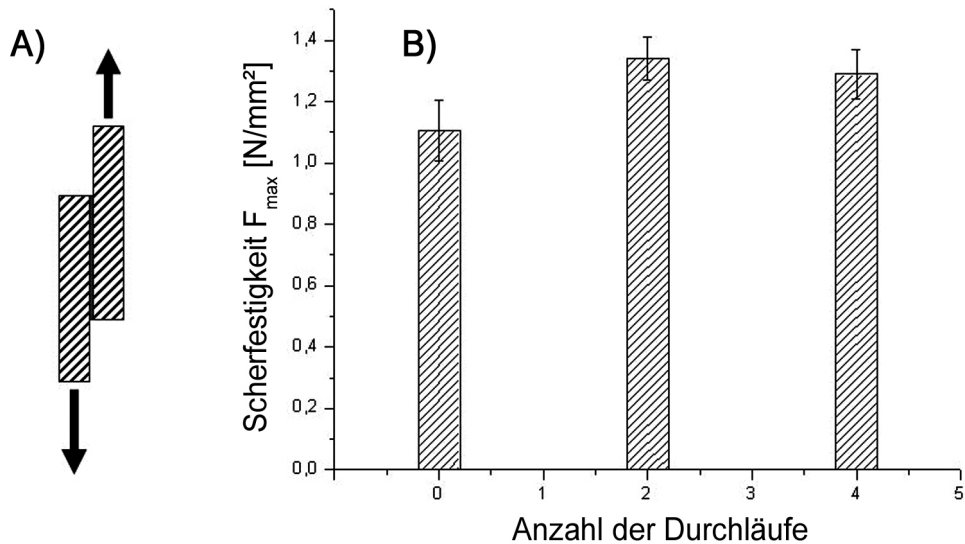
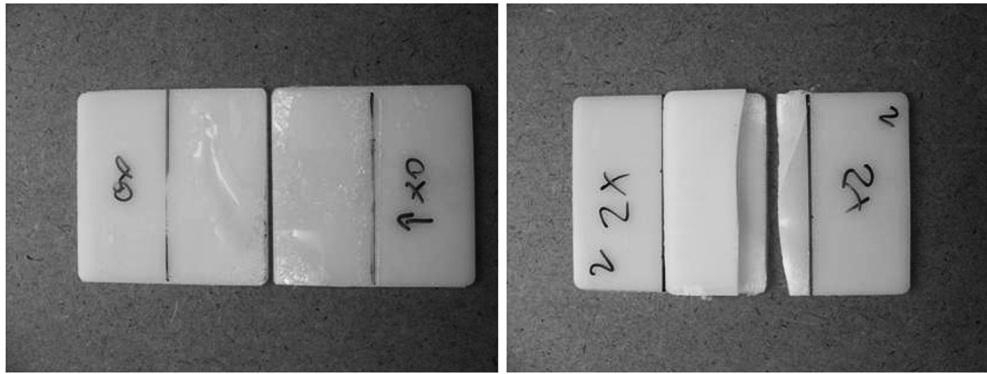


Abbildung 29: Messung der Haftung von SKI auf unbehandelten und plasmabehandelten Proben durch Prüfung der Scherfestigkeit. Die Intensität der Plasmabehandlung (Dosis) ist durch die Anzahl der Durchläufe der Probe durch die Plasmazone gekennzeichnet (0 = unbehandelt). (A) Schema der Scherprüfung; (B) Messergebnisse.

Es werden zwei unterschiedliche Versagensmuster beobachtet, die durch die in Abbildung 30 gezeigten Photographien wiedergegeben sind. Die linke Photographie zeigt dabei einen typischen Scherbruch, der entweder durch unzureichende Schmelzklebstoffhaftung oder -Kohäsion (nicht durch die Plasmabehandlung beeinflusst) hervorgerufen wurde. Die rechte Photographie zeigt dagegen einen Kohäsionsbruch in einer der PA-Platten, wobei die Klebeverbindung noch intakt war. Eine statistische Auswertung des Auftretens der verschiedenen Schadensbilder sowie alle Festigkeitsdaten sind in Tab. 7 zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Kohäsionsbruch des Substrats nach einer Plasmabehandlung mit hoher Intensität höher war (in 6 von 8 Versuchen), wogegen ein Versagen der eigentlichen Klebebindung vor allem an unbehandelten bzw. mit geringer Dosis behandelten Muster auftrat. Es kann hieraus in Übereinstimmung mit den XPS- und AFM-Analysen geschlossen werden, dass die Erhöhung der Behandlungsintensität zur Degradation des Polymers führte. Ähnliche Effekte wurden in früheren Arbeiten auch von einer Coronabehandlung von Polyethylenterephthalat (PET) berichtet, die - bei hoher Behandlungsdosis - eine außerordentlich hydrophile Oberflächenschicht mit niedrigem Molekulargewicht und geringer mechanischer und chemischer Widerstandskraft hinterließ.



Versagen von Kleberkohäsion  
oder Grenzflächenadhäsion

Versagen der  
Substratkohäsion

Abbildung 30: Photographien typischer Versagensbilder nach der Scherfestigkeitsprüfung der Klebeverbindung.

Tabelle 7: Ergebnisse der Scherfestigkeitsprüfungen der Klebeverbindung. Neben der maximalen Scherkraft ist auch eine statische Auswertung des Auftretens der erwähnten Versagensbilder gegeben.

t / s	Anzahl Messungen	Fmax / N/mm <sup>2</sup>	Anzahl Adhäsionsbrüche
unbehandelt	9	1.11 ± 0.10	8 (89 %)
5	8	1.34 ± 0.07	4 (50 %)
10	8	1.29 ± 0.08	2 (25 %)

Zur Einschätzung der Auswirkung der Plasmabehandlung auf die Qualität einer Flockbeschichtung auf behandelten Trägern wurden am ITB Flockversuche und entsprechende Prüfungen durchgeführt. Es sei hier nur zusammengefasst, dass die Plasmabehandlung ohne Effekt auf die Flockhaftung und die Abrasionsbeständigkeit des Flocks war. Grundsätzlich war dies auch so zu erwarten, da diese Größen vornehmlich durch die Haftung der Flockfasern in der Schmelzklebstoff-Schicht bestimmt werden.

Bemerkenswert war dagegen, dass die plasmabehandelten Proben durchweg eine signifikant gesteigerte Flockdichte zeigten. Für das Beispiel SK1 lag der experimentell bestimmte Wert 80 % über der Flockdichte des unbehandelten Substrats. In Bewertung der verschiedenen Einflussgrößen des Flockprozesses ist hieraus zu schließen, dass hierfür eine beschleunigte Ladungsabfuhr auf den plasmabehandelten Oberflächen verantwortlich war. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass beim Beflocken auftretende Flockfasern Ladungen deponieren, die - sofern sie nicht abgeführt werden - als residente Ladungen ein Gegenfeld zum Beschleunigungsfeld aufbauen und so den Prozess behindern.

Im hier untersuchten System war es von Bedeutung, dass das vorliegende Substratmaterial (PA) aus der Atmosphäre grundsätzlich ca. 4 % Wasser aufnehmen kann. Hierdurch entsteht an der Grenzfläche Substrat-Kleber eine leitfähige Schicht, die bei gegebener Leitfähigkeit des Substrats und des Schmelzklebstoffs die effektive Ladungsdissipation bestimmt. Es ist anzunehmen, dass - abhängig von Umgebungsfeuchte und Lagerzeit - der Wassergehalt an der Grenzfläche und somit die Leitfähigkeit durch die erhöhte Benetzbarkeit der plasmabehandel-

ten Proben positiv beeinflusst wurde. Derartige Effekte wurden in der Literatur z. B. für Polymerpulver beschrieben.

Vor diesem Hintergrund wurden in weiteren Experimenten Messungen zur Oberflächenleitfähigkeit (statisch) und zur Ladungsdissipation (dynamisch) durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Proben nach der Vorbehandlung drei Tage unter Normalklima (Labor) gelagert, um den zeitlichen Abstand zwischen Vorbehandlung am DTNW unter Beflockung am ITB zu simulieren. Ebenso wurden die Proben identischen Reinigungsschritten und Handhabungen unterzogen.

Die Oberflächenleitfähigkeit wurde nach DIN EN 1149-1 mit der in Abbildung 25 skizzierten Anordnung bestimmt. Bei definiertem Potential zwischen Ring- und Scheibenelektrode wurde hierbei der resultierende Strom mit einem Elektrometer gemessen. Die hieraus berechneten Oberflächenwiderstände von unbehandelten und (über 5 s) plasmabehandelten Proben sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Tendenziell zeigte sich eine Abnahme des über 5 Proben gemittelten Oberflächenwiderstands infolge der Plasmabehandlung, bei der gegebenen Schwankung der Messwerte ist allerdings die Signifikanz dieser Aussage zweifelhaft.

In einer zweiten Messreihe wurde das dynamische Verhalten künstlich applizierter Ladung, d. h. die Ladungsrelaxation- oder -dissipation, zeitabhängig durch Ausmessen des durch die residenten Ladungen erzeugten elektrischen Feldes über der Probenoberfläche bestimmt. Die Aufladung der Probe erfolgte hierbei durch eine Coronaentladung (vgl. Abbildung 26). Die aus diesen Messungen abgeleiteten Ladungsrelaxationszeiten sind in Tab. 9 beispielhaft für das unbehandelte Substrat und zwei mit unterschiedlicher Dosis behandelte PA-Platten zusammengestellt. Die Relaxationszeiten sind dabei die Zeiträume nach denen eine Reduktion des Feldes auf  $1/e$  (36.8 %) bzw.  $1/10$  (10 %) der ursächlichen Feldstärke festgestellt wurde. Es ergab sich, dass die Ladungsdissipation im Fall der plasmabehandelten Substrate vier- bis fünfmal schneller verlief als beim unbehandelten Ausgangsmaterial.

*Tabelle 8: Oberflächenwiderstände von unbehandelten und plasmabehandelten PA-Platten. Die Messungen erfolgten unter normalem Laborklima.*

Probe	$\langle \Omega \rangle / G\Omega$	min. Wert $\Omega^{\min} / G\Omega$	max. Wert $\Omega^{\max} / G\Omega$
unbehandelt	$666 \pm 452$	116	1466
plasmabehandelt (5 s)	$515 \pm 442$	155	1465

*Tabelle 9: Dissipation bzw. Relaxation von künstlich aufgebrachtten Oberflächenladungen auf unbehandelten und plasmabehandelten PA-Platten. Die Messungen erfolgten unter normalem Laborklima. Die residenten Oberflächenladungen wurden als Funktion der Zeit gemessen, die angegebenen Relaxationszeiten beziehen auf einen Abfall der Ladung auf  $1/e$  bzw.  $1/10$  des Anfangswertes.*

Probe	Relaxationszeit auf $1/e$ /s	Relaxationszeit auf 10% /s
unbehandelt	$4.17 \pm 0.88$	$15.00 \pm 4.00$
plasmabehandelt (5 s)	$1.06 \pm 0.06$	$3.44 \pm 0.21$
plasmabehandelt (15 s)	$0.92 \pm 0.16$	$2.95 \pm 0.53$



### 3.3.3.2 Zusammenfassung

Die Aufgabe der experimentellen Untersuchungen des DTNW war es, die Auswirkungen einer Luftplasmavorbehandlung des Substrates auf die Eigenschaften der Substratoberfläche sowie des beflockten Systems zu untersuchen, insbesondere im Hinblick auf die Haftung des Schmelzklebstoffes und die Leitfähigkeit an der Grenzfläche.

Wie bei einem Luftplasma zu erwarten, sank der Kontaktwinkel bereits bei vergleichsweise geringer Plasmadosis signifikant von  $62^\circ$  auf  $42^\circ$ . Die maximal erreichte Hydrophilierung war durch einen Wasserkontaktwinkel von ca.  $30^\circ$  gekennzeichnet. Auf Basis der für Wasser und Methyleniodid gemessenen Kontaktwinkel wurden mit Hilfe der Owens-Wendt-Gleichung Oberflächenenergien berechnet. Die ermittelten Werte der polaren und dispersen Oberflächenenergien deuteten an, dass sich die Plasmabehandlung nur auf die polare Energie der PA Oberfläche auswirkte. Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gewonnene Daten zeigten, dass die Behandlung im wesentlichen zu einer Reduzierung der C-C- und C-H-Bindungen auf der Oberfläche (Signal bei 285 eV) und zu einer Zunahme von Carboxylgruppen (Signale bei 289 eV (C-OOH) und 532 eV (C-O)) führte. Dies ging mit einer Glättung der Oberfläche einher. Bei hohen Plasmadosen kam es, bei ausgeprägter Hydrophilie, zu einer zunehmenden Carbonisierung und Aufrauung der Oberfläche.

Die Klebstoffhaftung stieg bereits nach kurzer Plasmabehandlung um ca. 20 % an, sank nach intensiverer Plasmabehandlung aber signifikant wieder ab. Aus einer Analyse des Versagensbildes kann in Übereinstimmung mit den XPS- und AFM-Analysen geschlossen werden, dass die Erhöhung der Behandlungsintensität zur Degradation des Polymers (PA) führte.

Messungen der elektrischen Eigenschaften der Substratoberfläche zeigten, dass die Ladungsdissipation im Fall der plasmabehandelten Substrate vier- bis fünfmal schneller verlief als beim unbehandelten Ausgangsmaterial. Es ist anzunehmen, dass der Wassergehalt an der Grenzfläche und somit die Leitfähigkeit durch die erhöhte Benetzbarkeit der plasmabehandelten Proben positiv beeinflusst wurde.

Hinsichtlich der Auswirkungen auf die Flockeigenschaften ist zu sagen, dass die Plasmabehandlung ohne Effekt auf die Flockhaftung und die Abriebbeständigkeit des Flocks war. Dagegen zeigten die plasmabehandelten Proben durchweg eine signifikant gesteigerte Flockfaserdichte. Hierfür war vor allem die beschleunigte Ladungsabfuhr auf den plasmabehandelten Oberflächen verantwortlich.

## 3.3.4 Applikationstechnologie und Beflockung bei Schmelzklebstoffen

### 3.3.4.1 Arbeitsinhalte

Gegenstand der an der Forschungsstelle 2 (ITB) durchgeführten Untersuchungen waren die Erprobung verschiedener Schmelzklebstoffe, die Entwicklung der Schmelzklebstoffaufheiz- und Applikationsmethoden, die elektrostatische Beflockung sowie die Bewertung der erzielten Ergebnisse an Hand von Abriebprüfungen, Ausreißtests und mikroskopischen Analysen. Die Beflockungen wurden mit handelsüblichen bzw. modifizierten Geräten und Aggregaten zum großen Teil im Technikum des ITB sowie bei Firmen, meist des Projektbegleitenden Ausschusses, mit industriellen Anlagen in Form von Industrierversuchen durchgeführt.

Im Mittelpunkt der Arbeiten standen sowohl die Testung unterschiedlicher Arten und Typen von Schmelzklebstoffen und von Dispersionsklebstoffen als Referenzklebstoff gemäß dem Stand der Technik als auch die Entwicklung der dazu notwendigen technologischen Erweiterungen. Als Schmelzklebstoffe wurden zum großen Teil kommerzielle bzw. modifizierte kommerzielle Produkte experimentell erprobt. Da das Projektkonzept die Verwendung von Polyamiden als Schmelzklebstoff für recyclingfreundliche Einstoffsysteme vorsah, wurden

zunächst Copolyamide erprobt. Es zeigte sich jedoch, dass auf Grund der hohen Viskosität deren Einsatz sehr beschränkt war. Daher wurde das Spektrum schnell um Copolyester und um reaktive Schmelzklebstoffe erweitert. Mit diesen Arbeiten konnte ein Vorlauf gegenüber den chemischen Arbeiten geschaffen werden, so dass nach der erfolgreichen Herstellung geeigneter Additive die erarbeiteten Methoden auch für die neu entwickelten Schmelzklebstoffe zur Verfügung standen.

### **3.3.4.2 Beflockungsgeräte**

#### ***Handflockgerät***

Das Handflockgerät bestand aus einer Hochspannungsquelle und dem Handapplikator mit Flockfaservorratsbehälter, Elektrode und Dosiersieb. Ergänzend wurde ein Flocktisch eingesetzt, der als Arbeitsfläche das Substrat aufnahm, das Erdungspotential bildete und den Restflock auffing. Für die Einstellung der Flockqualität bzw. die Anpassung der Prozessparameter an die Flockfasern und den Klebstoff wurden die Hochspannung, der Abstand zwischen Applikator und Substrat sowie die Flockdauer variiert. Eine automatische Anpassung der Hochspannung an die jeweiligen Bedingungen war nicht möglich, jedoch konnte die Feldstärke über den Applikatorabstand eingestellt werden. Das Handflockgerät eignete sich zur Beflockung von kleinen ebenen Flächen und von konkav gekrümmten Formteilerflächen.

#### ***Elektrostatisch-pneumatisches Flockgerät (EPF)***

Äquivalent zum Handflockgerät, bestand das EPF aus einer Flockeinheit (Hochspannungsquelle und Faservorratsbehälter) und der Flockkabine mit Absaugeinrichtung. Über ein Gebläse wurde ein Luftstrom erzeugt, in den die Flockfasern aus dem Vorratsbehälter mittels Förderschnecke und Sieb in den Luftstrom eingestreut und durch einen Schlauch zum Handapplikator transportiert wurden. Das Faser-Luftgemisch wurde an einer Kugelelektrode im Applikator vorbeigeführt und aufgeladen. Die eigentliche Beflockung wurde dabei durch den Luftstrom unterstützt, der die Flockfasern zusätzlich in Richtung Substratfläche beschleunigte. Das EPF eignete sich besonders für die Beflockung von konvex geformten Formteilerflächen, wie z. B. Handschuhkästen. Ohne Luftstrom ließen sich die Innenflächen konvex geformter Teile nicht beflocken, weil sich die elektrischen Ladungen im Feld immer auf dem kürzesten Weg von Elektrode zu Elektrode bewegen und damit nicht in die Tiefe des Formteiles vordringen. Die Ausrichtung der Flockfasern war bei der elektrostatisch-pneumatischen Beflockung jedoch durch das schwache bzw. fehlende elektrische Feld und durch die beim Auftreffen des Luftstrahles auf das Substrat entstehenden Turbulenzen nicht so gleichmäßig wie bei den Standard-Flockmethoden. Die Flockmenge wurde durch die Geschwindigkeit der Förderschnecke im Flockvorratsbehälter, der die Flockfasern in den Luftstrom dosiert, gesteuert. Die Geschwindigkeit der Förderschnecke wurde bei niedrigster Stufe belassen. Der Luftstrom selbst konnte in 10 Stufen dosiert werden. In den Untersuchungen wurden die Stufen 6 (mittlere Geschwindigkeit) und Stufe 10 (höchste Geschwindigkeit) getestet. Die Feldstärke konnte ebenfalls wie im Handflockgerät über die einzustellende Hochspannung und den Abstand zwischen Applikator und Substrat beeinflusst werden.

Da beide Geräte mit Handapplikatoren arbeiten, sind die Verweildauer des Applikators über den einzelnen Flächenabschnitten und der Abstand zwischen Applikator und Substrat subjektiv. Das Flocken mit Handapplikatoren erfordert deshalb entsprechende Erfahrung. In der Automobilzulieferindustrie werden die Applikatoren durch Industrieroboter geführt.

### 3.3.4.3 Klebstoffapplikation

Ziel der Klebstoffapplikation war der anforderungsgerechte Auftrag eines Klebstoffes auf ein Substrat (ebene Flächen und Formteile). Der Klebstoff muss auf der zu beflockenden Fläche eine gleichmäßige Schichtdicke und eine niedrige Viskosität (ca. 10 Pa s) aufweisen, die für die Beflockungszeit von ca. 10 bis 20 s erhalten bleibt. Mit einem niedrigen elektrischen Widerstand des flüssigen Schmelzklebstoffes kann auf großen Flächen eine hohe Flockdichte erreicht werden. Für die Klebstoffapplikation mit Schmelzklebstoff ist eine Technologie zu erarbeiten, die einen sicheren und einfachen Auftrag gestattet und möglichst wenig Zeit benötigt, um die offene Zeit des Klebstoffes nicht zu überschreiten. Zusätzlich zu dem im Antrag favorisierten elektrostatischen Auftrag des Klebstoffpulvers werden alle wesentlichen und technisch realisierbaren Auftragstechniken erprobt und genutzt. Die Applikation des zu Vergleichszwecken verwendeten Dispersionsklebstoffs DK1 erfolgte nach dem Stand der Technik.

#### *Auftrag des Schmelzklebstoffs als Pulver*

##### *a) mit Schablone und Rakel*

Das Klebstoffpulver wurde mittels Schablone und Rakel aufgetragen und verteilt sowie anschließend per Heizplatte, Trockenschrank bzw. IR-Strahler aufgeschmolzen. Die Auftragschablonen mussten wegen der notwendigen Steifigkeit mindestens eine Dicke von 0,3 mm aufweisen. Die erzielten Klebstoffdicken lagen in Abhängigkeit vom Rakeleinsatz nach dem Aufschmelzen des Pulvers unter 0,3 mm. Bedingt durch die Auftragsweise und die Teilchengröße der Pulverkörner stellte sich für die Schichtdicke eine untere Grenze von ca. 0,2 bis 0,25 mm heraus. Die Schablonendicke wurde beim Einsatz der Flocklängen von 1 mm, 2 mm und 3 mm nicht verändert. In mikroskopischen Untersuchungen der ausgehärteten Klebstoffe wurden z. T. kleine Luftporen von ca. 40 µm beobachtet. Ein daraus resultierender negativer Einfluss auf die Flockqualität und die Ausreißfestigkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der industriellen Umsetzung sind mit Spaltmaßen von unter 0,3 mm auch geringere Klebstoffdicken realisierbar. Die Rakelauftragstechnik ist für ebene Flächen sehr gut geeignet.

##### *b) Elektrostatischer Pulverauftrag*

Schmelzklebstoffpulver sollte sich ähnlich wie bei der Pulverlackierung elektrostatisch applizieren lassen. Versuche zur elektrostatischen Pulverapplikation zeigten jedoch, dass das Pulver durch seine Aufladung dazu neigte, an den Applikatorinnenwänden anzuhängen. Ein elektrostatischer Pulverauftrag ist somit unmöglich. Bei der Pulverlackierung ist das elektrische Feld im Vergleich zur elektrostatischen Beflockung entgegengesetzt gepolt. In unseren Versuchen war ein Umpolen des elektrischen Feldes aus gerätetechnischen Gründen nicht möglich. Alternativ dazu wurde eine innovative Lösung gefunden, die die gemeinsame elektrostatische Applikation von Schmelzklebstoff und Flockfasern ermöglicht.

##### *c) Vorerwärmung des Substrates*

Für das Aufschmelzen des Klebstoffs können verschiedene Heizmethoden, z. B. mit Trocknern, Heizplatten, IR-Strahler, zum Einsatz kommen. Alle Methoden haben in Abhängigkeit des Substratmaterials, der Formteilgeometrie und der Produktionsparameter, wie Mengendurchsatz, Formenvielfalt usw. ihre Vor- und Nachteile.

Die Methode der Erwärmung mittels Heizplatten bietet den Vorteil, dass durch die gleichzeitige Aufheizung des Substrates eine gewisse Wärmekapazität als Reserve für die Beflockung zur Verfügung steht. Der dünne Klebstofffilm kühlte nach Beenden der Wärmezufuhr und im Flockvorgang langsam ab. Bei zu schneller ungleichmäßiger Erwärmung bzw. Abküh-

lung verzogen sich die Kunststoffplatten. Für Formteile ist diese Lösung nicht geeignet. Für die Untersuchungen im Projekt wurde diese für plane Substrate eingesetzt.

Für die Erwärmung mit IR-Strahlern wurden drei Strahler mit unterschiedlicher Wellenlängenverteilung im Mittelwellenbereich getestet. Die Effizienz dieser Methode war dadurch verringert, dass die Ausbreitung der IR-Strahlung örtlich nicht steuerbar war. Dennoch eignete sie sich für eine kurze Aufheizung der Substratoberfläche und für das Aufschmelzen des Klebstoffes. Temperaturen bis 200 °C waren damit realisierbar. Auch hier besteht durch die einseitige Aufwärmung die Gefahr, dass sich die Kunststoffteile ungleichmäßig erwärmen und verziehen. Diese Methode ist eher für dickwandige ebenflächige Kunststoffformteile geeignet.

In Trockenanlagen können ohne Probleme alle Formteile aufgeheizt werden. Die Trockner können als Tunneltrockner oder als Schranktrockner aufgebaut sein. Diese Methode hat den großen Nachteil, dass der Vorteil der Energieeinsparung bei Verwendung von Schmelzklebstoff durch die zusätzliche Aufheizung der Trockner und der darin enthaltenen Luft teilweise wieder verloren wird.

### ***Auftrag des Schmelzklebstoffes aus der Schmelze***

Diese Methode eignet sich für physikalisch härtende Schmelzklebstoffe wegen ihrer hohen Schmelzviskosität nur begrenzt. Die Applizierung von Schmelzklebstoffen mit geringer Viskosität, wie reaktive Schmelzklebstoffe, war hingegen problemlos und effektiv als Schmelze möglich. Vorteilhaft ist der geringe Energiebedarf, weil die Klebstoffe in einem geschlossenen System aufgeschmolzen werden. Da die reaktiven Schmelzklebstoffe an Luft mit Feuchtigkeit reagieren, wurden sie in dicht verschlossenen Gebinden (Kartuschen) in kompakter Form geliefert und nicht als Pulver. Sie mussten also als Schmelze appliziert werden.

#### ***a) Auftrag durch Rakeln***

Im Rakelauftrag konnten alle erprobten reaktiven Schmelzklebstoffe verarbeitet werden. Die Klebstoffe wurden mit einer Rakeltiefe von 0,1 bzw. 0,2 mm aufgetragen. Da die offene Zeit bei 0,1 mm Klebstoffdicke je nach Temperatur des Klebstoffes zwischen 30 und 90 s lag, war eine vorherige Erwärmung des Substrats nicht zwingend notwendig, aber vorteilhaft. Die sehr gleichmäßigen Klebstoffoberflächen ergaben sehr gute Flockoberflächen. Die Methode eignete sich hervorragend für ebene Flächen. Ein potentielles Anwendungsfeld hierfür ist die Profilbeflockung.

#### ***b) Auftrag durch Sprühen***

Für die Sprühapplikation der reaktiven Schmelzklebstoffe wurden im Projekt Heißschmelzpistoletten benutzt, die eine genaue Temperatureinstellung erlauben. Der Druck, mit dem der Klebstoff aus dem Heizbehälter in die Düse gedrückt wird und der Zerstäubungsdruck, mit dem der Klebstoff verteilt wird, ließen sich separat einstellen. Der einstellbare Luftdruck der Handgeräte reichte von 0 bis 8 bar. Für einen gleichmäßigen dünnen und geschlossenen Klebstofffilm war neben den Düsenparametern eine entsprechende Sprühdauer notwendig. Die Musterplatten wurden mit einem Abstand von ca. 30 cm in 5, 10 und 15 s vollflächig besprüht. Bei hohem Zerstäubungsdruck und/oder längerem Arbeiten kühlten sich alle getesteten Klebstoffe bereits in der Luft ab bzw. vernetzten vorzeitig. Das äußerte sich im Extremfall in spinnwebartigen Klebstoffstrukturen. Eine gute Beflockungsqualität war dann nicht mehr erreichbar. Das Sprühbild zeigte meist eine ungleichmäßige Verteilung auf dem Substrat, wobei der Film auch nicht mehr eigenständig verlief. Die Düsengestaltung war für die Klebstofffilmgüte sehr entscheidend. Durch den Flockprozess konnten Unregelmäßigkeiten im Klebstoffauftrag, z. B. Fehlstellen bis zu 1 mm Durchmesser, kaschiert werden. Eine hohe Flockdichte wird dann jedoch unter Umständen nicht mehr erreicht.

Ein Beispiel für ein Dickenprofil ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Klebstoffdicke schwankte zwischen 25 und 215  $\mu\text{m}$ . Es wird eingeschätzt, dass die Gleichmäßigkeit im Klebstoffauftrag durch optimierte Düsen wesentlich gesteigert werden kann.

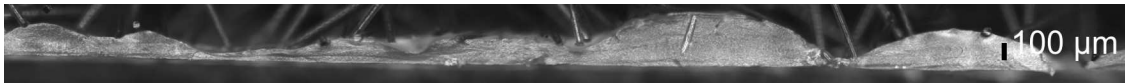


Abbildung 31: Profil der Verteilung des Schmelzklebstoffs nach Sprühapplikation. RSK2, Sprühdauer 10 s

Dieses Verfahren war auch für Formteile geeignet und wurde deshalb für die weitere Projektbearbeitung stark favorisiert. Der Effekt der Abkühlung und Konglomeratbildung des Klebstoffes in der Luft kann durch eine entsprechende Vorheizung und Trocknung der Druckluft reduziert bzw. vollständig vermieden werden. Die Installation entsprechender technischer Einrichtungen war im Rahmen der verfügbaren Projektmittel nicht realisierbar.

### 3.3.4.4 Ergebnisse mit Klebstoff DK1

Dieser handelsübliche Dispersionsklebstoff wurde mit einer Schablone (0,4 mm Dicke) und Rakel aufgetragen. Die Verarbeitbarkeit war exzellent. Anschließend erfolgte die Beflockung mit 1 mm langen Fasern bei einer Flockzeit von 10 s und einer Hochspannung von 60 kV. Bei 2 mm langen Fasern wurde die Flockzeit auf 15 s gesteigert. Die Flockproben wurden anschließend entsprechend Herstellerangaben mehrere Tage bei Raumtemperatur getrocknet und ausgehärtet. Die Flockdichte war in beiden Fällen ausgezeichnet. Die Abriebwerte lagen bei ca. 0,01 g (s. Abbildung 32) und im Abriebbild war eine Ausdünnung deutlich erkennbar. Für die Flockmuster mit 2 mm langen Fasern wurden vergleichbare Ergebnisse erreicht. Beim Ausreißtest wurden die Fasern überwiegend aus dem Klebstoff ausgerissen. Vereinzelt zeigten sich auch sehr fein verteilte kleine Abrisse des Klebstoffes vom Substrat. Für die optimale Haftung dieses Klebstoffes müssen die PA-Platten vorbehandelt werden.

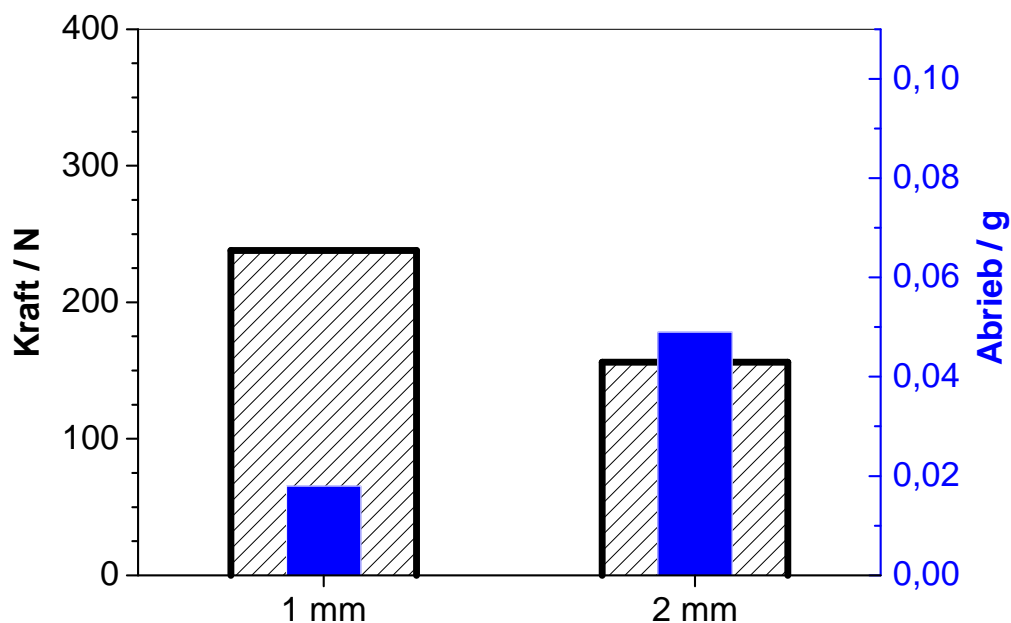


Abbildung 32. Prüfwerte für den Referenzklebstoff auf Dispersionsbasis für unterschiedliche Faserlängen.

### 3.3.4.5 Ergebnisse mit Klebstoff SK1

Der Hersteller empfiehlt u. a. die Applikation von SK1 durch Aufstreuen des Pulvers auf ein Substrat. Anschließend wurde der Schmelzklebstoff geschmolzen. Beim Erstarren bildete sich so ein fester Verbund. Eine Applikation als Schmelze war in unseren Versuchen nicht möglich, da sich die Schmelze beim Kontakt mit dem kalten Substrat sofort abkühlte und erstarrte oder die Viskosität so weit anstieg, dass ein Beflocken nicht mehr möglich war. Um einen dünnen gleichmäßigen Film zu erhalten, musste der Schmelzklebstoff mit Hilfe einer Rakel verteilt werden. Weiterhin kam es zum unerwünschten Erstarren von Schmelzklebstoff an Stellen, die nicht ständig beheizt wurden, z. B. an der Rakel oder an Teilen der Düse. Prinzipiell kann das Abkühlen durch Vorwärmen des Substrates verlangsamt werden. Hier ist, wie auch bei den im Folgenden beschriebenen Verfahren zu berücksichtigen, dass das Substrat dimensionsstabil bleibt.

#### *Applikationen von SK1 als Pulver mit Schablone und Rakel*

Der Klebstoff wurde auf einer Fläche von 5 x 5 cm<sup>2</sup> aufgetragen. Die empfohlenen Verarbeitungstemperaturen bis 160 °C stießen an die thermische Belastbarkeit des PA 6. Je nach Temperaturgradient zwischen Aufheizmedium und Substrat war ein Aufschmelzen des Klebstoffes in 1 bis 2 min realisierbar. Dimensionsstabil erfolgte die Erwärmung jedoch mit Heizplatte bzw. IR-Strahler eher in einer Aufheizzeit von >2 min. Die aufgeschmolzenen Klebstoffflächen ließen sich sehr gut innerhalb einer Flockzeit von 10 s beflocken. Klebstoffauftrag und Beflockung waren damit innerhalb 1 min realisierbar. Ein großer Vorteil dieser Methode war die dauernde Betriebsfähigkeit der Rakel und Schablone bei der Verarbeitung des Pulvers bei Raumtemperatur. Die Schablonendicke wurde für die Flocklängen von 1 mm, 2 mm und 3 mm nicht verändert.

#### *Ergebnisse zur Beflockung mit dem EPF*

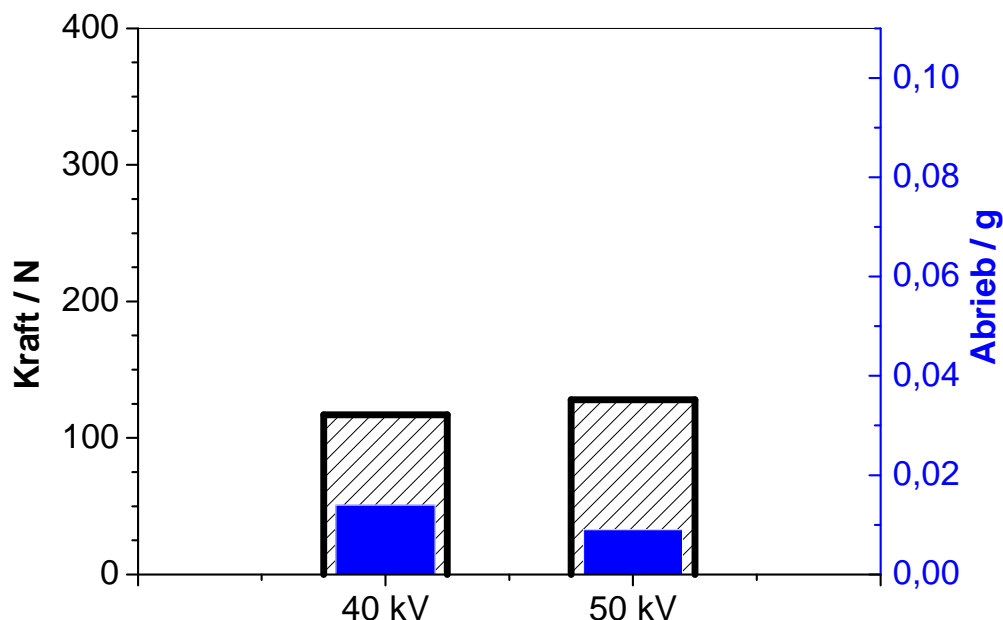


Abbildung 33: Prüfwerte von Beflockungen mit dem EPF bei unterschiedlicher Hochspannung. Faserlänge 1 mm, SK1. Es werden folgende Einstellungen verwendet: Bei 40 kV (Gebläse Stufe 6, Dosierung), bei 50 kV (Gebläse Stufe 10, Dosierung 2)

In den Versuchen wurde mit 40 bzw. 50 kV Hochspannung gearbeitet. Die Versuche beschränkten sich auf eine Flockfaserlänge von 1 mm. Weiterhin wurde die Dosierleistung des Luftstromes innerhalb der zwei niedrigsten Geschwindigkeiten der Förderschnecke variiert. Dazu kamen die Variierung des Luftstromes durch die Gebläseleistung in den Stufen 6, 8 und 10. Der Applikatorabstand betrug ca. 20 bis 25 cm. Die Flockzeit zum Erreichen einer optisch guten Flockdichte betrug je nach Einstellung 5 bis 15 s. Durch den Luftstrom war eine optisch vollständige Beflockung der Substratoberfläche innerhalb von 5 s erreicht. Der Prozesstakt, incl. 2 min räumlich separater Aufheizung des Substrates, konnte unter 3 min gehalten werden. Die abschließenden Prüfungen der Musterstücke ergaben für den Abrieb Werte im Bereich von 0,006 bis 0,019 g. Die Ausreißkräfte befanden sich in den Grenzen von 83 bis 158 N. Der auf die ebenen Substrate auftreffende Luftstrom führte häufig zu einer schlechteren Ausrichtung der Fasern als mit dem Handflockgerät, was möglicherweise zu den teilweise geringen Abriebwerten führte. Andererseits wurden beim Ausreißtest die Fasern vom Prüfklebstoff ungenügend erfasst, so dass die Ausreißkräfte relativ gering waren. In Abbildung 33 sind exemplarisch die Prüfwerte für unterschiedliche Flockbedingungen dargestellt.

#### *Ergebnisse zur Beflockung mit dem Handflockgerät*

In Abbildung 34 sind die Prüfwerte für Faserlängen von 1, 2 und 3 mm mit einem Fasertiter von jeweils 22 dtex dargestellt. Klebstoffpulver und Substrat wurden mit IR-Strahlung auf ca. 160 °C erwärmt. Die Flockzeiten betragen bei einer Faserlänge von 2 mm 20 s und bei 3 mm-Fasern 30 s. Die besten Proben ließen im Abriebtest auf der Abriebfläche nur schwach die Umkehrstellen und die Umrisse der Abriebfläche erkennen. Bei einem optisch guten Eindruck war bei den 2 mm langen Fasern der Abrieb ca. 0,01 bis 0,02 g und bei den 3 mm langen Fasern ca. 0,03 g. Sehr gute Flockqualitäten bei 1 mm langen Fasern hatten einen Abrieb von unter 0,01 g. In den Ausreißtests trat das Versagen bei Proben mit Faserlängen von 2 und 3 mm vorwiegend in der Klebstoff-Substrat-Grenzfläche ein, wobei die erzielten Ausreißkräfte dicht an der Grenze der Kohäsionsfestigkeit des Prüfklebstoffes waren. Bei Proben mit 1 mm langen Fasern versagte vorwiegend der Prüfklebstoff, vermutlich aufgrund der prozessbedingt höheren Flockdichte. Hier wird das Potenzial von Schmelzklebstoffen beim Beflocken deutlich.

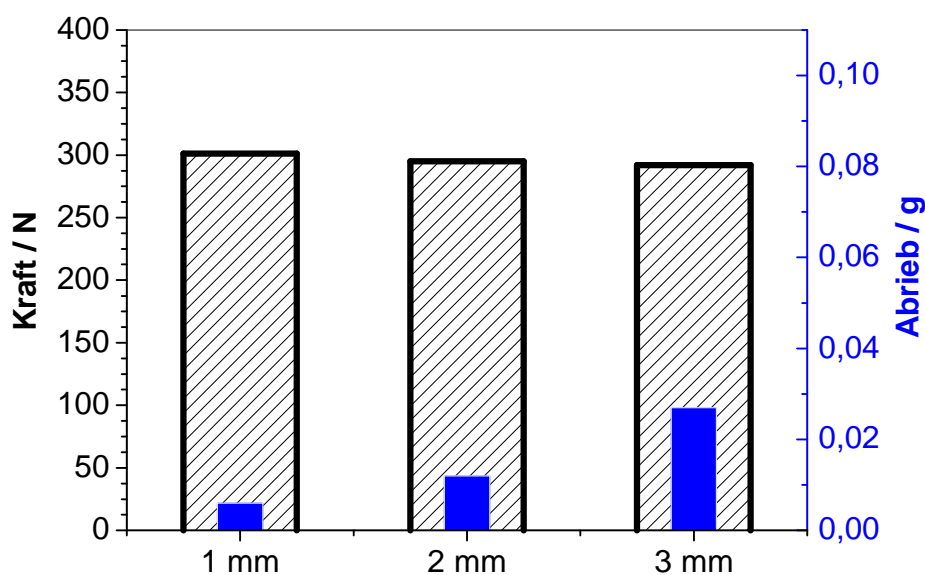
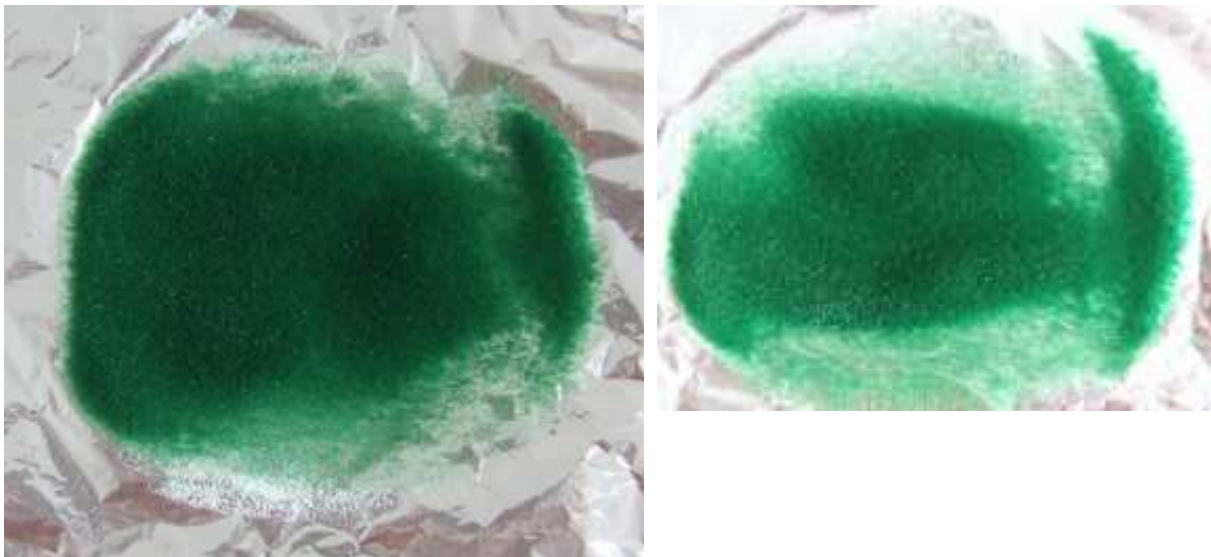


Abbildung 34: Prüfwerte von Beflockungen mit dem Handflockgerät bei unterschiedlicher Faserlänge. SK1

### ***Gemeinsame Applikation von SK1 und Flockfasern***

Da der sukzessive Auftrag von Schmelzklebstoff und Fasern gerätetechnisch nicht realisierbar war, wurde eine alternative Methode entwickelt. Dazu wurden Flockfasern und Pulver in den Masseverhältnissen 1:1; 1:0,5; 1:0,25 und 1:0,1 gemischt und gemeinsam auf ein heißes Substrat elektrostatisch appliziert. Die Applizierung des Klebstoffpulvers erfolgte dann gemeinsam mit den Fasern elektrostatisch. Als Substrat diente hier eine Aluminiumfolie, wodurch eine elektrostatische Anziehung des Pulvers vermieden wurde. Das Schmelzen des Pulvers erfolgte mit einer Heizplatte durch die thermisch gut leitfähige Folie. Dabei blieben die Fasern wegen der hohen Flockdichte verhältnismäßig gut ausgerichtet. Zu diesem neuen Verfahren wurden bisher nur Vorversuche durchgeführt. Aber bereits in diesen Vorversuchen zeigte sich, dass gute Flockoberflächen mit fest haftenden Fasern möglich waren (s. Abbildung 35). Kommerziell für dekorative Zwecke verwertbare Oberflächen könnten durch weitere Optimierungen erreichbar werden. Für technische Zwecke war die Flockqualität ausreichend. Der große Vorteil dieses Verfahrens dürfte die Effektivität sein.



*Abbildung 35: Fotos von beflockten Al-Folien, hergestellt durch elektrostatische Applikation von Flock und Klebstoffpulver in einem Schritt. Masseverhältnis 1:0,5 (links) und 1:0,25 (rechts), Breite der Abbildung ca. 10 cm*

#### **3.3.4.6 Ergebnisse mit Klebstoff SK2**

Die Auftragsweise erfolgte wie bei SK1 mit derselben Rakel und derselben Schablone. Durch den im Vergleich zu SK1 ca. 10 K niedrigeren Schmelzbereich (75 – 85 °C), war die offene Zeit länger. Die Verarbeitungstemperatur war, wie vom Hersteller angegeben, 160 °C. Durch niedrigere Viskosität war eine Verarbeitung im flüssigen Zustand mit der Heizpistole möglich. Die Beflockung erfolgte mit 1 mm-Fasern bei einer Flockzeit von 10 s. Die Abriebwerte betragen um die 0,1 g, was einen Totalabrieb bedeutete. Die Haftung des Klebstoffes auf dem Substrat war hingegen gut. Wegen der ungenügenden Faserhaftung wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

#### **3.3.4.7 Ergebnisse mit Klebstoff RSK1**

##### ***Schmelzklebstoffapplikation durch Rakeln***

Durch die geringere Viskosität und Erstarrungstemperatur ließ sich dieser Klebstoff im Vergleich zu SK1 gut aus der Heizpistole fördern und rakeln. Die speziell geformten Breit-schlitzdüsen waren für die verwendeten Heizpistolen nur in 2 cm Breite verfügbar. Die Breite war für die Flockprüfungen zu gering. Daher wurde so verfahren, dass zunächst der Klebstoff



dicker aufgetragen und anschließend gleichmäßig mit Hilfe einer vorgewärmten Rakel verteilt wurde. Die Rakel hatte eine Breite von 40 mm und eine Spalthöhe von 0,1 bzw. 0,2 mm. Der gesamte Beschichtungsprozess des flüssigen Klebstoffs wurde innerhalb von 15 s realisiert. In den meisten Fällen wurde eine Klebstofftemperatur von 160 °C gewählt, um eine Abkühlung zu kompensieren. In einigen Versuchen wurde zusätzlich das Substrat bzw. dessen Oberflächenschicht vorgewärmt.

### ***Schmelzklebstoffapplikation durch Sprühen***

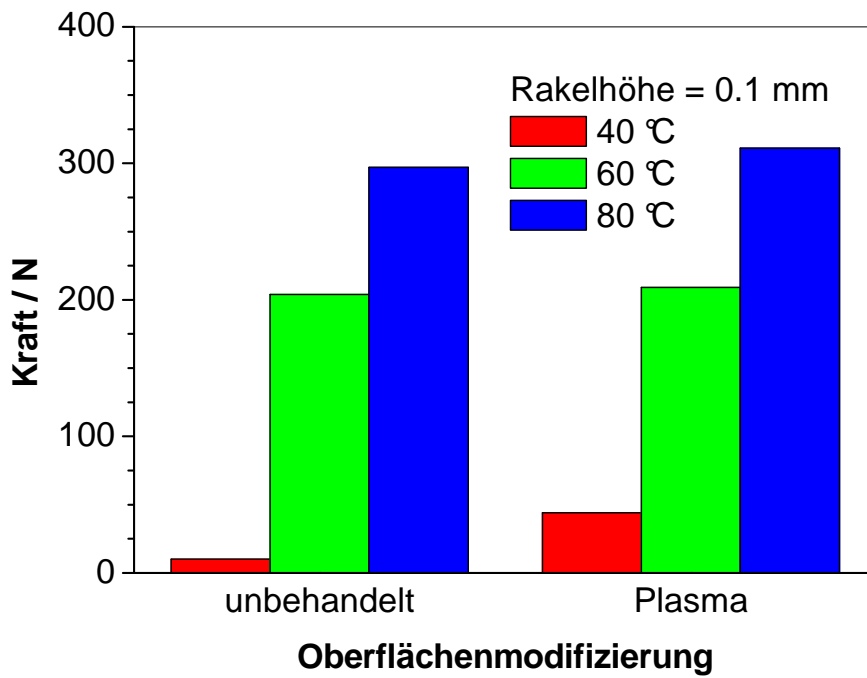
In den Untersuchungen war der Abstand der Düse der Heizpistole zum Substrat 30 cm. Mit der Sprühdauer veränderte sich entsprechend die aufgetragene Klebstoffmenge. Bei 5 s Sprühdauer konnte kein hinreichend vollflächiger Klebstofffilm erreicht werden. Daher wurde mit Sprühzeiten von 10 bzw. 15 s gearbeitet. Die Substrate wurden vollflächig beschichtet. In einigen Fällen waren die Oberflächen der Substrate modifiziert, entweder in Forschungsstelle 1 durch oberflächenreaktives Spritzgießen oder in Forschungsstelle 3 durch Plasmabehandlung. Die Substrattemperaturen waren 40 °C, 60 °C und 80 °C. Die Temperaturmessung erfolgte mit einer IR-Pistole.

### ***Beflockung und Ergebnisse***

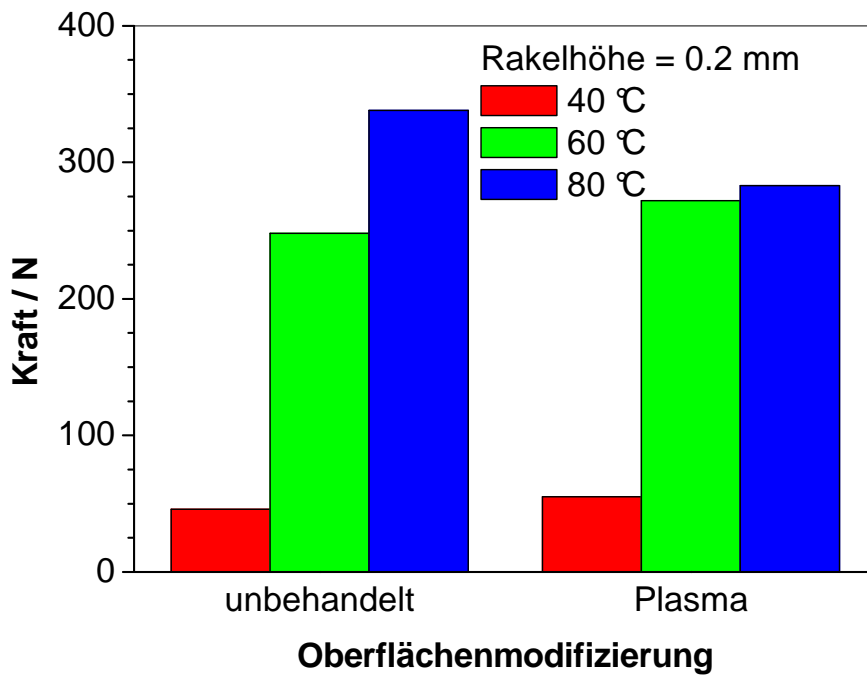
Aufgrund der geringeren Viskosität konnte die Beflockungszeit auf 10 bzw. 20 s je nach Faserlänge verkürzt werden. Die Proben wurden je nach Herstellerangaben mindestens ein, meist zwei Tage bei Raumtemperatur ausgehärtet. Das durch Applikation mit einer Rakel erreichbare Profil war gleichmäßiger und führte zu sehr guten Werten im Abrieb- und Ausreißversuch. Die Substratmodifizierungen führten nur zu geringen Erhöhungen der Ausreißfestigkeit (s. Abbildung 36). Allerdings bewirkte die Plasmabehandlung eine Erhöhung der Flockdichte, die optisch gut sichtbar war. Deutliche Verbesserung der Festigkeit bewirkten höhere Substrattemperaturen vor der Klebstoffapplikation. Durch 60 K Temperaturunterschied war die Festigkeit 6-fach höher.

### ***Applikation des Klebstoffes durch Rakeln***

Die Ausreißfestigkeiten waren bei diesen Proben, auch schon bei der mittleren Temperatur, hoch (s. Abbildung 36), offenbar wegen der gleichmäßigeren Dicke des Klebstofffilms. Die Unterschiede traten schon bei einer Klebstoffschicht von 0,1 mm auf. Eine Erhöhung der Klebstoffdicke auf 0,2 mm führte noch einmal zu deutlich höheren Festigkeiten. Da jedoch die Fasern schon in den dünneren Film nicht vollständig eindringen, dürfte die Kontaktlänge zwischen Faser und Klebstoff nicht für diesen Effekt verantwortlich sein. Vielmehr wird vermutet, dass die dickere Schicht weniger schnell abkühlte und somit länger niedrigviskos blieb, was die Flockdichte vergrößerte. Gerade bei den auf 80°C vorgewärmten Substraten wurde allerdings die Grenze der Messmethode erreicht, da hier das Versagen meist schon im Prüfklebstoff eintrat. Eine Oberflächenmodifizierung führte zu einer Erhöhung der Festigkeit bei 40 °C Substrattemperatur. Wie auch bei den vorher besprochenen Proben war der Effekt der Substrattemperatur auf die Festigkeit weit größer als der einer Oberflächenmodifizierung, d. h. durch eine Oberflächenmodifizierung konnte die Vorerwärmung bisher nicht kompensiert werden. In den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden daher die oberflächenmodifizierten Substrate nicht weiter berücksichtigt.



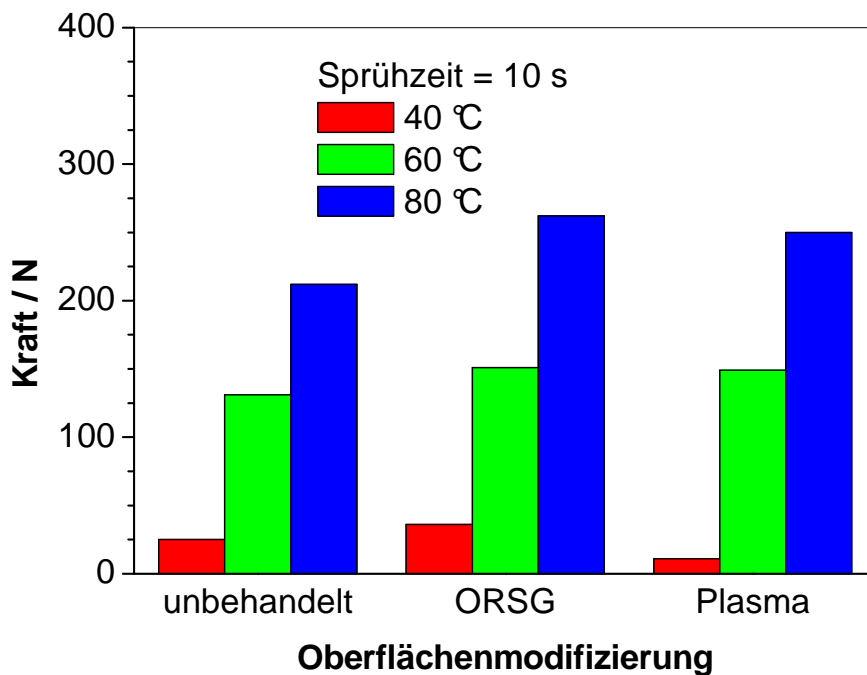
A)



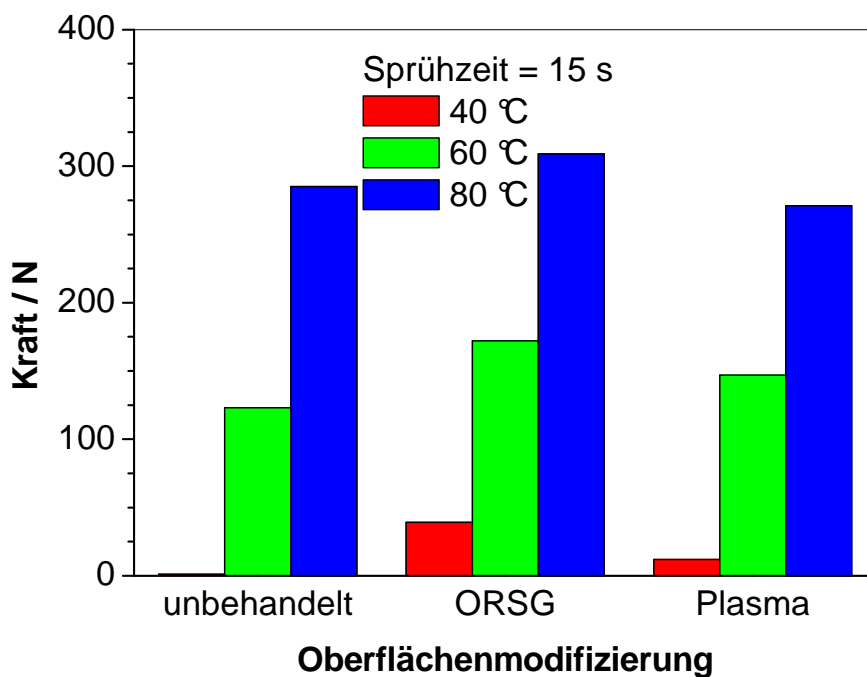
B)

Abbildung 36: Prüfwerte für unterschiedliche modifizierte Substratoberflächen, Applikation des Klebstoffs RSK1 durch Rakeln, A) Rakelhöhe 0.1 mm, B) Rakelhöhe 0.2 mm. Die Oberflächen wurden auf unterschiedliche Temperaturen vorgeheizt.

Applikation des Klebstoffes durch Sprühen



A)



B)

Abbildung 37: Prüfwerte für unterschiedliche modifizierte Substratoberflächen, Applikation des Klebstoffs RSK1 durch Sprühen, A) Sprühzeit 10 s, B) Sprühzeit 15 s. Die Oberflächen wurden auf unterschiedliche Temperaturen vorgeheizt. ORSG: Oberflächenreaktive Spritzgießen

Bei einer Sprühzeit von 10 s und einer Substrattemperatur von 40 °C wurden mit unbehandelten Substraten Ausreißfestigkeiten von 25 N erreicht. Die Festigkeiten stiegen mit der Sub-

strattemperatur linear an (s. Abbildung 37-A). Bei 80 °C erreichten sie annähernd die Festigkeitswerte von Dispersionsklebstoffen. Deutlich kleiner als die Einflüsse der Substrattemperatur waren die Einflüsse einer Oberflächenmodifizierung. Geringe Erhöhungen konnten den Daten in Abbildung 37 zufolge bei diesen Proben durch oberflächenreaktives Spritzgießen verzeichnet werden. Allerdings war entsprechend einer visuellen Beurteilung die Flockdichte bei den modifizierten Substraten deutlich höher, sowohl bei den durch grenzflächenreaktives Spritzgießen, als auch bei denen durch Plasma modifizierten. Die Ursachen dafür sind noch nicht bekannt. Zwar erhöht die Modifizierung mit polaren Gruppen die Oberflächenleitfähigkeit infolge der Adsorption von Wasser, aber bei den Verarbeitungstemperaturen dürfte das Wasser wieder resorbiert werden. Eine höhere Flockdichte führt natürlich auch zu einer höheren absoluten Ausreißkraft. Wegen der problematischen Handhabung der reaktiven Schmelzklebstoffe war eine gravimetrische Bestimmung der Flockdichte bisher nicht zuverlässig möglich, so dass keine auf die Flockdichte bezogenen Daten verfügbar waren. Das Versagen der Proben im Ausreißtest erfolgte vorwiegend an der Substrat-Klebstoff-Grenzfläche bzw. als Kohäsionsbruch im Prüfklebstoff bei ausgezeichneten Probenqualitäten.

Bei 15 s Sprühzeit waren die Ausreißfestigkeiten tendenziell höher als bei 10 s Sprühzeit, s. Abbildung 37-B. Durch die längere Sprühzeit wurde die mittlere Dicke des inhomogenen Klebstofffilms größer und Bereiche mit sehr geringen Klebstoffdicken wurden kleiner.

### **3.3.4.8 Ergebnisse mit Klebstoff RSK2**

#### ***Applizierung durch Sprühen***

Durch die geringere Viskosität ließ sich RSK2 deutlich besser verarbeiten. Trotzdem waren die Klebstoffschichten oft ungleichmäßig. Eine Analyse mehrerer Klebstoffdickenprofile bei 5 s Sprühzeit ergab eine mittlere Dicke von 103 µm bei einer Standardabweichung von immer noch  $\pm 30$  µm.

#### ***Beflockung und Ergebnisse***

Die Proben mit 1 mm langen Fasern wiesen visuell beurteilt eine sehr hohe Flockdichte auf. Die Ausreißkräfte waren schon bei einer Substrattemperatur von 40 °C sehr groß (s. Abbildung 38) und erreichten die Festigkeit von Dispersionsklebstoffen. Durch Erhöhung der Substrattemperatur stieg die Ausreißfestigkeit weiter an. Die Ausreißkräfte waren z. T. größer als 330 N. Schon bei einer Sprühzeit von 5 s wurden Werte an der Grenze der Messmethode festgestellt. Der Abriebverlust war auch bei 40 °C Substrattemperatur sehr gering. Bei höheren Temperaturen war er mit den Standardeinstellungen kaum noch messbar.

Für die Beflockung mit 2 mm langen Fasern wurde die Flockzeit auf 15 s erhöht. Die Werte für Ausreißfestigkeit und Abriebverlust waren niedriger als die bei 1 mm langen Fasern und einer Temperatur der Substrate von 80 °C (s. Abbildung 39). Ein Grund dafür könnte die durch die größere Flocklänge bedingte geringere Flockdichte sein.

Bei der Beflockung mit 3 mm langen Flockfasern wurde die Sprühzeit für die Klebstoffapplizierung auf 10 s und die Beflockungszeit auf 15 s bzw. 30 s erhöht. Die Hochspannung wurde auf 50 kV eingestellt. In Abbildung 40 sind die Werte der Materialprüfung dargestellt. Die Ausreißfestigkeiten waren bei einer Substrattemperatur von 80 °C vergleichbar mit denen bei 1 mm langen Fasern, insbesondere bei einer Flockzeit von 30 s. Die Festigkeitswerte waren nur in geringem Maße von der Flockzeit abhängig. Einen großen Einfluss hatte die Flockzeit dagegen auf den Abriebverlust. Bei einer Flockzeit von 30 s wurden sehr geringe Verluste gemessen. Offenbar war also der Klebstoff nach 30 s noch ausreichend niedrigviskos, so dass die Flockfasern sehr gut in den Klebstoff eindringen und haften konnten. Die Offenzeit war bedingt durch die erhöhte Substrattemperatur größer.

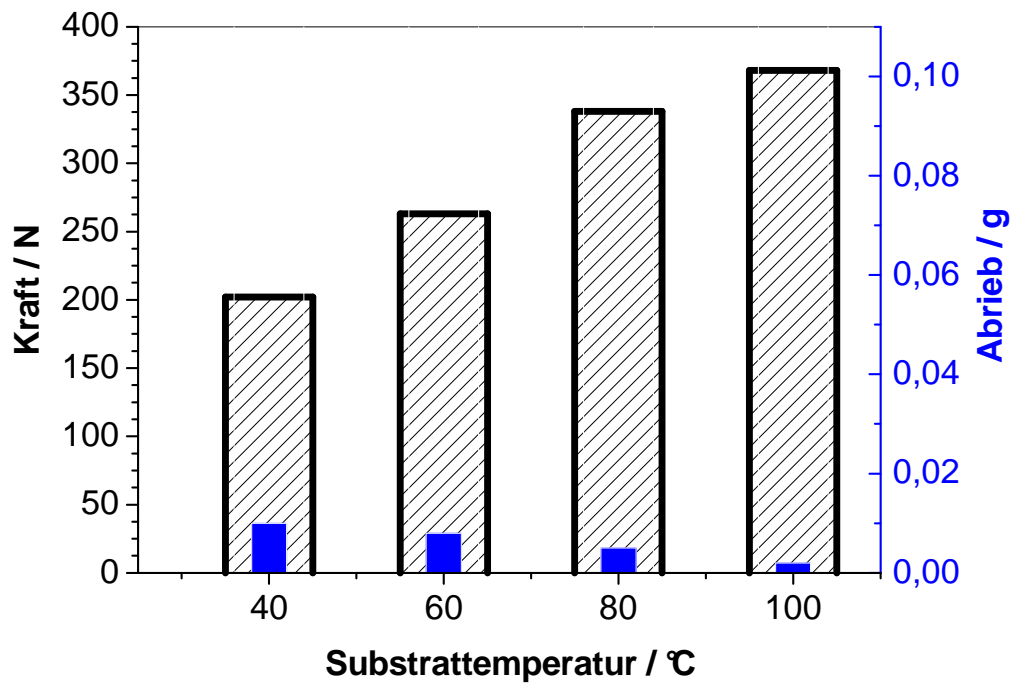


Abbildung 38: Prüfwerte für unterschiedliche Substrattemperaturen vor der Klebstoffapplikation durch Sprühen. Klebstoff RSK2, Faserlänge 1 mm, Sprühzeit 5 s, Beflockungszeit 10 s

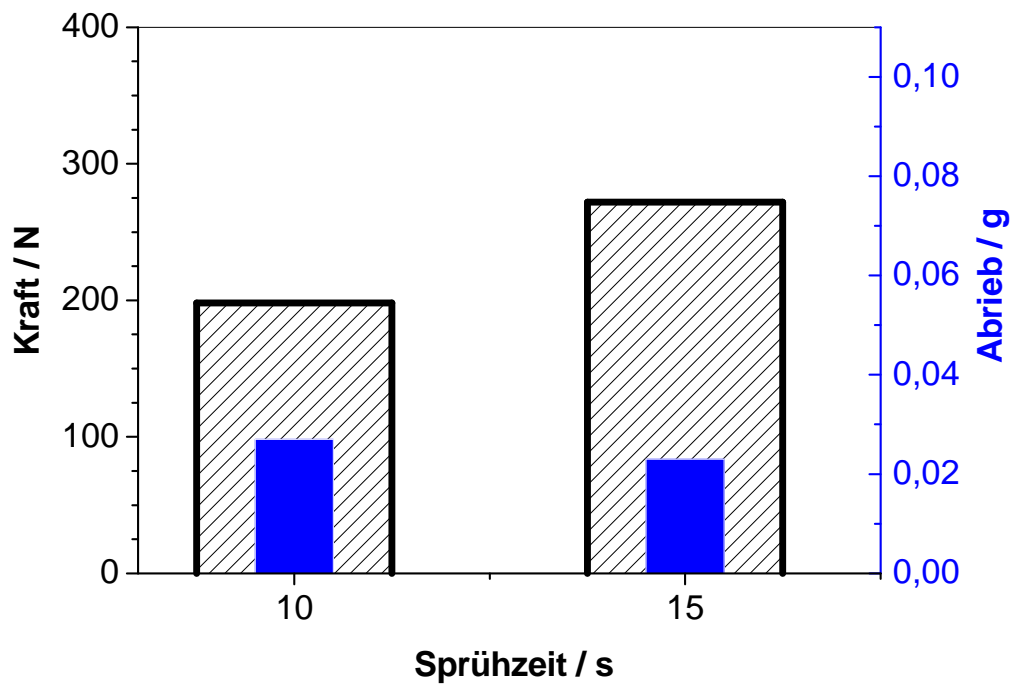


Abbildung 39: Prüfwerte für unterschiedliche Sprühzeiten der Klebstoffapplikation. Klebstoff RSK2, Substrattemperatur 80 °C, Faserlänge 2 mm

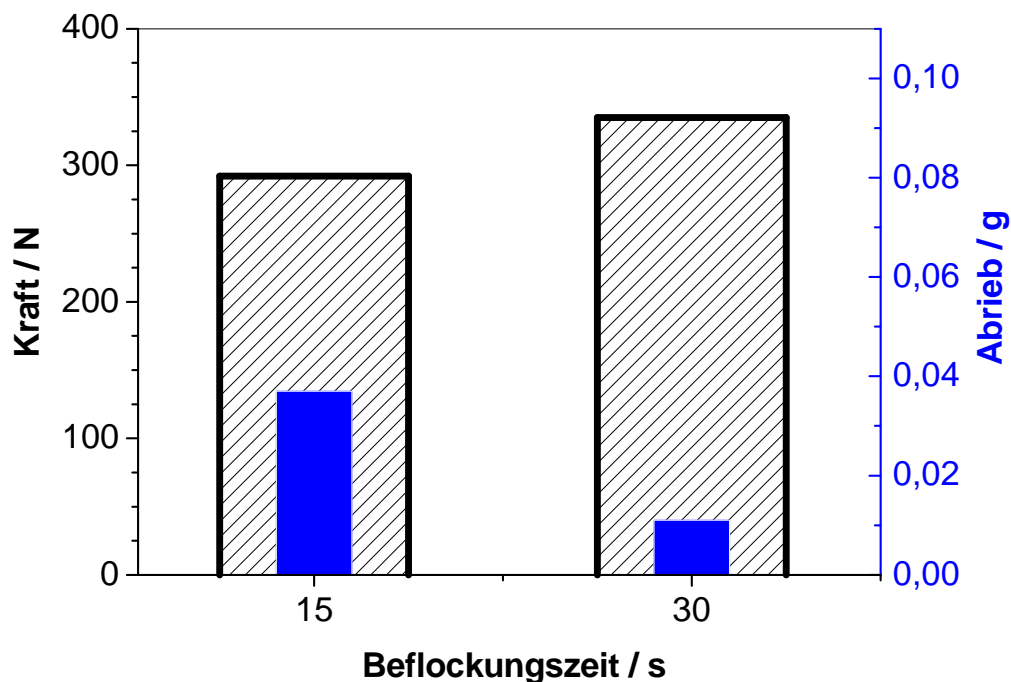


Abbildung 40: Prüfwerte für unterschiedliche Beflockungszeiten. Klebstoff RSK2, Faserlänge 1 mm, Substrattemperatur 80 °C, Faserlänge 3 mm

In Abbildung 41 ist ein Foto einer beflockten Platte mit 3 mm langen Fasern nach dem Ausreißtest abgebildet. Der Ausreißtest ergab einen Mischbruch von Kohäsionsbruch des Klebstoffes und Ausriss der Fasern.



Abbildung 41: Fotografie einer beflockten Probe. mit 3 mm Flockfasern, Abriebfläche und Mischbruch bei Ausreißtest

### 3.3.4.9 Ergebnisse mit Klebstoff RSK3 und RSK4 (Industrierversuche)

Die Klebstoffe RSK3 und RSK4 wurden in Industrierversuchen per Sprühauftrag auf handelsübliche z. T vorgewärmte Formteile aufgetragen. Sie unterschieden sich lediglich in der Viskosität. Die Unterschiede waren jedoch so geringfügig, dass sie keinen Einfluss auf die Verarbeitung der Schmelzklebstoffe hatten. Sie waren sehr gut applizierbar und bildeten einen glatten und gleichmäßigen Klebstofffilm. Beide Klebstoffe wurden mit einer Temperatur von 120 °C verarbeitet und anschließend sofort beflockt. Beim Ausreißtest wurden sehr hohe Werte von über 200 N erreicht. Bei visueller Betrachtung war erkennbar, dass die Proben beim Ausreißtest an der Substratgrenzfläche versagten. Durch eine Formteilverbehandlung

könnte dem entgegengewirkt werden. Der Faserverlust durch Abrieb lag ungefähr bei 0,08 g und war damit relativ hoch. Die Flockdichte war subjektiv eingeschätzt sehr gut, aber es entstand ein recht unruhiges Flockbild, was auf viele schräg stehende Fasern zurückzuführen war.

### **3.3.4.10 Ergebnisse mit Klebstoff RSK5 (Prinzipversuche in der Industrie)**

#### ***Applizierung durch Sprühen***

Der Klebstoff RSK5 war ein reaktiver Schmelzklebstoff, der industriell noch nicht vertrieben wird. Er konnte durch Sprühen bei einer Temperatur von ca. 150 °C auf die nicht modifizierten Kunststoff-Platten vollflächig aufgetragen werden. Dabei entstand ein sehr grobes Sprühbild, welches durch nachträgliches Aufheizen mit IR-Strahlung zwar verfeinert werden konnte, aber nicht für einen gleichmäßig glatten Klebstofffilm reichte. Die Oberflächentemperatur des Klebstoffes betrug vor der Beflockung ca. 130 °C.

#### ***Beflockung und Ergebnisse***

Die Prinzipversuche beim Industriepartner wurden mit dem transportablen Handflockgerät und mit sehr kurzen und feinen Flockfaser (0,5 mm; 3,3 dtex) durchgeführt. Diese kurzen Fasern werden industriell für die Formteilbeflockung verwendet, sind jedoch für exakte Versuchsauswertungen nur unzureichend geeignet. Vorteilhaft war die dafür sehr geringe notwendige Klebstoffschicht, wodurch eine schnelle Klebstofftrocknung und sofortige Transportfähigkeit der Musterteile gesichert wurde. Die Auswertung der Versuche zeigte, dass trotz Lufteinschlüsse im Klebstoff recht hohe Ausreißkräfte von über 100 N bei sehr geringem Abrieb von unter 0,008 g erreicht werden können. Die Fasern wurden bei den hohen Klebstoffoberflächentemperaturen offensichtlich sehr fest im Klebstoff verankert und bildeten daher hohe Haftkräfte aus. Eine visuelle Beurteilung des Flockbildes sowie mikroskopische Analysen der beflockten Struktur zeigten aber auch, dass nur wenige Fasern senkrecht in dem Klebstoff integriert waren, was auf die Lufteinschlüsse im Klebstoff und auf zu geringe Ladungsableitung zurückzuführen war. Für die industrielle Verwendung dieses Klebstofftypes müssen die Klebstoffeigenschaften und die Applikationsverfahren weiterentwickelt werden.

### **3.3.4.11 Ergebnisse mit Klebstoff RSK6 (Prinzipversuche in der Industrie)**

#### ***Applizierung durch Rakeln***

Dieser kommerzielle Schmelzklebstoff zeichnete sich durch eine sehr niedrige Viskosität aus und ließ sich daher sehr gut mit einer Schmelzpistole bei einer Temperatur von 120 °C auftragen und mit einer Rakel zu einem glatten und homogenen Film verstreichen. Eine anschließende Aufheizung mit IR-Strahlung ergab hervorragend zu beflockende glatte und gleichmäßige Klebstoffflächen, deren Oberflächentemperatur 130 °C war.

#### ***Beflockung und Ergebnisse***

Die Beflockungen erfolgten äquivalent den Versuchen mit RSK5. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass eine hohe Flockdichte mit vergleichsweise guter Faserausrichtung erreicht werden konnte. Die Aushärtung des Klebstoffes dauerte sehr lange. Bedingt durch die stoffliche Basis (Polyolefine, niedrige Glasstemperatur) war die Kohäsionsfestigkeit geringer als bei RSK5. Die Ausreiß- und Abriebuntersuchungen wurden erst nach mehr als 14 Tagen durchgeführt. Trotzdem lagen die erzielten Werte beim Abriebtest ziemlich hoch und betragen im Mittel 0,01 g. Die Ursache dafür war offensichtlich auch die Unverträglichkeit des Polyolefins mit dem Substrat. Die Ausreißkräfte schwankten sehr stark zwischen 120 und 280 N. Durch die relativ gute Faserausrichtung wurden die Fasern fest im Klebstoff

integriert und bildeten daher hohe Haftkräfte aus. Die Versuche unterstrichen die Notwendigkeit einer geringen Viskosität des Flockklebstoffs.

#### **3.3.4.12 Ergebnisse mit Klebstoff RSK7 (modifizierter Klebstoff)**

##### ***Applizierung durch Rakeln***

Dieser Klebstoff lag in fester Form vor und wurde mit einer Heizplatte bis zum Erreichen des flüssigen Zustandes aufgewärmt, anschließend möglichst schnell auf die unbehandelten Probenplatten aufgebracht und mit einer Rakel (0,3 mm Spalthöhe) verteilt. Der Klebstoff war bereits kurz nach dem Auftragen soweit abgekühlt, dass trotz sorgfältiger Verarbeitung kein homogener Klebstofffilm erzielt werden konnte. Dieser modifizierte kommerzielle Schmelzklebstoff war schlecht verarbeitbar.

##### ***Beflockung und Ergebnisse***

Die ungleichmäßige und stark zerklüftete Klebstoffschicht spiegelte sich auch nach dem Flocken in der Flockstruktur (Faser: 1 mm, 6,7 dtex) wieder, so dass die Ergebnisse der Abriebprüfungen und Ausreißtests stark schwankten und teilweise unbrauchbar waren. Bedingt durch den Prüfgeräteaufbau sollten für den Erhalt von reproduzierbaren Messergebnissen möglichst gerade und regelmäßige Flockstrukturen untersucht werden. Die Ausreißkräfte schwankten zwischen 80 und 210 N und die Verluste durch Abrieb lagen zwischen 0,03 und 0,001 g. Auch diese Ergebnisse lagen prinzipiell in einem Bereich, der für die Verwendung als Flockklebstoff für die Formteilbeflockung akzeptabel ist. Problematisch war bei den Laborversuchen eine reproduzierbare Herstellung der Mischungen. Es wird aber davon ausgegangen, dass im technischen Maßstab Produkte herstellbar sind, die ähnlich niedrigviskos sind wie z. B. RSK6 und eine Haftung aufweisen wie z. B. RSK5.

#### **3.3.4.13 Zusammenfassung der Ergebnisse**

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse mit einer Auswahl der erprobten Klebstoffe und die dazugehörigen Versuchsparameter im Überblick dar. Eine einheitliche Einschätzung der Prüfergebnisse ist aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen nur bedingt durchführbar. Zusammenfassend ist festzustellen, dass schon mit kommerziellen Schmelzklebstoffen bei kleinen Substraten hervorragende Festigkeiten zu erzielen sind. Wegen der höheren Viskosität gegenüber Dispersionsklebstoffen sollte die Applikation durch Rakeln erfolgen, wie das z. B. bei Profilen üblich ist. Eine ausreichende Ableitfähigkeit wird durch Zusatz von Additiven erzielt. Die Integration dieser Additive kann schon bei der Klebstoffherstellung berücksichtigt werden. Es empfiehlt sich, die Substrate auf 40 °C oder mehr vorzuwärmen. Dies erlaubt eine längere Offenzeit der Klebstoffe und erhöht die Haftung. Die Vorwärmung kann entfallen, wenn Restwärme aus der Formgebung genutzt wird.



Tabelle 10: Zusammenfassung der wesentlichen Eckpunkte der Ergebnisse. Die hochgestellten Indizes 1..3 in den Spalten Beflockung und Prüfungen bezeichnen die verwendeten Faserlängen. Die Temperaturen in Klammern bezeichnen die Oberflächentemperaturen der Substrate, gemessen mit einem IR-Thermometer.

Klebstoffbezeichnung	Klebstoffauftrag		Beflockung	Prüfungen		Bemerkungen	
	fest	flüssig		Abrieb /g	Ausreiß- Festigkeit / N		
	Vorerwärmung des FT Schablone + Rakel	Vorerwärmung des FT Schablone + Rakel	Sprühen			Handflockgerät	EPF
<b>DK1</b>		X	X <sup>1,2</sup>		0,018 <sup>1</sup> -0,05 <sup>2</sup>	150 <sup>2</sup> -230 <sup>1</sup>	exzellente Verarbeitung
<b>SK1</b>	X			X <sup>1</sup>	0,006 - 0,019	83-158	zu schnelle Erstarrung des KS
	X		X <sup>1,2,3</sup>		0,005 <sup>1</sup> -0,01 <sup>2</sup> - 0,028 <sup>3</sup>	>300 <sup>1,2,3</sup>	
<b>SK2</b>		X	X	X <sup>1</sup>	zu hoch	zu gering	
			X	X <sup>1</sup>	zu hoch	zu gering	
<b>RSK1</b>		X	X	X <sup>1</sup>	gering	120 (60°C) – 300 (100°C)	*
		X	X	X <sup>1</sup>	gering	200 (60°C) – 300 (100°C)	*
<b>RSK2</b>		X	X	X <sup>1,2,3</sup>	0,001 (100°C) - 0,01 (40°C)	200 (40°C) – 300 (100°C)	
<b>RSK3</b>			X	X <sup>1</sup>	0,08	>200	
<b>RSK4</b>			X	X <sup>1</sup>	0,08	>200	
<b>RSK5</b>		X		X <sup>1</sup>	<0,008	>100	
<b>RSK6</b>			X	X <sup>1</sup>	0,01	120 - 280	lange Fixierzeiten
<b>RSK7</b>		X		X <sup>1</sup>	0,001 - 0,03	80 - 210	schlechte Verarbeitung

\* durch Plasma-bzw. ORSG-Vorbehandlung: hohe Flockdichten

### 3.3.4.14 Thermische Betrachtungen

Der Schmelzklebstoff wurde durch Sprühen oder Rakeln appliziert. Nach dem Austritt aus der Heißklebepistole kam er in Kontakt mit der Luft, dem Substrat und schließlich den Fasern, deren Temperaturen geringer waren. Es erfolgte eine Abkühlung. Damit verbunden war

eine Viskositäts­erhöhung oder sogar ein vorzeitiges Erstarren, was den Beflockungsprozess natürlich erheblich erschwerte. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Temperatur und der Temperaturverlauf entscheidenden Einfluss auf den Beflockungsprozess haben. Aus diesem Grund wurde der Temperaturverlauf des Klebstofffilms im Prozess genauer untersucht. Aus diesen Untersuchungen konnten Schlussfolgerungen für die Gestaltung des Prozesses gezogen werden.

### **Verlauf der Oberflächentemperatur**

Für eine Bewertung der Abkühlung wurden die Proben mit dem Copolyamidklebstoff im Rakelauftrag beschichtet, mit IR-Strahlung 3 min lang erwärmt und anschließend beflockt. Der Temperaturverlauf während der Beflockung und während der anschließenden Abkühlung wurde mit einem IR-Temperaturfühler gemessen. Als Emissionskoeffizient wurde ein für Kunststoffe typischer Wert von 0,95 eingestellt. Die als Substrat dienenden PA6-Platten wurden auf ca. 150 °C erwärmt und anschließend mit Luft auf Raumtemperatur in Kontakt gebracht. In Abbildung 42 ist der gemessene Temperaturverlauf dargestellt. Die Temperatur sank bei der unbeschichteten Platte monoton. In weiteren Untersuchungen wurde der Temperaturverlauf während des Beflockens gemessen. Die Proben lagen dabei auf den mit einem Stahlgitter versehenem Flocktisch und mussten aufgrund der räumlich getrennten Aufheizung des Substrates ca. 3 m zum Flocktisch transportiert werden. Der beginnende Flockprozess war durch die stark abfallende Temperatur gekennzeichnet. Dieser Bereich wurde im Inlay vergrößert dargestellt. Der starke Abfall der Oberflächentemperatur ist auf das Einbringen der Flockfasern zurückzuführen, die eine Temperatur von ca. 25 °C besaßen. Nach dem Ende der Beflockung erwärmte sich die Oberfläche wieder durch Wärmeabgabe der Platte, um anschließend wieder monoton zu fallen, ähnlich wie beim Abkühlvorgang der unbeschichteten Plattenoberfläche. Nach ca. 10 bis 12 Minuten erreichten die Probentemperaturen wieder die Raumtemperatur. Einflüsse der freiwerdenden Schmelzenthalpie des dünnen Klebstofffilms konnten messtechnisch nicht erfasst werden. Untersuchungen mit längeren Fasern (3 mm) brachten qualitativ keine Änderungen.

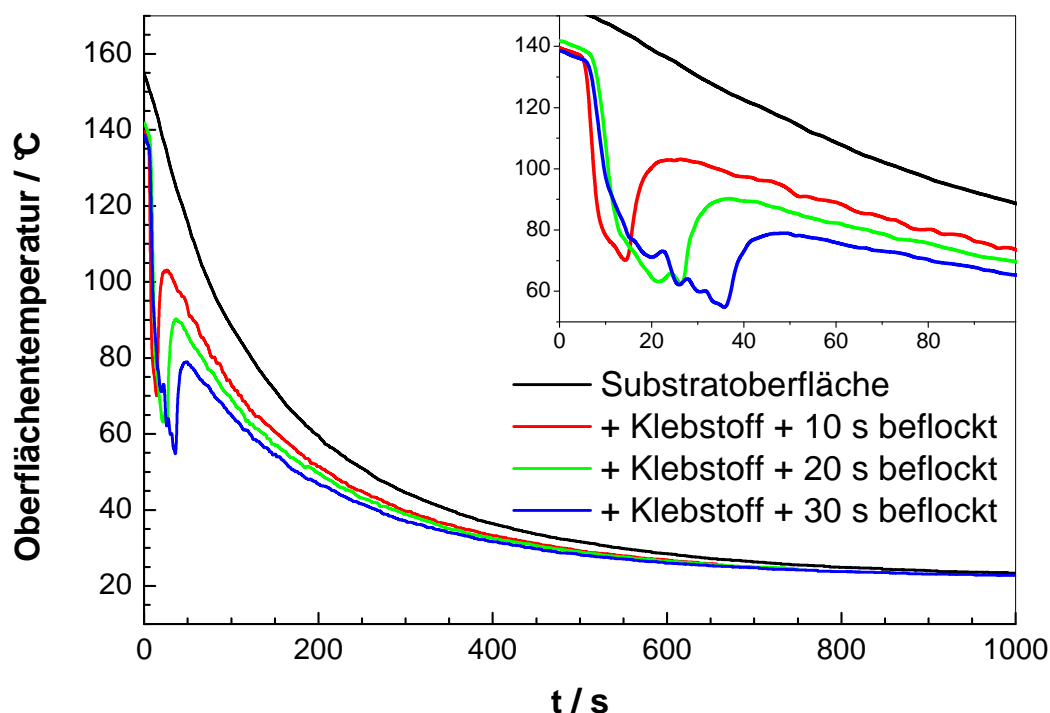


Abbildung 42: Zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperaturen des Substrates und während

*der Beflockung. Die Substratoberfläche wurde zusammen mit dem Klebstoff vorher auf 160 °C erwärmt. Klebstoff SK1, Faserlänge 1 mm, Flockzeiten 10, 20 und 30 s. Im Inlay ist der Verlauf während der Beflockung vergrößert dargestellt.*

In Abbildung 43 ist der Verlauf einer Abkühlkurve einer unbeschichteten und auf eine typische Verarbeitungstemperatur von 130 °C erwärmte 22 g (3 mm Dicke) schwere Probenplatte dargestellt. Die Temperatur fiel von Anfang an gleichförmig und exponentiell. Bekanntlich steigt die Viskosität andererseits mit fallender Temperatur. Die Kurve macht deutlich, dass die Zeit zum Beflocken sehr eingeschränkt ist und sich die Bedingungen während des Beflockens ständig ändern. Um dies zu kompensieren und die Fasern über einen bestimmten Zeitraum gleich tief eindringen zu lassen, müsste der Beflockungsprozess sehr schnell erfolgen, wobei die kinetische Energie der Fasern in dieser Zeit exponentiell steigen muss, z. B. durch Erhöhung der Feldstärke oder durch Unterstützung mit Luftströmung. Bei einer praktischen Umsetzung dieses Konzepts sind einer beliebigen Erhöhung der Feldstärke wegen der elektrischen Durchschlagsfestigkeit des Faser-Luft-Gemisches Grenzen gesetzt. Wie zu Anfang beschrieben, brachte das Beflocken mit dem EPF bei der Verwendung von Schmelzklebstoff zwar Qualitätseinbußen, verlief aber schneller und könnte damit für manche technische Anwendungen interessant sein. Daher wurde das Potential der Luftunterstützung beim Beflocken weiter untersucht. So erlaubt das EPF-Gerät auch die Verwendung von warmer Luft. Um Störungen wie in Abbildung 42 gezeigt zu vermeiden, wurden die Untersuchungen ohne Beflockung durchgeführt. Dies hatte auch bei den Arbeiten mit erwärmter Luft in der hier zur Verfügung stehenden Apparatur brandschutztechnische Gründe. Untersucht wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit (Stufe 6 bzw. die höchste Stufe 10) und des Winkels der Luftströmung (0° bzw. 45°).

Wie in Abbildung 43 dargestellt, beschleunigte ein senkrecht auftreffender Strom aus normaler Raumluft erwartungsgemäß die Abkühlung, wobei der Unterschied zwischen dem Luftstrom der Stufe 6 und 10 nicht gravierend wirkte. Offenbar verhinderten Turbulenzen über der Probenoberfläche den schnellen Abtransport von erwärmter Luft, so dass die Probe nicht ständig mit kälterer Luft in Kontakt kam. Dagegen verlief die Abkühlung bei schrägem Eintrittswinkel der Luft deutlich schneller. Vermutlich traten hier weniger Turbulenzen auf oder sie wirkten weniger isolierend. Um den gegebenen technologischen Anforderungen gerecht zu werden, ist ein erheblicher technischer Umbau des EPF-Gerätes in Hinsicht zeitlich steuerbarer Luftstrommenge und Feldstärke erforderlich. Diese müssten zusätzlich zueinander kopplbar sein. Derzeitige Anlagen sind nur durch einzelne manuell zu tätige Veränderung der Einzelsteuerungen bedienbar.

In weiteren Versuchen wurde die Luft im EPF durch eine Heißluftpistole erwärmt. Die Heizleistung konnte in 2 Stufen variiert werden. Stufe 1 ergab eine Lufttemperatur von ca. 100 °C und Stufe 2 von ca. 230 °C, gemessen mit einem Kontaktthermometer vor dem Applikator. Die Abkühlung, dargestellt in Abbildung 44, erfolgte jedoch in den ersten Minuten ähnlich schnell wie mit unbeheizter Luft.

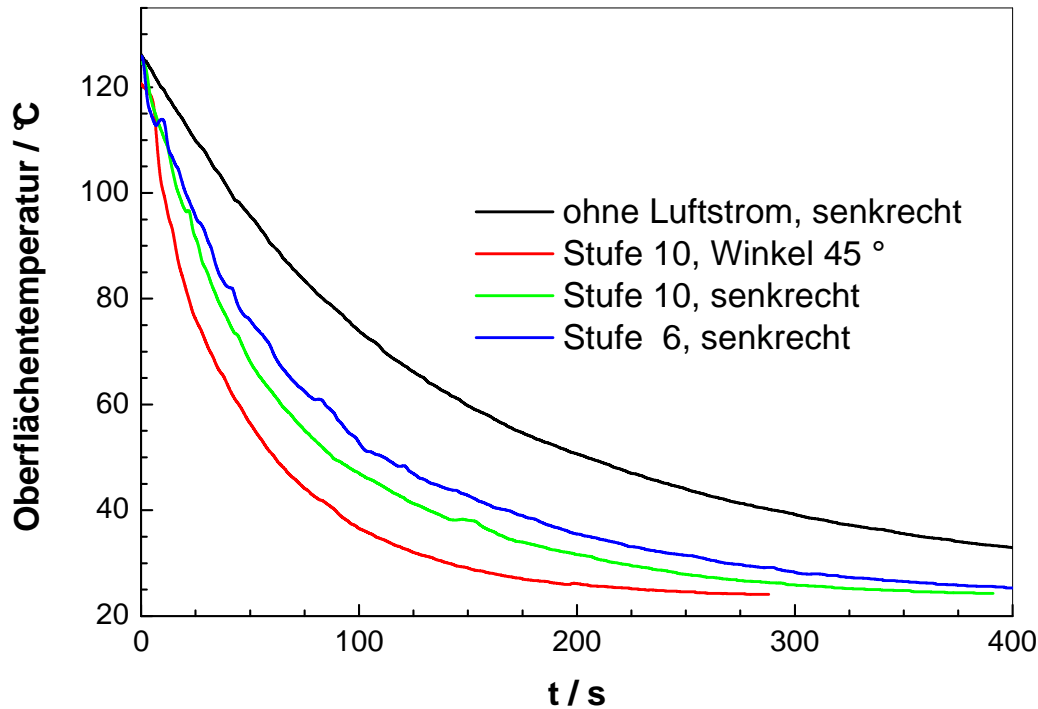


Abbildung 43: Temperaturverlauf der Substratoberfläche mit und ohne Luftströmung aus dem EPF. Die Luftströmung trat senkrecht oder in einem Winkel von 45° auf, wobei für die Stärke der Strömung eine mittlere Stufe 6 bzw. die Maximalstärke 10 eingestellt wurden. Unbeschichtetes Substrat.

Die Versuche haben gezeigt, dass durch Erhöhung der Substrattemperatur die Festigkeit der Beflockung stark steigt. Um eine energieaufwendige Erwärmung des Formteils jedoch zu vermeiden, könnte die Restwärme aus der Formgebung genutzt werden. In Abbildung 45 ist der Temperaturverlauf einer Klappe eines Pkw-Handschuhkastens aus Kunststoff dargestellt, die unmittelbar vorher aus der industriellen Fertigung in einer Spritzgießmaschine entnommen wurde. Die Werkzeugtemperatur lag bei 80 bis 90 °C. Eine ausreichend hohe Temperatur von über 70 °C, das liegt über der Schmelztemperatur der reaktiven Schmelzklebstoffe, kann demnach noch für eine Zeit von ca. 1 Minute genutzt werden. Um diese Energieeinsparung zu nutzen ist es notwendig, alle Prozesse von der Formteilherstellung, über die Klebstoffapplikation bis zum Beflocken in eine Prozesskette zu integrieren. Dies ist eine neue Betrachtungsweise und könnte die Produktionsketten in der kleinen und mittelständischen Industrie verändern. Welche Effekte davon zu erwarten sind, wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

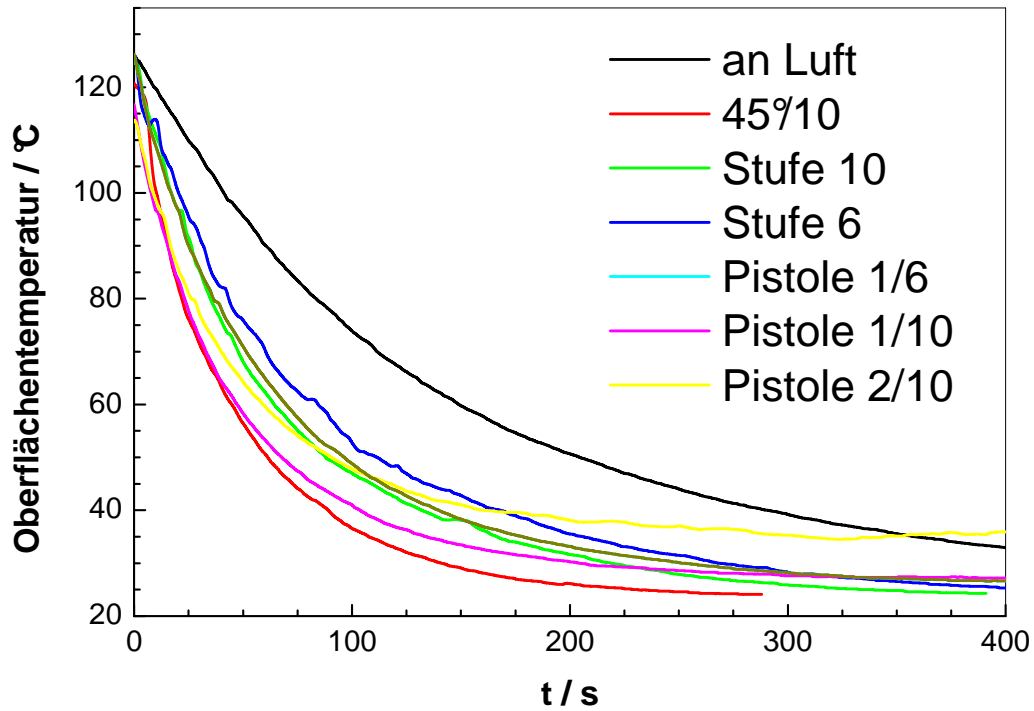


Abbildung 44: Abkühlkurve der Oberfläche unbeschichteter Proben mit heißer Luft (unterschiedliche Stufen)

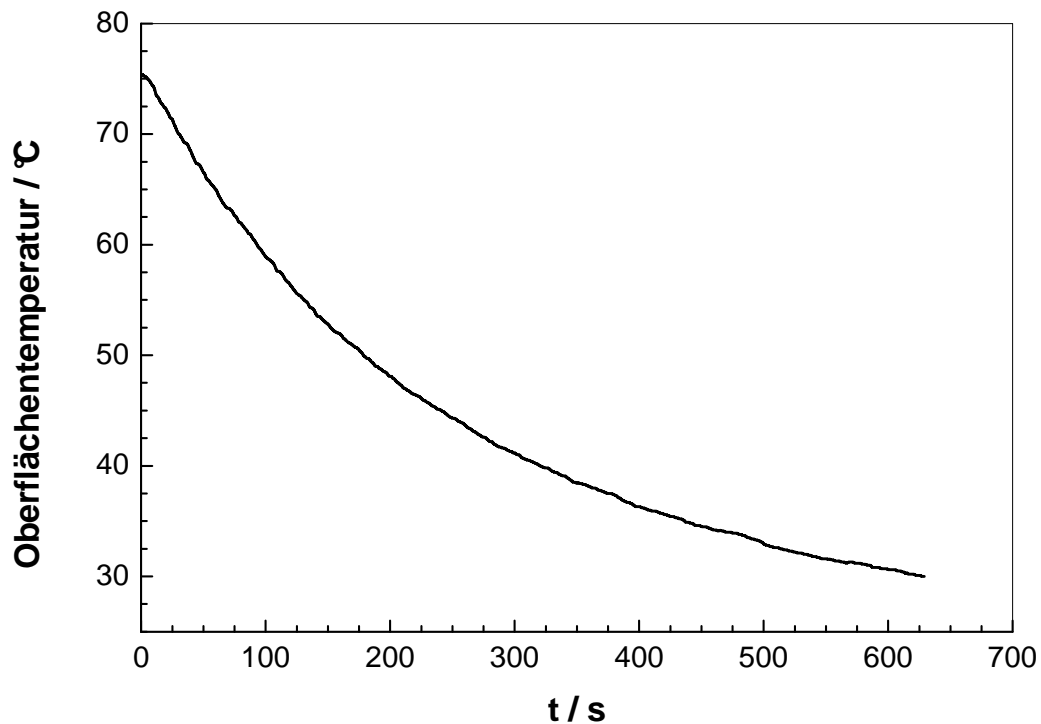


Abbildung 45: Abkühlkurve der Oberfläche eines spritzgegossenen Formteils (PKW-Handschuhklappe) unmittelbar nach Entnahme aus der Spritzgießmaschine. Messung mit IR-Fühler.

## ***Thermodynamische Betrachtungen zum Energiebedarf beim Beflocken mit unterschiedlichen Klebstoffarten***

Neben der Erhöhung der Effektivität und Recyclingfreundlichkeit bei neuen technischen Lösungen spielt immer mehr die Energieeffizienz eine Rolle. Daher werden im Folgenden energetische Vergleiche für den Umgang mit Klebstoffen bei unterschiedlichen Technologien angestellt. Die Technologien und ihre energetische Bedeutung werden erläutert.

Dispersionsklebstoff wird bei Raumtemperatur auf ein Substrat appliziert und in diese Schicht wird geflockt. Anschließend werden die Teile meist auf einem Wagen in eine Trockenanlage gebracht, um den Klebstoff zu härten. Um das Wasser der Dispersion zu verdampfen wird trockene warme Luft zugeführt, wodurch sich nicht nur der Klebstofffilm, sondern auch das Substrat und die Fasern, darüber hinaus auch noch alle Apparaturen und baulichen Einrichtungen erwärmen. Prozessbedingte Wärmeaufwendungen sind schwer zu verallgemeinern und bleiben hier unberücksichtigt. Für die Materialien werden typische Werte angenommen. In Tabelle 11 sind die berücksichtigten Vorgänge detailliert aufgelistet. Es wird angenommen, dass die Härtung bei 90 °C erfolgt und Substrat, Feststoffanteil und Wasseranteil im Klebstoff sowie die Fasern erwärmt werden müssen. Außerdem muss die Verdampfungsenthalpie des Wassers aufgebracht werden. Die gesamte aufzubringende Enthalpie ist dann:

$$\Delta H = m_S c_{P,S} \Delta T + m_F c_{P,F} \Delta T + m_K c_{P,K} \Delta T + m_W c_{P,W} * \Delta T + m_W \Delta_v H$$

mit

$m_S$  = Masse des Substrates,

$m_K$  = Masse des Klebstofffeststoffanteils,

$m_W$  = Masse des Klebstoffwasseranteils,

$m_F$  = Masse der Fasern,

$c_P$  = die entsprechenden spezifischen Wärmekapazitäten,

$\Delta_v H$  = spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser und

$\Delta T$  = Temperaturdifferenz = 70 K.

Die Dicke des Substrates betrug 2 mm, die Klebstoffdicke nach der Härtung 0,1 mm, der Feststoffgehalt im Klebstoff 50 Ma%, die Länge der Fasern 1 mm, die Flockdichte 20 %. Mit diesen Daten wurde die aufzubringende Enthalpie mit 680 kJ m<sup>-2</sup> abgeschätzt. Einen großen Anteil daran trägt die Verdampfungsenthalpie mit ca. 300 kJ m<sup>-2</sup>. Die Wärmeverluste durch prozessbedingte Wärmen sind hier noch nicht enthalten. Inzwischen gibt es Verfahren, bei denen nicht mehr das gesamte Teil erwärmt werden muss, sondern mehr oder weniger spezifisch nur die Klebstoffschicht, z. B. durch Mikrowellentrocknung. Die Abschätzung ergab für diesen Fall nur 340 kJ m<sup>-2</sup> als Minimum.

Beim Einsatz von reaktiven Schmelzklebstoffen setzt sich die Gesamtenthalpie wie folgt zusammen:

$$\Delta H = m_S c_{P,S} \Delta T_1 + m_K c_{P,K} \Delta T_2 + m_K \Delta_S H$$

mit

$\Delta T_1$  = Temperaturdifferenz durch Vorwärmen des Substrates auf 90°C,

$\Delta T_2$  = Temperaturdifferenz durch Erwärmen des Schmelzklebstoffs in der Heißklebepistole auf 160°C und

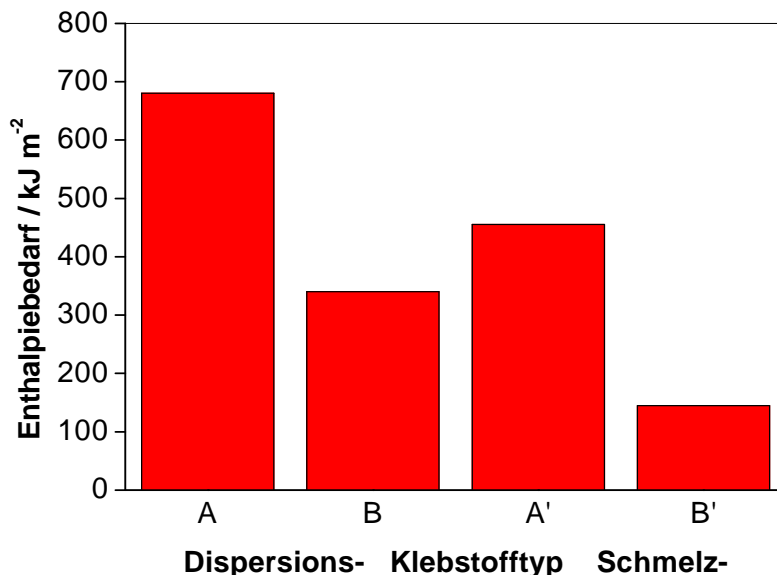
$\Delta_S H$  = spezifische Schmelzenthalpie des Klebstoffs.

Einschließlich der Substratvorwärmung müssen also nur noch 455 kJ m<sup>-2</sup> aufgebracht werden. Auch hier sind prozessbedingte Abwärmen nicht enthalten, z. B. durch Wärmeverluste in der Heißklebepistole. Vermutlich sind diese aber gering. Durch effektive Ausnutzung der

Restwärme bei der Formgebung ließe sich das Vorwärmen umgehen, wobei der Enthalpiebedarf dann auf unter  $150 \text{ kJ m}^{-2}$  sinkt. Einen grafischen Vergleich zeigt Abbildung 46. Beide Werte sind für nicht-reaktive Klebstoffe ähnlich. Das bedeutet, dass beim Einsatz von Schmelzklebstoff neben der Vereinfachung der Logistik außerdem der Energiebedarf sich halbieren könnte.

*Tabelle 11: Auflistung der Prozesse bei unterschiedlichen Klebstofftypen mit den einzelnen Vorgängen und deren Beitrag zum Energiebedarf*

Prozesse	Variante	Fasern	Klebstoff-Feststoffgehalt	Klebstoff-Wassergehalt	Substrat
<b>Masse / <math>\text{kg m}^{-2}</math></b>		0.26	0.1	0,1	2,6
<b>Dispersionsklebstoff</b>	A) Ofen	erwärmen 20→90	erwärmen 20→90	erwärmen 20→90 + verdampfen	erwärmen 20→90
	B) Mikrowelle		erwärmen 20→90	erwärmen 20→90 + verdampfen	
<b>Reaktiver Schmelzklebstoff</b>	A) Vorwärmung Substrat		erwärmen 20→160 + schmelzen		erwärmen 20→90
	B) Nutzung Restwärme durch Prozessintegration		erwärmen 20→160 + schmelzen		



*Abbildung 46: Darstellung des theoretischen Enthalpiebedarfs für die unterschiedlichen Klebstofftypen und Verfahren. A) Dispersionsklebstoff mit notwendiger Erwärmung des Substrates (Trockenkammer), B) nur Erwärmung der Klebstoffschicht (Mikrowelle), A') Schmelzklebstoff mit Vorwärmung des Substrates, B') Ohne Vorwärmung unter Ausnutzung der Restwärme aus dem Formgebungsprozess*

### **3.3.5 Schlussfolgerungen für den Einsatz von Schmelzklebstoffen zum Beflocken**

Ausgehend von den eigenen Untersuchungen und den Diskussionen mit Vertretern der Industrie werden allgemeine Schlussfolgerungen für die Einsatzmöglichkeiten der unterschiedlichen Schmelzklebstoffsysteme im Vergleich zu Dispersionsklebstoffen gezogen. Die Aussagen werden anhand der Daten von typischen Vertretern der einzelnen Klebstoffklassen abgeleitet.

#### ***Dispersionsklebstoffe***

Dispersionsklebstoffe haben sich seit mehr als 20 Jahren in der Technik bewährt. Sie können zuverlässig und unkompliziert durch Sprühen oder Rakeln appliziert werden. Dies erlaubt die Bildung von gleichmäßigen Klebstoffschichten auch bei gekrümmten Oberflächen. Die beflockten Oberflächen aus industrieller Produktion sind qualitativ hochwertig. Die erreichbare Flockdichte und die Festigkeiten sind hoch. Nachteilig sind die lange Trockenzeit, die eine Integration in die angrenzenden Prozessschritte erschwert, sowie der hohe Energiebedarf, der für die Klebstofftrocknung benötigt wird.

#### ***Copolyamide und Copolyester***

Die untersuchten nichtreaktiven Schmelzklebstoffe aus der Klasse der Copolyamide und Copolyester erfordern hohe Applikationstemperaturen und eine vorherige Erwärmung des Substrates. Trotzdem ist eine Applikation durch Sprühen nicht möglich. Bei der Applikation durch Rakeln sind hochwertige Klebstoffschichten möglich. Die beflockten Teile haben eine hochwertige Oberfläche mit guter Flockdichte sowie sehr hohen Festigkeitswerten. Die schnelle Härtung bei Abkühlung erlaubt kurze Taktzeiten. Der Energiebedarf beträgt im Vergleich zu dem bei der Verwendung von Dispersionsklebstoffen nur die Hälfte. Durch Nutzung der Restwärme aus der Formteilherstellung lässt er sich noch einmal halbieren. Nachteilig sind vor allem die hohe Viskosität und die kurze Offenzeit. Mit eigenen technologischen Lösungen gelang eine effektive Lösung dieses Problems.

#### ***Reaktive Schmelzklebstoffe***

Die kommerziellen reaktiven Schmelzklebstoffe basierten auf aliphatischen Polyestern, die beidseitig mit NCO-Gruppen terminiert waren. Diese Materialien sind bei der Verarbeitungstemperatur von 130 °C niedrigviskoser und können leicht und in guter Qualität durch Rakeln appliziert werden. Es empfiehlt sich, die Offenzeit durch Verwendung von erwärmten Substraten zu erhöhen. Ideal eignet sich die Nutzung der Restwärme aus dem Formgebungsverfahren, was zur Reduktion der Prozesszeiten und des Energiebedarfs führt. Dies zieht allerdings Neuordnungen in den Prozessabläufen nach sich, da die Formteilherstellung (durch Spritzgießen), die Klebstoffapplikation und die Beflockung kontinuierlich ausgeführt werden müssen, also z. B. an der Spritzgießmaschine. Eine Applizierung durch Sprühen ist prinzipiell möglich. Daraus resultiert allerdings eine unebene Oberfläche des Klebstofffilms. Für eine hochwertige Sprühapplikation sind noch Entwicklungsarbeiten durchzuführen. Die beflockten Flächen sind gleichmäßig und die erreichbare Flockdichte ist hoch.

Eine Handfestigkeit wird nach einigen Minuten durch Abkühlen und Erstarren erreicht. Damit sind die angestrebten kurzen Taktzeiten von wenigen Minuten gegenüber den langen Trockenzeiten bei Dispersionsklebstoffen von ca. 30 Minuten realisierbar. Die Endfestigkeit wird durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit erreicht und dauert je nach Typ und Luftfeuchtigkeit einige Stunden bis drei Tage. Die Festigkeit der Beflockung ist dann extrem hoch und ist meist mit den gegenwärtigen Prüfmethoden nicht erfassbar. Voraussetzungen für den Einsatz sind entsprechende Aufschmelzgeräte und Sprüh- oder Rakeleinrichtungen. Energie wird le-



diglich zum Aufschmelzen des Klebstoffs und ggf. zur Vorerwärmung des Substrates benötigt. Der Energiebedarf ist ähnlich niedrig wie bei den nichtreaktiven Schmelzklebstoffen.

### ***Modifizierte Schmelzklebstoffe***

Durch Eigensynthese sind bisher Modellklebstoffe auf Basis von Blends aus Diol-terminierten aliphatischen Polyestern und Polymerelektrolyten entstanden. Diese weisen im Vergleich zu kommerziellen Klebstoffen einen geringeren elektrischen Widerstand auf. Damit sind sie elektrostatisch ableitfähig und auch für große Probenflächen geeignet. Die Filme verlaufen besser, obwohl nach derzeitigem Stand durch Abkühlung im Luftstrom noch Unebenheiten im Film entstehen. Die Offenzeit ist ähnlich lang wie bei den kommerziellen Schmelzklebstoffen. Entwicklungsbedarf besteht noch hinsichtlich der Kompatibilität der Blendkomponenten und der Mischungsherstellung bei NCO-terminierten Produkten, da hier leicht vorzeitige Härtung eintritt. Diese Entwicklungsarbeiten können in den Firmen selbst fortgeführt werden. Diese ableitfähigen Schmelzklebstoffe dürften ein großes Potential als Flockklebstoffe und für andere Klebstoffanwendungen haben.

### ***Zukünftige Arbeiten***

Während der Bearbeitung sind Defizite der bisherigen Lösung und auch im Stand der Technik erkannt worden, die mit den bisherigen Entwicklungen nicht alle beseitigt werden können. Zum Einen ist die Anwendbarkeit der Schmelzklebstoffe zum Beflocken nicht allgemein möglich. Es besteht ein Widerspruch zwischen niedriger Viskosität, gutem Verlauf, langer Offenzeit und guter Applizierbarkeit durch Sprühen auf der einen Seite und schnell erreichbarer Handfestigkeit auf der anderen Seite. Die Differenzen dürften sich zwar optimieren aber nicht ganz eliminieren lassen. Zum Anderen haben die Arbeiten gezeigt, welches Einsparpotential beim Energieaufwand noch vorhanden ist. Das Ziel zukünftiger Arbeiten besteht in der Entwicklung von Klebstoffen, die sehr leicht handhabbar, durch Sprühen applizierbar und fast unbegrenzt haltbar sind, eine beliebig lange Offenzeit haben, innerhalb kurzer Zeit aushärten und dabei ein Minimum an Energie benötigen. Erfolgversprechende Lösungsansätze eröffneten sich zum Ende der Projektbearbeitung.

## **4 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

Die Beflockung wird traditionell von kmU durchgeführt, so dass technologische und wirtschaftliche Verbesserungen in erster Linie diesen Firmen nutzen. Gegenüber den Dispersionsklebstoffen verspricht die Verwendung von Schmelzklebstoffen aufgrund der geringeren Aushärtezeiten einen deutlich höheren Durchsatz. Somit wird die Wertschöpfung in diesem Bereich zunehmen, was die deutschen Beflockungsfirmen international wettbewerbsfähiger macht. Hinzu kommen bei dem neuen Verfahren, welches ganz ohne organische Lösungsmittel auskommt, weitere ökologische Verbesserungen, die aus Einsparungen bei der Abluftreinigung resultieren. Hersteller von Kunststoffformteilen sind ebenfalls zum großen Teil kmU. Es wurde gezeigt, dass Energieeinspareffekte eintreten können, wenn die Beflockung und die Formteilherstellung in einem Prozess kombiniert werden. Solche Innovationen dürften vor allem für kleine flexible Produktionseinheiten in kmU interessant sein.

## **4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse**

Die Nutzung der gewonnenen Ergebnisse ist ohne größere maschinentechnische Investitionen möglich. Das Verfahren ist durch den zu erwartenden größeren Durchsatz und durch Eliminierung der Trockensysteme wirtschaftlich effektiv. Nach Möglichkeit werden kommerziell erhältliche Grundstoffe eingesetzt und modifiziert. Die erarbeiteten Lösungen bieten Raum für Optimierungen in den Firmen, speziell hinsichtlich der Wahl des Temperaturregimes in Verbindung mit den thermischen und rheologischen Eigenschaften des Klebstoffs.

Die Ergebnisse können hauptsächlich in den Wirtschaftszweigen Gummi- und Kunststoffwaren, Chemische Industrie, Fahrzeugbau, Möbelfertigung sowie in den Fachgebieten Werkstoffe, Materialien und Produktion genutzt werden. Darüber hinaus ist die Nutzung in den Wirtschaftszweigen Maschinenbau, Büromaschinen, Datenverarbeitungsgeräte, Elektrotechnik, Feinmechanik und Optik sowie in den Fachbereichen Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Konstruktion möglich.

## **4.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU**

Die kurzen Abbindezeiten des Schmelzklebstoffes ermöglichen kurze Taktzeiten bei hoher Festigkeit und damit Langlebigkeit der Produkte. Bei klassischen Dispersionsklebstoffen betragen die Abbindezeiten je Formteil 30 bis 40 Minuten. Für Schmelzklebstoffe werden eine Aufheizzeit von ca. 5 Minuten und eine Abkühlzeit von 1 bis 3 Minuten ausreichend sein. Die Formteilhersteller und Compoundeure erweitern ihr Produktspektrum und erhöhen somit ihre Wettbewerbsfähigkeit.

## **5 Beabsichtigte Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse**

Die Ergebnisse wurden auf deutschen und internationalen Tagungen vorgestellt. Beiträge in Fachzeitschriften wurden bzw. werden eingereicht. Im Einzelnen entstanden bzw. sind folgende Veröffentlichungen geplant:

### **Realisierte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben**

#### ***Realisierte Veröffentlichungen***

- 1 „Einsatz von Schmelzklebstoffen zur Beflockung von Automobilformteilen für Einstoffsysteme“, A. Voigt, G. Hoffmann, J. Nagel, T. Bahner, Ch. Cherif. In: Tagungsband 19. Internationales Flocksymposium, Berlin, 26.-27. März 2007
- 2 "The Effect of a Plasma Pre-treatment on the Quality of Flock Coatings on Polymer Substrates", T. Bahners, G. Hoffmann, J. Nagel, E. Schollmeyer, A. Voigt, Vortrag auf SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CONTACT ANGLE, WETTABILITY AND ADHESION, University of Maine, Orono, Maine, USA, July 14-16, 2008

- 3 "Conductive Hot Melt Adhesives for more efficient Flock Coating", C. Zimmerer, J. Nagel, A. Voigt, G. Hoffmann, T. Bahners, Poster auf der Euradh 2008 - Adhesion '08, Tenth International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives, 3-5 September 2008, St Catherine's College, Oxford, UK

#### ***Vorbereitete Veröffentlichungen***

- 4 "The Effect of a Plasma Pre-treatment on the Quality of Flock Coatings on Polymer Substrates", T. Bahners, G. Hoffmann, J. Nagel, E. Schollmeyer, A. Voigt, Journal Adhesion Science and Technology, eingereicht
- 5 "Synthesis and Characterization of Polyethylene glycol (sulfonated succinic acid) coupled Polymers as new Ion Conductive Polyelectrolytes", C. Zimmerer, H. Komber, J. Nagel, D. Lehmann, in Vorbereitung
- 6 „Leitfähigkeitsadditive für Schmelzklebstoffe“, C. Zimmerer, H. Komber, J. Nagel, D. Lehmann, Ausführlicher Aufsatz im Jahresbericht 2008 des Leibniz-Institutes für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden, in Vorbereitung
- 7 Veröffentlichung in Jahresbericht des Institutes für Textil- und Bekleidungstechnik der Technischen Universität Dresden, 2008, in Vorbereitung
- 8 „Schmelzklebstoffe für Flock – schnell, effizient, hochfest „Vortrag zum 20. Internationalen Flocksymposium, Berlin, 03/2009 (in Vorbereitung, Vortrag bereits angenommen)
- 9 Veröffentlichung in den „Flock News“ 6/2007, in Vorbereitung
- 10 Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Melliand“, Anfang 2009, in Vorbereitung

Darüber hinaus sind Patentanmeldungen in Vorbereitung.

Mit den Veröffentlichungen wird die Industrie, zum großen Teil kmU, und Forschungseinrichtungen aus den Bereichen Beflockung, Klebstoffe, Kunststoffe und Automobilbau wirkungsvoll angesprochen. Die Interessenten aus den Bereichen Klebstoffherstellung und Beflockung werden weiter beraten.

**Dieses Vorhaben (14578 BG) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.**

## **6 Durchführende Forschungsstellen**

### **6.1 Forschungsstelle 1:**

Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V.  
Hohe Straße 6  
01069 Dresden

Leiter der Forschungsstelle

Wissenschaftliche Direktorin:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Brigitte Voit
Kaufmännischer Direktor:	Alexander von Dungern

Projektleiter: Dr. rer. nat. Dieter Lehmann

### **6.2 Forschungsstelle 2:**

Technische Universität Dresden  
Institut für Textil- und Bekleidungstechnik  
Mommsenstraße 13  
01062 Dresden

Leiter der Forschungsstelle

Direktor des Institutes:	Prof. Dr.-Ing. habil. Dipl.-Wirt. Ing. Chokri Cherif
--------------------------	--

Projektleiter: Dr.-Ing. Gerald Hoffmann

### **6.3 Forschungsstelle 3:**

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V.  
Institut an der Universität Duisburg-Essen  
Adlerstraße 1  
47798 Krefeld

Leiter der Forschungsstelle

Direktor:	Prof. Dr. Eckhard Schollmeyer
-----------	-------------------------------

Projektleiter: Dr. rer. nat. Thomas Banners