

Jan Philip Hilger

# **Angewandte Polymerchemie -Klebstoffe-**

## Inhalt

Geschichte des Klebstoffs	Seite 2
Vorbild Natur	Seite 3
Systematik der Klebstoffe	Seite 4
Physikalisch Abbindende Klebstoffe	Seite 4
Chemisch Reagierende Klebstoffe	Seite 5
Chemie der Klebstoffe	Seite 6
Anwendungsvielfalt	Seite 8
Wirtschaftliche Bedeutung	Seite 11
Wichtige Begriffe	Seite 12

## Die Geschichte des Klebstoffs

In der Sammlung der Gesetze und religiösen Überlieferungen des nachbiblischen Judentums, dem Talmud, wird erwähnt, dass die Israelis der damaligen Zeit bereits Kasein als Bindemittel benutzten. Schließlich aber behaupteten die Hellenen, dass Dädalus - Erbauer des Labyrinths von Kreta - der Erfinder des Leims gewesen sei.

Fest steht, dass es im alten Griechenland bereits den Beruf des Leimsieders - Kellepesos - gab und das Wort "Kolla" (Leim) heute noch gebraucht wird. Die Römer nannten ihren Leim "Glutinium".

Von der ersten Leimfabrik wird aus Holland berichtet; sie wurde dort 1690 gegründet, während das erste Patent auf einen Fischleim 1754 in England erteilt wurde.

Den ersten gebrauchsfertigen Pflanzenleim erfand 1889 Ferdinand Sichel.

Das Zeitalter der Klebstoffe auf Basis synthetisch hergestellter Rohstoffe begann aber erst 1909, als Baekeland ein Verfahren zur Phenolharz-Härtung zum Patent anmeldete.

Der bis heute für die Klebstoffherstellung meist verwendete synthetische Rohstoff, das Polyvinylacetat, wurde 1914 von Rollett und Klatte patentiert; kommerzielle Bedeutung bekam es aber erst in den 20er Jahren. Seit 1919 kennen wir das Harnstoffharz, obwohl es für Leime erst eingesetzt werden konnte, als 1929 ein Verfahren zu deren Härtung entwickelt wurde. In den 30er Jahren erschienen Carboxymethyl- und Methylcellulose als Malerleime und Tapetenkleister auf dem Markt. 1931 publizierte Caroethers seine Arbeiten zur Herstellung von Polychlorbutadien.

Seine Marktbedeutung für Klebstoffe erlangte dieser Rohstoff ebenso wie die 1937 von Bayer patentierten Polyurethane durch Weiterentwicklungen in den 50er und 60er Jahren. Als 1960 die Produktion von anaeroben und Cyanacrylat-Klebstoffen aufgenommen wurde, gelang der Klebstoffindustrie ein entscheidender Durchbruch im Bereich der Metall- und Kunststoffverbindungen.

"Nur" 6000 Jahre hat die Menschheit also gebraucht, um von den ersten Klebversuchen zur Perfektion der Klebetechnik von heute zu kommen.

## Das Vorbild Natur

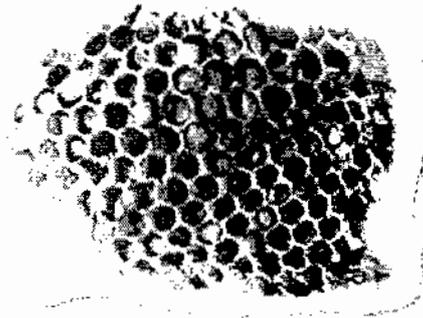
Termiten: Meister der Baukunst:

Termiten legen mit klebrigem Sekret nicht nur Angreifer lahm. Mit ihrem Speichel mischen sie auch ihr Baumaterial aus Erde, Holz und zerkautem Pflanzenmaterial an. Manche Arten errichten daraus bis zu sieben Meter hohe, betonartig feste Türme.

Schwalben bauen ihre Nester aus einem Mörtel, den sie aus Erdkrumen und Speichel gewinnen.

Bienen: Die Erfinder des „Heißklebers“:

Bienenwachs verhält sich im Prinzip wie technische Schmelzklebstoffe. Es besteht aus langkettigen Molekülen, die bei der Körpertemperatur der Biene ineinander verhakt, aber gut beweglich sind – ohne Lösemittel ist das Wachs flüssig und formbar. Kühlt es ab, erstarrt das Gewirr aus Molekülketten – es wird fest.



Sonnentau: Der Hartkleberkiller:

Der Sonnentau, eine fleischfressende Pflanze, fängt seine Nahrung mit Hilfe von Klebstoff-Tröpfchen, an denen Insekten hängen bleiben. Der Klebstoff hält die Beute zwar fest, härtet aber nicht aus – wie ein Haftkleber.

## Systematik der Klebstoffe

Es gibt zwei Arten von Klebstoff. 1. Die physikalisch Abbindenden Klebstoffe, und 2. die chemisch reagierenden Klebstoffe.

## **1. Die physikalisch Abbindenden Klebstoffe:**

### **Nassklebstoffe**

werden üblicherweise nur auf ein Füge­teil aufgetragen. Die Füge­teile werden sofort geklebt. Eine Haftung tritt erst ein, wenn das Lösungsmittel oder Wasser (als Trägersubstanz) verdunstet ist. Poröse Materialien (z.B. Papier, Pappe, Holz) begünstigen die Trocknung.

### **Kontaktklebstoffe**

werden auf beide Füge­teile aufgetragen. Nach der Abluftzeit werden die Füge­teile mit einem kurzen, hohen Anpressdruck zusammengefügt. Es tritt eine Soforthaftung ein, die eine schnelle Weiterbearbeitung/Nutzung des Werkstückes erlaubt (z.B. Fahrradfliegen).

### **Schmelzklebstoffe**

Sind frei von Lösungsmitteln. Es ist keine Dosier- oder Mischvorgänge zu beachten. Der Schmelzklebstoff kann als Pulver, Granulat, Stift, Netz oder Folie durch Temperatureinwirkung in der Klebefuge aufgeschmolzen werden.

Anwendung: Metalle, Leder, z.T. Kunststoffe, Aufbügeln vom Umleim.

### **Haftklebstoffe**

Bestehen aus dauerhaft klebrigen, d.h. permanent klebfähigen Produkten. Diese Klebstoffe werden oft dort verwendet, wo eine spätere Trennung der Klebung erwünscht ist. Die wesentliche Anwendung dieser Haftklebstoffe liegt auf dem Gebiet der ein- und doppelseitig klebenden Klebebänder sowie der Haft- bzw. Selbstklebeetiketten.

## **2. Die chemisch reagierenden Klebstoffe:**

### **Einkomponentenklebstoffe**

Sind Klebstoffe, die entweder mit Hilfe der Luftfeuchtigkeit (aerob) oder unter Luftausschluss – unterstützt durch Kontakt mit Metalloberflächen (anaerob) –

härten. "Aktive" Metalle wirken als Katalysator und unterstützen deshalb den Aushärtevorgang. Bei "passiven" Werkstoffen, die nur wenig oder überhaupt nicht katalytisch wirken (wie z.B. anodierte, verzinkte und nicht rostende Stähle, Edelmetalle und nichtmetallische Stoffe), werden für eine schnelle und vollständige Aushärtung Aktivatoren eingesetzt.

## **Aerobe Klebstoffe**

Härten an der Luft meist durch Ausnutzung der Luftfeuchtigkeit in einer chemischen Reaktion. Diese Klebstoffe bestehen aus Polyurethanen oder Silikonkautschuk.

## **Cyanacrylate**

Sind sehr schnell reagierende Klebstoffe (Sekundenkleber), die unter Luftabschluss mit Hilfe der Feuchtigkeitsspuren härten, die auf jeder der Luft ausgesetzten Oberfläche vorhanden sind.

## **Zwei- oder Mehrkomponentenklebstoffe**

Bestehen aus zwei oder mehreren flüssigen oder pastenförmigen Bestandteilen. Die Komponenten müssen exakt nach dem vorgeschriebenen Verhältnis gut vermischt werden. Sie härten innerhalb einer von der Temperatur abhängiger Zeit aus. Diese Klebstoffe können nur während einer gewissen Verarbeitungszeit, der "Tropfzeit", verarbeitet werden. Sie müssen bis zum vollständigen Aushärten fixiert bzw. gepresst werden. Mehrkomponentenklebstoffe werden sowohl als Kaltklebstoffe wie auch als Warmklebstoffe angeboten.

## **Chemie der Klebstoffe**

### **Dispersionsklebstoffe**

Wenn man z.B. zwei Holzteile miteinander verbinden will, eignet sich ein Dispersionsklebstoff hervorragend. Der besteht zu einem großen Teil aus

Wasser. Der Klebstoff selbst ist ein Feststoff. Er wird (ähnlich wie Schmutzteilchen im Spülwasser) von Tensiden in einem Knäuel ("Micelle") im Wasser in der Schwebe gehalten.

Wenn der Klebstoff aufgetragen wird, zieht das Wasser ins Holz. Dadurch brechen die Tensidkäfige auf und die fadenförmigen, "aufgeknäulten" (ziemlich langen) Klebstoffmoleküle "strecken" sich aus. Durch das herausziehende Wasser schrumpft die Klebstofffuge insgesamt um die Hälfte. Die Klebstoffketten legen sich dadurch eng aneinander. Die Adhäsion an Holz klappt besonders gut, weil

der Klebstoff so genannte "polare" Stellen aufweist. Die lagern sich wiederum bevorzugt an den polaren Gruppen der Cellulose an. Holz besteht zu einem großen Teil aus Cellulose.

## **Sekundenklebstoffe**

Wenn es mit der Klebung besonders schnell gehen soll, sind Sekundenklebstoffe die erste Wahl.

Der Klebstoff im Sekundenkleber wird erst während der Klebung aus kleinen Einzelteilchen zusammengebaut. Der Klebstoff besteht aus diesen kleinen Bauteilchen, die durch eine Säure vor dem Zusammengehen geschützt sind. Wenn die beiden Klebteile zusammengepresst werden, reichen Spuren von Luftfeuchtigkeit an den Oberflächen aus, um einige Säureteilchen zu neutralisieren. Das setzt eine Reaktion in Gang, in der aus kurzen Molekülbauteilen lange Klebstoffmoleküle werden. Diese wachsen von der Werkstoffoberfläche aus in die Mitte und hinein auf die andere Seite der Klebefuge. Wenn die Ketten eine gewisse Länge erreicht haben erhärten sie.

## **Alleskleber**

In den Allesklebern steckt derselbe Klebstoff wie im Holzleim - nämlich Polyvinylacetat. Die Ketten sind aber viel kürzer. 30% des Klebstoffs sind in 70% Lösemitteln gelöst; d.h. sie sind von den Lösemitteln vollständig ummantelt, so dass sie nicht aneinander kleben können.

Wenn die Lösemittel verdampfen, zieht sich die Klebstofffuge stark zusammen. Die langen Molekülketten zusammen lagern sich aneinander und haften zusammen.

## **Klebestifte**

Klebestifte sind sehr praktisch. Gerade im Büro kann man schnell und problemlos Papier kleben.

In Klebestiften wirken verschiedene Klebstoffe - je nach Hersteller. Einer davon ist z.B. der Zungenbrecher "Polyvinylpyrrolidon". Ein anderer besteht aus teilweise abgebauter Stärke. Auch Stärke besteht aus langen Molekülketten, die daher eine Klebewirkung haben. Damit der Klebstoff überhaupt vom Stift auf das Papier gerieben werden kann, dürfen die Klebemoleküle sich nicht berühren. Dafür nutzt man einen Trick:

Der Klebestift besteht zur Hälfte aus Wasser. Man erhitzt es und löst darin Seife (Natriumstearat) sowie Abbauprodukte von natürlicher Stärke. Beim Erkalten wird daraus "fast" ein Feststoff. Durch das Reiben des Stiftes wird der sehr zähflüssige Klebstoff besonders gut in die raue Oberfläche des Papiers hinein gedrückt. Das Wasser zieht ein. Insgesamt schrumpft die Klebstofffuge dadurch um die Hälfte. Die Klebewirkung ergibt sich aus der Haftung der polaren Gruppen zwischen Stärke und Papier sowie den langen verknäulten Ketten.

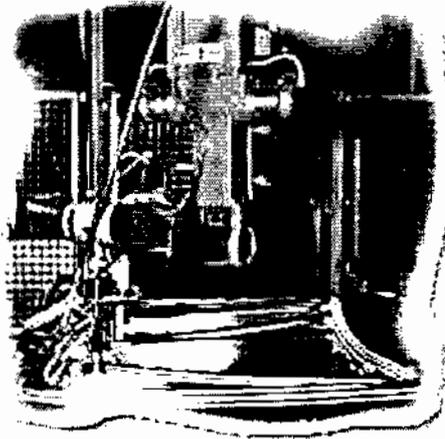
## **Anwendungsbeispiele für Klebstoffe im Alltag:**

### **Kleben in der Autoindustrie**

In der Automobilindustrie ist Kleben zu einer Schlüsseltechnologie geworden, die andere Fügetechnologien mehr und mehr ersetzt. 9 % der gesamten jährlichen Klebstoffproduktion entfallen auf die Fahrzeugbranche. Ein Auto enthält heute rd. 15 – 18 kg Klebstoff. Sowohl Motor- als auch Karosserieteile werden geklebt, und dies aus gutem Grund: geklebte Autos schneiden im Crashtest allgemein besser ab als geschweißte.

Dafür gibt es eine einfache Erklärung. Ein Klebstoff verbindet, ohne die

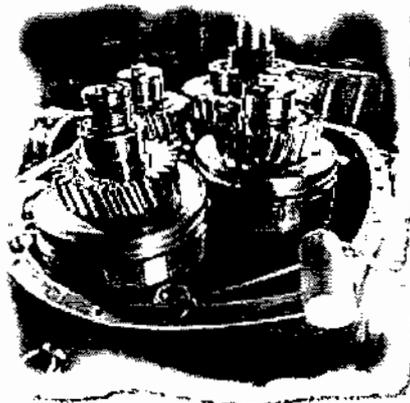
Fügeteile zu beeinträchtigen. Durch die Erwärmung durch Schweißen werden die spezifischen Eigenschaften des Werkstoffes verändert und beim Nieten oder Schrauben werden Löcher gebohrt, die die Fügeteile verletzen und damit schwächen. Beim Kleben hingegen bleiben die Fügeteile unversehrt.



Moderne Klebstoffsysteme sind somit zu einem Sicherheitsfaktor in der Automobilindustrie geworden. Auch direkt eingeklebte Front- und Heckscheiben erhöhen die Steifigkeit von Karosserien und erlauben die Konstruktion von Fahrzeugen, die mit niedrigen CW-Werten zu einer erheblichen Energieeinsparung beitragen.

Klebstoffe, z.B. auf der Basis von Polyurethan, halten die Karosserie eines Autos auch bei hohen Geschwindigkeiten und unebenen Straßen sicher zusammen.

Selbst Motoren sind bei 5.000 Umdrehungen mit Klebstoff verlässlich verbunden. Da in Motoren extreme Temperaturen entstehen, wurden speziell wärmehärtende Klebstoffe entwickelt, womit z.B. Laufbuchsen in Dieselmotoren geklebt werden.



Zur Befestigung von Innenverkleidungen an Autotüren benötigt man Klebstoffe, die unter Druck abbinden. Die Werkstücke können so in rationeller Arbeitsweise erst mit dem Klebstoff beschichtet und später zusammengefügt werden. Beim

Pressen wird der Haftklebstoff fest und verbindet Kunststoff sicher mit Metall. Dies spart Zeit und Geld bei der Montage.

Die Anwendung von 2-Komponenten-Klebstoffen erlaubt die Klebung von Bodenplatten aus Faserverbundstoff auf Aluminiumkarosserien. Dadurch werden gegenüber herkömmlichen Fügverfahren 10 % Gewicht eingespart.

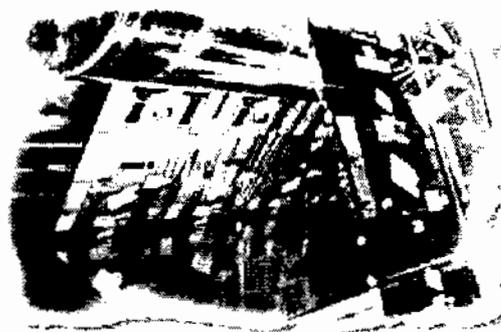
## **Klebstoffe im Bereich Papier**

Das Anwendungsspektrum für Klebstoffe im Bereich Papier- und Verpackung reicht sprichwörtlich von A - Z, nämlich von aromadichten Verpackungen bis zur Zigarette, und ebenso breit gefächert ist die Palette unterschiedlicher Klebstoffarten, die in diesem Bereich ihren Einsatz finden.

Die moderne Form von Vertrieb, Selbstbedienung, Fertiggerichten und Tiefkühlkost wäre ohne Klebstoffe zur Herstellung von undurchlässigen Verpackungsmaterialien wie Verbundfolien oder zum hermetischen Verschluss von Verpackungen (z.B. Kaffeeverpackungen) undenkbar. Das

Anwendungsspektrum für Klebstoffe im Bereich Papier- und Verpackung reicht sprichwörtlich von A - Z, nämlich von aromadichten Verpackungen bis zur Zigarette, und ebenso breit gefächert ist die Palette unterschiedlicher Klebstoffarten, die in diesem Bereich ihren Einsatz finden.

Die moderne Form von Vertrieb, Selbstbedienung, Fertiggerichten und Tiefkühlkost wäre ohne Klebstoffe zur Herstellung von undurchlässigen Verpackungsmaterialien wie Verbundfolien oder zum hermetischen Verschluss von Verpackungen (z.B. Kaffeeverpackungen) undenkbar.



Tief- und hochtemperaturbeständige Klebstoffe ermöglichen die Herstellung von Tiefkühl- und Mikrowellenverpackungen. Dabei versteht es sich von selbst, dass Klebstoffe zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen den strengen Vorschriften des Lebensmittelgesetzes genügen.

Man benötigt bis zu sieben unterschiedliche Klebstoffe, um aus Tabak, Filtermaterial und Papier eine fertig konfektionierte und verpackte Zigarette herzustellen. Moderne Dispersionsklebstoffe ermöglichen eine Produktionsgeschwindigkeit von ca. 1 Million Zigaretten pro Stunde. Daher merke: Ohne Klebstoffe könnte man Zigaretten nur in der Pfeife rauchen!

Zur Herstellung von Etiketten hält die Klebstoffindustrie eine breite Palette unterschiedlicher Klebstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen bereit. Dieses Spektrum reicht von "leicht ablösbar" zur Produktion von Haft-Merkzetteln bis hin zu "bombenfest", beispielsweise zur Herstellung von TÜV-Plaketten. Flaschenetiketten werden heute mit einer Geschwindigkeit von bis zu 80.000 Flaschen pro Minute aufgeklebt. Die dafür verwendeten Kaseinklebstoffe sind eiswasserbeständig, damit sich die Etiketten bei der Kühlung von Wein-, Sekt- oder Champagnerflaschen nicht ablösen -gleichzeitig aber auch recyclinggerecht, damit Etiketten für Mehrwegflaschen in Reinigungsanlagen leicht und wenig umweltbelastend abgelöst werden können.

Ohne ein Bindemittel wie Klebstoff wäre die Herstellung von Papier und damit die Produktion von Zeitungen und das Binden von Büchern, Katalogen etc. nicht möglich. Briefmarken würden ohne Klebstoffe eben sowenig haften wie der Verschluss von Briefumschlägen. Klebstoffe dienen somit der Dokumentation und der Weitergabe von Informationen. Dies gilt für den traditionellen Weg (Papier und Tinte) ebenso wie für die moderne Dokumentation und Kommunikation mittels elektronischer Medien - quasi vom Papyrus bis zum PC.