

**Untersuchung zum hochfesten und
witterungsbeständigen Kleben von Floatglas**

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Graf
aus Frankenthal/Pfalz

Kaiserslautern 2004

D 386

Untersuchung zum hochfesten und witterungsbeständigen Kleben von Floatglas

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Graf
aus Frankenthal/Pfalz

Kaiserslautern 2004

D 386

Dekan:	Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr.-Ing. D. Hellmann
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann Prof. Dr.-Ing. R. Renz
Tag der mündlichen Prüfung:	11. Juli 2003

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnd.ddb.de> abrufbar.

Bibliographic Information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <http://dnd.ddb.de>.

<http://kluedo.ub.uni-kl.de/volltexte/2004/>

Verlag: Universität Kaiserslautern

Druck: Merkdruck, Böhl-Iggelheim

D-386

© Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern, Universität Kaiserslautern 2004

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Ausdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Dezember 1995 und Dezember 2002 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik des Fachbereiches Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Walter Brockmann dafür, dass ich bei ihm als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig sein durfte und für die Betreuung der Arbeit.

Für die Übernahme des Koreferates und die zahlreichen Anregungen zur Verbesserung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Renz, ebenso Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Hellmann für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Danke an alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, Silvia Bachmann, Christoph Eicher, Stefan Emrich, Paul Geiß, Klaus Grüner Laurent Martin, Jörg Nass Jan Nell, Jun Jü, Rudi Schmitt und besonders Thorsten Neeb für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die konstruktive Kritik sowie allen meinen wissenschaftlichen Hilfskräften, Studien- und Diplomarbeitern für ihr Engagement und ihre Kreativität, die sich auch in dieser Arbeit niederschlugen.

Lambsheim, August 2004

Michael Graf

Abstract

This work was done to test the weather resistance of high performance glass assemblies.

In the practice, large, float glass structures can be joined to structural supports using either long, continuous beads of adhesive, or by using localised spots. Structural joints made with beads of adhesive assisted by mechanical fastenings were first approved for the construction industry in Germany in 1989.

However, the weathering resistance of high strength adhesives for use with glass has so far prevented the “spot-bonding” technique from replacing mechanical fastenings.

The aim of this work is to define and specify the requirements made on high performance, weather-resistant glass joints typical to the building industry, and then to use this specification to evaluate several candidate adhesives.

Humidity, UV irradiation and light sensitivity are the major causes of damage to high performance bonded glass joints. An adhesive to be used for “spot-bonding” with glass must not only be able to form a lasting, durable bond to the glass surface, but also to be able to withstand significantly higher loads than those joints currently made using the approved beaded joint system employing Silicone adhesives. In addition, such a high performance adhesive would also have to be resistant to Hydrolysis and UV irradiation for at least 25 years.

Promising candidate systems chosen for evaluation were an epoxy-modified Silyl-Adhesive (Konishi MOS7) and a two component epoxy adhesive with adhesion promoter (Sichel Metallon FL). These adhesives were chosen as candidates as they should theoretically be able to chemically adhere to the surface of glass in the same way as Silicones do - by creating Si-O-Si chains. A well proven Industry Standard Silicone adhesive (Kömmerring GD 823N) was included in the tests to act as a benchmark, and all tests were made on uniform standard float glass to float glass joints under shear loadings.

The effects of moisture were simulated through immersion of the model joints in water at 40°C, and those of weathering were simulated through subjecting the model joints to UV and visible light irradiation.

The water immersion tests quickly resulted in a significant reduction in the bond strength of the GD823N joints, as well as in a change in the mode of failure in comparison with the non-immersed control samples. Those samples which had been immersed exhibited adhesive failure, whilst the non-immersed samples exhibited cohesive failure.

The accelerated weathering tests were performed to establish the resistance of the adhesive joints to the effects of sunlight, elevated temperatures and to long term moisture exposure. They did not show any significant change in either the strength or mode of failure in the sample joints.

Actual weathering tests were carried out for 5 years and also showed no evident deterioration of the adhesive joints or their edges, and the resultant mechanical properties of the joints were only marginally different from the non-weathered control samples.

The tests on the benchmarked Silicone adhesive joints showed that the water immersion tests did not reflect long term moisture exposure in reality, and could only be relied upon to give comparative results.

However, the accelerated weathering tests proved to be representative of real weathering tests, as seen by the results of testing mechanical properties as well as the modes of failure.

The MOS7 bonded samples exhibited a moderate strength loss which could sometimes be recovered when the sample was allowed to dry out completely.

The mode of failure in the non-aged condition was cohesive, which changed to adhesive failure in the aged condition.

When dried out before testing, the mode of failure for samples immersed for short periods of time returned to a cohesive mode, whilst samples immersed for longer period continued to fail adhesively.

Results of the tests to determine mechanical properties indicated a significant post curing of the adhesive in the course of the ageing tests, which was caused not only by exposure to water, but also to elevated temperatures. This can be shown with FTIR.

The accelerated weathering tests resulted in obvious damage to the joints which could be seen not only in the change in their mechanical properties, but also in the change in their mode of failure.

A significant increase in shear strength and E-Modulus was recorded on samples which were stored in the same environment, but with no exposure to the light. This was presumed to be a result of the continuing cross-linking process of the post-curing epoxy.

Although joints with good moisture resistance can be achieved using MOS 7, the product has not shown enough resistance to weathering, nor does it retain enough of its properties after exposure to UV irradiation or warm humid environments to be a suitable candidate.

The sample model joints bonded with Sichel Metallon FL were cured at room temperature or at a temperature of 120°C.

Immersion in water at 40°C resulted in only a small reduction in joint strength irrespective of the cure schedule used. This only began to have a measurable difference when the water immersion temperature reached 70°C, where a significantly higher strength loss by the room temperature cured adhesive is observed than that of the samples with the adhesive which had been cured at 120°C.

The accelerated weathering tests showed that there was very little difference in results between the “top side” of the float glass, and the “tin-side”, with the “top-side” having given the slightly better results. From a technical point of view, the recorded differences were of no importance.

The actual weathering tests carried out over 5 years exhibited no obvious deterioration in the joints, and these tests confirmed that the candidate two part epoxy adhesive was found to be suitable for weather durable glass bonding, and that further meaningful tests should be carried out with this adhesive system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	17
2	Ziel der Arbeit und Arbeitshypothese	23
2.1	Ziel der Arbeit	23
2.2	Anforderungen an die Verklebung.....	23
2.3	Arbeitshypothese	25
2.3.1	Anbindung des Klebstoffes an die Glasoberfläche	25
2.3.2	Festigkeit des Klebstoffes.....	26
2.3.3	Beständigkeit des Klebstoffes	27
3	Das Floatglas und seine Oberfläche	29
3.1	Herstellung und Zusammensetzung von Floatglas	29
3.2	Eigenschaften des Grundmaterials	30
3.2.1	Mechanische Eigenschaften.....	30
3.2.2	Chemische Beständigkeit	32
3.2.3	Lichtdurchlässigkeit	32
3.3	Die Oberfläche des Floatglases	33
4	Auswahl und Charakterisierung der verwendeten Klebstoffe	37
4.1	Auswahl der verwendeten Klebstoffe	37
4.1.1	Auswahl der verwendeten Basispolymere	37
4.1.2	Auswahl der verwendeten kommerziellen Klebstoffe.....	38
4.2	Verwendete Meßmethoden	39
4.2.1	Bestimmung der Wasseraufnahme	40
4.2.2	Bestimmung des Speichermoduls.....	41
4.3	Charakterisierung der verwendeten Klebstoffe	43
4.3.1	Silikondichtstoff Kömmerling GD 823 N	43
4.3.2	Epoxidverstärkter Silyl-Klebstoff MOS 7.....	51
4.3.3	Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff Sichel Metallon FL.....	57
5	Herstellung, Alterung und Prüfung der Modellverbunde	67
5.1	Auswahl geeigneter Probengeometrien	68
5.1.1	Probengeometrie für die Druckscherprüfung	68
5.1.2	Probengeometrie für die Schubspannungs-Gleitungs-Messung.....	69
5.1.3	Anwendungsbereiche von Druckscherprüfung und Schubspannungs-Gleitungs-Messung	70
5.2	Herstellung der Verbunde.....	71
5.2.1	Vorbereitung der Prüfkörper	72
5.2.2	Verkleben der Prüfkörper zu Modellverbunden.....	75

5.3	Künstliche Alterung der Verbunde.....	77
5.3.1	Wasserlagerung	77
5.3.2	Künstliche Bewitterung	79
5.3.3	Natürliche Bewitterung	81
5.4	Prüfung der Modellverbunde	82
5.4.1	Druckscherprüfung	83
5.4.2	Schubspannungs-Gleitungs-Messung	84
5.4.3	Bewertung der Bruchbilder	87
6	Alterungsverhalten der Modellverbunde	89
6.1	Alterungsverhalten mit GD 823 N geklebter Glasverbunde	89
6.1.1	Wasserlagerung	89
6.1.2	Künstliche Bewitterung	94
6.1.3	Natürliche Bewitterung	98
6.1.4	Bewertung des Alterungsverhaltens.....	100
6.2	Alterungsverhalten mit MOS 7 geklebter Glasverbunde	102
6.2.1	Wasserlagerung	102
6.2.2	Trockene Warmlagerung	108
6.2.3	Künstliche Bewitterung	115
6.2.4	Natürliche Bewitterung	119
6.2.5	Lagerung unter Umgebungsbedingungen.....	119
6.2.6	FTIR-Untersuchung der Härtung von MOS 7	120
6.2.7	Bewertung des Alterungsverhaltens.....	122
6.3	Alterungsverhalten mit Metallon FL geklebter Glasverbunde	125
6.3.1	Wasserlagerung	125
6.3.2	Verhalten bei erhöhter Temperatur	137
6.3.3	Künstliche Bewitterung	138
6.3.4	Natürliche Bewitterung	140
6.3.5	Bewertung des Alterungsverhaltens.....	142
7	Zusammenfassung	145
8	Literaturverzeichnis	149

1 Einführung

Durch die Umstellung der Flachglasproduktion von den bis dahin üblichen Ziehverfahren auf das von Pilkington entwickelte Floatverfahren Mitte der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde Glas zu einem massenhaft verfügbaren und vergleichsweise billigen Baustoff.

Dabei hat sich sein Einsatzgebiet von der vormals nahezu ausschließlichen Verwendung für die Herstellung von Fenstern beträchtlich erweitert. Glas wird heute im Außenbereich für die Herstellung ganzer Fassaden und Überdachungen sowie im Innenbereich für die Fertigung von Trennwänden und Geländern eingesetzt. Damit übernimmt es zunehmend strukturelle und sicherheitsrelevante Aufgaben.

In der Folge seiner zunehmenden Verbreitung als Baustoff hat auch die Weiterentwicklung des Werkstoffes Glas sowie der zu seiner Verarbeitung zum Einsatz kommenden Techniken erhebliche Fortschritte gemacht.

Schwierig ist aber nach wie vor die Verbindung von Bauteilen aus Glas mit anderen Bauteilen. Die heute noch weit verbreitete Technik des Klemmens oder Klotzens führt dazu, dass die mit anderen Baustoffen wie Beton durchaus vergleichbare Festigkeit des Glases in den meisten Konstruktionen nicht für statische Zwecke herangezogen werden kann.

Bei den meisten für eine Kraftübertragung nutzbaren Fügeverfahren erfolgt diese nur auf einer relativ kleinen Fläche. Dies führt an den Verbindungsstellen zu Spannungskonzentrationen, die von metallischen und organischen Werkstoffen durch Fließen abgebaut werden können. Glas dagegen reagiert als ideal elastischer Werkstoff auf solche örtlichen Überlastungen mit schlagartigem und vollständigem Versagen.

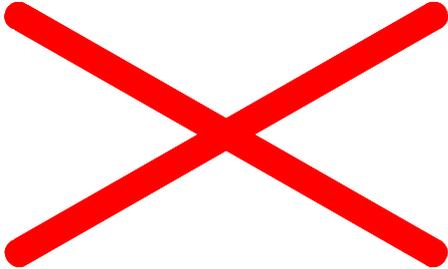
Aufgrund dieser Empfindlichkeit des Glases gegen örtliche Überlastung bietet sich die Klebtechnik als Fügeverfahren besonders an, da sie eine großflächige Kraftübertragung mit nur geringen Spannungsüberhöhungen ermöglicht.

Am Beispiel der Verbindung von großflächigen Glas-Fassadenelementen mit der Unterkonstruktion soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden, wie

mechanische Befestigungen durch Klebkonstruktionen ersetzt werden können und welche Vor- und Nachteile diese Ersatzkonstruktionen mit sich bringen.

Die Anforderungen an die Verbindung im Fassadenbau lassen sich prinzipiell auf alle Glasverbindungen übertragen, die ähnlichen klimatischen Einflüssen, im wesentlichen Feuchtigkeit und UV-Licht, ausgesetzt sind. Derartige Bedingungen sind teilweise auch im Innenbereich anzutreffen. So führt Kunstlicht zu einer erheblichen UV-Belastung der Verbunde und in Bad oder Küche können durchaus höhere Feuchtigkeitsbelastungen durch Schwitzwasser auftreten als in gut durchdachten Fassadenkonstruktionen.

Tabelle 1: Linienförmige und punktförmige Lagerung von Glaselementen in mechanischer und in geklebter Ausführung

	Mechanische Halterung	Klebverbindung
Linienförmige Lagerung		
Punktförmige Lagerung		

Im Fassadenbau werden großflächige Glaselemente entweder linienförmig oder punktförmig gelagert. Für beide Lagerungsarten sind prinzipiell Klemmlösungen

oder entsprechende Klebkonstruktionen denkbar. In Tabelle 1 sind die dem Stand der Technik entsprechenden Varianten dargestellt.

Die obere linke Abbildung zeigt eine kleine Glaspypamide, die den Lichthof des Gebäudes 56 der Universität Kaiserslautern überdacht. Die Glaselemente sind auf eine Unterkonstruktion aus verzinkten Stahlprofilen aufgelegt und werden von oben mit pulverbeschichteten Aluminiumprofilen festgeklemmt. Diese Konstruktion lässt sich einfach und preiswert herstellen und leitet die Kräfte aus Windsog und Schneelast über eine große Fläche in die Unterkonstruktion ein. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass durch die unterschiedlichen thermischen Dehnungen der einzelnen Bauelemente keine Zwängungen auftreten, die zur Zerstörung der Glaselemente führen.

Das obere rechte Bild zeigt eine Fassade, bei der die mechanische Fixierung durch eine Klebkonstruktion ersetzt wurde. Es handelt sich um ein Detail der Fassade der Firma Leybold in Köln-Marienburg, die mit dem System SG 50 N¹ der Firma Schüco erstellt wurde. Derartige Konstruktionen werden als Structural Glazing Sealant Systems (SGSS) bezeichnet, da der verwendete Klebstoff sowohl Befestigungs- als auch Abdichtungsaufgaben übernimmt.



Abbildung 1: Fassadensystem Schüco SG 50 N, Detail der Konstruktion; blau: Glasscheiben, orange: Isolierglasverbund, rot: strukturelle Silikon-Klebung.

In Abbildung 1 ist links eine Gesamtansicht der Fassade zu sehen, die gleichzeitig ein Problem solcher Konstruktionen deutlich macht: Kleinste Fertigungsungenauigkeiten werden durch die Spiegelung gerader Linien, wie hier zum

Beispiel der First des Hauses auf der gegenüberliegenden Straßenseite, sichtbar.

Die Erstellung einer solchen ungegliederten Fassade mit großen spiegelnden Glasflächen stellt daher eine besondere Herausforderung für den Fassadenbauer dar.

Das rechte Bild zeigt den Aufbau einer Fenstereinheit des eingesetzten Fassadensystems. Eine Isolierglaseinheit mit allseitig überstehender Außenscheibe wird mit einem Silikonklebstoff umlaufend auf einen Rahmen aufgeklebt. Dieser Rahmen verfügt zur Verringerung des Wärmedurchganges über eine thermische Trennstelle und wird seinerseits in eine Pfosten-Riegel-Konstruktion eingesetzt.

Diese Klebkonstruktion bietet gegenüber der mechanischen Variante eine Reihe von Vorteilen, insbesondere kann durch die dicke, sehr weiche Klebschicht die unterschiedliche thermische Ausdehnung von Scheibe und Rahmen nicht zu mechanischen Spannungen führen und es wird eine gleichmäßige Krafteinleitung der Windsoglast in den Tragrahmen ermöglicht.

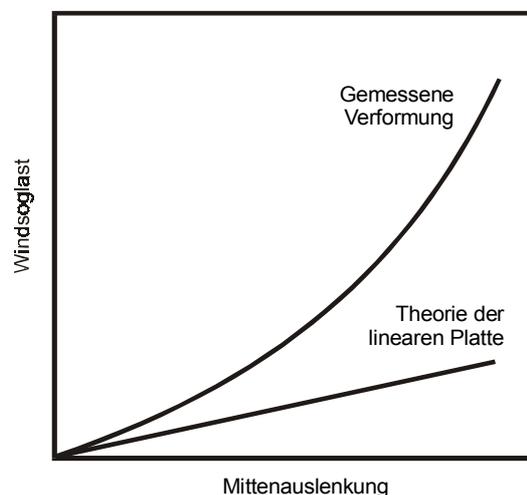


Abbildung 2: Durchbiegung einer Glasscheibe unter Last

Unter der Einwirkung des Windsoges wird die Scheibe nach außen gezogen und ihr Verhalten ändert sich von dem einer flachen Scheibe zu dem einer flachen Schale. Dies bewirkt sich zusammen mit der Biegespannung aufbauende Membranspannungen, die zu einer Änderung der Steifigkeit der Scheibe führen (Abbildung 2). Dadurch wiederum ändert sich die Spannungsverteilung im Randbereich und somit auch in der Klebung². Bei höheren Lasten

kommt es zu einer Überhöhung der Zugspannungen in der Nähe der Ecken der Scheibe.

Die Verformung der Scheibe durch den Windsog führt in der Folge zu einer ungleichförmigen Dehnung des Klebstoffes, wie sie in Abbildung 3 dargestellt ist.

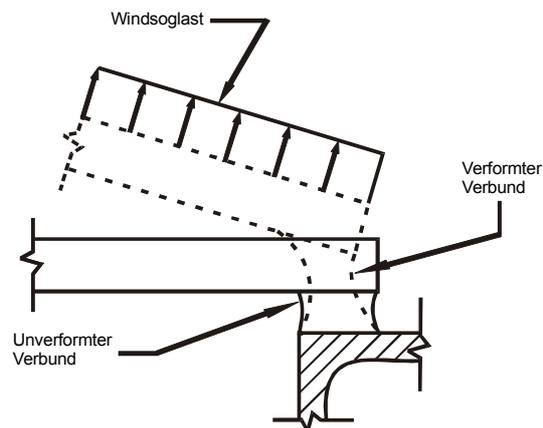


Abbildung 3: Verformung einer strukturellen Glasklebung unter Windlast²

Diese Belastungen der Scheibe lassen sich durch eine punktförmige Lagerung, wie sie in Tabelle 1 links unten oder im Detail in Abbildung 4 zu sehen sind, reduzieren. Bei derartigen Konstruktionen werden die Halteelemente entweder an den Ecken der Scheiben angeklemt oder in Bohrungen in der Scheibe eingesetzt. Thermisch induzierte Dehnungsunterschiede von Glas und Unterkonstruktion, Verformungen durch Lasten sowie Gebäudebewegungen müssen durch Gelenke ausgeglichen werden, ein Ausgleich durch das Befestigungselement selbst wie im Falle der Silikonklebung ist nicht möglich.



Abbildung 4: Punktförmige Lagerung von Glaselementen³

Nachteilig ist weiterhin die bei allen punktförmigen Lagerungen im Vergleich zu linienförmigen Lagerungen geringere Krafteinleitungsfläche mit daraus resultierender Spannungskonzentration. Bei den Ausführungen mit gebohrten Scheiben kommen starke Kerbspannungen in der Glasbohrung hinzu.

Ein Aufkleben des Punkthalters an Stelle des Einschraubens in eine Bohrung würde neben dem Vorteil der geringeren Kerbwirkung eine vereinfachte und verbilligte Fertigung ermöglichen. Das Kreuz unten rechts in Tabelle 1 symbolisiert, dass derartige hochfeste Klebungen noch nicht dem Stand der Technik im Fassadenbau entsprechen und daher noch keinen Eingang in das Bauwesen gefunden haben.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Verbindung der Glaselemente mit der Unterkonstruktion aus der Sicht des Fassadenbaus dargestellt.

Aus der Sicht der Klebtechnik ist es durchaus möglich, Glas mit Glas oder anderen Werkstoffen hochfest zu verkleben. Dazu stehen zum Beispiel licht- oder UV-härtende Acrylate zur Verfügung. Die Haftung dieser Systeme an Glas galt noch vor einigen Jahren als für eine Anwendung im Außenbereich nicht ausreichend feuchtigkeitsbeständig. Die Untersuchung neuerer Systeme hat aber gezeigt, dass in den letzten Jahren hier deutliche Fortschritte erzielt wurden und diese Einschätzung als überholt gelten darf⁴. Nachteilig ist bei Acrylatklebstoffen der recht hohe, wenn auch weitgehend reversible Festigkeitsverlust des Polymers nach Wasseraufnahme. Der größte Vorteil dieser Systeme ist die schnelle und einfache Härtung, wodurch eine wirtschaftliche Fertigung ermöglicht wird. Die von einschlägigen Prüfvorschriften wie der Leitlinie für die Europäische technische Zulassung für geklebte Glaskonstruktionen (ETAG 002)⁵ vorgeschriebenen Alterungsprüfungen werden in der Regel trotz der erzielten Fortschritte nicht bestanden.

Andererseits lässt sich Glas mit Silikonklebstoffen nicht nur witterungsbeständig, sondern, zumindest mit speziellen Typen, sogar wasserbeständig verkleben. Diese Verbunde sind sehr elastisch, was einer gleichmäßigen Lasteinleitung sehr entgegen kommt, erfordern aber große Klebflächen wodurch gestalterische Kompromisse notwendig werden.

2 Ziel der Arbeit und Arbeitshypothese

2.1 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ergibt sich aus dem Vergleich des in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Standes der Verbindungstechnik im konstruktiven Glasbau und dem Stand der Glasklebertechnik:

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anforderungen an einen Klebstoff zum hochfesten und witterungsbeständigen Fügen von Glas für Anwendungen im Bauwesen zu spezifizieren und die Tauglichkeit geeignet erscheinender Systeme anhand dieser Anforderungen zu prüfen und zu bewerten.

2.2 Anforderungen an die Verklebung

Die an ein Produkt gestellten Anforderungen reichen in der Regel weit über die Erfüllung seiner technischen Funktion hinaus. Ebenso wichtig für einen kommerziellen Erfolg sind ein ansprechendes Design und die Wirtschaftlichkeit der Herstellung.

Auch eine Klebung ist ein Produkt, das in Konkurrenz zu anderen Fügeverfahren wie etwa mechanischen Haltern steht. Daher kann diese Arbeit, die sich ausschließlich mit den technischen Anforderungen an die Klebung beschäftigt, nur ein erster Schritt auf dem Weg zur Einführung hochfester, witterungsbeständiger Glasklebung in das Bauwesen sein.

Die technischen Anforderungen an eine Klebung werden durch entsprechende Zulassungsbestimmungen der zuständigen Baubehörden festgelegt. Im angestrebten Einsatz im Fassadenbau sollen sie den sicheren Betrieb von Glasfassaden über eine übliche und wirtschaftlich angemessene Nutzungsdauer, die mit 25 Jahren angesetzt wird, sicherstellen. Dazu gehört die Fähigkeit, Lasten die durch den Betrieb oder die auftretenden Umwelteinflüsse auf das Bauwerk einwirken, ohne Schäden zu übertragen.

Die Anforderungen an eine Fassadenkonstruktion in geklebter Ausführung sind in der ETAG 002 festgelegt. Als nachzuweisende wesentliche Anforderungen werden dabei die mechanische Festigkeit und Standsicherheit, der Brand-

schutz, die Hygiene, die Gesundheit der Nutzer, der Umweltschutz, die Nutzungssicherheit, der Schallschutz, die Energieeinsparung und der Wärmeschutz sowie die Dauerhaftigkeit der Konstruktion genannt.

Unter Berücksichtigung der Eigenschaft von Klebverbindungen, ihr Verhalten unter ungünstigen Bedingungen während der Gebrauchsdauer in nicht zu vernachlässigender Weise zu ändern, verlangt die Leitlinie unter den Nachweisverfahren für die wesentlichen Anforderungen den Nachweis der Restfestigkeit nach künstlicher Alterung. Die Prüfbedingungen sind dabei so gewählt, dass sie, nach Meinung der Autoren der Richtlinie, die unter realen Bedingungen zu erwartenden Schädigungen der Klebverbindung im Betrieb hinreichend simulieren. Die hauptsächlich zu erwartenden Alterungseinflüsse sind demnach Feuchtigkeit, aggressive Atmosphären (NaCl, SO₂), Reinigungsmittel sowie UV-Licht.

Die ETAG 002 bezieht sich explizit auf die Prüfung von mit Silikonen verklebten und linienförmig gelagerten Konstruktionen und ist daher nicht ohne weiteres auf die im Rahmen dieser Arbeit ins Auge gefassten hochfesten, punktförmigen Verklebungen anwendbar. Dennoch sind die äußeren Einflüsse auf die Klebungen bei linienförmig und bei punktförmig gelagerten Konstruktionen ähnlich und daher können die in der Leitlinie vorgesehenen Alterungssimulationen Anhaltspunkte für die im Rahmen dieser Arbeit zu prüfenden Umwelteinflüsse geben.

Von den genannten Einflüssen werden der Einfluss der Feuchtigkeit als wichtigstem Schädigungseinfluss auf Klebungen überhaupt sowie der Einfluss von UV-Licht als wichtigem Schädigungseinfluss speziell bei der Verklebung von Glas untersucht. Die in der Leitlinie vorgesehene Untersuchung des Einflusses aggressiver Atmosphären führt hauptsächlich zu einer Schädigung metallischer Verbundpartner und weniger der Grenzschicht Glas-Klebstoff. Die Untersuchung des Einflusses von Reinigungsmitteln ist aufgrund der Vielzahl verschiedenartiger am Markt erhältlicher Produkte im Rahmen einer Grundlagenuntersuchung nicht sinnvoll und sollte erst im Rahmen eines Zulassungsverfahrens mit dem Ziel der Zulassung oder des Verbotes bestimmter Typen von Reinigungsmitteln durchgeführt werden.

2.3 Arbeitshypothese

Die technischen Anforderungen an einen Klebstoff zum hochfesten Verkleben von Flachglas im Bauwesen sind die Fähigkeiten, erstens eine ausreichend stabile Anbindung an die Glasoberfläche aufzubauen, zweitens die eingeleiteten Kräfte auf Dauer zu übertragen und drittens den auftretenden Umwelteinflüssen über die Betriebsdauer zu widerstehen. Dies führt zu der dieser Arbeit zugrunde liegenden Hypothese:

Es wird davon ausgegangen, dass ein Klebstoff, der die drei genannten Einzelkriterien erfüllt, für die witterungsbeständige und dauerhafte Verklebung von Glas geeignet ist.

Um aus den existierenden Klebstoff-Familien geeignete Produkte auswählen zu können, werden in den nächsten Abschnitten anhand der genannten Anforderungen und den bekannten Eigenschaften bestehender Systeme Auswahlkriterien aufgestellt.

2.3.1 Anbindung des Klebstoffes an die Glasoberfläche

Aufgrund der weltweit jahrzehntelangen Erfahrung mit dem Einsatz von Silikonklebstoffen zur Herstellung geklebter Glasfassaden ist bekannt, dass diese in der Lage sind, für den angestrebten Einsatzfall ausreichend stabile Bindungen zur Glasoberfläche aufzubauen. Die Anbindung an die Glasoberfläche erfolgt über eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der endständigen Silangruppen unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen⁶.

Es wird davon ausgegangen, dass auch mit anderen Klebstoffen, die über einen ähnlichen Mechanismus an die Oberfläche des Glases anbinden, langzeitstabile Klebungen hergestellt werden können. Daher lautet die erste Forderung an den Klebstoff:

Der Klebstoff muss in der Lage sein, über die Reaktion von Silangruppen an die Glasoberfläche anzubinden.

Die Silangruppe, die die Bindung zum Substrat aufbaut, kann dabei entweder endständig am Rückgratpolymer vorliegen oder in Form eines organofunktion-

ellen Silans sowohl mit der Substratoberfläche als auch mit dem Matrixharz reagieren.

Die erste Möglichkeit, der Einsatz von silanterminierten Matrixharzen, verspricht auf Grund der unkomplizierteren Anwendung und des einfacheren Reaktionsablaufes im industriellen Einsatz stabilere Prozesse.

Die zweite Variante entspricht dem in der Technik weitverbreiteten Einsatz von Silanhaftvermittlern als Vorbehandlung der Substratoberfläche oder als Beimischung zum Klebstoff. Die Vorbehandlung von Oberflächen mit Silanhaftvermittlern erfordert die Einhaltung einer Reihe von Verarbeitungsparametern und sorgt besonders bei manueller Verarbeitung immer wieder für Fehler. Sie ist daher in einer handwerklich geprägten Fertigung nur mit gut geschultem Personal und einer aufwändigen Qualitätssicherung erfolgreich durchzuführen. Die Beimischung des Silanes zum Klebstoff schließt dagegen viele Verarbeitungsfehler von vornherein aus und ist deshalb vorzuziehen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich folgende Reihenfolge des angestrebten Haftungsaufbaus zur Glasoberfläche:

1. Anbindung an die Oberfläche über silanterminiertes Matrixharz
2. Anbindung an die Oberfläche über einen in den Klebstoff eingemischten Silanhaftvermittler
3. Anbindung an die Oberfläche über einen als Vorbehandlung aufgetragenen Silanhaftvermittler

2.3.2 Festigkeit des Klebstoffes

Die zweite Anforderung an den Klebstoff ist eine hohe Eigenfestigkeit, die die Übertragung der Betriebslasten über relativ kleine Klebflächen ermöglicht:

Der Klebstoff muss im Vergleich zu Silikonen deutlich höhere Spannungen übertragen können.

Die Erhöhung der zulässigen Spannung kann entweder durch ein hochfestes Matrixharz oder durch die Verstärkung eines niedrigfesten Matrixharzes erreicht werden. Der Klebstoff sollte im Vergleich zu den derzeit verwendeten Silikonen,

die Scherfestigkeiten von maximal 4 N/mm² besitzen, eine mindestens zwei- bis dreimal höhere Scherfestigkeit aufweisen.

2.3.3 Beständigkeit des Klebstoffes

Die in der ETAG 002 angenommene Einsatzdauer und die Hauptschädigungsfaktoren führen zur folgenden Anforderung an den Klebstoff bezüglich seiner Langzeitbeständigkeit:

Der Klebstoff muss über eine Zeitdauer von mindestens 25 Jahren hydrolyse- und UV-stabil sein.

Um diese Forderung zu erfüllen, muss das Polymerrückgrat selbst UV-stabil sein. Der Einsatz von UV-Stabilisatoren erscheint wenig aussichtsreich, da die Klebstelle und damit das Polymer direkt dem UV-Licht ausgesetzt sind und somit die auf Absorption des Sonnenlichtes beruhende Wirkung von UV-Stabilisatoren nicht zur Geltung kommt.

Die vorliegende Arbeit kann sich naturgemäß nicht mit allen Aspekten des hochfesten Verklebens von Flachglas unter Witterungseinfluss beschäftigen. Um eine abgeschlossene und systematische Darstellung zu ermöglichen, werden daher in diese Arbeit ausschließlich Untersuchungen zur Beständigkeit von Glas-Glasverbunde unbeschichteter Floatgläser unter Feuchtigkeits- und UV-Belastung aufgenommen.

3 Das Floatglas und seine Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des als Substrat verwendeten, handelsüblichen, unbeschichteten Floatglases beschrieben.

Dabei wird besonders auf die Eigenschaften der Oberfläche eingegangen. Zum einen ist ihre Struktur bei Gläsern für die mechanischen Eigenschaften von größerer Bedeutung als die Zusammensetzung des Grundmaterials, zum anderen findet an ihr die Anbindung der Klebstoffe statt.

3.1 Herstellung und Zusammensetzung von Floatglas

Das verwendete Floatglas hat seinen Namen nach dem Herstellungsprozess, der in den fünfziger Jahren von der Firma Pilkington entwickelt wurde. Das Floatverfahren wird seit den sechziger Jahren industriell eingesetzt und hat praktisch alle anderen Herstellungsverfahren verdrängt. Bei dem Verfahren wird das Glas nicht wie bei den älteren Verfahren aus der Schmelze gezogen, sondern diese wird auf ein Zinnbad ausgegossen. Durch die glatte Oberfläche des Zinnbades auf der Unterseite und die hohe Oberflächenspannung der Glas-schmelze auf der Oberseite erhält man ein Glas mit zwei sehr glatten Oberflächen.

Der überwiegende Teil der Floatglasproduktion wird im Bauwesen eingesetzt. Es ist als Bauprodukt unter dem Begriff „Flachglas“ in DIN 1249⁷ hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften genormt. Die Richtwerte für die chemische Zusammensetzung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Richtwerte für die chemische Zusammensetzung von Flachglas

Bestandteil	Massenanteil [%]
Siliziumdioxid	70 - 74
Calciumoxid	5 - 12
Natriumoxid	12 - 16
Magnesiumoxid	0 - 5
Aluminiumoxid	0,2 - 2

Seiner chemischen Zusammensetzung nach handelt es sich bei Floatglas um ein Alkali-Kalk-Glas. Je nach der Herkunft der zur Herstellung verwendeten

Rohstoffe können neben den genannten noch andere Oxide in geringen Mengen im Glas enthalten sein, die sich in der Regel aber nicht messbar auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

3.2 Eigenschaften des Grundmaterials

3.2.1 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Glas werden durch sein ideal-elastisches Verhalten bestimmt. Dieses macht Glas für die Anwendung im konstruktiven Bereich zu einem problematischen Werkstoff, da örtliche Überlastungen nicht wie bei den meisten anderen Materialien durch Fließen abgebaut werden, sondern zum Versagen des gesamten Bauteils führen. Daher ist bei Glaskonstruktionen unbedingt darauf zu achten, dass keine Spannungsspitzen auftreten, wie dies besonders an der Verbindungsstelle zweier Bauteile bei vielen Fügeverfahren der Fall ist.

Gläser besitzen eine theoretische Festigkeit, die über 10^4 N/mm² liegt. Bedingt durch eine Reihe von Faktoren, die die nutzbare Glasfestigkeit reduzieren, steht als Auslegungsgröße nur ein Bruchteil dieses Wertes zur Verfügung.

Hauptverantwortlich dafür ist die Beschaffenheit der Oberfläche, die von Rissen durchzogen ist. Diese wirken als Kerben, in deren Grund unter Zugbelastung starke Spannungsüberhöhungen auftreten. Ist im Kerbgrund die maximal ertragbare Spannung erreicht, so kommt es auf Grund des oben beschriebenen ideal elastischen Verhaltens zum Versagen des Bauteils. Weiterhin sinkt die Festigkeit eines Glasbauteils mit der Größe seiner Oberfläche, da mit dieser die Wahrscheinlichkeit von größeren Oberflächenfehlern steigt.

Das Versagen eines Bauteils aus Glas erfolgt durch das Wachstum der vorhandenen Oberflächenrisse. Daher ist die gemessene Maximalspannung auch von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig.

Die zentrale Bedeutung der Oberflächenbeschaffenheit des Glases bei der Messung seiner Festigkeit bringt das folgende Zitat sehr plastisch zum Ausdruck:

„We never test the strength of glass, all we test is the weakness of its surface“⁸.

Umgebende aggressive Medien können durch Spannungsrisskorrosion zu einer Verminderung der Festigkeit führen, andererseits aber auch durch die Verrundung von Kerben die Wirkung von Oberflächenverletzungen im Glas reduzieren.

In der DIN 1249 wird für Flachglas eine im Doppelring-Biegeversuch nach DIN EN 1288⁹ gemessene Biegefestigkeit von 45 N/mm² verlangt. Die Druckfestigkeit des Glases muss 700 - 900 N/mm² betragen, als Elastizitätsmodul werden 73 000 N/mm² bei nicht vorgespanntem Glas gefordert.

Bei der Auslegung von Glaskonstruktionen im Bauwesen beträgt die zulässige Biegespannung 12 N/mm² bei Überkopferverglasungen und 18 N/mm² bei Vertikalverglasungen¹⁰. Als Rechenwert für die mechanische Belastbarkeit von Glas wird für andere Konstruktionen eine Zugspannung von 8 N/mm² angesetzt, bei der Auslegung von chemisch-technischen Großgeräten wird dieser Wert auf 4 N/mm² reduziert¹¹.

Die Bad- und die Ofenseite des Floatglases weisen praktisch die gleiche Biegezugfestigkeit auf. Untersuchungen vorgeschädigter Proben¹² haben ergeben, dass diese bei einer Zugbelastung der Ofenseite $24,9 \pm 0,6$ MPa, bei einer Zugbelastung der Badseite $23,9 \pm 0,5$ MPa beträgt.

Die Streuung der Biegezugfestigkeit innerhalb einer Charge kann dabei bis zu 20 % betragen¹³.

Für die Steigerung der mechanischen Festigkeit von Glas stehen zwei technisch durchführbare Wege zur Verfügung. Zum einen können durch eine entsprechende Behandlung der Glasoberfläche, beispielsweise eine Feuerpolitur oder Ätzbehandlung, die für die Verringerung der theoretischen Festigkeit verantwortlichen Kerben entweder geschlossen, die von Kerben durchgezogene Schicht abgetragen oder der Kerbgrund zumindest verrundet werden, so dass sich ein geringerer Kerbfaktor ergibt. Zum anderen kann das Glas so behandelt werden, dass bei Belastung des Bauteils auf Zug in der zugempfindlichen Glasoberfläche keine oder nur geringere Zugspannungen auftreten. Dieses Ziel verfolgt das Vorspannen des Glases, das auf thermischem oder chemischem Weg erfolgen kann und im äußerlich unbelasteten Bauteil Druckspannungen in der Glasoberfläche erzeugt.

3.2.2 Chemische Beständigkeit

Die chemische Beständigkeit gegen wässrige Medien ist eine weitere wichtige Eigenschaft des Glases. Ihr verdankt es, trotz seiner problematischen mechanischen Eigenschaften, seine weite Verbreitung im chemischen Apparatebau und in der Verpackungsindustrie. Auch für das Bauwesen spielt die chemische Beständigkeit eine bedeutende Rolle, da durch diese die Langlebigkeit von Ganzglasfassaden ohne aufwendige Reinigungs- oder Pflegemaßnahmen gewährleistet wird.

Die Anforderungen an die Beständigkeit von Flachglas gegen den Angriff von Wasser, Säuren und Laugen sind ebenfalls in DIN 1249 festgeschrieben.

3.2.3 Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit von Glas ist seine „augenscheinlichste“ Eigenschaft. Sie wird durch den relativ weitmaschigen Aufbau des Glasnetzwerkes bewirkt, der dem Durchtritt elektromagnetischer Strahlung nur wenig Widerstand entgegensezt. Das Transmissions- und Reflexionsverhalten von Glas wird von seiner chemischen Zusammensetzung und seiner Dicke sowie vom Zustand seiner Oberfläche bestimmt.

Die Lichtdurchlässigkeit des verwendeten Floatglases ist für die Beständigkeit von Klebverbindungen von Interesse, da viele Klebstoffe unter dem Einfluss elektromagnetischer Strahlung zur Degradation neigen. Während sich an der Oberfläche von Dichtstoffraupen dadurch Verwitterungsschichten bilden, die oftmals das Licht absorbieren und dadurch die weitere Zerstörung aufhalten, reicht bei direkter Bestrahlung der Grenzfläche Glas-Klebstoff ein sehr geringes zerstörtes Volumen aus, um zur Delamination der Verbindung zu führen.

Die Messungen der Reflexions- und Transmissionseigenschaften des verwendeten Glases wurden mit einem UV-Vis-Spektrophotometer UV 2101 PC der Firma Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia, U.S.A., durchgeführt. Das Gerät arbeitet in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 800 nm bei einer Auflösung von 0,1 nm.

Das Glas weist über das gesamte gemessene Spektrum von 200 nm bis 800 nm einen Reflexionsgrad von 5-8% auf. Der Transmissionsgrad beträgt

zwischen 400 nm und 800 nm 80 bis 90%. Unter 400 nm nimmt die Transmission stark ab, unterhalb 300 nm beträgt sie weniger als 0,05 %.

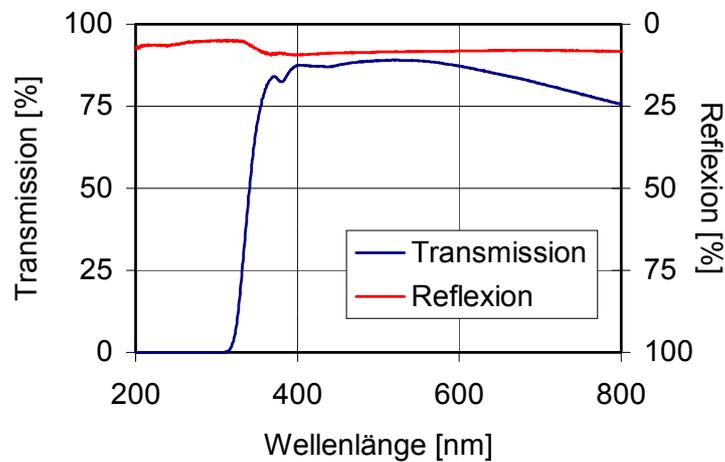


Diagramm 1: Transmissions- und Reflexionsverhalten des verwendeten Floatglases (Dicke 5 mm)

Da in diesem Bereich die Reflexion nur etwa 6 % beträgt, wird also der Großteil der einfallenden UV-Strahlung absorbiert. Die gemessenen Werte entsprechen damit den Vorgaben der DIN 1249. Die Messungen bei einem Einfallswinkel des Lichtes von 90° zur Glasoberfläche haben keine Abhängigkeit der Transmissions- und Reflexionseigenschaften von der der Strahlungsquelle zugewandten Glasseite ergeben.

3.3 Die Oberfläche des Floatglases

Für die Haftung von Kleb- und Dichtstoffen an der Glasoberfläche ist deren Beschaffenheit zum Zeitpunkt der Verklebung und die zeitliche Änderung im Verlauf der Betriebsdauer durch die auftretenden Umwelteinflüsse von entscheidender Bedeutung.

Da das menschliche Auge bereits kleinste Unregelmäßigkeiten der Topographie und der sich in der Änderung der optischen Eigenschaften auswirkenden chemischen Zusammensetzung wahrnimmt, ist die Glasoberfläche Gegenstand intensiver Forschungsarbeit.

Besondere Beachtung findet dabei das Verhalten des Zinns, das sich durch das Herstellungsverfahren bedingt in der Oberfläche der Badseite befindet. Als Sn^{2+} nach dem Floatprozess in der Badseite befindliches Zinn kann beispielsweise

bei einer spätern Warmbearbeitung zu Sn^{4+} oxidieren, wodurch eine Volumen-
zunahme stattfindet und die Oberfläche des Glases wellig werden kann. Dies
wirkt sich in einer optischen Trübung der Glasoberfläche aus. Dieser störende
Effekt wird „Bloom-Effekt“ genannt. Seine Entstehung und Maßnahmen zu
seiner Vermeidung waren Gegenstand des Forschungsvorhabens „Zinn im
Floatglas“, im Rahmen derer die Oberfläche mit allen zur Zeit zur Verfügung
stehenden Analysemethoden untersucht wurde¹⁴.

Floatgläser weisen aufgrund ihres Herstellungsverfahrens Oberflächen auf, die
bis hinab in den Nanometerbereich fast völlig eben sind. Abbildung 5¹⁵ zeigt das
typische Glasmuster, ein Hügelmuster mit Erhebungen von einigen 10 nm
Durchmesser und 1 – 2 nm Höhe. Die Topographie ist, von einer etwas höheren
Rauigkeit der Ofenseite abgesehen, auf beiden Glasseiten praktisch identisch.

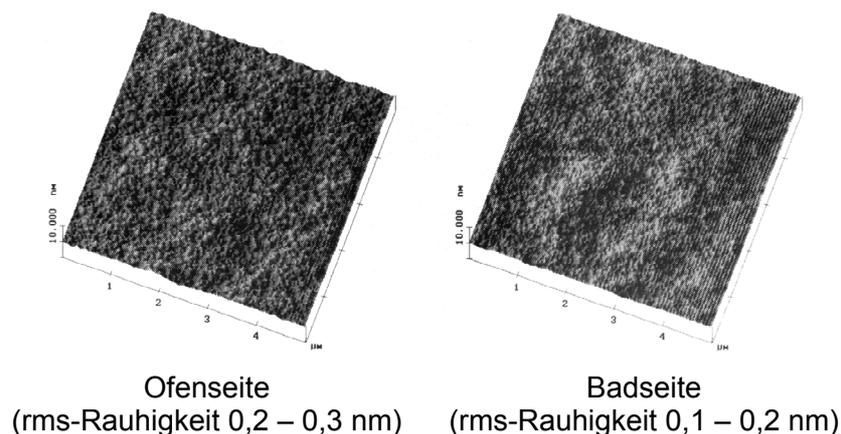


Abbildung 5: AFM-Aufnahmen typischer Floatglasoberflächen.
Ausschnittsgröße 5 x 5 μm^2 , Höhenachse 10 nm

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des im Floatverfahren herge-
stellten Flachglases weicht bereits nach Ende des Produktionsprozesses von
der Zusammensetzung des Grundmaterials, wie sie in Tabelle 2 angegeben
wurde, deutlich ab.

Die gängigen Modellvorstellungen gehen davon aus, dass die an der Ober-
fläche des Glases befindlichen Si-Atome OH-Gruppen tragen oder über Sauer-
stoffbrücken miteinander vernetzt sind. Neueren Untersuchungen zufolge hat
das an der Oberfläche adsorbierte Wasser aber einen sehr viel größeren Anteil
an der Reaktion der Klebstoffe mit dem Glas als bisher angenommen¹⁶.

Messungen der Badseite eisenoxidarmen Floatglases mittels SNMS ergaben eine Zinnanreicherung an der Oberfläche von etwa 1,3 % und eine starke Abreicherung von Natrium, Calcium und Magnesium. Bei Eisen und Kalium lässt sich kein Konzentrationsgefälle erkennen, der als Verunreinigung im Glas enthaltene Schwefel erscheint geringfügig angereichert (Diagramm 2)^{14, 17}.

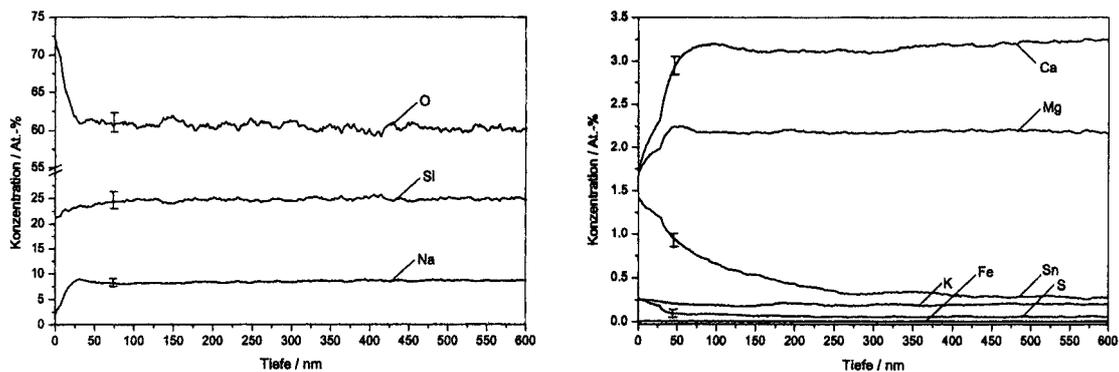


Diagramm 2: SNMS-Tiefenprofile der Zinnbadseite von Floatglas

Ein chemischer Angriff auf die Glasoberfläche erfolgt in der Regel durch Wasser und seine Dissoziationsprodukte. Wasserfreie, organische Lösungen treten dagegen mit Glas praktisch nicht in Wechselwirkung. Durch den Angriff von Wasser oder Säuren werden besonders ein- und zweiwertige Kationen aus dem Glas herausgelöst¹¹. Es handelt sich um einen einfachen Austauschvorgang der Ionen gegen Wasserstoff, wie in Untersuchungen mit H_2^{18}O und D_2^{18}O gezeigt wurde¹⁸. Dadurch entsteht auf der Glasoberfläche eine dünne Kieselschicht, die weitere Auslaugung verlangsamt sich aufgrund der Verlängerung der Diffusionswege, der Masseverlust pro Zeiteinheit nimmt ab. Ein Angriff von Laugen oder sehr starken Säuren führt dagegen zu einer Zerstörung des Glasnetzwerkes, was einen gleichmäßigen Abtrag der Oberfläche mit gleichbleibendem Masseverlust pro Zeiteinheit zur Folge hat¹¹.

Im Rahmen eines weiteren Forschungsprojektes¹⁹ wurden frische und an Luft gealterte Bruchflächen empfindlicher Gläser (Kali-Kalk-Silikatglas, Floatglas, Borosilikatglas) mit Bruchflächen, die in Wasser, Säuren und Laugen gelagert wurden, verglichen. Anhand dieser Versuche wurde der Einfluss des Gelfilms auf die Oberflächen und die Anfangsstadien der Glasverwitterung in situ untersucht. Im Rahmen dieses Projekts durchgeführte Beobachtungen auf einer Kali-Kalk-Glasbruchfläche an Luft lassen zunächst das typische gleichmäßige Glas-

muster erkennen. Nach einigen Stunden zeigen sich durch Auslaugung von Alkalien kleine Geltröpfchen, die sich teilweise zu größeren Tropfen verbinden (Abbildung 6).

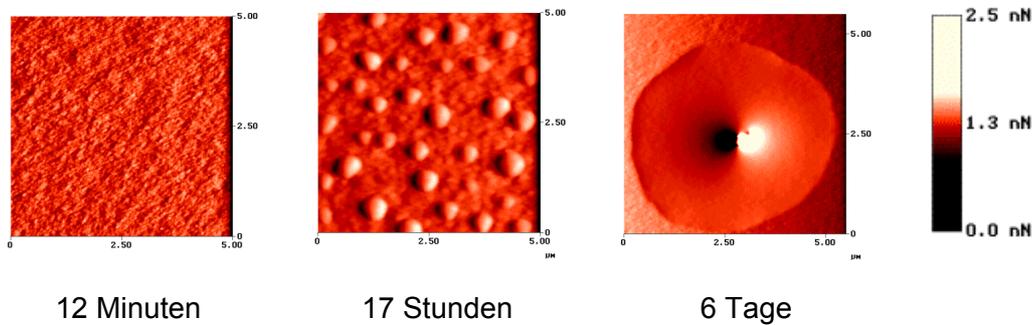


Abbildung 6: Kali-Kalk-Glasbruchfläche nach Lagerung an Luft
Ausschnittsgröße 5 x 5 μm^2

Das in dieser Untersuchung als Substrat verwendete Floatglas liegt also zeitlich nicht so unverändert vor, wie dies von Gläsern allgemein angenommen wird. Andererseits unterliegen auch die Oberflächen von Werkstoffen, die sich nach dem heutigen Stand der Technik dauerhaft und hochfest verkleben lassen, zeitlichen Veränderungen. An Metalloberflächen können sich ebenfalls Diffusionsvorgänge abspielen, die Einwirkung wässriger Medien kann zudem zur Oxidation führen.

4 Auswahl und Charakterisierung der verwendeten Klebstoffe

Die Auswahl der verwendeten Klebstoffe erfolgt auf Grund des in Kapitel 2.2 aufgestellten Anforderungsprofils, das die Möglichkeit der Anbindung an die in Kapitel 0 beschriebene Glasoberfläche über Silangruppen, sowie die Anforderungen an die Eigenfestigkeit des Klebstoffes und seine Langzeitbeständigkeit umfasst.

Für die ausgewählten Klebstoffe werden typische Musterrezepturen vorgestellt. Ihr Verhalten unter Last über den Gebrauchstemperaturbereich wird mittels dynamisch-mechanischer Analyse beschrieben und die Wasseraufnahme an Festmustern ermittelt.

4.1 Auswahl der verwendeten Klebstoffe

Die Auswahl der verwendeten Klebstoffe erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden aus den für die Herstellung von Klebstoffen üblicherweise verwendeten Grundstoffen erfolgversprechende Basispolymere, im zweiten Schritt kommerzielle Produkte, die auf der Basis der gewählten Grundstoffe formuliert sind, ausgesucht.

4.1.1 Auswahl der verwendeten Basispolymere

Die Erfüllung der ersten Forderung des Anforderungsprofils, der Anbindung über Silangruppen an die Oberfläche des Glases, ist weitgehend von der Wahl des Basispolymers unabhängig. Praktisch alle gängigen Basispolymere können mit endständigen reaktiven Silangruppen versehen oder mit den organofunktionellen Gruppen eines Silanhaftvermittlers zur Reaktion gebracht werden.

Die Erfüllung der beiden letztgenannten Anforderungen an den Klebstoff ist von der Wahl eines geeigneten Basispolymers abhängig. Die klassischen Grundstoffe zur Herstellung von Klebstoffen sind Silikone, Polyurethane, Acrylate und Epoxidharze. Daneben haben sich in den letzten Jahren aber auch silanterminierte Polyether und Polyurethane etabliert.

Silikone werden auf Grund ihrer zu geringen Eigenfestigkeit, die auch durch die Verstärkung mit Füllstoffen nicht wesentlich erhöht werden kann, als nicht geeignet angesehen.

Polyurethane werden als weniger geeignet eingeschätzt, da sie keine ausreichende UV-Stabilität aufweisen. Ihre Verarbeitung als Scheibenklebstoff in der Fahrzeugindustrie erfolgt aus diesem Grund immer mit einem Keramiksiebdruck als UV-Schutz. Diese Technik ist für den geplanten Einsatzfall aber zu aufwändig und zu teuer. Da die silanterminierten Polyurethane über das gleiche Polymerrückgrat wie die reinen Polyurethane verfügen, erscheint dieser Grundstoff für den angestrebten Einsatzfall ebenfalls nicht aussichtsreich. Daher wird auch auf die Untersuchung dieser Systeme verzichtet.

Frühere Untersuchungen mit Acrylatklebstoffen ließen eine nicht ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit der Anbindung an die Glasoberfläche und einen deutlichen Abfall der Eigenfestigkeit des Polymers im nassen Zustand erkennen²⁰. Des Weiteren führte der Härtungsschrumpfung der Systeme zu so hohen Spannungen in der Klebfläche, dass es bereits bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen nach einigen Monaten zur Delamination der Verbindung ohne äußere Belastung kam. Aus diesen Gründen wurden keine Acrylatklebstoffe in die Untersuchung einbezogen.

Epoxidharze erscheinen als Basispolymer erfolgversprechend, da sie eine hohe Eigenfestigkeit besitzen und sowohl hydrolyse- als auch UV-stabil sind. Ihre Adhäsion an Glasoberflächen gilt jedoch allgemein als nicht dauerhaft feuchtigkeitsbeständig. Dieser Nachteil muss durch den Einsatz eines Haftvermittlers ausgeglichen werden.

Aussichtsreich erscheinen auch die silanterminierten Polypropylenoxide. Vor allem die durch Epoxidharze verstärkten Varianten erfüllen das an den Klebstoff gestellte Anforderungsprofil: Anbindung an die Oberfläche über endständige Silangruppen, ausreichende Festigkeit sowie eine nach Herstellerangaben gute Feuchtigkeits- und UV-Beständigkeit.

4.1.2 Auswahl der verwendeten kommerziellen Klebstoffe

Auf Grund der oben dargestellten allgemeinen Erfahrungen mit dem Langzeitverhalten verschiedener Klebstofftypen werden für die Untersuchungen ein Epoxidharzklebstoff und ein Klebstoff auf Basis silanterminierten Polypropylenoxides herangezogen.

Als Referenz für das Alterungsverhalten der hochfesten Systeme und die Bewertung der Alterungsverfahren wird weiterhin ein in der Praxis erprobter Silikondichtstoff ausgewählt.

Bei dem als Referenz gewählten Silikon handelt es sich um das von Kömmerling hergestellte GD 823 N, ein neutralvernetzendes Silikon, das als Dichtstoff für die Herstellung von Isolierglasscheiben vertrieben wird.

Der Klebstoff MOS 7 von Konishi wurde als Vertreter der Gruppe der silanterminierten Polypropylenoxide gewählt. Es handelt sich um einen mittelfesten Klebstoff, der vom Hersteller für die Verklebung verschiedenster Materialien empfohlen wird.

Der Epoxidharzklebstoff Metallon FL wurde in die Untersuchungen einbezogen, da er über ein epoxyfunktionelles Silan in der Harzkomponente verfügt. Metallon FL wird von Sichel hergestellt und ist, wie der Name schon anklingen lässt, insbesondere für die Verklebung von Metallen gedacht.

4.2 Verwendete Meßmethoden

Die mechanischen Eigenschaften der Klebstoffe beeinflussen nicht nur das Verhalten des Gesamtverbundes im Betrieb, sondern auch die Lastverteilung innerhalb der Klebung. Gerade beim ideal elastischen Werkstoff Glas ist eine möglichst gleichmäßige Lastverteilung anzustreben, um Verbunde mit optimaler Tragfähigkeit zu erhalten.

Im Fassadenbau treten hauptsächlich statische oder quasistatische Belastungen aus dem Eigengewicht der Fassade und die Windlast auf. Dynamische Belastungen stellen nur einen kleinen Teil der Betriebslasten dar. Daher ist der Speichermodul des Klebstoffes die für das Verhalten des Verbundes maßgebliche Größe. Er ändert sich unter den zu erwartenden Bedingungen hauptsächlich durch Wasseraufnahme und schwankende Betriebstemperaturen. Die Änderung des Speichermoduls wird mittels einer dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) unter Variation der genannten Faktoren untersucht. Dazu wird zunächst die Wasseraufnahme der verwendeten Klebstoffe gemessen.

4.2.1 Bestimmung der Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme kann zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften von Klebstoffen durch Auswaschen von Bestandteilen der Klebstoffformulierung, besonders Weichmacher und niedermolekularer Komponenten sowie durch äußere Weichmachung führen. Diese Auswirkungen sind anhand der Änderung der Glasübergangstemperatur sowie des Elastizitätsmoduls messbar.

Die Wasseraufnahme erfolgt durch Diffusion der relativ kleinen, stark polaren Wassermoleküle in den Klebstoff. Dort werden sie über Wasserstoffbrückenbindungen an vorhandenen polaren Molekülen der Polymermatrix adsorbiert. Dabei handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, der durch eine Lagerung in trockener Umgebung weitgehend rückgängig gemacht werden kann. Die Wasseraufnahme ist nicht nur von der chemischen Basis des Klebstoffs, sondern auch von der Menge und Art der zugesetzten Füllstoffe sowie der eingesetzten Additive abhängig. Des Weiteren wird sie durch den Vernetzungsgrad des Polymers beeinflusst. Ein hoher Vernetzungsgrad, wie ihn heißgehärtete Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoffe aufweisen, erschwert die Wasserdiffusion. Im Vergleich dazu besitzen bei Raumtemperatur ausgehärtete Verbunde einen deutlich geringeren Vernetzungsgrad, der die Diffusion des Wassers in den Klebstoff erleichtert.

Die Feuchtigkeitsaufnahme eines polymeren Werkstoffes wird darüber hinaus durch den Verstreckungsgrad der Makromoleküle beeinflusst. In eine mechanisch belastete Klebung kann Wasser schneller diffundieren, was zu einer schnelleren Schädigung der Verbindung bei prinzipiell gleichen Schädigungsmechanismen führt.

Die Messung der Wasseraufnahme der verwendeten Klebstoffe wird in Anlehnung an DIN EN ISO 62²¹ durchgeführt.

Zur Untersuchung der Wasseraufnahme werden Proben der zu analysierenden Klebstoffe mit Abmessungen von 60 mm x 8 mm x 1,5 mm hergestellt und sieben Tage in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 23 °C eingelagert. Vorversuche haben ergeben, dass sich nach dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Durch Wägung der Proben vor und nach der Wasser-

lagerung lässt sich die Wasseraufnahme bestimmen. Da nicht alle Proben das exakt gleiche Ausgangsgewicht haben, werden die Gewichtsveränderungen als relative Werte dargestellt.

4.2.2 Bestimmung des komplexen Speichermoduls

Der komplexe Speichermodul der verwendeten Klebstoffe wird mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt. Das Verfahren ist besonders geeignet, da während der Messung nur geringe mechanische Spannungen auf die Probe aufgebracht werden, die den geringen Spannungen entsprechen, auf die Klebungen zur Vermeidung von Kriechen dimensioniert werden müssen.

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird auf die Probe als Eingangssignal eine sinusförmig schwingende Kraft aufgebracht. Als Ausgangssignal erhält man eine bezüglich des Eingangssignals phasenverschobene, sinusförmige Verformung der Probe.

Aus der Messung der zeitlich veränderlich aufbrachten Kraft, der Größe und der Phasenverschiebung des Ausgangssignals, der Belastungsart und den Geometriedaten der Probe lassen sich je nach verwendeter Probenform die Zug- (E' , E'') oder Schubmoduln (G' , G'') des geprüften Werkstoffes berechnen.

Polymere Werkstoffe weisen in der Regel einen Temperaturbereich auf, in dem sich der Speicher- und der Verlustmodul um einige Zehnerpotenzen ändern. Dieser Bereich wird Glasübergang genannt. In ihm tauen die mikrobraun'schen Bewegungen, Rotations- und Translationsbewegungen in den Bindungsachsen der Moleküle, auf, wodurch Gestaltänderungen der Hauptketten durch thermische Bewegung von Kettenabschnitten und Seitenketten möglich werden, ohne dass das Makromolekül selbst einen Platzwechsel vollzieht.

Da der Glasübergang mit starken Eigenschaftsänderungen des Polymers verbunden ist, wird in der Regel angestrebt, ihn durch eine entsprechende Auswahl der Basispolymere oder eine entsprechende Formulierung außerhalb des Gebrauchstemperaturbereiches zu legen. Für die Konzeption von Alterungssimulationen ist der Glasübergang ebenfalls von Bedeutung, da bei

seinem Überschreiten die Diffusion von Feuchtigkeit in das Polymer erleichtert und die Alterung entsprechend beschleunigt wird.

Die Messungen wurden mit einer DMA 242 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, durchgeführt. Im Prinzip handelt es sich bei dem verwendeten Gerät um eine Schwingprüfmaschine mit temperierbarer Probenkammer.

Die dynamische Prüfkraft von maximal 8 N wird durch einen elektromagnetischen Schwinger mit Frequenzen zwischen 0,5 Hz und 25 Hz auf die Probe aufgebracht. Die zwischen -150 °C und 600 °C temperierbare Probenkammer kann mit Probeneinspannungen für Prüfungen in ein- und zweiarmiger Biegung, in Dreipunktbiegung, in Zug und Druck, in Scherung sowie in Kompression und Penetration ausgerüstet werden.

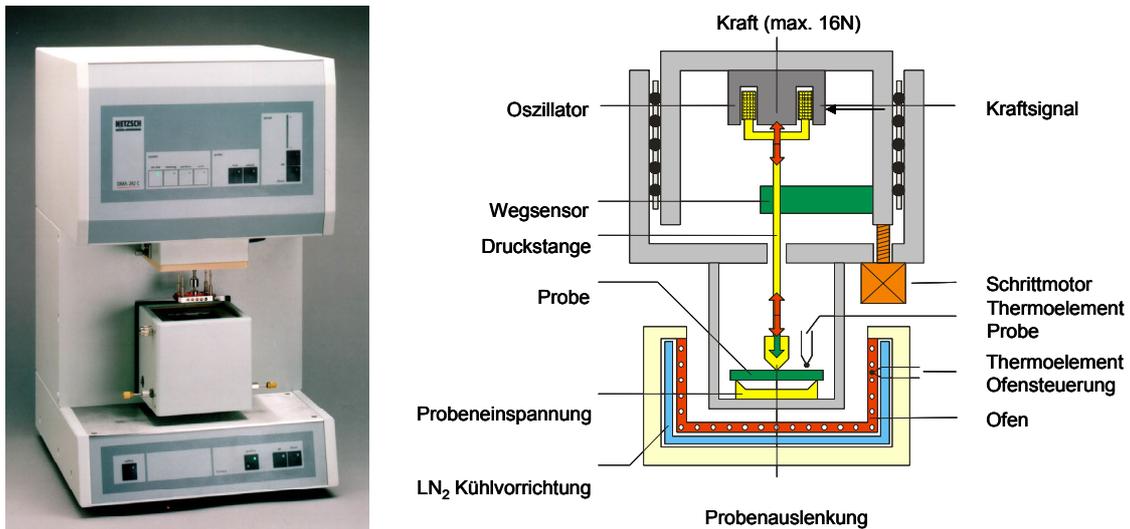


Abbildung 7: Netzsch DMA 242, Prinzipskizze

Die Messung des Speicher- und Verlustmoduls der Proben erfolgt in einarmiger Biegung bei Frequenzen von 1, 2, 5, 10 und 20 Hz im Temperaturbereich von -100 °C bis 100 °C. Die tiefe Starttemperatur wurde gewählt, um auch den Glasübergang der im Gebrauchstemperaturbereich im gummielastischen Zustand vorliegenden Dichtstoffe erfassen zu können. Die Heizrate beträgt bei den durchgeführten Versuchen 2 K/min.

4.3 Charakterisierung der verwendeten Klebstoffe

4.3.1 Silikondichtstoff Kömmerling GD 823 N

Der verwendete Dichtstoff Kömmerling GD 823 N basiert auf einem Silikon als Basispolymer. Dieses verfügt, im Gegensatz zu allen anderen Kleb- und Dichtstofffamilien, nicht über ein Polymerrückgrat aus Kohlenstoff, sondern aus Si-O-Si-Einheiten.

Silikone sind hydrolyse- und UV-stabil und ihre mechanischen Eigenschaften ändern sich im Temperaturbereich von -50 °C bis 150 °C praktisch nicht. Ihre Oberflächenenergie ist mit etwa 20 mN/m^2 sehr niedrig, weshalb die meisten anderen Stoffe sie nicht benetzen und daher auch nicht auf ihnen haften. Wegen dieser Eigenschaft werden Silikone häufig als Grundstoff für die Herstellung von schmutzabweisenden Beschichtungen und Trennmitteln verwendet. Sie lassen sich sehr gut als Dichtstoff gegen Flüssigkeiten einsetzen, Gase können die Polymermatrix dagegen ohne allzu großen Diffusionswiderstand passieren. Daneben werden Silikone auf Grund ihres hohen elektrischen Widerstandes als Isoliermaterial in der Elektrotechnik und aufgrund ihrer Biokompatibilität in der Medizin eingesetzt.

4.3.1.1 Polydimethylsiloxan

Als Basispolymer für die Herstellung von Silikondichtstoffen dienen in der Regel Polydimethylsiloxane (PDMS) mit Molekulargewichten von 15 000 bis 150 000. Die Herstellung des Polydimethylsiloxans erfolgt durch Hydrolyse von Dimethyldichlorsilanen (Abbildung 8).

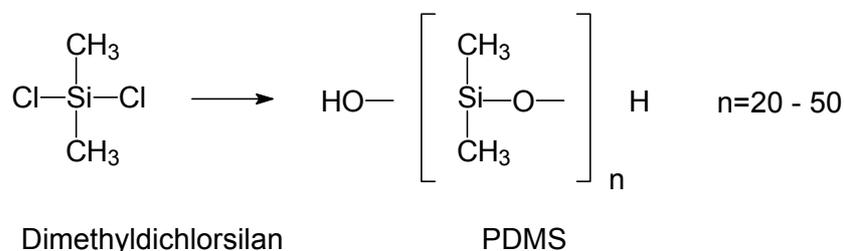


Abbildung 8: Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan zu PDMS

Die entstehenden Polysiloxane bestehen aus 20 – 50 Struktureinheiten und sind damit für technische Anwendungen zu kurzketzig. Durch Kondensation der endständigen OH-Gruppen wird das gewünschte Molekulargewicht eingestellt.

Die freien Valenzen des Siliziums sind meist durch eine Methylgruppe abgesättigt, können aber durch eine Reihe anderer Gruppen wie beispielsweise Phenyl, Vinyl oder Trifluorpropyl substituiert werden²².

4.3.1.2 Vernetzungsreaktionen

Die endständigen OH-Gruppen der auf dem oben beschriebenen Weg hergestellten Silanole lassen sich sehr einfach durch Silylgruppen ersetzen (Abbildung 9). Diese können als organofunktionelle Gruppe R im Prinzip alle in der Klebtechnik üblichen reaktiven Gruppen tragen, so dass alle üblichen Vernetzungsreaktionen realisiert werden können.

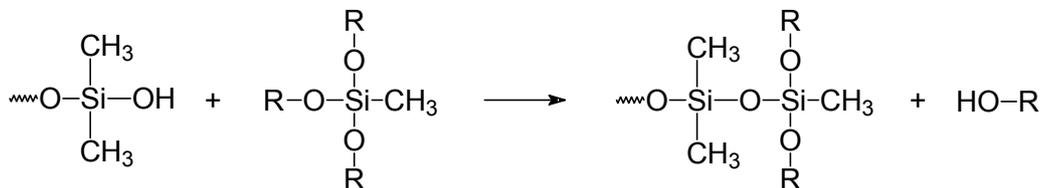


Abbildung 9: Funktionalisierung von PDMS

Dabei kann es sich in Abhängigkeit von den endständigen funktionellen Gruppen um Polyadditions-, Polymerisations- oder Polykondensationsreaktionen handeln. Die Vernetzungsreaktionen funktionalisierter Silikone sind in Abbildung 10²³ zusammengefasst.

Technische Anwendung finden insbesondere feuchtigkeitsvernetzende Typen für die Herstellung von Dichtstoffen, strahlungsvernetzende Silikon-Acrylate und -Epoxyde für die Herstellung von Trennmittelbeschichtungen, reaktive Silikon-Polyurethane als Schmelzklebstoffsysteme²⁴, sowie Epoxy-Silikon-Copolymere zur Herstellung von elastischen Kleb- und Gießmassen oder zur Elastifizierung von Epoxidharzen²⁵.

Da im Rahmen dieser Arbeit ein einkomponentiges, feuchtigkeitsvernetzendes System zum Einsatz kommt, wird im nächsten Kapitel auf diesen Reaktionsmechanismus näher eingegangen.

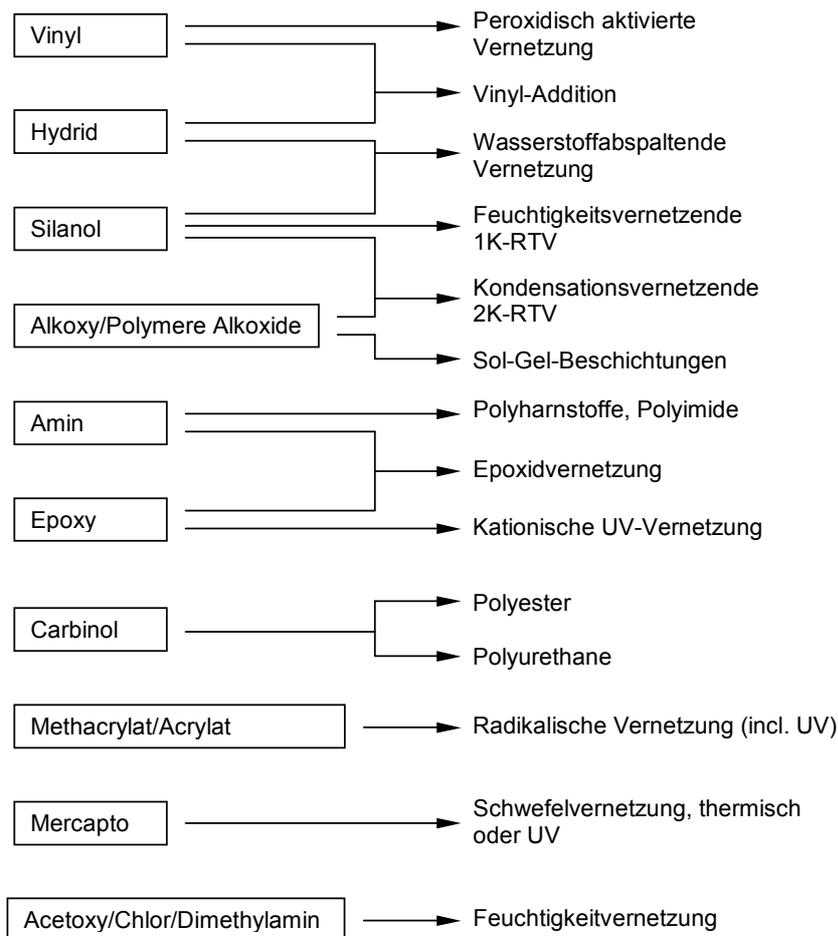


Abbildung 10: Vernetzungsmechanismen funktionalisierter Silikone

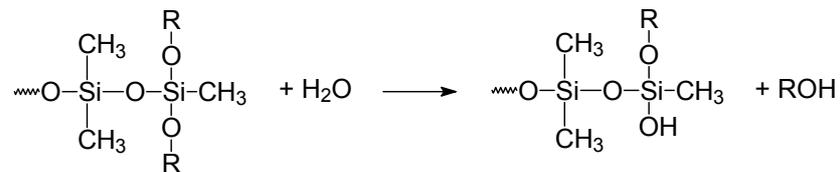
4.3.1.2.1 Polykondensation von Silikonen

Einkomponentige, feuchtigkeitsvernetzende Silikone kommen auf Grund ihrer guten Haftung auf vielen Substraten, ihrer guten Beständigkeit und vor allem ihrer guten Verarbeitbarkeit als Dichtstoffe in allen Bereichen der Technik zum Einsatz. Die Vernetzung dieser in der Regel auf hydroxylterminiertem PDMS basierenden Systeme erfolgt über mehrfunktionelle Silane in einer zweistufigen Reaktion.

In der ersten Stufe, die bei der Herstellung der Dichtstoffe abläuft, reagieren die Silanole mit den im Überschuss zugesetzten Silanen entsprechend Abbildung 9. Das PDMS trägt nach Ablauf dieses Reaktionsschrittes an beiden Enden leicht hydrolysierbare Gruppen. In dieser Form wird es, vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt, gelagert und verarbeitet.

Die zweite Stufe der Reaktion wird nach der Verarbeitung durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit eingeleitet. Diese führt zu einer Hydrolyse der noch nicht abreagierten funktionellen Gruppen des endständigen Silans. Durch die anschließende Kondensation der dabei entstehenden, nicht stabilen endständigen Silanole erfolgt die Vernetzung zu einem Elastomer, wobei je nach der Art des bei der Formulierung eingesetzten Silans unterschiedliche Spaltprodukte freigesetzt werden (Abbildung 11).

Hydrolyse der endständigen funktionellen Gruppe:



Kondensationsreaktion des entstandenen Silanols mit einer weiteren funktionellen Gruppe:

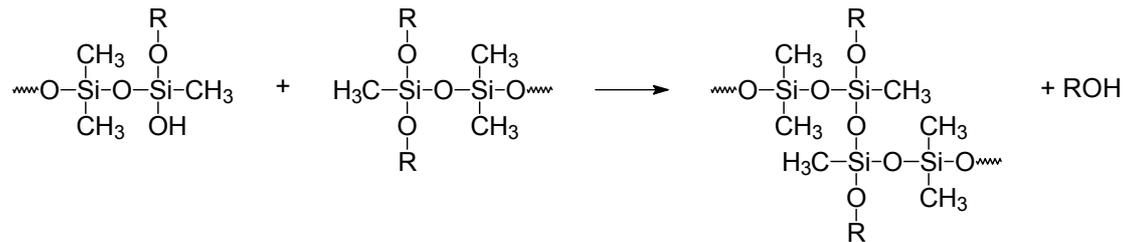


Abbildung 11: Aushärtereaktion einkomponentiger, feuchtigkeitsvernetzender Silikone

Die als Vernetzer eingesetzten Silane können mit einer Reihe unterschiedlicher funktioneller Gruppen versehen sein. Die technisch am häufigsten eingesetzten Typen sind in Abbildung 12 zusammengestellt. Man unterscheidet je nach pH-Wert des Spaltproduktes zwischen sauer (Acetoxy), neutral (Oxim, Alkoxy) und basisch (Amin) vernetzenden Systemen²³.

Die Auswahl des Vernetzers hat aufgrund der unterschiedlichen Spaltprodukte weitreichende Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften des Silikons, obwohl sich das entstehende Polymer grundsätzlich nicht unterscheidet.

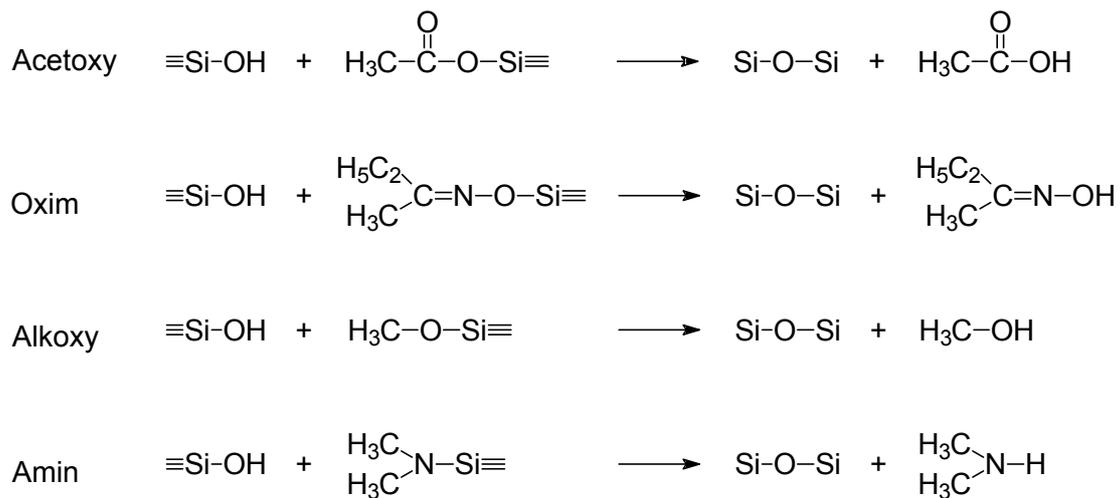


Abbildung 12: Gängige Vernetzungssysteme und ihre Spaltprodukte

Der für den Verarbeiter auffälligste Unterschied ist zunächst der Geruch der Spaltprodukte. Am bekanntesten ist sicherlich der Geruch der Essigsäure der sauer vernetzenden Systeme, zumal diese mit etwa 50 % Marktanteil noch immer die dominierenden Systeme, vor allem auch im Heimwerkerbereich, darstellen. Charakteristisch sind aber auch die Gerüche der oximisch und aminisch vernetzenden Systeme. Gleichzeitig mit dem unangenehmen Geruch führen die freiwerdenden Spaltprodukte zu einem Anstieg der Schadstoffkonzentration in der Umgebung der Verarbeitungsstelle, die bei ungünstigen Bedingungen die MAK-Werte erreichen kann. Daher bemüht man sich bei neueren Entwicklungen um den Einsatz von Vernetzern, die gesundheitlich unbedenklichere Spaltprodukte freisetzen²⁶.

Die entstehenden Spaltprodukte können die Haftung des Silikons am Substrat negativ oder positiv beeinflussen, da auch sie mit diesem in Wechselwirkung treten und Konkurrenzreaktionen zum Haftungsaufbau darstellen. So kann die bei sauervernetzenden Silikonen entstehende Essigsäure, beispielsweise bei Zinkoberflächen, zur Korrosion der Füge­teile und zur Bildung von wasserlöslichen Salzen an der Grenzschicht führen. Dies hat unter Feuchtigkeitseinfluss den Verlust der Adhäsion zur Folge. Andererseits kann Essigsäure die Oberflächen von rostfreiem Stahl und PMMA etwas angreifen und damit zu einer besseren Anbindung des Silikons an deren Oberflächen beitragen.

Durch die Wahl des Vernetzers wird ferner die Auswahl einer Reihe weiterer Formulierungsbestandteile vorgegeben, da alle Formulierungsbestandteile und Spaltprodukte miteinander verträglich sein müssen.

Die Vernetzungsgeschwindigkeit einkomponentiger Silikone wird vorwiegend durch die Diffusionsgeschwindigkeit des zur Aushärtung benötigten Wassers durch das vernetzte Polymer hindurch zur Aushärtefront bestimmt. Sie beträgt Anfangs zwei bis drei Millimeter pro Tag, verringert sich aber mit zunehmendem Diffusionsweg.

Eine Basisformulierung für ein neutralvernetzendes Silikon, wie es im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, ist in Tabelle 3 zusammengestellt²⁷.

Tabelle 3: Typische Zusammensetzung eines einkomponentigen, oximvernetzenden Silikondichtstoffes

Bestandteil	Funktion	Anteil in Gew. %
Polydimethylsiloxan, OH-terminiert 50 000 cps	Basispolymer	65,9
Polydimethylsiloxan, Trimethylterminiert, 1 000 cps	Plastifizierungsmittel	20
Methyltrioximosilan	Vernetzer	5
Aminopropyltriethoxysilan	Haftvermittler	1
Hochdisperse Kieselsäure	Füllstoff	8
Dibutylzinn-Dilaurat	Katalysator	0,1

Kommerzielle einkomponentige Formulierungen von Silikondichtstoffen enthalten neben dem Basispolymer und dem Vernetzer zumindest Haftvermittler, Plastifizierungsmittel und Katalysatoren. Je nach Verwendungszweck sind weitere Komponenten wie Füllstoffe, Farbstoffe, Fungizide, Flammschutzmittel und Hitzestabilisatoren Bestandteil der Formulierung.

4.3.1.3 Eigenschaften von Kömmerling GD 823 N

Das verwendete Silikon GD 823 N ist ein elastischer, selbstvulkanisierender Dichtstoff für die Herstellung von Mehrscheiben-Isoliergläsern mit freiliegender Versiegelungsfase. Es ist nicht für den Einsatz in strukturell geklebten Glasfas-saden vorgesehen²⁸.

Bei dem Produkt handelt es sich um ein neutralvernetzendes System. Es enthält Methyl-O, O',O''-butan-2-ontrioximosilan als Vernetzer und weiterhin ein aminofunktionelles Oligosiloxan als Haftvermittler²⁹. Als Spaltprodukt der die Vernetzung einleitenden Hydrolyse entsteht das als reizend eingestufte Butanonoxim.

4.3.1.3.1 Messung der Wasseraufnahme von GD 823 N

Silikone sind dafür bekannt, dass sie zwar der Diffusion von Wasser einen vergleichsweise geringen Widerstand entgegensetzen, selbst aber kaum Wasser aufnehmen. So kommt es auch bei GD 823 N zu einer kaum wägbaren Wasseraufnahme nach einer einwöchigen Wasserlagerung bei Raumtemperatur. Auch eine Verlängerung der Lagerungsdauer auf drei Wochen sowie eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur auf 40 °C führt zu keiner messbaren Erhöhung der Wasseraufnahme.

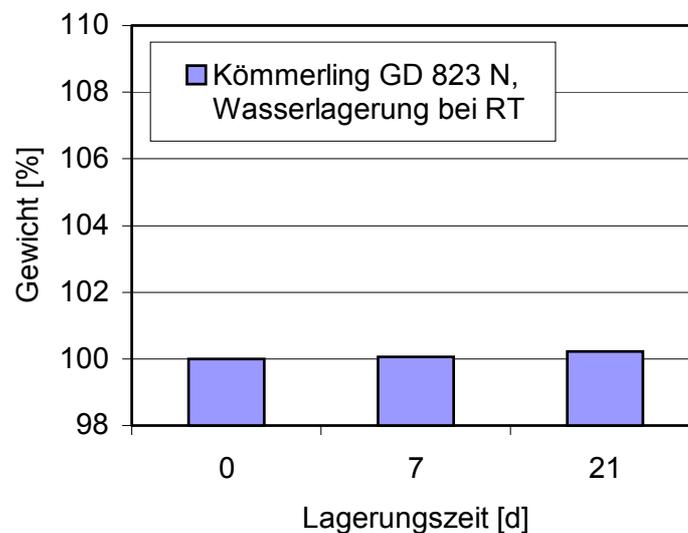


Abbildung 13: Relative Gewichtszunahme von GD 823 N in Abhängigkeit von der Einlagerungsdauer

4.3.1.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse von GD 823 N

Bei der Starttemperatur der DMA-Messung von -100 °C beträgt der Speichermodul E' etwa 240 N/mm². Der Glasübergang liegt im Bereich zwischen -40 °C und -30 °C. Nach dem Überschreiten dieses Bereiches beträgt der Elastizitäts-

modul von GD 823 N 3 N/mm² und ändert sich im Bereich zwischen -20 °C und 100 °C praktisch nicht mehr.

Als Dichtstoff liegt das gewählte Silikon im Gebrauchstemperaturbereich im gummielastischen Zustand vor, um Änderungen der Fugengeometrie aufgrund von thermisch bedingten Geometrieänderungen, Betriebslasten oder Setzvorgängen ohne den Aufbau großer Kräfte kompensieren zu können.

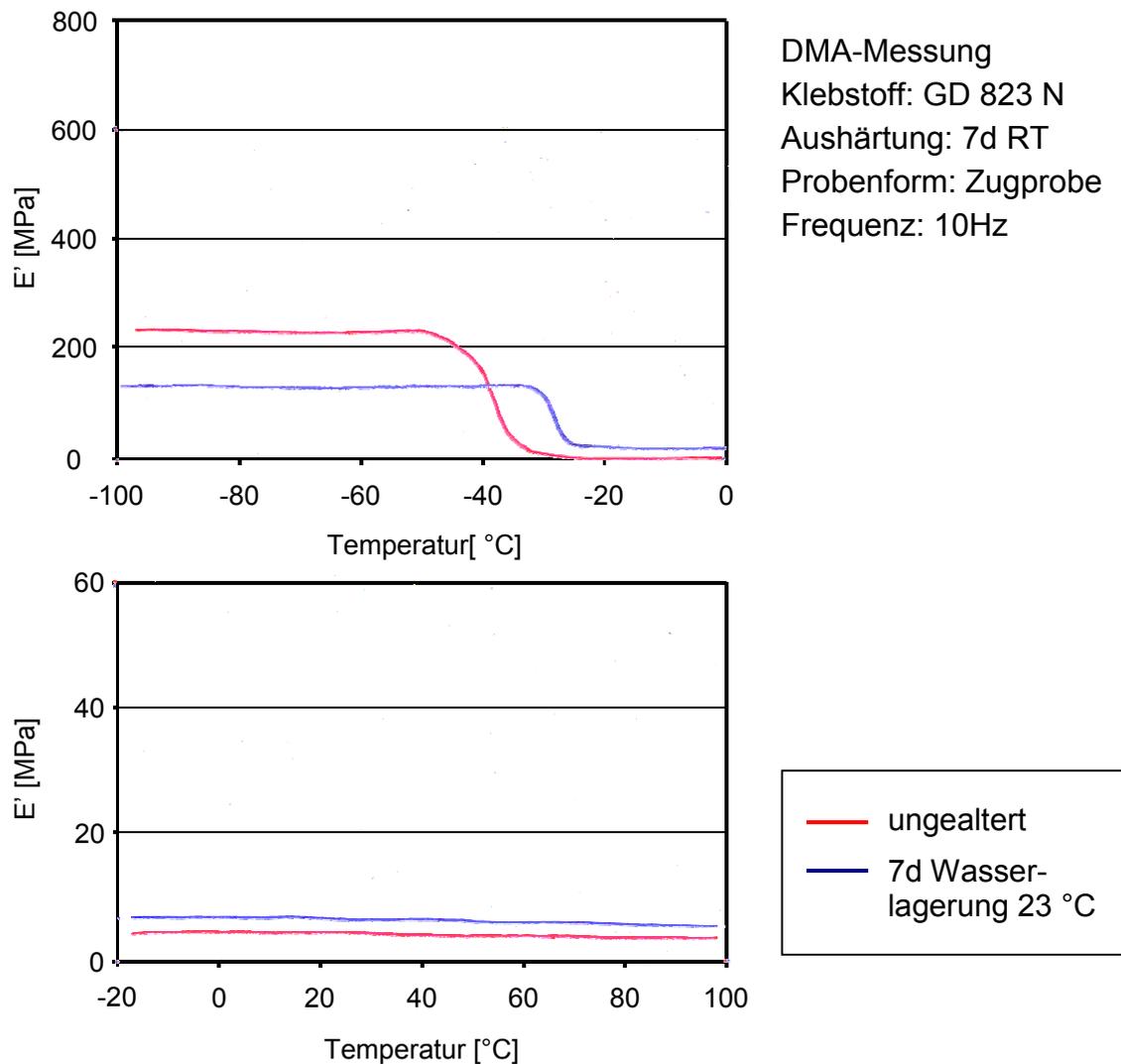


Abbildung 14: Dynamisch-mechanische Analyse von GD 823 N

Nach Wasserlagerung kommt es im Gebrauchstemperaturbereich zu keiner messbaren Änderung des Speichermoduls, was auch auf Grund der nicht messbaren Wasseraufnahme und der vollständigen Durchhärtung der Probe vor der Messung zu erwarten war.

4.3.2 Epoxidverstärkter Silyl-Klebstoff MOS 7

Silyl™ ist der Handelsname der Kaneka Corporation, Tokio, für die von ihr hergestellten und als Basispolymer für Klebstoffe vertriebenen silanterminierten Polyether. Für die Herstellung von Dichtstoffen werden vom gleichen Hersteller die chemisch ähnlich aufgebauten MS-Polymere™ angeboten³⁰.

Für die Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen steht jeweils eine Reihe unterschiedlicher Typen zur Verfügung, die sich hauptsächlich in der Länge der Hauptkette sowie im Verzweigungsgrad unterscheiden. Zur Steigerung der Festigkeit können mit Silyl formulierte Klebstoffe mit einer Epoxidharzphase verstärkt werden.

Prinzipiell können in ähnlicher Weise wie die hier verwendeten Polyether auch andere Polymere wie Polyurethane^{31, 32} und Polyolefine³³ mit endständigen Silangruppen funktionalisiert werden.

4.3.2.1 Silanterminierte Polyether

Die verwendeten Basispolymere bestehen aus einem Polypropylenoxid als Hauptkette, die an beiden Enden mit einer Methyldimethoxysilyl-Gruppe funktionalisiert ist (Abbildung 15)³⁴.

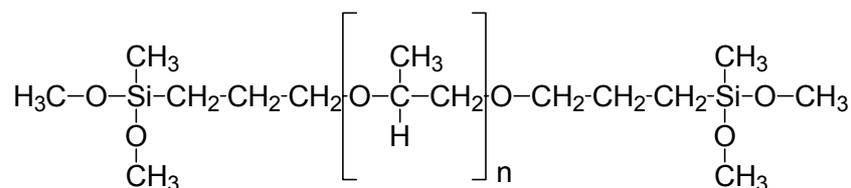


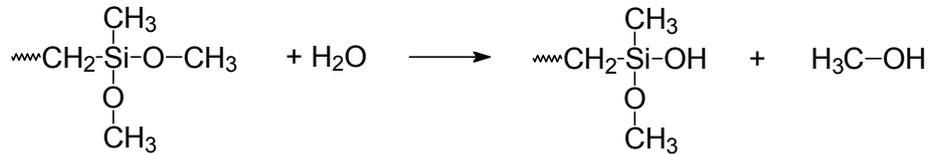
Abbildung 15: MS-Polymer

4.3.2.2 Vernetzungsreaktion

MS-Polymere vernetzen ebenso wie die in Kapitel 4.3.1.2.1 beschriebenen feuchtigkeitsvernetzenden Silikone durch Hydrolyse und Kondensation der endständigen Silangruppen. Dabei wird unter Einwirkung von Wasser, das aus der Umgebungsluft aufgenommen wird oder durch Mischen mit einer zweiten, wasserhaltigen Komponente in den Klebstoff gelangt, in Anwesenheit eines Zinn-Katalysators Methanol unter Bildung von SiOH-Gruppen abgespalten. Die

entstehenden SiOH-Gruppen sind nicht stabil, sondern kondensieren mit einer weiteren Silangruppe.

Hydrolyse der Silylgruppe:



Kondensationsreaktion des entstandenen Silanols mit einer weiteren Silylgruppe:

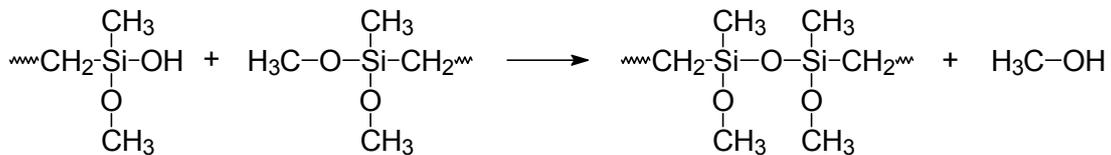
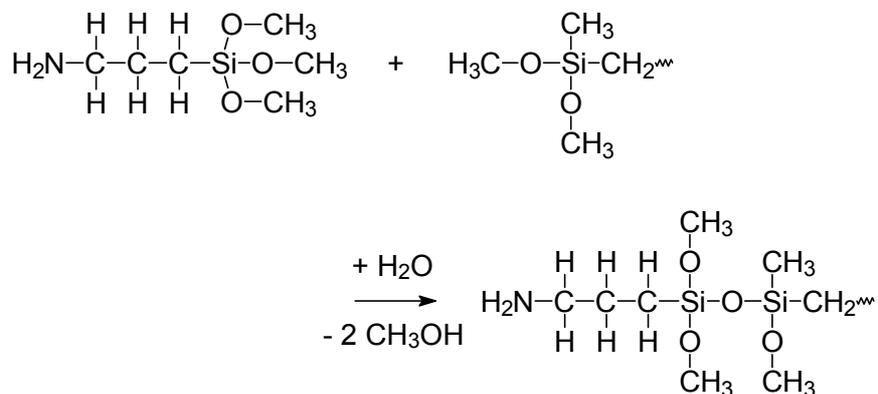


Abbildung 16: Vernetzungsreaktion des silanterminierten Polyethers

Auf Basis von silanterminierten Polyethern können Dichtstoffe und niedermodulige Klebstoffe formuliert werden. Durch eine Verstärkung mit Epoxidharzen lassen sich auch mittelfeste, elastische Klebstoffe herstellen³⁵.

Für die Verstärkung wird ein Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A verwendet, das durch eine Homopolymerisation unter Anwesenheit eines tertiären Amins als Katalysator vernetzt. Die Vernetzungsreaktion wird in Kapitel 4.3.3.2.2 beschrieben. Die Silyl-Phase und die Epoxidharz-Phase eines solchen Klebstoffes sind chemisch nicht kompatibel. Ihre Verknüpfung erfolgt über ein Aminosilan, dessen Aminogruppe mit dem Epoxidharz und dessen Silangruppe mit dem silanterminierten Polyether reagieren kann (Abbildung 17).

Kondensationsreaktion zwischen Aminosilan und silanterminiertem Polyether



Additionsreaktion zwischen Aminosilan und Epoxidharz:

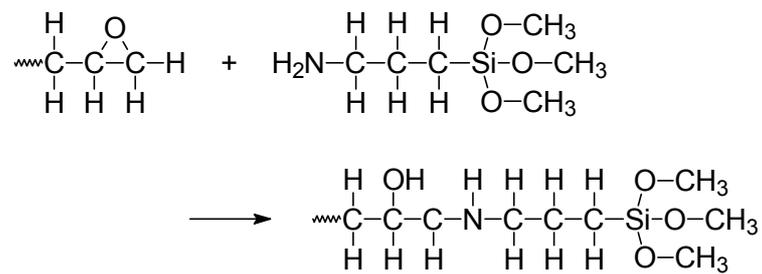


Abbildung 17: Kompatibilisierung von Silyl- und EP-Phase

Nach der Reaktion liegen in eine Silyl-Matrix eingebettete, homopolymerisierte Epoxidharz-Domänen vor³⁶ (Abbildung 18).

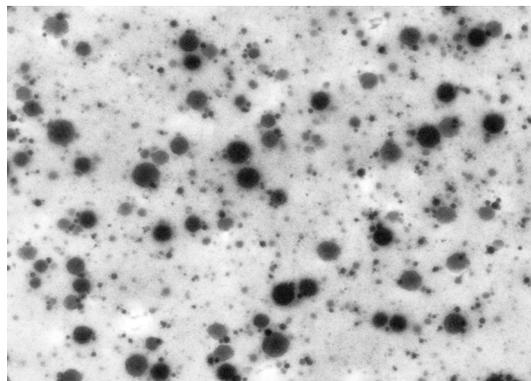


Abbildung 18: TEM-Aufnahme eines ausgehärteten Silyl/Epoxid-Klebstoffes
Schwarze Partikel: Epoxid-Domänen

Unter Verwendung von MS-Polymer oder Silyl können ungefüllte und gefüllte ein- und zweikomponentige Kleb- und Dichtstoffe mit und ohne EP-Verstärkung formuliert werden. Bei dem verwendeten Klebstoff handelt es sich um ein zweikomponentiges, ungefülltes, EP-verstärktes System.

Als Basisrezeptur der A-Komponente für einen solchen Klebstoff gibt Kaneka eine Mischung von 100 Gewichtsteilen MS-Polymer, fünf Gewichtsteilen tertiärem Amin als Katalysator für die Homopolymerisation des Epoxidharzes und zwei Gewichtsteilen Aminosilan an.

Die B-Komponente besteht aus 50 Gewichtsteilen Epoxidharz, zwei Gewichtsteilen Katalysator für die Vernetzung des MS-Polymers und 0,5 Gewichtsteilen Wasser, die für die Hydrolyse der endständigen Silangruppen des MS-Polymers benötigt werden³⁷.

Tabelle 4: Zusammensetzung eines zweikomponentigen Silyl/EP-Klebstoffes

Komponente A		Komponente B	
Silyl	100 Gew. Teile	Epoxidharz	50 Gew. Teile
Tertiäres Amin	5 Gew. Teile	Zinnkatalysator	2 Gew. Teile
Aminosilan	2 Gew. Teile	Wasser	0,5 Gew. Teile

4.3.2.3 Eigenschaften von MOS 7

Der für die Untersuchungen verwendete zweikomponentige, epoxidverstärkte Silyl-Klebstoff MOS 7 stammt von der japanischen Firma Konishi Co., Ltd. Er ist in Deutschland nicht im Handel erhältlich, sondern wurde von Kaneka als Muster zur Verfügung gestellt.

Der Klebstoff wird 1:1 nach Gewicht oder Volumen gemischt. Angesichts der etwas voneinander abweichenden spezifischen Dichten von $1,01 \text{ g/cm}^3$ der A-Komponente und $1,14 \text{ g/cm}^3$ der B-Komponente deutet dies auf eine Unempfindlichkeit in Bezug auf das Mischungsverhältnis hin. Die Topfzeit des Klebstoffes beträgt etwa 30 Minuten bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, nach vier Stunden bei Raumtemperatur soll die Härtung abgeschlossen sein. Die zu erzielende Scherfestigkeit wird mit maximal 14 N/mm^2 angegeben.

MOS 7 wird vom Hersteller für die Verklebung von rostfreiem Stahl, Aluminium, glasfaserverstärkten Kunststoffen sowie Gummi empfohlen³⁸.

4.3.2.3.1 Wasseraufnahme von MOS 7

Für die Bestimmung der Wasseraufnahme wurden drei Proben nach sieben Tagen Aushärtung bei Raumtemperatur in Wasser eingelagert. Die Wasseraufnahme ist unter den gewählten Bedingungen nach sieben Tagen abgeschlossen und beträgt 4,3 Prozent.

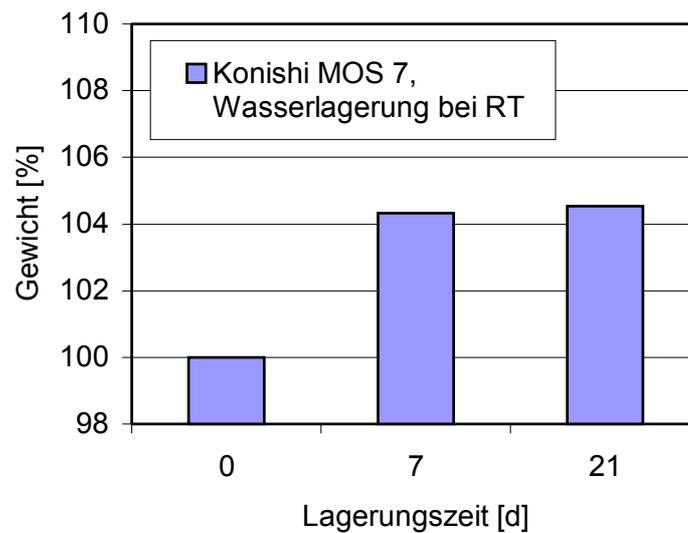


Abbildung 19: Relative Gewichtszunahme von MOS 7 in Abhängigkeit von der Einlagerungsdauer

4.3.2.3.2 Dynamisch-mechanische Analyse von MOS 7

Bei der Starttemperatur der durchgeführten DMA-Messung von -100 °C beträgt der Speichermodul von MOS 7 nach siebentägiger Aushärtung bei Umgebungsbedingungen etwa 600 N/mm^2 . Der Glasübergang liegt zwischen -65 °C und -40 °C . Nach dem Überschreiten des Erweichungsbereiches ist der Speichermodul auf 23 N/mm^2 abgesunken. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 100 °C führt zu einem weiteren leichten Absinken auf 14 N/mm^2 .

Die in nassem Zustand geprüften Proben weisen bei Beginn der Messung bei -100 °C einen etwas höheren Speichermodul von 620 N/mm^2 auf. Der Glasübergangsbereich entspricht in etwa dem der trocken gemessenen Proben. Nach dem Überschreiten des Glasübergangsbereiches liegt der Speichermodul des nass geprüften Polymers mit etwa 45 N/mm^2 deutlich höher als der Speichermodul der trocken geprüften Proben. Im weiteren Verlauf der Messung nimmt der Speichermodul annähernd linear ab und beträgt bei 100 °C noch etwa 8 N/mm^2 .

Die leichte Erhöhung des Speichermoduls ist auf eine Nachhärtung des Klebstoffes unter dem Einfluss der Wasserlagerung zurückzuführen. Für die technische Anwendung ist sie nicht von Bedeutung.

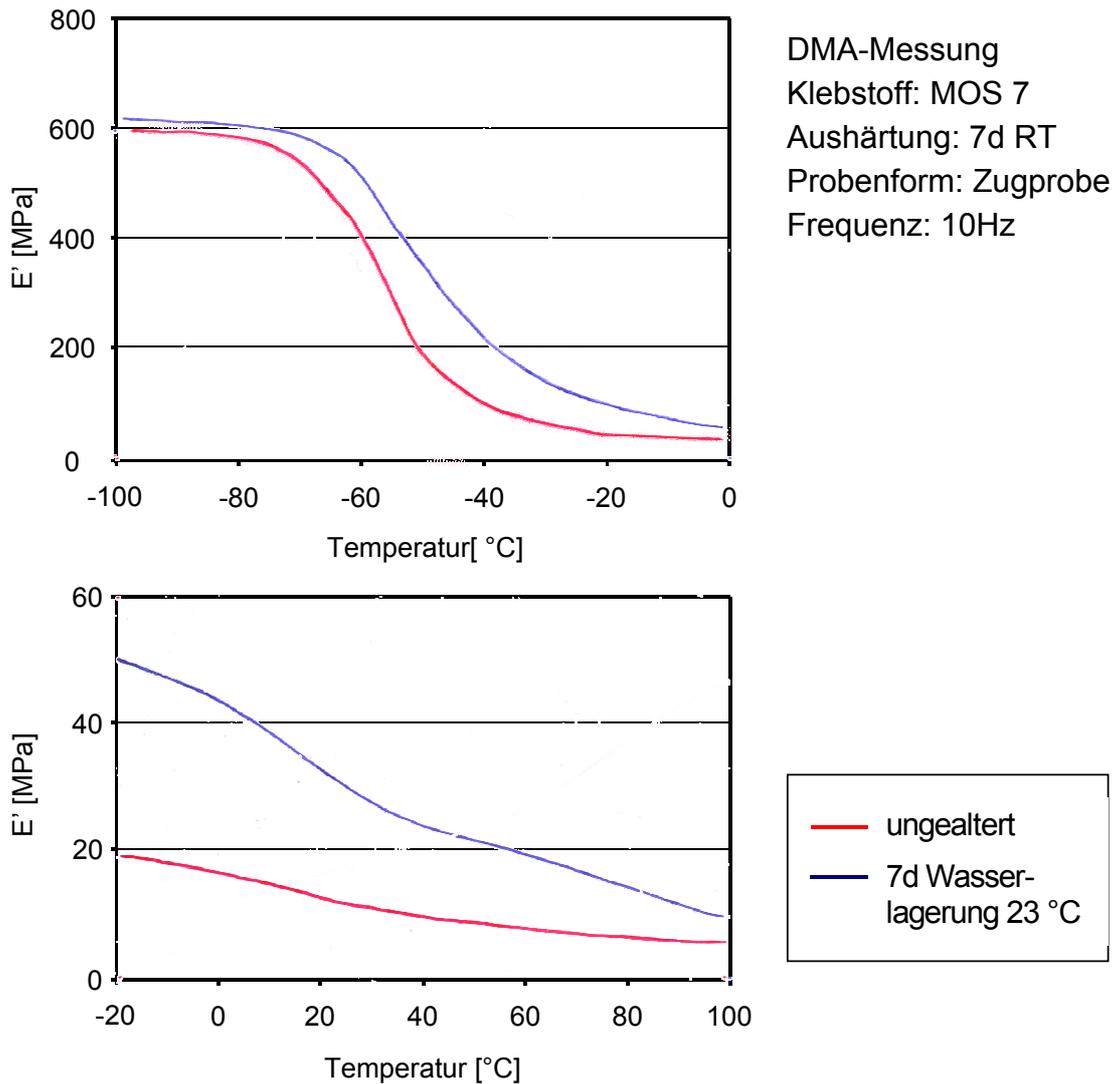


Abbildung 20: Dynamisch-mechanische Analyse von MOS 7

Der Klebstoff MOS 7 befindet sich im Gebrauchstemperaturbereich von -20 °C bis 80 °C über dem Glasübergangsbereich und liegt somit im gummielastischen Zustand vor.

4.3.3 Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff Sichel Metallon FL

Epoxidharzklebstoffe basieren auf einem Epoxidgruppen enthaltenden Basispolymer, das entweder durch Zugabe einer zweiten Komponente über eine Polyadditionsreaktion vernetzt oder durch Zusatz eines Katalysators homopolymerisiert werden kann. Die heute als einkomponentig bezeichneten additionsvernetzenden Systeme beinhalten einen chemisch oder physikalisch latenten Vernetzer, der beispielsweise durch Temperaturerhöhung zur Reaktion gebracht wird. Die Bezeichnung „einkomponentig“ oder „zweikomponentig“ bezieht sich also auf die Lieferform der Produkte. Ansätze zu „echten“ einkomponentigen Systemen existieren zwar, werden in der Praxis aber nicht eingesetzt³⁹.

4.3.3.1 Epoxidharze

Die als Basispolymer verwendeten Epoxidharze sind nach dem endständigen Oxiran benannt, der üblicherweise als Epoxy-Funktionalität bezeichnet wird. Hauptsächlich durch die Reaktion dieser funktionellen Gruppe werden flüssige Epoxidharze in duromere, unschmelzbare und unlösliche Festkörper überführt⁴⁰.

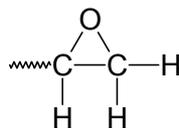


Abbildung 21: Epoxidgruppe

Epoxidharze werden hauptsächlich aus der Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin hergestellt. Das einfachste dadurch entstehende Polymer ist das (2,2-bis[4-(2'3'epoxy propoxy)phenyl]propan). Es wird als Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) bezeichnet (Abbildung 22).

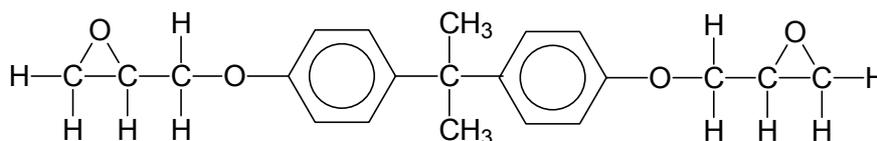


Abbildung 22: Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA)

Mit zunehmendem Molekulargewicht enthalten die bei der Umsetzung entstehenden Epoxidharze zusätzlich OH-Gruppen als reaktive Gruppen (Abbildung 23). Diese können bei Aushärtung bei höheren Temperaturen zu einem höheren Vernetzungsgrad beitragen.

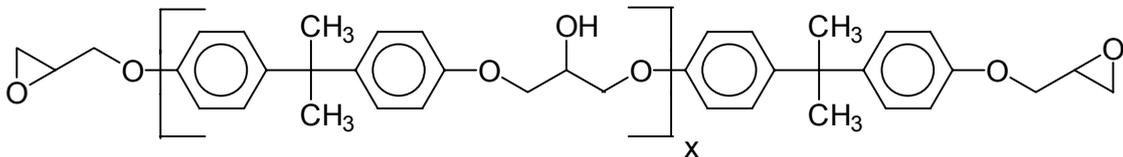


Abbildung 23: Höhermolekulare Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A

Weitere für die Herstellung von Klebstoffen gebräuchliche Epoxidharztypen sind die cycloaliphatischen Diepoxide, die zur Herstellung kationisch strahlenhärtender Klebstoffe verwendet werden, sowie die aliphatischen Epoxide, die neben den Epoxidgruppen noch Hydroxylgruppen und C=C-Doppelbindungen enthalten und dadurch zu stark vernetzten, warmformstabilen Polymeren reagieren können.

4.3.3.2 Vernetzer und Vernetzungsreaktionen

Für die Vernetzung von Epoxidharzen steht eine große Anzahl kommerziell erhältlicher Substanzen zur Verfügung. Diese reagieren meist im stöchiometrischen Verhältnis als Nukleophile, seltener als Katalysatoren für eine Homopolymerisation des Epoxidharzes⁴¹.

4.3.3.2.1 Polyaddition

Typische Vernetzer für Polyadditionsreaktionen von Epoxidharzen sind aliphatische und aromatische Polymere mit primären und sekundären Amingruppen, Polyamide, Säureanhydride und Thioverbindungen²⁴.

Der eingesetzte Epoxidharzklebstoff enthält als Härterkomponente ein Polyaminoamid mit geringen Beimischungen von Diethylentriamin sowie Triethylentetramin. Daher wird im Folgenden nur auf die Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen mit aminischen Härtern eingegangen.

Die bekanntesten Vertreter aliphatischer Amine sind Diethylentriamin, sowie das tetrafunktionelle, tautomer vorliegende Dicyandiamid, das auf Grund seiner hohen Schmelztemperatur als latenter Härter in heißhärtenden, einkomponen-

tigen Klebstoffen eingesetzt wird. Die wichtigsten aromatischen Amine leiten sich von 4,4'-Diamino-diphenylmethan ab. Polyaminoamide enthalten neben sekundären Aminen die für Polyamide typischen Säureamidgruppen.

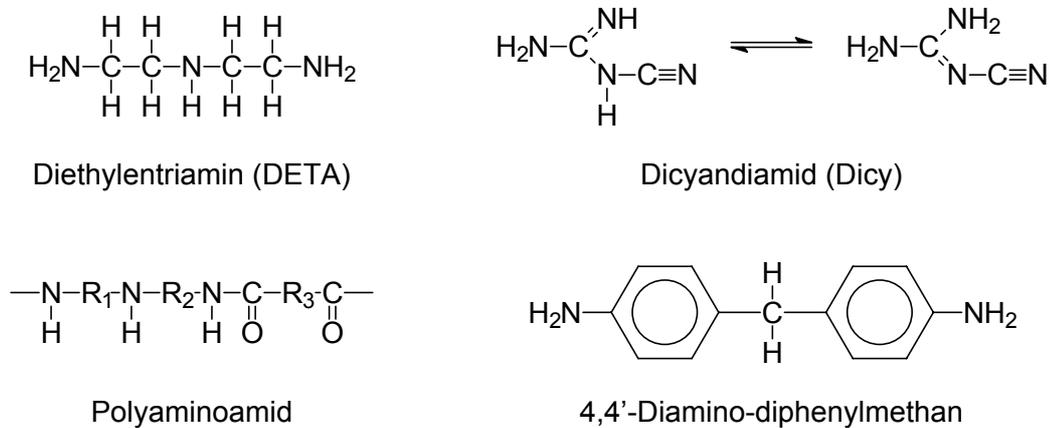


Abbildung 24: Typische Aminhärter

Die Polyaddition erfolgt durch Öffnung des Epoxidrings unter Ausbildung einer Hydroxylgruppe. Das dafür erforderliche Wasserstoffatom wird von der Amingruppe geliefert. Über die entstehenden freien Valenzen erfolgt die Anlagerung des Stickstoffs an das endständige Kohlenstoffatom des aufgebrochenen Epoxidrings.

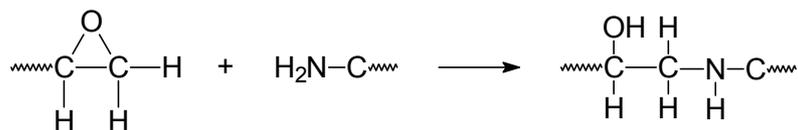


Abbildung 25: Aminhärtung

Die Reaktion erfordert zur vollständigen Aushärtung ein stöchiometrisches Verhältnis von Epoxid- und Amingruppen. Beide Komponenten werden Bestandteil des Polymernetzwerkes, in dem nach der Reaktion Polyaminoalkohol-Struktureinheiten vorhanden sind. Bei Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis bleiben Anteile der überschüssigen Komponente in nicht abreagiertem Zustand im Polymer vorhanden. Bei Unterdosierung des Amins kann es zu einer Homopolymerisation des Epoxidharzes durch Reaktion der gebildeten OH-Gruppen mit verbleibenden Epoxidgruppen unter Ausbildung von Polyetherstrukturen kommen (Abbildung 26).

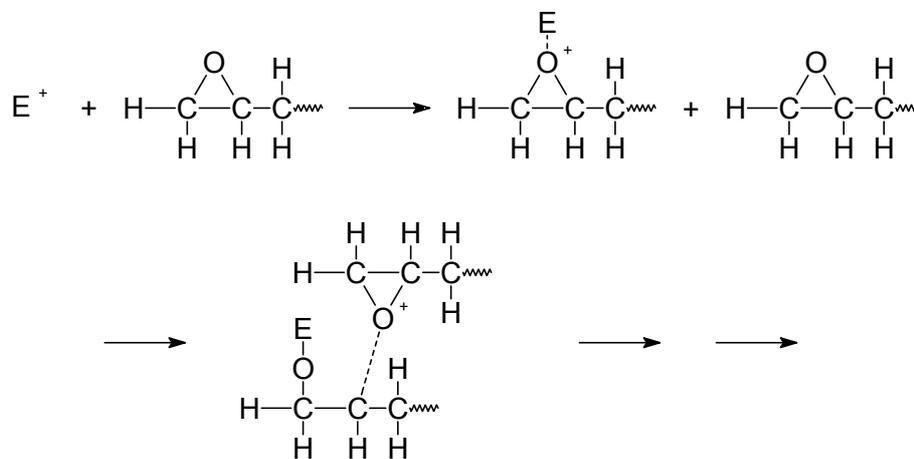
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polyaddition hängt entscheidend von der Beweglichkeit des an der Umlagerung beteiligten Wasserstoffatoms ab. Diese Beweglichkeit wird durch die Bindungsverhältnisse in der funktionellen Molekülgruppe (NH₂-, NH-, OH-) bestimmt.

Die Zumischung von Polyaminen zu Polyaminoamidhärtern dient der Beschleunigung der Härtingsreaktion. Mit Polyaminoamiden gehärtete Epoxidharzsysteme weisen eine sehr gute Adhäsion an vielen Materialien auf, besitzen aber eine nur beschränkte Warmfestigkeit und werden daher nur für Einsatztemperaturen bis zu 65 °C empfohlen.

4.3.3.2.2 Homopolymerisation

Die Homopolymerisation ist eine Polymerisation, an der nur eine Monomerspezies beteiligt ist⁴². Bei der Homopolymerisation von Epoxidharzen kann die Vernetzungsreaktion zwischen zwei Epoxidgruppen⁴³ oder zwischen einer Epoxid- und einer Hydroxylgruppe erfolgen (Abbildung 26).

Reaktion zwischen zwei Epoxidgruppen:



Reaktion zwischen Hydroxyl- und Epoxy-Gruppe:

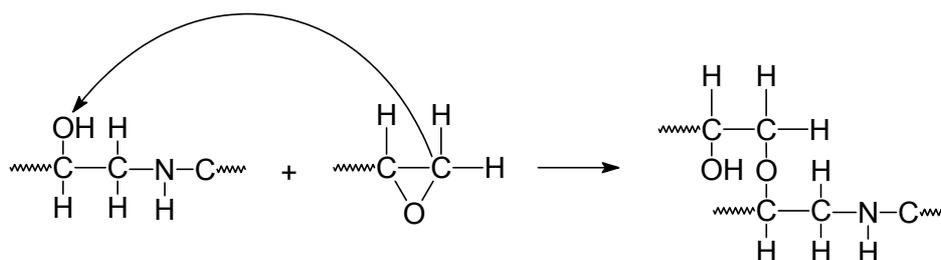


Abbildung 26: Homopolymerisation von Epoxidharz

Die Reaktion erfordert die Anwesenheit eines Katalysators. Dies können zum Beispiel tertiäre Amine sein, wie sie in den in Kapitel 4.3.2 beschriebenen EP-verstärkten MS-Klebstoffen zum Einsatz kommen oder auch Aminosalze, Bor-Trifluoride oder Aminborate.

4.3.3.3 Formulierung von Epoxidharzen

Neben den Basiskomponenten Harz und Härter bzw. Katalysator, enthalten kommerzielle Epoxidharz-Formulierungen zur Verbesserung ihrer Verarbeitung- oder Gebrauchseigenschaften oder zur Verringerung ihres Preises eine Reihe von Zusatzstoffen⁴⁴.

Verschnittmittel werden der Formulierung zur Verbilligung des Klebstoffsystems, zur Erniedrigung der Viskosität sowie zur Flexibilisierung des ausgehärteten Produktes zugesetzt. Als Verschnittmittel dienen flüssige Stoffe mit möglichst hoher Siedetemperatur, die in der Regel keine Reaktionen mit dem Harz oder dem Härter eingehen. Typische Vertreter sind Steinkohlenteere, Polyalkylenpolysulfide, Polyglykole und hochsiedende Esther.

Füllstoffe dienen ebenso wie die Verschnittmittel zur Verbilligung der Systeme. Des Weiteren können durch die Zugabe von Füllstoffen zu einer der Komponenten das Mischungsverhältnis auf ein technisch leicht zu handhabendes Maß gebracht, die Viskosität erhöht, die Topfzeit verlängert, der Schrumpf verringert sowie die Wärme- und elektrische Leitfähigkeit verbessert werden. Als Füllstoffe werden anorganische Stoffe wie Quarz, Kreide, Metallpulver oder Glasfasern aber auch Baumwollflocken sowie Kunststoffe in gemahlener Form oder als Mikrokugeln verwendet.

Haftvermittler dienen der Verbesserung der Beständigkeit der Klebung unter Feuchteinfluss. In der Regel werden Silane verwendet, die gleichzeitig eine Unterwanderung der Klebfuge durch Feuchtigkeit wirksam verhindern.

Lösemittel werden eingesetzt, um die Viskosität auf die Verarbeitungsanforderungen einzustellen. Am häufigsten werden Alkohole, Glykoläther, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ketone verwendet. Da die Verwendung von Lösemitteln generell unerwünscht ist und in vielen Fällen die vor dem Fügen not-

wendige Zeit zum Abdampfen nicht zur Verfügung steht, werden oftmals auch Reaktivverdünner verwendet, die an der Härtingsreaktion teilnehmen.

4.3.3.4 Sichel Metallon FL

Das verwendete zweikomponentige Epoxidharz Metallon FL ist ein Produkt der Firma Sichel, Hannover.

Bei der Harzkomponente des Klebstoffes handelt es sich nach Angaben des Herstellers⁴⁵ um ein Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz mit einem Molekulargewicht kleiner 700 als Basis. Das Harz enthält das Silan A-187 der Firma Union Carbide als Haftvermittler, ein 3-Glycidylxypropyl-Trimethoxysilan (GLYMO).

Die Härterkomponente auf Basis eines modifizierten Polyaminoamids enthält geringe Mengen Diethylentriamin sowie Triethylentetramin.

Die Topfzeit des Klebstoffes beträgt nach Angaben des Herstellers 60-100 Minuten. Der Klebstoff ist bei Raumtemperatur nach 24 Stunden weitgehend ausgehärtet. Wie bei jedem zweikomponentigen Epoxidharz lässt sich die Härtung durch die Erhöhung der Temperatur beschleunigen. Der Hersteller gibt für eine Temperatur von 120 °C eine Härtungsdauer von 15 Minuten an.

Die Zugscherfestigkeit beträgt bei Verklebung von Aluminium-Modellprüfkörpern mindestens 15 N/mm² nach 24stündiger Härtung bei Umgebungsbedingungen und mindestens 23 N/mm² nach 20minütiger Härtung bei 120 °C.

Für den heißgehärteten Klebstoff gibt der Hersteller eine Glasübergangstemperatur von 55 °C – 60 °C an.

Metallon FL ist, wie der Name schon vermuten lässt, in erster Linie für die hochfeste Verklebung von metallischen Substraten gedacht. Mit dem Klebstoff sind aber auch an Kunststoffen, Glas und keramischen Werkstoffen sehr beständige Verbindungen zu erzielen.

Die mit Metallon FL hergestellten Modellverbunde werden im Rahmen dieser Arbeit sowohl bei Umgebungsbedingungen als auch bei 120 °C ausgehärtet. Die Messung der Wasseraufnahme und der dynamisch-mechanischen Eigenschaften findet aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der dabei erzielten Polymere für beide Aushärtezustände statt.

4.3.3.4.1 Messung der Wasseraufnahme von Metallon FL

Die Wasseraufnahme von Metallon FL wurde ebenso wie die Wasseraufnahme des Silikon-Dichtstoffes und des Silyl-Klebstoffes bei Raumtemperatur bestimmt.

Die bei Raumtemperatur vernetzten Polymerproben haben nach 56 Tagen Lagerung 6,5 % Wasser aufgenommen. Die Wasseraufnahme der heißgehärteten Proben beträgt mit 4,6 % nur etwa 70 % derjenigen der bei RT vernetzten Proben.

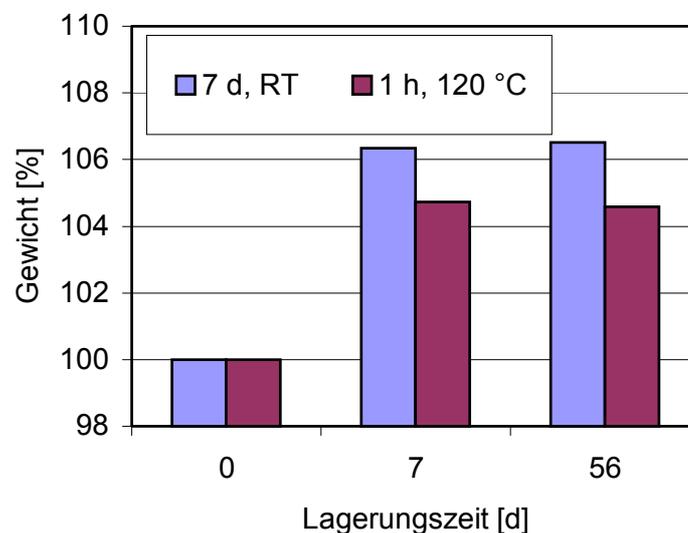


Abbildung 27: Wasseraufnahme von Metallon FL bei Raumtemperatur

4.3.3.4.2 DMA-Messung von Metallon FL

Ebenso wie die Wasseraufnahme wurde auch das dynamisch-mechanische Verhalten des Epoxidharzklebstoffes nach Härtung bei Umgebungsbedingungen und nach einer 30minütigen Heißaushärtung bei 120 °C bestimmt. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt.

Der Speichermodul der bei Raumtemperatur gehärteten Polymerproben beträgt bei der Starttemperatur der Messung von -100 °C 4300 N/mm^2 . Er sinkt bis zur Temperatur von 50 °C , dem Beginn des Glasübergangsbereiches, auf 2600 N/mm^2 ab. Im Verlauf des Glasübergangs kommt es zu einem Abfall auf etwa 80 N/mm^2 . Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu keiner signifikanten Änderung. Der Temperatureinsatzbereich von Epoxidharzklebstoffen wird durch

die Glasübergangstemperatur begrenzt und beträgt für bei Raumtemperatur gehärtete Metallon FL-Verbunde also etwa 45 °C.

Nach Wasserlagerung wird zu Beginn der Messung ein deutlich höherer Speichermodul von 5400 N/mm² gemessen. Bei 0 °C kommt es zu keiner Änderung des Kurvenverlaufs, der auf ein Aufschmelzen von Wasser hindeutet. Der Beginn des Glasübergangsbereiches ist im Vergleich zu dem Wert des trocken gemessenen Klebstoffes um etwa 15 K auf 32 °C abgesunken, das Ende liegt bei 60 °C. Auffallend ist der insgesamt flachere Verlauf der Kurve im Bereich des Glasübergangs.

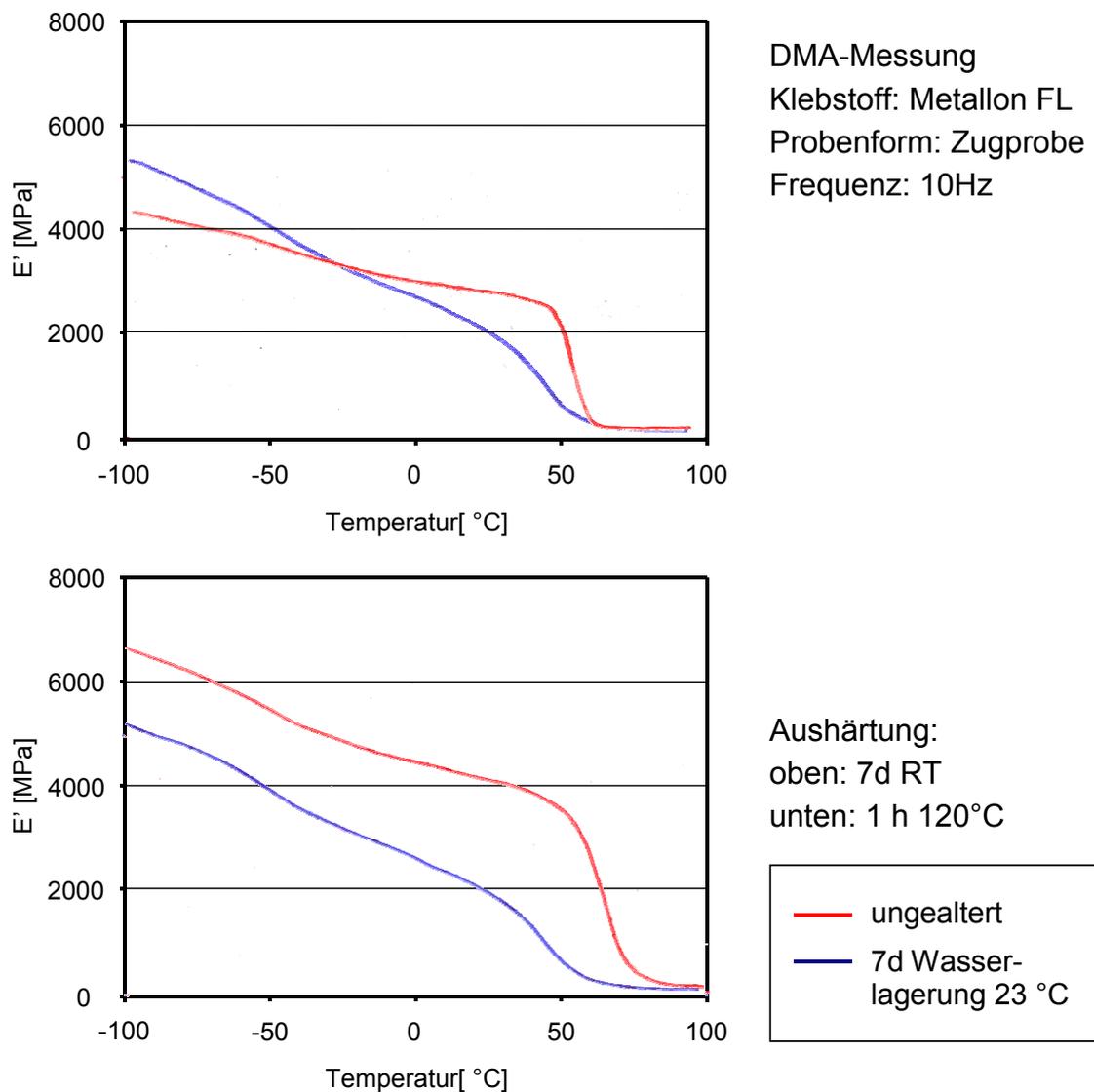


Abbildung 28: Dynamisch-mechanisches Verhalten von Metallon FL

Die Heißaushärtung führt zu einer deutlichen Steigerung des Speichermoduls zu Beginn der Messung auf 6800 N/mm^2 . Im Gebrauchsbereich zwischen -40 °C und 55 °C fällt der Speichermodul von 5000 N/mm^2 auf 3800 N/mm^2 ab. Der Glasübergang findet im Bereich zwischen 55 °C und 75 °C statt. Bei höheren Temperaturen beträgt der Speichermodul etwa 80 N/mm^2 .

Bei den heißgehärteten Proben führt die Wasseraufnahme zu einer deutlichen Verringerung des Speichermoduls auf 5200 N/mm^2 . Dieser fällt bis zum Beginn der Glasübergangstemperatur von etwa 32 °C auf 1800 N/mm^2 ab. Der Glasübergangsbereich endet bei etwa 60 °C .

Die Erhöhung des Speichermoduls und der Anstieg des Beginns des Glasübergangsbereiches bei Heißaushärtung ist auf den höheren Vernetzungsgrad des Polymers zurückzuführen. Der Anstieg des Speichermoduls bei den raumtemperaturgehärteten Proben durch die Wasserlagerung kann mit der Erhöhung der Vernetzungsdichte durch die katalytische Wirkung des Wasser erklärt werden. Bei den nahezu vollständig vernetzten heißgehärteten Proben bleibt dieser Effekt aus, die Wasseraufnahme führt aber zu einer äußeren Weichmachung des Polymers und damit zu einem Absinken des Speichermoduls. Dies führt zu dem annähernd gleichen Verhalten der nass untersuchten Proben.

5 Herstellung, Alterung und Prüfung der Modellverbunde

Die Untersuchung des Verhaltens von Klebverbindungen findet in der Regel nicht an kompletten Bauteilen statt, da diese für eine Prüfung im Labor entweder zu groß, zu teuer, für eine reproduzierbare Prüfung nicht geeignet oder einfach in der benötigten Anzahl zum Zeitpunkt der Prüfung noch nicht zur Verfügung stehen. In der Praxis hat sich eine dreistufige Vorgehensweise mit Untersuchungen an Modellverbunden, an bauteilähnlichen Proben und letztlich am Bauteil bewährt.

Im ersten Schritt, den Untersuchungen an Modellverbunden, wird die prinzipielle Verklebbarkeit der in der Konstruktion verwendeten Werkstoffe und die Beständigkeit der Verklebung geprüft.

Die Modellbildung besteht aus der Wahl einer Prüfgeometrie, die die zu erwartenden Belastungen am Bauteil unter besonderer Berücksichtigung bekannter Schwächen des gewählten Klebstoffsystems simuliert sowie der Zusammenstellung eines Alterungsprogramms, das die zu erwartenden klimatischen Belastungen über die Einsatzzeit hinweg nachbildet. Der gewählte Modellverbund soll einfach herzustellen, zu altern und zu prüfen sein. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die möglichst realitätsnahe Verklebung der Proben. Es versteht sich von selbst, dass bei der Verklebung der Modellprüfkörper -und natürlich auch später in der Produktion der Bauteile- sauberes und sorgfältiges Arbeiten erforderlich ist. Für eine ingenieurmäßige Untersuchung ist jedoch die Verklebung von Prüfkörpern unter Bedingungen, die in der Praxis nicht eingehalten werden können, wenig sinnvoll.

Der zweite Schritt, die Untersuchung bauteilähnlicher Proben dient dazu, Probleme, die sich aus konstruktionsspezifischen Merkmalen, wie zum Beispiel der Kombination verschiedener Materialien mit unterschiedlicher thermischer Ausdehnung oder der punktförmigen Lasteinleitung in die Unterkonstruktion, ergeben können, zu erkennen.

Dazu werden Geometrien geprüft, die die als kritisch angesehenen Materialkombinationen oder Konstruktionsbereiche, wie zum Beispiel den Ausschnitt rund um die Lastableitung, umfassen.

Bei der abschließenden Bauteilprüfung müssen die in den ersten beiden Schritten gewonnenen Ergebnisse an der ausgeführten Konstruktion verifiziert werden. Mängel, die erst in diesem Untersuchungsabschnitt erkannt werden und zu Änderungen der Konstruktion oder des Fertigungsablaufes führen, sind mit erheblichem zeitlichem und finanziellem Mehraufwand verbunden.

5.1 Auswahl geeigneter Probengeometrien

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Glas-Glas-Verbunden sind dem ersten Untersuchungsabschnitt an Modellprüfkörpern zuzuordnen.

Da für Klebverbindungen eine Lastübertragung durch Schub besonders geeignet ist und konstruktiv angestrebt wird, wird für die Durchführung der mechanischen Prüfungen bei Grundlagenuntersuchungen mit hoch- und mittelfesten Klebstoffen in der Regel eine Schergeometrie gewählt.

Für die Prüfung geklebter Glasverbunde ist die aus der Metallklebtechnik bekannte und genormte Prüfgeometrie, der klassische Zugscherversuch mit einschnittig überlappten Klebungen nach DIN 53283⁴⁶ mit Probengeometrien nach DIN 53281⁴⁷, nicht ohne weiteres anwendbar, da die Art der Probeneinspannung und der Belastung des Substrates nicht das idealelastische Verhalten und damit die Unfähigkeit des Glases, örtliche Überlastungen durch Fließen auszugleichen, berücksichtigt. Generell sind Einspannungen mit Spannbacken oder Bohrungen im Glas als ungeeignet anzusehen.

In dieser Arbeit werden als zerstörende Prüfungen Druckscherprüfungen und Schubspannungs-Gleitungs-Messungen durchgeführt. In den folgenden Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 werden die dafür verwendeten Probengeometrien vorgestellt und im darauf folgenden Kapitel 5.1.3 die Anwendungsbereiche beider Verfahren festgelegt.

5.1.1 Probengeometrie für die Druckscherprüfung

Die angewandte Druckscherprüfung geht auf eine Werknorm der Firma DELO⁴⁸ zurück und ist für die Prüfung von Glasklebeverbindungen weit verbreitet.

Für die Herstellung der Modellverbunde werden Glasprüfkörper der Abmessung 20 x 20 x 5 mm mit einer Überlappungslänge von 5 mm miteinander verklebt. Die Klebschichtdicke ist von der Art des verwendeten Klebstoffes abhängig. Sie beträgt in der Regel zwischen einigen Mikrometern und 0,5 mm. Abbildung 29 zeigt eine Skizze und ein Foto der so hergestellten Modellprüfkörper.

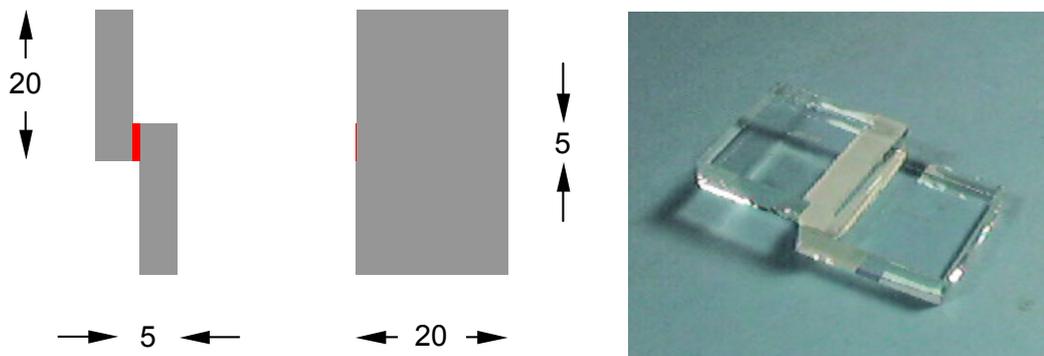


Abbildung 29: Skizze der Druckscherprobe; Modellprüfkörper

5.1.2 Probengeometrie für die Schubspannungs-Gleitungs-Messung

Die Schubspannungs-Gleitungs-Messung an Glasverbunden in Anlehnung an DIN 54451⁴⁹ ist auf Grund der, verglichen mit metallischen Substraten, schwierigen Einspannung der Proben und der niedrigen Zugfestigkeit der Prüfkörper kein übliches Prüfverfahren. Dennoch wurden derartige Versuche durchgeführt, da im Druckscherversuch keine Messung des Schubspannungs-Gleitungsverhaltens der geklebten Verbunde möglich ist.

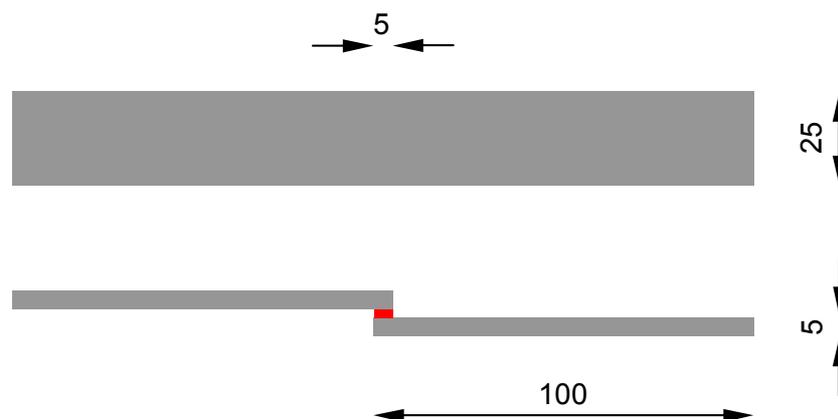


Abbildung 30: Skizze der Schubspannungs-Gleitungs-Probengeometrie

Die Proben für die Durchführung der Schubspannungs-Gleitungs-Messung werden durch Verkleben von Prüfkörpern der Abmessungen 100 x 25 x 5 mm

hergestellt. Die im Vergleich zur Norm von 12,5 mm auf 5 mm reduzierte Überlappungslänge und die Klebschichtdicke von 0,2 mm wurde gewählt, um mit denen des Druckscherversuchs vergleichbare Prüfbedingungen zu gewährleisten.

5.1.3 Anwendungsbereiche von Druckscherprüfung und Schubspannungs-Gleitungs-Messung

Die beiden in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Modellgeometrien zur zerstörenden Prüfung von Klebverbindungen sind einander ergänzende Probenformen, die die Prüfung eines breiten Spektrums von Klebstoffen mit unterschiedlichem Festigkeitsniveau ermöglichen.

Im Druckscherversuch können durch die für das Glas günstige Druckbelastung Spannungen in der Klebung bis etwa 40 N/mm² gemessen werden. Die Versuchsdurchführung gestaltet sich sehr einfach, so dass auch eine größere Probenanzahl mit vertretbarem zeitlichen Aufwand geprüft werden kann. Nachteilig ist, dass eine Messung der Verformung der Klebschicht aufgrund der Platzverhältnisse nicht möglich ist.

Bei der Schubspannungs-Gleitungs-Messung werden die Prüfkörper auf Zug belastet. Diese für das Glas ungünstige Belastungsart begrenzt die maximal erreichbare Scherspannung in der Klebfuge auf etwa 16 N/mm². Die Versuchsdurchführung ist relativ aufwändig, da zur Einspannung in die Prüfmaschine zunächst Träger auf die Modellverbunde aufgeklebt werden, um Biegebeanspruchungen aus der sonst exzentrischen Kraftereinleitung zu minimieren. Die Einspannung in die Prüfmaschine muss sehr sorgfältig vorgenommen werden, da bereits geringe Fluchtungs- oder Winkelfehler zu einem Moment auf das Glas und damit zu dessen vorzeitigem Versagen führen. Der Versuch liefert durch die Möglichkeit des Einsatzes von Feindehnaufnehmern als Ergebnis das Kraft-Verformungs-Verhalten einer Klebverbindung. Dieses ist für die konstruktive Auslegung von Bedeutung und aus seiner Änderung durch eine Alterung können Rückschlüsse auf Degradationsvorgänge der Verbindung gezogen werden.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften wird der Druckscherversuch hauptsächlich für die Prüfung hochfester Klebstoffe, im Rahmen dieser Arbeit

des Epoxidharzklebstoffes, eingesetzt. Da bei diesen Verbunden die Verformung gering ist und das im Vergleich zur Gesamtkonstruktion sehr geringe Klebstoffvolumen des in kleinen Schichtdicken verarbeiteten hochfesten Klebstoffes keine nennenswerte Auswirkung auf das mechanische Verhalten der Gesamtkonstruktion besitzt, kann zunächst auf eine Bestimmung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens verzichtet werden.

Die Schubspannungs-Gleitungs-Messung wird dagegen zur Prüfung nieder- und mittelfester Systeme hoher Verformungsfähigkeit eingesetzt. Mit dieser Methode wird das als Referenz ausgewählte Silikon sowie der Klebstoff auf Basis epoxidverstärkten MS-Polymers untersucht. Die relativ geringe Bruchlast der Verbindung liegt unterhalb der Versagenslast der Modellprüfkörper bei Zugbelastung, so dass aus der ungünstigen Belastungsart der Prüfkörper kein Nachteil entsteht. Trotz sorgfältiger Einspannung nicht vermeidbare Winkelfehler werden von den gut verformbaren Klebstoffen im Gegensatz zu den hochmoduligen strukturellen Klebstoffen weitgehend ausgeglichen.

5.2 Herstellung der Verbunde

Um die Ergebnisse verschiedener Prüfserien miteinander vergleichen zu können, müssen Herstellung, Alterung und Prüfung der Modellverbunde nach festgelegten Richtlinien ablaufen. Selbst wenn ein solcher Ablauf eingehalten wird, ergeben sich meist geringfügige Unterschiede im mechanischen Verhalten der Proben. Diese sind nicht auf eine mehr oder weniger sorgfältige Arbeitsweise zurückzuführen, sondern auf Streuungen der Eigenschaften der verwendeten Materialien. So sind die verarbeiteten Klebstoffe nur begrenzt lagerfähig und können bereits innerhalb der Lagerzeit geringfügig ihre Eigenschaften ändern. Des Weiteren können zwischen verschiedenen Chargen des gleichen Klebstofftyps Unterschiede bestehen, die von Schwankungen in der Zusammensetzung der Vorprodukte oder Änderungen der Herstellungsparameter herühren. Für das als Substratmaterial verwendete Glas gilt ähnliches. Die Oberfläche liegt zeitlich nicht unverändert vor, Diffusionsprozesse aus dem Glasinneren sowie die Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft können zu Änderungen der Verklebungseigenschaften führen. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass zwischen den einzelnen Glaschargen geringfügige Unterschiede in

der Zusammensetzung bestehen, welche die mechanischen Eigenschaften und die Klebeignung beeinflussen können.

Auch wenn diese Änderungen und Unterschiede für den praktischen Einsatz in der Regel nicht von Bedeutung sind, so können sie sich in Grundlagenuntersuchungen doch bemerkbar machen. Um diese Einflüsse abschätzen zu können, werden für jede Prüfserie ungealterte Proben als Referenz geprüft. Somit lassen sich die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen untereinander skalieren.

5.2.1 Vorbereitung der Prüfkörper

5.2.1.1 Markierung der Atmosphären- und Badseite

Das als Substrat verwendete Floatglas besitzt zwei Oberflächen mit, hauptsächlich bezüglich des Zinngehaltes, unterschiedlicher Zusammensetzung. In früheren Arbeiten⁵⁰ wurde gezeigt, dass einige Klebstoffe sowohl hinsichtlich der Festigkeits- als auch der Alterungseigenschaften Unterschiede beim Verkleben der beiden Seiten des Floatglases aufweisen. Da die ermittelten Unterschiede nicht von großer technischer Bedeutung sind, wird auf eine durchgängige Untersuchung dieses Einflusses verzichtet und im Regelfall die Ofenseite der Prüfkörper miteinander verklebt.

Die Bad- und die Ofenseite lassen sich unter einer ungefilterten UV-Lampe leicht voneinander unterscheiden, wenn das Glas auf einem nicht reflektierenden, dunklen Untergrund liegt⁵¹. Das in die Oberfläche der Badseite eingelagerte Zinn fluoresziert und lässt diese milchig trübe erscheinen. Die Ofenseite der Glasplättchen wird durch eine kleine Einfräsung dauerhaft markiert.

5.2.1.2 Reinigung der Prüfkörper

Vor dem Verkleben der Prüfkörper müssen diese nicht nur von Verunreinigungen befreit, sondern auch ihre Oberfläche in einen möglichst reproduzierbaren Zustand versetzt werden. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die sich stets auf Glasoberflächen befindliche adsorbierte Wasserschicht in einer weitgehend reproduzierbaren Weise vorliegt.

In der Regel sind technische Oberflächen im Sinn der Klebtechnik verunreinigt. Darunter versteht man zunächst jede Kontamination mit festen, flüssigen oder auch gasförmigen Stoffen, die in Filmform oder auch als einzelne Partikel vorliegen können. Von Bedeutung für die Auswahl des Reinigungsverfahrens ist die Art der Verunreinigung sowie ihre Anbindung an die Oberfläche⁵².

Im oben beschriebenen Sinn werden Glasoberflächen schon während ihrer Erzeugung durch den Kontakt der Badseite mit dem Zinnbad kontaminiert. Weitere Verunreinigungen sind die Adsorption von Wasser während der Lagerung und des Transportes, damit verbunden eine mögliche Diffusion von Alkaliionen an die Oberfläche, die Kontamination mit Schneidflüssigkeit während der Bearbeitung sowie die Kontamination mit Handschweiß durch die Handhabung des Glases und die Anlagerung von Stäuben verschiedenster Zusammensetzung.

Die wirksamste Methode, Verunreinigungen zu bekämpfen, ist, diese gar nicht erst entstehen zu lassen. So kann zum Beispiel durch das Beschichten von Werkzeugen mit antiadhäsiven Stoffen der Einsatz von Trennmitteln verringert oder vermieden werden. Durch Lagerung unter kontrollierten Bedingungen lässt sich ein übermäßiges Verschmutzen vermeiden, ebenso durch Maßnahmen bei der Handhabung, wie dem Tragen von Handschuhen.

Prinzipiell lassen sich dennoch entstandene Verunreinigungen auf technischen Oberflächen durch zwei grundsätzlich unterschiedliche Verfahren beseitigen. Erstens kann versucht werden, die Bindung der Verunreinigung an die Oberfläche zu lösen und die Verunreinigung abzutragen, etwa durch ein die Glasoberfläche nicht angreifendes organisches Lösungsmittel. Da es sich dabei um einen nicht vollständig ablaufenden Austauschprozess handelt, ist ein vollkommener Abtrag der Verunreinigungen kaum möglich. Zweitens kann die Oberfläche zusammen mit der Verunreinigung abgetragen werden, etwa durch einen Beizprozess in Natronlauge. Die Wirksamkeit der Reinigung kann gesteigert werden, indem man gleichzeitig mechanisch, etwa durch Wischen mit einem sauberen Tuch oder durch Ultraschall, auf die Oberfläche einwirkt und eine Rückkontamination durch Maßnahmen wie dem Wechsel von Reinigungstüchern nach einem Hub oder der Auslegung der letzten Reinigungsstufe als Dampfentfettung wirksam verhindert.

5.2.1.2.1 Verwendetes Reinigungsverfahren

Im Labor lassen sich Verunreinigungen verschiedenster Art durch entsprechend aufwändige Reinigungsverfahren meist nahezu vollständig entfernen. Die Übertragung der Mehrzahl der Reinigungstechniken in die Praxis scheitert aber an technischen Schwierigkeiten, an Arbeitsschutzanforderungen oder einfach an den zu hohen Kosten. Technische Klebstoffe müssen daher so konzipiert sein, dass sie eine gewisse Unempfindlichkeit gegenüber den durch unvollkommene Reinigung auf den Oberflächen verbliebenen Verschmutzungen besitzen.

Obwohl also eine restlose Entfernung von Verschmutzungen für eine gebrauchstaugliche Verklebung nicht erforderlich ist, muss bei Laboruntersuchungen zur Erzielung möglichst reproduzierbarer Ergebnisse eine sorgfältige Reinigung dem Verklebungsprozess vorangehen.

Frühere Arbeiten⁵⁰ haben gezeigt, dass eine wässrige Reinigung als Vorbehandlung für die im Anlieferungszustand nicht erkennbar verunreinigten Prüfkörper vor dem Verkleben völlig ausreichend ist und aufwändigere Verfahren, wie zum Beispiel das Reinigen mit organischen Lösungsmitteln, nur minimale Verbesserungen bei vergleichsweise hohem Aufwand bringen. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die verwendeten Prüfkörper mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren wässrig gereinigt. Generell gilt bei der Handhabung der Prüfkörper, dass diese so wenig wie möglich und keinesfalls im Bereich der späteren Klebung berührt werden sollten.

Die wässrige Reinigung beginnt mit dem Abspülen der Proben mit demineralisiertem Wasser und dem Abwischen der Oberfläche mit einem sauberen Einwegtuch. Darauf folgt eine 10minütige Reinigung in demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad bei Raumtemperatur. Nach der Entnahme aus dem Ultraschallbad werden die Glasplättchen nochmals mit demineralisiertem Wasser abgespült und hochkant auf saugfähiges Papier gestellt, um einen möglichst guten Ablauf des Wassers zu gewährleisten.

An die wässrige Reinigung schließt sich die Konditionierung der Prüfkörper, die eine möglichst gleichmäßige Wasserbelegung der Glasoberfläche sicherstellen soll, an. Dazu werden die Prüfkörper für 30 Minuten bei 120 °C im Umluftofen

gelagert und danach bei Umgebungsbedingungen auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.2 Verkleben der Prüfkörper zu Modellverbunden

Die Prüfkörper werden nach ihrer Reinigung und Konditionierung ohne weitere Lagerung verklebt. Dazu werden beide Prüfkörper im Bereich der Klebung mit Klebstoff bestrichen, sofort in die Klebvorrichtung eingelegt und ausgerichtet. Die Vorrichtungen sind konstruktiv auf eine Klebschichtdicke von 0,2 mm ausgelegt. Durch leichten Druck auf den hinteren Teil der Prüfkörper wird diese auf den vorgesehen Wert eingestellt.

Die Herstellung der Druck- und der Zugscherproben erfolgt in ähnlicher Weise, sie unterscheidet sich nur durch die Abmessungen der verwendeten Prüfkörper sowie der Klebvorrichtungen. Die verwendeten Vorrichtungen sind teflonbeschichtet, um ein Verkleben der Verbunde mit der Vorrichtung beim Austreten von Klebstoff aus der Klebfuge zu verhindern. Diese Beschichtung wird in einem Spritzprozess aufgebracht und anschließend gesintert⁵³. Sie hat sich sehr bewährt, da insbesondere die vergleichsweise kleinen und damit schwieriger zu handhabenden Druckscherproben immer wieder mit der Vorrichtung verklebten und dann nur noch mit Hammer und Meisel zu entfernen waren. Die Befürchtung, dass die Beschichtung den Anforderungen des Laborbetriebes nicht gewachsen sein könnte, erwies sich als unbegründet.

5.2.2.1 Verkleben der Druckscherproben

Abbildung 31 zeigt die zum Verkleben der Druckscherproben verwendete Vorrichtung. Die eingefräste Stufe dient der Einstellung der Klebschichtdicke. Die Ausrichtung der Prüfkörper beim Verkleben erfolgt an der Unterseite der Vorrichtung an einer eingefrästen Stufe und an der Oberseite an einer mit Passstiften befestigten Leiste.

Dadurch werden die stirnseitigen Flächen parallel zueinander ausgerichtet. Dies ist notwendig, da über sie bei der späteren Prüfung die Druckkraft eingeleitet wird. Durch Längen- und Winkelfehler der Prüfkörper bedingter Versatz der Längsseiten hat dagegen kaum eine Auswirkung auf die gemessene Festigkeit der Verbunde.

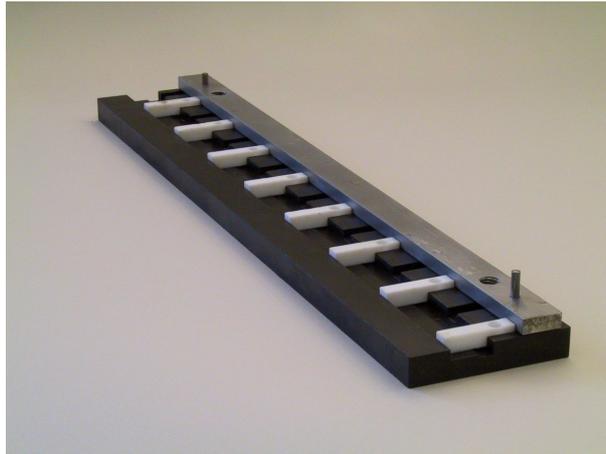


Abbildung 31: Vorrichtung zum Verkleben der Druckscherproben

Die in Einfräsungen eingelassenen Teflonleisten verhindern, dass die einzelnen Verbunde miteinander in Berührung kommen und durch austretenden Klebstoff miteinander verkleben.

5.2.2.2 Verkleben der Zugscherproben

Das Verkleben der Zugscherproben erfolgt in der in Abbildung 32 dargestellten Vorrichtung. Eine eingefräste Stufe von 5,2 mm stellt bei 5 mm dicken Prüfkörpern die gewünschte Klebschichtdicke von 0,2 mm sicher.

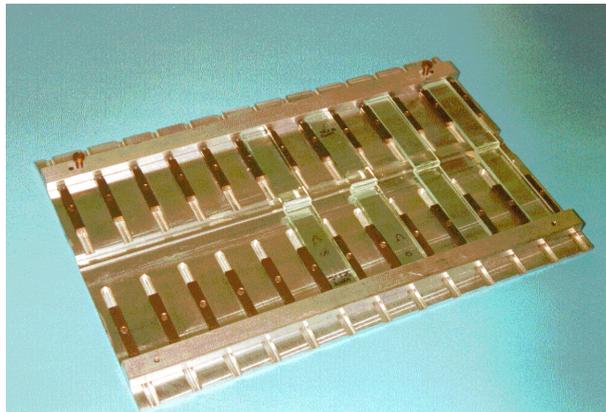


Abbildung 32: Vorrichtung zum Verkleben der Zugscherproben

Bei der Verwendung dickerer oder dünnerer Prüfkörper oder wenn eine vom Standard abweichende Klebschichtdicke eingestellt werden soll, werden an entsprechender Stelle Distanzbleche untergelegt. In Einfräsungen eingelegte Passfedern garantieren eine genaue Ausrichtung der Prüfkörper zueinander, so dass weder Winkel- noch Achsversatz auftritt. Die Einstellung der Überlappungslänge erfolgt durch an den oberen und unteren Längsseiten mit Pass-

stiften befestigte Leisten. Da sich die Proben erfahrungsgemäß im Laufe der Aushärtung in Längsrichtung etwas in der Vorrichtung verklemmen, lassen sich die Leisten zur Entnahme der Modellverbunde durch in Gewindebohrungen eingedrehte Schrauben von der Vorrichtung abdrücken.

5.3 Künstliche Alterung der Verbunde

Um das Langzeitverhalten von Klebverbindungen im Betrieb vorhersagen zu können, werden Umwelteinflüsse durch eine künstliche Alterung im Labor zeitgerafft simuliert. Das Ziel dieser Alterung ist die Beschleunigung von im Betrieb ablaufenden Degradationsprozessen. Die Alterungsverfahren sind so zu wählen, dass nur im realen Betrieb auftretende Schädigungsmechanismen induziert werden. Die Alterungsbedingungen richten sich also zunächst nach den Einsatzbedingungen, denen die Klebung im späteren Betrieb ausgesetzt ist. Bei der Auswahl der Prüfbedingungen sind aber auch bekannte Stärken oder Schwächen der zu prüfenden Verbindung zu berücksichtigen.

Die Bewertung der Ergebnisse einer künstlichen Alterung erfolgt anhand von Erfahrungen mit dem Verhalten bezüglich des verklebten Werkstoffes, des verwendeten Klebstoffes und der Betriebsbedingungen ähnlicher Verbindungen bei künstlicher Alterung und im Betrieb. Zur Absicherung der Lebensdauervorhersagen unterliegen neuartige Verbindungen in der Anfangsphase ihres Einsatzes zusätzlich einer besonderen Überwachung.

Für eine im Fassadenbau eingesetzte Glasklebung sind Feuchtigkeit, Sonneneinstrahlung und, durch diese hervorgerufen, erhöhte Temperatur die dominierenden Schädigungseinflüsse. Deren Simulation erfolgt durch eine Wasserlagerung und eine künstliche Bewitterung. Die Durchführung dieser Verfahren wird in den folgenden Abschnitten beschreiben.

5.3.1 Wasserlagerung

Das Standardverfahren der künstlichen Alterung zur Simulation von Feuchtigkeitseinflüssen ist die Wasserlagerung. Sie liefert schnell und mit geringem apparativem Aufwand Ergebnisse, mit denen allerdings nur mit ausreichender Erfahrung Rückschlüsse auf das Verhalten von Klebungen unter natürlich auf-

tretender Feuchtebelastung gezogen werden können. Die Durchführung der Wasserlagerung wird in DIN 53287⁵⁴ beschrieben.

Die Alterung der mechanisch unbelasteten Verbunde erfolgt in mit demineralisiertem Wasser gefüllten Bechergläsern. Diese befinden sich wiederum in einem großvolumigem Wasserbad, das mit einer durch einen Thermostaten gesteuerten Laborheizplatte auf der gewünschten Alterungstemperatur gehalten wird. Durch diese Anordnung lässt sich die Temperatur des Alterungsmediums innerhalb der von der Norm vorgesehenen Toleranz von $\pm 1\text{K}$ konstant halten.

In den durchgeführten Untersuchungen beträgt die Temperatur des Wasserbades normalerweise $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur wurde gewählt, da sie einerseits die Alterung der Verbunde hinreichend beschleunigt, andererseits aber noch eine Differenzierung zwischen verschiedenen Klebstoffen gestattet. Sie wurde trotz der mittlerweile erschienenen ETAG 002⁵, die eine Alterungstemperatur von $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorsieht, beibehalten, um die direkte Vergleichbarkeit aller Ergebnisse zu gewährleisten. Es kann aber mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass eine Erhöhung der Prüftemperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine prinzipielle Änderung der Alterungscharakteristik der geprüften Systeme bewirkt.

Die bei der Prüfung von Metallklebungen gängige Badtemperatur von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird standardmäßig nicht angewendet, da sie bei geklebten Glasverbunden in der Regel zu einer zu schnellen Schädigung führt. Nur die mit dem silanhaltigen Epoxidharz hergestellten Verbunde erwiesen sich als so beständig, dass eine Prüfung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sinnvoll erschien.

Die Alterungsdauer beträgt bis zu 56 Tage. Die Zeitpunkte der Probenentnahme aus dem Wasserbad müssen so gewählt werden, dass der zeitliche Verlauf der Festigkeitsänderung erfasst werden kann. Da bei den meisten Klebstoffen zu Beginn der Alterung zunächst eine Festigkeitszunahme durch Nachvernetzung sowie ein überproportional großer Abfall der Festigkeit durch Plastifizierung stattfindet, werden zu Beginn der Alterung in kürzeren Abständen Proben entnommen. Als Alterungsdauer der Wasserlagerung wurden 3, 7, 14, 28 und 56 Tage gewählt.

5.3.1.1 Rücktrocknung der Verbunde

Obwohl die DIN 53287 nur die Prüfung der Proben direkt nach der Entnahme aus dem Alterungsmedium vorsieht, wurde eine Hälfte der Proben vor der Durchführung der mechanischen Prüfung durch eine einwöchige Lagerung in einem Umluftofen bei 40 °C rückgetrocknet.

Ziel der Rücktrocknung ist es, zu untersuchen, welchen Anteil durch Wasseraufnahme verursachte, reversible Prozesse an der Änderung der Verbundeigenschaften haben. Derartige Prozesse sind zum Beispiel die Änderung der Polymereigenschaften durch Erweichen oder Quellen oder eine Schädigung der Grenzfläche durch reversible Aufspaltung von Wasserstoffbrückenbindungen. Nach der Rücktrocknung verbleibende Änderungen beruhen auf irreversiblen Schädigungen des Verbundes durch Degradation des Polymers oder der Grenzfläche.

5.3.2 Künstliche Bewitterung

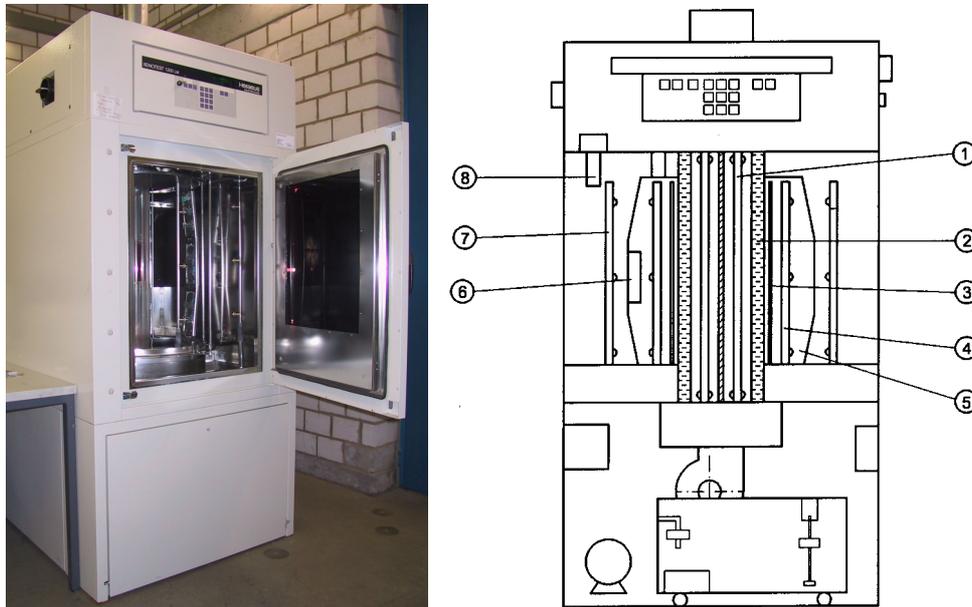
Die künstliche Bewitterung dient der zeitgerafften Simulation des kombinierten Einflusses von Sonneneinstrahlung und Feuchtigkeit auf den Prüfkörper. Durch die intensive Lichteinwirkung kommt es außerdem zu einer deutlichen Erhöhung sowohl der Probenraumtemperatur als auch der Schwarzstandardtemperatur in der Probenebene.

Das Alterungsverfahren ist eine der wichtigsten Prüfungen zur Beurteilung der Beständigkeit von Lacken und anderen Beschichtungsstoffen sowie zur Beurteilung von Dichtstoffen. Im Bereich der Klebtechnik ist diese Prüfung nur für Verbunde, bei denen mindesten einer der Fügepartner im Bereich des Spektrums des Sonnenlichtes durchlässig ist, von Bedeutung.

Die Belastung durch elektromagnetische Strahlung führt bei einer Reihe von Klebstoffen zu einer Änderung der Molekularstruktur. Plastomere organische Werkstoffe können durch Bestrahlung stellenweise vernetzen und dann duromeren Charakter annehmen, der Klebstoff versprödet. Des Weiteren können Makromoleküle durch UV-Strahlung aufgespalten werden.

5.3.2.1 Bewitterungsgerät Hereaus XENOTEST® 1200LM

Die künstliche Bewitterung der Proben wird in einem XENOTEST® 1200 LM der Fa. Heraeus durchgeführt. Abbildung 33 zeigt das verwendete Gerät.



- | | |
|----------------------------|---------------------|
| 1: Xenon-Lampe | 2: Kühlwassermantel |
| 3: Filter | 4: Beregnungsstäbe |
| 5: Probenträger | 6: Xenosensiv |
| 7: Probenrückseitenkühlung | 8: Temperatursensor |

Abbildung 33: Bewitterungsgerät Hereaus XENOTEST® 1200LM

In der Mitte des Probenraumes sind drei Xenonstrahler mit einer Leistungsaufnahme von jeweils maximal 6 kW angebracht. Die durch die Lampen erzeugte Wärme wird durch einen Wassermantel und durch ein Kühlgebläse abgeführt. Im Sonnenspektrum nicht vorkommende, kurzwellige Strahlung unter 300 nm Wellenlänge wird durch Spezialgläser herausgefiltert. Um diese Anordnung herum drehen sich auf einem Karussell die Aufnahmen für die Probekörper. Die Prüfungen finden im Gleichlauf statt, das bedeutet, dass die Prüfkörper während der Prüfung ständig einseitig der Strahlung ausgesetzt sind. Die Leistung der Lampen wird durch einen Sensor in der Probenebene geregelt, um die Bestrahlungsstärke konstant zu halten. Zwischen den Strahlern und dem Probenkarussell befinden sich Sprühdüsen zur Simulation von Regen. Durch außerhalb des Karussells angebrachte Sprühdüsen können die Proben

unter die sich durch die Bestrahlung einstellende Schwarzstandardtemperatur abkühlt werden.

5.3.2.2 Prüfzyklus

Für die Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen, Beschichtungsstoffen, Textilien und ähnlichem unter dem Einfluss von Sonnenstrahlung gibt es eine Reihe von Prüfvorschriften, die sich größtenteils nur durch eine vergleichsweise geringe Variation der Prüfparameter unterscheiden.

In dieser Untersuchung wird die künstliche Bewitterung nach DIN 53 387⁵⁵, Verfahren 1 - A - X durchgeführt. Das bedeutet, dass die Xenonbogenstrahlung der spektralen Verteilung der ultravioletten und sichtbaren Strahlungsanteile der Globalstrahlung angepasst wird. Ein Zyklus des Verfahrens besteht aus einer Beregnungsphase von 12 Minuten und einer Trockenphase von 102 Minuten, die Bestrahlungsstärke beträgt 60 W/m^2 , gemessen in der Probenebene im Wellenlängenbereich von 290 nm bis 400 nm. Bei dieser Bestrahlungsstärke stellt sich in der Probenebene eine Schwarzstandardtemperatur von $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Vergleichsmessungen haben ergeben, dass dies einer Temperatur von $63 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Klebfuge der Modellverbunde entspricht. Die Prüfdauer beträgt bis zu neun Wochen oder 1512 h. In der Regel fordern Prüfvorschriften nur eine Alterungsdauer von drei Wochen oder 504 h.

5.3.3 Natürliche Bewitterung

Die künstliche Alterung von Proben ist ein unerlässliches Mittel, um die Tauglichkeit einer Klebverbindung für eine technische Anwendung mit einem wirtschaftlich vertretbaren Zeitaufwand bewerten zu können. Da die Problematik der künstlichen Alterungen und der aus ihren Ergebnissen getroffenen Vorhersagen über das Verhalten einer Klebung im Betrieb hinlänglich bekannt sind, ist es notwendig, Proben den im realen Einsatz zu erwartenden klimatischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum auszusetzen.

Dazu werden Modellverbunde auf dem Dach des Gebäudes 56 der Universität Kaiserslautern der Witterung ausgesetzt. Die Proben sind auf einem Bewitterungsstand um 45° geneigt nach Süden ausgerichtet. Die Dauer der Freibewitterung beträgt bis zu fünf Jahre. Zusätzlich zu den in der künstlichen Alterung

geprüften Klimaeinflüssen werden die Proben bei der natürlichen Bewitterung in den Wintermonaten Frost-Tau-Zyklen ausgesetzt. Geht man davon aus, dass die Temperatur in den Nächten dreier Monate des Jahres unter den Gefrierpunkt absinkt und sich die Proben tagsüber durch die Lichteinstrahlung über den Gefrierpunkt erwärmen, kommt man auf eine Anzahl von etwa 450 Frost-Tau-Zyklen im Verlauf von fünf Jahren. Die Belastung der Proben durch Industrie- und Verkehrsabgase ist auf Grund der Lage der Universität Kaiserslautern am Rand des Pfälzer Waldes ohne Industrie in unmittelbarer Umgebung gering.



Abbildung 34: Freibewitterungsstand

5.4 Prüfung der Modellverbunde

Die zerstörende Prüfung der Modellverbunde erfolgt mit Universalprüfmaschinen Z 020 und Z 050 der Firma Zwick GmbH & Co., Ulm. Die Maschinen entsprechen der Klasse 1 nach DIN 51 220⁵⁶. Sie verfügen über Feindehnaufnehmer mit einer Messgenauigkeit von 1 μm . Mit diesen Aufnehmern lässt sich die Verformung der Proben im Bereich der Klebung messen, ohne dass das Ergebnis durch die Verformung des Restes der Probe, der Einspannung oder der Maschine beeinflusst wird. Des Weiteren sind die Maschinen mit Temperierkammern ausgestattet, die Prüfungen bei Temperaturen zwischen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestatten.

Die Prüfung wird in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt, die Prüfgeschwindigkeit beträgt einen Millimeter pro Minute.

5.4.1 Druckscherprüfung

In Abbildung 35 ist die für die Druckscherprüfung verwendete Prüfvorrichtung zu sehen. Der Prüfling wird mittels einer Madenschraube in dem aus Aluminium gefertigten Unterteil festgeklemmt. Um Spannungsspitzen abzubauen, ruht die Probe auf einem elastischen Kunststoffplättchen. Über das Aluminium-Unterteil wird eine Druckhülse aus Plexiglas gesetzt, die mit einem Druckstück aus Stahl versehen ist. In dieses ist wiederum ein Kunststoffplättchen eingelassen.



Abbildung 35: Druckscher-Versuch; Probe und Prüfvorrichtung

Zur Prüfung wird die Vorrichtung in die Prüfmaschine eingesetzt und mit der Prüfgeschwindigkeit von 1 mm pro Minute zusammengefahren.

Die Belastung der Druckscherproben wird in der nachfolgenden Abbildung 36 sichtbar. Die linke Abbildung zeigt zur Verdeutlichung eine ungeprüfte Probe. Die rechte Abbildung zeigt eine entsprechende Probe nach dem Druckscherversuch. Man erkennt, dass das Versagen des Verbundes im günstigsten Fall nicht auf einem Versagen der Klebung beruht, sondern auf einer Überlastung des Glases durch Spannungsspitzen außerhalb der Klebung.

Als Ergebnis des Druckscherversuches erhält man die Druckscherfestigkeit der Probe. Eine direkte Messung der Verformung der Klebung unter Last ist nicht möglich. Aus der Messung des Traversenweges lässt sich die Verformung der Probe nur abschätzen, da dieser Weg auch die Verformung der Traverse und

der Prüfvorrichtung, besonders aber der Kunststofflagen zwischen Probe und Vorrichtung beinhaltet.

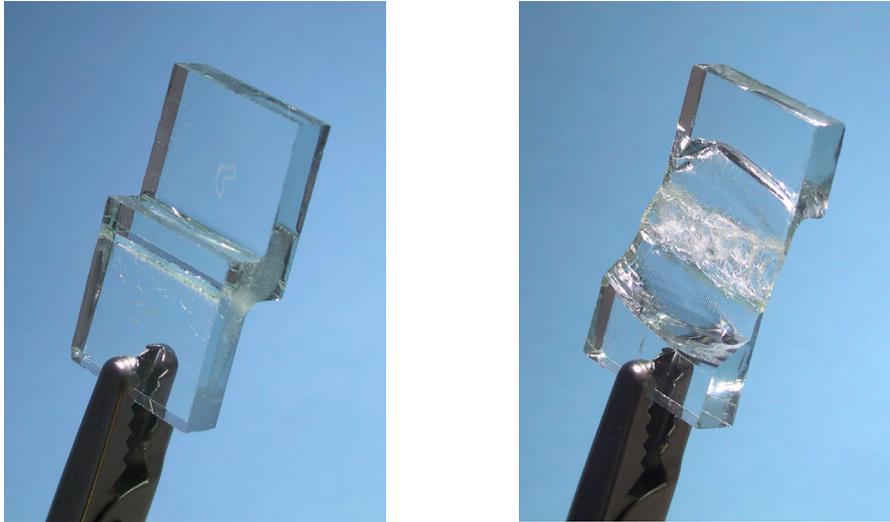


Abbildung 36: Druckscherprobe vor und nach der Prüfung

Aus der gemessenen Maximalkraft F_{\max} wird unter der Annahme einer gleichmäßigen Spannungsverteilung über die Klebfläche A die Druckscherfestigkeit τ_{\max} berechnet:

$$\tau_{dB} = \frac{F_{\max}}{A} = \frac{F_{\max}}{l_{\bar{u}} \cdot b}$$

τ_{\max} = Druckscherfestigkeit in N/mm^2

F_{\max} = maximale Druckkraft in N

A = Klebfläche in mm^2

$l_{\bar{u}}$ = Überlappungslänge in mm

b = Probenbreite in mm

Als Ergebnis einer Versuchsserie werden aus der Druckscherfestigkeit von fünf Einzelproben der arithmetische Mittelwert der Serie sowie die Standardabweichung berechnet.

Neben der Druckscherfestigkeit wird das Bruchbild der Proben bewertet. Die Grundlagen für diese Bewertung werden in Abschnitt 5.4.3 dargestellt.

5.4.2 Schubspannungs-Gleitungs-Messung

Die Schubspannungs-Gleitungs-Messung beginnt mit der Ermittlung der Klebschichtdicke jeder einzelnen Probe, da bereits geringe Abweichungen zwischen

Soll- und Ist-Stärke der Klebschicht zu einer erheblichen Verfälschung der Schubspannungs-Gleitungs-Kurve führen. Dazu wird zunächst die Dicke der beiden Prüfkörper und anschließend die Dicke der Überlappung mit einer Mikrometerschraube gemessen. Aus den gemessenen Werten wird die Klebschichtdicke berechnet.

Zur Einspannung der Proben in die Prüfmaschine werden auf die Proben anschließend mit einem Cyanacrylat-Klebstoff Probeträger geklebt (Abbildung 37). Die so vorbereitete Probe wird kardanisch in die Prüfmaschine eingesetzt. In die Einspannvorrichtung eingebaute Axialkugellager garantieren, dass sich die Probe selbsttätig zentrieren kann. Ein Axiallager verhindert zudem, dass auf die Probe ein Moment um ihre Längsachse wirken kann.



Abbildung 37: Schubspannungs-Gleitungs-Probe mit aufgeklebten Probeträgern

Während des Versuches werden die auf die Probe wirkende Kraft sowie die von den Feindehnaufnehmern registrierte Verformung der Probe im Bereich der Klebung aufgezeichnet.

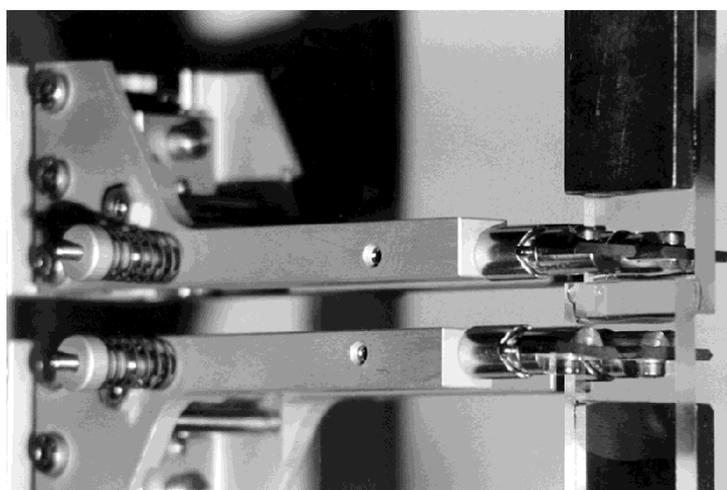
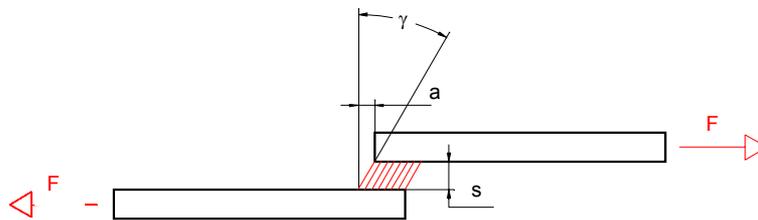


Abbildung 38: Zugscherprobe mit Feindehnaufnehmern

Nach dem Versuch und der sich anschließenden Bruchbildbewertung kann die Hilfsklebung zwischen Prüfkörper und Probenträger durch eine eintägige Waschlagerung wieder gelöst und der Probenträger wiederverwendet werden.

Die Schubspannungs-Gleitungs-Messung liefert als Versuchsergebnis die Kraft-Verformungs-Kurve der Probe. Aus dieser kann anhand der in Abbildung 39 dargestellten Zusammenhänge und der Annahme einer gleichmäßigen Spannungsverteilung in der Überlappung das Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten des Verbundes berechnet werden.



a: Verformung [mm]

s: Klebschichtdicke [mm]

τ : Schubspannung [N/mm²] $\tau = F/A$

γ : Gleitung [-] $\gamma = \arctg(a/s)$

G: Schubmodul [N/mm²] $G = \tau/\gamma$

Abbildung 39: Geometrieverhältnisse bei der Schubspannungs-Gleitungs-Messung

Die Berechnung der Schubspannungs-Gleitungs-Kurve geht von einer ebenen Verformung des Klebstoffes in der Klebfuge aus. Während diese Annahme für kleine Verformungen noch annähernd zutrifft, weicht das Werkstoffverhalten der mit dieser Meßmethode geprüften Klebstoffe mit hoher Verformungsfähigkeit besonders im Bereich der maximalen Belastung deutlich von dieser Voraussetzung ab. Dagegen kann von einer relativ gleichmäßigen Spannungsverteilung in der Klebfuge ausgegangen werden, da es auf Grund des vergleichsweise geringen Schubmoduls nicht zu einer nennenswerten Spannungsüberhöhung an den Rändern der Klebung kommt.

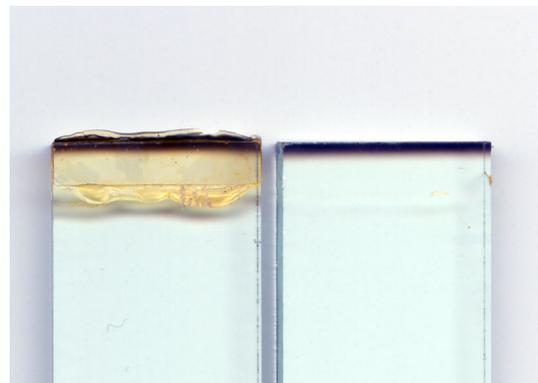
5.4.3 Bewertung der Bruchbilder

Die Auswertung der Bruchspannung einer Klebverbindung allein liefert kaum Erkenntnisse über das Alterungsverhalten einer Klebung. Erst die gleichzeitige Bewertung des Bruchbildes lässt eine Aussage über die in der Klebfuge ablaufenden Degradationsvorgänge zu. In der Abbildung 40 sind die in der DIN EN ISO 10365⁵⁷ beschriebenen typischen Bruchbilder dargestellt.

Man unterscheidet zwischen Substratbruch, makroskopisch adhäsivem Bruch, kohäsivem Versagen in der Grenzschicht sowie kohäsivem Versagen im Klebstoff. Des Weiteren können Mischbrüche mit kohäsiven und adhäsiven Anteilen auftreten.



Substratbruch



Makroskopisch adhäsiver Bruch



Grenzschichtbruch



Kohäsiver Bruch

Abbildung 40: Brucharten

Beim **Substratbruch** übersteigt sowohl die Festigkeit des Klebstoffes als auch die Haftung des Klebstoffes am Substratmaterial die Festigkeit eines der verklebten Werkstücke und es kommt zu einem Bruch außerhalb der Verbindung. Im Zugscherversuch kommt es durch die für das Glas ungünstige Zugbelastung des Prüfkörpers in der Regel zu einem einfachen Bruch des Prüfkör-

pers. Im Druckscherversuch kommt es dagegen auf Grund der günstigeren Belastungsart zu multiplen Brüchen im Glas bei etwa dreimal höheren Lasten.

Beim **makroskopisch adhäsiven Bruch** ist die Haftung zwischen Klebstoff und Substrat das schwächste Glied der Kette. Es kommt bei visueller Beurteilung des Bruches zu einem vollständigen Ablösen des Klebstoffes von der Substratoberfläche. Beim Einsatz entsprechender Analysemethoden lassen sich in der Regel Reste des Klebstoffes am Substrat und umgekehrt nachweisen.

Beim **Grenzschichtbruch** versagt der Verbund in der während der Aushärtung des Polymers durch das Substratmaterial beeinflussten Zone. Dabei verbleibt ein dünner Schleier des Klebstoffes auf der Substratoberfläche.

Beim **Kohäsionsbruch** versagt die Klebschicht durch eine mechanische Überlastung des Klebstoffes. Im Idealfall erfolgt der Bruch bei den symmetrisch aufgebauten Modellverbunden in der Mitte der Klebfläche. Die Bruchfläche zeigt deutliche Anzeichen der Überlastung wie Weißbruch oder Rastmarken.

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Brucharten Adhäsions-, Grenzschicht- und Kohäsionsbruch können auch in Kombination als Mischbruch auftreten, wenn die Kohäsion des Klebstoffs etwa so hoch ist wie sein Haftvermögen an der Oberfläche des Substrates und dessen Festigkeit.

6 Alterungsverhalten der Modellverbunde

In den nachfolgenden Kapiteln wird die Änderung der Eigenschaften der mit den gewählten Klebstoffen hergestellten Modellverbunde unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, Temperatur und Licht beschrieben. Im Anschluss an die Darstellung der Versuchsergebnisse folgt jeweils eine Bewertung der Tauglichkeit des Klebstoffes für den vorgesehenen Einsatzzweck.

6.1 Alterungsverhalten mit GD 823 N geklebter Glasverbunde

Das Alterungsverhalten mit Silikonkleb- und Dichtstoffen hergestellter Glasverbunde ist im Laufe der letzten 40 Jahre eingehend untersucht worden. Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Untersuchungsergebnisse dokumentieren den Stand der Technik und dienen der Bewertung der gewählten Alterungsverfahren und als Referenz für die Beurteilung der Beständigkeit der anschließend untersuchten Klebstoffe.

6.1.1 Wasserlagerung

Die Beständigkeit eines Silikonklebstoffes unter dem ständigen Einfluss von warmem Wasser ist vom gewählten Vernetzer sowie von der Formulierung abhängig. Daher können die erzielten Ergebnisse nicht auf andere kommerzielle Systeme übertragen werden. Das gewählte Produkt hat sich jedoch im Einsatz als ausreichend beständig erwiesen und kann daher als Referenz für die Bewertung der Beständigkeit gegenüber den im Bauwesen auftretenden klimatischen Beanspruchungen verwendet werden.

6.1.1.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Die Änderung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens mit GD 823 N hergestellter Modellverbunde durch eine 28tägige Wasserlagerung bei 40 °C zeigt Diagramm 3. Sowohl die Alterung als auch die Rücktrocknung führen zu keiner signifikanten Änderung des Kurvenverlaufs im Bereich kleiner Lasten. Bei zunehmender Last kommt es bei den ungealterten Proben durch die Verstreckung des Polymers zu einem progressiven Anstieg der τ - γ -Kurve. Nach der Alterung bleibt dieser Anstieg aus. Der Kurvenverlauf der nach Rücktrocknung

geprüften Proben unterscheidet sich nicht vom Verlauf der direkt nach der Alterung in nassem Zustand geprüften Proben.

Der Verlauf der Kurve im Bereich kleiner Lasten deutet darauf hin, dass es durch die Wasserlagerung zu keiner Änderung der mechanischen Eigenschaften des Silikones kommt. Eine nennenswerte Nachvernetzung müsste sich zumindest bei den nach Rücktrocknung geprüften Proben in einem Anstieg des Schubmoduls niederschlagen, der Einfluss einer Flexibilisierung durch Wasseraufnahme -die sich bei dem verwendeten Silikon unter dem messbaren Bereich bewegt- würde zu einem Absinken des Schubmoduls der nass geprüften Proben führen. Die nach Alterung stark abfallende Zugscherfestigkeit der Verbunde ist somit auf eine Schädigung der Grenzschicht Glas-Polymer zurückzuführen. Dies zeigt auch die Analyse der Bruchbilder (Kapitel 6.1.1.2).

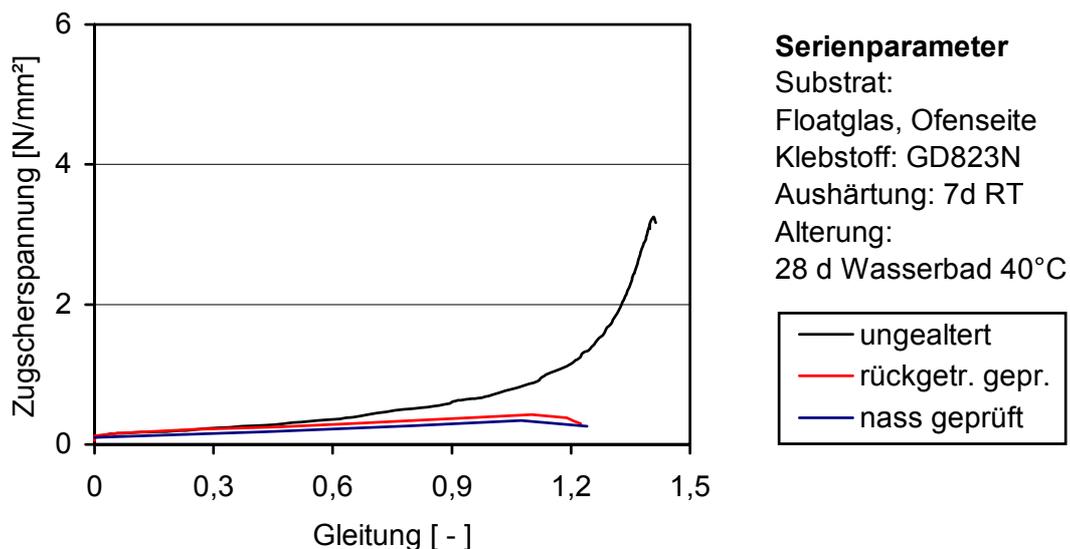


Diagramm 3: Änderung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens von GD 823 N durch 28tägige Wasserlagerung bei 40 °C

6.1.1.1.1 Zugscherfestigkeit τ_{\max}

Die Zugscherfestigkeit der nach siebentägiger Aushärtung ungealtert bei Raumtemperatur geprüften Proben beträgt $2,9 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$. Die Wasserbadlagerung führt zu einem kontinuierlichen Abfall der Verbundfestigkeit auf $0,6 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$ nach 28tägiger Lagerung (Diagramm 4).

Eine einwöchige Rücktrocknung bei 40 °C führt bei Alterungsdauern bis zu einer Woche zu einer messbaren Erholung der Verbunde. Bei längerer Lage-

rung im Wasserbad sind diese dagegen so weit geschädigt, dass es nicht mehr zu einem Wiederaufbau von Wasserstoffbrückenbindungen kommen kann und damit durch die Rücktrocknung kein nennenswerter Festigkeitsaufbau mehr stattfindet.

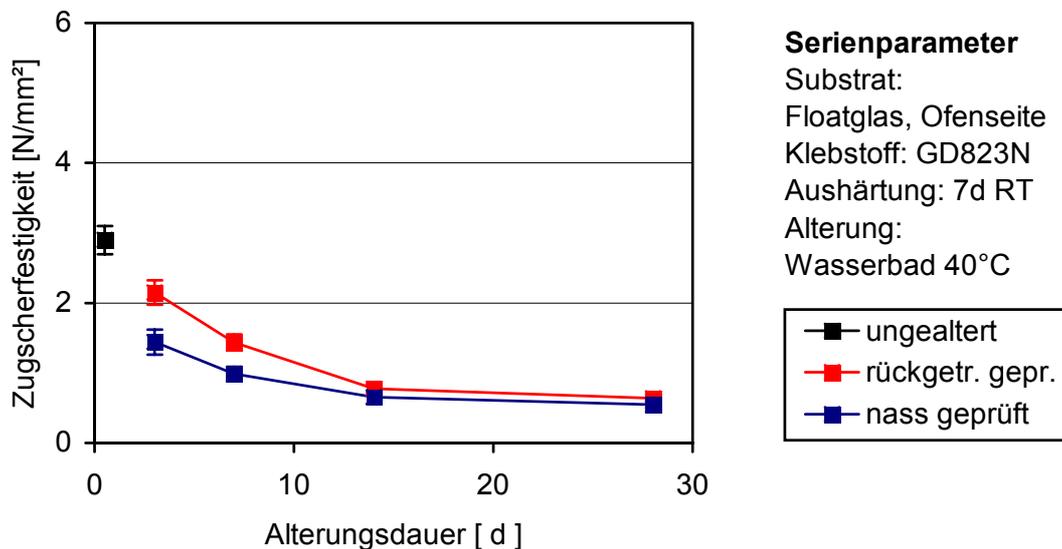


Diagramm 4: Änderung der Zugscherfestigkeit mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

6.1.1.1.2 Gleitung bei Maximalspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Die bei der maximalen Zugscherspannung in der Klebung gemessene Gleitung fällt im Verlauf der Alterung um etwa 30 % von 1,3 auf etwa 1 ab und ist im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens für nass und rückgetrocknet geprüfte Proben gleich.

Dieser Abfall liegt deutlich unter dem Abfall der Zugscherfestigkeit von 80 %. Die damit vergleichsweise hohe gemessene Verformung der Verbunde beruht auf dem Abgleiten des Klebstoffes von der Glasoberfläche und ist kein Anzeichen für eine Degradation des Polymers.

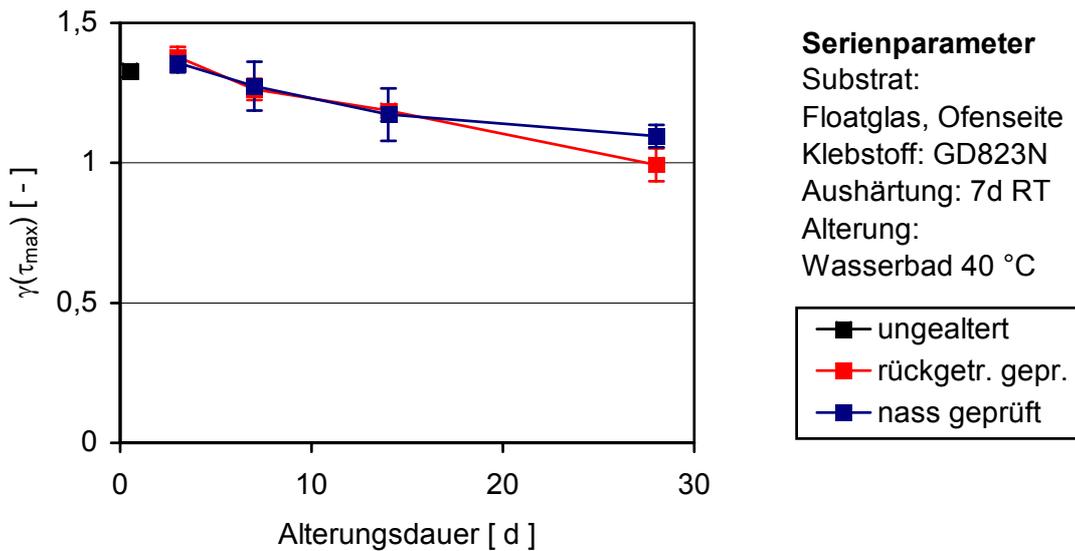


Diagramm 5: Änderung der Gleitung bei maximaler Zugscherspannung mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

6.1.1.1.3 Schubmodul G_{20}

Das als Dichtstoff ausgelegte Silikon GD 823 N ist im Bereich der für technische Anwendungen zulässigen Dehnung von 20 % niedrmodulig ausgelegt, um Geometrieänderungen der abzudichtenden Fugen ohne den Aufbau nennenswerter Kräfte ausgleichen zu können.

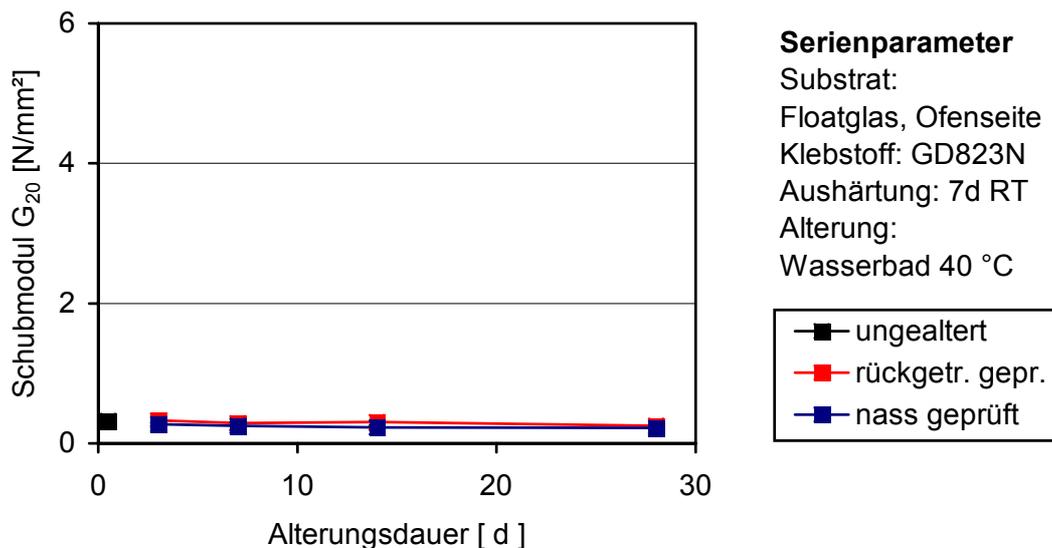


Diagramm 6: Änderung des Schubmoduls G_{20} mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

Im ungealterten Zustand wird ein Schubmodul von $0,32 \text{ N/mm}^2$ gemessen. Dieser fällt bei den nass geprüften Proben im Verlauf der Wasserlagerung fast linear auf $0,22 \text{ N/mm}^2$ ab. Bei den rückgetrocknet geprüften Proben wird bis zu einer Alterungsdauer von 14 Tagen ein beinahe konstant bleibender Schubmodul gemessen, der erst nach vierwöchiger Lagerung auf $0,25 \text{ N/mm}^2$ absinkt.

Bei der Interpretation der Messwerte muss berücksichtigt werden, dass im Bereich derartig kleiner Schubmoduln die Bestimmung durch einen Zugscher-versuch an der Grenze der Genauigkeit des Verfahrens ist. Die geringen Standardabweichungen innerhalb der einzelnen Chargen sowie die Entwicklung der Werte über die gesamte Prüfserie lassen die gewonnenen Ergebnisse aber vertrauenswürdig erscheinen.

Die Konstanz der Werte der rückgetrocknet geprüften Proben zeigt, dass der Abfall des Schubmoduls der nass geprüften Proben auf einem -zumindest bis zu einer Alterungsdauer von 14 Tagen- reversiblen Effekt beruht. Die Erholung der Zugscherfestigkeit und das zu diesem Zeitpunkt schon adhäsive Versagen der Verbunde legt nahe, dass es sich bei diesem Effekt um die Erholung reversibel geschädigten Bindungen zwischen Klebstoff und Substrat handelt und der Abfall des Schubmoduls auf ein Abgleiten der Grenzschicht und nicht auf ein verändertes Verhalten des Polymergrundmaterials zurückzuführen ist.

6.1.1.2 Bruchbilder

Die mit GD 823 N hergestellten Modellverbunde versagen bei Prüfung nach einwöchiger Aushärtung unter Umgebungsbedingungen ausnahmslos kohäsiv im Klebstoff. Das Bruchbild zeigt in den Randbereichen der Überlappung deutliche Rastmarken unter einem Winkel von 45° , die auf das Abgleiten des Klebstoffes im Verlauf der Prüfung hindeuten. Des Weiteren sind an den Seiten deutliche Randeinflüsse zu erkennen (Abbildung 41 links).

Nach einwöchiger Lagerung im Wasserbad bei 40°C kommt es zu einem Wechsel des Bruchbildes. Die Proben versagen bei Alterungsdauern über sieben Tagen ausnahmslos adhäsiv (Abbildung 41 rechts). Nach 28 Tagen Alterung lässt sich der Klebstofffilm vollständig von der Glasoberfläche abziehen. Es sind dann -auch bei den nach Rücktrocknung geprüften Proben- visuell keine Klebstoffreste mehr auf dem Glas zu erkennen.

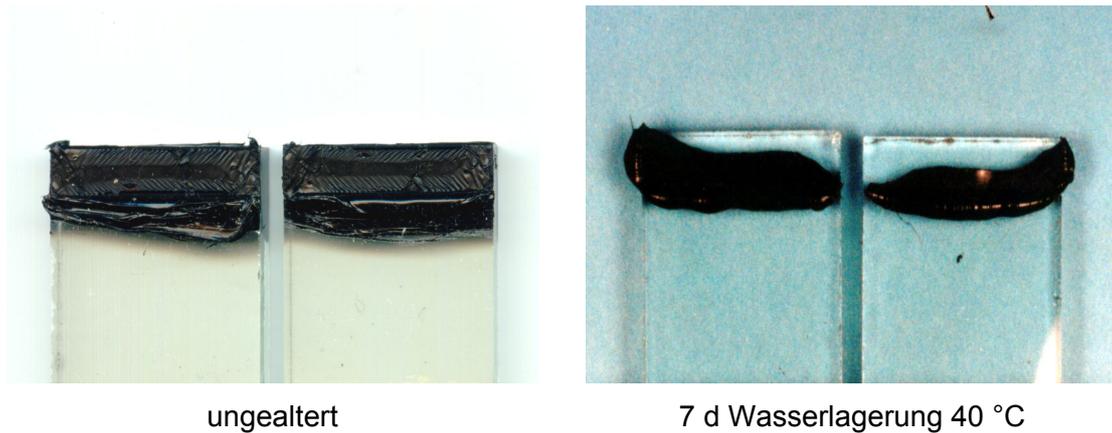


Abbildung 41: Bruchbilder GD 823 N

6.1.1.3 Zusammenfassung des Alterungsverhaltens der Verbunde bei Wasserlagerung

Die Wasserlagerung der mit GD 823 N hergestellten Modellverbunde führt zu einer starken Schädigung der Grenzfläche Glas-Dichtstoff. Der im ungealterten und gealterten Zustand im Bereich kleiner Lasten identische Verlauf der Schubspannungs-Gleitungs-Kurven und der damit konstante Schubmodul zeigen, dass es dabei zu keiner Änderung der Klebstoffeigenschaften durch die Alterung kommt. Mit Sicherheit auftretende Nachhärtungseffekte bei der Wasserlagerung oder die Auswaschung von Klebstoffbestandteilen haben keinen signifikanten Einfluss auf das Verbundverhalten. Der Abfall der Zugscherfestigkeit ist ausschließlich auf die Schädigung der Grenzfläche Glas-Polymer und dadurch bedingt ein Abgleiten des Klebstoffes im Verlauf der Prüfung zurückzuführen. Die Rücktrocknung der Verbunde führt nur bis zu einer Alterungsdauer von einer Woche zu einer deutlichen Erholung der Verbunde. Bei längeren Alterungsdauern ist dagegen fast keine Erholung der Verbunde mehr messbar.

6.1.2 Künstliche Bewitterung

Silikonkleb- und -dichtstoffe gelten als unempfindlich gegenüber Witterungseinflüssen. Die Prüfung des Alterungsverhaltens bei künstlicher Bewitterung ist daher in der Regel unkritisch, auch wenn sie in praktisch allen Prüfvorschriften verlangt wird. Im Rahmen der Untersuchung wurden mit GD 823 N verklebte Modellprüfkörper einer vierwöchigen künstlichen Bewitterung unterzogen und

damit die üblicherweise geforderte 21tägige Alterungsdauer (504 h) um ein Viertel verlängert.

6.1.2.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Der Vergleich repräsentativer Schubspannungs-Gleitungs-Kurven der im ungealtertem Zustand sowie nach 14 und 28 Tagen künstlicher Bewitterung im Zugscherfestigkeit geprüften Modellverbunde deutet darauf hin, dass sich die Eigenschaften der Modellverbunde durch die künstliche Bewitterung nicht signifikant ändern. Der Kurvenverlauf weist keine nennenswerte Änderung auf, der in Diagramm 7 erkennbare Abfall der Zugscherfestigkeit spiegelt sich in den Mittelwerten der Chargen nicht wider.

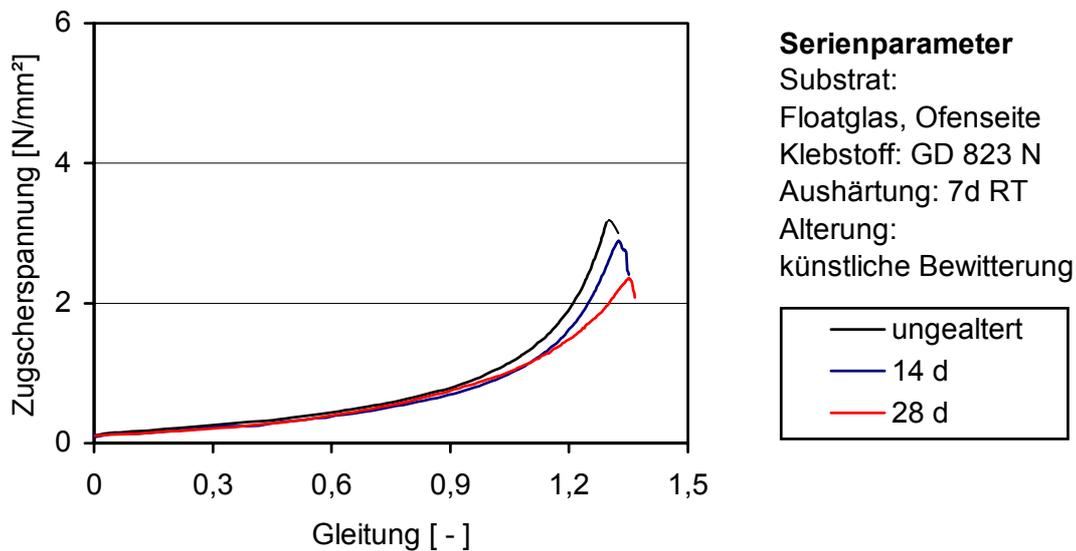


Diagramm 7: Änderung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens von GD 823 N durch künstliche Bewitterung

6.1.2.1.1 Zugscherfestigkeit τ_{\max}

Die Zugscherfestigkeit der mit GD 823 N verklebten Modellprüfkörper beträgt bei dieser Serie nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen $2,7 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$. Durch die künstliche Bewitterung der Proben tritt keine signifikante Änderung der Verbundfestigkeit der Proben auf.

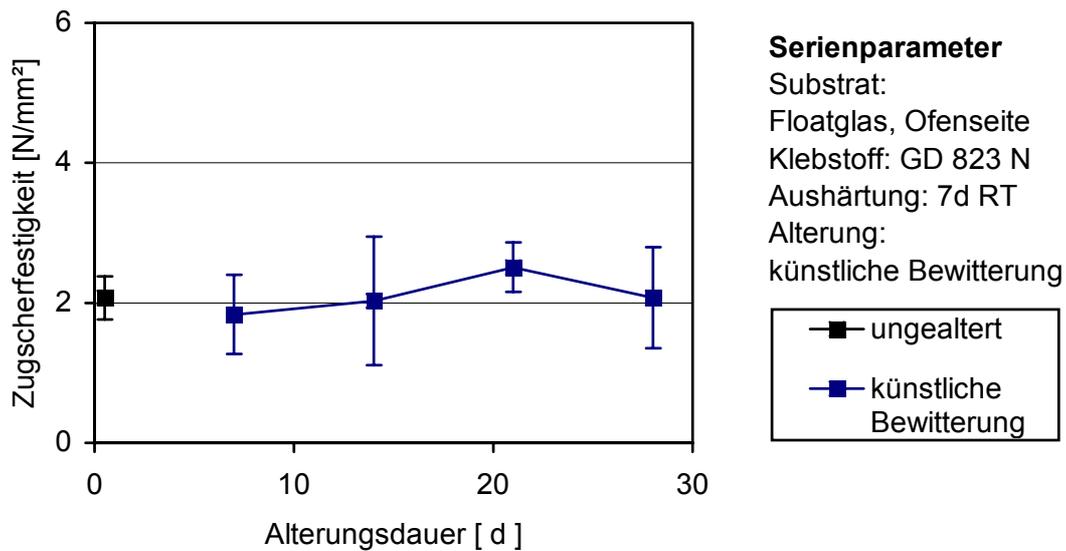


Diagramm 8: Änderung der Zugscherfestigkeit mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch künstliche Bewitterung

6.1.2.1.2 Gleitung bei Maximalspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Der Mittelwert der Gleitung bei Maximalspannung ändert sich im Verlauf der künstlichen Bewitterung ebenfalls nicht. Er beträgt bei der ungealtert geprüften Serie $1,3 \pm 0,1$ und bleibt im Rahmen der Standardabweichung konstant.

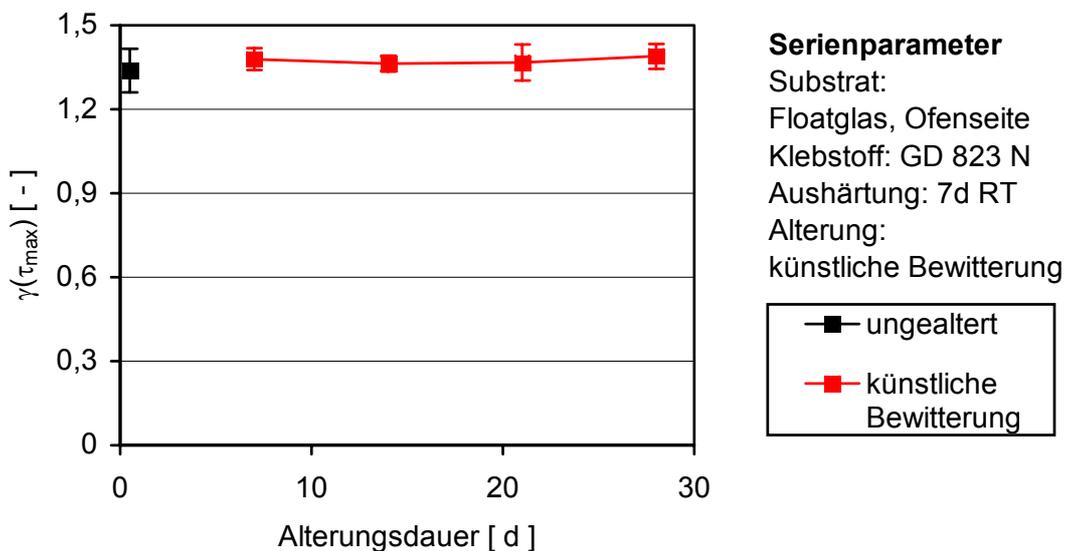


Diagramm 9: Änderung der Gleitung bei maximaler Zugscherspannung $\gamma(\tau_{\max})$ mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch künstliche Bewitterung

6.1.2.1.3 Schubmodul G_{20}

Der Schubmodul bei einer Gleitung des Klebstoffes in der Klebfuge von 20 % beträgt im ungealterten Zustand $0,3 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$. Auch dieser Wert ändert sich im Verlauf der künstlichen Bewitterung nicht signifikant, er beträgt nach 28 Tagen Alterung $0,26 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$.

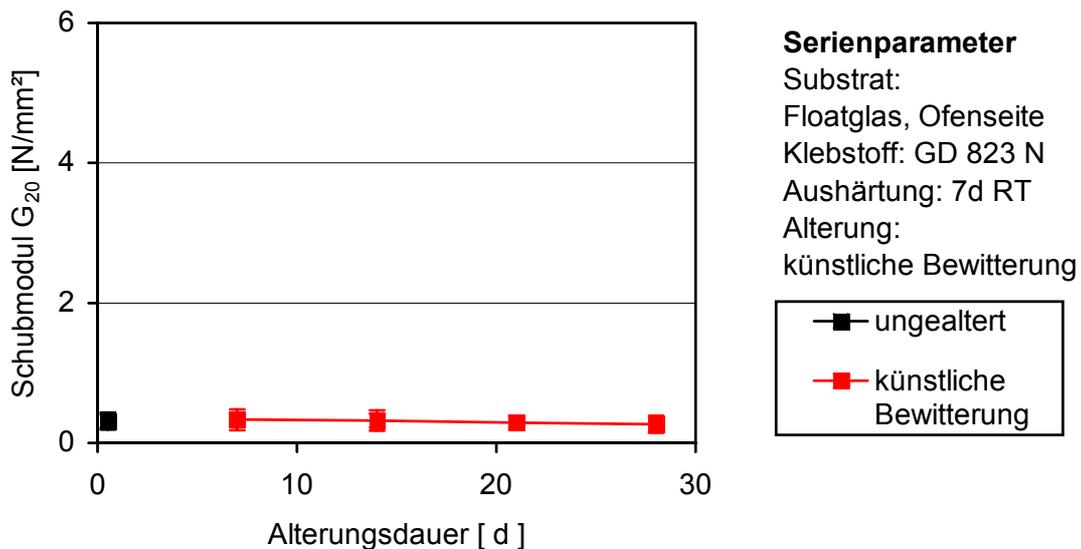


Diagramm 10: Änderung des Schubmoduls G_{20} mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch künstliche Bewitterung

6.1.2.2 Bruchbilder

Die Proben der Versuchsserie „künstliche Bewitterung“ versagen sowohl im ungealterten Zustand als auch nach Alterung kohäsiv, nur vereinzelt treten, auch bei den ungealterten Proben, adhäsive Bruchanteile auf.

6.1.2.3 Zusammenfassung des Alterungsverhaltens der Verbunde bei künstlicher Bewitterung

Die Ergebnisse der mit GD 823 N durchgeführten künstlichen Bewitterung zeigt dessen Unempfindlichkeit gegenüber der Einwirkung von UV- und sichtbarem Licht, erhöhter Temperatur und mäßiger Feuchtebelastung. Die Unempfindlichkeit gegenüber Licht und der während der Bewitterung durch die Einstrahlung auf etwa $60 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhte Temperatur ist den Silikonen eigen, die jeweils 12 Minuten dauernde Feuchtigkeitsbelastung führt auf Grund der aus-

reichenden Zeit zur Rücktrocknung der Proben nicht zu einer Schädigung der Grenzfläche, wie sie bei der Wasserlagerung der Verbunde auftritt.

6.1.3 Natürliche Bewitterung

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Untersuchungen sollen das Alterungsverhalten von Verbunden im realen Betrieb vorhersagen. Um die Zuverlässigkeit dieser Vorhersage bewerten zu können, werden parallel zur beschleunigten Alterung Proben auf dem Freibewitterungsstand einer natürlichen Bewitterung unterzogen.

6.1.3.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Das Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten der Verbunde nach fünf Jahren Freibewitterung entspricht im Bereich kleiner Lasten in etwa dem Verhalten der ungealterten Proben. Erst bei höheren Lasten weichen die Kurven deutlicher voneinander ab.

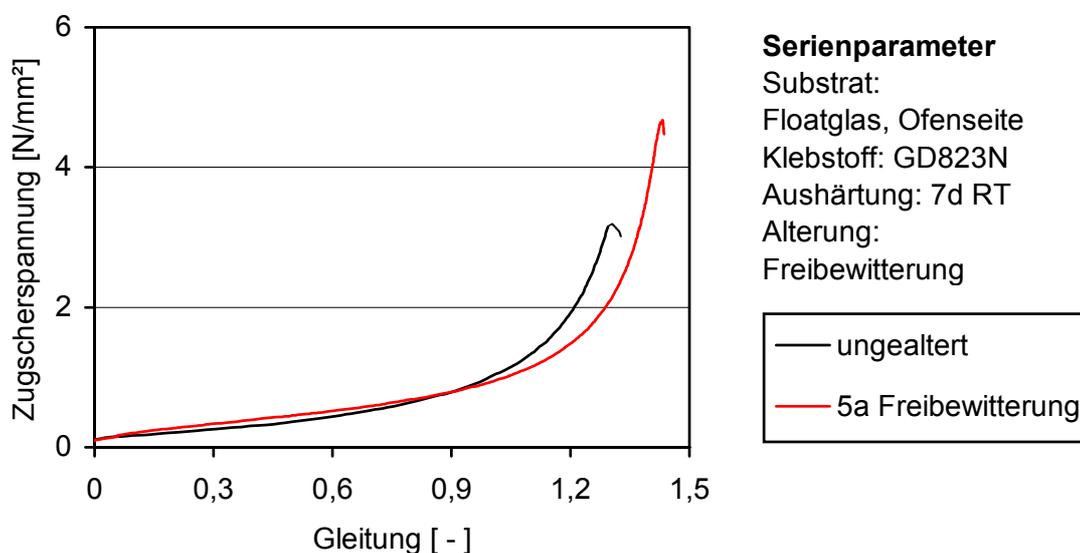


Diagramm 11: Änderung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens mit GD 823 N verklebter Modellverbunde durch fünf Jahre Freibewitterung

6.1.3.1.1 Zugscherfestigkeit τ_{\max}

Die Zugscherfestigkeit beträgt nach fünf Jahren Freibewitterung $4,7 \pm 0,1$ N/mm². Damit ist sie im Vergleich zu den ungealterten Proben, die, je nach Serie, eine Zugscherfestigkeit zwischen 2 und 3 N/mm² aufweisen, deutlich angestiegen.

6.1.3.1.2 Gleitung bei Maximalspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Nach fünf Jahren Freibewitterung beträgt die Gleitung bei Maximalspannung $1,45 \pm 0,01$. Dies bedeutet im Vergleich zu den Proben der Prüferserie „künstliche Bewitterung“, die sowohl vor als auch nach der Alterung eine Gleitung bei Maximalspannung von etwa 1,3 aufweisen, ebenfalls eine leichte Erhöhung.

6.1.3.1.3 Schubmodul G_{20}

Ebenso wie die Werte der maximalen Schubspannung und der dabei auftretenden Gleitung, die den Verlauf der Kurve bei höheren Lasten widerspiegeln, hat sich der im Bereich der Auslegungslasten gemessene Schubmodul G_{20} mit $0,7 \pm 0,1$ N/mm² nach fünf Jahren Freibewitterung etwas erhöht. Für den praktischen Einsatz des Silikons ist diese Änderung aber kaum von Bedeutung.

6.1.3.2 Bruchbilder

Die Modellverbunde lassen nach fünf Jahren Freibewitterung optisch keinerlei Beschädigungen der Grenzfläche zwischen Glas und Silikon erkennen. Die der Sonne zugewandte Klebstoffkehle ist leicht angegraut und mit Algen bewachsen, ansonsten aber unbeschädigt.



Abbildung 42: Bruchbild von GD 823 N nach fünf Jahren Freibewitterung

Im Zugscherversuch versagen die Proben weitgehend kohäsiv mit einigen kleineren adhäsiven Anteilen. Der adhäsive Versagensanteil ist an der mit UV-Licht belasteten Grenzfläche dabei nicht signifikant größer als an der dem Licht abgewandten Grenzfläche, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es zu keiner nennenswerten Schädigung der Verbindung durch das Sonnenlicht gekommen ist.

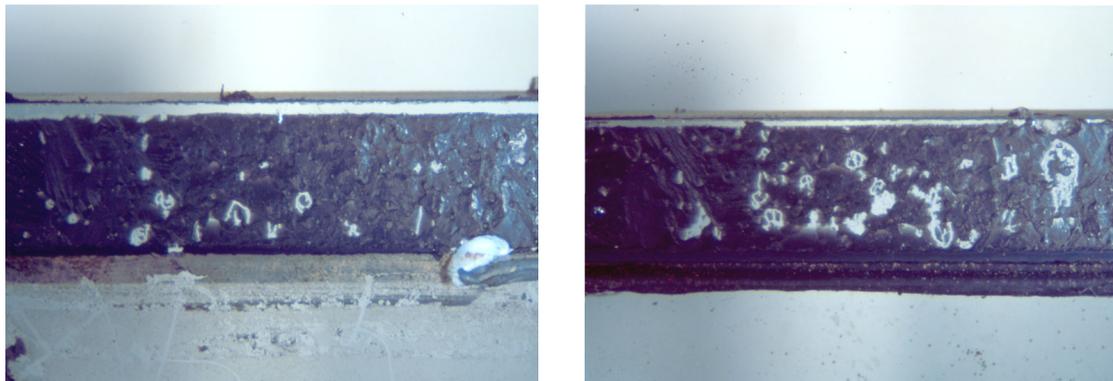


Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen

6.1.3.3 Zusammenfassung des Alterungsverhaltens der Verbunde bei natürlicher Bewitterung

Die natürliche Bewitterung der mit GD 823 N hergestellten Verbunde führt nach fünf Jahren zu keiner erkennbaren Schädigung des Klebstoffes oder der Grenzfläche. Die in der Schubspannungs-Gleitungs-Messung ermittelten mechanischen Kennwerte unterscheiden sich geringfügig von den nach der künstlichen Bewitterung ermittelten Werten. Diese Unterschiede dürften zum größten Teil auf den mit im Schnitt 0,1 mm gegenüber den vorangegangenen Versuchen mit 0,3 bis 0,4 mm deutlich dünneren Klebschichten beruhen. Damit lässt sich die höhere Zugscherfestigkeit bei gleichzeitig erhöhter Gleitung bei Maximalspannung erklären. Diese Kombination von Veränderungen kann weder durch eine Nachvernetzung noch durch ein Ausbluten von Weichmachern hervorgerufen werden.

6.1.4 Bewertung des Alterungsverhaltens

Das mit den verschiedenen Verfahren der künstlichen Alterung untersuchte neutralvernetzende Silikon GD 823 N ist seit Jahren kommerziell erhältlich und im praktischen Einsatz bewährt. Seine Fähigkeit, an Glas witterungsbeständig zu haften, steht außer Zweifel. Die durchgeführten Untersuchungen dienen der Prüfung der Tauglichkeit der ausgewählten Alterungsverfahren und der Skalierung für nachfolgende Versuche.

Mit einer Alterung im Wasserbad können keine Ergebnisse erzielt werden, aus denen allein eine Vorhersage zur Langzeitbeständigkeit einer Klebverbindung getroffen werden kann. Die Wasserlagerung ermöglicht nur im Vergleich mit

bekanntem Klebstoffen möglichst gleicher Basis, eine grobe Einordnung der Feuchtigkeitsbeständigkeit eines Systems unter den zu erwartenden Einsatzbedingungen. Der Dichtstoff GD 823 N hat schon nach etwa zwei Wochen in 40 °C warmem Wasser die Adhäsion zur Glasoberfläche weitgehend verloren, die Prüfung führt zu mechanischen Kennwerten und Bruchbildern, die bei der Freibewitterung der Proben auch nach fünf Jahren nicht auftreten.

Die künstliche Bewitterung der Proben zeigt die gute Beständigkeit der Verklebung gegenüber der bei dieser Alterung auftretenden erhöhten Temperatur und bestätigt die bekannte Unempfindlichkeit der Silikone gegenüber Sonnenlicht. Diese Alterung führt zu keiner relevanten Änderung der mechanischen Kennwerte, ein Ergebnis, das dem Verhalten der Klebungen bei Freibewitterung sehr nahe kommt. Auch das Bruchbild der Modellverbunde dieser Prüfserie entspricht dem Ergebnis der Langzeituntersuchung.

6.2 Alterungsverhalten mit MOS 7 geklebter Glasverbunde

In diesem Kapitel wird das Alterungsverhalten von mit epoxidverstärktem, silanterminiertem Polypropylenoxid verklebten Modellverbunden beschrieben. Das verwendete kommerzielle System MOS 7 besitzt nach Herstellerangaben eine Scherfestigkeit von 7 N/mm². Damit liegt die zu erwartende Versagenslast unter der von den Glas-Modellprüfkörpern ertragbaren Zuglast und die Modellverbunde können in Zugschergeometrie ausgeführt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung ihres τ - γ -Verhaltens.

Die Klebungen werden ebenso wie die Silikonverbunde einer Wasserlagerung, einer künstlichen Bewitterung und einer Freibewitterung unterzogen. Die im Verlauf der Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen deuten darauf hin, dass sich die Eigenschaften des Klebstoffes nicht nur durch den Einfluss der Feuchtigkeit, sondern bereits durch eine längere Lagerung bei erhöhter Temperatur nennenswert ändern. Dies wird durch eine Warmlagerung überprüft.

Die durch die unterschiedlichen Alterungseinflüsse initiierten Vorgänge im Klebstoff werden durch infrarotspektroskopische Messungen untersucht.

6.2.1 Wasserlagerung

Die Beständigkeit der Adhäsion von MOS 7 an Glas unter Feuchtigkeitseinfluss wird ebenfalls durch eine Wasserlagerung bei 40 °C untersucht. Die Alterungszeiten betragen 1, 7, 14 und 28 Tage. Es wird jeweils eine Charge direkt nach der Entnahme aus dem Wasserbad geprüft, die Prüfung einer weiteren Charge erfolgt nach einer einwöchigen Rücktrocknung der Verbunde bei 40°C. Als Referenz dient eine Charge, die direkt nach der einwöchigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen ohne weitere Alterung geprüft wurde.

6.2.1.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Die Änderung des mechanischen Verhaltens der mit MOS 7 verklebten Verbunde bei Wasserlagerung ist in Diagramm 12 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wird auf die Kurven der Alterungsdauern 7 Tage und 14 Tage verzichtet.

Die ungealterten Proben zeigen einen progressiven Anstieg der τ - γ -Kurve, wie er für Dichtstoffe und niedermodulige Klebstoffe typisch ist. Eine eintägige Wasserlagerung führt zu einer geringfügigen Verringerung der Zugscherfestigkeit auf Grund einer äußeren Weichmachung des Polymers durch Wasseraufnahme. Eine signifikante Änderung des τ - γ -Verhaltens findet dabei nicht statt.

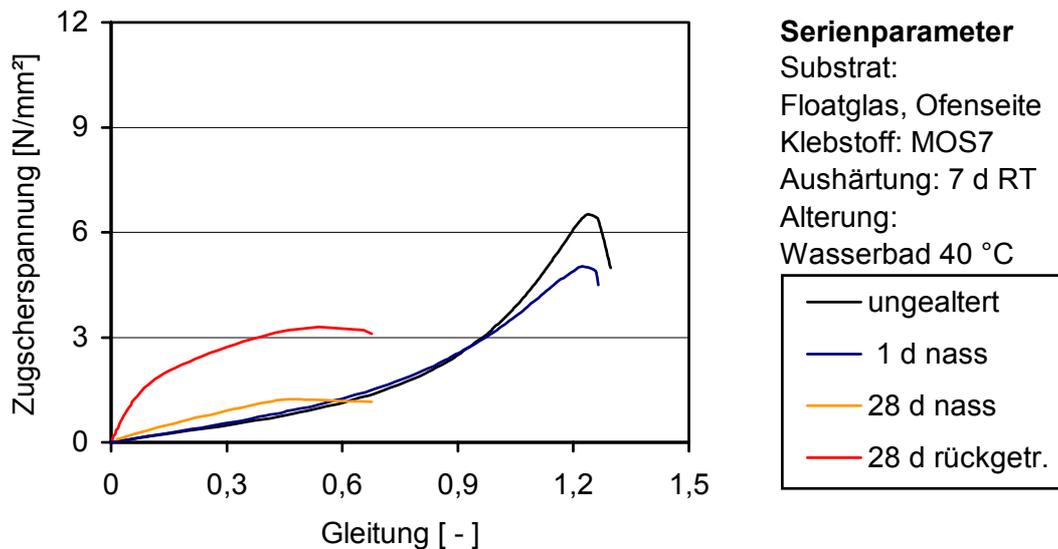


Diagramm 12: Schubspannungs-Gleitungsverhalten von MOS 7 vor und nach Wasserlagerung bei 40 °C

Dieses Verhalten hat sich nach 28 Tagen Wasserlagerung grundlegend geändert. Der flache Verlauf der Kurve der nass geprüften Proben beruht auf einer starken Schädigung der Grenzschicht, die bei Belastung des Verbundes versagt. Durch Rücktrocknung lässt sich diese Schädigung teilweise rückgängig machen. Der deutlich angestiegene Schubmodul weist auf eine Nachvernetzung des Klebstoffes hin. Mit einem zunächst annähernd linearen und anschließend degressiven Anstieg entspricht der Kurvenverlauf dem üblichen Verhalten semistruktureller und struktureller Klebstoffe. Die Verbundfestigkeit erreicht jedoch nicht mehr die Werte der ungealterten Proben.

6.2.1.1.1 Zugscherfestigkeit τ_{\max}

Die ungealterten Referenzproben besitzen eine Zugscherfestigkeit von $6,5 \pm 0,4$ N/mm². Durch die Wasserlagerung nimmt sie kontinuierlich ab und beträgt nach 28 Tagen noch $1,5 \pm 0,2$ N/mm² (Diagramm 13).

Die Rücktrocknung der Proben führt zunächst zu einem Anstieg der Zugscherfestigkeit auf $6,7 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$ nach 7 Tagen Alterung. Erst danach kommt es auch nach Rücktrocknung zu einem Absinken auf $3,3 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$ nach 28 Tagen.

Der Abfall der Zugscherfestigkeit ist nicht auf eine Schwächung des Klebstoff-Grundmaterials, sondern der Grenzschicht zurückzuführen, wie die Bruchbilder zeigen (Kapitel 6.2.1.2). Der Anstieg der Zugscherfestigkeit nach Rücktrocknung lässt darauf schließen, dass es sich bei dieser Schwächung um einen reversiblen Effekt handelt.

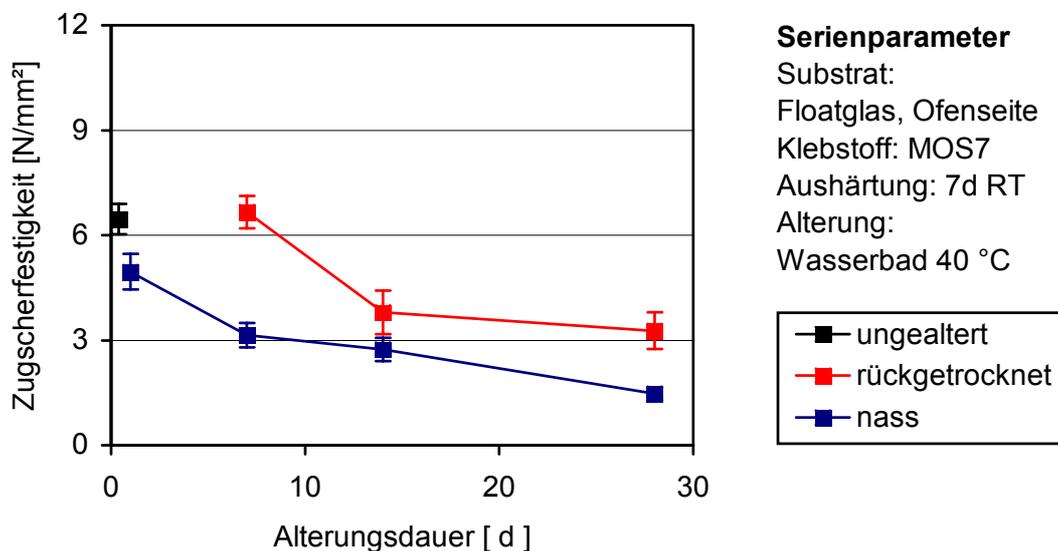


Diagramm 13: Änderung der Zugscherfestigkeit mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C und Rücktrocknung

6.2.1.1.2 Gleitung bei Maximalspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Die Gleitung bei der maximal auftretenden Zugscherspannung beträgt im ungealterten Zustand $1,2 \pm 0,05$. Sie sinkt sowohl bei den nass geprüften Proben als auch bei den rückgetrocknet geprüften Proben im Verlauf der Alterung kontinuierlich ab und beträgt nach 28 Tagen noch $0,5 \pm 0,1$.

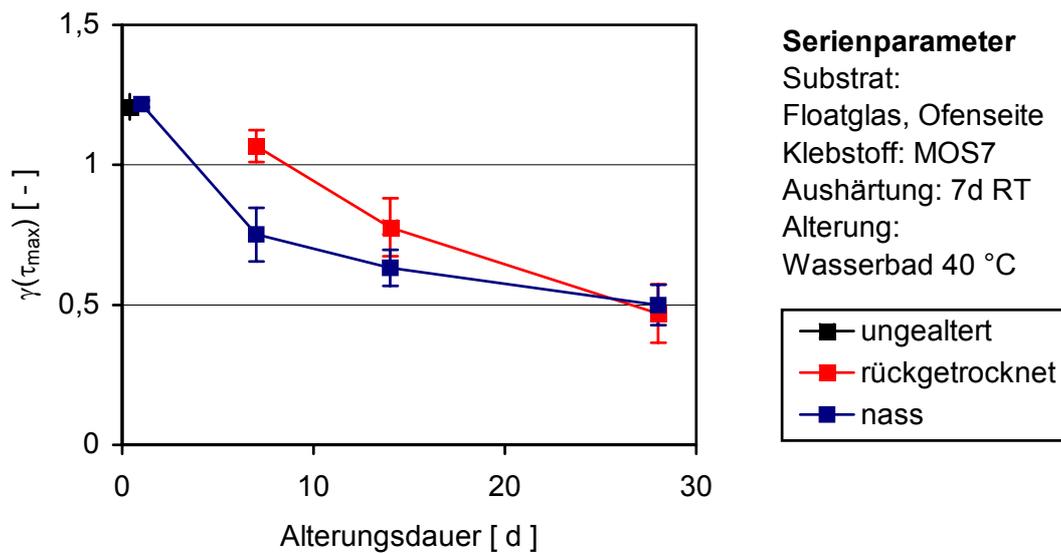


Diagramm 14: Änderung der Gleitung bei maximaler Schubspannung mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C und Rücktrocknung

Die Abnahme der Gleitung bei Maximalspannung entspricht dabei tendenziell der Abnahme der Zugscherfestigkeit (Diagramm 15), so dass allein daraus nicht auf eine Änderung des mechanischen Verhaltens des Klebstoffes geschlossen werden kann. Dies ist erst unter Berücksichtigung der Änderung des Schubmoduls G_{20} möglich.

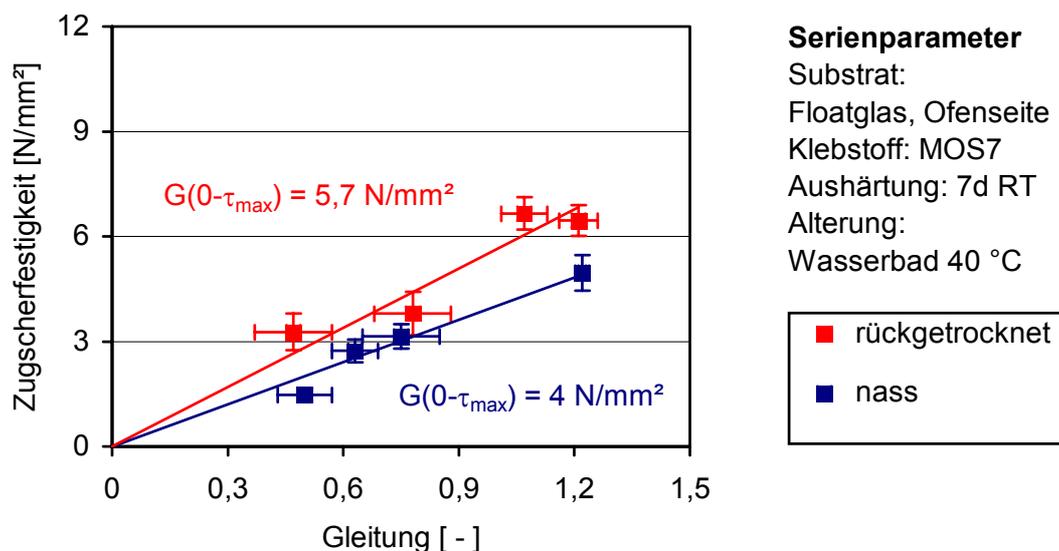


Diagramm 15: Änderung von Zugscherfestigkeit und zugehöriger Gleitung mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C und Rücktrocknung

6.2.1.1.3 Schubmodul G_{20}

Nach einer einwöchigen Härtung bei Umgebungsbedingungen beträgt der Schubmodul des Klebstoffes MOS 7 in den geprüften Glasverbunden $1,8 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$. Die eintägige Wasserlagerung bei 40°C führt nicht zu einer Änderung dieses Wertes. Der Schubmodul der nass geprüften Proben steigt nach sieben Tagen Alterung auf $5,5 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$ und nach 14 Tagen auf den maximalen gemessenen Wert von $6,5 \pm 0,7 \text{ N/mm}^2$. Beim nächsten Messpunkt nach 28 Tagen ist der gemessene Schubmodul auf $3,5 \pm 0,6 \text{ N/mm}^2$ abgefallen.

Die einwöchige Rücktrocknung der sieben Tage gealterten Verbunde führt im Vergleich zu den nass geprüften Proben zu einem Anstieg um 3 N/mm^2 auf $8,5 \pm 0,8 \text{ N/mm}^2$. Der gemessene Wert sinkt nach 14tägiger Lagerung und Rücktrocknung auf $6,5 \pm 1,2 \text{ N/mm}^2$ ab. Durch die Verlängerung der Alterungsdauer auf 28 Tage ändert sich dieser Wert nicht mehr.

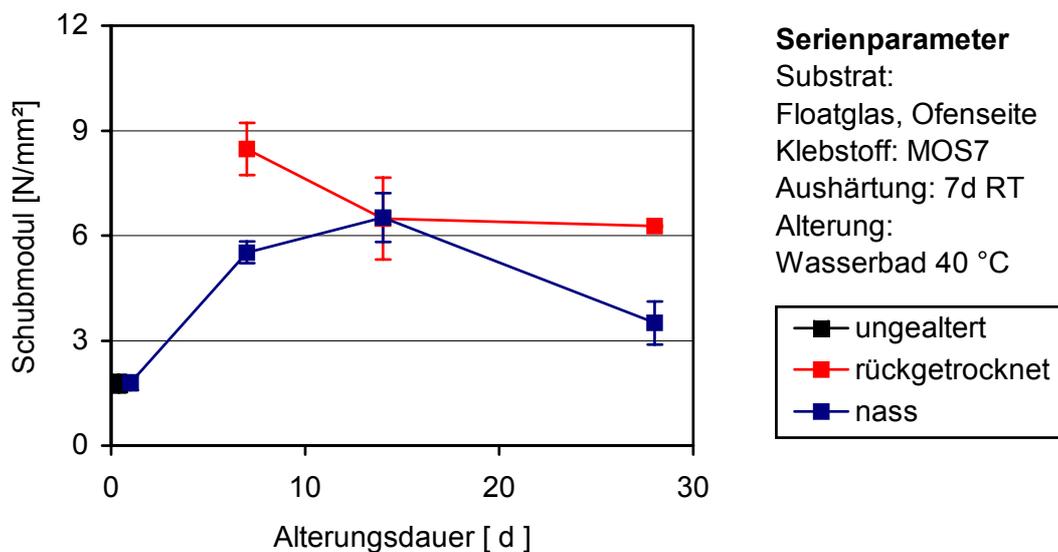


Diagramm 16: Änderung des Schubmoduls G_{20} mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40°C und Rücktrocknung

Der Anstieg des Schubmoduls im Verlauf der Wasserlagerung wird durch die Nachvernetzung beider Phasen des verwendeten Polymergemisches hervorgerufen, wie die in Kapitel 6.2.6 beschriebenen FTIR-Untersuchungen zeigen.

Der bei längeren Lagerungsdauern gemessene Abfall beruht nicht auf einer Degradation des Polymers, sondern auf der Schwächung der Grenzschicht Glas-Klebstoff, durch die es zu einem Abgleiten des Klebstoffes von der Glas-

oberfläche kommt. Die dadurch gemessene größere Verformung täuscht einen geringen Schubmodul des Klebstoffs vor. Eine sensorische Bewertung des Klebstoffes nach der Schubspannungs-Gleitungs-Messung zeigt aber, dass der Modul durch die Wasserlagerung deutlich angestiegen ist. In diesem Zustand ist die Verbindung in für technische Anwendungen nicht mehr tolerierbarem Ausmaß geschädigt.

6.2.1.2 Bruchbilder

In Abbildung 44 sind typische Bruchbilder der mit MOS 7 verklebten und vor und nach Wasserlagerung geprüften Modellverbunde dargestellt.

Im ungealterten Zustand versagen die Proben grenzschichtnah kohäsiv mit einzelnen kleineren adhäsiven Anteilen. Die eintägige Wasserlagerung führt bereits zu einem deutlichen Anstieg des adhäsiven Anteils am Bruchbild. Ab einer Alterungsdauer von 7 Tagen Wasserlagerung versagen die nass geprüften Proben dann vollständig adhäsiv.



ungealtert



28 d rückgetrocknet



7 d nass



7 d rückgetrocknet

Abbildung 44: Bruchbilder mit MOS 7 verklebter Glasverbunde nach Wasserlagerung bei 40 °C

Die Rücktrocknung der Proben führt bis zu einer Alterungsdauer von 7 Tagen zu einem Wechsel des Bruchbildes von adhäsiv zu vollständig kohäsiv, bei gleichzeitig deutlichem Anstieg der Zugscherfestigkeit. Dies deutet auf eine weitgehende Erholung der Grenzfläche im Verlauf der Rücktrocknung und Zunahme der Kohäsionskräfte im Klebstoff hin. Bei einer Verlängerung der Alterungsdauer kommt es zu einer irreversiblen Schädigung der Grenzschicht und nach 28 Tagen Wasserlagerung zeigen auch die nach Rücktrocknung geprüften Proben ein vollständig adhäsives Bruchbild (Abbildung 44).

Auffällig ist des Weiteren die starke Änderung der Farbe des Klebstoffes von milchig-weiß zu gelb-braun. Die Verfärbung findet nicht nur im Verlauf der Wasserlagerung, sondern ebenso im Verlauf der Rücktrocknung der Proben statt (Abbildung 44 unten). Diese Beobachtung führt zu einer systematischen Untersuchung des Einflusses einer trockenen Warmlagerung auf die Eigenschaften der mit MOS 7 verklebten Verbunde (Kapitel 6.2.2).

6.2.2 Trockene Warmlagerung

Das Alterungsverhalten der mit MOS 7 verklebten Verbunde bei Wasserlagerung mit Rücktrocknung sowie die Untersuchung des Klebstoffes mittels FTIR zeigen, dass dieser nicht nur durch das auf die Klebung einwirkende Wasser, sondern auch durch die erhöhte Temperatur beeinflusst wird. Um diesen Einfluss zu untersuchen, werden Modellverbunde nach einer einwöchigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen einer Warmlagerung von sieben und 14 Tagen Dauer bei 40 °C, 50 °C, 60 °C und 70 °C unterzogen.

Da MOS 7 zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht zur Verfügung stand, wurden die Untersuchungen zur trockenen Warmlagerung mit dem Klebstoff EP 001 der Firma CEMEDINE Co., Ltd., Japan durchgeführt. Dieser Klebstoff beruht nach Angaben des Rohstoffherstellers auf der gleichen Grundrezeptur.

6.2.2.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Das in Diagramm 17 dargestellte Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten des für die Warmlagerung verwendeten Klebstoffes EP 001 gleicht im ungealterten Zustand dem Verhalten des Klebstoffes MOS 7 (Diagramm 12).

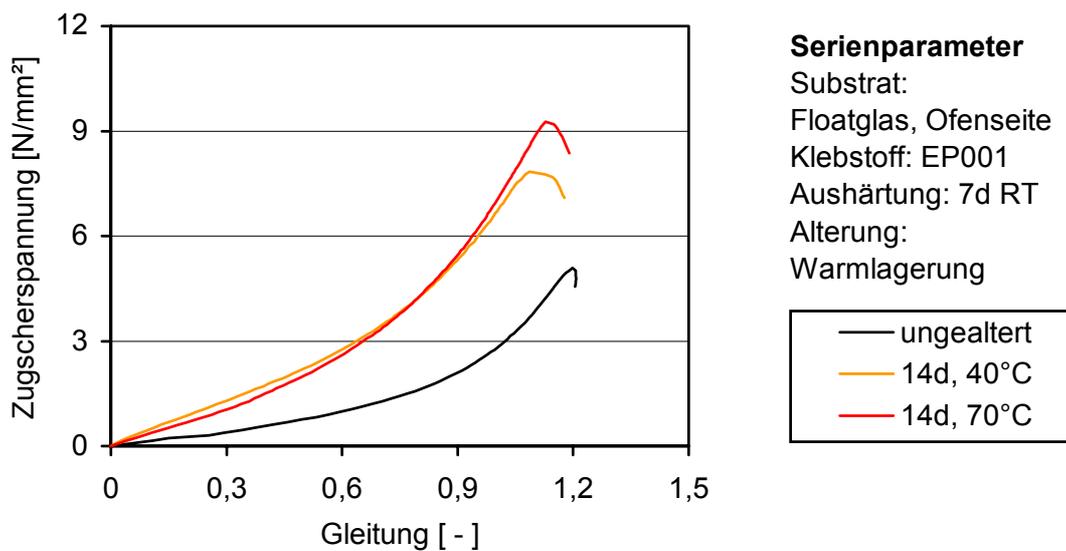


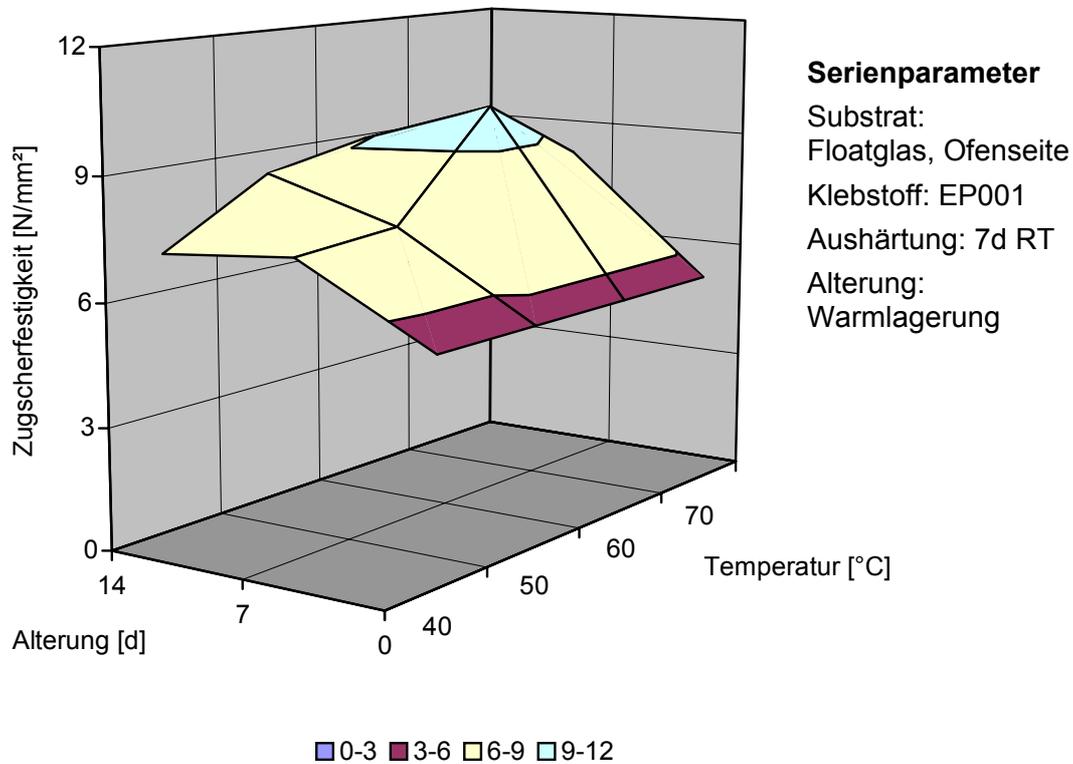
Diagramm 17: Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten von EP 001 vor und nach Warmlagerung

Die Schubspannungs-Gleitungs-Kurve verläuft im Referenzzustand nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen progressiv ansteigend. Durch die trockene Warmlagerung kommt es zu einem deutlichen Anstieg sowohl der Zugscherfestigkeit als auch des Schubmoduls. Während jedoch die Erhöhung des Schubmoduls von der Lagerungstemperatur nicht wesentlich beeinflusst wird, steigt die Festigkeit der Verbunde mit zunehmender Lagerungstemperatur etwas an. Die maximale Zugspannung der Modellverbunde wird dabei bei leicht verringerter Gleitung des Klebstoffes erreicht.

6.2.2.1.1 Zugscherfestigkeit τ_{\max}

Die Zugscherfestigkeit der mit EP 001 geklebten Verbunde beträgt nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen $5,4 \pm 0,9 \text{ N/mm}^2$. Bei einer Temperatur von 40°C ist nach sieben Tagen Lagerung eine Steigerung um etwa 30 Prozent auf $7,2 \text{ N/mm}^2$ eingetreten. Die Verlängerung der Lagerungsdauer auf 14 Tage führt zu keiner signifikanten Änderung dieses Wertes. Bei einer Lagerungstemperatur von 50°C entspricht die Zugscherfestigkeit in etwa den 40°C -Proben, es kommt aber bei einer Verlängerung der Lagerungsdauer auf zwei Wochen zu einem weiteren Anstieg auf $8,4 \text{ N/mm}^2$. Die maximale gemessene Zugscherfestigkeit wird mit 10 N/mm^2 nach einer einwöchigen Lagerung bei 60°C erreicht. Bei dieser Temperatur führt eine Verlängerung der

Lagerung zu einem Absinken um etwa 10 Prozent. Die bei 70 °C gelagerten Proben erreichen nach einer Woche eine Festigkeit von 8,4 N/mm², dieser Wert entspricht in etwa auch dem Wert der zweiwöchigen Alterung (Diagramm 18).



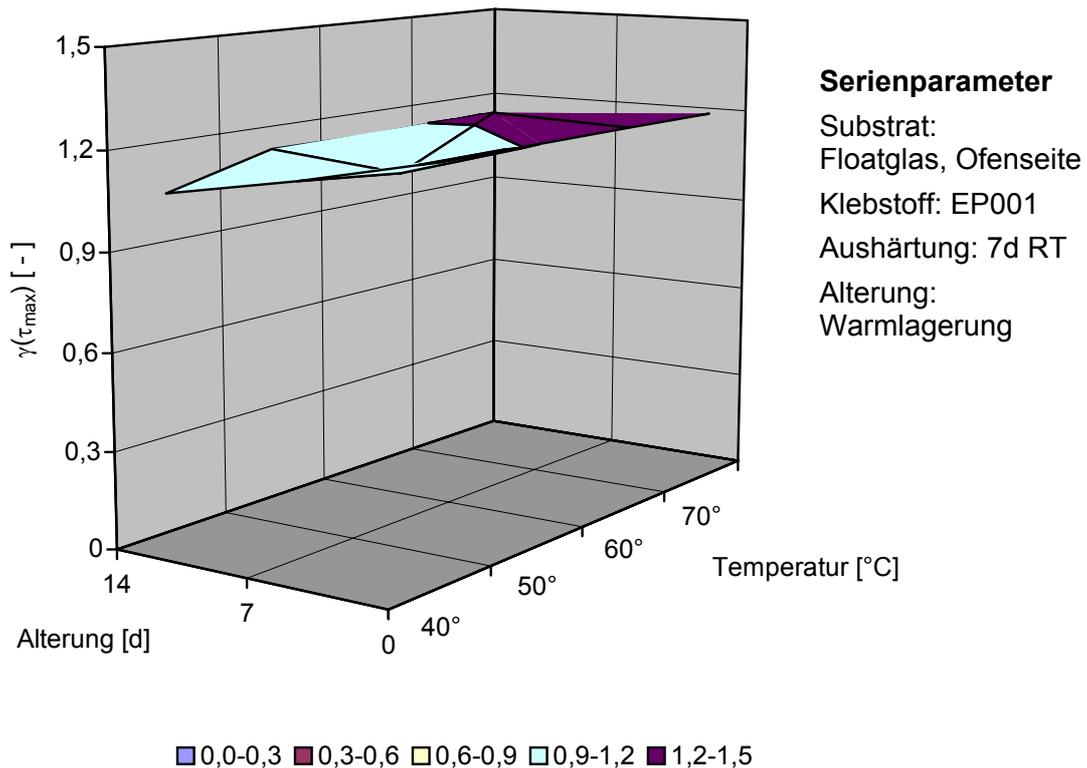
τ_{\max}		Alterungstemperatur [°C]			
		40	50	60	70
Alterungs- dauer [d]	0	5,4±0,9			
	7	7,2±0,4	7,4±0,9	10±1,1	8,4±1
	14	6,9±1	8,4±0,7	8,9±0,6	8,8±1,1

Diagramm 18: Änderung der Zugscherfestigkeit mit EP 001 geklebter Glasverbunde durch Warmlagerung in Abhängigkeit von Lagerungstemperatur und -dauer

6.2.2.1.2 Gleitung bei Maximalspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Die Gleitung bei Maximalspannung beträgt im ungealterten Zustand 1,21±0,04 und fällt durch die Warmlagerung leicht ab. Dabei ist der Abfall von der Lagerungstemperatur weitgehend unabhängig und beträgt nach 14 Tagen etwa 8 %.

Zu berücksichtigen ist dabei die gleichzeitig um etwa 60 % gestiegene Zugscherfestigkeit (Diagramm 18), woraus sich das in Diagramm 17 gezeigte, deutlich veränderte mechanische Verhalten ergibt.



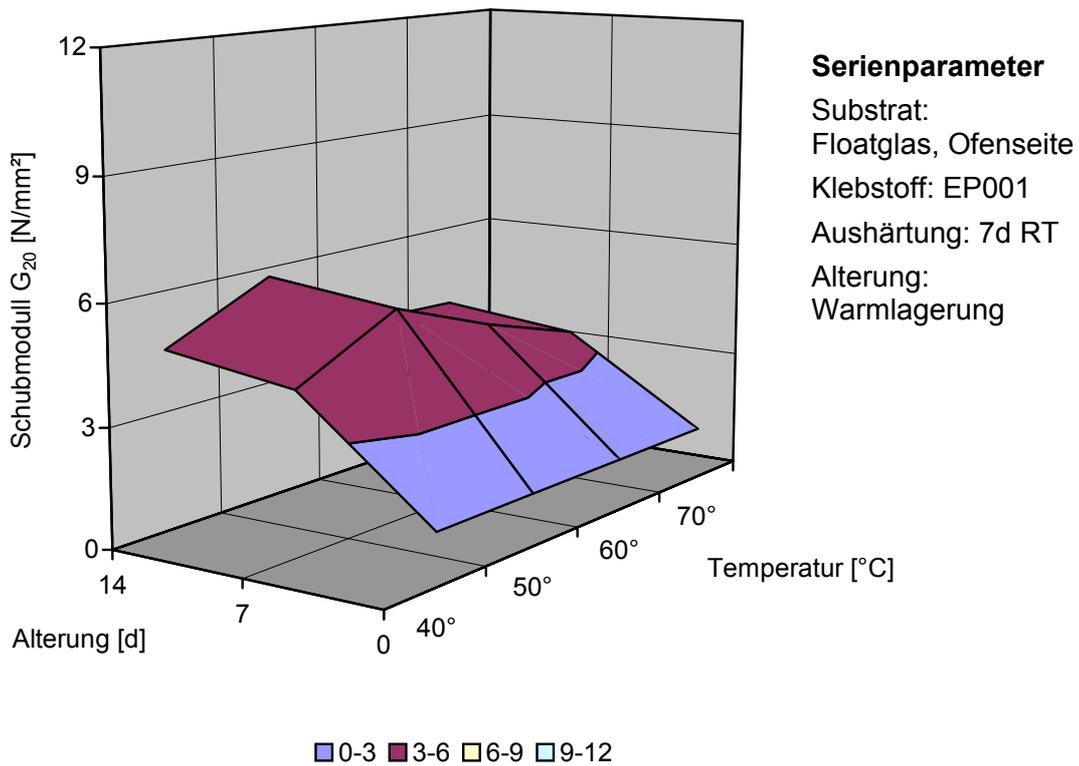
$\gamma(\tau_{\max})$		Alterungstemperatur [°C]			
		40	50	60	70
Alterungs- dauer [d]	0	1,21±0,04			
	7	1,12±0,05	1,09±0,05	1,23±0,10	1,11±0,10
	14	1,05±0,16	1,13±0,04	1,12±0,06	1,13±0,08

Diagramm 19: Änderung der Gleitung bei maximaler Zugscherspannung mit EP 001 geklebter Glasverbunde durch Warmlagerung in Abhängigkeit von Lagerungstemperatur und -dauer

6.2.2.1.3 Schubmodul G_{20}

Der Schubmodul der mit EP 001 hergestellten Modellverbunde beträgt im ungealterten Zustand $1,3\pm 0,2$ N/mm² und entspricht damit dem Schubmodul des Klebstoffes MOS 7.

Durch die trockene Warmlagerung bei 40 °C erhöht sich dieser Wert innerhalb einer Woche etwa auf das dreifache, eine weitere Lagerung für eine Woche bei derselben Temperatur ändert diesen Wert fast nicht mehr. Eine Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 50 °C führt zu dem höchsten gemessenen Schubmodul von 5,8 N/mm² nach zwei Wochen. Bei dieser Temperatur kommt es offensichtlich noch nicht zur Degradation des Polymers.



G_{20}		Alterungstemperatur [°C]			
		40	50	60	70
Alterungs- dauer [d]	0	1,3±0,2			
	7	4,1±1,5	5,4±0,5	4,3±1,3	3,5±1,4
	14	4,5±1,1	5,8±1,5	4±0,9	3,9±0,4

Diagramm 20: Änderung des Schubmoduls G_{20} mit EP 001 geklebter Glasverbunde durch Warmlagerung in Abhängigkeit von Lagerungstemperatur und -dauer

Bei Lagerungstemperaturen von 60 °C und 70 °C deuten dagegen die geringeren Schubmoduln von etwa 4 N/mm² auf eine Schädigung des Klebstoffes im Verlauf der Alterung hin.

6.2.2.2 Bruchbilder

Abbildung 46 zeigt die Änderung des Bruchbildes der Modellverbunde bei trockener Warmlagerung gegenüber dem in Abbildung 45 dargestellten Referenzzustand nach einer Woche Aushärtung bei Umgebungsbedingungen.

Die erhöhte Temperatur ist ein gleichmäßig auf die Verbindung einwirkender äußerer Einfluss, so dass die Änderung der Eigenschaften nicht vom Rand der

Klebung zum Mittelpunkt hin erfolgt sondern gleichmäßig über die ganze Klebfläche.

Bei einer Lagerungstemperatur von 40 °C kommt es nach sieben Tagen zu einer leichten Gelbverfärbung des Klebstoffes, deren Intensität nach weiteren sieben Tagen etwas zunimmt. Die Erhöhung der Lagerungsdauer auf 50 °C führt zu einer Beschleunigung dieses Effekts. Bei Lagerungstemperaturen von 60 °C und 70 °C ist die Verfärbung des Klebstoffes deutlich stärker und erreicht einen bräunlichen Farbton. Die Verfärbung der bei 70 °C gelagerten Proben hat dabei bereits nach einer Woche den Endzustand erreicht.

Aus den Verfärbungen und den mechanischen Kennwerten lässt sich schließen, dass eine Lagerung bei Temperaturen bis zu 50 °C keine deutlichen negativen Auswirkungen auf den Klebstoff hat. Höhere Temperaturen führen zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Kennwerte und zur Braunfärbung.

Im Zugscherversuch versagen die bei bis zu 60 °C gelagerten Proben grenzschichtnah kohäsiv. Nach sieben Tagen Lagerung bei 70 °C versagen die Proben ebenfalls grenzschichtnah kohäsiv, eine Verlängerung der Lagerungsdauer auf 14 Tage führt dann aber zu einem adhäsiven Bruch des Verbundes.



Abbildung 45: Bruchbild EP 001 ungealtert

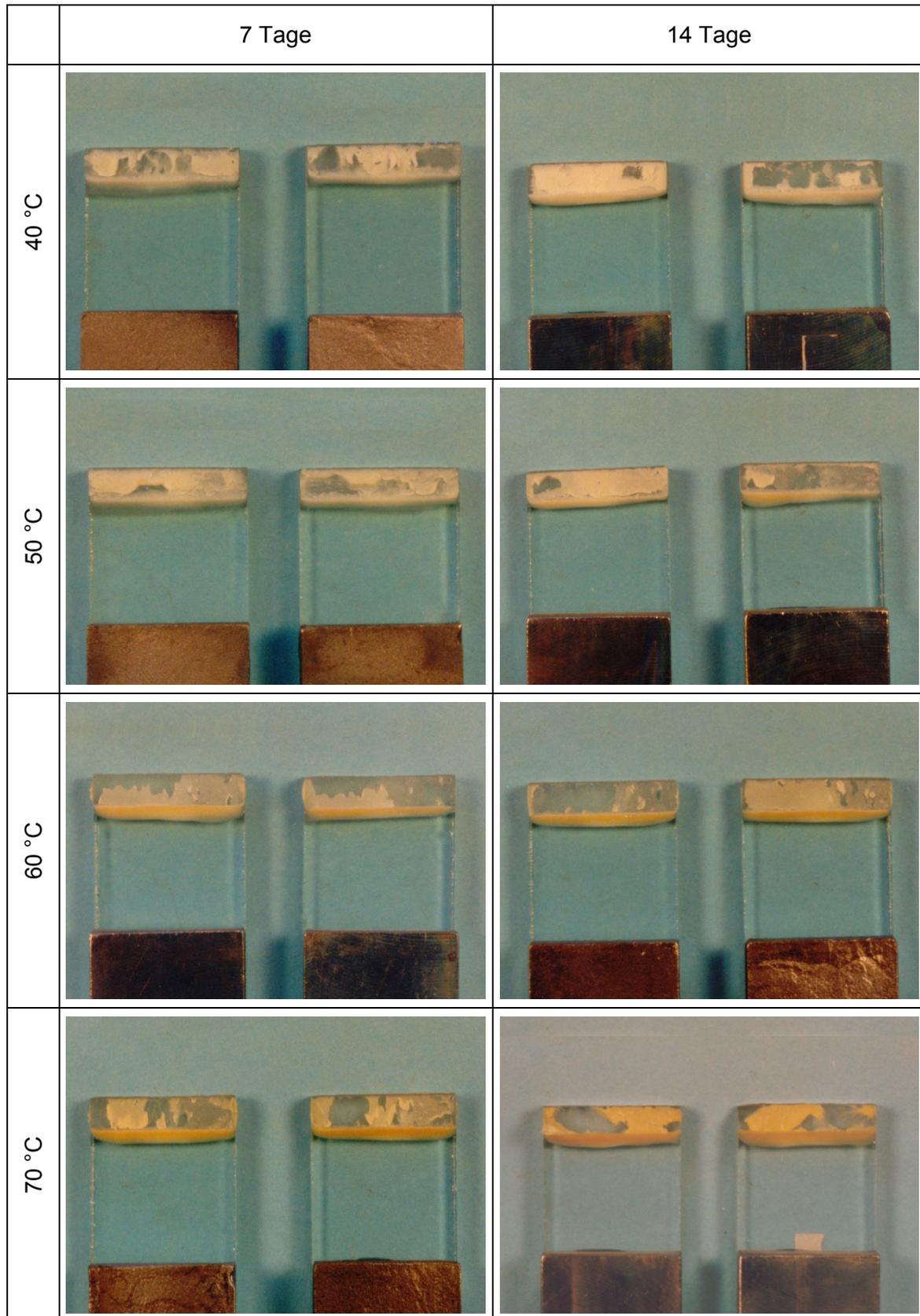


Abbildung 46: Bruchbilder von EP 001 vor und nach trockener Warmlagerung

6.2.3 Künstliche Bewitterung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Verhalten der mit einem epoxidverstärktem MS-Polymerklebstoff hergestellten Modellverbunde unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur untersucht. Die künstliche Bewitterung, deren Ergebnisse in diesem Kapitel beschrieben werden, erweitert das Spektrum der simulierten Umwelteinflüsse um die Sonneneinstrahlung.

6.2.3.1 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

In Diagramm 21 sind repräsentative Schubspannungs-Gleitungs-Kurven im Referenzzustand und nach künstlicher Bewitterung zusammengestellt.

Die künstliche Bewitterung führt durch die Erhöhung der Temperatur und des Feuchteangebotes zunächst zu einer Nachvernetzung des Klebstoffes und damit zu einem Anstieg von Schubmodul und Zugscherfestigkeit nach einer Alterungsdauer von drei Wochen.

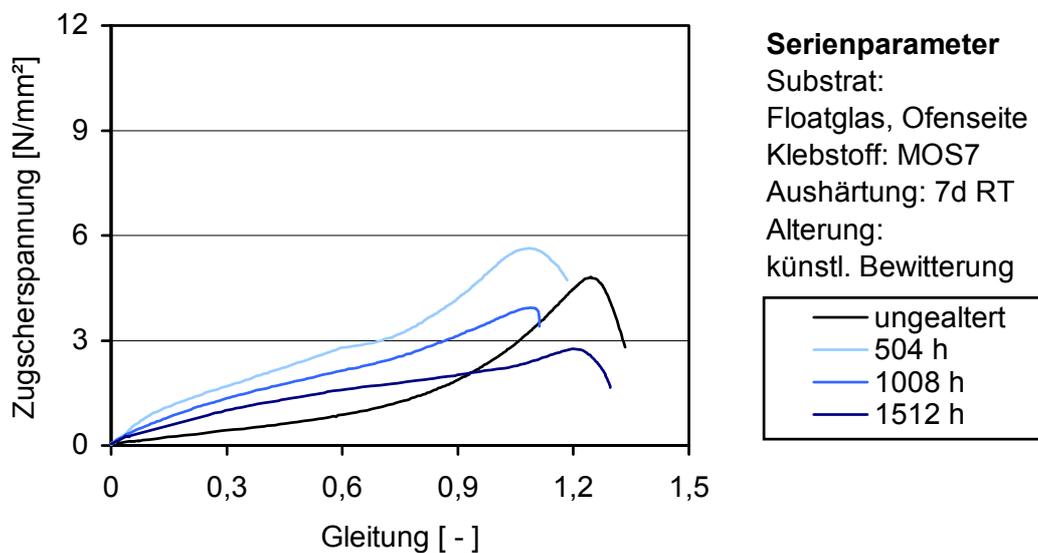


Diagramm 21: Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten von MOS 7 vor und nach künstlicher Bewitterung

Nach sechs Wochen künstlicher Bewitterung kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Verbundes, die sich in einer Verringerung des Schubmoduls beim Erreichen der Maximallast bemerkbar macht. Diese Tendenz setzt sich bei einer weiteren Verlängerung der Alterungsdauer auf neun Wochen fort.

6.2.3.1.1 Zugscherfestigkeit

Die Zugscherfestigkeit der ungealterten Referenzproben beträgt bei der Versuchsserie „künstliche Bewitterung“ nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen $5 \pm 1 \text{ N/mm}^2$.

Nach dreiwöchiger Bewitterung ist die Zugscherfestigkeit aufgrund der Nachvernetzung der beiden Phasen des Polymergemisches auf $5,6 \pm 0,9 \text{ N/mm}^2$ angestiegen. Dies entspricht einer Erhöhung der Scherfestigkeit um 13 %. Das Versagen des Modellverbundes findet dabei bereits im Bereich der bestrahlten Grenzschicht statt, ein Hinweis auf die beginnende Degradation des Klebstoffes.

Im weiteren Verlauf der Alterung schreitet die Schädigung des Polymers mit der Folge einer stetig abfallenden Zugscherfestigkeit fort. Nach neun Wochen oder 1512 h ist die Maximalspannung auf $2,8 \pm 0,6 \text{ N/mm}^2$ abgefallen, dies entspricht 56% des Ausgangswertes der Serie.

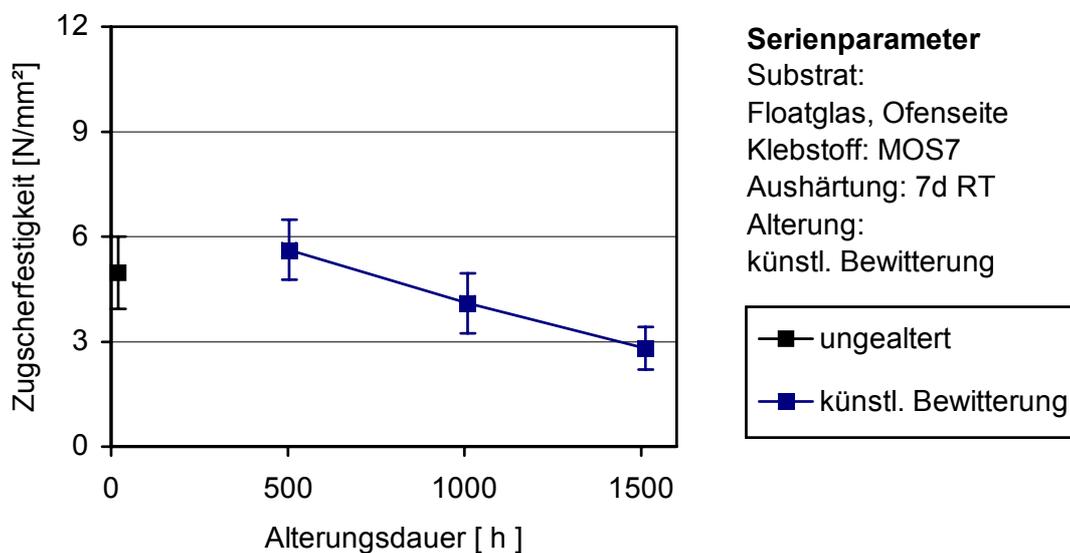


Diagramm 22: Änderung der Zugscherfestigkeit mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch künstliche Bewitterung

6.2.3.1.2 Schubmodul G_{20}

Im Referenzzustand beträgt der Schubmodul bei einer Dehnung von 20 % $1,2 \pm 0,6 \text{ N/mm}^2$. Die große Streuung der Werte ist auf eine relativ große Streuung

der Klebschichtdicken der Serie im Bereich zwischen 0,16 mm und 0,53 mm zurückzuführen.

Durch die Nachvernetzung des Klebstoffes steigt der Schubmodul nach 504 h künstlicher Bewitterung auf das etwa 6fache ($6,72 \pm 0,39 \text{ N/mm}^2$) an. Der Abfall im weiteren Verlauf der Alterung ist vorwiegend auf die Degradation des Polymers in Grenzschichtnähe zurückzuführen, wodurch es zu einem Abscheren des Klebstoffes im Bereich der Grenzschicht schon bei kleinen Lasten und damit zu einer größeren Verformung der Verbindung kommt.

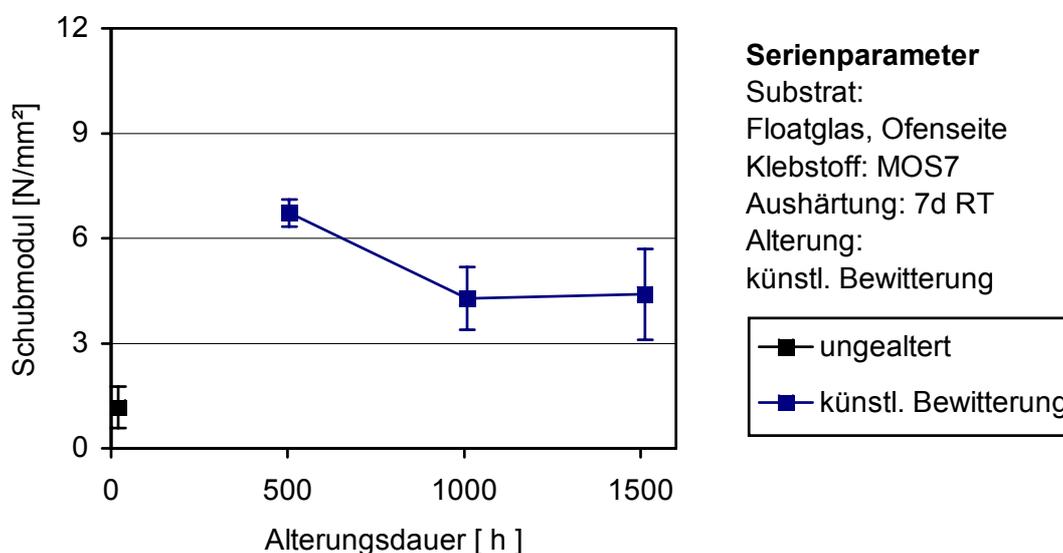


Diagramm 23: Änderung des Schubmoduls G_{20} mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch künstliche Bewitterung

Bei einer Verlängerung der Alterungsdauer auf 1512 h ändert sich der Schubmodul nicht mehr signifikant. Das Ergebnis der nach 1512 h geprüften Charge beträgt $4,4 \pm 1,6 \text{ N/mm}^2$ und entspricht damit dem Ergebnis der nach 1008 h geprüften Proben.

6.2.3.1.3 Gleitung bei maximaler Schubspannung $\gamma(\tau_{\max})$

Die Gleitung bei der maximalen Schubspannung beträgt im ungealterten Zustand 1,2. Dieser Wert sinkt nach 504 h künstlicher Bewitterung auf 1,1 ab. Eine weitere Verlängerung der Alterungsdauer führt nicht mehr zu einer signifikanten Änderung dieses Wertes.

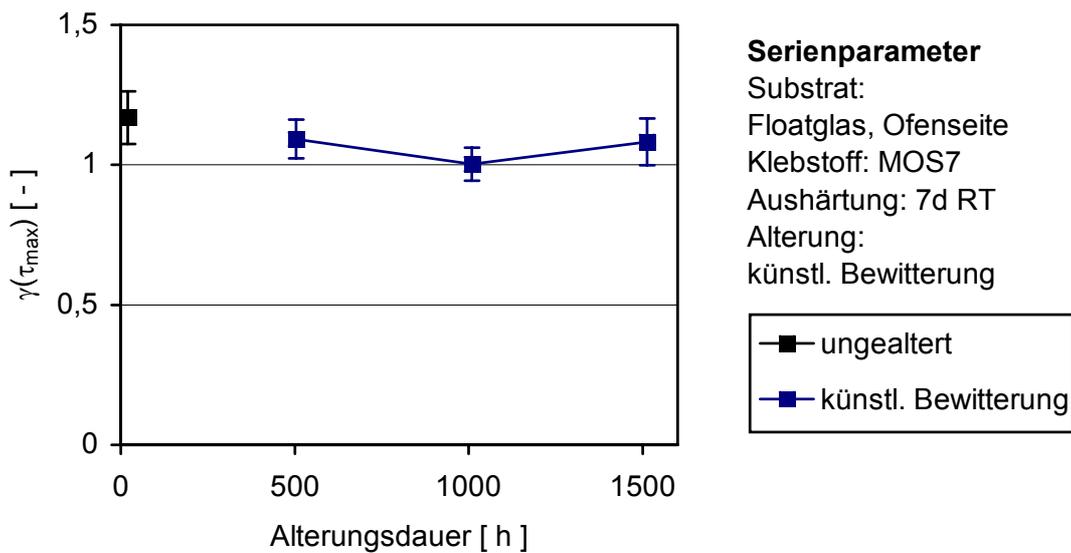


Diagramm 24: Änderung der Gleitung $\gamma(\tau_{max})$ mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch künstliche Bewitterung

6.2.3.2 Bruchbilder

Die künstlich bewitterten Proben versagen im ungealterten Zustand grenzschichtnah kohäsiv im Klebstoff, der eine milchig-weiße Farbe aufweist und von gummiartiger Konsistenz ist. Die an Luft ausgehärteten Oberflächen von MOS 7 sind nach der siebentägigen Aushärtung bei Raumtemperatur etwas klebrig.

Im Verlaufe der künstlichen Bewitterung verliert sich diese Klebrigkeit, es kommt zu einer deutlich fühlbaren Versprödung des Klebstoffes und die anfangs milchig-weiße Farbe weicht zunehmend einem gelb-bräunlichen Ton. Nach der künstlichen Bewitterung wechselt die Bruchart zu einem adhäsiven Bruch mit kleineren kohäsiven Anteilen (Abbildung 47).

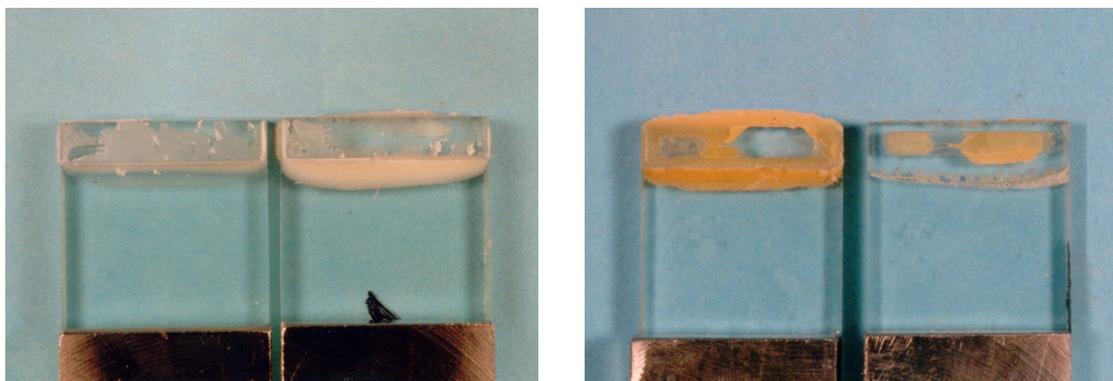


Abbildung 47: Änderung des Bruchbildes mit MOS 7 geklebter Glasverbunde durch künstliche Bewitterung; links: ungealtert, rechts: 1008 h Alterung

6.2.4 Natürliche Bewitterung

Die Ergebnisse der beschleunigten Alterung der mit MOS 7 gefügten Verbunde werden ebenso wie die der Silikonverbunde durch eine Freibewitterung verifiziert. Nach zwei Jahren Auslagerung zeigen die Klebflächen der untersuchten Druckscherproben ähnlich wie bei künstlicher Bewitterung eine von außen nach innen verlaufende Schädigung der Klebfläche sowie eine Verfärbung des Klebstoffes von milchig-weiß zu gelblich. Die Druckscherfestigkeit beträgt nur noch $3,4 \pm 0,9 \text{ N/mm}^2$ und zeigt damit gegenüber der künstlichen Bewitterung bei ähnlicher Farbänderung einen stärkeren Abfall. Dieser ist wahrscheinlich auf die höhere Feuchtebelastung im Verlauf der Freibewitterung zurückzuführen. Während bei der künstlichen Bewitterung durch die hohe Probenraumtemperatur das Wasser nach der Beregnungsperiode relativ schnell verdunstet, ist die Umgebungstemperatur in der Natur nach einem Regen geringer, was eine längere Zeitspanne bis zur Trocknung der Probe zur Folge hat.

Die Proben weisen derart starke Schäden auf, dass sie nicht mehr einsatzfähig sind.

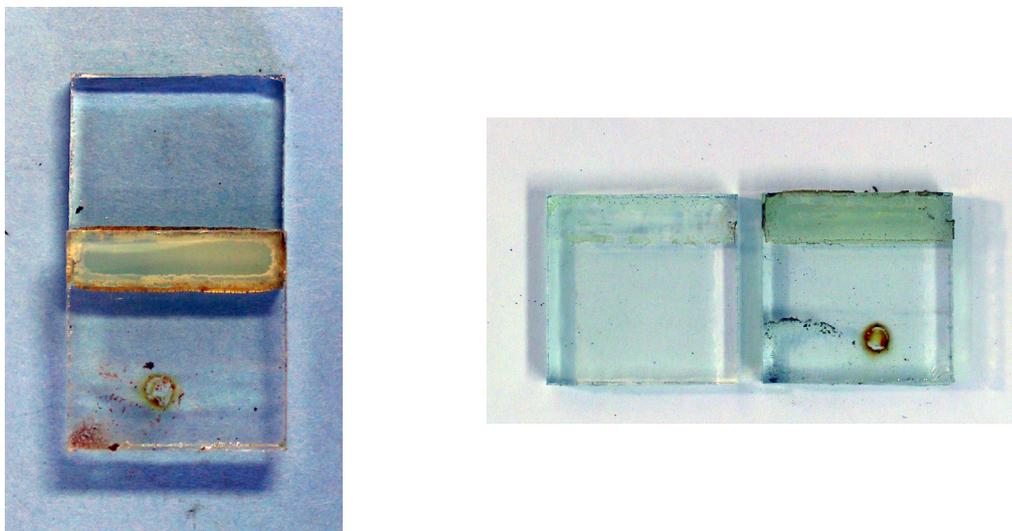


Abbildung 48: Klebflächen von MOS 7 nach 2 Jahren natürlicher Bewitterung; links ungeprüft, rechts geprüft

6.2.5 Lagerung unter Umgebungsbedingungen

Einige der im Rahmen der Untersuchung der Wasserbeständigkeit überzählig hergestellten Proben werden 2 Jahre im Dunkeln unter Umgebungsbedingungen gelagert. Die visuelle Begutachtung der Proben ergibt nach dieser Zeit eine

Farbänderung des Klebstoffes von milchig-weiß nach opak. Die Härte des nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen gummiartigen Klebstoffes hat zudem deutlich zugenommen und die Härte eines schlagzähen Acrylates erreicht. Die mechanische Prüfung der Proben im Zugscherversuch führt in allen Fällen zu einem Versagen des Glases. Die Zugscherfestigkeit beträgt $16,3 \pm 1,4 \text{ N/mm}^2$. Dies entspricht etwas mehr als einer Verdoppelung des als ungealtert definierten Zustandes bei einem Wechsel des Bruchbildes von kohäsiv im Klebstoff zu Substratbruch im Glas. Die Alterung führt zudem zu einem Anstieg des Schubmoduls von $1,8 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$ auf $149 \pm 16 \text{ N/mm}^2$.

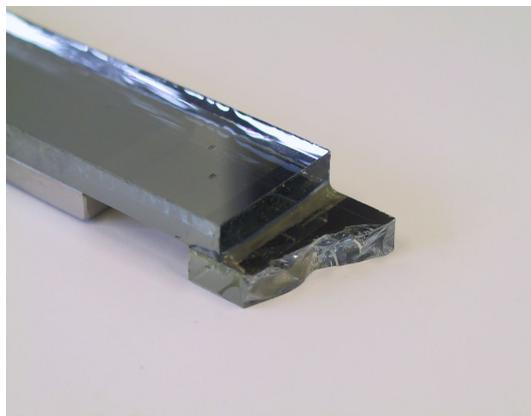


Abbildung 49: Bruchbild von MOS 7 nach 2 Jahren Lagerung unter Umgebungsbedingungen

6.2.6 FTIR-Untersuchung der Härtung von MOS 7

Das für die Formulierung von MOS 7 verwendete Polymergemisch härtet durch die Hydrolyse und Kondensation des silylierten Polyethers und die Homopolymerisation des Epoxidharzes.

Der Umsatz der jeweiligen reaktiven Gruppen kann infrarotspektroskopisch gemessen werden. Die Reaktion des modifizierten Silyls lässt sich anhand der Abnahme des Peaks der Schwingung der Silanolgruppe bei 1100 cm^{-1} , die Homopolymerisation des Epoxidharzes anhand der Abnahme des Peaks des Epoxidringes bei etwa 914 cm^{-1} nachverfolgen. In Diagramm 25 sind die gewonnenen Ergebnisse dargestellt.

Die rote Kurve zeigt eine Messung nach einer siebentägigen Lagerung des Klebstoffes bei Umgebungsbedingungen. Sowohl im Bereich der Epoxidschwingung bei einer Wellenzahl von 914 als auch im Bereich der Schwingung der

Silanolgruppe bei einer Wellenzahl von 1100 sind deutlich Peaks erkennbar. Dies zeigt, dass der Klebstoff nicht vollständig vernetzt ist.

Eine an die Aushärtung anschließende 100stündige Wasserlagerung (schwarze Kurve) führt zu einer deutlichen Abnahme der Silanol-Bande, woraus auf eine Nachvernetzung der nicht abreagierten endständigen Silanolgruppen des Klebstoffes geschlossen werden kann. Daneben kommt es aber auch zu einer Reaktion der Epoxidgruppen der EP-Phase des Klebstoffes.

Eine Lagerung im Umluftofen bei einer Temperatur von 100°C bei Umgebungsfeuchte (orange Kurve) führt zu einer deutlichen Verringerung des Epoxidpeaks, also einer deutlichen Vernetzung der Epoxidgruppen unter diesen Bedingungen, aber nur zu einer vergleichsweise geringen Abnahme des Silanolpeaks.

Eine nach der Härtung bei Umgebungsbedingungen durchgeführte 100stündige künstliche Bewitterung mit einem erhöhten Angebot von Temperatur, Feuchtigkeit und Licht (blaue Kurve) führt sowohl zu einer starken Verringerung der Epoxidbande als auch der Silanolbande. Daraus kann man schließen, dass unter feuchtwarmen Bedingungen beide Phasen des Klebstoffes deutlich nachhärten.

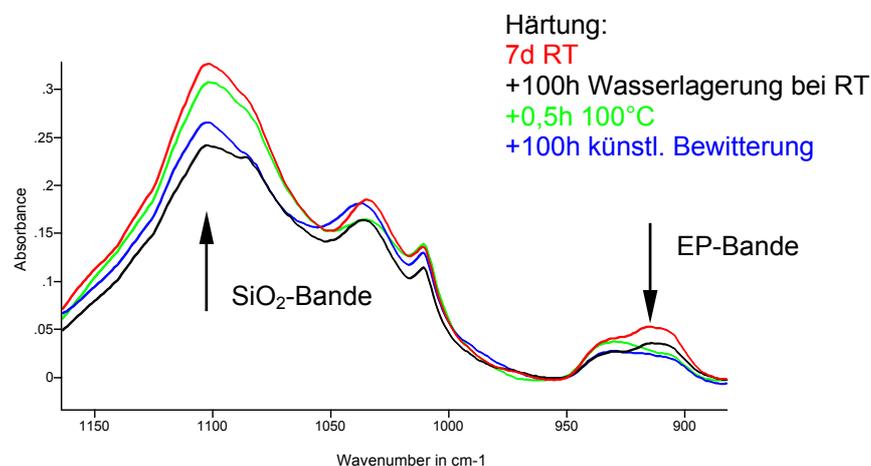


Diagramm 25: FTIR-Spektrum von MOS 7 im Referenzzustand und nach Alterung

Insgesamt führen die FTIR-Messungen zum gleichen Ergebnis wie die mechanischen Versuche: nach einer siebentägigen Härtung bei Umgebungsbedingungen ist der Klebstoff MOS 7 in großen Teilen nicht abreagiert.

6.2.7 Bewertung des Alterungsverhaltens

In den nachfolgenden Abschnitten werden die mit den verschiedenen Alterungssimulationen erzielten Versuchsergebnisse zusammengefasst und einander gegenüber gestellt. Durch den Vergleich der Auswirkungen der verschiedenen Alterungen können die Änderungen des Verbundverhaltens und des Bruchbildes dem Einfluss von Feuchtigkeit, Wärme oder Licht zugeordnet werden.

Die **Wasserlagerung** führt zu einer Beeinflussung des Klebstoffgrundmaterials, der polymeren Grenzschicht sowie der adhäsiven Bindungen zwischen Glas und polymerer Grenzschicht.

Im Klebstoffgrundmaterial kommt es während der 28tägigen Wasserlagerung zu einer deutlichen Nachvernetzung, die anhand der Zunahme des Schubmoduls der Modellverbunde zu Beginn der Alterung sowie der sensorischen Bewertung des Klebstoffes nach der Zugscherprüfung festzustellen ist und durch die FTIR-Messung bestätigt wird. Die Zunahme der Härte des Klebstoffes deutet auch darauf hin, dass der Abfall des Schubmoduls bei längeren Alterungsdauern durch die Schädigung der Grenzschicht und nicht durch die Degradation des Polymers hervorgerufen wird.

Im Referenzzustand versagen die Proben in der polymeren Grenzschicht. Die Wasseraufnahme führt zu einer Schwächung der Bindungen Glas-Klebstoff, so dass es bereits nach relativ kurzer Alterung zu einem adhäsiven Versagen kommt. Durch Rücktrocknung erholt sich bei kürzeren Alterungsdauern die Anbindung des Klebstoffes an das Glas wieder. Es kommt zum vollständig kohäsiven Versagen bei höheren Lasten als im Referenzzustand, was auf eine Stärkung der Grenzschicht durch die Wasserlagerung hindeutet. Bei längerer Wassereinwirkung kommt es zu einer irreversiblen Schädigung der Bindungen, erkennbar am adhäsiven Versagen sowohl der nass als auch der rückgetrocknet geprüften Proben.

Obwohl bei der durchgeführten Wasserlagerung der Einfluss des Wasserangebotes der dominierende Auslöser für zeitliche Änderungen des Verbundverhaltens darstellt, kann die Temperatur diese Mechanismen nicht nur beschleunigen,

nigen, sondern selbst auch zu Änderungen des Verbundes führen. Dieser Einfluss wurde durch die trockene Warmlagerung deutlich.

Die **trockene Warmlagerung** führt bei Temperaturen zwischen 40 °C und 70 °C zu einem signifikanten Anstieg der Verbundfestigkeit, wobei die Maximalspannung bei einer geringeren Gleitung des Klebstoffes erreicht wird. Die deutlichste Änderung ist die nahezu Verdreifachung des Schubmoduls G_{20} . Nach zwei Wochen Lagerung kommt es noch nicht zu einer Verringerung der Verbundfestigkeit.

Mit der Änderung der mechanischen Eigenschaften geht eine Verfärbung des Klebstoffes einher. Der im ungealterten Zustand milchig-weiße Klebstoff wird nach zwei Wochen Lagerung bei 40 °C gelblich. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verstärkung der Farbänderung, bei 70 °C weist der Klebstoff nach Warmlagerung eine bräunliche Farbe auf.

Dass die Farbänderung nicht allein durch eine Nachvernetzung einer der beiden Phasen verursacht wird, zeigen die zwei Jahre bei Umgebungsbedingungen gelagerten Modellverbunde. Bei diesen weist der Klebstoff eine opake Farbe auf, eine gelbliche Verfärbung hat nicht stattgefunden.

Die **künstliche Bewitterung** belastet die Modellprüfkörper durch Feuchtigkeit, Licht und Wärme. Die Farbänderung im Verlauf der Alterung deutet darauf hin, dass auch hier die Wärme einen bedeutenden Alterungsfaktor darstellt.

Das Aussehen der Proben nach **natürlicher Bewitterung** deutet darauf hin, dass der Einfluss der Feuchtigkeit größer und der Einfluss der Temperatur kleiner ist als bei der künstlichen Bewitterung. Es kommt zu einer geringeren Verfärbung des Klebstoffes bei stärkerer Schädigung durch vom Rand her eindringender Feuchtigkeit.

Klebstoffe auf Basis modifizierter Silane weisen nicht nur an Glas, sondern auch an metallischen Substraten eine gute und ausreichend feuchtigkeitsbeständige Haftung auf. Dies hat neben dieser eine Reihe anderer Untersuchungen der Arbeitsgruppe⁵⁸ gezeigt. Die zunehmende Verwendung dieser Polymere als Basis für Klebstoffe und Dichtstoffe bestätigen diese Erfahrungen.

Durch die Verstärkung des Klebstoffes mit einem während der Härtingsreaktion homopolymerisierenden Epoxidharz kann die Scherfestigkeit der Klebverbin-

dungen bis auf einen Wert von etwa 7 N/mm² im Referenzzustand angehoben werden. Der Klebstoff MOS 7 der Firma Konishi ist ein typischer Vertreter eines zweikomponentigen, ungefüllten Systems auf dieser Basis.

Trotz der positiven Eigenschaften des Klebstoffes ist er für den ins Auge gefassten Anwendungsfall im Bauwesen weniger geeignet.

Ein Grund hierfür ist die ungenügende UV-Beständigkeit des Klebstoffes. Für die Formulierung von Dichtstoffen ist dies kein gravierender Nachteil, da es bei Verwendung von UV-Stabilisatoren zum Stillstand der Schädigung nach Verwitterung der Oberflächenschicht kommt. Trifft die UV-Strahlung jedoch direkt auf die Grenzfläche Glas-Klebstoff, wie dies im vorgesehenen Anwendungsfall geschieht, so reicht das zerstörte Klebstoffvolumen aus, um eine Delamination des Verbundes zu bewirken. Somit können Klebstoffe auf der Basis der verwendeten Polymere zur Zeit nicht für Verbindungen, die direkter UV-Belastung ausgesetzt sind, empfohlen werden.

Eine weitere Schwäche des Klebstoffes ist die bei Umgebungsbedingungen nur unvollständig und sehr langsam ablaufende Homopolymerisation der verstärkenden Epoxidharzphase. Eine längere Lagerungsdauer des Klebstoffes unter Umgebungsbedingungen führt zu einer signifikanten Änderung der mechanischen Eigenschaften mit in technischen Anwendungen nicht tolerierbaren Eigenschaftsänderungen im Verlauf der Gebrauchsdauer.

Die oben genannten Gründe führen zu der Einschätzung, dass der verwendete Klebstoffe auf Basis silanterminierter Polypropylenoxide mit Verstärkung durch eine homopolymerisierende Epoxidharzphase für den ins Auge gefassten Anwendungsfall noch nicht geeignet ist. Deshalb werden die Untersuchungen mit diesem Klebstoff eingestellt.

6.3 Alterungsverhalten mit Metallon FL geklebter Glasverbunde

Die Untersuchungen zur dauerhaften Verklebbarkeit von Glas mit Metallon FL umfassen ebenso wie die vorangegangenen Untersuchungen mit Silikonklebstoffen und epoxidverstärkten Silyl-Klebstoffen die Umgebungseinflüsse Feuchtigkeit, Wärme und Licht. Des Weiteren wird der Einfluss der verklebten Seite des Floatglases und der Einfluss der Aushärtetemperatur des Klebstoffes auf die Beständigkeit der Verbindung untersucht.

Die Aushärtung erfolgt zunächst wie bei den zuvor untersuchten Klebstoffen eine Woche bei Raumtemperatur. Da die Heißaushärtung zweikomponentiger Epoxidharzklebstoffe in der Regel zu deutlich belastbareren und beständigeren Verbunden führt, werden außerdem Verbunde eine Stunde bei 120 °C ausgehärtet.

Die Wasserlagerung wird ebenfalls wie bei den vorangegangenen Untersuchungen bei 40 °C durchgeführt. Die zusätzliche Wasserlagerung bei 70 °C ermöglicht Aussagen über das Verhalten der Klebung unter Feuchtigkeitseinwirkung bei Einsatztemperaturen über dem Glasübergangsbereich des Klebstoffes. Die Alterungsdauer beträgt bis zu 56 Tage, die Prüfung erfolgt direkt nach der Entnahme aus dem Wasserbad und nach einer einwöchigen Rücktrocknung bei 40 °C.

6.3.1 Wasserlagerung

In den nachfolgenden Abschnitten wird die Änderung der Verbundfestigkeit bei Verklebung der Ofenseiten und der Badseiten des Floatglases nach einer Wasserlagerung in Abhängigkeit von Aushärtebedingungen und Temperatur des Wasserbades dargestellt.

Im Anschluss daran werden die Trendlinien der Ergebnisse einander gegenübergestellt und der Einfluss der verschiedenen Parameter diskutiert.

6.3.1.1 Änderung der Druckscherfestigkeit

6.3.1.1.1 Verklebung der Ofenseite

- Alterungstemperatur 40 °C

Die Druckscherfestigkeit der ofenseitig verklebten Verbunde beträgt im ungealterten Zustand 41,7 N/mm² bei einer Standardabweichung von 6,9 N/mm². Die 56tägige Wasserlagerung der Proben bei 40 °C führt zu einem Abfall der Festigkeit auf einen Mittelwert von 33,1 N/mm² mit einer Standardabweichung von 2,9 N/mm². Dies entspricht einem Festigkeitsverlust von etwa 20 %.

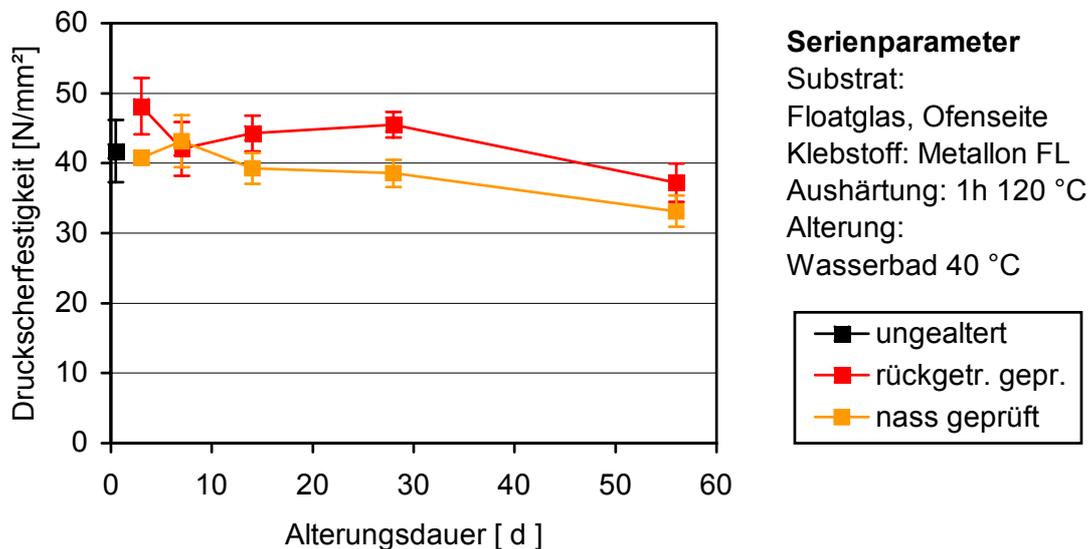


Diagramm 26: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

Nach einer 56tägigen Wasserlagerung bei 40 °C und anschließender einwöchiger Rücktrocknung der Proben bei 40 °C beträgt die Druckscherfestigkeit der Verbunde $37,2 \pm 2,1$ N/mm². Dies bedeutet, bezogen auf die Festigkeit der ungealterten Proben, einen Abfall von 11 %. Die Rücktrocknung der Verbunde führt somit zu einem Festigkeitsanstieg von 4,1 N/mm² oder etwa 12 % bezogen auf die nass geprüften Proben.

Bei sämtlichen Prüfungen tritt Glasbruch auf. In Kapitel 6.3.1.2 werden die Bruchbilder gezeigt und Ursachen für die verschiedenen Versagenslasten bei Glasbruch diskutiert.

Die eine Woche bei Raumtemperatur ausgehärteten Verbunde weisen eine Scherfestigkeit von $32,1 \text{ N/mm}^2$ bei einer Standardabweichung von $4,2 \text{ N/mm}^2$ auf. Diese sinkt nach 56tägiger Wasserlagerung bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Bruchspannung von 28 N/mm^2 bei einer Standardabweichung von $1,4 \text{ N/mm}^2$ ab, was einen Abfall der Festigkeit der nass geprüften Proben um 13% gegenüber den ungealterten Proben bedeutet.

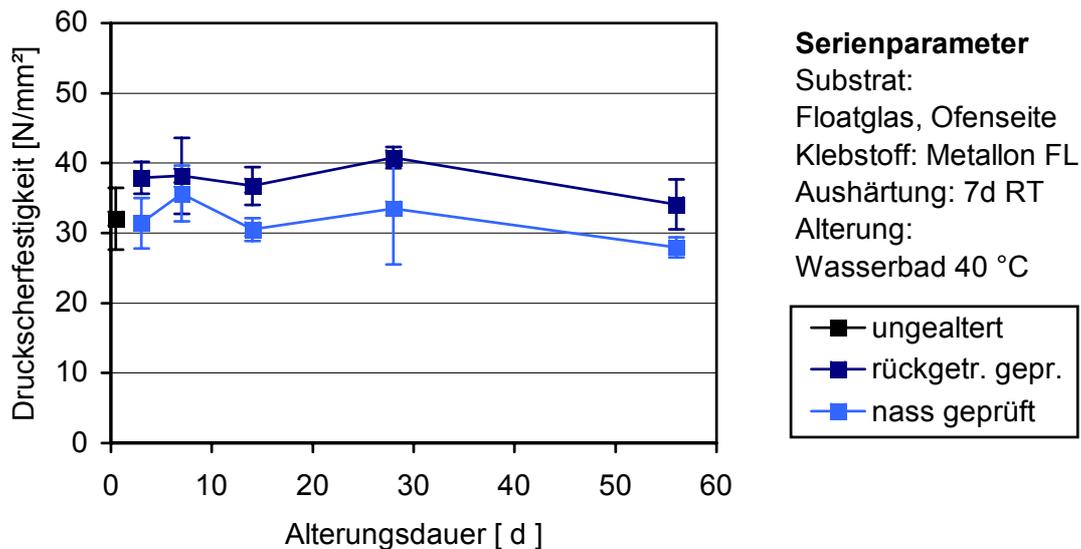


Diagramm 27: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach der Rücktrocknung beträgt die Druckscherfestigkeit $34,1 \text{ N/mm}^2$ bei einer Standardabweichung von $3,6 \text{ N/mm}^2$. Verglichen mit den Referenzproben ist somit im Mittel sogar ein leichter Anstieg um 2 N/mm^2 festzustellen. Auch die bei Raumtemperatur ausgehärteten Verbunde versagen während der Prüfung durch Glasbruch.

- Alterungstemperatur $70 \text{ }^\circ\text{C}$

In den nächsten beiden Diagrammen werden die Versuchsergebnisse der bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ gealterten Proben dargestellt. Erfahrungsgemäß führt die Alterung bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des Klebstoffes zu einer sehr viel schnelleren Schädigung der Verbindung als die Alterung bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur.

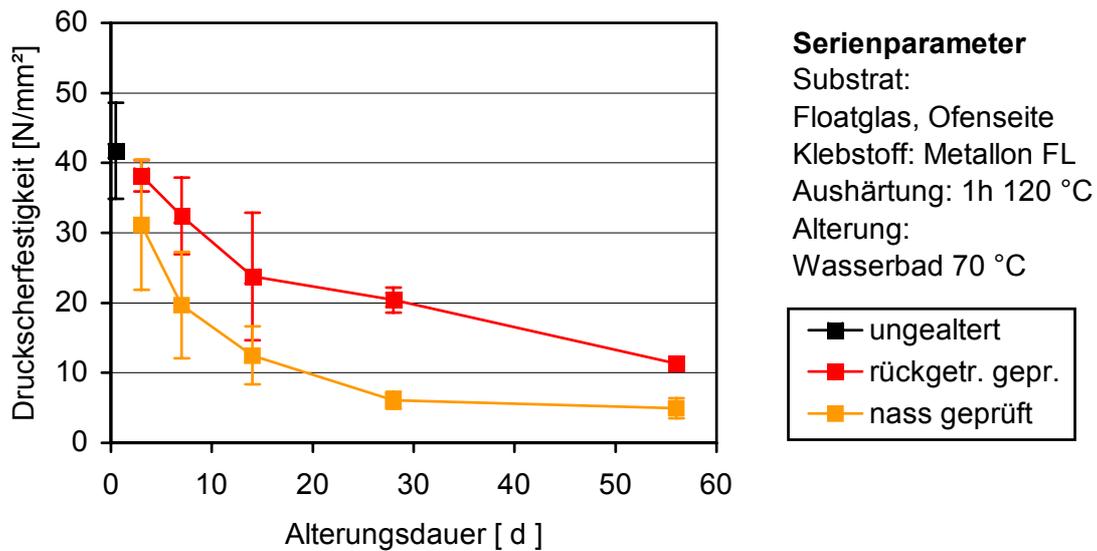


Diagramm 28: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 70 °C

Die bei 120 °C ausgehärteten Verbunde weisen nach einer 56tägigen Wasserlagerung bei 70 °C eine Restfestigkeit von $4,9 \pm 1,5$ N/mm² auf. Gegenüber der ungealterten Referenzserie mit einer Festigkeit von $41,7 \pm 6,9$ N/mm² bedeutet dies einen Festigkeitsverlust von 88 %. Die einwöchige Rücktrocknung der Verbunde führt zu einer Steigerung der Bruchlast um 230 % auf $11,3 \pm 1,8$ N/mm², dies entspricht 27 % des Referenzwertes.

Während die Festigkeitsabnahme der Proben durch die Wasserlagerung bei einer Alterungstemperatur von 40 °C noch sehr gut durch eine Gerade beschrieben werden kann, fällt die Festigkeit der bei 70 °C gealterten Proben sehr viel schneller ab und muss durch eine exponentielle Funktion angenähert werden.

Die Wasserlagerung bei 70 °C führt bei den raumtemperaturgehärteten Proben innerhalb kurzer Zeit zu einer weitgehenden Zerstörung der Proben. Die im ungealterten Zustand $32 \pm 4,1$ N/mm² betragende Druckscherfestigkeit ist bereits nach drei Tagen auf $4,3 \pm 1,7$ N/mm² abgefallen und liegt damit unter dem Wert der heißgehärteten Proben nach 56 Tagen. Die im weiteren Verlauf der Alterung ermittelten Restfestigkeiten der Serie sind gering und nach 56 Tagen sind die Proben bereits im Wasserbad vollständig delaminiert.

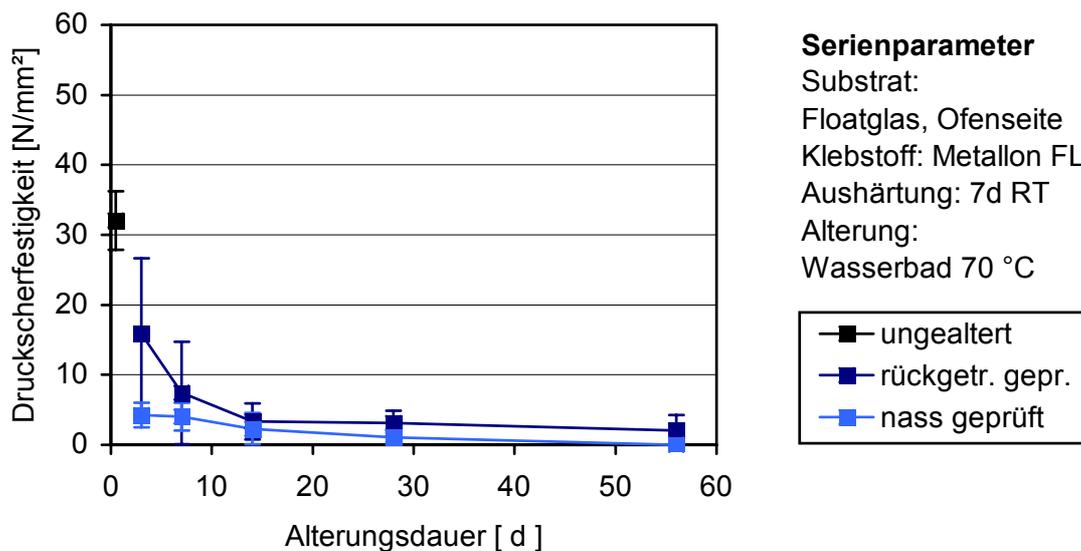


Diagramm 29: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 70 °C

Die Rücktrocknung der Verbunde führt besonders nach drei Tagen Alterung zu einer sehr deutlichen Erholung der Verbunde auf 15,9 N/mm². Dass diese dennoch stark geschädigt sind zeigt die hohe Standardabweichung der Charge von 10,8 N/mm². Nach 56 Tagen Alterung können noch drei der fünf Proben geprüft werden. Die Serie weist einen Mittelwert der Bruchfestigkeit von 2 N/mm² auf. Bedingt durch die zwei delaminierten Proben liegt die Standardabweichung bei 2,2 N/mm².

6.3.1.1.2 Verklebung der Badseite

Frühere Arbeiten⁵⁰ haben gezeigt, dass einige Klebstoffe mit unterschiedlichem Alterungsverhalten auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Ofen- und der Badseite des verklebten Floatglases reagieren. Um zu prüfen, ob dies bei dem verwendeten Epoxidharz der Fall ist, werden in einer Versuchsserie badseitig verklebte, heiß- und bei Raumtemperatur gehärtete Proben einer Wasserlagerung bei 40 °C unterzogen.

Bei der Verklebung der Badseiten beträgt die Druckscherfestigkeit der bei 120 °C gehärteten Verbunde im ungealterten Zustand 42 N/mm² bei einer Standardabweichung von 4,4 N/mm². Nach 56 Tagen Alterung erreichen die Verbunde bei Prüfung in nassem Zustand noch eine Festigkeit von 31,8 ± 2,3 N/mm², dies entspricht einem Abfall von 24 %. Durch die Rücktrocknung

steigt die Festigkeit wieder um 22 % auf $38,7 \pm 2,8 \text{ N/mm}^2$ an. Dies entspricht einem Festigkeitsverlust von 8,1 % bezogen auf die ungealterten Proben. Auch die Proben dieser Serie versagen trotz der signifikant unterschiedlichen Bruchlasten alle im Glas.

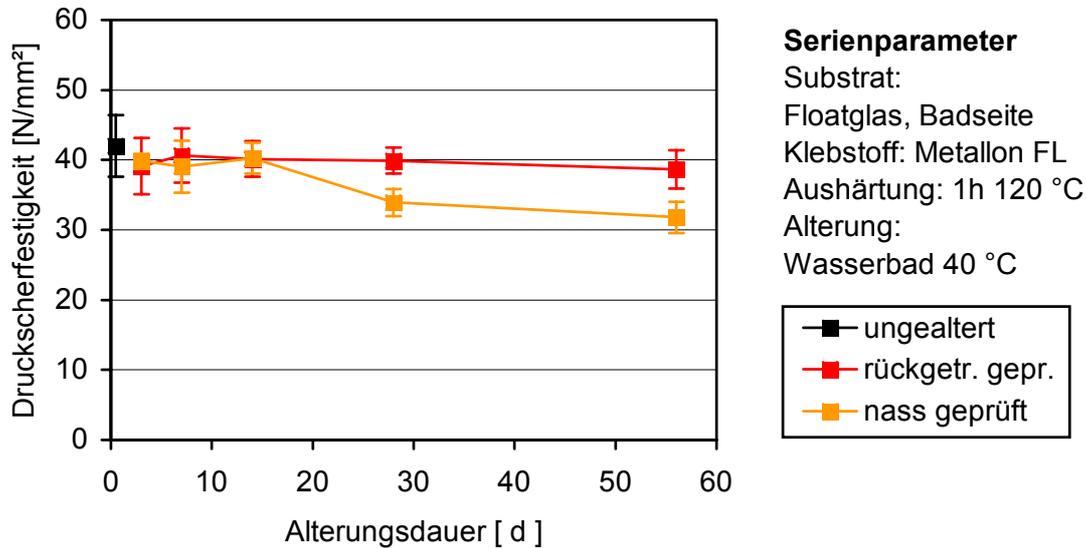


Diagramm 30: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL badseitig verklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

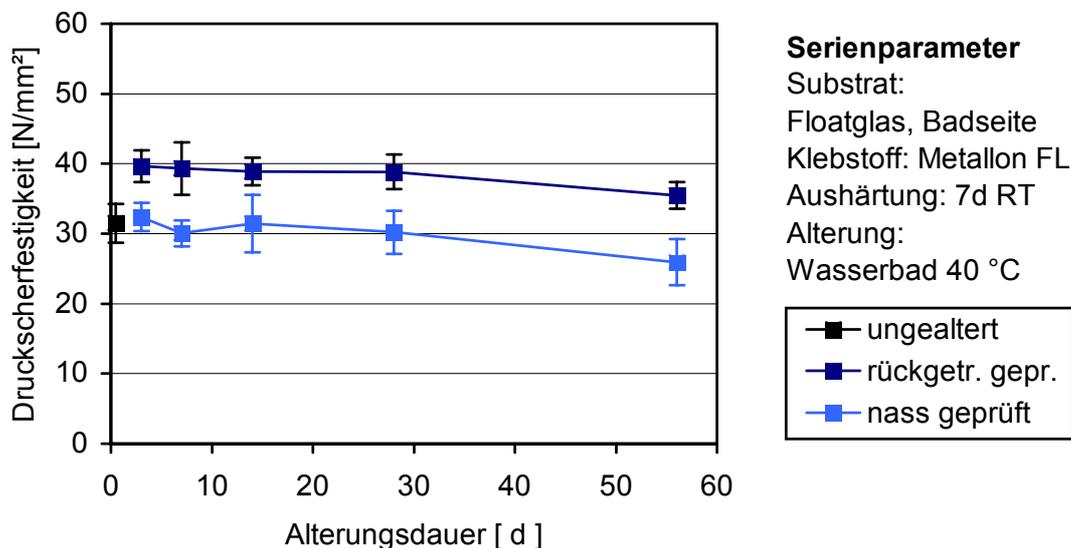


Diagramm 31: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL badseitig verklebter Glasverbunde durch Wasserlagerung bei 40 °C

Nach einer siebentägigen Aushärtung bei Umgebungsbedingungen weisen die Modellverbunde eine Druckscherfestigkeit von $31,5 \pm 2,8 \text{ N/mm}^2$ auf. Bis zu einer Alterungsdauer von 28 Tagen bleibt diese nahezu konstant, um im

weiteren Verlauf der Alterung nach 56 Tagen auf $25,9 \pm 3,3$ N/mm² abzusinken. Bemerkenswert ist der signifikante Anstieg der Druckscherfestigkeit nach drei Tagen Wasserlagerung und 7tägiger Rücktrocknung um 26 % auf $39,7 \pm 2,3$ N/mm². Diese Erhöhung der Druckscherfestigkeit gegenüber den nicht rückgetrockneten Verbunden bleibt über die gesamte Alterungsdauer hinweg erhalten. Nach 56 Tagen Alterung sind die Festigkeitswerte gegenüber den drei Tage gealterten und rückgetrockneten Proben um etwa 10 % auf $35,5 \pm 1,9$ N/mm² abgesunken, verglichen mit dem ungealterten Referenzwert von $31,5 \pm 2,8$ N/mm² bleibt aber immer noch ein leichter Anstieg des Mittelwertes um etwa 4 N/mm² bzw. 13 % zu verzeichnen. Alle Proben der Serie versagen auch nach 56 Tagen Alterung im Substrat.

6.3.1.2 Übersicht über das Alterungsverhalten der Glasverbunde bei Wasserlagerung

In den folgenden Abschnitten wird das Alterungsverhalten von mit Metallon FL geklebten Glasverbunden bei Wasserlagerung in Abhängigkeit von der Aushärtetemperatur, der Temperatur des Wasserbades und der verklebten Glasseite zusammenfassend dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind in der tabellarischen Gegenüberstellung die Trendlinien der Versuchsergebnisse eingezeichnet, auf die Angabe der Standardabweichung wird verzichtet. Des Weiteren sind keine Achsenbeschriftungen angegeben. Diese entsprechen den Diagrammen der Einzelergebnisse, die Skalierung der X-Achse reicht von 0 bis 60 Tagen Alterungsdauer, die Skalierung der Y-Achse entspricht einer Bruchspannung von 0 bis 60 N/mm².

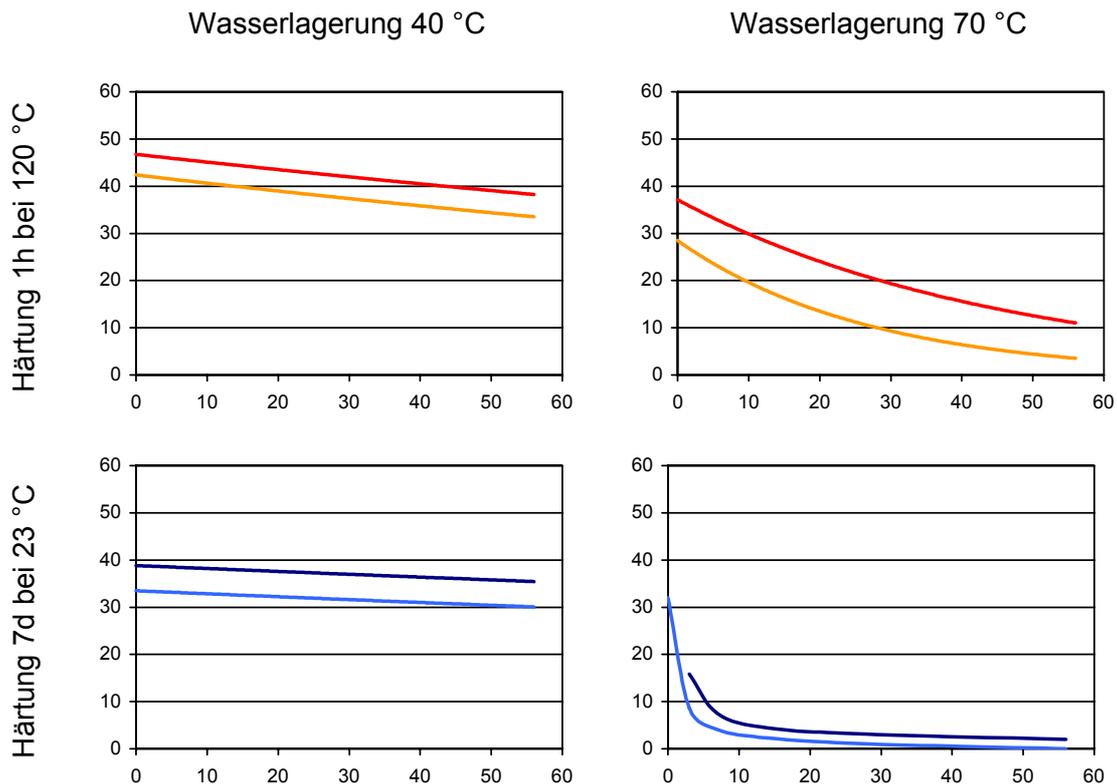
6.3.1.2.1 Einfluss der Alterungstemperatur

Die Wasserlagerung der Verbunde wurde bei 40 °C und bei 70 °C durchgeführt. Die Wassertemperaturen wurden so gewählt, dass die niedrigere unter, die höhere über der Glasübergangstemperatur der bei beiden Aushärtebedingungen erzielten Polymerzustände liegt. Die Auswirkungen dieser Temperaturerhöhung lassen sich an den in Tabelle 5 zusammengestellten Trendlinien ablesen.

Im ungealterten Zustand erreichen die im Umluftofen bei 120 °C ausgehärteten Verbunde mit $41,7 \pm 6,9 \text{ N/mm}^2$ eine deutlich höhere Druckscherfestigkeit als die bei Umgebungsbedingungen gehärteten Verbunde mit $32 \pm 4,1 \text{ N/mm}^2$. Alle Proben versagen dabei durch Glasbruch, es sind keine Anzeichen für eine Ablösung des Klebstoffes von der Glasoberfläche während der Prüfung zu erkennen.

Bei einer Wassertemperatur von 40 °C kommt es bei beiden Aushärtebedingungen zu einem annähernd linearen Abfall der Zugscherfestigkeit über der Alterungsdauer. Dieser beträgt bei den nass geprüften Proben etwa 10 %.

Tabelle 5: Änderung der Scherfestigkeit ofenseitig verklebter Proben nach Alterung im Wasserbad bei 40 °C und bei 70 °C.
X-Achse: Zeit in Tagen, Y-Achse: Druckscherfestigkeit in N/mm^2 ;
Dunkel: Proben rückgetrocknet geprüft, hell: Proben nass geprüft.



Damit weisen die bei Raumtemperatur gehärteten Proben nach 56 Tagen Alterung und Rücktrocknung sogar eine geringfügig höhere Festigkeit als im Referenzzustand auf.

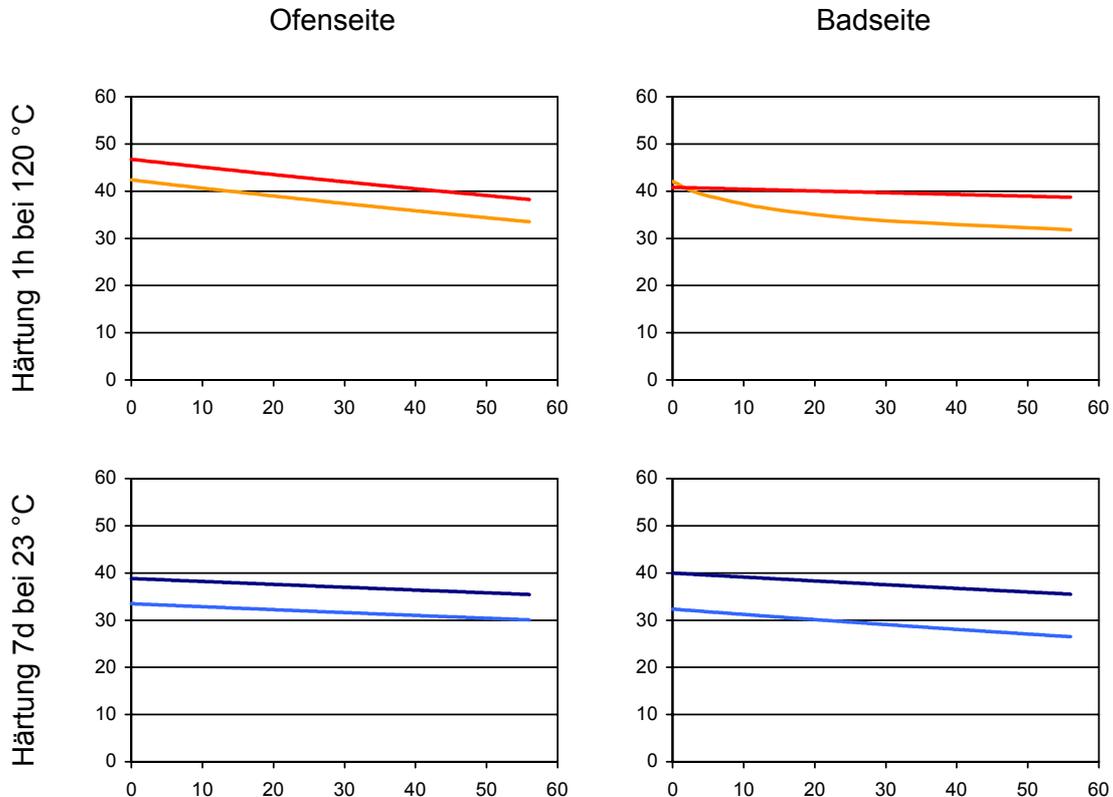
Die Erhöhung der Wassertemperatur auf 70 °C führt bei beiden Aushärtebedingungen zu einem stark beschleunigten Abfall der Verbund-

festigkeit. Es zeigt sich nun deutlich die bessere Beständigkeit der heiß ausgehärteten Proben. Während die bei Raumtemperatur gehärteten Proben bereits nach einer einwöchigen Alterung ihre Festigkeit fast vollständig eingebüßt haben, weisen die bei 120 °C gehärteten Proben auch nach 28 Tagen noch eine nennenswerte Festigkeit auf. Bei allen Serien kommt es durch die einwöchige Rücktrocknung der Verbunde bei 40 °C zu einer signifikanten Erhöhung der Festigkeit.

6.3.1.2.2 Einfluss der verklebten Glasseite

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die Trendlinien der Änderung der Druckscherfestigkeit bei ofenseitig- und badseitig verklebten Proben durch eine Wasserlagerung bei 40 °C einander gegenübergestellt.

Tabelle 6: Änderung der Scherfestigkeit ofen- und badseitig verklebter Proben nach Alterung im Wasserbad bei 40 °C.
X-Achse: Zeit in Tagen, Y-Achse: Druckscherfestigkeit in N/mm²;
Dunkel: Proben rückgetrocknet geprüft, hell: Proben nass geprüft.



Zwischen den entsprechenden Trendlinien sind nur marginale Unterschiede erkennbar, die insgesamt betrachtet keinen Anlass zu der Vermutung geben,

dass sich das Alterungsverhalten bei Feuchtigkeitsbelastung der Verbindung der beiden Glasseiten bei Verklebung mit Metallon FL grundsätzlich unterscheidet.

6.3.1.3 Bewertung der Bruchbilder

Bei der Verklebung von Glas mit zweikomponentigen, hochfesten Epoxidharzen versagt der Verbund bei einer Prüfung bei Raumtemperatur im ungealterten Zustand in der Regel durch einen Bruch des Substratwerkstoffes.

Im Verlaufe der Alterung kann die Grenzfläche zwischen Glas und Klebstoff soweit geschädigt werden, dass es zum adhäsiven Versagen kommt. Eine weitere Verlängerung der Alterungsdauer führt schließlich zur Delamination der Verbindung ohne äußere Last.

6.3.1.3.1 Druckscherproben nach Alterung bei 40 °C

Die Wasserlagerung bei 40 °C führt bei signifikant unterschiedlichen Bruchlasten immer zum Substratbruch. Abbildung 50 zeigt die nach 56tägiger Alterung bei 40 °C geprüften Druckscherproben.

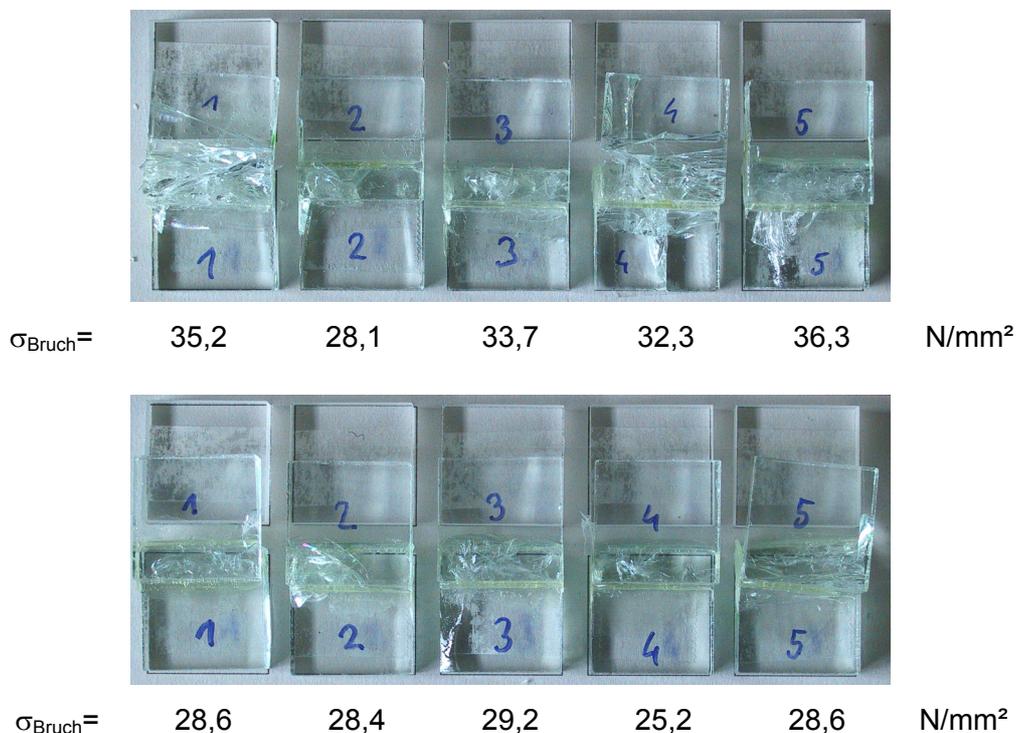


Abbildung 50: Druckscherproben, geprüft nach 56 Tagen Alterung bei 40 °C; Härtung 1h bei 120 °C (oben) und 7d RT (unten)

Die obere Reihe zeigt die bei 120 °C, die untere Reihe die bei Raumtemperatur gehärteten Proben. Die im Schnitt um 5,1 N/mm² höhere Druckscherfestigkeit der heißgehärteten Verbunde spiegelt sich im Bruchbild durch ein deutlich höheres zerstörtes Glasvolumen wider.

Einige der Bruchbilder (Probe 2 und 3 der heißgehärteten und Probe 2 und 4 der bei Raumtemperatur gehärteten Charge) lassen vermuten, dass das Versagen der Verbunde durch ein Drehmoment um eine Normale zur Verbundebene hervorgerufen wird. Ein solches Drehmoment kann durch eine ungleichförmige Krafteinleitung über die Stirnseiten der Verbunde erzeugt werden. Die verwendete Klebvorrichtung ermöglicht jedoch eine sehr genaue parallele Ausrichtung der Stirnseiten und die in die Prüfvorrichtung eingelegten Kunststoffzwischenlagen verringern die Auswirkung von verbleibenden Fluchtungsfehlern. Das Drehmoment kann des Weiteren durch örtliches Versagen des Verbundes hervorgerufen werden. Dieses kann eine örtlich begrenzte Delamination bereits während der Alterung oder auch eine sehr starke Schädigung im Verlauf der Alterung, die zum örtlich begrenzten Versagen des Verbundes während der Prüfung führt, sein.

6.3.1.3.2 Druckscherproben nach Alterung bei 70 °C

In diesem Abschnitt werden die Bruchbilder der eine Stunde bei 120 °C gehärteten und 56 Tage im Wasserbad bei 70 °C gealterten Verbunde beschrieben. Die entsprechenden Proben der bei Raumtemperatur gehärteten Charge sind bereits während der Alterung delaminiert.

Nach der Alterung wurden die Verbunde im Druckscherversuch bis zum Überschreiten der Maximalkraft geprüft. Daraufhin wurde die Prüfung noch vor dem vollständigen Versagen des Verbundes gestoppt. Die in den folgenden Abbildungen gezeigten Aufnahmen wurden mit einem Stereomikroskop durch den oberen Prüfkörper hindurch aufgenommen und auf die Klebschicht fokussiert. Die Blickrichtung der mikroskopischen Aufnahmen und die fokussierte Ebene zeigt Abbildung 51.

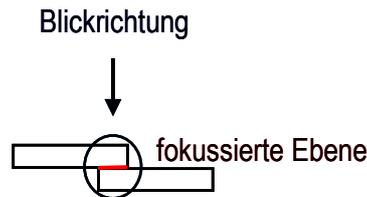
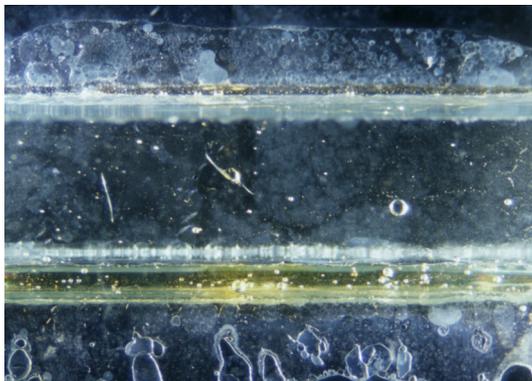


Abbildung 51: Blickrichtung und fokussierte Ebene in Abbildung 52 bis Abbildung 54

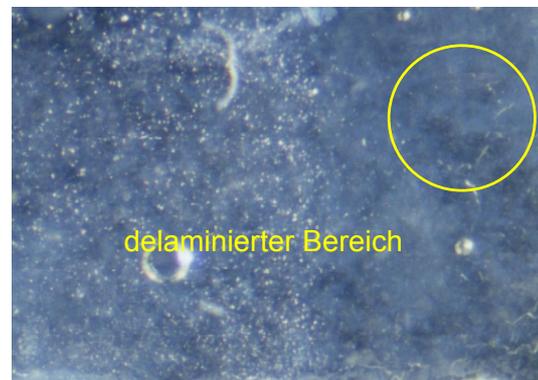
Die Probe 2 der Charge ist die Probe mit der geringsten Druckscherfestigkeit ($2,6 \text{ N/mm}^2$). Die Klebschichtdicke beträgt $0,24 \text{ mm}$. Die in der Abbildung 52 links erkennbaren, milchig wirkenden Bereiche erweisen sich bei Betrachtung unter dem Stereomikroskop als feine Risse im Klebstoff. Diese sind schon während der Wasserlagerung entstanden und nicht erst im Verlauf der Prüfung. Deutlich zu erkennen ist auch ein von einer Luftblase ausgehender, während der Prüfung entstandener Riss in der Klebschicht. Im rechten Bild der Abbildung 52 ist erkennbar, dass einzelne, durch feine Linien begrenzte Bereiche der Klebung delaminiert sind. Die Orientierung dieser Flächen zeigt, dass die Ablösungen durch die Belastung im Verlauf der Prüfung erfolgten.

Probe Nr. 2



Gesamte Klebfläche

Klebschichtdicke $0,24 \text{ mm}$



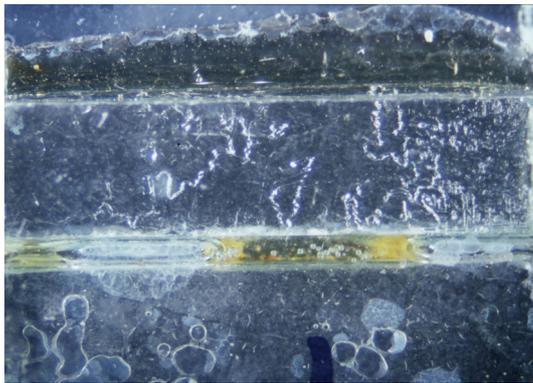
Detail der Klebfläche

$\sigma_{\max} = 2,6 \text{ N/mm}^2$

Abbildung 52: Klebfläche der Probe Nr. 2 nach Prüfung

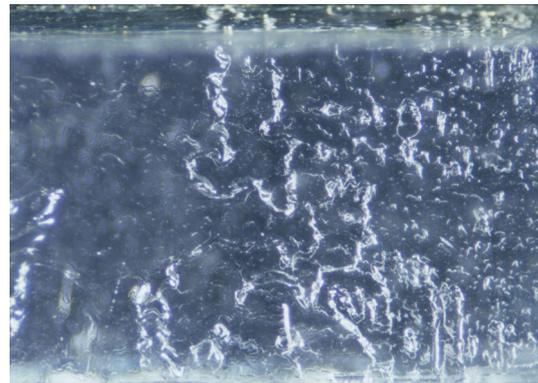
Die Probe 4 der Serie ist die Probe mit der geringsten Klebschichtdicke und gleichzeitig der höchsten Druckscherfestigkeit nach der Wasserlagerung. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Versagen der Probe durch eine Ablösung des Klebstoffes von der Glasoberfläche erfolgt. Es bilden sich während der Prüfung keine Risse in der Klebschicht.

Probe Nr. 4



Gesamte Klebfläche

Klebschichtdicke 0,06 mm



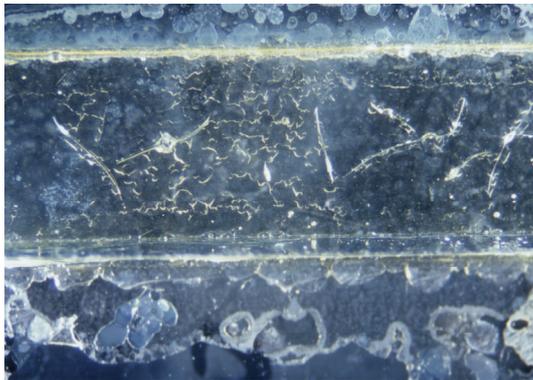
Detail der Klebfläche

 $\sigma_{\max}=6,9 \text{ N/mm}^2$

Abbildung 53: Klebfläche der Probe 4 nach Prüfung

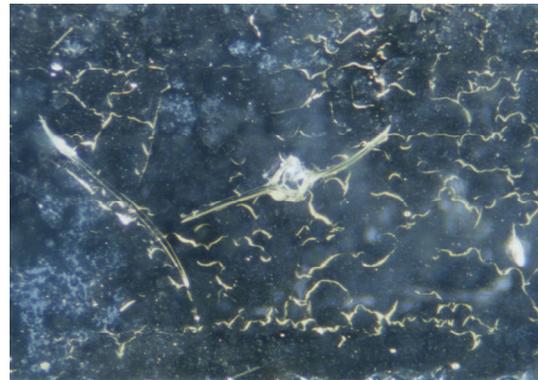
Abbildung 54 zeigt eine Übersicht sowie eine Detailaufnahme der Probe 5 der Charge. Das Bruchbild sowie die Maximalspannung unterscheiden sich bei gleicher Klebschichtdicke signifikant von Probe 2. Bei der Prüfung treten deutlich sichtbar Risse im Klebstoff auf, die teilweise von in der Klebschicht befindlichen Luftblasen ausgehen.

Probe Nr. 5



Gesamte Klebfläche

Klebschichtdicke 0,22 mm



Detail der Klebfläche

 $\sigma_{\max}=5,5 \text{ N/mm}^2$

Abbildung 54: Klebfläche der Probe 5 nach Prüfung

6.3.2 Verhalten bei erhöhter Temperatur

Ein wichtiges Kriterium für die Eignung eines Klebstoffes für eine technische Anwendung ist sein Verhalten im während des Einsatzes zu erwartenden Tem-

peraturbereich. Die höchste in einer Fassade zu erwartende Temperatur liegt bei etwa 70 °C und damit über dem Glasübergangsbereich der meisten kommerziellen Epoxidharzsysteme. Somit muss mit einer signifikanten Änderung des Verhaltens der Verbunde gerechnet werden. Auch der verwendete Klebstoff Metallon FL hat nach Heißaushärtung einen Glasübergang, der zwischen 60 °C und 80 °C liegt. In Diagramm 32 ist die Änderung der Verbundfestigkeit ungealterter Proben bei erhöhter Prüftemperatur dargestellt.

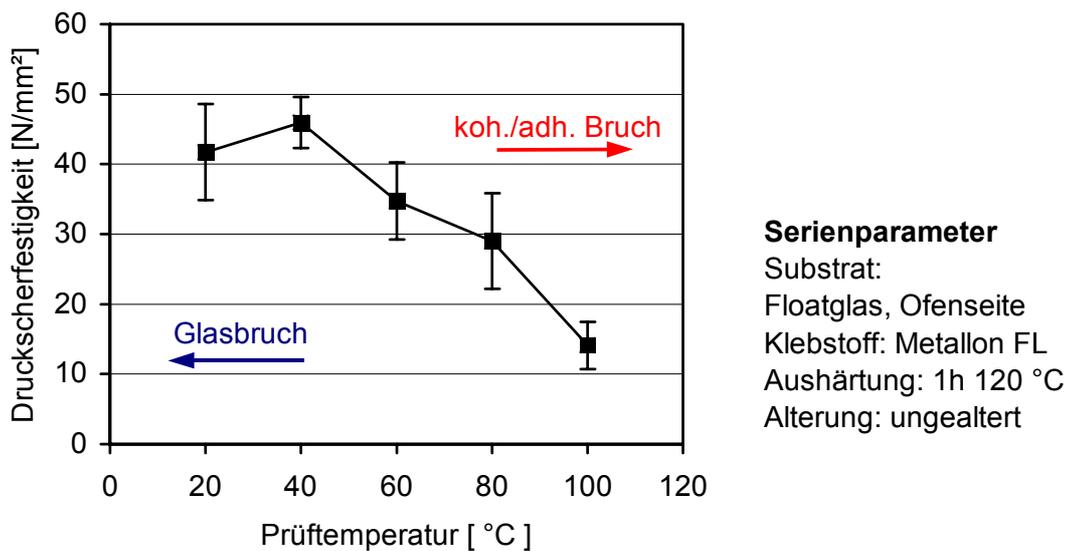


Diagramm 32: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde bei Erhöhung der Prüftemperatur

Die gemessene Scherfestigkeit der Verbunde erreicht bei leicht erhöhter Temperatur ihr Maximum und fällt dann kontinuierlich ab. Dabei kommt es beim Überschreiten des Glasübergangsbereiches zu einem Wechsel des Bruchbildes von Glasbruch zu einem kohäsiv-adhäsiven Mischbruch. Der weich gewordene Klebstoff schmiert teilweise von der Oberfläche ab. Bei einer Prüftemperatur von 80 °C beträgt die Scherfestigkeit der Verbunde aber dennoch fast 30 N/mm².

6.3.3 Künstliche Bewitterung

Analog zu den vorangegangenen Untersuchungsabschnitten wird die Beständigkeit der mit Metallon FL hergestellten Modellverbunde gegen den kombinierten Einfluss von Feuchtigkeit, Wärme und Licht durch eine künstliche Bewitterung nach DIN 53 387-1-A-X simuliert. Die Probenentnahme erfolgt nach drei

Wochen (504 h) und nach sechs Wochen (1008 h). Es werden sowohl bad- als auch ofenseitig verklebte Proben nach einer Aushärtung bei 120 °C und nach einer Aushärtung bei Raumtemperatur der künstlichen Bewitterung unterzogen. Um für alle Proben gleiche Prüfbedingungen zu schaffen, wurden diese nach der Bewitterung sieben Tage bei Umgebungsbedingungen gelagert. Der Abfall der Druckscherfestigkeit der Modellverbunde durch die künstliche Bewitterung ist in Diagramm 33 dargestellt.

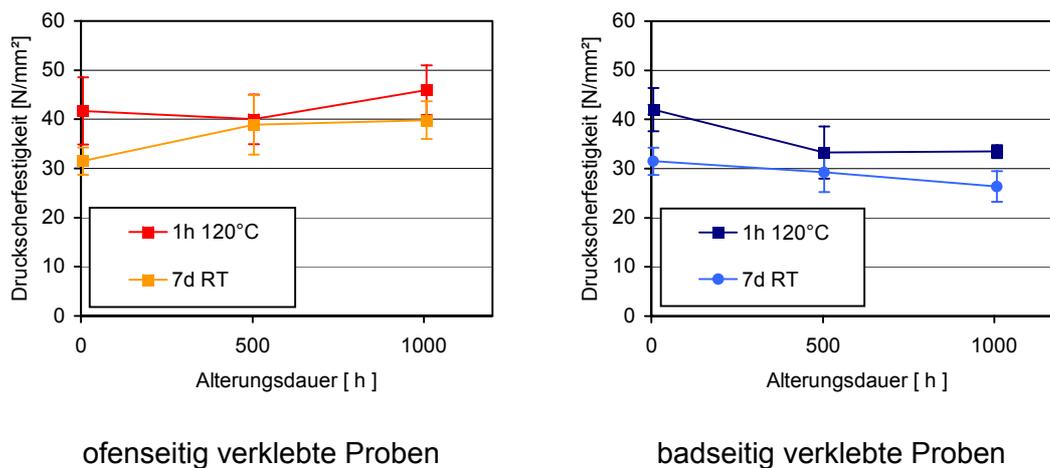


Diagramm 33: Änderung der Druckscherfestigkeit mit Metallon FL geklebter Glasverbunde durch künstliche Bewitterung

Bei den ofenseitig verklebten und heiß ausgehärteten Proben kommt es im Verlauf der Alterung zu keinem Abfall der Druckscherfestigkeit. Die raumtemperaturgehärteten Proben zeigen sogar eine deutliche Zunahme und erreichen nach 504 h und 1008 h die Werte der ungealterten, heiß ausgehärteten Proben.

Das Alterungsverhalten der badseitig verklebten Proben weicht bei künstlicher Bewitterung signifikant von dem der ofenseitig verklebten Proben ab. Es kommt bei den heiß ausgehärteten Verbunden zu einem deutlichen Abfall der Festigkeit während der ersten 504 h. Nach weiteren 504 h ist die Festigkeit nahezu konstant geblieben. Der geringe Abfall der Festigkeit der bei Raumtemperatur gehärteten Proben während der ersten 504 h kann durch die Überlagerung zweier Effekte zustande kommen. Der bei den badseitig verklebten und heißgehärteten Proben beobachtete Abfall der Festigkeit wird bei den bei Raumtemperatur gehärteten Proben durch die auch bei den ofenseitig verklebten und kalt ausgehärteten Proben beobachtete Zunahme der Festigkeit

ausgeglichen. Im Verlauf der zweiten 504 h kommt es bei dieser Serie zu einer leichten Verringerung der Verbundfestigkeit.

Alle nach der künstlichen Bewitterung geprüften Proben versagen im Glas.

6.3.4 Natürliche Bewitterung

Ebenso wie bei den vorangegangenen Untersuchungen der Silikon- und MS/EP-Klebstoffe werden mit Metallon FL verklebte Modellverbunde einer Freibewitterung unterzogen. Da zum Zeitpunkt der Auslagerung eine Prüfung im Zugscherversuch geplant war, wurden Proben in der entsprechenden Geometrie angefertigt. Nach einer Alterungsdauer von fünf Jahren werden die Klebflächen visuell begutachtet und die Proben anschließend zerstörend geprüft.

In Abbildung 55 ist eine Zugscherprobe direkt nach der Freibewitterung zu sehen. Die fünf Jahre der Witterung ausgesetzten Verbunde sind vor allem im Bereich des ausgetretenen Klebstoffes mit Algen bewachsen.

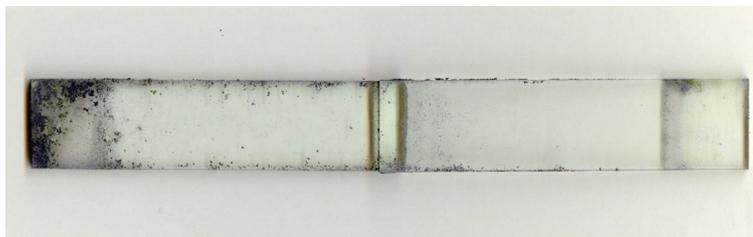


Abbildung 55: Mit Metallon FL geklebte Zugscherprobe nach 5 Jahren Freibewitterung

Bei der stereomikroskopischen Begutachtung der Proben zeigen sich die Klebflächen frei von Rissen oder Delaminationen (Abbildung 56). Die Vergrößerung der durch das Glas hindurch fotografierten, vom Licht beaufschlagten Grenzfläche im Bereich der Kehle zeigt, dass ausschließlich die Oberfläche des Klebstoffes etwas rissig geworden ist, das Grundmaterial und die Grenzschicht Glas-Klebstoff sind unbeschädigt. Lediglich der im unteren Bild erkennbare dunklere Streifen, der der Dicke der verwitterten Schicht entspricht, ist delaminiert und lässt sich mit einem Skalpell leicht von der Glasoberfläche entfernen. Seine Breite beträgt etwa 1/3 mm.

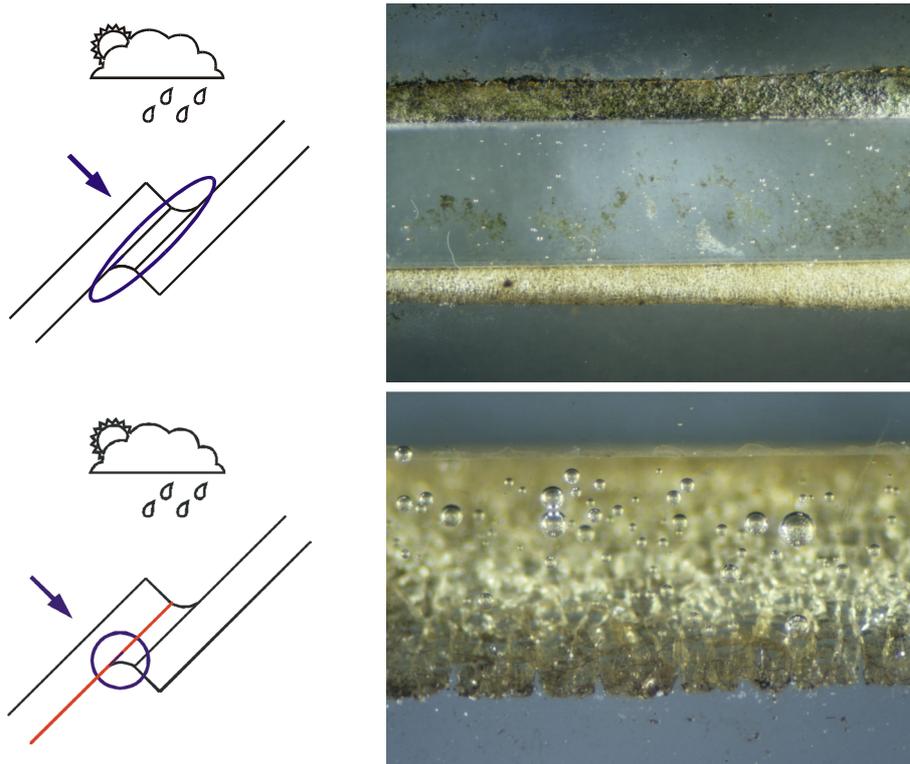


Abbildung 56: Klebfläche nach 5 Jahren Freibewitterung;
Oben: Ansicht der Klebfläche. Unten: Bereich der Klebstoffkehle.
Die Skizzen links verdeutlichen Blickrichtung und fokussierte Ebene.

Die sich an die visuelle Begutachtung anschließende zerstörende Prüfung des Verbundes führt zum Glasbruch im Bereich der Überlappung (Abbildung 57).



Abbildung 57: Bruchbild nach 5 Jahren Freibewitterung

Die im Vergleich zu den künstlich gealterten Proben geringere Bruchkraft von $16,4 \pm 3,7 \text{ N/mm}^2$ ist auf die ungünstigere Krafteinleitung bei der für die Freibewitterung verwendeten Probengeometrie zurückzuführen.

6.3.5 Bewertung des Alterungsverhaltens

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Alterungsverhalten mit Metallon FL verklebter Modellverbunde unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, Wärme und Licht untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Aushärtebedingungen des Klebstoffes, der verklebten Glasseite sowie einer Rücktrocknung der Proben berücksichtigt.

Bei **Wasserlagerung** zeigt sich bei der mit 40 °C unter dem Glasübergang des Klebstoffes liegenden Alterungstemperatur eine sehr gute Beständigkeit sowohl der bei Raumtemperatur als auch der heiß ausgehärteten Modellverbunde. Der Festigkeitsabfall beträgt etwa 10 %, alle Proben versagen durch Glasbruch.

Bei einer Wassertemperatur von 70 °C fällt die Druckscherfestigkeit der bei Raumtemperatur gehärteten Proben innerhalb von drei Tagen unter 5 N/mm² ab, bei den heißgehärteten dauert dies 56 Tage. Die deutlich bessere Beständigkeit der heißgehärteten Proben kann damit erklärt werden, dass bei diesen der Glasübergangsbereich noch nicht vollständig überschritten ist, während dies bei den bei Raumtemperatur gehärteten Proben der Fall ist.

Der Großteil der geprüften Proben versagt durch Glasbruch; dabei treten signifikant unterschiedliche Bruchlasten auf, für die das unterschiedliche mechanische Verhalten des gesamten Verbundes verantwortlich ist. Die verschieden hohen Bruchlasten spiegeln sich dabei im Volumen des bei der Prüfung zerstörten Glases wider. Die Aushärtung bei Raumtemperatur führt zu einem weniger dicht vernetzten und damit weicheren Polymer, das eigentlich zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Last und damit geringeren Spannungsspitzen führen sollte. Eine mögliche Erklärung für die dennoch geringere Bruchlast ist, dass durch den weicheren Klebstoff bei der immer auftretenden ungleichmäßigen Lasteinleitung in der Klebfuge ein höheres Drehmoment auftritt, das zur Zerstörung des Glases führt. Für diese Annahme sprechen einige der fotografierten Bruchbilder.

Die Rücktrocknung der Verbunde nach der Wasserlagerung führt zu einer deutlich messbaren Erholung der Verbundfestigkeit. Tritt sowohl bei den nass geprüften als auch bei den rückgetrockneten Proben Glasbruch auf, kann der gemessene Anstieg der Verbundfestigkeit dem unterschiedlichen mecha-

nischen Verhalten des durch die Wasseraufnahme weicher gewordenem Klebstoffes zugeschrieben werden. Treten sowohl vor als auch nach der Prüfung Adhäsionsbrüche auf, handelt es sich bei der Erhöhung der Verbundfestigkeit um eine Erholung der Grenzfläche. Diese zeigt, dass die Schädigungen einen messbaren reversiblen Anteil beinhalten.

Die Druckscherfestigkeit der Modellverbunde nimmt bei Erhöhung der Temperatur während der mechanischen Prüfung über den Beginn des Glasübergangsbereiches hinaus stark ab; der erweichende Klebstoff führt zu einem Kohäsionsbruch im Polymer. Bei 80 °C, also oberhalb des Glasübergangs, beträgt die Scherfestigkeit im Mittel aber dennoch 29 N/mm².

Bei der **künstlichen Bewitterung** der Proben zeigen sich Unterschiede zwischen den ofen- und den badseitig verklebten Verbunden. Während die ofenseitig verklebten Verbunde keinerlei Schädigung durch die Bewitterung erfahren haben, kommt es bei den badseitig verklebten Verbunden zu einer deutlichen Abnahme der Festigkeit.

Die über einen Zeitraum von fünf Jahren durchgeführte **natürliche Bewitterung** führt zu keinerlei erkennbaren Schäden in der Klebfuge und nur zu einer sehr geringen Verwitterung der Klebstoffkehlen. Der Klebstoff ist weder verfärbt noch rissig geworden.

Die gewonnenen Untersuchungsergebnisse zeigen, dass mit dem verwendeten Epoxidharzklebstoff dauerhaft witterungsbeständige Verklebungen an Glas hergestellt werden können, die den Belastungen im Bauwesen gewachsen sind.

Eine Heißaushärtung des Klebstoffes führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Beständigkeit des Verbundes. Auch unter dem Gesichtspunkt der größeren Toleranz gegenüber Verschmutzungen der Oberfläche ist eine Heißaushärtung sinnvoll. Ein produktionstechnischer Vorteil ist die Verkürzung der Aushärtezeit. Wegen dieser Vorteile ist die Heißaushärtung von Epoxidharzen in der technischen Anwendung anzustreben, auch wenn sie gerade bei der Verarbeitung von großformatigen Glaselementen mit hohem Aufwand verbunden ist.

Insgesamt rechtfertigen die Versuchsergebnisse mit dem Klebstoff Metallon FL eine Weiterführung der Versuche mit bauteilähnlichen Proben.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Beständigkeit geklebter, hochfester Glasverbunde unter natürlicher Bewitterung untersucht. Sie schließt thematisch unmittelbar an die Dissertation „Untersuchungen zur Festigkeit und Langzeitbeständigkeit adhäsiver Verbindungen zwischen Fügepartnern aus Floatglas“ von Dr. Stefan Lotz an.

Die Verbindung großformatiger Glaselemente mit der Unterkonstruktion erfolgt im Bauwesen entweder durch eine linienförmige oder durch eine punktförmige Lagerung. Die linienförmige Lagerung mit mechanischer Fixierung hat mit den 1989 in der Bundesrepublik Deutschland erstmals bauaufsichtlich zugelassenen linienförmig verklebten Systemen ihr klebtechnisches Gegenstück gefunden. Eine klebtechnische Ausführung punktförmiger Befestigungen als Alternative zu den mechanischen Systemen scheitert an der nach dem heutigen Stand der Technik ungenügenden Beständigkeit hochfester Klebungen an Glas.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anforderungen an einen Klebstoff zum hochfesten und witterungsbeständigen Fügen von Glas für Anwendungen im Bauwesen zu spezifizieren und die Tauglichkeit geeignet erscheinender Systeme anhand dieser Anforderungen zu prüfen und zu bewerten.

Feuchtigkeit sowie die UV- und Lichteinstrahlung sind die Hauptschädigungsfaktoren für Glasklebungen. Ein Klebstoff für die Befestigung von Punkthaltern an Glas muss unter diesen Belastungen dauerhafte Verbindungen zur Glasoberfläche aufbauen und im Vergleich zu den in linienförmigen Verbindungen eingesetzten Silikonen deutlich höhere Spannungen übertragen können. Des Weiteren muss er über eine Zeitdauer von mindestens 25 Jahren Hydrolyse- und UV-stabil sein.

Als aussichtsreiche Klebstoffkonzepte zur Erfüllung dieser Forderungen werden ein epoxidverstärkter Silyl-Klebstoff (Konishi MOS 7) und ein Zweikomponenten-Epoxidharzklebstoff mit Haftvermittler (Sichel Metallon FL) ausgewählt. Diese Klebstoffe können der Theorie nach -ebenso wie Silikone- über Si-O-Si-Bindungen an die Glasoberfläche anbinden. Ein in der Praxis bewährter Silikondichtstoff (Kömmerling GD 823 N) dient als Bewertungsmaßstab für das Alterungsverhalten der gewählten Systeme.

Die Untersuchung des Alterungsverhaltens der Klebstoffe erfolgt an Glas-Glas-Modellverbunden in Druckscher- und in Zugschergeometrie.

Der Einfluss von Feuchtigkeit auf die Verbindung wird durch eine Wasserlagerung der Modellverbunde bei 40 °C simuliert, eine künstliche Bewitterung belastet die Proben zusätzlich durch UV- und sichtbares Licht. Durch eine parallel zu diesen Versuchen durchgeführte Freibewitterung kann die Aussagekraft der gewonnenen Ergebnisse bewertet werden.

Die Wasserlagerung führt bei den mit GD 823 N hergestellten Modellverbunden nach relativ kurzer Zeit zu einem deutlichen Abfall der Verbundfestigkeit und zu einem Wechsel des im ungealterten Zustand kohäsiven Bruchbildes zu adhäsivem Versagen.

Die künstliche Bewitterung zeigt die Unempfindlichkeit gegenüber der Einwirkung von Sonnenlicht, erhöhter Temperatur und zeitweiliger Feuchtebelastung. Sie führt zu keiner relevanten Änderung der Festigkeit oder des Bruchbildes der Modellverbunde.

Die natürliche Bewitterung der Verbunde führt nach fünf Jahren zu keiner erkennbaren Schädigung des Klebstoffes oder der Grenzfläche. Die ermittelten mechanischen Kennwerte unterscheiden sich nur geringfügig von den im ungealterten Zustand ermittelten Werten.

Die Untersuchungen an Silikonverbunden zeigen, dass die Wasserlagerung die realen Bedingungen nicht nachbildet und nur vergleichende Ergebnisse liefern kann. Die künstliche Bewitterung hingegen führt sowohl in Bezug auf das mechanische Verhalten als vor allem auch in Bezug auf das Bruchbild zu einem Ergebnis, das dem der Freibewitterung sehr nahe kommt.

Bei den mit MOS 7 hergestellten Verbunden führt die Wasserlagerung zu einem moderaten Festigkeitsverlust, der durch Trocknung der Proben teilweise rückgängig gemacht werden kann. Dabei ändert sich das Bruchbild vom kohäsiven Versagen im ungealterten Zustand zu einem adhäsiven Versagen nach Wasserlagerung. Nach Rücktrocknung treten bei kürzeren Alterungsdauern wieder Kohäsionsbrüche auf, nach längerer Wasserlagerung bleibt das Bruchbild adhäsiv.

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen deuten auf eine signifikante Nachvernetzung des Klebstoffs im Verlauf der Alterungen hin, die nicht nur durch das Wasser, sondern auch durch die erhöhte Temperatur verursacht wird. Dies kann durch FTIR-Messungen gezeigt werden.

Die künstliche Bewitterung führt zu einer deutlichen Schädigung der Verbindung, die sowohl in den mechanischen Kennwerten als auch im Wechsel des Bruchbildes sichtbar wird. Dieses Verhalten zeigen die Proben auch bei Freibewitterung.

Längere Lagerung der Proben unter Lichtabschluss bei Umgebungsbedingungen führt zu einer starken Zunahme von Scherfestigkeit und E-Modul durch die langsam ablaufende Nachvernetzung der Epoxidharzphase.

Der Klebstoff MOS 7 ist trotz der mit ihm zu erzielenden gut feuchtigkeitsbeständigen Verbunde aufgrund der nicht ausreichenden Beständigkeit bei Bewitterung und der sich stark ändernden mechanischen Eigenschaften für eine direkte UV-Belastung der Grenzfläche und einen Einsatz in feucht-warmer Umgebung weniger geeignet.

Die mit dem Epoxidharz Sichel Metallon FL verklebten Modellverbunde werden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 120 °C ausgehärtet.

Nach beiden Aushärtebedingungen zeigen die Verbunde nach Alterung in 40 °C warmem Wasser nur geringe Verluste der Festigkeit. Erst die Erhöhung der Alterungstemperatur auf 70 °C führt zu einem deutlichen Festigkeitsverlust mit erkennbaren Vorteilen der Heißaushärtung.

Bei künstlicher Bewitterung lassen sich geringfügige Unterschiede der verklebten Glasseite erkennen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Verklebung der Ofenseite zu einer etwas besseren Beständigkeit führt. Technisch sind die ermittelten Unterschiede nur von geringer Bedeutung.

Die Freibewitterung hinterlässt nach fünf Jahren keine erkennbaren Schäden an der Klebung.

Von den untersuchten Systemen hat das Epoxidharz die besten Voraussetzungen, die Anforderungen an einen Klebstoff zum feuchtigkeitsbeständigen, strukturellen Verkleben von Glas im Bauwesen zu erfüllen. Daher erscheint eine Ausweitung der Versuche mit diesem Klebstoff sinnvoll. Dabei sind neben der

Verklebung von im Bauwesen üblichen Werkstoffkombinationen vor allem die Untersuchung der Verklebbarkeit beschichteter Gläser von Interesse.

Erste Untersuchungen mit bauteilähnlichen Proben haben sowohl bei Wasserlagerung als auch bei künstlicher Bewitterung stets zu einem Versagen des Glases ohne erkennbare Beschädigung der Klebung geführt⁵⁹.

Die Verklebbarkeit beschichteter Gläser mit Metallon FL wurden im Rahmen des durch die AiF geförderten Forschungsprojektes „Untersuchung der Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen aus Floatglas“ untersucht. Die Ergebnisse sind im Abschlussbericht zu diesem Vorhaben veröffentlicht⁶⁰.

Für eine Zulassung einer Klebverbindung als Teil eines Fassadensystems spielt außer der Beständigkeit des Verbundes noch eine Reihe weiterer Faktoren, die maßgeblich von der Gesamtkonstruktion beeinflusst werden, eine Rolle. Dazu gehören beispielsweise das Verhalten im Brandfall oder auch die Lastableitung bei der Verarbeitung von Verbundglasscheiben. Derartige Nachweise werden am Bauteil durchgeführt und sind Gegenstand von Zulassungsuntersuchungen.

Aus technischer Sicht ist die dauerhafte Verklebung von Glas unter den im Fassadenbau zu erwartenden Bedingungen heute mit vorhanden Klebstoffsystemen durchaus möglich. Die beim DIBt vorhandene Bereitschaft, die in der ETAG 002 vorgeschriebenen Prüfungen als Leitlinie zu Grunde zu legen, aber die spezifischen Eigenschaften neu einzuführender Klebstoffe zu berücksichtigen, schafft gute Voraussetzungen für die Zulassung neuer Verbindungskonzepte.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ N. N.:
Zulassung für Einselemente für Schüco Glasfassade System SG50, 03, 1989, Z-36.3-1,
Institut für Bautechnik, Berlin, 1989
- ² Bogue Sandberg, L.; Larsen, A.:
Stress Analysis of structural glazing joints under wind load.
Designing with today's engineering adhesives and sealants. Fall seminar of the adhesive
and sealant council, Arlington, VA, USA, 27-30 Oct 1985. S. 110-118
- ³ N.N.:
Dorma Systeme. Dorma GmbH & Co. KG, Ennepetal, Dezember 2000
- ⁴ Faber, E.:
Untersuchung der Alterungsbeständigkeit mit UV- und lichthärtenden Acrylaten verklebter
Glasverbunde. Universität Kaiserslautern, Studienarbeit, 2003
- ⁵ N.N.:
ETAG 002: Leitlinie für die europäische technische Zulassung für geklebte
Glaskonstruktionen. Teil 1: Gestützte und ungestützte Systeme.
Europäische Organisation für technische Zulassungen (EOTA), Brüssel, Juli 1998
- ⁶ Plueddemann, E. P.:
Silane Coupling Agents. Plenum Press, New York, 1991
- ⁷ N. N.:
DIN 1249, Teil 10: Flachglas im Bauwesen. Chemische und physikalische Eigenschaften.
Beuth-Verlag, Berlin, 1990
- ⁸ Preston, F. W.:
The mechanical properties of glass. J. appl. Phys. **13** (1942) S. 623-634
- ⁹ N. N.:
DIN EN 1288: Glas im Bauwesen. Bestimmung der Biegefestigkeit von Glas.
Beuth-Verlag, Berlin, 2000
- ¹⁰ N. N.:
Technische Regeln für die Verwendung von linienförmig gelagerten Verglasungen.
Mitteilungen des Deutschen Institutes für Bautechnik, Berlin, 1998

- ¹¹ N. N.:
Schott Technische Gläser. Physikalische und chemische Eigenschaften.
Schott Glaswerke (Hrsg.), 1981
- ¹² Stahn, D.:
Zur Erfassung der technischen Festigkeit von Glas.
Glastechnische Berichte **51** (1978) Nr. 9, S. 226 - 234
- ¹³ Köhler, G.; Warziniak, S.:
Betrachtungen zur Ermittlung der Biegebruchfestigkeit an Glas.
In: Feingerätetechnik **38** (1989) Nr. 11, S. 504 - 506
- ¹⁴ Frischat, G. H.:
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben AiF 11460: Zinn im Floatglas, Würzburg, 2000
- ¹⁵ Moseler, D.:
Topographische Analysen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM). In: Protokoll über die
Sitzung des Fachausschusses I „Physik und Chemie des Glases“ der Deutschen
Glastechnischen Gesellschaft, Würzburg, 1999
- ¹⁶ Caseri, W.:
Modelluntersuchung zur Haftung organischer Verbindungen auf SiO₂. In: Tagungsband zum
7. Fachseminar „Kleben- Grundlagen, Technologie, Anwendung“, Rapperswil, 1993
- ¹⁷ Mueller-Fildebrandt, C.:
Wechselwirkung zwischen Zinnschmelze und Floatglas.
Dissertation Technische Universität Clausthal, 2000
- ¹⁸ Richter, T.:
Anfangsstadien der Glaskorrosion in Wasser.
Dissertation Technische Universität Clausthal, 1997
- ¹⁹ Goß, A.:
Untersuchung von Wechselwirkungen an Glasoberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop
(AFM). <http://www.nam.tu-clausthal.de/glas/goss.html>. Januar 2003
- ²⁰ Schäfer, M.; Simonis, H.:
Beständigkeit mit Acrylatklebstoffen hergestellter Glasverbunde.
Studienarbeit Universität Kaiserslautern, 1996

- 21 N.N.:
DIN EN ISO 62: Kunststoffe, Bestimmung der Wasseraufnahme
Beuth Verlag, Berlin, 1999
- 22 De Buyl, F.:
Silicone sealants and structural adhesives. In: International Journal of Adhesion and Adhesives **21** (2001), S. 411 – 422
- 23 N.N.:
Reactive silicones. In: Gelest 2000, Gelest Inc., 2000, S. 480 – 527
- 24 Habenicht, G.:
Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen. Springer-Verlag, Heidelberg, 1997
- 25 N.N.:
www.hansechem.de. Internetseite der Firma hanse chemie, Geesthacht, Januar 2003
- 26 Sattlegger, H.:
New Crosslinker for RTV Silicone Systems based on Caprolactame Silane.
GE Bayer Silicones, o. J.
- 27 Flackett, D.:
One part silicone sealants. In: Gelest 2000, Gelest Inc., 2000, S. 473 – 479
- 28 N.N.:
Produktinformation Isolierglas-Dichtstoff GD 823 N. Kömmerling Chemische Fabrik GmbH,
Pirmasens, 2002
- 29 N.N.:
Sicherheitsdatenblatt Isolierglas-Dichtstoff GD 823 N. Kömmerling Chemische Fabrik GmbH,
Pirmasens, 2002
- 30 Hollbeck, Ch.:
Alterungsbeständige elastische Silyl-Klebstoffe. Werner Hollbeck Kunststoffe, Essen, 1999.
- 31 Huang, M.; Handel, R.:
SPUR-Technology. Adhesives Age, March 2000, S. 23-27
- 32 Lehmann, P.; Johnston, R.:
Chemical durability of silylated polyurethan-based formulations.
Adhesives age, Januar 1998

- ³³ Wey, H. G.:
Silan-modifiziertes Vestoplast- neue, reaktive Klebrohstoffe mit überraschenden
Eigenschaften. In: Tagungsband zum 11. Fachseminar „Kleben- Grundlagen, Technologie,
Anwendung“, Rapperswil, 1997
- ³⁴ N. N.:
Kaneka MS-Polymer™, Kaneka Silyl™. Silyl-terminated Polyethers for sealants and
adhesives of a new generation. Informationsschrift Kaneka Corporation, Tokio, 1997
- ³⁵ Devroey, D. R. E.; Homma, M.:
Blends of silyl-terminated polyethers and epoxies as elastic adhesives.
In: International journal of adhesion & adhesives **21** (2001)
- ³⁶ N. N.:
Silyl adhesives. Kaneka Belgium N. V., Westerlo-Oevel, Belgien, 1997
- ³⁷ N. N.:
Kaneka MS-Polymer, Kaneka Silyl. Silyl-terminated Polyethers for sealants and adhesives of
a new Generation. Kaneka Corporation, Liquid polymers division, 1-12-32 Akasaka, Minato-
ku, Tokio 107, Japan, 1997
- ³⁸ N.N.:
Technical Data sheet MOS 7. Konishi Co., Ltd., Tokio, Japan, o. J.
- ³⁹ Guse, D.:
Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Epoxidharzklebstoffen.
Dissertation Universität Bielefeld, 1989
- ⁴⁰ N. N.:
Dow liquid epoxy resins. The Dow Chemical Company, Midland, 1999
- ⁴¹ Brockmann, H.; Guse, D.; Brüggnerwerth, J.:
Härtungsmechanismen bei Epoxidharzen. Tagungsband zu „Kleben- Lösungsmittelfrei in
die Zukunft“. Fachseminar am Technikum Rapperswil, 1991
- ⁴² Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.):
CD Römpf. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- ⁴³ Wright, C. D.:
Epoxy structural adhesives.
In: Structural adhesives (S.R. Hartshorn, Hrsg.), New York, 1986

- 44 N.N.:
Technische Information Epoxidklebstoffe. Witco GmbH, Bergkamen, 1995
- 45 Nicolaisen, C.:
Schreiben der Fa. Sichel vom 28.4.1994
- 46 N. N.:
DIN 53 283: Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen. Bestimmung der Klebfestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen. Beuth Verlag, Berlin, 1979
- 47 N. N.:
DIN 53 281: Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen. Proben.
Beuth Verlag, Berlin, 1979
- 48 N. N.:
DELO Norm 5. Werknorm Fa. DELO, Landsberg am Lech, o. J.
- 49 N. N.:
DIN 54 451: Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen. Zugscherversuch zur Ermittlung des Schubspannungs-Gleitungs-Diagramms eines Klebstoffes in einer Klebung.
Beuth Verlag, Berlin, 1978
- 50 Lotz, S.:
Untersuchungen zur Festigkeit und Langzeitbeständigkeit adhäsiver Verbindungen zwischen Fügepartnern aus Floatglas. Dissertation Universität Kaiserslautern, 1995
- 51 Fahrenkrog, H.-H.:
Flachglasherstellung – ein Überblick.
In: Fahrenkrog, H.-H. u.a.; Bartz, W.J. (Hrsg.), Glas am Bau,
Expert-Verlag, Grafenau, 1982, S. 13 – 26
- 52 Pulker, H.K.:
Thin films science and technology 6: Coatings on Glass.
Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1984, S.52
- 53 N. N.:
www.teflon.com. Internetseite der Firma DuPont, April 2003
- 54 N.N.:
DIN 53 287: Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen. Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Flüssigkeiten. Beuth Verlag, Berlin, 1979

- ⁵⁵ N.N:
DIN 53 387: Prüfen von Kunststoffen und Elastomeren: Künstliches Bewittern oder Bestrahlen in Geräten. Beanspruchung durch gefilterte Xenonbogenstrahlung. Beuth Verlag, Berlin, 1989
- ⁵⁶ N. N.:
DIN 51 220: Werkstoffprüfmaschinen – Allgemeines zu Anforderungen an Werkstoffprüfmaschinen und zu deren Prüfung und Kalibrierung. Beuth Verlag, Berlin, 1996
- ⁵⁷ N. N.:
DIN EN ISO 10365: Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder (ISO 10365:1992). Deutsche Fassung EN ISO 10365. Beuth Verlag, Berlin, 1995
- ⁵⁸ Neeb, Th.:
Study on the durability of MS-polymers. Kaiserslautern, 1998
- ⁵⁹ Brockmann, W.; Graf, M.:
Verklebung von Floatglas mit einem silanhaltigen Epoxidharzklebstoff. In: Tagungsband zum 16. Fachseminar „Kleben- Grundlagen, Technologie, Anwendung“, Rapperswil, 2002
- ⁶⁰ Brockmann, W.:
Untersuchung der Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen aus Floatglas. Abschlußbericht zum AiF-Forschungsvorhaben 10241, 1998

Liste der Studien- und Diplomarbeiten

Ich bedanke mich ganz herzlich bei den nachfolgenden Studien- und Diplomarbeitern, die einen Beitrag zu dieser Dissertation geleistet haben:

Thomas Becker:

Charakterisierung von Klebstoffen mittels DMA und DSC

Michael Gebhard:

Untersuchung der Langzeitbeständigkeit von Glasklebungen mit Silikonen und silylterminierten Polyethern unter künstlicher Bewitterung

Martina Virbom:

Untersuchung des Alterungsverhaltens von MS-Klebstoffen bei Wasserlagerung

Axel Förster:

Untersuchung des Alterungsverhaltens von MS-Klebstoffen bei trockener Warmlagerung

Ich bedanke mich besonders auch bei meinen wissenschaftlichen Hilfskräften Thomas Becker, Michael Drolshagen, Eric Faber, Juliane Mewes, Patrik Thewes, Martina Virbom sowie bei allen anderen Studien- und Diplomarbeitern.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Michael Graf
Geburtsdatum und -ort	29. Juli 1966, Frankenthal/Pfalz
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

SCHULBILDUNG

August 1972 bis Juli 1976	Grundschule Grünstadt
August 1976 bis Juni 1985	Staatliches Leininger Gymnasium Grünstadt. Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

STUDIUM

Oktober 1986 bis Oktober 1995	Universität Kaiserslautern, Fachrichtung Maschinenwesen, Vertiefungsrichtung Kraft- und Arbeitsmaschinen. Abschluss: Diplom
-------------------------------	--

TÄTIGKEITEN

November 1990 bis Oktober 1994	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Werkstoffkunde der Universität Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. E. Roeder
Februar 1992 bis Oktober 1994	Wissenschaftliche Hilfskraft der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
Dezember 1995 bis Dezember 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern, Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
Seit Februar 2003	Leiter Anwendungstechnik, Wellomer GmbH, Ludwigshafen

