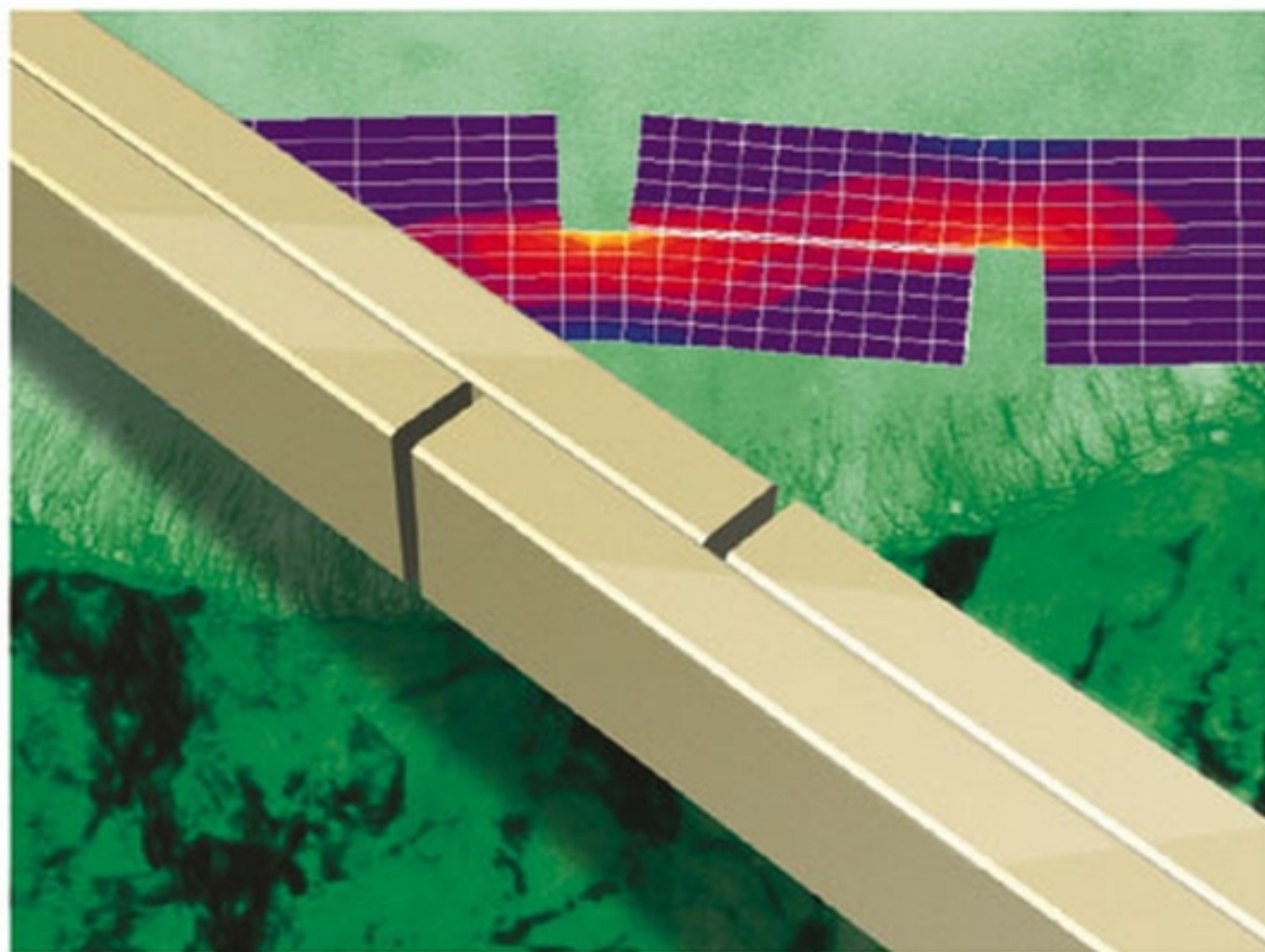


W. Brockmann, P. L. Geiß,
J. Klingen, B. Schröder

 WILEY-VCH

Klebtechnik

Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren



Contents

Vorwort

Autoren

1 Position der Klebtechnik im Bereich der Verbindungsverfahren

2 Geschichtliche Entwicklung

3 Adhäsion

3.1 Einführung

3.2 Klassische Adhäsionstheorien

3.3 Das Verhalten adhäsiver Verbindungen

3.4 Neue Denkansätze zur Adhäsion

3.5 Schlussfolgerungen

4 Übersicht über Klebstoffe und Primer

4.1 Klassifizierung von Klebstoffen

4.2 Physikalisch härtende Klebstoffe

4.3 Chemisch härtende Klebstoffe

4.4 Primer

4.5 Allgemeine Verarbeitungshinweise

5 Aufbau und Eigenschaften der Klebstoffe und Primer

5.1 Haftklebstoffe

5.2 Kontaktklebstoffe

5.3 Schmelzklebstoffe

5.4 Phenolharz-Klebstoffe

5.5 Epoxidharz-Klebstoffe

5.6 Polyurethanklebstoffe

5.7 Acrylatklebstoffe

5.8 Silicone

5.9 Klebstoffe auf Naturstoffbasis

5.10 Aufbau der Primer und Haftvermittler

5.11 Füllstoffe

6 Gestaltung, Herstellung und Qualitätssicherung von Klebverbindungen

6.1 Gestaltung und Dimensionierung

6.2 Oberflächenvorbehandlung

6.3 Applikationsverfahren

7 Prüfverfahren und Eigenschaften von Klebverbindungen

7.1 Einleitung

7.2 Prüfverfahren für strukturelle Klebverbindungen

7.3 Prüfverfahren für Haftklebstoffe

7.4 Mechanisches Verhalten von Klebverbindungen

7.5 Langzeitverhalten von Klebverbindungen

**7.6 Ergebnisse aus
Schadensuntersuchungen**

8 Anwendungen der Klebtechnik

8.1 Einleitung

8.2 Transportwesen

8.3 Bauwesen

8.4 Kleben im Holzbau

**8.5 Kleben in der Papier- und
Verpackungsindustrie**

8.6 Kleinindustrie und Handwerk

8.7 Elektronikindustrie

8.8 Optische Industrie

8.9 Maschinen- und Apparatebau

8.10 Textilindustrie

8.11 Schuhindustrie

8.12 Straßenwesen

8.13 Oberflächendesign

8.14 Medizin

8.15 Kleben in der Natur

8.16 Wenig bekannte Klebanwendungen

9 Zukunftstrends

9.1 Wirtschaftliche Trends

9.2 Technische Trends

**10 Forschung und Entwicklung in der
Klebtechnik: Eine Übersicht**

11 Literatur

Register

W. Brockmann, P. L. Geiß, K. Klingen, B. Schröder

Klebtechnik

Weitere empfehlenswerte Bücher:

Dittmeyer, R., Keim, W., Kreysa, G., Oberholz, A. (Hrsg.)

Winnacker/Küchler: Chemische Technik

Prozesse und Produkte

5. Auflage

8 Bände

2005

ISBN 3-527-30430-4

Gierenz, G., Karmann, W.

Adhesives and Adhesive Tapes

2001

ISBN 3-527-30110-0

*Walter Brockmann, Paul Ludwig Geiß,
Jürgen Klingen, Bernhard Schröder*

Klebtechnik

Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Print ISBN 978-3-527-31091-3

Epdf ISBN 978-3-527-60886-7

Epub ISBN 978-3-527-66050-6

Mobi ISBN 978-3-527-66049-0

Vorwort

Die wissenschaftlich fundierten Kenntnisse über die Grundlagen des Klebens und seine vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind wegen der Interdisziplinarität des Fachgebiets in der internationalen und auch in der deutschsprachigen Literatur leider breit gestreut und damit oft schwer auffindbar. Bis heute bestehen aber noch einige wesentliche Wissenslücken – speziell im Bereich der adhäsiven Wechselwirkungen und bezüglich des Langzeitverhaltens der polymeren Klebstoffe unter mechanischen und gleichzeitig einwirkenden physikalischen und chemischen Beanspruchungen. Die Konzeption zuverlässiger Klebungen, insbesondere für Langzeiteinsätze, erfordert daher heute noch neben Grundlagenkenntnissen aus langjähriger Beschäftigung mit dem Kleben empirisch gewonnenes Wissen, das die vorhandene Literatur nur unzureichend vermittelt.

Das vorliegende Buch zeigt in kompakter und leicht verständlicher Weise, was die Klebtechnik heute und in Zukunft in den verschiedenartigen Anwendungsbereichen leisten kann. Dazu haben sich Fachleute mit langjähriger klebtechnischer Erfahrung aus der angewandten Forschung und der Industrie zusammengetan, um ihr Wissen über das Kleben in übersichtlicher Form zusammenfassend zu dokumentieren. Basierend auf den wichtigsten Grundlagen führt das Buch den Leser in praxisrelevante Fragestellungen, wie z.B. die Auswahl geeigneter Prüfverfahren, und dann in sehr unterschiedliche Anwendungsgebiete der strukturellen Hochleistungsklebtechnik des Flugzeug- und Fahrzeugbaus sowie des Bauwesens, ebenso wie die der nichtstrukturellen Klebtechnik, beispielsweise im Verpackungsbereich oder in der Kaschiertechnik. Beschrieben werden raffinierte Klebtechniken der Natur und adhäsive Verbindungen, etwa zwischen Stahl und Gummi, die wir alle nutzen, über die

aber fast niemand nachdenkt, wenn er seine Autoreifen aufpumpt oder von seinem komfortabel leisen Auto erzählt; auch die gezielte Lösbarkeit geklebter Verbindungen findet Aufmerksamkeit. Diese für das Kleben typische Vielfalt ist bisher nicht zusammenhängend betrachtet worden, obwohl das sehr lehrreich und spannend ist.

Der Leser erfährt, dass die oft skeptisch betrachtete Klebtechnik, bei richtiger Entwicklung und Ausführung der Klebungen, eine ungemein leistungsfähige Fügetechnik ist und bekommt Hilfestellung, klebtechnische Aufgaben erfolgreich zu bearbeiten.

Wir danken dem Verlag für seine Bereitschaft und große Hilfe zur Veröffentlichung dieses Buches und hoffen, dass es ein nützlicher Beitrag zum Fortschritt der Klebtechnik sein wird.

März 2005

Die Verfasser

Autoren

Prof. Dr. Walter Brockmann

Brunnenstr. 71

67661 Kaiserslautern

Kapitel 1, 2, 3, 4; Abschnitte 5.2, 5.4, 5.9, 5.10, 5.11, 7.2.6, 7.2.8, 7.3, 7.4, 7.5, 8.2.1, 8.2.2 Einführung, 8.2.3, 8.2.4, 8.16.4, 8.16.5, 9.2

Prof. als Juniorprofessor

Dr. Paul Ludwig Geiß

TU Kaiserslautern

AWOK

Postfach 3049

67653 Kaiserslautern

Kapitel 6; Abschnitte 7.1, 7.2.1, 7.2.3, 7.2.4, 7.2.5, 7.2.7, 7.2.8, 8.1, 8.3, 8.16.2, 9.1

Dr. Jürgen Klingen

3 M Deutschland GmbH

Corporate Research Laboratory

Carl-Schurz-Str.

1 41453 Neuss

Abschnitte 5.1, 5.6, 5.8, 8.6, 8.7, 8.12, 8.16.1

Dr. Bernhard Schröder

Naturwissenschaftlich und Medizinisches Institut (NMI) an
der Universität Tübingen

Marktwiesenstr. 55

72770 Reutlingen

Kapitel 10, Abschnitte 5.3, 5.5, 8.9, 8.14, 8.16.3, 8.16.5.2

Unter weiterer Mitarbeit von:

Dr. Jürgen von Czarnecki

Wehrwissenschaftliches Institut für Werk-, Explosiv- und
Betriebsstoffe (WIWEB)

Landshuter Str. 70

85435 Erding

Abschnitt 7.6

Dr. Stanislav Gorb

Max-Planck-Institut für Metallforschung
Evolutionary Biomaterials Group
Heisenbergstr. 3
70569 Stuttgart

Abschnitt 8.15

Dr. Jens Kiesewetter

Mehler Industrietextilien GmbH
Edelzeller Str. 44
36043 Fulda

Abschnitt 8.10

Stefan Mattle

APM Technica AG
Max-Schmidheiny-Str. 202
9435 Heerbrugg
Schweiz

Abschnitt 8.8

Dipl.-Chem. Jörg Naß

Wellomer GmbH
Röntgenstr. 9
67133 Maxdorf

Abschnitt 5.6

Dr. Herrmann Onusseit

Henkel KGaA
Henkelstr. 67
40191 Düsseldorf

Abschnitt 8.5

Dr. Willi Schwotzer

Collano AG
6203 Sempach-Station
Schweiz

Abschnitt 8.4

Dr. Detlef Symietz

Dow Automotive

Wollerauer Str. 15-17

8807 Freienbach

Schweiz

Abschnitt 8.2.2.1

Dr. Stefanie Wellmann

Wellomer GmbH

Röntgenstr. 9

67133 Maxdorf

Abschnitt 5.7

1

Position der Klebtechnik im Bereich der Verbindungsverfahren

Unter Kleben versteht man das flächige Verbinden gleicher oder verschiedenartiger Werkstoffe unter Verwendung einer meist artfremden Substanz, die an den Oberflächen der zu verbindenden Teile haftet und die Kräfte von einem Füge teil in das andere überträgt. Mit dem Begriff Klebstoff wird gemäß DIN EN 1692 ein nichtmetallischer Stoff bezeichnet, der Werkstoffe durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) so verbinden kann, dass die Verbindung eine ausreichende innere Festigkeit (Kohäsion) besitzt. Das Kleben zählt zu den stoffschlüssigen und im klassischen Sinne nicht ohne Zerstörung lösbaren Verbindungstechniken. In jüngster Zeit sind Entwicklungen zu einer gezielten Lösbarkeit geklebter Verbindungen unter bestimmten Bedingungen zu beobachten (s. Abschnitt 8.16.5). Beispiele sind das Kleben als Montagehilfe ohne spätere Funktion oder auch der Aspekt des stofftrennenden Recyclings, der zunehmend an Interesse gewinnt.

Das Kleben ist das mit Abstand universellste Verbindungsverfahren. Durch Kleben lassen sich praktisch alle technisch nutzbaren Werkstoffe miteinander und untereinander flächig und stoffschlüssig verbinden.

Die Klebtechnik bietet dem Konstrukteur gestalterische Freiheit und lässt sich in nahezu allen Bereichen der Industrie in vorhandene Fertigungsabläufe der Einzeloder Massenproduktion problemfrei integrieren. Der Durchbruch

zur Hochleistungs-Verbindungstechnik gelang durch den Ersatz der ursprünglich benutzten natürlichen Bindemittel-Ausgangsstoffe durch synthetische Stoffe. Mit der Einführung der Phenolharz-Klebstoffe gegen Ende der 1920er Jahre und der Entwicklung der Epoxidharze und Polyurethane in den 1940er Jahren wurde es möglich, Klebstoffe synthetisch herzustellen (s. Kapitel 2).

Die sich heute noch immer weiter entwickelnde Polymerchemie ermöglicht den gezielten Aufbau von Klebstoffen, die mit organischen und anorganischen Materialien eine feste adhäsive Bindung eingehen können. Diese Klebstoffe erfüllen hinsichtlich Festigkeits- und Verformungseigenschaften genau definierte Anforderungen, die sich aus der Konfiguration der Klebverbindung ergeben. Die Probleme mit der Klebstoffaushärtung, die bei hochfesten Systemen oftmals längere Zeiten erforderte, wurden von der Klebstoffchemie weitestgehend überwunden. Skepsis gegenüber der Langzeitbeständigkeit geklebter Verbindungen unter schädigenden Umwelteinflüssen ist bei fachgerechter Konzeption nicht mehr gerechtfertigt.

Das Kleben tritt nur selten in Konkurrenz zu anderen in der Industrie üblichen Verbindungstechniken. Der Bau einer stählernen Brücke mit Hilfe der Klebtechnik macht ebenso wenig Sinn wie das Kleben eines Krangerüstes. Für den Leichtbau von Autokarosserien mit Stahl, Aluminium, Glas und Kunststoffen bieten sich allerdings außerordentlich interessante Anwendungsmöglichkeiten der Klebtechnik. Insbesondere bietet sich die Klebtechnik zum großflächigen Verbinden verschiedener Werkstoffe an, beispielsweise bei der Herstellung von Sandwich-Strukturen.

Die Möglichkeiten der Klebtechnik und deren Vor- und Nachteile im Vergleich zu anderen Verbindungstechniken sind in [Tabelle 1](#) zusammengefasst.

Ein Vorteil des Klebens ist, dass zum Herstellen der Verbindung keine oder nur wenig Wärme benötigt wird. Die stoffliche Struktur der zu verbindenden Fügeteile wird durch den Klebprozess makroskopisch nicht beeinflusst und durch Wärmeeinbringung hervorgerufene Verformungen oder Eigenspannungen treten selten auf. Auch oberflächenveredelte oder beschichtete Werkstoffe lassen sich ohne Wärmezufuhr problemlos verbinden. Einer beliebigen Kombination von Werkstoffen sind daher unter diesen Gesichtspunkten keine Grenzen gesetzt.

Die im Vergleich zu anorganischen Werkstoffen wie Metallen oder Glas relativ geringe Wärmebeständigkeit der Klebfuge ist ein wichtiger Nachteil dieses Fügeverfahrens. Für Klebungen hoher Leistungsfähigkeit ist eine stoffgerechte Fertigungstechnik unerlässlich. Dies gilt sowohl für die Fertigungsabläufe als auch für die Umgebung, in der Klebverbindungen hergestellt werden, da die Adhäsion in der Regel erst während des Fertigungsprozesses entsteht und die Fertigungsparameter einen entscheidenden Einfluss auf die Güte einer Klebung ausüben können. Gleiches gilt fast immer auch für die Kohäsion der Klebschicht, deren technische Eigenschaften sich (außer bei selbstklebenden Haftklebstoffen) erst während des Fertigungsprozesses nach einem unterschiedlich gearteten Erstarrungsvorgang herausbilden. Hier wirken sich die Fertigungsparameter in den meisten Fällen ebenfalls deutlich auf die Qualität des endgültigen Verbundes aus. Dadurch unterscheidet sich das Kleben deutlich von anderen klassischen Verbindungstechniken, beispielsweise den Schraubverbindungen, deren Qualität nur in geringem Umfang vom eigentlichen Fügeprozess beeinflusst wird.

Table 1 Eigenschaften von Klebverbindungen

Vorteile	Nachteile
keine Wärmebeeinflussung der	begrenzte Warmfestigkeit

Fügeteile	
gleichmäßige Spannungsverteilung	Veränderung der Klebfugen-Eigenschaften bei Langzeiteinsätzen möglich
flächige Verbindungen möglich	Reinigung und Oberflächenvorbehandlung der zu verbindenden Teile in vielen Fällen erforderlich
unterschiedliche Werkstoffe verbindbar	präzises Einhalten der Fertigungsbedingungen erforderlich
Verbinden sehr dünner Fügeteile	oft spezielle Klebvorrichtungen zum Fixieren der Verbindung erforderlich
gas- und flüssigkeitsdichtes Fügen, keine Spaltkorrosion	zerstörungsfreie Qualitätsprüfung nur bedingt möglich
Verhinderung von Kontaktkorrosion	
keine präzisen Passungen der Fügeflächen erforderlich	
gute Dämpfungseigenschaften der Verbindung, hohe dynamische Festigkeit	

Weil die Adhäsionsmechanismen und die Langzeiteigenschaften der Klebstoffe noch nicht vollständig bekannt sind, lassen sich Klebverbindungen bis heute rechnerisch nicht exakt modellieren, was allgemein als Nachteil empfunden wird. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Erfahrungswerte ist mittlerweile aber die sichere Konzeption geklebter Strukturen mit ausreichender Zuverlässigkeit möglich.

2

Geschichtliche Entwicklung

Die Klebtechnik ist, soweit man weiß, eines der ältesten Verbindungsverfahren, die der Mensch benutzt. Seit etwa 4000 v. Chr. verwendeten die Mesopotamier Asphalt zu Bauzwecken. 3000 v. Chr. stellten die Sumerer Leim aus tierischen Häuten her und nannten dieses Produkt Segin. Etwa 1000 Jahre später existierten in Ur geklebte Figuren, was anhand einer gefundenen Widderstatue aus Holz dokumentiert wird, die mit Asphaltklebstoff und Goldbeschichtung versehen ist. 1475 v. Chr. war nachweislich in Ägypten das Leimen bekannt, da sich im Grab des Rehmara in Theben ein Gemälde aus dieser Zeit befindet, in dem der Leimprozess dargestellt wird. Damals wurden vermutlich tierische Leime benutzt. Auch im Grab von Nehanon und Ipuki aus der gleichen Zeit ist das Verleimen eines Schreins bildlich dargestellt.

In der Felsenkammer oberhalb des Totentempels der Hatschepsut in Der-el-bahari (Grab des Tut Ench Amun) fand sich eine Leimtafel, deren Eigenschaften man in den 1920er Jahren untersuchte. Sie zeigte absolut das gleiche Verhalten wie der Hautleim, der zur Zeit der Studie noch produziert wurde, obwohl die Tafel 3500 Jahre alt war. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass die Klebstoffe über Jahrtausende hinweg bis auf wenige Ausnahmen nur geringfügig weiterentwickelt wurden.

In der Sammlung der Gesetze und religiösen Überlieferungen des nachbiblischen Judentums, dem Talmud, wird erwähnt, dass die Israeliten der damaligen Zeit bereits Casein als Bindemittel für Pigmente benutzten.

Caseine wurden erst später im größeren Umfang als Leime eingesetzt.

Auch in Griechenland war der Leim bekannt. Die berühmte Sage von Dädalus und Ikarus, deren Handlung zwischen 2000 und 1600 v. Chr. spielt, basiert auf dem Versagen von Klebverbindungen, wobei hier als Klebstoff Wachs genannt wird ([Abbildung 1](#)). 371 bis 268 v. Chr. erwähnt Theophrast in seiner »Geschichte der Gewächse« Folgendes: »Bei der Zimmermannsarbeit hält der Leim am besten die Fichte zusammen. Man sagt, dass sie nicht einmal reiße, wenn sie geleimt sei.«

Gaius Sekundus Plinius d. Ä. schreibt in seinem Buch »Naturalis Historiae« im Jahr 79 n. Chr., die Türen des Tempels der Diana/Artemis in Ephesus, nach dem Brand 356 v. Chr. wieder aufgebaut 324 v. Chr., seien nach 400 Jahren »wie neu« gewesen. »Es ist zu vermerken, dass die Türflügel vier Jahre in der Leimzwinge gestanden haben.« Auch an anderen Stellen macht er bemerkenswerte Notizen über Leime [1]. Im Buch XVI sagt er beispielsweise in Verbindung mit der Beschreibung von Holzarten: »Magna autem et glutinatio propter ea, quae sectilibus laminis aut alio genere operiuntur.« (»Wichtig ist aber auch das Verleimen wegen der Dinge, die mit geschnittenen Brettern oder auf andere Weise bedeckt werden.«) Kurz darauf folgt die tiefgründige und noch heute bedenkenswerte Feststellung: »Quaedam et inter se cum aliis insociabilia glutino, sicut robur, nec fere cohaerent nisi similia natura, ut si quis lapidem lignumque coniungat.« (»Einige (Hölzer) lassen sich sowohl untereinander als auch mit anderen nicht verleimen, wie z. B. die Steineiche, und sie haften fast nie aneinander, außer wenn sie von Natur aus ähnlich sind. Dies gilt auch für Stein und Holz.«)

[Abbildung 1](#) Der Sturz des Ikarus. Kupferstich zu Ovids »Metamorphosen« aus dem 18. Jahrhundert (Bildarchiv Preußischer Kulturbesitz, Berlin)



Im Altgriechischen bezeichnete man den Holzleim als Xylokolla (ξύλοκολλα), den Stierleim als Taurokolla (ταυροκολλα), den Fischleim als Ichthykolla (ιχθυκολλα) und den Leimsieder als Kollepsos (κολλεπος). Theodoros von Samos erwähnt bereits 530 v. Chr. das »Zusammenleimen der Metalle«, was wahrscheinlich bildhaft für eine feste Verbindung gemeint ist. Man kann daraus aber schließen, dass die Erfahrung mit Klebstoffen recht gut war.

Theophilus, vermutlich ein schreibkundiger Mönch, erwähnt in seinen Unterlagen im Jahre 950 n. Chr. den Caseinleim, der offenbar schon den alten Israeliten bekannt gewesen ist. Verwendet wurde dieser Leim auch noch in ersten geklebten technischen Konstruktionen der Neuzeit, beispielsweise beim Bau der Starrluftschiffe von Schütte-Lanz zwischen 1908 und 1919. Die Luftschiffe besaßen eine mit Casein geklebte Holzkonstruktion als Traggerüst. Einen Eindruck davon vermitteln die [Abbildungen 2](#) und [3](#).

[Abbildung 2](#) Luftschiffträger aus verleimtem Aspenholz.
Bauart Schütte-Lanz um 1915

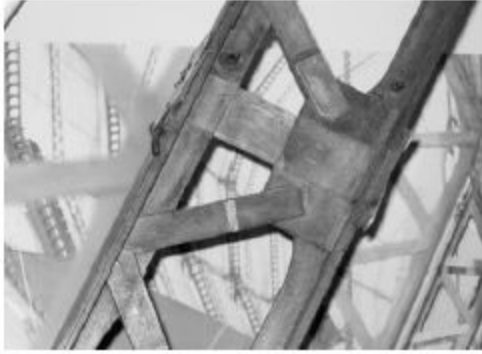


Abbildung 3 Knoten zwischen räumlichem Ring- und Längsträger in geklebter Holzbauweise. Bauart Schütte-Lanz um 1915



Die Leimverbindungen versagten oft im rauen, feuchten Betrieb der Marineluftschiffer. Auch das Räuchern der geleimten Teile in Formalindämpfen zur nachträglichen Vernetzung (s. Abschnitt 5.9.3.2) sowie zusätzliche Schutzlackierungen brachten nur geringfügige Verbesserungen.

Theophilus beschreibt auch gemahlenes Hirschhorn als Füllstoff für Tierleime und den Hausenblasenleim, von dem in späteren Jahren die Beluga-Qualität besonders gelobt wurde. Erwähnt sei vielleicht noch ein Zitat zur Klebtechnik aus dem frühen Mittelalter, das sich in den »Merseburger Zaubersprüchen« findet: »Bein ze beine, bluot ze bluote sollen sie gelimida sin.« Beschrieben wird eine medizinisch-klebtechnische Reparatur im Sinne der allgemeinen Verbindung.

Die Klebstoffindustrie begann sich im 17. und 18. Jahrhundert zu entwickeln ([Abbildung 4](#)). Eine besonders interessante Darstellung von Henry Louis Duhamel du Monceau, »Le arte de faire differents sorts de collées«, Paris 1771, wurde ein Jahr später in Deutschland in der preußischen Akademie der Wissenschaften unter dem Titel »Die Kunst verschiedene Arten von Leim zu machen« publiziert. Duhamel du Monceau nennt verschiedene Rezepte für unterschiedliche Leime und weist auch darauf hin, dass man Knoblauch auf Holz als Haftvermittler verwenden könne, indem man das Holz vor dem Klebstoffauftrag mit Knoblauch abreibt. Haftvermittler hat es also auch schon früh gegeben. Der chemische Aufbau des Knoblauchextraktes lässt gute Wirksamkeit vermuten (s. Abschnitt 5.10.2).

Alles in allem entwickelten die Klebstoffe sich also langsam, wenngleich sie vielfältig genutzt wurden. Größere Fortschritte folgten im 19. Jahrhundert. Selbstklebende Massen und Pflaster für medizinische Anwendungen wurden ab Mitte des Jahrhunderts entwickelt und eingesetzt [2]. Als Erfinder der auf Naturkautschuk basierenden Haftklebstoffe gilt Horace H. Day. Ein entsprechendes US-Patent von William H. Shecut und Horace H. Day über die Verbesserung von Klebstoffpflastern stammt aus dem Jahre 1845 [3]. Ein deutsches Patent für ein Pflaster, beschichtet mit auf Naturkautschuk basierendem Haftklebstoff, wurde im Jahre 1882 an den Drogisten Paul C. Beiersdorf erteilt.

[Abbildung 4](#) Leimfabrik um die Mitte des 18. Jahrhunderts nach Duhamel du Monceau.



Obwohl sich die Eigenschaften der frühen Haftklebstoffe durch diese Erfindungen und durch verschiedene zusätzliche Entwicklungsaktivitäten verbesserten, konnten die Anforderungen für industrielle Anwendungen lange nicht erfüllt werden. Der Durchbruch dazu gelang Richard G. Drew von der amerikanischen Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) in den 1920er Jahren. Er entwickelte das erste auf Krepppapier basierende Abdeckklebeband für den Lackierprozess in der Automobilindustrie [4]. Im Jahre 1926 eröffnete Drew das erste 3M-Klebebandlabor und entwickelte später ein Cellophan-Klebeband für Verpackungsanwendungen. Dieses gilt als das erste transparente Klebeband auf dem Markt, das vielfältige Anwendungen in Büro und Haushalt fand [5]. Obwohl Haftklebstoffe bis in die 1950er Jahre eher ein wenig beachtetes Dasein fristeten, sind sie heute die Klebstoffgruppe mit den größten Wachstumsraten (s. Abschnitt 5.1).

In der Zwischenzeit hatte 1889 Ferdinand Sichel in Hannover den ersten gebrauchsfertigen Pflanzenleim erfunden. 1909 begann das Zeitalter synthetisch

hergestellter Polymere mit Leo Hendrik Baekelands Phenolharz-Patent. Die Herstellung von Polyvinylacetat, einem bis heute vielfältig verwendeten synthetischen Rohstoff für Klebstoffe, wurde 1914 von Victor Rollett und Fritz Klatt patentiert. Kommerzielle Bedeutung erlangte Polyvinylacetat erst in den 1920er Jahren. Seit 1919 ist Harnstoffharz bekannt, das aber erst seit 1929 in Klebstoffen eingesetzt werden konnte, nachdem ein Verfahren zur Härtung entwickelt worden war. Seit den 1930er Jahren werden Carboxymethyl- und Methylcellulose als Malerleime und Tapetenkleister verwendet. 1931 publizierte Wallace Hume Carothers die Herstellung von Polychlorbutadien, das aber erst in den 1950er und 1960er Jahren Bedeutung gewann.

Einige alte Rezepte werden auch von Alexander Matting [6] wiedergegeben. Besonders berühmt war der so genannte Marineleim, der aus Kautschuklösungen mit Schellack- oder Asphaltzusätzen hergestellt wurde. Ein weiteres interessantes Rezept ist das zur Herstellung von Kitt aus 60% Bleiglätte (PbO), 30% flüssigem Phenolformaldehydharz und 10% Magnesiumcarbonat, womit man nach heutigen Kenntnissen sehr beständige Klebfugen erzeugen konnte.

Berühmt in der Geschichte der Klebstoffe ist auch das so genannte »Atlas-Ago-Verfahren« in der Schuhherstellung, das 1912 patentiert wurde. Dabei werden Klebstoffe auf Celluloidbasis verwendet. Der heute noch bekannte »Kauritleim« (BASF) – ein Harnstoff-Kondensationsprodukt, das sich heiß und kalt aushärten ließ – wurde ab Ende der 1920er Jahre von den damaligen IG Farben produziert. Seit 1928 gibt es den Klebstoff »Tegofilm« (Goldschmidt) auf Phenolharzbasis. Mit diesem vollsynthetischen, heiß härtenden Klebstoff ließ sich vor allem Sperrholz absolut wasserbeständig verbinden. Dies gelang später auch mit kalt härtenden Systemen ähnlicher Art und ist heute noch

üblich (s. Abschnitt 5.4). Damit wurden die alten Casein- und Blutalbuminleime weit gehend verdrängt.

Ein Durchbruch im Sinne des konstruktiven Klebens nicht nur von Holz, sondern auch von Metallen gelang Anfang der 1940er Jahre Norman Adrian de Bruyne mit der Erfindung der polyvinylformal-modifizierten Phenolharz-Klebstoffe [7], die einen erheblichen Beitrag zur Verbesserung von Flugzeugstrukturen leisteten und wegen der ausgezeichneten Alterungsbeständigkeit besonders für Aluminiumklebungen noch heute geschätzt werden (s. Abschnitt 8.2.1). Ihr Name »REDUX« leitet sich aus Research at Duxford (dem Ursprungsort) her. Bemerkenswert in den Konzepten von de Bruyne ist die Kombination unterschiedlicher Polymersysteme in Klebstoffen, die vorher nur in Haftklebstoffen systematisch genutzt worden war.

Der Name »Araldit« (CIBA) für Epoxidharze hat mittlerweile ebenfalls historischen Wert. Er ist mit Eduard Preiswerk verbunden, der 1944 die vielfältigen Verklebungsmöglichkeiten auch von Metallen mit dem 1937 von Pierre Castan synthetisierten, mit Phthalsäureanhydrid gehärteten Epoxidharz herausfand [8]. Castan wollte seine Epoxidharze für zahnärztliche Zwecke einsetzen, gab die Versuche aber dem Vernehmen nach wegen unzureichender Wasserbeständigkeit der Adhäsion der Harze zu anderen Werkstoffen auf. Epoxidharz-Klebstoffe zählen bis heute sowohl als kalt härtende als auch als warm härtende Systeme zu Standardprodukten der strukturellen Klebtechnik (s. Abschnitt 5.5.1).

Zu nennen sind als Markstein in der Klebstoffgeschichte schließlich die von Otto Bayer bereits 1937 patentierten Polyurethane. Beachtung in der Klebstoffherstellung fanden sie erst in den 1950er Jahren. Heute gehören sie wegen ihrer vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten zu den wichtigsten Basisstoffen in der Klebstoffindustrie (s. Abschnitt 5.6).

Ein interessanter Kommentar zur frühen Klebtechnik findet sich in einem 1933 herausgegebenen Buch [9]: »Besitzer wirklich guter Rezepturen von Spezialklebstoffen werden sich hüten, sie urbi et orbi bekanntzugeben.« Dabei ist die Klebstoffindustrie bis heute geblieben.

Diese kurze geschichtliche Rückschau kann naturgemäß nur unvollständig sein. In den nachfolgenden Kapiteln finden sich detailliertere Informationen zur Entwicklung und zu den Eigenschaften der jeweiligen Klebstoffgruppen.

3

Adhäsion

3.1 Einführung

Adhäsion, d. h. das makroskopisch zweidimensionale (flächige) Aneinanderhaften artgleicher oder artfremder Substanzen, ist eines der wichtigsten stofflichen Phänomene in Natur und Technik. Begrenzt man die Betrachtung auf die Technik, so hält Adhäsion zwischen Mörtel und Ziegelstein ein Gebäude aus römischer Zeit bis heute zuverlässig zusammen. Ein Autoreifen funktioniert nur, wenn das Gummi mit dem Gewebe aus organischen Stoffen oder Stahldrähten adhäsiv absolut sicher zusammenhält; Korrosionsschutz durch Lacke auf unseren Autos wäre ohne Adhäsion nicht möglich und auch das Papier, auf dem Bücher immer noch gedruckt werden, ist ein adhäsiv gebundener Faserverbundwerkstoff. Betrachtet man die Adhäsion als *conditio sine qua non* für alle Arten der Klebtechnik, erscheint es vernünftig, den Gesamtkreis adhäsiver Phänomene einzugrenzen und sich auf die nähere Betrachtung meist höhermolekularer organischer Substanzen (die meisten Klebstoffe) sowie auf technisch nutzbare anorganische Werkstoffe wie Metalle, Glas, Stein und Keramiken sowie organische Stoffe, d. h. Kunststoffe, Holz und Textilien, zu beschränken.

Die Erfahrung aus langjähriger Adhäsionsforschung lehrt, dass es sinnvoll ist, die Entstehung adhäsiver Verbindungen und ihr Verhalten im Verbund differenziert zu betrachten. Der Grund dafür ist, drastisch ausgedrückt, dass adhäsive Systeme praktisch niemals dort trennbar sind oder