

# Korrelation von Polymereigenschaften mit dynamisch mechanischen Meßergebnissen

## Correlation of Polymer Properties with Dynamic Mechanical Measurements

### 1 Einleitung

Selbstklebebänder werden für die unterschiedlichsten Anwendungen (z. B.: Tiefkühletiketten, Malerabdeckbänder, Teppichverlegebänder oder Verpackungsbänder) hergestellt. Für jedes Produkt werden die erforderlichen anwendungsspezifischen Eigenschaften, wie Abmessungen des Tapes, Schichtdicke der Klebmasse, sowie deren Klebkraft, Scherfestigkeit und Anfaßvermögen (Tack) bei den verschiedensten Anwendungstemperaturen festgelegt. Die Prüfung dieser Eigenschaften erfolgt durch spezielle Testverfahren.

Die Klebmassen werden überwiegend auf einer Kautschuk- oder Acrylatbasis hergestellt, die mit Vernetzern und Harzen versehen werden, um die klebtechnischen Eigenschaften zu optimieren. Zusätzlich können die Klebmassen mit Hilfe der verschiedensten Technologien (chemisch, thermisch, UV oder ESH) vernetzt werden, um so die geforderte Festigkeit zu erhalten. Es ist jedoch gegenüber der Vulkanisation beim Kautschuk keine vollständige Vernetzung erwünscht, da sie im anderen Fall ihre Klebrigkeit verlieren würden. Mit dieser Vorgehensweise erhält man eine Klebmasse, die einerseits eine hohe innere Festigkeit (Kohäsion) und andererseits eine angemessene Klebrigkeit (Adhäsion) aufweist. Die ausgewogene Kombination von Kohäsion und Adhäsion stellt das wichtigste Anforderungsprofil dar. Diese Eigenschaft der Massen wird aus physikalischer Sicht viskoelastisch genannt. Das viskoelastische Verhalten von Polymeren läßt sich mit dynamisch mechanischen Messungen erfassen. Mit Hilfe derartiger Messungen wird die makromolekulare Beweglichkeit der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur, der Verformung, der Zeit und der Frequenz detektiert. Die Ergebnisse rheologischer Messungen gestatten Aussagen, sowohl über das Molekulargewicht, über den Glasübergangsbereich, über die Aktivierungsenergie und über die Fließeigenschaften; als auch über die Klebkraft und die Scherfestigkeit.

### 2 Experimente

[1], [2], [3], [4], [5]

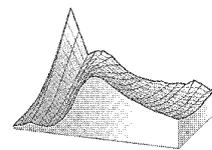
In den letzten Jahren hat die Dynamisch Mechanische Thermo Analytik DMTA nicht nur in Forschung und Entwicklung, sondern auch in der Qualitätskontrolle verstärkt Einzug gehalten. Die Charakterisierung der Werkstoffe und damit verbunden die Ermittlung von typischen Herstellmerkmalen ist dazu geeignet, nicht nur einen Prozeß rheologisch zu erfassen, sondern diesen auch mit erarbeiteten Kenndaten zu steuern.

### 1 Introduction

Self-adhesive tapes are produced for a variety of applications, such as freezer labels, paint release paper, carpet adhesives, and packaging tape. Each product has its own specific temperature dependent requirements, such as tape geometry, adhesive layer thickness, adhesive strength, shear strength, and tack. Special test methods are used to characterize these properties.

Adhesives are primarily based on rubber or acrylates cured with crosslinker or resin to obtain optimum properties. Various other cure technologies such as chemical, thermal, UV or electron-beam radiation can be used to obtain an adhesive with the required strength. However, with an adhesive a complete cure analogous to rubber vulcanization is inappropriate, because the result would be loss of adhesive character. By curing to less than 100%, one obtains a material with high internal strength (cohesion) that also exhibits good adhesion. A balanced combination of cohesion and adhesion is most important for meeting application demands. This physical property of adhesives is termed viscoelastic. Viscoelastic properties of polymers can be characterized using dynamic mechanical measurements. Such measurements are based on the macromolecular motion of the sample as a function of temperature, strain, time, and frequency. Rheological measurements allow one to make predictions about the sample's molecular weight, glass transition region, activation energy, flow properties, and its adhesive and shear strength.

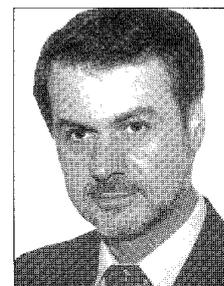
Rüdiger Brummer,  
Frank Hetzel,  
Christian Harder,  
Hamburg, Germany

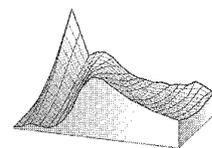


#### Dipl.-Physiker Rüdiger Brummer

geboren 1950 in Berlin, studierte Physik an der Christian Albrechts Universität in Kiel. 1978 wurde er Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma Dr. Beyschlag in Heide, wechselte 1981 in das Entwicklungslabor für Metallgummitelle der Phoenix AG in Hamburg und ist seit 1985 Leiter der Rheologie der Beiersdorf AG in Hamburg.

born in 1950 in Berlin, completed his physics degree at the Christian Albrechts University in Kiel. Beginning in 1978 he worked as a scientist in the basic research laboratory of the company Dr. Beyschlag in Heide. In 1981 he moved to Phoenix AG in Hamburg, where he worked in a development laboratory for metal-rubber materials, and in 1985 he became Head of the Rheology Department at Beiersdorf AG in Hamburg.





eine thermische Nachvernetzung bei niedrigeren Temperaturen detektiert wird, weil die Meßzeiten bei kleinen Frequenzen, wie im Frequenzteil beschrieben, länger sind und damit das Temperatur-Zeit-Profil niedriger ist als bei den großen Frequenzen ( $\omega = 100$  rad/s). Dadurch werden bei kleinen Frequenzen eher lange Moleküle bei einer thermischen Nachvernetzung detektiert. Bei hohen Frequenzen und dadurch bedingten kurzen Meßzeiten erhält man als Ergebnis eher den Anteil der kürzeren Moleküle. (siehe Abb. 3)

Man kann auf diese Weise für ein und dieselbe Probe unterschiedliche Ergebnisse erhalten. So ergibt sich z. B. für den komplexen dynamischen Glasübergangspunkt  $T_{g\_dyn}$  eine Differenz von  $35^\circ\text{C}$ , weil die großen Moleküleinheiten bei einer Temperaturniedrigung zuerst in ihrer Beweglichkeit gehindert werden. Rheologische Aussagen über den Glasübergangsbereich  $T_g$  und auch über das Vernetzungsverhalten sind folglich nur dann miteinander vergleichbar, wenn man die Randbedingungen (Frequenz, Meßzeit, etc.) konstant hält.

### 6 Kombinierte Frequenz-Temperaturabhängigkeit [6]

Um einen optimalen Einblick in das rheologische Verhalten der Proben zu erhalten ist es also notwendig bei verschiedenen Temperaturen eine Frequenzvariation durchzuführen. Damit erhält man dann alle gewünschten Informationen wie Glasübergangsbereich, Nachvernetzung, sowie Tack, Scherfestigkeit und Klebkraft bei den verschiedenen Temperaturen. Die Meßdaten lassen sich anschaulich in einer dreidimensionalen Grafik (Abb. 4) darstellen, in dem alle aufgeführten Ergebnisse enthalten sind. Dabei ist auf der X-Achse die Temperatur, auf der Y-Achse die Frequenz und auf der Z-Achse der Verlustwinkel  $\tan \delta$  aufgetragen.

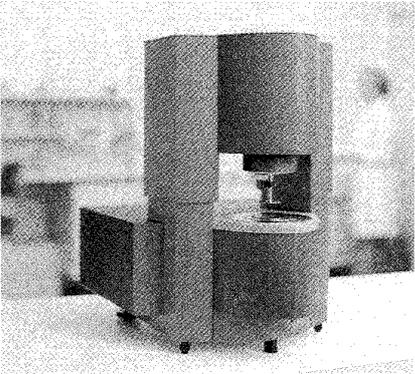
In dem 3D-Plot ist deutlich erkennbar, daß die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bei einer kleinen Frequenz  $\omega = 0.1$  rad/s einen komplexen dynamischen Glasübergangspunkt  $T_g$  von  $-37^\circ\text{C}$  zeigt, während bei einer hohen Frequenz  $\omega = 100$  rad/s der  $T_g = +5^\circ\text{C}$  beträgt. Die dreidimensionale Darstellung gibt einen umfassenderen Eindruck vom rheologischen Verhalten der Klebmasse. So kann bei jeder beliebigen Temperatur die Frequenzabhängigkeit durch Abfahren der entsprechenden Höhenlinie (z. B.:  $20^\circ\text{C}$ ) verfolgt werden, bzw. lassen sich diese auch mathematisch generieren. Man erhält damit schnell einen Einblick in die makromolekulare Beweglichkeit der Moleküle und damit die Korrelation zur Scherfestigkeit, der Klebkraft und dem Tack in bekannter Weise. Die Meßdauer dieser kombinierten Frequenz-Temperatur-Messung mit nur einer Probe ist gegenüber einer ersten Messung bei der kleinsten Frequenz und einer zweiten Messung zur

dynamic glass transition temperature  $T_{g\_dyn}$ . This occurred because large molecules were immobilized first as the temperature was lowered. Rheological predictions about the glass transition region and the cure behavior can therefore only be compared when all boundary conditions (frequency, measurement time, etc.) are held constant.

### 6 Combined Frequency-Temperature Dependence [6]

To obtain optimal insight about the rheology of the sample, it is necessary to conduct frequency sweeps at various temperatures. Such a protocol provides desired information about the glass transition region, post-curing, tack, shear strength, and adhesive force at a variety of temperatures. The data are conveniently portrayed in a three-dimensional plot (Fig. 4), which contains results from all the measurements. In this figure, the x-axis is temperature, the y-axis is frequency, and the z-axis is the loss angle  $\delta$ .

Have We Got An Attitude. . .



and what a difference it makes!

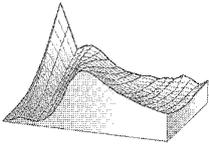
It's our pride in STRESSTECH,  
the WORLD'S FINEST RHEOMETER

It's our commitment to unparalleled  
service and technical support

It's our dedication to  
total customer satisfaction

**REOLOGICA®**  
INSTRUMENTS AB

Scheelevägen 30, S - 223 63 Lund, Sweden, Phone +46 46 12 77 60, Fax +46 46 12 50 57  
E-mail: info@reologica.se  
WWW: http://www.algonet.se/~reologic

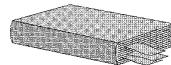


Ermittlung der Frequenzabhängigkeit bei einer Temperatur nur unwesentlich länger, erspart aber zusätzliche Probenpräparationen und Zeit für die Reinigung der Meßsysteme.

### 7 Zusammenfassung

Dynamisch mechanische Messungen von Klebmassen ergeben einen Einblick in die makromolekulare Beweglichkeit der Polymer oder Kautschuk-systeme. Das viskoelastische Verhalten bei den verschiedensten Temperaturen ist korrelierbar mit Standardmeßmethoden wie Klebkraft, Scherfestigkeit und Tack. Außerdem ist der komplexe dynamische Glasübergangsbereich bestimmbar und bei nachvernetzenden Systemen kann man Aussagen über die Reaktionskinetik gewinnen. Die vorgestellte kombinierte Messung der Frequenz- und Temperatur-Abhängigkeit und anschließender mathematischen Aufbereitung zu einer dreidimensionalen Grafik gibt einen nur von dem gemessenden Frequenz- und Temperatur-Bereich abhängenden Gesamtüberblick der Klebmasse. Die Meßdauer ist, bezogen auf die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit, bei niedriger Frequenz und der Frequenzabhängigkeit bei einer Temperatur, nur unwesentlich länger. Durch die dreidimensionale grafische Darstellung erhält man einen wesentlich umfangreicheren Überblick über die rheologischen Eigenschaften der untersuchten Proben. Zusätzlich spart man Reinigungsarbeit und Probenpräparation, welche die längere Meßdauer durchaus kompensiert.

*Für die Bereitstellung der Proben und Unterstützung bei der Arbeit gilt unser Dank den Mitarbeitern der tesa-Abteilung Adhesives & Coatings und dem gesamten Rheologieteam.*



[1] Kulicke, W.-M.: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York 1986

[2] Pahl, M.; Gleißle W.; Laun, H.-M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1991

[3] Böhme, G.: Strömungsmechanik; B.G. Teubner, Stuttgart 1981

[4] Schramm, G.: Einführung in die praktische Viskosimetrie, 4. Auflage; Copyright 1981, Gebr. Haake GmbH, Karlsruhe

[5] EuroPhysics: Rheologie und Rheometrie für Anwender, EuroPhysics Fachbroschüre Rheologie 1994, Erkelenz

[6] J.B. Class and S.G. Chu: Applied Polymer Science, 30, (1985), p. 805-842

From the 3D plot one sees that at low frequency ( $\omega=0.1\text{rad/s}$ ) a glass transition temperature  $T_g$  of  $-37^\circ\text{C}$  is indicated, while at the higher frequency ( $\omega=100\text{rad/s}$ ) the  $T_g=+5^\circ\text{C}$ . The three-dimensional plot provides a comprehensive picture of the rheological behavior of the adhesive. For any desired temperature, one can determine the frequency dependence of the material by traveling along the constant temperature line (e. g.,  $20^\circ\text{C}$ ), or the constant temperature curves can be generated mathematically from the 3D surface. One thus quickly obtains insight about the macromolecular motion of the molecules and can make correlations with shear strength, adhesive force, and tack based on well-known relations. The measurement time for the combined frequency-temperature measurements with a single sample is only marginally longer than conducting two measurements with different samples (i. e., first determining temperature dependence at the lowest frequency and then determining frequency dependence at constant temperature). However, it saves one from preparing and mounting a second sample and cleaning the rheometer between measurements.

### 7 Conclusion

Dynamic mechanical measurements on adhesives provide insight into the macromolecular mobility of the polymer or rubber system. The viscoelastic behavior at various temperatures can be correlated with standard measurement methods such as adhesive force, shear strength, and tack. In addition, one can determine the complex dynamic glass transition region and draw conclusions about the reaction kinetics when post-cure occurs. Using combined frequency-temperature sweeps and displaying the data in a three-dimensional plot provides a complete overview of the frequency and temperature dependence of the adhesive. The measurement time is only marginally longer than that required to conduct two tests, one to determine temperature dependence at low frequency and the second to determine frequency dependence at a given temperature. The three-dimensional plot provides a comprehensive overview of the rheological properties of the sample. In addition, experimental cleanup and sample preparation time related to a second experiment is obviated when one conducts a combined frequency-temperature sweep.

*We gratefully acknowledge members of the tesa-department Adhesives & Coatings and the entire rheology team for their preparation of the samples and support of this work.*

