

Schriftenreihe

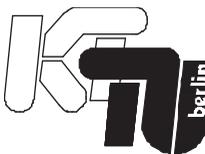
KUNSTSTOFF-FORSCHUNG

75

Herausgegeben von Manfred H. Wagner

Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten

Yilmaz Kismet



Polymertechnik / Kunststofftechnikum

Berlin 2012 - D 83

Prof. Manfred H. Wagner, geboren 1948 in Stuttgart, studierte Physik und Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart und der Oregon State University, Corvallis/USA. Nach der Promotion zum Dr.-Ing. (1976) an der Universität Stuttgart auf dem Gebiet der rheologisch-thermodynamischen Modellbildung in der Kunststoffverarbeitung war er bis 1979 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Polymere der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Danach folgte eine neunjährige Industrietätigkeit bei der damaligen Hoechst-Tochter SIGRI GmbH (heute SGL Carbon AG) in der Elektrographitentwicklung mit vielfältigen internationalen Aufgaben. Daneben war er Lehrbeauftragter der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fachgebiet Rheologie der Polymerschmelzen.

1988 wurde er an die Universität Stuttgart auf die Professur für Numerische Strömungsmechanik/Rheologie berufen. In Stuttgart beschäftigte sich Prof. Wagner mit der Entwicklung von numerischen Verfahren zur Simulation von Deformations- und Strömungsvorgängen in hochviskosen newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten und mit der Entwicklung rheologischer Stoffgesetze für makromolekulare Flüssigkeiten, wie sie in der Polymererzeugung und -verarbeitung, aber auch in der Bio- und Medizintechnik auftreten. 1998-99 war er Dekan der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität Stuttgart. 1999 folgte er einem Ruf der TU Berlin und leitet seitdem das Fachgebiet Polymertechnik/Polymerphysik des Instituts für Werkstoffwissenschaften und -technologien.

Zahlreiche Publikationen auf so verschiedenen Fachgebieten wie Festkörperphysik, Numerische Strömungsmechanik, Rheologie polymerer Schmelzen, Kunststoffverarbeitung, Medizintechnik, Kunstkohle und Elektrographit belegen seine vielfältigen wissenschaftlichen Aktivitäten. Von 1991 bis 2003 war Prof. Wagner Vorsitzender der Deutschen Rheologischen Gesellschaft. Von 1996 bis 2005 war er Sekretär der Europäischen Rheologischen Gesellschaft, 2005 bis 2009 war er deren Präsident. Seit 2004 ist er Geschäftsführer des International Committee on Rheology. 1981 erhielt Prof. Wagner den Annual Award der British Society of Rheology, 2002 den Swinburne Award des Institute of Materials, London, und 2011 den Weissenberg Award der European Society of Rheology. Die East China University of Science and Technology, Shanghai, ernannte ihn 2002 zum "Guest Professor".

ISBN 978-3-7983-2479-4 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-7983-2480-0 (Online-Version)

ISSN 0174-4003

Berlin 2012

Druck/	Endformat, Ges. für gute Druckerzeugnisse mbH
Printing:	Köpenicker Str. 187-188, 10997 Berlin
Vertrieb/	Universitätsverlag der TU Berlin
Publisher:	Universitätsbibliothek im VOLKSWAGEN-Haus Fasanenstr. 88, D-10623 Berlin Tel.: (030)314-76131; Fax.: (030)314-76133 E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de http://www.univerlag.tu-berlin.de/

Vorwort des Herausgebers

Pulverlacke sind meist duroplastisch vernetzende Beschichtungspulver zum Lackieren von metallischen und nichtmetallischen Substraten. Vorteilhaft ist, dass das Beschichten mit Pulverlacken im Gegensatz zu anderen Beschichtungstechnologien keine Lösemittel erfordert. Weltweit wurden im Jahr 2006 etwa 1,1 Millionen Tonnen Pulverlack produziert, davon etwa ein Drittel in Europa. In Europa beträgt der Anteil von Pulverlacken am gesamten Lackmarkt etwa 10 %, mit wachsender Tendenz. Der vermehrte Einsatz von Pulverlacken führt allerdings zu einem Entsorgungsproblem für Pulverlackabfälle, die zwangsläufig beim Aufsprühen des Pulverlacks als Sprühverluste entstehen. Eine Wiederverwendung der Pulverlackabfälle als Pulverlack ist lediglich bei sauberen, sortenreinen Pulverlackrecyclaten denkbar. Ist eine Wiederverwendung nicht möglich, müssen Pulverlackabfälle als Sondermüll entsorgt werden.

Herr Dipl.-Ing. Yilmaz Kismet hat es sich zur Aufgabe gemacht, eine alternative Verwendungsmöglichkeit für Pulverlackreste zu entwickeln, nämlich den Einsatz von Pulverlackrecyclat als Füllstoff bei Formkörpern aus Polyethylen und Polypropylen. Allerdings zeigen seine Voruntersuchungen, dass dieses Material wegen der Gefahr des Anhaftens an Metallteilen nicht direkt mit Polyethylen oder Polypropylen compoundingiert werden kann, sondern zuvor in einen weniger reaktiven Zustand überführt werden muss. Er entwickelt deshalb eine Methode, wie Pulverlackrecyclat durch eine Nachbehandlung in einen weitgehend inertisierten Zustand überführt werden kann. Dies gelingt ihm durch teilweise Hydrolyse der reaktiven Gruppen des Pulverlacks. Herr Kismet hat mit seiner Forschungsarbeit nachgewiesen, dass Pulverlackabfälle, die bisher als Sondermüll entsorgt werden müssen, einer sinnvollen Verwendung als Füllstoffe für Polyethylen und Polypropylen zugeführt werden können. Die von ihm entwickelte Nachbehandlung des Pulverlackrecyclats ist kostengünstig und umweltfreundlich, und sollte sich ohne weiteres im industriellen Maßstab realisieren lassen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien im Fachgebiet Polymertechnik / Polymerphysik an der Technischen Universität Berlin.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Manfred H. Wagner für die Bereitstellung des Themas und die Unterstützung während der Bearbeitung.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Fachgebiets für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Ganz besonders danke ich Frau Astrid John-Müller, Herrn Dr. Lutz Rautenberg und Herrn Tobias Himmel, die mir während der gesamten Arbeitsphase stets hilfreich zur Seite standen.

Kurzfassung

Der vermehrte Einsatz von Pulverlacken bringt ein Entsorgungsproblem für Pulverlackabfälle mit sich, die zwangsläufig beim Aufsprühen des Pulverlacks als Sprühverluste entstehen. Eine Wiederverwendung der Pulverlackabfälle als Pulverlack ist lediglich bei sauberen, sortenreinen Pulverlackrecyclaten denkbar. Dies kommt im Allgemeinen allerdings selten vor.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst Pulverlackrest chemisch und thermisch analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die hier untersuchten Pulverlackrecyclate aus Polybutylenterephthalat, Epoxidharzen und Isocyanathärter bestehen. Durch die thermische Analyse wurde festgestellt, dass man nicht mit reinen Pulverlackresten als Füllstoffe für Polyethylen oder Polypropylen im Extruder bei Temperaturen über 100 °C arbeiten kann, da die Gefahr des Anhaftens des Pulverlackrecyclats an Metallteilen besteht. Aus diesem Grund muss der Pulverlackrest in einen inerten Zustand überführt werden, damit dieses Restmaterial bei höheren Temperaturen im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine verarbeitet werden kann. Dazu wurde das Pulverlackrecyclat durch Wasser unter Zusatz von Alkohol als Quellmittel hydrolysiert. Danach wurde der durch diese Nachbehandlung weitgehend inertisierte Pulverlackrest als Recycling-Füllstoff in verschiedenen Mengenanteilen in die Matrixmaterialien Polyethylen (LLDPE) und Polypropylen (PP) gemischt, durch Extrusion compounding und anschließend zu Platten gepresst beziehungsweise zu Prüfkörpern spritzgegossen. Nach der Herstellung der Prüfstäbe wurden diese mechanisch durch Zugversuch, Biegeversuch und Schlagzähigkeitsprüfung charakterisiert. Die Einsatzmöglichkeiten bzw. -grenzen von nachbehandeltem Pulverlackrecyclat als Füllstoff wurden beim Spritzgießen für LLDPE bis zu 30% Füllstoff und für PP bis zu 50% Füllstoff untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass die Streckspannung beim Zugversuch der Probekörper bei beiden Kunststoffen (LLDPE und PP) mit zunehmendem Füllstoff abnimmt. Im Gegensatz zu den Zugeigenschaften steigen die Kennwerte der Biegeeigenschaften mit zunehmendem Füllstoffanteil. Während beim Polypropylen die Izod-Schlagzähigkeit mit zunehmendem Füllstoff stark abnimmt, nimmt sie überraschenderweise im Gegensatz dazu bei LLDPE zu. Durch Einsatz von Maleinsäureanhydrid (MAH) als Haftvermittler können die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

Abstract

The increased usage of fusion bonded powder coating results in a disposal problem for coating powder wastes. Powder coating wastes originate as spray losses from unavoidable “overspray” during application of coating powder. Recycling of the wastes as coating powder is possible only with mono-fractional and clean powders. This is rarely possible in practice.

In this study, the powder coating wastes were first analyzed chemically and thermally. It was confirmed that the coating powder recyclate consists mainly of polybutylene terephthalate, epoxy resins and isocyanides. Thermal analysis and heating tests on metal revealed that the as-received coating powder recyclate cannot be used as filler material for polyethylene or polypropylene compounds, because during compounding at extrusion temperatures of more than 100 °C, the coating powder recyclate would strongly adhere at the metal parts of the extruder. For this reasons, the coating powder recyclate must be transformed into an inert condition, so that this rest material can be processed at higher temperatures during the extrusion and injection moulding processes. For this purpose, the coating powder recyclate was hydrolyzed by water with the addition of alcohol as a swelling agent. After this treatment, the deactivated recyclate was mixed in different amounts in the matrix polymers polyethylene (LLDPE) and polypropylene (PP). These mixtures were then compounded by extrusion and subsequently pressed to plates or injection moulded to test specimen. Samples were characterized mechanically by use of tensile tests, bending tests and impact strength tests. The potential use of deactivated coating powder recyclate as filler for LLDPE and PP was investigated for loadings of up to 30% and 50%, respectively.

The investigations showed that in the tensile test, the yield stress decreases with increasing filler content for both LLDPE and PP. In contrast to the tensile test, the characteristic values of the bending test increase with increasing filler content. While in the case of PP, the impact strength decreases strongly with increasing filler content, it surprisingly increases in the case of LLDPE. The mechanical properties can be improved by use of maleic anhydride (MAH) as a bonding agent.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	i
Kurzfassung	ii
Abstract	iii
INHALTSVERZEICHNIS.....	iv
1 EINLEITUNG	8
1.1 Pulverlack	10
1.2 Aufbau von Pulverlacken.....	11
1.3 Unterschiedliche Pulverlacktypen.....	16
1.3.1 Thermoplastisches Beschichtungspulver	16
1.3.2 Wärmehärtbare Pulverlacke	19
1.3.3 Wirtschaftliche Entwicklung und Zukunftspotential von Pulverlacken	22
2 VERFAHREN ZU HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN	24
2.1 Extrusionsverfahren	24
2.2 Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion mit überkritischem Kohlendioxid	26
2.4 Herstellung von Pulverlacken nach dem VEDOC Advanced Manufacturing Process.....	27
2.5 Lagerung von Pulverlacken.....	28
3 APPLIKATIONEN DES PULVERLACKES	29
3.1 Vorbehandlung und Oberflächeneigenschaften	29
3.2 Applikationstechniken	29
3.2.1 Elektrostatische Pulverbeschichtung	30
3.2.2 Triboelektrische Aufladung	31
3.2.2 Wirbelsinterverfahren	32
3.2.3 Elektrostatische Wirbelsinterverfahren	34
3.2.4 Flammenspritzen	34
4 PROBLEMBESCHREIBUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	35
5 ANALYSEVERFAHREN UND UNTERSUCHUNGEN VON PULVERLACKRESTEN.....	37
5.1. Polyesterharz mit unterschiedlichen Härtertypen	37

5.2 Analyseverfahren.....	38
5.2.1 IR-Spektroskopie.....	38
5.2.2 Löseverfahren.....	38
5.2.3 Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	39
5.2.4 Thermische Untersuchungen.....	40
5.2.4.1 Plattenpressen.....	40
5.2.4.2 DSC-Analyse.....	41
5.2.4.3 Kofler-Heizbank.....	43
5.2.4.4 Aufheizen des Restmaterials im Ofen.....	43
5.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse.....	45
5.3.1 IR-Spektroskopie.....	45
5.3.2 NMR-Spektroskopie.....	45
5.3.3 Ergebnisse der Plattenpressversuche.....	45
5.3.4 DSC-Analyse.....	46
5.3.5 Kofler-Heizbank.....	49
5.3.6. Aufheizen des Restmaterials im Ofen.....	50
5.4 Zusammenfassung.....	51
6 STRUKTURÄNDERUNG DES PULVERLACKRECYCLATS DURCH NACHBEHANDLUNG.....	52
6.1 Pulverlackrecyclat.....	52
6.2 Struktur- und Eigenschaftänderung des Pulverlackrestes durch Hydrolyse.....	54
6.2.1 Materialauswahlkriterien und Eigenschaften.....	54
6.2.2 Mischverhältnisse und deren Effekte.....	56
6.3 Thermische Untersuchungen des nachbehandelten Pulverlackrests.....	58
6.3.1 Plattenpressen.....	58
6.3.2 DSC-Analyse.....	59
6.3.3 Kofler-Heizbank.....	60
6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	61
7 HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PROBEKÖRPERN MIT PULVERLACKRECYCLAT ALS FÜLLSTOFF.....	63
7.1 Verwendete Materialien.....	63
7.2 Compoundierung durch Extrusion.....	64

7.2.1 Vorhomogenisierung der Komponenten.....	64
7.2.2 Compoundierung.....	65
7.3 Spritzgießversuche	66
7.3.1 Herstellung der Probekörper.....	66
7.4 Charakterisierungsverfahren für Compounds und Prüfkörper	69
7.4.1 Thermische Analyse.....	69
7.4.2 MFI-Messung.....	70
7.4.3 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.....	71
7.4.3.1 Zugversuch	71
7.4.3.2 Biegeversuch	73
7.4.3.3 Schlagzähigkeit.....	74
7.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM)	75
7.4.5 Untersuchung nach materialographischer Querschliffpräparation	76
7.4.6 Untersuchung nach Gefrierbruch.....	76
7.4.7 Dichtemessung	76
7.4.8 Wasseraufnahme	78
8 DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	79
8.1 Plattenpressen.....	79
8.2 MFI-Messung	79
8.3 DSC Analyse	81
8.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM)	84
8.5 Dichtemessung	92
8.6 Mechanische Analysen	94
8.6.1 Zugversuch.....	94
8.6.2 Biegeversuch	98
8.6.3 Schlagzähigkeit	102
8.7 Wasseraufnahme.....	104
9 Zusammenfassung	107
Abkürzungen	110
Abbildungsverzeichnis.....	112

Tabellenverzeichnis.....	114
Literaturverzeichnis.....	115
Anhang	122

1 EINLEITUNG

Die Optik eines Produkts zählt gewiss nicht zu den unwichtigen Aspekten für die Kaufentscheidung. Heutzutage verlangen die Kunden für die von ihnen erworbenen Produkte nicht allein eine höhere Qualität und eine längere Haltbarkeit. Diese Produkte müssen nicht nur äußerst leistungsfähig sein, sondern es wird auch ein ansprechendes Aussehen gewünscht und die verwendeten Werkstoffe müssen für lange Zeit korrosionsbeständig sein. Um solche Kundenwünsche zu erfüllen, werden neue Fertigungsprozesse entwickelt bzw. weiterentwickelt. Einer dieser Fertigungsprozesse ist die Pulverlackbeschichtung.

Das Pulverbeschichten ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem ein in der Regel elektrisch leitfähiger Werkstoff mit Pulverlacken beschichtet wird. Dabei wird das Pulver elektrostatisch oder tribostatisch auf den zu beschichtenden Untergrund aufgesprüht und anschließend eingebrannt. Im Vorfeld ist das Werkstück zu entfetten und gegebenenfalls mit Korrosionsschutz zu behandeln. Im Gegensatz zu Nasslacken enthält der Pulverlack keine Lösemittel, und deshalb entstehen bei der Applikation von Pulverlacken keine schädlichen Emissionen.

Seit Anfang für 1950er Jahre finden Pulverlacke Anwendungen in der Industrie. Als erstes wurden sie in Elektroisolation und Rohrbeschichtung mit Schichtdicken von 200 bis 300µm verwendet. Als Material wurde zunächst Polyethylen (PE), später weitere Thermoplaste wie Polyamid (PA) und Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Duroplastisches Material auf Basis Epoxidharz kam erst Anfang der 1960er Jahre als „Langzeitpulverlack“ auf den Markt. Für die Vernetzungsreaktion war eine mindestens 20- bis 30- minütige Wärmebehandlung bei Temperaturen von ca. 200 °C erforderlich.

Bis die elektrostatische Sprühpistole Mitte der 1960er Jahre entwickelt wurde, nutzte man nur Wirbelsinterverfahren für die Fertigung. Die Verwendung von Sprühpistolen ermöglichte die Erweiterung des Anwendungsgebiets. So konnte Pulverlack jetzt für dekorative Zwecke und für dünnere Schichtdicken eingesetzt werden.

Die Entwicklung des Hybridpulvers im Jahre 1968 stellte einen großen Fortschritt in der Pulverlackindustrie dar. Dies führte zur Entwicklung der carboxylgruppenhaltigen Polyesterharze mit deutlich größerer Vergilbungsresistenz. Ein Härter, der als TGIC (Triglycidyl-Isocyanurat) bezeichnet wird und eine bessere Reaktivität, Verlaufsform und Flexibilität und eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit aufweist, wurde Anfang der 1970er Jahre entwickelt.

In den folgenden Jahren wurden Polyurethan- und Acrylat-Pulver auf den Markt gebracht. Somit standen Ende der 1970er Jahre folgende Bindemittelsysteme zur Verfügung: Epoxid, Polyester/Epoxid, Polyester/TGIC, Polyurethan und Acrylat.

Neben den Bindemittelsystemen wurden die Geräte und Anlagen, die in der Pulverlackindustrie verwendet werden, weiterentwickelt, z.B. eine neue Auflademethode für die Sprühpistole (triboelektrische Aufladung des Pulvers). Für diese Methode musste die Ausrüstung des Pulvers verbessert werden. Es wurden „Pulverjet-Systeme“ und „Pulversprühgeräte für die zweite Generation“ entwickelt. Durch diese Entwicklungen wurde das Ziel erreicht, eine gleichmäßigere Pulververteilung zu gewährleisten.

Durch das gestiegene Umweltbewusstsein in der Bevölkerung und den Kostendruck bei der Lösemittelentsorgung, wie sie bei Flüssiglacken notwendig ist, hat sich der Umfang der Pulverlackanwendungen vor allem zu Beginn des 21. Jahrhunderts erhöht. Der Applikationsbereich hat sich erweitert, so dass der Pulverlack nicht nur für Metalle verwendbar ist, sondern auch für Kunststoffe, Aluminium und Holz.

Wie bereits erwähnt, sind Pulverlacke lösemittelfrei und dadurch besonders umweltfreundlich. Verglichen mit konventionellen Lösemittellacken entstehen bei der Herstellung und Verarbeitung von Pulverlacken relativ wenig gesundheitsschädliche Dämpfe. Darüber hinaus ist im Vergleich zu lösemittelhaltigen Flüssiglacken die Brand- und Explosionsgefahr deutlich geringer. In automatischen Beschichtungsanlagen mit integrierter Rückgewinnung des Oversprayanteils können nahezu 99% des Pulverlackes für die Schichtbildung genutzt werden. Das macht die Pulverlackbeschichtung zu einem äußerst wirtschaftlichen und effizienten Lackiersystem.

Ein Hauptproblem beim Einsatz von Pulverlacken ist hingegen das Recycling von Pulverlackabfällen, die zwangsläufig beim Aufsprühen des Pulverlackes als Sprühverluste entstehen. Eine Wiederverwendung der Pulverlackabfälle als Pulverlack ist lediglich bei sauberen, sortenreinen Pulverlackrecyclaten denkbar. Dies kommt im Allgemeinen allerdings selten vor.

Aufgrund des vermehrten Einsatzes von Pulverlacken entstand ein Entsorgungsproblem für Pulverlackreste. Zurzeit fallen weltweit jährlich ca. 400.000 bis 500.000 Tonnen Pulverlackreste an. Ende der 1990er Jahre erwies sich die Annahme, die Entsorgung von Pulverlackresten sei unproblematisch, als falsch, zumal die Kosten sowohl für die Deponierung als auch für die thermische Verwertung stiegen. Während die Entsorgung im

Jahr 2000 etwa 250 € pro Tonne kostete, haben sich diese Kosten bis heute vervierfacht und liegen bei etwa 1000 € pro Tonne.

Ziel der Arbeit ist es, Pulverlackreste durch eine Nachbehandlung so umzuwandeln, dass sie als Füll- und Verstärkungsstoff für thermoplastische Polymere wie Polyethylen und Polypropylen eingesetzt werden können. Dazu sind umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig, um Pulverlackreste mit Thermoplasten auf einem Doppelschneckenextruder compoundingen zu können. Die so erzeugten Compounds mit Pulverlackgehalten von bis zu 50% werden anschließend durch Spritzgießen zu Formkörpern verarbeitet. Durch geeignete Materialbehandlung und Prozessführung soll dabei erreicht werden, dass die mechanischen Eigenschaften der Formkörper durch den Zusatz von Pulverlackresten möglichst verbessert werden. Auf diese Weise ließen sich Pulverlackreste umweltfreundlich wiederverwenden, wodurch Entsorgungskosten eingespart und Umweltprobleme vermieden werden.

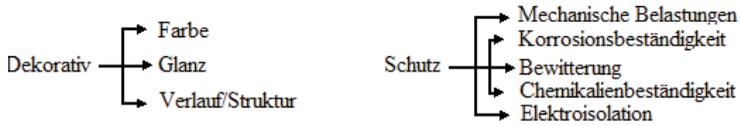
1.1 Pulverlack

Pulverlack ist ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial, das keine Lösemittel enthält, sodass keine Emissionen bei der Applikation von Pulverlacken entstehen. Pulverlacke werden, anders als Nasslacke als Feststoff verarbeitet, wobei sie beim Einbrennen aufgeschmolzen werden und einen dünnen Film bilden. Dabei unterscheidet man thermoplastische Pulverlacke und wärmehärtbare Pulverlacke, bei denen nach dem Aufschmelzen eine chemische Vernetzung erfolgt. Hier reagiert ein geschmolzenes Basis Harz mit einem geschmolzenen Härter bei 130 °C bis 220 °C zu duromeren Beschichtungen.

Aufgrund der allgemeinen Tendenz für höhere Produktivität, geringere Kosten für Energie und wegen der Umweltfreundlichkeit finden die Pulverlacke immer mehr Anwendungen. Dies wird durch die Anforderungen der Holz-, Kunststoff- und Papierindustrie unterstützt. Aber wegen der Beziehungen zwischen dem Fließverhalten, der Glasübergangstemperatur (T_g) und dem Aushärtungsverhalten des Lacksystems muss die Lagerstabilität von Pulverlacken geachtet werden, da die Pulverlacke meistens niedrigen T_g haben.

In der Tabelle 1.1 sind Aufgaben einer Pulverlackschicht zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Aufgaben einer Pulverlackschicht [1]



Für die Erfüllung dieser Aufgaben muss das Werkstück entweder mit dem Wirbelsinterverfahren oder mit elektrostatischer Pulverbeschichtung beschichtet werden.

1.2 Aufbau von Pulverlacken

Im Allgemeinen bestehen Pulverlacke aus Bindermitteln (Harz und Härter), Pigmenten (Farbstoffen), Füllstoffen (Extender) und Additiven. Die Vernetzungsreaktion erfolgt in der Schmelze.

Tabelle 1.2: Bindemittelsysteme für Pulverlacke [1]

Übliche Abkürzung	Filmbildner		Anwendungsbereich
Thermoplastische Systeme			
PE	Polyethylen (LDPE, LLDPE, HDPE)		Innen
PA	Polyamid 11 oder 12		Innen
SP	Polyester		Innen
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer		Innen und außen
PVC	Polyvinylchlorid (und Copolymere)		Innen und außen
PVDF	Polyvinylidenfluorid (und Copolymere)		Innen und außen
Duromere Systeme			
	Harz	Härter	
EP	Epoxidharz	Phenolischer Härter Imidazolin-Derivate Anhydridaddukte	Innen
EP-DCD	Epoxidharz	Modifiziertes Dicyandiamid	Innen
EP-SP	COOH- Polyesterharz	Epoxidharz	Innen
SP-TGIC	COOH - Polyesterharz	TGIC	Innen und außen
SP-HAA	COOH- Polyesterharz	Hydroxyalkylamid- härter	Innen und außen
SP-GE	COOH- Polyesterharz	Aromatische Glycidylester	Innen und außen
SP-PUR	OH- Polyesterharz	Isocyanataddukt Blockierte	Innen und außen
AC-PUR	OH-Acrylatharz	Isocyanataddukt	Innen und außen
AC-DAA	Glycidylacrylat- Harz	Dodecandicarbonsäure	Innen und außen

Die Filmbildung der Pulverlacke erfolgt über einen Schmelzprozess. In der ersten Einbrennphase ist hier eine möglichst deutliche Viskositätsabsenkung erwünscht, um einen guten Verlauf zu erzielen. Bei der Formulierung der Bindemittelzusammensetzung werden Polymere mit einer hohen Glasübergangstemperatur, aber möglichst niedriger mittlerer Molmassen ausgewählt, um bei relativ hohen Temperaturen zu schmelzen und dann eine niedrige Schmelzviskosität zu erreichen. Aus diesem Grund bestehen die Harze meistens aus amorphen Polymeren mit genügend hoher Glasübergangstemperatur von mindestens 40 bis 50 °C. Hier können auch teilkristalline Kunststoffe eingesetzt werden, die einen recht scharfen Schmelzpunkt und niedrige Schmelzviskosität haben. Außer der Glasübergangstemperatur und der mittleren Molmasse (M_n) müssen die mittlere Funktionalität (f_n) und die Reaktivität bei chemisch härtenden Filmbildnern ausgeglichen werden. In Abbildung 1.1 sind

Schmelzviskositäten verschiedener Pulverlacke in der Einbrennphase dargestellt.

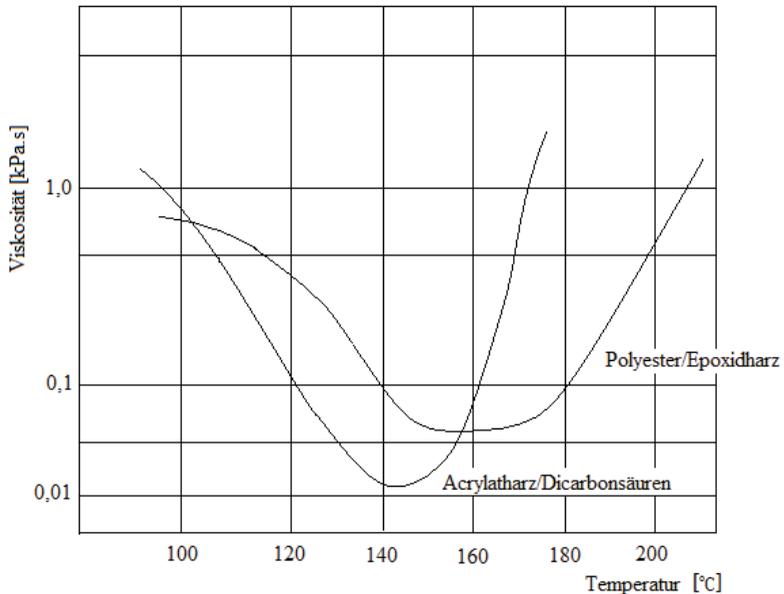


Abb. 1.1: Schmelzviskosität verschiedener Pulverlacke bei der Einbrennphase [9]

Harze: Ähnlich wie Glas haben Harze keinen genauen Schmelzpunkt, sondern weisen einen Schmelzbereich auf. Sie sind selten farblos (meistens gelb oder rotbraun) [11].

Härter: Diese Lackkomponente wird unmittelbar vor der Verarbeitung dem Stammlack zugesetzt, um die Vernetzungsreaktionen einzuleiten.

Nach der Härterzugabe setzt sofort die Vernetzungsreaktion zwischen dem Filmbildner des Stammlackes und dem Härter ein. Während der Reaktion steigt die Viskosität des Lackmaterials bis zur Überschreitung der so genannten „Tropfzeit“ an, nach der das Material nicht mehr verarbeitbar ist [11].

Pigmente/Farbstoffe: Pigmente liefern einen deckenden und farbigen Eindruck der Beschichtung. In Pulverlacken werden an die Pigmente folgende Anforderungen gestellt:

- Thermische Stabilität bei der Einbrenntemperatur.
- Möglichst geringe Erhöhung der Schmelzviskosität.
- Keine Reaktion mit anderen Pulverlackbestandteilen.
- Stabilität gegenüber den beim Extrudieren und Mahlen auftretenden Scherkräften.

Für die Erfüllung der oben genannten Kriterien gibt es zwei Typen von Pigmenten, anorganische und organische Pigmente. Bei organischen Pigmenten muss oft auf relativ hochwertige Typen zurückgegriffen werden. Sie sind wesentlich feinteiliger als anorganische und deshalb wird hier ein erhöhter Aufwand bei der Dispergierung benötigt, um die Pigmentagglomerate in ihrer Primärteilchengröße zu zerkleinern. Aus diesen Gründen ist es einfacher, anorganische Pigmente zu nutzen.

Außer diesen Gruppen existiert eine besondere Gruppe, die überwiegend aus Korrosionsschutzpigmenten besteht. Diese führen zu einer besseren Schutzwirkung des Substrats allerdings gegeben falls auf Kosten des Farbeindrucks:

- Aktive, chemisch wirksame Korrosionsschutzpigmente (z.B. Zinkoxid)
- Aktive, elektrochemisch wirksame Korrosionsschutzpigmente (z.B. Zinkchromat und Zinkphosphat)
- Aktive, kathodisch schützende Korrosionsschutzpigmente (z.B. Zinkstaub)
- Passive Korrosionsschutzpigmente (lamellare Partikel wie z.B. Eisenglimmer)

Das Einarbeiten von Glanzpigmenten ist mit einem Extruder nicht möglich. Die Plättchen werden hier geknickt und gebrochen. So werden Effektpigmente entweder nur physikalisch untergemischt oder, um Entmischungerscheinungen zu vermeiden, in einem Bonding-Prozess auf den Pulverlackpartikeln fixiert [1,2].

Füllstoffe: Ein Füllstoff ist eine aus Teilchen bestehende, im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Substanz, die zur Vergrößerung des Volumens, Verbesserung technischer Eigenschaften und/oder Beeinflussung optischer Eigenschaften verwendet wird. Hier werden natürliche Mineralien als Füllstoffe eingesetzt, z.B. Schwerspat, Feldspat, Kreide oder Quarzsand [13]. Durch den Einsatz der Füllstoffe ändern sich die Eigenschaften des Pulverlackfilms. So beeinflussen die Füllstoffe viele makroskopische Phänomene der Lackierung wie

- ✓ Verlauf
- ✓ Kantendeckung
- ✓ Kantenablaufverhalten
- ✓ Glanz
- ✓ Chemikalienbeständigkeit
- ✓ Dichte
- ✓ Ergiebigkeit

Mit Zugabe von Füllmaterialien in Kunststoffen ändern sich nicht nur die Eigenschaften, man erhält dadurch auch ein kostengünstigeres Gesamtmaterial. Während bei Thermoplasten 40% bis 60% Füllmaterial beigemischt wird, können Duomere und Elastomere aus bis zu 80% Füllstoff(en) bestehen [15].

Additive: Verlaufsmittel, Entgasungsmittel, Mattierungsadditive, Wachse zur Beeinflussung der Oberflächenhärte, Struktur- und Texturadditive, Katalysatoren und Rieselhilfen sind Additive für Pulverlacke. Sie sind die Substanzen, die einem Lack in geringen Mengen (meist weniger als 1%) zugesetzt werden, um Eigenschaften des Lacks bzw. der daraus hergestellten Beschichtungen zu verbessern. Für eine reibungslose Verarbeitbarkeit der Pulverlacke sind Aluminiumoxide oder Pyrogene wichtig.

Pulverlacke weisen aufgrund der Abwesenheit von Lösemitteln im geschmolzenen Zustand eine relativ hohe Oberflächenspannung auf. Dies kann auf ungenügend gereinigten oder vorbehandelten Metalloberflächen zu mangelhafter Benetzung, zu Kantenflucht und zu schlechter Haftung führen. Deshalb enthalten Pulverlacke oft 1% bis 2% Verlaufsmittel, meist Polyacrylate, die gleichzeitig die Neigung zu Kraterbildung vermindern. Viele Pulverlacke enthalten zudem 0,1% bis 1 % Benzoin (Abb. 1.2). Es dient als Entgasungsmittel und wirkt ebenfalls der Kraterbildung entgegen. Zusatzmengen von etwa 0,5% verringern auch die Schmelzviskosität von Pulverlacken [1,2].

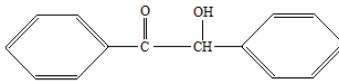


Abb. 1.2: Benzoin [13]

Die Additive, die rheologisch wirksam sind, verursachen eine Änderungen der Viskosität von Lacken gezielt in bestimmten Scherraten, was zu nichtnewtonschem Fließverhalten führt. Dagegen zeigen die Verdickungsmittel eine wirksame Erhöhung der Viskosität von Lacken über den ganzen Bereich der Scherrate.

Abbildung 1.3 zeigt ein newtonsches und ein strukturviskoses Fließverhalten. Bei dem newtonsches Fließverhalten ist die Viskosität nicht abhängig von der Scherrate, und beim strukturviskosen Fließverhalten nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab. Rheologieadditive können bei den verschiedenen Scherraten, die beim Herstellen und Applizieren von Lacken auftreten, wirksam werden. Durch diese Additive entsteht im Ruhezustand ein Netzwerk im Lack. Dieses Netzwerk wird durch die Scherung zerstört, aber baut sich wieder mehr oder weniger schnell auf. In diese Netzwerkstrukturen können mit

Pigmenten bzw. Füllstoffen und Bindemittel eingebaut werden [14].

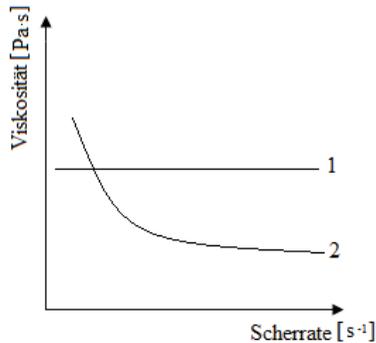


Abb. 1.3: Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate [1]

1: Newtonische Flüssigkeit (konstante Viskosität)

2: Strukturviskose Flüssigkeit (pseudoplastische Flüssigkeit)

1.3 Unterschiedliche Pulverlacktypen

Wegen des physikalischen und chemischen Verhaltens unterteilt man Pulverlacke hinsichtlich der Bindemittel/Filmbildner in zwei Gruppen:

- Thermoplastische Pulverlacke
- Wärmehärtbare Pulverlacke (Duroplaste).

1.3.1 Thermoplastisches Beschichtungspulver

Thermoplastische Pulverlacke waren die ersten Bindemittel in der Pulverlackgeschichte. Diese Pulver können durch Wirbelbettverfahren, durch Aufrieseln auf das zu beschichtende Werkstück aufgebracht werden. Wenn sie fein genug gemahlen sind, können auch elektrostatische Spritzverfahren verwendet werden.

Hier erfolgt die Filmbildung physikalisch durch Aufschmelzen. Die Filmbildner müssen hochmolekular sein, um zu genügend widerstandsfähigen Filmen zu kommen. Die Schmelzen von thermoplastischen Pulvern sind bei hohen Einbrenntemperaturen hochviskos. Das verursacht einen schlechten Verlauf bei der Produktion bzw. benötigt höhere Temperaturen (300 bis 400 °C) zum Verlaufen. Es führt auch zu hohen Schichtdicken (z.B. >100µm) und dadurch erhöhen sich die Kosten.

Die Anforderungen an Thermoplastische Bindemittel sind:

- bei Normaltemperatur fest
- lagerstabil bei Normaltemperatur und bei erhöhten Temperaturen bis mind. 40 °C ohne Klumpenbildung
- unzersetzt schmelzbar
- Schmelztemperatur darf nicht zu hoch sein
- Schmelzviskosität muss Filmbildung erlauben
- gute Haftung auf verschiedenen Substraten
- Überzüge müssen einfärbbar sein.

Thermoplast-Pulverlacke beschränken die Beanspruchungsmöglichkeiten bei höheren Temperaturen (Erweichung). Deswegen müssen sie, im Vergleich zu Duroplasten, bei tieferen Temperaturen gemahlen werden. Außerdem ist in den meisten Fällen die Verwendung von Haftvermittlern erforderlich.

Thermoplastische Pulverlacke werden heute hauptsächlich für den Innenbereich eingesetzt.

Tabelle 1.3: Thermoplastische Pulverlacke [7]

Anwendung	Bindemittel	Abkürzung
Innen	Polyethylen	PE
Innen	Polyamid	PA
Innen	Polyester	SP
Innen und Außen	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere	EVOC
Innen und Außen	Polyvinylchlorid	PVC

Polyethylen-Pulverlacke: Sie haften schlecht und sind ohne Stabilisierung nicht wetterbeständig. Sie werden vor allem für die Beschichtung von Drahtwaren im Haushalt und in der Rohrbeschichtung eingesetzt.

Polyamid-Pulverlacke: Sie ergeben Filme mit hervorragender Abriebfestigkeit, Wetterbeständigkeit und haben eine gute Haftung. Sie werden meistens zur Beschichtung der Drahtkörbe in Geschirrspülmaschinen und zur Beschichtung von Metallmöbeln in Krankenhäusern verwendet.

Polyvinylchlorid (PVC): Als Binder hat PVC viele Vorteile gegenüber anderen thermoplastischen Beschichtungsmaterialien. PVC zeigt einen sehr guten Widerstand gegen viele Lösungsmittel.

Polyvinylidenfluorid (PVDF): PVDF bietet eine bessere Außenbeständigkeit im Vergleich zu den anderen Vinylchloriden, ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit und eine sehr niedrige Oberflächenreibung. PVDF hat einen Schmelzpunkt zwischen 160 und 200 °C.

Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH): Bei Pulverlacken auf Basis von Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren ist die Haftung wesentlich besser. Sie werden für schweren Korrosionsschutz eingesetzt, z.B. zur Beschichtung von Wasserbehandlungsanlagen und in chemischen Fabriken [7].

Polyester (SP): Pulverlacke, die auf thermoplastischem Polyester als Binder basieren, bestehen aus linearen hochmolekularen Polymeren, die durch die Polykondensation von zweibasischen Säuren und Diolen erzeugt werden. Für diese Erzeugung existieren zwei Hauptmethoden: eine direkte Esterifizierung von Diestern mit Diolen läuft auf die Bildung von Polyester und Wasser hinaus. Eine andere Methode ist die Umesterung des Diesters von Disäuren und Diolen unter Vakuum bei hoher Temperatur. Dies führt zur Bildung von Polyester und dem entsprechenden Diol als ein Nebenprodukt.

Thermoplastischer Polyester-Pulverlack sollte einen bestimmten Kristallisationsgrad haben, wenn er auf Raumtemperatur (nachdem die Fusion von Pulverpartikeln völlig abgeschlossen ist) abgekühlt ist. Die Kristalle wirken als Vernetzungspunkte, die die Notwendigkeit von chemischer Vernetzung und thermischen Aushärtung eliminieren. Mit Pulverlacken aus thermoplastischen Polyestern werden z.B. Schweißnähte von Konservendosen beschichtet [7].

Das Polymer muss ein hohes Molekulargewicht haben, um gute mechanische Eigenschaften zu erzielen. Da es keine zusätzliche Erhöhung des Molekulargewichts der thermoplastischen Pulverbeschichtung gibt, muss das ursprüngliche Molekulargewicht des Bindemittels hoch genug sein, um eine gute Flexibilität, Härte, Stoß- und Kratzfestigkeit des gebildeten Filmes zu gewährleisten.

In den meisten Fällen liegt das Molekulargewicht der Polymere mit guten mechanischen Eigenschaften im Bereich zwischen 20.000 und 200.000 g/mol. Dies ist der Bereich des Molekulargewichts der Thermoplaste, welche zur Herstellung von Pulverlacken verwendet werden. Außerdem gibt es lineare Polyester, die in einigen Prozessen gute Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit schon bei Molekulargewichten höher als 10.000 g/mol zeigen. Mit hohem Molekulargewicht eines polymeren Bindemittels verschlechtert sich der Verarbeitungscharakter der Beschichtung. Die hochmolekularen Polymere haben sehr schlechte Benetzungseigenschaften. Daher ist die Menge an Pigmenten und Füllstoffen, die erfolgreich in die Beschichtung von einem thermoplastischen Bindemittel-Prinzip eingebaut

werden kann, viel niedriger als im Falle von Duroplasten. Dies hat Einfluss auf die Abschirmungskraft der Beschichtung und auf den ästhetischen Wert der Lackformulierung.

1.3.2 Wärmehärtbare Pulverlacke

Duroplaste, die im Allgemeinen als wärmehärtbare Pulverlacke bekannt sind, sind typische und oft verwendete Pulverlacksorten. Hier entsteht die chemische Vernetzung durch Einwirkung der Wärme, nachdem der Lack auf den zu beschichtenden Gegenstand aufgebracht wurde. Dadurch verliert er seine thermoplastischen Eigenschaften und kann durch spätere Wärmeinwirkung nicht wieder aufgeschmolzen werden.

Die Probleme, die bei den thermoplastischen Pulverlacken auftauchen, wurden mit den duroplastischen Pulverlacken erfolgreich behoben. Beim Einbrennen der Pulverlacke auf Basis duroplastischer Polymere erfolgt eine Vernetzungsreaktion. Deshalb können Polymere mit viel niedrigeren Molekulargewichten und somit niedrigeren Schmelzviskositäten verwendet werden. Als Ergebnis können höhere Mengen an Pigmenten und Füllstoffen erfolgreich dispergiert und in die Beschichtung integriert werden.

Die vernetzte Natur des ausgehärteten Films macht diese Beschichtung besonders widerstandsfähig gegen Lösungsmittel. Dies verbessert auch im Allgemeinen die chemische Beständigkeit in Bereichen.

Schließlich gibt es viele Möglichkeiten, polaren Gruppen ins Harz einzubringen oder polare Gruppen aufgrund der Härtingsreaktion zu bilden (wie Hydroxylgruppen bei der Härtung von Carboxy-Polyester und Epoxy-Härter). Dies verbessert wesentlich die Haftungseigenschaften. Im Allgemeinen erfordern die duroplastischen Pulverlacke keine Grundiermittel (Primer) für die Verbesserung der Haftung.

- ✓ Zerfall von Initiatormolekülen
- ✓ Initiierung der Startreaktion
- ✓ Wachstumsreaktion
- ✓ Kettenabbruchreaktion durch
 - Kombination
 - Disproportionierung
 - Addition von Initiatorradikalen.

Die Anforderungen an duroplastische Bindemittel sind [1]:

- bei Normaltemperatur fest (Schmelzpunkt > ca. 65 °C)

- bei Normaltemperatur gut mahlbar
- unzersetzt schmelzbar
- Schmelztemperatur darf nicht zu hoch sein
- niedrige Schmelzviskosität in dem für die Härtung üblichen Temperaturbereich
- physikalisch und chemisch lagerstabil bis mind. 40 °C ohne Verklumpung, chemische Vernetzung oder Verschlechterung der Verlaufseigenschaften
- genügende Funktionalität, um in Kombination mit entsprechenden Vernetzern zu Duroplasten zu vernetzen
- gute Haftung auf verschiedenen Materialien ohne Haftvermittler
- gut einfärbbar
- spezifischer Durchgangswiderstand 1010 – 1016 Ωcm
- relative Dielektrizitätskonstante ca. 2 – 6.

Für die Aushärtung wird das pulverlackierte Material nach der Beschichtung in einem Ofen erhitzt. Die Aushärtung erfolgt weitgehend fremdvernetzend, d.h. das Bindemittel setzt sich aus einer Basis- und einer Härterkomponente zusammen. In Tabelle 1.4 sind die gebräuchlichen Typen der wärmehärtbaren Pulverlacke aufgelistet [7].

Tabelle 1.4: Wärmehärtbare Pulverlacke [7]

Anwendung	Basisharz	Härter	Abkürzung
Vorwiegend Innen	Epoxidharz	COOH-Polyesterharz	EP-SP
	Epoxidharz	Modifiziertes Dicyandiamid	EP-DCD
	Epoxidharz	Phenolhärter	EP
	Epoxidharz	Imidazolinderivate	EP
	Epoxidharz	Anhydridaddukte	EP
Vorwiegend Außen	COOH-Polyesterharz	Triglycidylisocyanurat	SP-TGIC
	OH-Polyesterharz	Block.Isophorondiisocyanat	SP-PUR
	OH-Acrylharz	Isocyanat-Addukt	AC-PUR
	Glycidylacrylharz	Dodecandicarbonsäure	AC-DDA

Epoxide: Epoxidharze sind ebenfalls Polymere. Jedoch polymerisieren sie je nach Zusammensetzung so langsam, dass man sie als zähe Flüssigkeiten verarbeiten und dann aushärten lassen kann. Das Ergebnis ist ein stabiler und chemikalienbeständiger Kunststoff. Der wichtigste Epoxidharztyp besteht aus Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan] und Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-Epoxy-propan) mit einem Schmelzbereich von 60 bis 90 °C.

Epoxide zeigen gute mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften. Diese Eigenschaften werden von der verwendeten Härterkomponente beeinflusst. Deswegen werden als Härterkomponenten modifizierte oder substituierte Dicyandiamide, Polyphenole oder auch niedermolekulare Ester von Polycarbonsäuren bevorzugt [1,9].

Epoxidpulverlacke besitzen neben der sehr guten Haftung auf verschiedensten Untergründen und aufgrund ihrer sehr niedrigen Schmelzviskosität einen ausgezeichneten Verlauf sowie gute lacktechnische Eigenschaften. Nachdem das Werkstück durch Epoxide beschichtet worden ist, muss es mindesten 120 °C/20 min oder 200 °C/5 min im Ofen aufgeheizt werden [1,9].

Epoxide sind antikorrosiv und es entstehen Vergilbungen beim Überhitzen. Dagegen zeigen sie eine gute Beständigkeit gegen Lösemittel, Säuren und Laugen. Diese Pulverlacke werden meistens in der Elektro- und Elektronikindustrie für Armaturen und Armierungseisen sowie für die Beschichtung von Rohrleitungen und Pipelines verwendet [1,9].

Hybrid-Systeme: Epoxidharz/Polyester-Mischpulverlacke, sogenannte "Hybrides", zeigen sehr gute mechanische Eigenschaften und es entsteht kaum Vergilbung. In diesem System werden COOH-funktionelle Polyesterharze mit einer Molmasse von einigen tausend g/mol eingesetzt. Ihre Molmasse ist größer als die der verwendeten Epoxidharze. Deswegen wird Polyesterharz hier als Stammharz bezeichnet. Das Mischungsverhältnis von Epoxidharz zu Polyester beträgt 60:40 bis hin zu 10:90 [1,9].

Das Hybrid-System hat eine geringere Kreidungstendenz unter UV-Belastung gegenüber Epoxidpulverlacken, die wiederum eine schlechtere Lösemittelbeständigkeit zeigen. Die Härtungsbedingungen reichen von 140 °C / 15 min bis zu 200 °C/5 min. Das Hybrid- System findet Anwendung im dekorativen Bereich, beim Laden- und Regalbau, Metall- Büromöbeln, Haushaltgeräten, Garten- und Campingmöbeln, Deckenelementen und Radiatoren [1,9].

Polyester/TGIC: Polyester/TGIC ist ein Pulverlack, der sehr gut wetterbeständig ist und deshalb für den Außenbereich eingesetzt wird. Die Härtungsbedingungen liegen bei 160 °C/15 min bis 200 °C/5 min [1,9].

Beim Überhitzen entsteht kaum Vergilbung und man erzielt beim Polyester/TGIC-Pulverlack sehr gute mechanische Eigenschaften. Dagegen haben sie eine geringere Lösemittelbeständigkeit im Vergleich zu Epoxiden und Hybrides. Wegen der sehr guten Witterungsbeständigkeit findet Polyester/TGIC Anwendung in Fassadenelementen, Fensterrahmen, Garten- und Campingmöbeln und Beleuchtungskörpern [1, 9, 46]. Inzwischen

wird aber TGIC als toxisch eingestuft und sollte in neuen Systemen nicht mehr eingesetzt werden.

Polyurethane: Als Polyurethan-Pulverlacke werden SP-PUR- und AC-PUR-Systeme bezeichnet. Sie haben sehr gute mechanische Eigenschaften und zeigen wenig Vergilbung beim Überhitzen. PUR-Pulverlacke basieren auf freie Hydroxylgruppen enthaltende Polyesterharzen. Diese Harze werden mit Polyisocyanate durch eine Additionsreaktion vernetzt [1, 38].

Während SP-PUR-Systeme meist einen besseren Verlauf als die anderen Pulverlacke zeigen, sind die AC-PUR-Pulverlacke hervorragend wetterbeständig. Aus diesem Grund finden Polyurethane-Pulverlacke meist Anwendung im Außenbereich ebenso wie SP-TGIC [38].

Acrylate: Die Acryl-Pulverlacke basieren auf Acrylharzen, die mit unterschiedlichen Härtern vernetzt werden. Sie zeigen mittlere mechanische Eigenschaften, besitzen aber eine sehr gute Härte und Wetterbeständigkeit [1, 46].

Acrylpulverlacke sind unter normalen Bedingungen nicht lagerstabil und die Rohstoffe dieses Pulverlacks sind sehr teuer. Aus diesen Gründen werden Acrylpulverlacke nur für besondere Anwendungen eingesetzt, z.B. in der Automobilindustrie.

1.3.3 Wirtschaftliche Entwicklung und Zukunftspotential von Pulverlacken

Der Weltmarktanteil von Pulverlacken vergrößert sich zunehmend gegenüber Nasslacken. Der wichtigste Grund dafür ist, dass der Pulverlack ohne Lösemittel hergestellt wird bzw. umweltschonend ist. Durch die Entwicklungen der Applikationstechniken von Pulverlacken verbreitet sich auch der Anwendungsbereich und macht den Pulverlack interessant.

In der Abbildung 1.4 wird der Marktanteil von Pulverlacken dargestellt. Europa und Asien besitzen die größten Anteile an der Pulverlackindustrie.

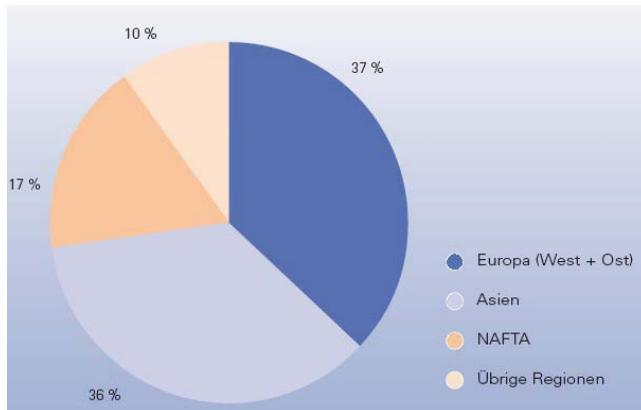


Abb. 1.4: Weltweiter Marktanteil von Pulverlacken im Jahre 2010

Abbildung 1.5 zeigt die Entwicklung der Produktionsmengen von Pulverlacken von 2006 und 2010 in europäischen Ländern. Deutlich zu sehen ist, dass die Pulverlackproduktion, außer in den nordischen Ländern, in allen anderen europäischen Ländern gestiegen ist. Deutschland und Italien produzieren jährlich fast die Hälfte der gesamten Pulverlackmenge der europäischen Länder.



Abb. 1.5 Pulverlackherstellung in europäischen Ländern

2 VERFAHREN ZU HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN

Bei der Herstellung von Pulverlacken kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz [1,3]:

- Extrusionsverfahren
- Hochdruckverfahren
- “Rapid Expansions of a Supercritical Solution” (RESS)
- “Gas Antisolvent Crystallization” (GAS)
- “Particles from Gas Saturated Solution” (PGSS).

Hier sollen nur die wichtigsten Herstellverfahren dargestellt werden.

2.1 Extrusionsverfahren

Für die Herstellung von Pulverlacken werden folgende Schritte durchgeführt [1]:

- Rohstoffprüfung
- Einwiegen der Vormischung
- Mischen im Vormischer
- Homogenisieren und Dispergieren im Extruder
- Abkühlen des Extrudates
- Zwischenprüfung (Kontrolle des Extrudates)
- Grobbrechen
- Feinbrechen
- Abprüfen des Pulverlackes hinsichtlich der spezifischen Eigenschaften.

Der Prozessverlauf ist schematisch in der Abbildung 2.1 dargestellt. Die Vermischung der Bestandteile des Pulverlackes erfolgt als Schmelze mit sehr hohen Viskositäten meistens in einem Knetzer oder in einem Extruder. Bevor die Einzelkomponenten des Pulverlackes, die bereits relativ kleine Korngrößen haben, in einen Extruder dosiert werden, müssen sie in einem Feststoffmischer vorhomogenisiert werden. Nach der Vorhomogenisierung werden die Bestandteile des Pulverlackes durch einen Schmelz-Knet-Prozess extrudiert. Während dieses Prozesses wird der Temperaturbereich 10 bis 20 °C über der Schmelztemperatur eingestellt, um höhere Viskositäten und damit höhere Scherkräfte im Gut zu erzeugen. Das aus dem Extruder kommende Extrudat fällt auf das Kühlband und wird während des Transports zur Zerkleinermaschine abgekühlt. Zunächst wird es grob zerkleinert und dann folgt ein intensiver Mahlprozess [9,3].

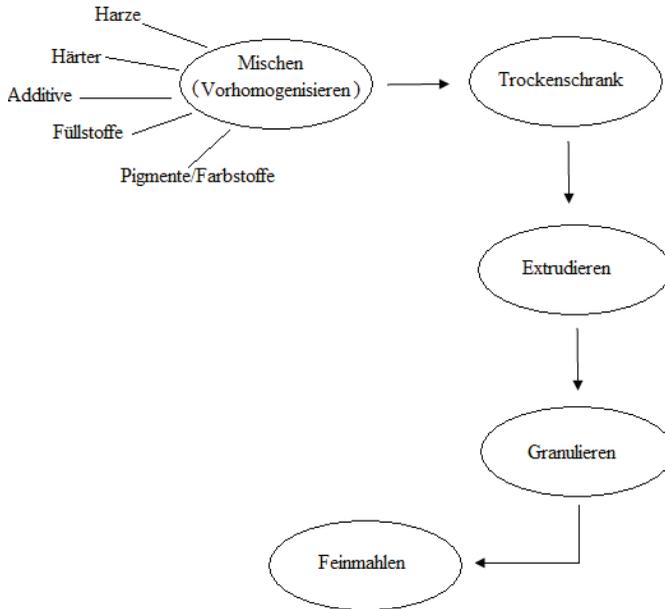


Abb. 2.1: Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion

Abbildung 2.2 zeigt das Fließbild einer herkömmlichen Pulverlackherstellung.

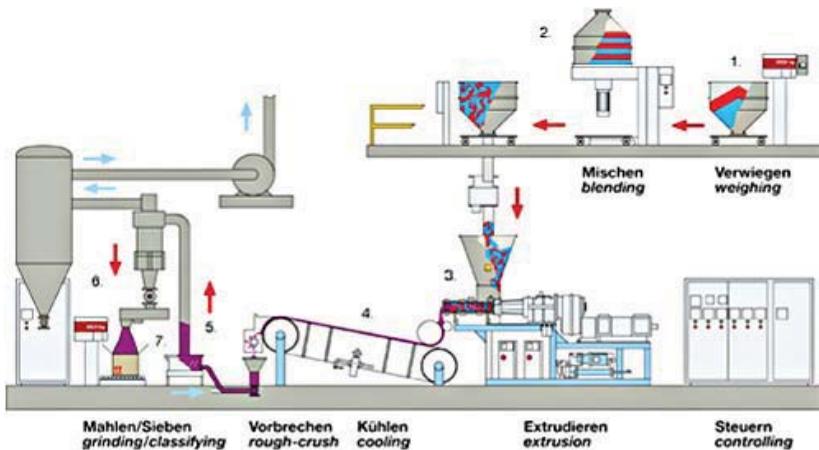


Abb. 2.2: Fließbild einer herkömmlichen Pulverlackherstellung [3]

Für die Herstellung von Pulverlacken existieren drei unterschiedliche Typen von

Extrusionsmaschinen:

- ✓ Ko-Kneter
- ✓ Zweischnellenextruder
- ✓ Planeten-Walzen-Extruders

Nach dem Verlassen des Extruders werden die Kunststoffstränge zwischen den Kühlbändern abgekühlt und durch ein Bandsystem zur Zerkleinerungsmaschine (Granulator) weitergeleitet. Während dieses Transportes wird zusätzliche Abkühlung durchgeführt. Nach der Zerkleinerung wird das Material (Granulat) in einem Behälter gesammelt und zu den reibenden Mühlen transportiert.

Bei der Pulverlackherstellung werden unterschiedliche Feinmühlen verwendet, um die gewünschten Partikelgrößen zu erreichen, nämlich [21]:

- Hammer-Mühlen
- Pin-Disk-Mühlen
- Gegenläufige-Jet-Mühle

Bei dem Pulverbeschichtungsverfahren liegt die Partikelgröße der Pulver zwischen 18 und 80µm. Um mit Pulverlacken der genannten Korngrößenverteilung, hochwertige Beschichtungen zu ermöglichen und homogene und glatte Filme zu bekommen, muss bei der Applikation eine Filmschichtdicke etwa von 60µm bis 80µm erzeugt werden. Es ist aber auch möglich, Schichtdicken von bis zu 600µm zu erzielen [9].

2.2 Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion mit überkritischem Kohlendioxid

Hier wird überkritisches Kohlendioxid (CO₂) für das Versprühen einer Pulverlackmischung genutzt. Es ermöglicht, die Pulverlacke aus einer fluiden Phase zu erzeugen. Diese Erzeugung erfolgt ohne Nutzung von Lösungsmitteln.

In der Abbildung 2.3 sieht man den Herstellungsverlauf von Pulverlacken durch Extrusion mit überkritischem Kohlendioxid (CO₂). Hier werden zuerst alle Lackkomponenten (A, B, C, D) in einem Behälter (V) vorgewogen. Über eine integrierte Schüttgut-Dosier-Einrichtung wird das Material zu einem Extruder (E) befördert. Hier wird das Material homogenisiert und aufgeschmolzen. Aus dem Extruder heraustretende Schmelze wird durch eine Zahnradschleuse (P1), die schon mit einer Gasdosierung integriert ist, für die weitere Homogenisierung unter

erhöhtem Druck in einem Mischer (M) mit Kohlendioxid vermischt. Danach wird diese Lösung in einem Sprühbehälter (S) über eine Düse entspannt. Durch diese Entspannung entweicht das Gas aus der Schmelze und es bilden sich Tröpfchen, die bei der Abkühlung während des Entspannungsvorganges erstarren. Der Abzug des Endproduktes erfolgt im unteren Teil des Behälters. Das Gas wird durch Nutzung eines Kondensators aus den Pulverpartikeln und anderen Komponenten abgetrennt und über den Verdichter (P2) wieder dem Prozess zugeführt [3].

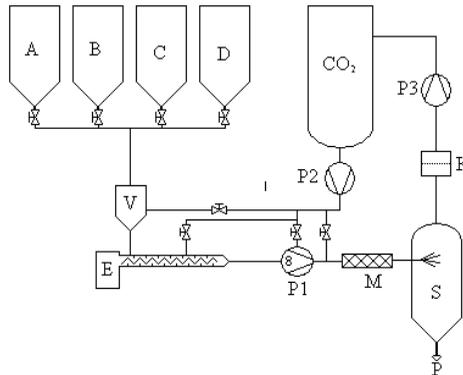


Abb. 2.3: Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion mit überkritischem Kohlendioxid [3]

2.4 Herstellung von Pulverlacken nach dem VEDOC Advanced Manufacturing Process (VAMP)

Bei diesem Verfahren wird ebenfalls überkritisches Kohlendioxid als Prozessfluid verwendet. Abbildung 2.4 zeigt die Herstellung von Pulverlacken nach dem VAMP-Verfahren. Alle Komponenten werden hier einzeln und getrennt in den Behältern aufbewahrt. Entsprechendem Rezept wird die Mischung mit einer Waage (V) eingewogen werden. Danach wird diese Mischung in einen temperierten Autoklaven gefördert. Nach dem Ankommen der Mischung wird dieser Autoklav verschlossen und durch einen Kompressor (P1) mit Kohlendioxid gefüllt. Um Kohlendioxid vom gasförmigen Zustand in den überkritischen Zustand bringen zu können, muss der Druck im Autoklaven zwischen 50 und 400 bar eingestellt werden. Durch ein integriertes Mischorgan (M) wird die Pulverlackmischung mit dem Kohlendioxid intensiv vermischt, während sich die Temperatur im Autoklaven erhöht. Diese Temperaturerhöhung erfolgt solange, bis der Lack als Fluid vorliegt. Der Schmelzpunkt der Lackmischung wird durch die Gegenwart der überkritischen Komponente um einige Grad abgesenkt, so dass die Temperaturbelastung, im Vergleich zum herkömmlichen Aufschmelzen der Polymere,

reduziert werden kann.

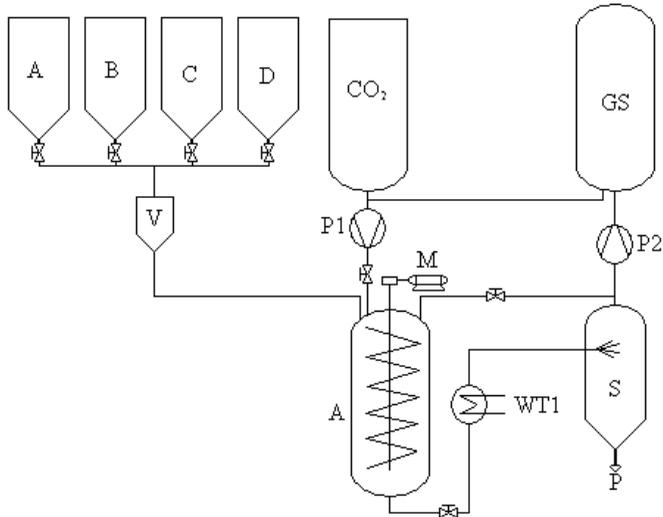


Abb. 2.4: Herstellung von Pulverlacken nach dem VAMP-Verfahren [3]

2.5 Lagerung von Pulverlacken

Während der Einbrennphase entsteht eine Vernetzungsreaktion bei Pulverlacken. Diese Vernetzungsreaktion kann auch bereits in geringem Maße bei Raumtemperaturen auftreten. Das verursacht eine Vorreaktion und mit dieser nimmt die Reaktivität der Pulverlacke in hohem Maß ab. Diese Abnahme bringt mit zunehmender Alterung der Lacke Einschränkungen im Lackverlauf mit sich [1].

Pulverlackteilchen haben eine Größe im Mikrobereich. Wenn die Lagertemperatur sehr hoch ist, verkleben diese Teilchen miteinander und bilden Agglomerate. Das verursacht Störungen im Lackverlauf und Stippen. Aus diesen Gründen müssen die Pulverlacke kühl und trocken gelagert werden [1].

3 APPLIKATIONEN DES PULVERLACKES

3.1 Vorbehandlung und Oberflächeneigenschaften

Das Substrat, welches bei der Pulverbeschichtung verwendet wird, ist zumeist aus Metall. Für solche metallischen Materialien ist es einfach, mit einer Sprayoperation eine Filmbildung von 50 bis 75 μm zu erzielen.

Bei der Pulverbeschichtung

- existiert keine Verdunstungsperiode.
- können scharfe Kanten gut beschichtet werden.
- gibt es keine Einfallstellen wegen übermäßiger Filmdicken.

Trotz dieser Vorteile muss die Oberfläche auch bei der Pulverbeschichtung vorbereitet werden. Die Oberflächenbehandlung des Substrates erfolgt vor der Beschichtung durch Reinigung der Oberflächen und durch Aufbringen einer anorganischen Schicht. Aus drei Gründen werden chemische Umwandlungsmethoden auf das Metallsubstrat angewandt:

- Sie sorgen für Korrosionsschutz des Metalls vor der Anwendung der Pulverbeschichtung.
- Sie fördern die Haftung des Pulvers auf dem Substrat während der Filmbildung.
- Sie bieten zusätzlichen Korrosionsschutz auch, nachdem das Metall mit Pulver beschichtet wurde.

3.2 Applikationstechniken

Wegen ihrer im Vergleich zu den Nasslacken verschiedenen Natur wird Pulverlack auf den Materialien durch unterschiedliche Techniken aufgebracht.

Prima facie scheint es so, dass die Anwendung von Pulverlacken schwieriger ist als die Anwendung von Nasslacken. Es kommt aber nur zu Schwierigkeiten mit Pulverlacken bei geometrisch komplizierten Gegenständen, bei denen unter anderem elektrostatische Abschirmungseffekte vorkommen können. Diese Schwierigkeiten sollten jedoch nicht den Eindruck vermitteln, dass die Anwendung von Pulverlacken immer problematisch sei. Im Vergleich zu Nasslacken hat Pulverlack mehrere wesentliche Vorteile [21].

Eine der größten Beschränkungen von Pulverlacken ist der Materialverlust durch "Overspray", d.h. der Verlust der Lackpartikel, die den Gegenstand verfehlen. Nur diejenigen, die das Werkstück treffen, werden zu ihrem Zweck verwendet. Das Verhältnis zwischen diesen zwei Mengen (dem so genannten "Overspray-Prozentsatz") kann manchmal zu hoch sein. Es ist abhängig von der Gegenstandsgeometrie. Es muss entschieden werden, ob der Überzugprozess wirtschaftlich ist oder nicht [21].

Die vier unterschiedlichen Pulverlackprozesse, die während der letzten 40 Jahre entwickelt worden sind [21]:

- Elektrostatisches Sprühen
- Wirbelsinterverfahren
- Elektrostatische Wirbelsinterverfahren
- Flammenspritzen

3.2.1 Elektrostatische Pulverbeschichtung

Elektrostatische Pulverbeschichtung ist der meistverwendete Prozess für die Applikation von Pulverlacken metallischen Werkstücken. Abbildung 3.1 zeigt das herkömmliche Pulverbeschichtung-Spraysystem.

Elektrostatische Oberflächenbeschichtung heißt Aufbringen einer oder mehrerer Schichten mit Hilfe elektrischer Feldkräfte. Bei dieser Applikation müssen die Teilchen des Beschichtungsstoffes entgegengesetzt zum zu beschichtenden Material aufgeladen werden. Man benötigt keinen Zwischenträger, um die Lackpartikel zur Werkstückoberfläche zu transportieren und dort als Überzug niederzuschlagen [1].

Das trockene Pulver wird durch eine Spritzpistole mit Hilfe von Druckluft auf das Substrat aufgebracht. Die Bewegung der Partikel zwischen der Pistole und dem Substrat wird durch eine Kombination von elektrischen und mechanischen Kräften bestimmt. Während die mechanischen Kräfte aus dem Luftstrom resultieren, unterliegt das Pulver zugleich den elektrischen Kräften als Ergebnis der Wechselwirkung zwischen den geladenen Pulverpartikeln und dem elektrischen Feldes zwischen dem Substrat und der Pistole. Pulverpartikel, die elektrisch isolierend sind, behalten ihre Ladung und haften auf dem Werkstück [21].

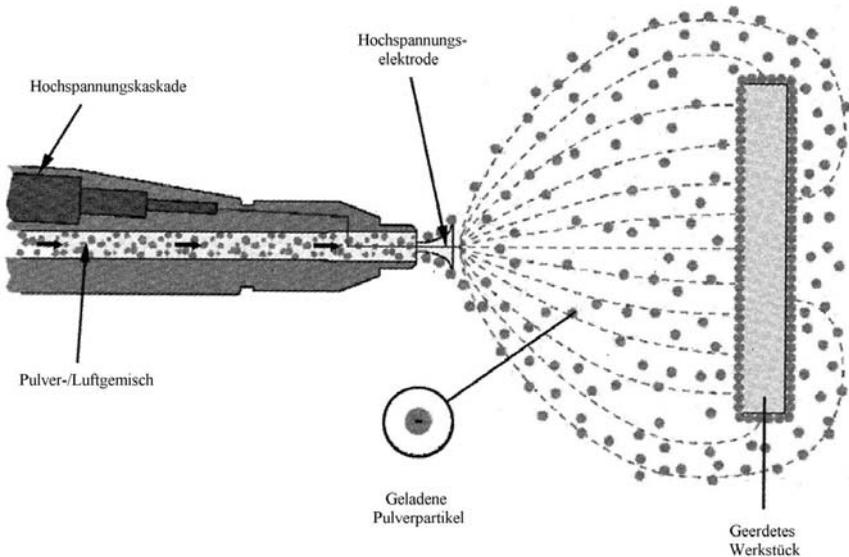


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines elektrostatischen Pulverbeschichtungssystems (Korona-Aufladung) [21]

Die elektrische Pulverlackierung erfordert einen hohen elektrischen Widerstand der Beschichtungsstoffe. Wegen diesem hohen elektrischen Widerstand können die Ladung nicht abfließen und haften auf der Werkstückoberfläche bis zum Einbrennen.

3.2.2 Triboelektrische Aufladung

Bei der elektrokinetischen Aufladung wird das Pulveraerosol durch Rohre aus bestimmten Kunststoffen geführt und lädt sich dort durch Reibung elektrisch auf. Dann fliegen die Pulverpartikel zum geerdeten Substrat [10, 9].

Die triboelektrische Aufladung (Abb. 3.2) besteht aus einem dreistufigen Prozess. Im ersten Prozessschritt erfolgt die innige Berührung zwischen Pulverteilchen und Wandung der Pistole. Dadurch entsteht ein Übergang von Elektronen des einen Kontaktpartners auf den anderen. Danach beginnt der Trennungsprozess, der so schnell stattfinden muss, dass eine Wiederherstellung der ursprünglichen Ladungsverteilung nicht möglich ist. So bleibt das gestörte Ladungsgleichgewicht nach dem Trennungsvorgang erhalten und die Pulverteilchen sind, durch den Elektronenentzug im Kontakt z.B. mit Polytetrafluorethylen (PTFE), positiv geladen [1, 9, 21].

Die Konstruktion eines Tribo-Sprühgeräts ist sehr einfach. Es besteht aus einem Rohre, das

mit Teflon beschichtet ist. Die Rohr-Wand ist geerdet. Das Pulver durchströmt das Rohr zur elektrischen Aufladung, einem meist ringspaltartigen oder spiralförmig ausgebildeten Isolierkanal unmittelbar vor dem Zerstäuberkopf. Für die Bestimmung der Polarität und der Höhe der Ladung spielt die Materialkombination (Pulver/Kanalwand) eine große Rolle. Die beiden sollen in der Elektrisierungsreihe möglichst weit auseinander stehen. Mit wachsender Elektronenaustrittsarbeit (PMMA, PE, PVC, PTFE) steigt die Tendenz zur negativen Aufladung, während Stoffe mit der niedrigsten Austrittsarbeit (PA, PE- Oxide), leichter ein Elektron abgeben und sich positiv aufladen [1].

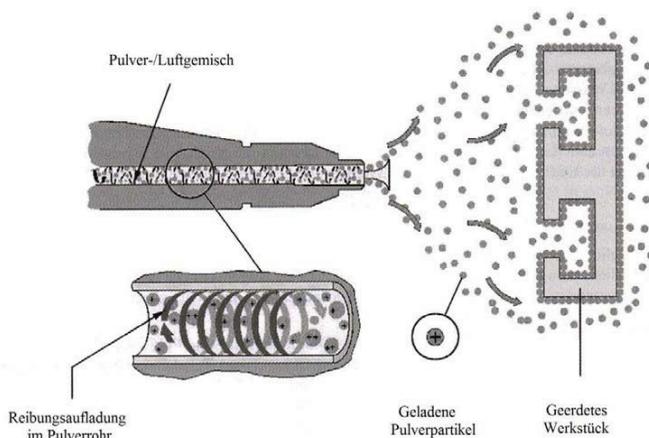


Abb. 3.2: Prinzip der Triboaufladung [1]

Die Triboaufladung ist eine mechanische Ladungstrennung. Sie führt immer zu einem gleich großen Anteil positiver Ladungen auf dem einen Kontaktpartner, wie negativer Ladungen auf dem anderen. Das bedeutet, dass so viel positive Ladung, wie durch das geladene Pulver aus dem Sprühgerät herausgeführt wird, bleibt auf der Kontaktfläche im Sprühgerät als negative Ladung zurückbleibt und gezielt als Ableitstrom abgeführt werden kann [1, 21].

Die Leistungsfähigkeit von Tribo-Pistolen ist nicht immer konstant. In vielen Fällen ist sie abhängig vom Typ der Beschichtung und es gibt eine Tendenz für Pulverpartikel, auf den Pistolenwänden zu kleben. Mit der Applikationszeit ändert sich die Leistungsfähigkeit von Pistolen [1, 11, 21].

3.2.2 Wirbelsinterverfahren

Dieses Verfahren war die erste Applikationstechnik von Pulverlacken, die seit 1950 in der

Lackindustrie angewendet wurde. Dieser einfache Anwendungsprozess ist noch in Gebrauch, obwohl das Elektrostatische Spritzverfahren bei weitem die wichtigste Rolle unter den verschiedenen Anwendungstechniken für Pulverlacke spielt.

Beim Wirbelsinternverfahren benötigt man keine Aufladung von Pulvern. Vielmehr wird hier das Werkstück auf die Reaktionstemperatur des Pulvers erwärmt und ins fluidisierte Pulver getaucht. Pulverteilchen, die mit den vorgewärmten Oberflächen in Kontakt kommen, schmelzen und bleiben auf dem Substrat haften, in Abhängigkeit von der Temperatur und Wärmekapazität des Werkstücks. Nachheizung ist in der Regel im Falle von thermoplastischen Pulverlacken nicht notwendig, insbesondere dann nicht, wenn das Werkstück ein massives Objekt mit großer Wärmekapazität ist. Bei den duroplastischen Pulverlacken folgt zusätzliche Nachheizung, um die Aushärtung der Beschichtung zu vervollständigen [7, 10, 11].

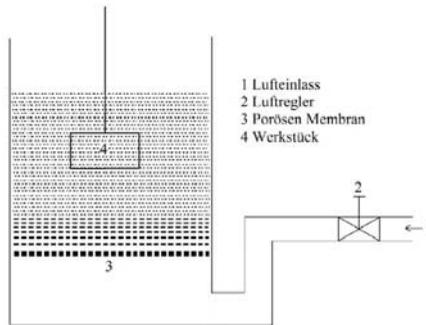


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Wirbelsinternverfahrens [21]

Der prinzipielle Aufbau des fluidisierten Wirbelbetts ist in Abbildung 3.3 dargestellt. In seiner einfachsten Ausführungsform besteht er aus einem Behälter, in dem die Pulverbeschichtung erfolgt. Der obere Teil des Behälters ist für das Eintauchen des zu beschichtenden Werkstücks und für die Auslassung der Fluidisierungsluft offen. Dieser obere Teil, wo der Beschichtungsprozess stattfindet, ist von dem unteren Teil des Behälters durch eine Membran getrennt. Die Druckluft wird durch die poröse Membran gleichmäßig verteilt. Fluidisierung des Pulvers im oberen Teil des Behälters wird durch den Hubeffekt des Luftstroms durchgeführt. Der Luftstrom pro m^3 des Bettes hängt von der Dichte des Pulvers, der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung ab. Vollständige Belüftung des Bettes von unten nach oben ist notwendig, um eine gleichmäßige Schichtdicke auf dem ganzen Werkstück zu erhalten [1, 9, 21].

Die Rate der Schichtabsetzung hängt sehr stark von der Teilchengröße ab. Die feinen Partikel

sind im Prinzip schneller verbraucht als die groben Partikel. Daher verändert sich die Zusammensetzung des Bettes in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung kontinuierlich mit der Zeit. Dies ist jedoch ein Problem, das nur für eine kurze Zeit nach dem Start der Beschichtung vorhanden ist. Sehr schnell werden durch nachträgliche Zugabe von frischem Pulver stationäre Betriebsbedingungen erreicht.

3.2.3 Elektrostatische Wirbelsinterverfahren

Das elektrostatische Wirbelsinterverfahren besteht aus einer Kombination von Wirbelsinterverfahren und elektrostatischer Aufladung der Pulverteilchen. Der Aufbau von elektrostatischen Wirbelsinteranlagen ist fast der gleiche wie beim normalen Wirbelsintern. Hier gibt es eine Kombination von Luftstrom und Aufladeelektroden im oberen Teil des Behälters. Das Pulver wird fluidisiert und gleichzeitig elektrisch geladen [21].

Das elektrostatische Wirbelsinterverfahren ist ideal für die Substrate, die eine relativ kleine vertikale Dimension haben, wie flache Platten, Streckmetall, Drahtgitter, Bildschirm, Draht, Kabel, Schläuche [25].

3.2.4 Flammenspritzen

Die Pulverbeschichtung mit der Flammenspritztechnik wurde vor 15 Jahren entwickelt und wird bei thermoplastischen Pulverlacken verwendet. Polyethylen, Copolymere von Ethylen und Vinylacetat, Nylon- und Polyester-Pulverlacke können erfolgreich durch Flammenspritzen appliziert werden.

Diese Technik ist selbst relativ einfach. Pulverteilchen werden durch Druckluft fluidisiert und der Flammenpistole zugeführt. Das Pulver wird dann mit hoher Geschwindigkeit durch eine Propangasflamme eingespritzt. Die Verweilzeit des Pulvers in der Flamme und ihrer Umgebung ist kurz, aber gerade lang genug, um ein vollständiges Aufschmelzen der Pulverpartikel zu ermöglichen. Die geschmolzenen Partikel gelangen in Form von hochviskosen Tröpfchen auf das Substrat und bilden einen Film bei der Verfestigung.

4 PROBLEMBESCHREIBUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Zum Schutz vor Korrosion sowie aus optischen Gründen werden Bauteile aus Metall lackiert. Durch das gestiegene Umweltbewusstsein und wegen des Kostendrucks bei der Lösemittelentsorgung, wie sie bei Flüssiglacken notwendig ist, hat sich der Einsatz von Pulverlacken anstelle von Flüssiglacken in den letzten Jahren signifikant erhöht. Außerdem hat sich der Applikationsbereich von Pulverlacken erweitert, so dass heute Pulverlack nicht nur für FE-Metalle verwendbar ist, sondern auch für Aluminium, Kunststoffe und Holz.

Pulverlacke sind lösemittelfrei und dadurch besonders umweltfreundlich. Verglichen mit konventionellen Lösemittellacken entstehen bei der Herstellung und Verarbeitung von Pulverlacken nur relativ geringe gesundheitsschädliche Emissionen und, im Vergleich zu lösemittelhaltigen Flüssiglacken, ist die Brand- und Explosionsgefahr von Pulverlacken deutlich geringer.

Ein Hauptproblem beim Einsatz von Pulverlacken ist hingegen das Recycling von Pulverlackabfällen, die zwangsläufig beim Aufsprühen des Pulverlacks als Sprühverluste entstehen. Eine Wiederverwendung der Pulverlackabfälle als Pulverlack ist lediglich bei sauberen, sortenreinen Pulverlackrecyclaten denkbar. Diese kommen im Allgemeinen allerdings nicht vor.

Auf Grund des vermehrten Einsatzes von Pulverlacken entstand ein Entsorgungsproblem für Pulverlackreste. Jährlich fallen zurzeit weltweit ca. 400.000 bis 500.000 Tonnen Pulverlackreste an. Ende der 1990er Jahre erwies sich die Annahme, die Entsorgung von Pulverlackresten sei unproblematisch, als falsch, zumal die Kosten sowohl für die Deponierung als auch für die thermische Verwertung stiegen. Während die Entsorgung im Jahr 2000 etwa 250 € pro Tonne kostete, haben sich diese Kosten bis heute vervierfacht und liegen bei etwa 1000 € pro Tonne.

Ziel der Arbeit ist es, Pulverlackreste durch eine Nachbehandlung so umzuwandeln, dass sie als Füll- und Verstärkungsstoff für thermoplastische Polymere wie Polyethylen und Polypropylen eingesetzt werden können. Die Nachbehandlung ist notwendig, um Pulverlackreste mit Thermoplasten auf einem Doppelschneckenextruder compoundieren zu können, ohne dass der Pulverlack mit dem Metallflächen des Extruders bzw. Spritzgießmaschine verklebt. Die so erzeugten Compounds mit Pulverlackgehalten von bis zu

50% werden anschließend durch Spritzgießen zu Formkörpern verarbeitet. Durch geeignete Materialbehandlung und Prozessführung soll dabei erreicht werden, dass die mechanischen Eigenschaften der Formkörper durch den Zusatz von Pulverlackresten möglichst verbessert werden. Auf diese Weise soll erreicht werden, dass Pulverlackreste umweltfreundlich eine Stoffliche Wiederverwendung zugeführt werden können, wodurch Entsorgungskosten eingespart und Umweltprobleme vermieden werden.

5 ANALYSEVERFAHREN UND UNTERSUCHUNGEN VON PULVERLACKRESTEN

Ein Pulverlack besteht im Allgemeinen aus Harz, Härter, Pigmenten, Füllstoffen und Additiven (siehe Kapitel 1.2). Der Pulverlackrest, welcher in dieser Arbeit als Füllstoff für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) verwendet wird, besteht größtenteils aus Polyester und aus unterschiedlichen Härtertypen, die für die Aushärtung von Polyesterharz verwendet werden (siehe Tabelle 1.2 und Tabelle 1.4). Der Rest besteht aus Pigmenten, Füllstoffen und Additiven. Diese Pulverlacktypen wurden im ersten Teil der Dissertation unter der Überschrift „Wärmehärtbare Pulverlacke“ erläutert.

Das Restmaterial liegt als graufarbiges Pulver vor. In diesem Kapitel wird zuerst Polyesterharz mit unterschiedlichen Härtertypen erläutert. Darüber hinaus werden durchgeführte Untersuchungen beschrieben, um das Polyesterharz und andere Materialien besser identifizieren zu können.

5.1. Polyesterharz mit unterschiedlichen Härtertypen

Pulverlacke, die als Harz Polyester enthalten, werden in der Praxis zu 90% mit Epoxidharz und Isocyanataddukt ausgehärtet. Aromatische Glycidylester, Hydroxyalkylamidhärter und blockierte Uretidionen findet man ganz selten auf dem Markt. Es ist im Übrigen wegen der toxischen Einstufung nicht erlaubt, in Europa TGIC (Triglycidylisocyanurat) als Härter-Komponente zu nutzen.

Tabelle 5.1 Polyesterharz mit unterschiedlichen Härtertypen

	Harz	Härter	Anwendungsbereich
EP-SP	COOH-Polyesterharz	Epoxidharz	Innen
SP-PUR	OH-Polyesterharz	Isocyanataddukt	innen und außen
SP-PUR	OH-Polyesterharz	Blockierte Uretidionen	innen und außen
SP-HAA	COOH-Polyesterharz	Hydroxyalkylamid-härter	innen und außen
SP-GE	COOH-Polyesterharz	Aromatische Glycidylester	innen und außen
SP-TGIC	COOH – Polyesterharz	TGIC	innen und außen

Das Pulverlackrestmaterial, welches während dieser Dissertation als Füllstoff eingesetzt wird, entstand nach der Applikation von Polyester/Epoxid und Polyester/Isocyanataddukt-Mischungen.

5.2 Analyseverfahren

5.2.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist heute eine der wichtigsten analytischen Methoden, die seit den 1940er Jahren verfügbar ist. Sie ist eine Technik, die auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich 0,8 bis 1000 μm und Molekülen basiert. Für die Anregung von Rotationen eines Moleküls benötigt man Energien von 2,5 bis 0,12 kJ/mol und für die Anregung von Molekülschwingungen 160 bis 2,5 kJ/mol. Das bedeutet, dass durch infrarote Strahlung sowohl Molekülrotationen als auch Molekülschwingungen angeregt werden.

Sieben Proben von grauem Pulverlackrestmaterial wurden mit IR-Spektroskopie untersucht. Außer der ersten Probe waren die anderen sechs Proben Plattenstücke, die mit unterschiedlichen Temperaturen (55 °C, 65 °C, 80 °C, 100 °C, 180 °C und 220 °C) heißgepresst worden sind. Um die IR-Ergebnisse von den Pulverlackresten zu vergleichen, wurde auch reiner Pulverlack (Polyester/Epoxid) mit IR-Strahlung untersucht. (Die Ergebnisse sind im Anhang A zusammengefasst).

Außerdem wurden auch die Materialien, welche nach der Aufheizung im Muffelofen bei 600 °C übrig blieben, mit IR-Spektroskopie analysiert.

5.2.2 Löseverfahren

Der Grund, dieses Verfahren durchzuführen, ist das Lösen des Pulverlackrestes, um eine bessere chemische Analyse gewährleisten zu können. Durch diese chemische Analyse können die Strukturen der Moleküle vom Pulverlackrest bestimmt werden. Dafür werden zwei unterschiedliche Lösungsmitteln ausgewählt:

Auflösen des Pulverlackrestes mit Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran (THF) ist ein organisches Lösungsmittel und gehört zur Stoffklasse der (cyclischen) Ether. THF ist farblos, brennbar und hat ein etherartigen Geruch. Mit Hilfe von

Tetrahydrofuranen können PVC, Polystyrol, Polyurethane, Cellulosenitrat, Klebstoffe und Lacke gelöst werden. Bei der Herstellung von Polyamid-, Polyester- und Polyurethan entstehen Tetrahydrofurane als Zwischenprodukte und dienen zur Gewinnung von Tetrahydrothiophen und Pyrrolidin. THF ist ein wichtiges Vorprodukt für Polytetrahydrofuran.

Versuchsdurchführung

Zuerst wurde in einem Glaskolben 150 ml Tetrahydrofan (THF) eingefüllt und anschließend wurde ca. 5 g Pulverlackrest dem Tetrahydrofan beigemischt. Diese Mischung wurde mit einem Magnetrührer acht Stunden bei einer Temperatur von 100 °C gerührt. Abschließend wurde die Mischung zweimal gefiltert und für die notwendigen Untersuchungen in einem Kühler kristallisiert.

Auflösen des Pulverrests mit Isopropanol:

Isopropanol ist eine klare, farblose und flüchtige Flüssigkeit. Es ist auch als Isopropylalkohol oder 2-Propanol bekannt.

Versuchsdurchführung

Bei diesem Löseverfahren wurde ca. 5 g Pulverlackrest mit 150 ml Isopropanol acht Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Lösen wurde die Mischung zweimal gefiltert und bei -40 °C kristallisiert.

Die beiden Proben wurden zwei Tage lang in einem Kühler in kristalliner Form belassen. Danach wurden diese Kristallteilchen mit „Nuclear Magnetic Resonance“ (NMR) untersucht.

5.2.3 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Die NMR-Spektroskopie ist eine der leistungsfähigsten instrumentellen Analysemethoden in der Chemie. Sie ist heute unverzichtbar bei der Aufklärung von Molekülstrukturen. Es können kleine Moleküle wie auch recht große – bis hin zu Proteinen – untersucht werden.

Gewisse Atomkerne verhalten sich wie kleine Stabmagnete. Von besonderem Interesse für die organische Chemie sind die Kerne ^1H und ^{13}C . In einem Magnetfeld richten sich solche Atomkerne parallel zum Feld aus. Durch Energiezufuhr (mittels elektromagnetischer Strahlung) lassen sie sich umorientieren, so dass sie in Folge entgegengesetzt zum Magnetfeld ausgerichtet sind. Bei dieser Umorientierung wird Energie absorbiert. Diese

Energieabsorption ist vergleichbar mit der Lichtabsorption; während dort ein Elektron auf eine Bahn höherer Energie gehoben wird, wird hier die Energie für die Umorientierung im Magnetfeld benötigt. In den heute verwendeten NMR-Spektrometern liegt die Frequenz der verwendeten Strahlung je nach Magnetfeld bei 60 bis 800 MHz. Die genaue Resonanzfrequenz für einen bestimmten Atomkern innerhalb eines Moleküls hängt von dessen chemischer Umgebung, d.h. der Molekülstruktur, ab. Die Unterschiede zwischen den Resonanzfrequenzen von verschiedenen Wasserstoffatomen sind sehr gering und liegen im ppm-Bereich (parts per million), betragen also nur eine Millionstel der absoluten Resonanzfrequenz.

Die gelösten und danach kristallisierten Pulverlackreste wurden durch NMR- Spektroskopie analysiert. Auf Grund der Ergebnisse der IR-Spektroskopie wurde die chemische Struktur von Polyesterbasis Polybutylenterephthalat (PBT) vorgenommen und die Analyse mit ^1H und mit ^{13}C weiter durchgeführt.

5.2.4 Thermische Untersuchungen

Um die thermischen Eigenschaften des Pulverlackrestes zu bestimmen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- ✓ Plattenpressen
- ✓ DSC-Analyse
- ✓ Kofler-Heizbank
- ✓ Aufheizen des Restmaterial im Ofen

Mit diesen Verfahren wurden die Glasübergangstemperatur, die Schmelztemperatur und die Kristallisationstemperatur des Pulverlackrestes festgestellt. Dadurch wurden auch die Reaktionen des Restmaterials während der Erhöhung der Temperatur beobachtet.

5.2.4.1 Plattenpressen

Beim Plattenpressen wurde der Pulverlackrest mit unterschiedlichen Temperaturen in der Presse "Schwanbenthan polystat 300S" (Abb. 5.1) heißgepresst.



Abb. 5.1: Pressmaschine von Schwanbenthan polystat 300S

Plattenpressen in einem Temperaturbereich von 55 bis 90 °C:

Um die Reaktionstemperatur des Pulverlackrestes festzustellen, wurde eine bestimmte Menge vom Pulverlackrest bei unterschiedlichen Temperaturen heißgepresst. Während dieses Prozesses wurde der Pressdruck auf null eingestellt. Alle Proben wurden 15 Minuten lang aufgeheizt und zehn Minuten abgekühlt.

Plattenpressen in einem Temperaturbereich von 180 bis 220 °C:

Bei diesem Versuch wurden die Proben bei höheren Temperaturen gepresst. Der Temperaturbereich lag in der Einbrenntemperatur des Pulverlackrestes. Sie begann mit 180 °C und erhöhte sich bei jeder nächsten Probe um 10 °C. Alle Proben wurden 15 Minuten aufgeheizt und 15 Minuten abgekühlt.

5.2.4.2 DSC-Analyse

Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine analytische Methode, die im Bereich der kunststoffherzeugenden und kunststoffverarbeitenden Industrie für die thermische Analyse häufig eingesetzt und weltweit seit 1970 verwendet wird.

Das DSC-Gerät besteht aus einem homogen aufheizbaren bzw. abkühlbaren Ofenraum. In diesem Ofenraum befinden sich zwei Probenhalter, die über hochempfindliche Temperatursensoren verfügen. Auf den Probenhaltern stehen zwei Tiegel mit etwa 5 mm Durchmesser. Einer bleibt leer als Referenz, der zweite Tiegel kann mit 5 bis 10 mg der Probe

gefüllt werden (Abb. 5.2).

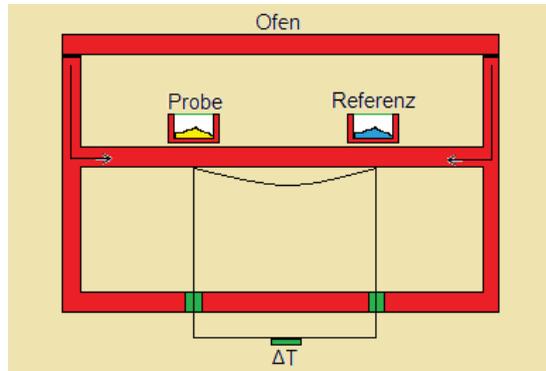


Abb. 5.2: Prinzipieller Aufbau einer DSC-Apparatur

Um oxydative Reaktionen zu verhindern wird der Ofen ständig mit Schutzgas (Stickstoff) gespült. Die DSC-Analyse ermöglicht es, Informationen über die Wärmeentwicklung des Materials zu erhalten, die Vernetzungsreaktion und die Glasübergangstemperatur zu ermitteln. Mit DSC können die Wärmestromdifferenzen gemessen und in einer Funktion über die Zeit aufgezeichnet werden.

Meistens haben duroplastische Pulverlacke eine Glasübergangstemperatur (T_g) zwischen 40 und 60 °C, eine Schmelztemperatur zwischen 80 und 100 °C und eine Aushärtungstemperatur zwischen 130 und 200 °C.

Zuerst wurde reiner Pulverlack (Polyester/Epoxid und Polyester/Isocyanat) und dann das Pulverlackrestmaterial, welches nach der elektrostatischen Pulverbeschichtung als Rest übrig blieb, mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysiert.

Für die mit Mettler Toledo DSC 822 durchgeführte DSC-Analyse wurden folgende Betriebsbedingungen gewählt:

- Gewicht der Proben zwischen 5 und 10 mg
- Aufheizen bzw. Abkühlen der Proben von 20 bis 240 °C, mit 10 K/min.

Für DSC-Analyse wurden hier zwei Proben aus Pulverlackrest und zwei Proben aus reinem Pulverlack (Polyester/Epoxid und Polyester/Isocyanataddukt) in kleineren Mengen vorbereitet (Probe 1: 10,090 mg, Probe 2: 6,3300 mg, Probe 3: 8,170 mg, Probe 4: 7,480 mg).

Zuerst wurden die Proben von 20 °C bis 240 °C mit einer Temperaturerhöhung von 10 K/min

aufgeheizt. Danach wurden sie nochmals auf 20 °C mit einer Temperaturabsenkung von 10 K/min abgekühlt. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt.

5.2.4.3 Kofler-Heizbank

Durch die sogenannte Kofler-Heizbank kann der Schmelzpunkt von Materialien einfach und schnell bestimmt werden. Die Heizbank besteht aus einer Heizplatte 40 x 360 mm aus hochpoliertem V2A-Werkstoff mit elektronischer Temperaturregelung.

Technische Daten der Kofler-Heizbank:

<u>Dimensionen</u>		<u>Elektrische Daten</u>	
Breite(mm)	400	Nennspannung (+/- 10%) 50Hz	230
Höhe (mm)	100	Nennleistung (W)	ca. 100
Tiefe (mm)	135		
Gewicht (kg)			
<u>Merkmale</u>			
Temperaturbereich (°C)	von 50 bis 260		
Auflösung (°C)	1		

Bei diesem Versuch wurden ca. 15 mg Pulverlackrest mit einer Alufolie auf die Heizbank gelegt (Abb.5.3). Die Temperatur erhöht sich entlang der Kofler-Heizbank von 50 °C bis zu 260 °C. Diese Alufolie wurde auf der Kofler-Heizbank zehn Minuten aufgeheizt. Danach erfolgte eine Abkühlung sehr schnell in 30 Sekunden. Nach dieser Abkühlung wurde die Probe noch mal auf die Kofler-Heizbank gestellt und ein zweites Mal in zehn Minuten aufgeheizt.



Abb. 5.3: Pulverlackrest vor dem Aufheizen auf der Kofler-Heizbank

5.2.4.4 Aufheizen des Restmaterials im Ofen

Um die Einflüsse der unterschiedlichen Temperaturen auf dem Pulverlackrest zu bestimmen und das Verhalten des Pulverlackrests bei diesen Temperaturen zu beobachten, wurde das Restmaterial in verschiedenen Mengen im Ofen aufgeheizt.

1. Probe

Pulverlackrest : Wärmehärtbare Pulverlack

Ofentyp: Heizschrank

Temperatur: 90 °C

Aufheizungszeit: 15 Min.

Abkühlungszeit: 8 Min.

Hier wurde der Pulverlackrest in einem Tiegel in den Ofen gestellt und 15 Minuten lang bei 90 °C aufgeheizt. Danach wurde es aus dem Ofen geholt und acht Minuten abgekühlt.

2. Probe

Pulverlackrest : Wärmehärtbare Pulverlack

Ofentyp: Heizschrank

Temperatur: 190 °C

Aufheizungszeit: 15 Min.

Abkühlungszeit: 8 Min.

Bei der zweiten Probe wurde die Temperatur des Ofens auf 190 °C (Einbrenntemperatur des Pulverlackrests) eingestellt. Das Restmaterial wurde 15 Minuten aufgeheizt und acht Minuten abgekühlt.

3. Probe:

Pulverlackrest : Wärmehärtbarer Pulverlack (nach Pressen entstandener Teil)

Ofentyp: Heizschrank

Temperatur: 265 °C

Aufheizungszeit: 15 Min.

Abkühlungszeit: 5 Min.

Bei diesem Versuch wurde eine kleine, 7 mm dicke bei 100 °C gepresste Platte in den Ofen bei 265 °C eingelegt. Das Ziel des Experiments ist es zu beobachten, ob der Pulverlackrest durch ein zweites Aufheizen wieder schmelzen wird.

4. Probe:

Pulverlackrest : Wärmehärtbare Pulverlack

Ofentyp: Muffelofen

Temperatur: 260 °C bis 600 °C

Aufheizungszeit: 6 Stunden

Abkühlungszeit: 15 Min

Für die Bestimmung der einzelnen Inhaltstoffe wurde der Pulverlackrest in einem Muffelofen von 260 °C bis 600 °C aufgeheizt. Vor der Aufheizung und danach wurden die Materialmengen in einer Waage gewogen und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Der restliche Teil, der nach der Aufheizung übrig blieb, wurde mit IR-Spektroskopie untersucht, damit die Materialien, die gegenüber Harz- und Härterkomponente einen geringen Anteil im gesamten Pulverlackrest besitzen, festgestellt werden.

5.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Teil werden alle Ergebnisse der oben angeführten Analysen dargestellt und diskutiert.

5.3.1 IR-Spektroskopie

Durch Vergleich der gemessenen IR-Spektren mit der Datenbank wurde festgestellt, dass die Spektren allen gemessenen Proben in der Nähe von Polybutylenterephthalat (PBT) lag. Dem Entsprechend zeigen die Ergebnisse, dass der Pulverlackrest auf Polyester basiert (Ergebnisse in Anhang A, IR-Spektroskopie).

Die weiteren IR-Ergebnisse zeigten, dass die Pulverlackreste nach der Aufheizung im Muffelofen über 320 °C keine Reste von Harz und Härte (PBT, Isocyanataddukt und Epoxid) enthalten.

5.3.2 NMR-Spektroskopie

Wie in Anhang B dargestellt, ergab die NMR von Wasserstoff (NMR1H) und Kohlenstoff (NMR13C) eindeutig, dass es sich bei dem Harzen Polybutylenterephthalat (PBT) handelt.

5.3.3 Ergebnisse der Plattenpressversuche

In diesen Versuchen ist zu sehen, dass das Restmaterial noch reaktionsfähig ist und eine ca. 1 mm dicke Platte bildet. Die erste Probe wurde 15 Minuten bei 90 °C gepresst und zeigte eine glatte Oberfläche. Auch nach dem Pressen der zweiten Probe bei 80 °C erkannte man, dass der Pulverlackrest eine sehr gute Schicht bilden kann. Die Temperatur wurde abgesenkt, um ungefähr die Vernetzungstemperatur festzustellen. Deswegen wurde die Temperatur

schrittweise um 5 °C gesenkt, bis der Pulverlackrest nicht mehr vernetzt wird. Unter 65 °C konnte keine richtige Schicht gebildet werden. Bei 60 °C und bei 55 °C entstanden Platten, die sehr körnige Oberfläche hatten und sehr leicht brachen. Abbildung 5.4 zeigt die mikroskopischen Bilder der Plattenoberflächen.

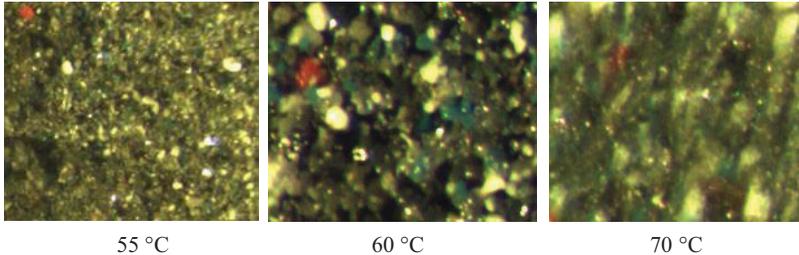


Abb. 5.4: mikroskopische Bilder von gepressten Plattenoberflächen (1000µm).

Aus Abbildung 5.8 ist zu ersehen, dass die Plattenoberflächen bei 55 °C und 60 °C sehr körnig sind, während sie bei 70 °C eine glatte Struktur zeigen. Nach den Ergebnissen dieses Experiments wird vorläufig angenommen, dass die Vernetzung ab ca. 65 °C stattfindet.

Weitere Pressversuche wurden bei höheren Temperaturen von 180 °C bis 220 °C durchgeführt. Dieser Temperaturbereich entspricht der Einbrenntemperatur von Pulverlackresten. Die Platten zeigten sehr sprödes Verhalten. Es entstanden auch Poren auf den Plattenoberflächen und, je höher die Temperatur ist, desto mehr nimmt die Porenanzahl auf der Plattenoberfläche zu.

5.3.4 DSC-Analyse

In den Abbildungen werden die Ergebnisse der DSC-Analyse dargestellt. Abbildung 5.5 und 5.6 zeigen die DSC-Kurven von Polyester/Epoxid und Polyester/Isocyanat, während die Abbildungen 5.7 und 5.8 Mischungen von beiden Pulverlacken präsentieren, welche nach der elektrostatischen Applikation des Oversprays anfielen.

In der Abbildung 5.5 zeigt die DSC-Kurve einen deutlichen endothermen Peak bei 63 °C. Nachfolgend gibt es einen Abfall der DSC-Kurve ins Exotherme. Hier findet die Vernetzungsreaktion zwischen 110 und 230 °C statt. Bei der zweiten Aufheizung ist dieser endotherme Relaxationspeak verschwunden und man erkennt deutlich den Glasübergang bei 90 °C. Dagegen zeigen die Abkühlungskurven keinen besonderen Effekt.

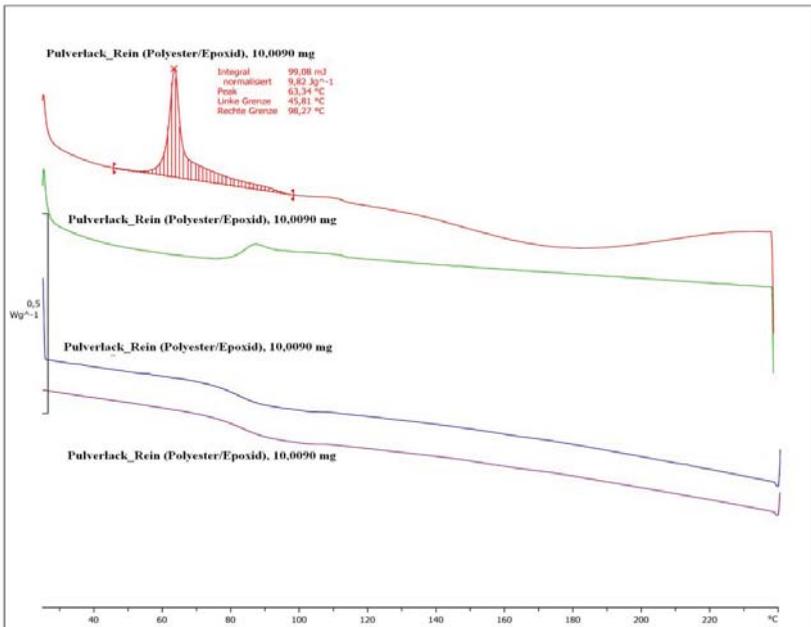


Abb. 5.5: DSC-Diagramm von reinem Polyester/Epoxid-Pulverlack

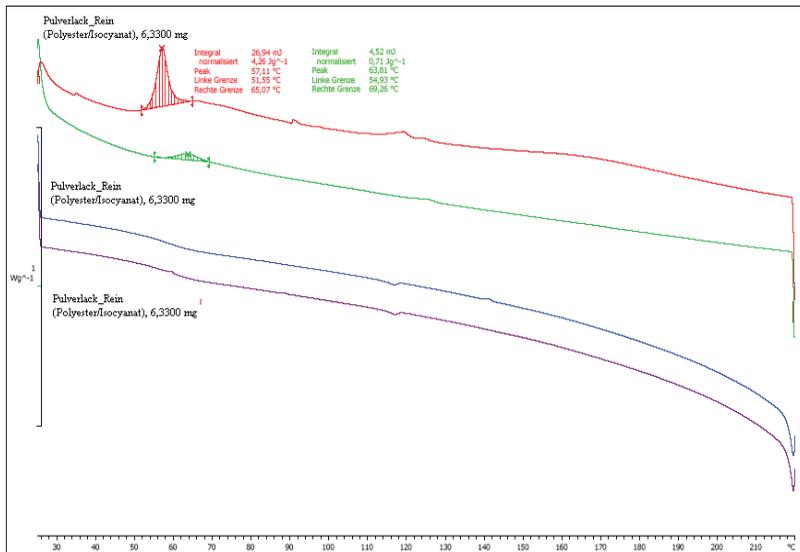


Abb. 5.6: DSC-Diagramm von reinem Polyester/Isocyanat-Pulverlack

In Abbildung 5.6 sieht man ebenfalls einen deutlichen endothermen Peak bei 57 °C, die Glasübergangstemperatur liegt ca. bei 64 °C.

In Abbildung 5.7 zeigt sich das Erscheinungsbild der DSC-Kurven von Pulverlackrestmaterial deutlich anders als beim reinen Pulverlack (Abb. 5.5 und 5.6). Bei reinem Pulverlack entstand ein endothermer Peak mit einer Spitze, während dieser Endothermebereich beim Pulverlackrest drei Spitzen aufweist (Abb. 5.7). Dies ist auf die inhomogene Zusammensetzung Struktur dieser Restmischung und die unterschiedlichen Materialien zurückzuführen, die als Restmaterial zusammengemischt worden sind. Die folgende Aufheizung zeigt die Glasübergangstemperatur des Restmaterials und diese liegt bei ca. 70 °C.

Wegen der inhomogenen Zusammensetzung des Restmaterials wurden zwei Proben von Pulverlackresten durch DSC analysiert. Abbildung 5.12 zeigt die DSC-Kurven der zweiten Probe. Diese hat ein Maximum bei 71 °C, während sie bei der ersten Probe bei ca. 67 °C lag. In der zweiten Aufheizung erkennt man, dass die Glasübergangstemperatur bei etwa 70 °C liegt.

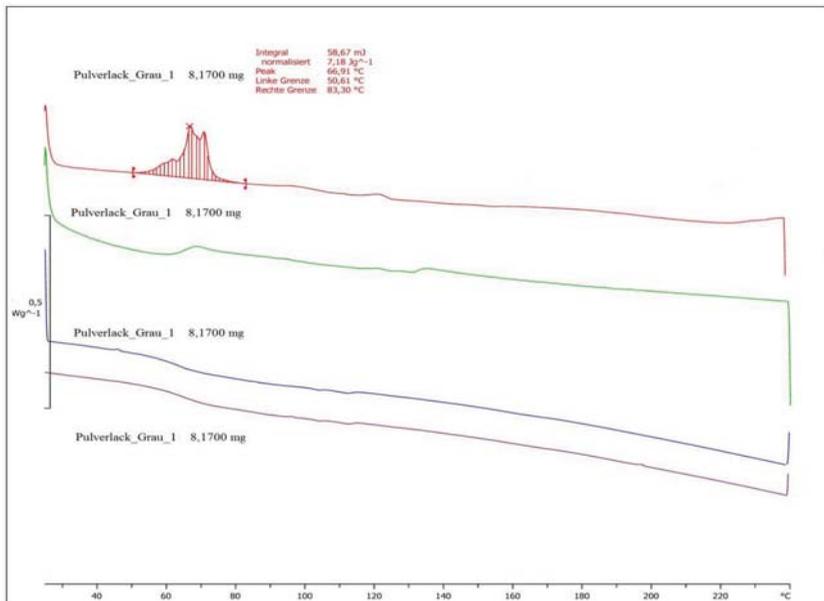


Abb. 5.7: DSC-Diagramm von Pulverlackrest (1. Probe)

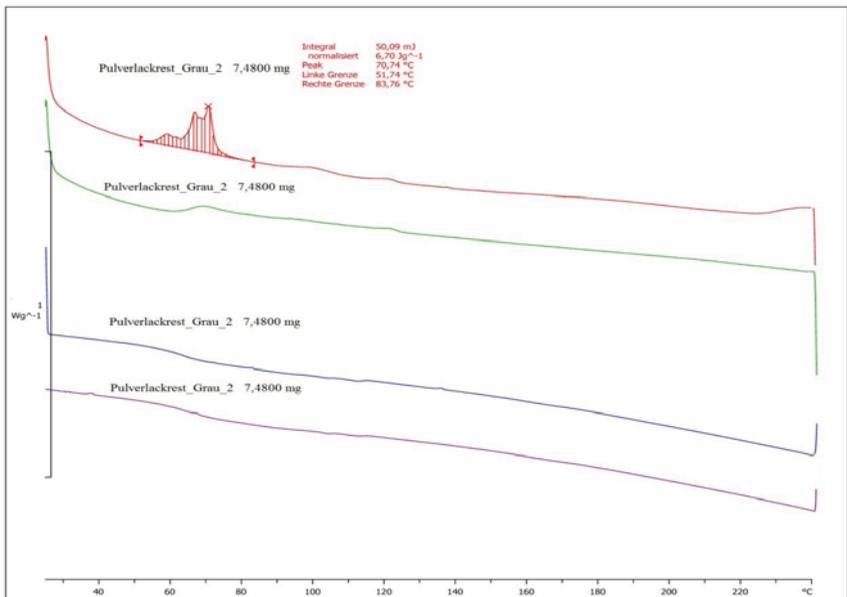


Abb. 5.8: DSC-Diagramm von Pulverlackrest (2. Probe)

5.3.5 Kofler-Heizbank

Bei den Untersuchungen mittels Kofler-Heizbank wurde festgestellt, dass das Restmaterial seine Pulverform bis 70 °C bewahrte. Bei über 70 °C reagierte das Material auf die Temperatur und die Pulverteilchen bildeten einen festen Körper. Bis 100 °C hat sich die Festigkeit des Materials erhöht. Nach wenigen Minuten bei 110 °C begann das Material zu schmelzen. In den ersten fünf Minuten bei Temperaturen zwischen 110 und 150 °C war das Material sehr weich. Hier erkennt man, dass das Material zwischen 110 und 150 °C gut verarbeitet werden kann (Abbildung 5.9). Mit der weiteren Erhöhung der Temperatur verliert das Material seine Formbarkeit, brennt ein und klebt auf der Alufolie fest. Nach den ersten zehn Minuten bei über 200 °C konnte es nicht mehr von der Alufolie gekratzt werden. Es war in einem harten Zustand. Ausgehend davon kann festgestellt werden, dass die Einbrennphase des Materials bei etwa zehn Minuten bei 200 °C liegt.

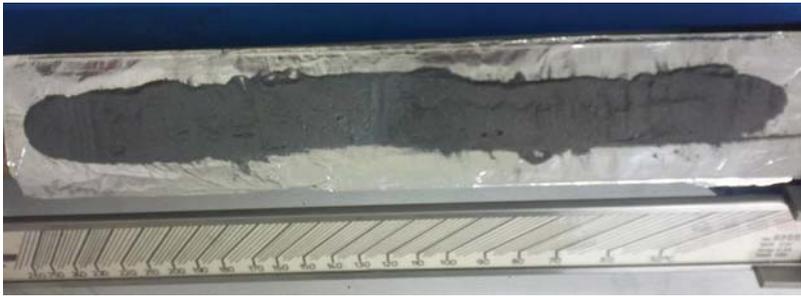


Abb. 5.9: Pulverlackrest nach 5 min Aufheizen auf der Kofler-Heizbank

Nach der Aufheizung wurde das Material zur Abkühlung von der Heizbank entfernt. Die Abkühlung erfolgte sehr schnell in wenigen Sekunden. In 30 Sekunden hatte sich das Material völlig abgekühlt und zeigte einen sehr harten Zustand. Nach der Abkühlung konnte der Pulverlackrest bis 100 °C von der Alufolie entfernt werden (Abb. 5.10). Über 100 °C klebte sich der Pulverlackrest auf die Alufolie fest.

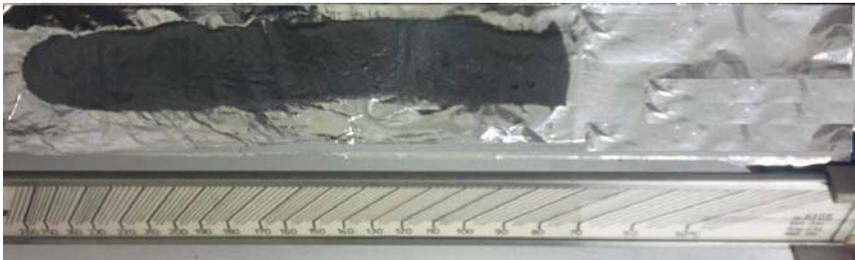


Abb. 5.10: Pulverlackrest, abgekratzt nach der Abkühlung

Nach dieser Abkühlung wurde eine zweite Aufheizung durchgeführt. Das Material wurde nochmals auf die Heizbank gelegt und 30 Minutenlang aufgeheizt. Zwischen 100 und 160 °C zeigte das Material erst nach acht Minuten wieder die gleichen Eigenschaften wie bei der ersten Aufheizung. Ab ca. 160 °C war das Material elastisch in den ersten zehn Minuten, danach hat sich der Zustand wieder geändert und die Struktur wurde spröde.

5.3.6 Aufheizen des Restmaterials im Ofen

Durch die Aufheizung des Pulverlackrestes im Ofen wurde gesehen, dass der Pulverlackrest über 300 °C nicht mehr Polybutylenterephthalat (PBT) enthält. Weitere Aufheizungen bei ca. 600 °C zeigte 3/4 vom Pulverlackrest verbrannt ist.

5.4 Zusammenfassung

Nach der Analyse der Inhaltstoffe wurde festgestellt, dass das Pulverlackrestmaterial größtenteils aus Polybutylenterephthalat (PBT) bestand. Obwohl die Härtertypen durch IR-Spektroskopie und durch NMR-Spektroskopie nicht völlig identifiziert werden konnte, kann man nach Herstellerangaben davon ausgehen, dass Polyesterharze bzw. Polybutylenterephthalat (PBT) überwiegend Epoxidharzen und Polyisocyanaten ausgehärtet werden. Laut der Herstellerangaben enthält dieses Restmaterial auch Epoxidharz als Bindemittelsysteme. Das heißt, dass das Restmaterial, welches in dieser Arbeit als Füllstoff für PP und PE eingesetzt wird, aus einer Mischung von Polyester/Epoxidharz, Epoxidharz und Polyester/Isocyanaten Bindemittelsystemen besteht.

Thermischen Untersuchungen auf der Kofler-Heizbank zeigten, dass bei einer Erhöhung der Temperatur auf über 130 °C die Einbrennphase beginnt. Dies bedeutet, dass der Pulverlackrest aufschmilzt und einen dünnen Film auf der Werkstückoberfläche bildet. Das Lackmaterial wird niederviskos und brennt auf Metall ein, d.h. es entsteht eine starke Haftung auf der Metalloberfläche. Durch diese Versuche wurde festgestellt, dass man mit nichtbehandeltem Pulverlackrest nicht im Extruder bei Temperaturen von über 100 °C arbeiten kann, da dann die Gefahr besteht, dass der Pulverlackrest sich auf der Zylinderwand und der Schnecke des Extruders festsetzt und den Extruder bzw. die Spritzgießmaschine verstopft. Aus diesem Grund muss der Pulverlackrest zunächst mit einem oder mehreren Zusatzmaterialien vorbehandelt werden, um das Restmaterial in einen inerten Zustand zu bringen, der eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine erlaubt.

6 STRUKTURÄNDERUNG DES PULVERLACKRECYCLATS DURCH NACHBEHANDLUNG

Wie schon in den Analysen des Kapitels fünf gefunden wurde, besteht das Pulverlackrestmaterial aus Polybutylenterephthalat (PBT), Epoxidharz und unterschiedlichen Härtern (Epoxidharz und Polyisocyanate). Durch die thermische Analyse wurde festgestellt, dass man nicht mit reinem Pulverlackrest im Extruder über 100 °C arbeiten kann, da die Gefahr des Anhaftens an Metallteilen besteht. Aus diesem Grund muss der Pulverlackrest in einen inerten Zustand überführt werden, damit dieses Restmaterial bei höheren Temperaturen im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine verarbeitet werden kann. Diese Verarbeitungstemperatur muss mindestens 10 K über der Schmelztemperatur von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) liegen. Dann kann es als Füllstoff bei PE und PP eingesetzt werden.

6.1 Pulverlackrecyclat

Die Inhaltstoffe des Pulverlackrestes wurden analysiert. Die Hauptkomponenten dieses Materials sind Polybutylenterephthalat (PBT), Epoxidid und Isocyanataddukt.

Polybutylenterephthalat (PBT) ist ein thermoplastischer Kunststoff und hat ähnliche Eigenschaften wie Polyethylenterephthalat (PET). PBT zeigt hohe Festigkeit und Steifigkeit und eine hohe Maßbeständigkeit. PBT ist ein linearer Polyester aus Terephthalatsäure oder Terephthalatsäuredimethylester und Ethylenglykol bzw. Butan-1,4-diol. PBT hat folgende Struktureinheit:

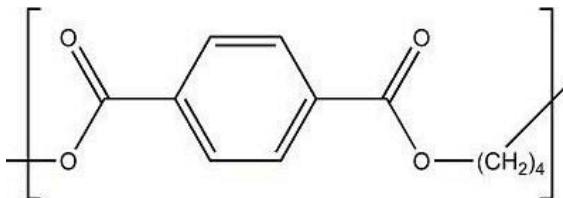


Abb. 6.1: Struktureinheit von PBT

PBT wird aus Polyestern in zwei Schritten hergestellt. Zuerst erfolgt eine Umesterung von Terephthalatsäuredimethylester und Butan-1,4-diol. Bei Einsatz von Terephthalatsäure wird diese in der ersten Stufe mit dem Glykol direkt verestert. Danach folgt eine Polykondensation des umgeesterten bzw. veresterten Vorkondensats in der Schmelze und im Vakuum zum Polyester.

Zum Erreichen hoher Molmassen wird für bestimmter Anwendungen eine Polykondensation in fester Phase angeschlossen. Die wichtigen Eigenschaften von PBT sind:

- ✓ Molare Masse $220,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (monomer)
- ✓ Schmelzpunkt $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (kristalline α -Form)
- ✓ Dichte $1,403 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (kristallin) / $1,280 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (amorph)
- ✓ Glastemperatur $47 \text{ }^\circ\text{C}$

Isocyanathärter: Polyisocyanate (Abb. 6.2) lassen sich bei der Pulverlackierung als Härter einsetzen. Sie sind hochreaktive Verbindungen, und man unterscheidet aromatische und aliphatische Typen. Aromatische Typen sind nicht UV-beständig. Deshalb werden hauptsächlich die aliphatischen Isocyanate auf Grund ihrer Lichtbeständigkeit bei Lacken eingesetzt.

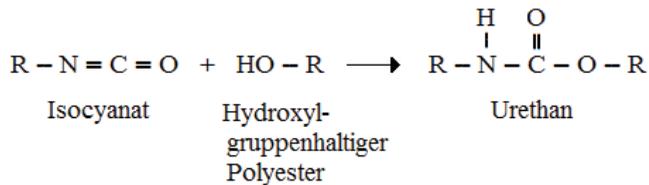


Abb. 6.2: Additionsreaktion von Isocyanat mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern

Die wichtigste Kennzahl der Isocyanate für die genaue Berechnung der Mischungsverhältnisse ist der NCO-Gehalt, also der Gehalt an funktionellen Gruppen, die chemisch reagieren können.

Epoxidharz: Epoxidharze sind kettenförmige, unvernetzte zähflüssige oder feste schmelzbare Verbindungen. Der wichtigste Epoxidharztyp ist Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan] und Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-Epoxypropan) mit einem Schmelzbereich von 60 bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Kapitel 1).

Am Carboxylkohlenstoffatom des Polyesters hängen ein doppelgebundenes Sauerstoffatom und eine einfach gebundene Hydroxylgruppe. Aufgrund der Elektronennegativitätsdifferenz zwischen dem Sauerstoff und Kohlenstoff hat das Kohlenstoffatom eine positive Teilladung. Daher ist das Carboxylkohlenstoffatom leicht angreifbar. Abbildung 6.3 zeigt die Additionsreaktionen von Epoxid mit carboxylgruppenhaltigem Polyester.

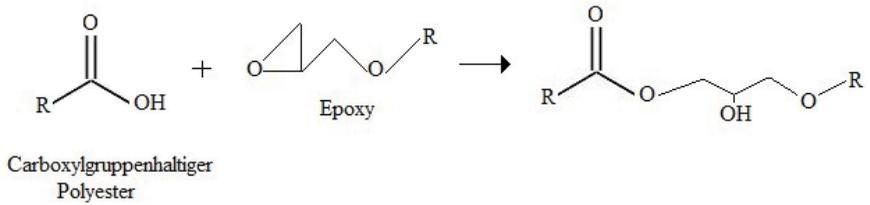


Abb. 6.3: Additionsreaktion von Epoxid mit carboxylgruppenhaltigem Polyester.

6.2 Struktur- und Eigenschaftänderung des Pulverlackrestes durch Hydrolyse

Für die Auswahl der Reagenzien müssen die Eigenschaften von normalem Pulverlackrest (Polyester/Epoxid und Polyester/Isocyanate) betrachtet werden. Die Struktur des Pulverlackrestes soll durch Hydrolyse so verändert werden, dass ein Anhaften auf Metalle nicht mehr erfolgt.

6.2.1 Materialauswahlkriterien und Eigenschaften

Um die Reagenzien auszuwählen, muss auf Folgendes betrachtet werden:

- die Struktur und Eigenschaften von PBT, Isocyanaten und Epoxiden;
- die Struktur und Eigenschaften der ausgewählten Materialien;
- die einfacher Mischbarkeit mit dem Pulverlackrest;
- eventuelle Gesundheitsgefährdungen;
- die Kosten der Reagenzien.

Folgenden Reagenzien wurden wegen ihrer Struktur und Eigenschaften ausgewählt:

- Isopropanol (C₃H₈O)
- Butanol-1 (C₄H₁₀O)
- Wasser (H₂O)

Dabei dienen die Alkohole als Lösungs- bzw. Quellmittel für den Pulverlackrest, um den hydrolytischen Angriff des Wassers zu erleichtern.

Isopropanol: Isopropanol (Abb. 6.4) ist eine farblose, alkoholisch riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkoholen, einfachen Kohlenwasserstoffen, Ethern und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln gut mischt. Isopropanol ist leicht entzündbar und verbrennt mit dem

Sauerstoff der Luft mit rußender Flamme. Die Dämpfe sind schwerer als Luft und können mit ihnen explosive Gemische bilden.

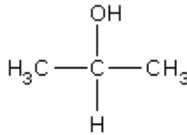


Abb. 6.4: Strukturformel von Isopropanol.

Eigenschaften von Isopropanol:

- Molare Masse: $60,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Aggregatzustand: flüssig
- Dichte: $0,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Schmelzpunkt: $-88 \text{ }^\circ\text{C}$
- Siedepunkt: $82 \text{ }^\circ\text{C}$
- Dampfdruck: 43 hPa ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Löslichkeit: vollständig mischbar mit Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform, Benzol

1-Butanol: 1-Butanol (Abb. 6.5) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem stechenden Geruch. Sie ist in Wasser mäßig und in organischen Lösemitteln vollständig löslich. 1-Butanol kann mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Ether, Glykol, Alkoholen, Ketonen und Aldehyden beliebig gemischt werden. 1-Butanol wird zur Herstellung von Lacken und als Lösungsmittel sowie als Ausgangsprodukt zur Synthese von Estern und Ethern, die als Weichmacher und Lösemittel dienen, verwendet. Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind Dispersions-Farben und Kleber.

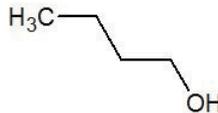


Abb. 6.5: Strukturformel von 1-Butanol

Eigenschaften von 1-Butanol:

- Molare Masse: $74,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Aggregatzustand: flüssig
- Dichte: $0,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Schmelzpunkt: $-89 \text{ }^\circ\text{C}$

- Siedepunkt: 119 °C
- Dampfdruck: 6,7 hPa (20 °C)
- Löslichkeit: beliebig mischbar mit organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Wasser (7,9 g in 100 g Wasser bei 20 °C)

Wasser: Wasser (H₂O) ist eine chemische Verbindung aus den Elementen Sauerstoff (O) und Wasserstoff (H). Es besteht aus Molekülen, gebildet aus je zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Wasser hat eine Dichte von 1000 kg/m³ bei 3,98 °C.

Um die Struktur und die Eigenschaften von Pulverlackrestmaterial in den gewünschten Zustand zu bringen bzw. eine Verarbeitung im Extruder und in der Spritzgießmaschine zu ermöglichen, wurden die oben beschriebenen Reagenzien ausgewählt.

6.2.2 Mischverhältnisse und deren Effekte

Zuerst wurde Wasser und Alkohol im Verhältnis 4:1 mit Hilfe eines Magnetrührers etwa bei 100 °C gemischt. Anschließend wurde der Pulverlackrest verhältnisgleich (1:1) in diese Mischung untergerührt. Nach ein paar Minuten haben sich die Pulverteile miteinander fest verbunden und bildeten einen festen Körper in dieser Flüssigkeit. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise bis auf 120 °C erhöht. Mit der Erhöhung der Temperatur erweicht der Pulverlackrest durch Alkohol und quillt auf. Dadurch kann der Pulverlackrest durch Wasser leichter hydrolysiert werden (Abb. 6.6). Der Pulverlackrest wurde etwa 4 bis 8 Stunden lang in dieser Flüssigkeit gekocht. Auf diese Weise wurden die Struktur des PBT, des Epoxides und des Isocyanataddukts geändert. Durch Wasser und Alkohol zerfallen die Molekülketten von PBT und es entsteht eine rückläufige Reaktion (Abbildungen 6.6).

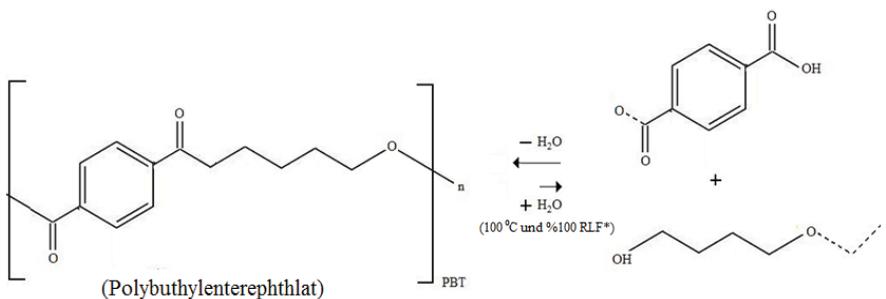


Abb. 6.6: Hydrolyse von Polybutylterephthalat (PBT)

Die Haftung des Pulverlackrestes kann auf Metall verringert oder völlig aufgehoben werden. Durch die Hydrolyse ändert sich auch die Struktur des Isocyanataddukts in ein Amin und CO_2 (Abb. 6.7):

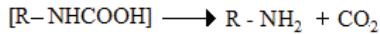


Abb 6.7: Hydrolyse von Isocyanataddukt

Die Pulverlackrestmischungen bestehen auch aus Epoxiden. Die Abbildung 6.8 zeigt die Hydrolyse des Epoxidharzes durch Wasser.

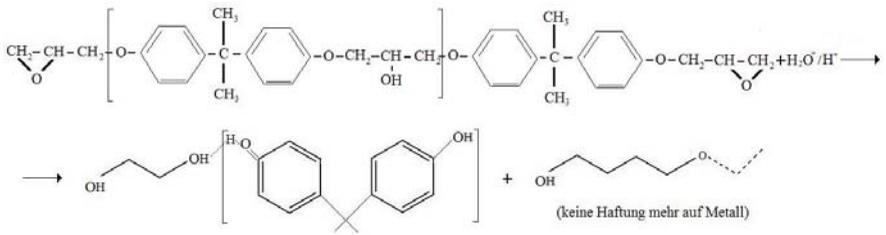


Abb. 6.8: Hydrolyse von Epoxidharz.

Dabei wird der Epoxid-Ring durch nukleophile Substitution [67] geöffnet (Abb. 6.9).

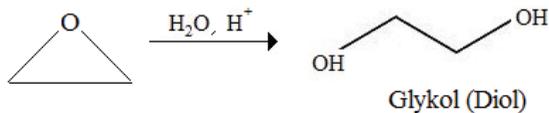


Abb. 6.9: Epoxid-Ringöffnung

Die Haftung des Pulverlackrestes auf Metall wird verringert oder völlig aufgehoben. Nach der Hydrolyse des Pulverlackrestes durch Wasser und Alkohol wurde es unter Raumtemperatur einen Tag lang abgekühlt. Zum Schluss wurde es mit Hilfe einer Mühle wieder pulverisiert (Abb. 6.10).



Abb. 6.10: Hydrolisierter Pulverlackrest

6.3 Thermische Untersuchungen des nachbehandelten Pulverlackrests

Anschließend wurden die Eigenschaften des hydrolysierten Pulverlackrestes unter den unterschiedlichen thermischen Bedingungen charakterisiert. Dafür wurden die folgenden Untersuchungen, die schon bei unbehandeltem Pulverlackrest durchgeführt worden sind (siehe Kapitel 5.2), vorgenommen:

- Plattenpressen
- DSC-Analyse
- Kofler-Heizbank
- Aufheizen im Ofen

6.3.1 Plattenpressen

Pulverlackrest hydrolysiert mit Wasser und Isopropanol: Reaktion beim unbehandelten Pulverlackrest beginnt bei ca. 65-70 °C (siehe Kapitel 5.2.1). Deswegen wurde die Temperatur der Presse für den mit Wasser und Isopropanol hydrolysierten Pulverlackrest auf Temperaturen 70 °C bis 100 °C eingestellt und vier Versuche durchgeführt. Aufgrund des Siedepunkts von Isopropanol (82 °C) hatte die Erhöhung der Temperatur keine besondere Wirkung auf die Eigenschaften des hydrolysierten Pulverlackrests. Die Platten, die bis 100 °C gepresst wurden, zeigten andere Eigenschaften im Vergleich zu den Platten aus unbehandeltem Pulverlackrest (siehe Kapitel 5.2.1). Deutlich erkennbar war, dass der hydrolysierte Pulverlackrest nicht so spröde wie unbehandeltem Pulverlackrest ist und ohne Probleme nach dem Pressen von den Metallplatten abgezogen werden konnte. Durch weitere Erhöhung der Temperatur über 100 °C änderte sich die Struktur des hydrolysierten Pulverlackrests und er zeigte wieder sehr sprödes Verhalten. Das Haftungsproblem tauchte

erneut auf. Der Grund ist der niedrige Siedepunkt von Isopropanol (82 °C). Deswegen wurde Butanol-1 (höherer Siedepunkt) als Alkohol ausgewählt, um die Hydrolyse zu beschleunigen und die Verarbeitung des Pulverlackrests nach der Hydrolyse zu erleichtern.

Pulverlackrest hydrolysiert mit Wasser und Butanol-1: Bei dieser Mischung wurde die Pressversuche von 100 °C bis 180 °C durchgeführt. Die gepressten Platten zeigten bis 170 °C ein elastisches Verhalten und konnten ohne Probleme von den Metallplatten abgezogen werden. Es entstand keine Haftung zwischen dem Metall und dem hydrolysierten Pulverlackrest. Bei Temperaturen über 170 °C waren die Platten wieder sehr spröde und hafteten teilweise auf den Metallplatten.

6.3.2 DSC-Analyse

Die mit Mettler Toledo DSC 822 durchgeführte DSC-Analyse des mit Wasser und Butanol hydrolysierten Pulverlackrests zeigte folgende Ergebnisse: Im Vergleich zu der normalen Pulverlackrestkurve (Abbildungen 5.6 und 5.7, Kapitel 5.2.2) erkennt man deutlich an der DSC-Kurve (Abb. 6.11):

- dass nur ein endothermer Peak existiert, obwohl bei normalem Pulverlackrest drei Peaks zu sehen waren;
- dass sich der endotherme Peak nach links verschob von 63 °C auf 59 °C, während die Glasübergangstemperatur bei der zweiten Aufheizung keine großen Unterschiede zeigt.

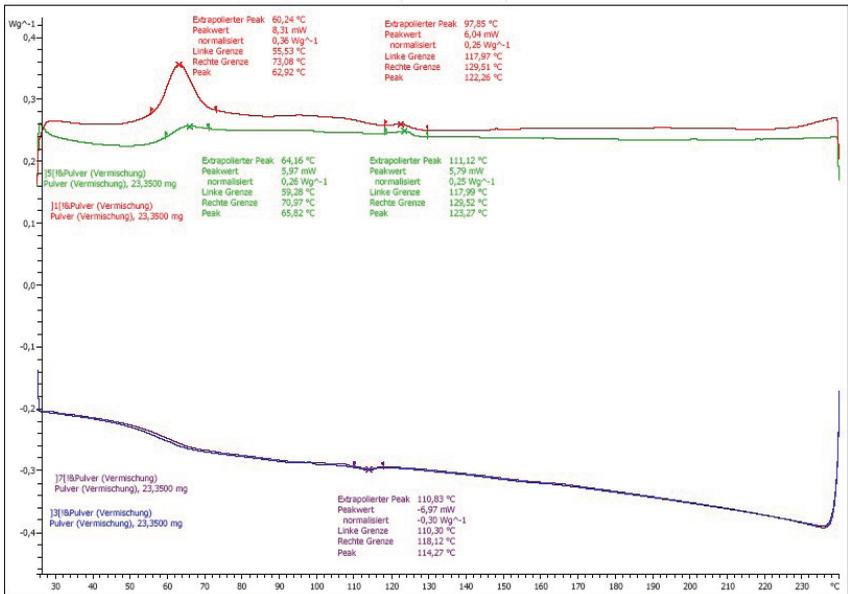


Abb. 6.11: DSC-Diagramm von mit Wasser und Butanol hydrolysiertem Pulverlackrest

6.3.3 Kofler-Heizbank

Bei diesem Versuch wurde der Schmelzpunkt des hydrolysierten Pulverlackrests einfach und schnell bestimmt. Wie beim ersten Kofler-Heizbank-Versuch (siehe, Kapitel 5.2.4.3) wurde das hydrolysierte Pulverlackrestmaterial unter den gleichen Messbedingungen analysiert.

Im Vergleich zum unbehandelten Pulverlackrest hat der hydrolysierte Pulverlackrest eine andere Vernetzungstemperatur. Während das unbehandelte Restmaterial bei Temperaturen über 70 °C zu vernetzen begann, war keine Reaktion bei dem hydrolysierten Pulverlackrest bis 120 °C zu sehen. Es fand keine Haftung mehr zwischen dem Material und dem Metall statt. Zwischen 120 °C und 150 °C bildete das Restmaterial einen festen Körper. Erst nach 5 Minuten begann der hydrolysierte Pulverlackrest zu schmelzen. Diese Schmelztemperatur lag etwa bei 160 °C. Mit der weiteren Erhöhung der Temperatur verlor das Material seine elastische, weiche Form, brannte ein und verklebte fest mit der Alufolie (Abb. 6.12). Nach dem Aufheizen von ca. 10 Minuten erfolgte eine 5-minütige Abkühlungszeit. Nach der Abkühlung konnte das hydrolysierte Restmaterial bis 160 °C von der Alufolie ganz leicht entfernt werden, bei dem normalen Restmaterial war dies nur bis 110-120 °C möglich (Abb. 6.13).

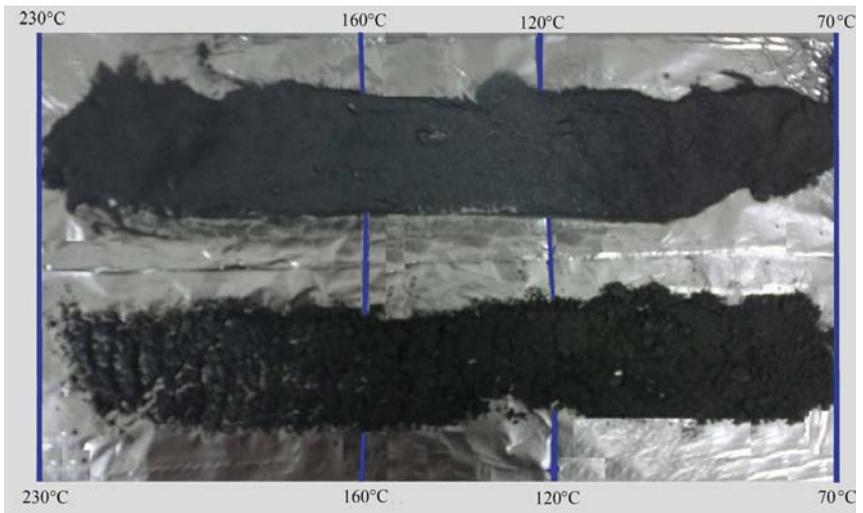


Abb. 6.12: Unbehandelter Pulverlackrest (oben) und hydrolysiertes Pulverlackrest (unten), Aufheizung auf der Kofler-Heizbank.

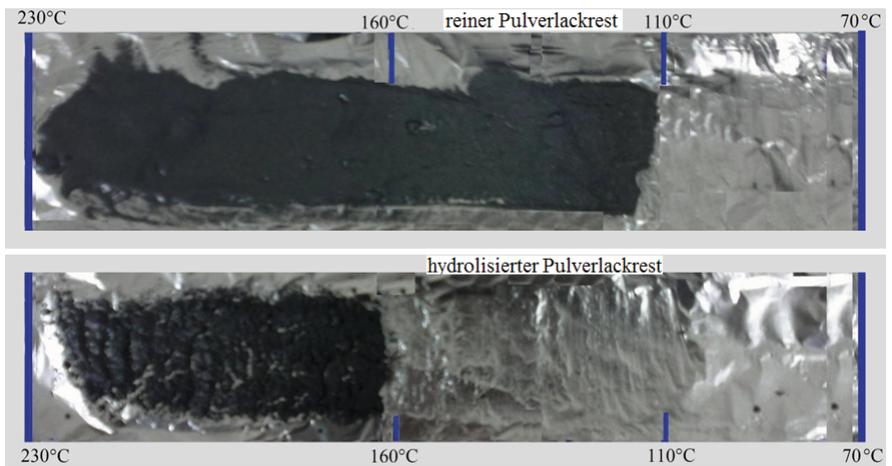


Abb. 6.13: Entfernen von unbehandeltem Pulverlackrest -und hydrolysiertem Pulverlackrest von der Alufolie nach der Aufheizung.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Pulverlackrest kann durch Hydrolyse in den gewünschten Zustand für die Verarbeitung im

Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine gebracht werden.

Durch Plattenpressen wurde festgestellt, dass Butanol-1 aufgrund seines hohen Siedepunkts für die Hydrolyse als Beschleuniger am besten geeignet ist. Diese Ergebnisse zeigten auch, dass der hydrolysierte Pulverlackrest bis 160 °C seine elastische Form behielt. Nachfolgend konnte man durch DSC-Analyse feststellen, dass die Struktur des Pulverlackrestmaterials nach der Hydrolyse relativ homogen geworden ist im Vergleich zum unbehandelten Pulverlackrest. Abschließend zeigten die Ergebnisse mit der Kofler-Heizbank, dass der Pulverlackrest nach der Hydrolyse bei höheren Temperaturen verarbeitet werden kann. Durch die Hydrolyse wurde die Haftung zwischen dem Pulverlackrest und dem Metallblech bzw. der Alufolie teilweise aufgehoben und es erfolgte keine Haftung mehr bis ca. 160 °C. Zusätzlich konnte man beobachten, dass die Einbrennphase, des unbehandelten Pulverlackrestmaterials von 180 °C auf 200 °C sich verschoben hat. Auch die Einbrennzeit verlängert sich dadurch.

Als Fazit wurde sicher festgestellt, dass das Pulverlackrecyclat nach der Hydrolyse durch Wasser und unter Zusatz von Alkohol als Quellmittel im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine als Füllstoff für PE und PP bei Temperaturen bei 170 °C problemlos verarbeitet werden kann.

7 HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PROBEKÖRPERN MIT PULVERLACKRECYCLAT ALS FÜLLSTOFF

7.1 Verwendete Materialien

Die eingesetzten Materialien sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: verwendete Materialien

Verwendete Materialien	Typ
Polyethylen	LLDPE LL 1201 (ExxonMobil)
Polypropylen	579S (Sabic)
Füllstoff	nachbehandelter Pulverlackrest auf Basis Polyester/Epoxid/Isocyanat
Maleinsäureanhydrid	Exxelcor PO 1020

Polyethylen

Aus der Fülle der auf dem Markt zur Verfügung stehenden Typen wurde ein LLDPE der Firma „Exxon Mobil“ (Typenbezeichnung LL1201) ausgewählt. Wichtige Kennwerte werden in Tabelle 7.2 dargestellt. Der wichtigste Grund für die Verwendung von LLDPE ist, dass es eine sehr geringe Schmelztemperatur hat.

Tabelle 7.2: Materialeigenschaften des LLDPE LL 1201 laut Hersteller (ExxonMobil)

Eigenschaften	Wert	Einheit	Test Standard
MFI-Wert (190°C/2,16kg)	0,7	g/10min	ASTM D1238
Dichte	0,925	g/cm ³	ExxonMobil Methode
Schmelztemperatur	123	°C	ASTM D3418
Kristallisationstemperatur	107	°C	ASTM D3418
Zugfestigkeit (MD)*	60	MPa	ASTM D882
Zugfestigkeit (TD)*	40	MPa	ASTM D882

*MD: in Maschinenrichtung und *TD: quer zur Maschinenrichtung

Polypropylen

Der in dieser Arbeit verwendete weitere Thermoplast ist ein Polypropylen der Firma Sabic Typ "579S". Der Hersteller gibt als Hauptanwendung die Herstellung dünnwandiger Behälter im Spritzguss an, da dieses Material für die genannte Anwendung sehr gute

Fließeigenschaften besitzt. In Tabelle 7.3 sind einige Herstellerangaben für das Material zusammengestellt.

Tabelle 7.3: Materialeigenschaften des Polypropylens 579S laut Hersteller (Sabic)

Eigenschaften	Wert	Einheit	Test Standard
Dichte (23 °C)	905	kg/m ³	ISO 1183
MFI- Wert (230 °C, 2,16 kg)	47	g/10min	ISO 1133
Streckspannung	41	MPa	ISO 527
Bruchspannung	55	MPa	ISO 527
Bruchdehnung	500	%	ISO 527
Biegemodul	1900	MPa	ASTM D 790
Izod-Kerbschlagzähigkeit (23°C)	2.0	kJ/m ²	ISO180/1A

Füllstoff (nachbehandelter Pulverlackrecyclat)

Als Füllstoff wurde im Rahmen dieser Arbeit Pulverlackrest verwendet, welche durch Wasser und Butanol hydrolysiert wurde. (siehe Kapitel 6).

Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid-MAH)

Für die Verbesserung der Haftung zwischen den Thermoplasten und dem Füllstoff wurde hier mit Maleinsäureanhydrid (MAH) gepropftes Polypropylen als Haftvermittler eingesetzt.

MAH (C₄H₂O₃) wird durch partielle Oxidation von *n*-Butan hergestellt (Abb. 7.1). Es ist ein industrielles Zwischenprodukt und dient vor allem der Herstellung ungesättigter Polyester sowie zur Synthese von Tensiden, Insektiziden, Herbiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren (z.B. Maleinsäurehydrazid) und anderen chemischen Verbindungen.

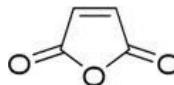


Abb. 7.1 Struktur von Maleinsäureanhydrid (MAH)

7.2 Compoundierung durch Extrusion

7.2.1 Vorhomogenisierung der Komponenten

Vor der Verarbeitung im Extruder wurden die Polymere in Granulatform mit den jeweiligen Füllstoffanteilen in Pulverform möglichst homogen gemischt. Die Einmischung des Füllstoffes in LLDPE wurde 5%, 10%, 20%, 30% und in PP 10%, 20%, 30%, 40% und 50%

vorgenommen. Die Einmischung von MAH in PP mit dem Füllstoff erfolgte mit 5%.

Die ersten Erfahrungen zeigten, dass bei Eingabe in den Extrudertrichter eine teilweise Entmischung entstand, so dass sich im unteren Teil des Extrudertrichters ein höherer Pulveranteil ergab. Um dies zu vermeiden, wurde die jeweils benötigte Gesamtmenge von 3-4 kg in kleineren Einheiten möglichst homogen gemischt und ohne Einsatz des Extrudertrichters direkt in den Schneckengang des Extruders zugegeben, wodurch die Mischverhältnisse verbessert wurden.

7.2.2 Compoundierung

Die Einarbeitung des Füllstoffes in LLDPE und PP erfolgte in einem „Axon ab Plastics Machinery“ Einschneckenextruder Modell „S-265 00 ASTORP“ (Abb. 7.2) bei einer Temperatur von 150 °C (LLDPE) und von 160 °C (PP).



Abb. 7.2: Einschneckenextruder der Firma Axon Modell „S-265 00 ASTORP“

Vor der Durchführung der Extrusion wurden die Mischungen bei Raumtemperatur einen Tag lang getrocknet.

Die Einzugszone des Extruders wurde mit Wasser gekühlt, um eine mögliche Anhaftung des modifizierten Pulverlackrecyclat (Füllstoff) in der Einzugszone zu verhindern. Um den Zylinder des Extruders sind mehrere Heizmanschetten gelegt, die jede für sich über Temperaturregler einstell- und regelbar sind. In Tabelle 7.4 sind die Verarbeitungstemperaturen im Extruder für LLDPE und PP dargestellt. Die Compoundierung von Füllstoff und Maleinsäureanhydrid wurden auch bei den gleichen Temperaturen durchgeführt.

Tabelle 7.4: Heizzone im Extruder für LLDPE und PP

Düse	Zone 5	Zone 4	Zone 3	Zone 2	Zone 1	
130 °C	140 °C	150 °C	150 °C	140 °C	130 °C	LLDPE
150 °C	160 °C	165 °C	165 °C	160 °C	150 °C	PP

Das Compound wurde als Strang durch eine rechteckige Düseform (20 mm × 3 mm) extrudiert. Das aus dem Extruder kommende Extrudat wurde durch ein Kühlbad abgezogen und anschließend in einem Granulator der Firma „Scheer Reduction Engineering GmbH – Modell: SGS 25-E4“ zu einem spritzgießfähigen Granulat zerkleinert.

Die Größe des Granulats ist mittels Einzugswalze und Rotor des Granulators einstellbar. Die Größe des Granulats beträgt ca. 7mm × 1mm.

7.3 Spritzgießversuche

7.3.1 Herstellung der Probekörper

Das compoundierte Material wurde mit einer Spritzgießmaschine der Firma „Boy Typ 30A“ (Abb. 7.4) zu Zugprüfstäben vom „Typ 1A, ISO 527“ verarbeitet (Abb. 7.3).

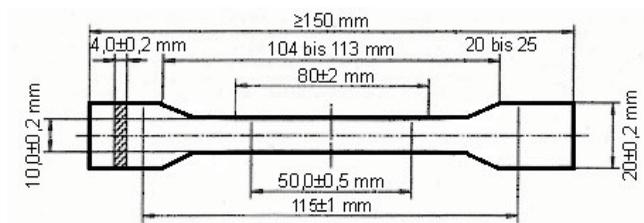


Abb. 7.3: Probekörper nach Typ 1A der genannten Norm (DIN EN ISO 527)



Abb. 7.4: Spritzgießmaschine der Firma „Boy Typ 30A“

In der Tabelle 7.5 sind die verschiedenen Kombinationen von LLDPE und PP mit verschiedenen Füllstoffgehalten und Haftvermittlern (Maleinsäureanhydrid) aufgelistet. Für jede Kombination wurden mindestens 70 Prüfstäbe hergestellt.

Tabelle 7.5: Übersicht der Zusammensetzung der Probekörper.

Polymer	Füllstoffgehalt [%]	Haftvermittler [%]
Anteil LLDPE [%]		
100	-	-
95	5	-
90	10	-
80	20	-
70	30	-
Anteil PP [%]		
100	-	-
90	10	-
80	20	-
70	30	-
60	40	-
50	50	-
55	40	5
45	50	5

Das Temperaturprofil der Spritzgießmaschine wurde über vier separate Heizzonen eingestellt und ebenso wie die Spritzgießparameter auf die jeweilige Mischung abgestimmt (Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Spritzgießparameter für LLDPE und PP mit Füllstoffgehalten.

Spritzgießparameter	LLDPE	PP
Temperatur [°C]		
Zone 1	180	180
Zone 2	180	180
Zone 3	180	180
Düse	180	180
Werkzeugtemperatur [°C]	80	35
Einspritzgeschwindigkeit [%]	60	60
Einspritzdruck [bar]	90 - 100	60 – 70
Nachdruck [bar]	55 - 65	55 – 65
Nachdruckzeit [s]	35	35
Kühlzeit [s]	40	25
Zykluszeit [s]	90	80

Für die Untersuchung der Einflüsse von Rezeptur und Verarbeitungsparameter auf die Eigenschaften der LLDPE- und PP-Mischung mit verschiedenen Füllstoffgehalten erfolgte die Prüfkörperherstellung mittels Extrudieren, Granulieren und Spritzgießen. In Abbildung 7.5 ist dieser Verfahrensablauf zur Herstellung der Probekörper nochmals schrittweise dargestellt.

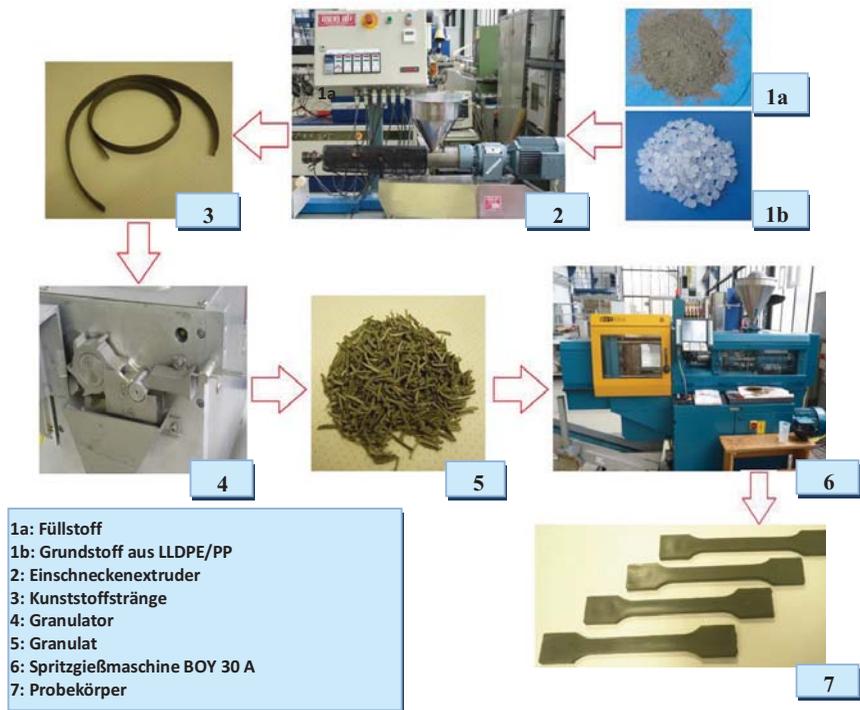


Abb. 7.5: Verfahrensablauf zur Herstellung der Probekörper

7.4 Charakterisierungsverfahren für Compounds und Prüfkörper

Die durch Extrusion hergestellten Kunststoffstränge und durch Spritzguss hergestellten Prüfstäbe wurden hinsichtlich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Darüber hinaus wurden auch mikroskopische Untersuchungen, Dichtemessungen und Wasseraufnahmeprüfung an den Prüfkörpern durchgeführt.

7.4.1 Thermische Analyse

Nach der erfolgten Herstellung von Granulaten von mit Füllstoff gefüllten Thermoplasten (PP und LLDPE) wurden die folgenden thermischen Analysen durchgeführt:

- Kofler-Heizbank
- Plattenpressen.

Sowohl das Granulat als auch die durch Spritzguss hergestellten Prüfstäbe wurden durch DSC thermisch charakterisiert.

Wegen der Einzelheiten der Messmethoden wird auf Kapitel 5 verwiesen.

7.4.2 MFI-Messung

Die Schmelzindexprüfung dient der Ermittlung des Fließverhaltens von Thermoplasten. Das Scherfließverhalten von Polymeren, wie es auch beim Durchfließen einer Düse auftritt, ist eine für die Verarbeitung wichtige Größe, da der Druckbedarf bei der Formgebung wesentlich vom Scherfließverhalten abhängig ist. Die Bestimmung des Schmelzindex ist eine Möglichkeit, das Fließverhalten von thermoplastischen Schmelzen unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen zu charakterisieren. Der Schmelzindex, d.h. die Fließfähigkeit, verhält sich umgekehrt proportional zur Viskosität. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad, d.h. einer höheren mittleren molaren Masse, nimmt er stark ab. Die üblichen Werte liegen zwischen 0,5 g/10 min – 40 g/10 min.

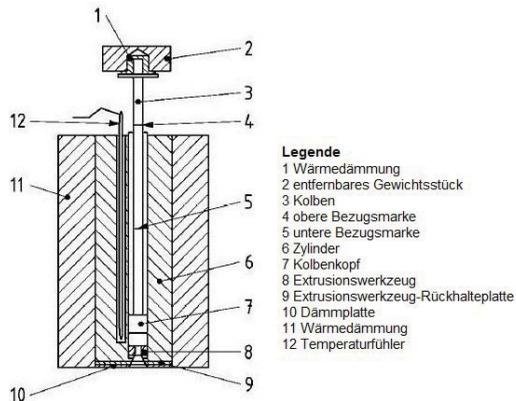


Abb. 7.6: schematischer Aufbau eines Schmelzindexprüfgeräts

Dieser Schmelzindex gibt die Menge eines Kunststoffes in Gramm mit seiner evtl. Zumischung an. Mit einem genormten Prüfgerät (Abb. 7.6) wird der Kunststoff bei einer bestimmten Temperatur (meist der Verarbeitungstemperatur), durch 1, 2, 5, 10 kg Gewicht, innerhalb von zehn Minuten durch eine Düse gedrückt. Dieser Schmelzindex wird als MFI (melt flow index) bezeichnet. Dabei muss die benutzte Temperatur und das verwendete Gewicht angegeben werden, z.B. MFI 200/10 (200 °C /10 kg).

LLDPE mit 5%, 10%, 20%, 30% und PP mit 10%, 20%, 30%, 40% und 50% Füllstoffgehalten wurden nach DIN ISO 1133 zur Bestimmung der Schmelze-Massefließrate durchgeführt. Zunächst wurde die Düse nach Schließen des Düsenverschlusses in den Zylinder eingesetzt und daraufhin wurde die für das Probenmaterial erforderliche Temperatur an beiden Heizreglern eingestellt. Nach Erreichen der Solltemperatur ist noch eine 15-minütige Wartezeit mit eingesetztem Messstempel notwendig. Danach wurde das Granulat in den Zylinder eingefüllt. Die Probe sollte während des Füllvorgangs mehrmals manuell verdichtet werden, um einen homogenen Strang gewährleisten zu können. Nun wurde der Messstempel eingesetzt, die Probe fünf Minuten lang aufgeheizt und anschließend die der erforderlichen Belastung entsprechenden Gewichte auf den Stempel aufgesetzt. Der Messstempel besitzt am oberen Schaft zwei Markierungen, die den Messbereich einschließen. Der Messbereich beginnt, wenn die untere Markierung in den Messzylinder eintritt, dessen Länge auf 30 mm festgelegt ist. Wenn die untere Markierung des Messtempels in den Zylinder eintritt, werden die Probenstränge in gleichen Zeitintervallen unterhalb der Düse abgeschnitten. Diese richten sich nach dem zu erwarteten MFI und sollten so gewählt werden, dass die Länge der Strangabschnitte zwischen 10 mm und 20 mm liegen. Dabei wurden die Probenstränge manuell mittels einer Schere abgeschnitten.

Der Schmelzflussindex (MFI), in g je 10 min, wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{MFI}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (\text{Gl.1})$$

T die Prüftemperatur, in Grad Celsius,

m_{nom} die Nennmasse, in Kilogramm,

m der Mittelwert der Masse der Abschnitte, in Sekunde,

t das Zeitintervall für das Abschneiden, in Sekunde,

600 der Faktor für die Umwandlung von Gramm je Sekunde in Gramm je 10 min (600s).

7.4.3 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften

Zur Feststellung ausgewählter mechanischer Eigenschaften (Zugfestigkeit, Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit) wurden Prüfstäbe Typ 1A verwandt.

7.4.3.1 Zugversuch

Die Zugversuche zur Ermittlung von Zugfestigkeit und E-Modul wurden gemäß DIN EN ISO 527 bei Normklima auf einer Universalprüfmaschine der Firma „Zwick Modell

63336/101“ durchgeführt (Abb. 7.7). Der normierte Zugversuch bietet hier die Möglichkeit, den Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften genau zu untersuchen und qualitativ zu bewerten.



Abb. 7.7: Zugprüfmaschine der Firma „Zwick Modell 63336/101“.

In der Abbildung 7.8 ist der prinzipielle Verlauf im Spannungs-Dehnungs-Diagramm für verschiedene Kunststoffe zu erkennen. Der Bruch entsteht erst nach Verstreckung der Probe durch starkes Fließen, somit werden als Kennwerte die Streckspannung und Streckdehnung (indiziert mit Y für Yield) von der Bruchspannung und Bruchdehnung (indiziert mit B) unterschieden. Je nach Werkstoff kann die Maximalspannung (indiziert mit M) die Streck- oder die Bruchspannung sein. Während für reines LLDPE und PP ein Kurvenverlauf der Form „b“ zu erwarten ist, wird sich für reinen Füllstoff ein Verlauf der Kurve „a“ zeigen. Damit wird deutlich, dass es nicht sinnvoll ist, alle möglichen Werte zu vergleichen, die im Zugversuch ermittelt werden können. In dieser Arbeit werden nur der E - Modul sowie die Zugfestigkeit zur Bewertung herangezogen. Wie von der Norm gefordert, sind die Probekörper vor der Prüfung entsprechend konditioniert worden.

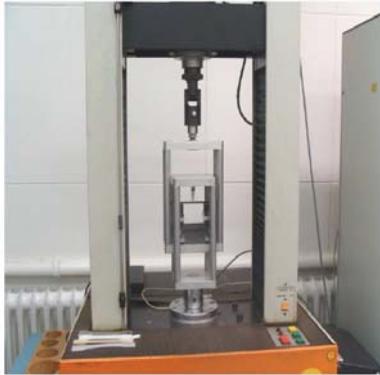


Abb. 7.9: Prüfmaschine für 3-Punkt-Biegung der Firma Instron.

7.4.3.3 Schlagzähigkeit

Für die Feststellung der Schlagzähigkeit bei schlagartiger Beanspruchung nach DIN ISO 180 wurden die Zähigkeitsprüfungen an spritzgegossenen Prüfstäben (60*6*4 mm) bei Raumtemperatur mit einer Pendelschlagwerkmaschine der Firma „Zwick Model S102“ durchgeführt (Abb. 7.10). Es wurden jeweils zehn Proben geprüft.



Abb. 7.10: Pendelschlagwerkmaschine der Firma „Zwick Model S102“

Der Probekörper wurde als senkrecht eingespannter Biegestab durch einen einzelnen Schlag des Pendelhammers gebrochen. Dabei lag die Aufschlaglinie in einer festgesetzten Entfernung zur Klemmvorrichtung für den Probekörper. Die Prüfung erfolgte an ungekerbten Prüfkörpern, die nach Norm konditioniert wurden.

7.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht, lichtmikroskopisch nicht auflösbare Oberflächenstrukturen darzustellen; sie wird zur Untersuchung von Bruchflächen, Oberflächen und Gefügestrukturen eingesetzt [60].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Untersuchung mittels eines Rasterelektronenmikroskops der Firma Zeiss „Modell Supra 40 VP“ (Abb. 7.11) in der Abteilung Materials Science der Atotech Deutschland GmbH in Berlin durchgeführt, um die Verteilung des Füllstoffes im LLDPE und PP sowie die Haftung zwischen Füllstoff und Thermoplasten (LLDPE/PP) darzustellen.



Abb. 7.11 Rasterelektronenmikroskop der Firma „Zeiss Modell Supra 40 VP“

Bei Kunststoffproben für die Rasterelektronenmikroskopie müssen die Probenoberflächen mit leitfähigen Materialien (wie Gold, Kohlenstoff oder Eisen) bedampft werden. Bei temperaturempfindlichen Proben ist während des Bedampfens (Sputtern) und der REM-Untersuchung die Probenerwärmung besonders zu beachten, die durch geeignete Maßnahmen, wie Probenkühlung, Sputtern in Intervallen und Verringerung der Energie des Elektronstrahls, in Grenzen gehalten werden müssen, um Artefaktbildung zu vermeiden. Ein grundsätzlicher Nachteil ist, dass die Proben im Mikroskop einem Vakuum ausgesetzt werden müssen, d.h. dass mit dem Verdampfen niedermolekularer Bestandteile gerechnet werden muss.

7.4.5 Untersuchung nach materialographischer Querschleifpräparation

Die Proben, die materialographisch untersucht wurden, müssen einen festgelegten Präparationsplan durchlaufen

Die Proben wurden einzeln oder zu mehreren in eine Einbettform gestellt und mit einem Kalteinbettmittel aufgegossen. In einigen Minuten setzt der Aushärteprozess unter einer mäßigen Wärmeentwicklung ein. Nach der Abkühlung können die Proben weiterverarbeitet werden.

Nach dem Schleifen wurden diese noch poliert, um feine Unebenheiten des Schleifvorgangs abzutragen. Zum Vorpolieren wurden Diamantsuspensionen von 6 - 15 μm Korndurchmesser und zum Feinpolieren Korngrößen von 3 μm – 1 μm eingesetzt. Hierbei wurden die Probe immer wieder um 90° gedreht, um Polierfächchen zu vermeiden.

Nach der Politur wurden die Schliche gründlich gereinigt. Dabei wurden die Schliche unter fließendem Wasser und mit einem Wattebausch abgerieben und mit einem Fön getrocknet.

7.4.6 Untersuchung nach Gefrierbruch

Die Proben von Typ 1A nach DIN EN ISO 527 wurden in einem mit flüssigen Stickstoff gefüllten Behälter eingetaucht und ca. fünf Minuten im Stickstoff gelassen. Danach wurden sie aus dem Behälter entnommen und per Hand durchgebrochen.

Trotz der Tiefkühlung vor dem Bruch der Proben sind duktile Materialdeformationen erkennbar, die auf eine restliche Komponente plastischen Verhaltens hinweisen. Im vorliegenden Fall scheinen diese zur Beurteilung des Füllstoffgehaltes von Vorteil zu sein, da nur die PE-Matrix, nicht aber der Füllstoff selbst, plastische Deformationen zeigte. Beim Bruch treten als Folge geringe Separationen zwischen Füllstoff und PE- Matrix auf, die die Bewertung des Füllstoffeinflusses erleichtern.

7.4.7 Dichtemessung

Zur Bestimmung der Dichte der LLDPE- und PP-Compounds mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten wurde die Dichtemessung der Dichte mittels einer Mohr-Westphalschen Dichtewaage durchgeführt (Abb. 7.12).

Kunststoffe zeichnen sich im Vergleich zu anderen Werkstoffen durch eine recht geringe

Dichte aus. Der Dichtebereich ungefüllter Kunststoffe erstreckt sich von ungefähr 0,8 g/cm³ bis 2,3 g/cm³. Die bekanntesten Kunststoffe mit einer geringen Dichte sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), die jeweils eine geringere Dichte als Wasser besitzen.

Kunststoffe ändern ihre Dichte natürlich auch durch Zugabe von Füllstoffen und Ähnlichem. Auch die Verarbeitung der Kunststoffe beeinflusst die Dichte, wenn auch relativ gering. Diese geringen Dichteunterschiede korrelieren jedoch mit vielen anderen Eigenschaften (Kristallinität, Festigkeit usw.), so dass eine schnelle und präzise Dichtemessung sehr wichtig ist [61].

Von jedem hergestellten Compound wurden 3 Proben gemessen, und die Dichte wurde in g/cm³ nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho = \frac{1,01 - \text{Trockenwert}}{\text{Nasswert} - \text{Trockenwert}} \cdot \rho_{\text{Tauchflüssigkeit}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Probe wurde zunächst trocken gewogen und anschließend durch Eintauchen in die Flüssigkeit der Nasswert bestimmt. Die Probe sollte in die Tauchflüssigkeit vollständig eingetaucht werden, deren Dichte kleiner als die von LLDPE und PP sein muss, um eine erfolgreiche Messung durchführen zu können. Aus diesem Grund wurde Methanol ($\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$) als Tauchflüssigkeit verwendet.

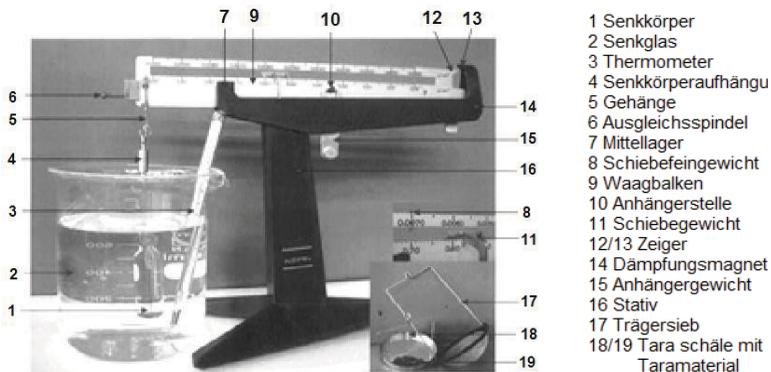


Abb. 7.12: Mohr-Westphalschen Dichtewaage

Eine häufige Fehlerquelle bei der Anwendung der Dichtewaage liegt darin, dass am Trägersieb beim Eintauchen in die Flüssigkeit Luftblasen hängen bleiben, die durch leichtes Klopfen entfernt werden sollten.

7.4.8 Wasseraufnahme

Bei LLDPE und PP kann davon ausgegangen werden, dass diese beiden Polymere praktisch kein Wasser aufnehmen und dadurch keine Elektrizität weiterleiten können [62].

Die Durchführung der Wasseraufnahme erfolgt nach DIN EN ISO 62 – Verfahren 1 über einen Zeitraum von 63 Tagen bei Raumtemperatur. Sämtliche gleichartigen Probekörper sind für mindestens 24 h in einem auf $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ gehaltenen Wärmeschrank zu trocknen und anschließend in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abzukühlen, bevor sie auf 0,1 mg gewogen werden. Dieser Vorgang ist zu wiederholen, bis die Masse der Probekörper innerhalb von $\pm 0,1$ mg konstant ist. Danach sind die Probekörper in einem Behälter mit destilliertem Wasser zu geben, der auf 23°C mit einer Grenzabweichung von $\pm 1,0^\circ\text{C}$ oder $\pm 2,0^\circ\text{C}$ gehalten wird.

Nach dem Eintauchen und Wasserlagerung wurden die Probekörper aus dem Wasser entnommen und mit einem sauberen Tuch getrocknet. Dadurch wurde sämtliches Wasser möglichst von den Oberflächen entfernt. Diese Vorgehensweise sollte in kürzerer Zeit appliziert werden, sodass die Proben innerhalb von 1 min erneut gewogen werden können, nachdem sie aus dem Wasser herausgenommen wurden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes bei Sättigung wurden die Probekörper wieder eingetaucht und nach bestimmten Zeiträumen erneut gewogen. Eine typische Skala der Eintauchdauer ist 24 h, 48 h, 96 h, 7 Tage, 14 Tage usw. Nach jedem dieser Zeiträume (± 1 h) wurde der Vorgang wiederholt. Jedes Mal wurden die Proben innerhalb von 1 min erneut auf 0,1 mg gewogen, nachdem sie aus dem Wasser entnommen wurden. Für jeden Probekörper ist die relative Massenänderung c nach der entsprechenden Gleichung als prozentualer Anteil der Ausgangsmasse zu berechnen:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 3})$$

m_1 : die Masse des Probekörpers vor dem Eintauchen

m_2 : die jeweilige Masse zum Zeitpunkt der Messung.

8 DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

8.1 Plattenpressen

Nach dem Pressen der extrudierten LLDPE- und PP-Compounds mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten bei 180 °C wurde festgestellt, dass keine Haftungsprobleme zwischen dem Material und den Metallplatten entstanden sind. Das bedeutet, dass die Metallplatten nach dem Pressen ganz leicht geöffnet und die Platten abgezogen werden konnten. Dies zeigte, dass eine Verarbeitung der Compounds mit der Spritzgießmaschine bei 180 °C möglich sein sollte.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Eigenschaften der Platte mit zunehmendem Füllstoffgehalt sich verändert haben. Während Compounds auf Basis LLDPE mit zunehmendem Füllstoffgehalt nach dem Pressen immer ihr elastisches Verhalten bewahrten, zeigten PP-Compounds hingegen mit zunehmendem Füllstoffgehalt ein sprödes Verhalten.

8.2 MFI-Messung

Die MFI-Ermittlung erfolgte für LLDPE-Compounds bei 190/5, d.h. 190 °C / 5 kg und für PP-Compounds bei 190 / 2,16, d.h. 190 °C / 2.16 kg. Die Messergebnisse sind dem Anhang zu entnehmen.

In den Abbildungen 8.1 und 8.2 sind die MFI-Werte als Funktion des Füllstoffgehalts dargestellt. Der MFI-Wert steigt mit der Zunahme des Füllstoffgehaltes. Schmelzindex bzw. Fließfähigkeit verhalten sich umgekehrt proportional zur Viskosität. In diesem Fall bedeutet das, dass die Mischung durch die Erhöhung des Füllstoffgehaltes niederviskoser wird.

Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die Messtemperatur der MFI bei der Einbrenntemperatur des Füllstoffs (180 °C - 220 °C) liegt und dieser bei diesen Temperaturen niederviskos wird. Aus diesem Grund erfolgt eine Absenkung der Viskosität bei der Mischung bei Erhöhung des Füllstoffanteils.

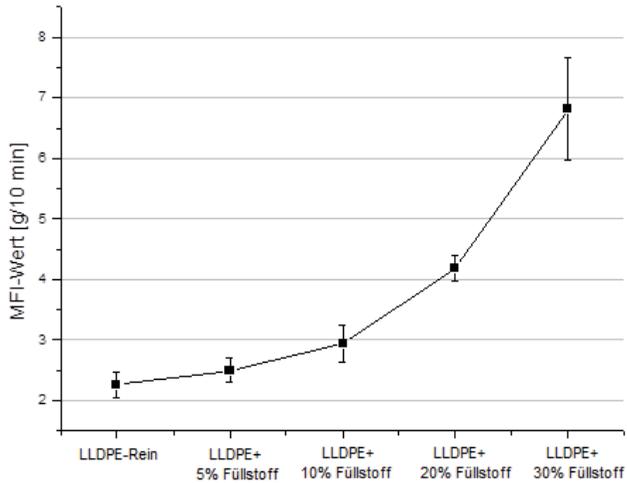


Abb. 8.1: MFI-Wert von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

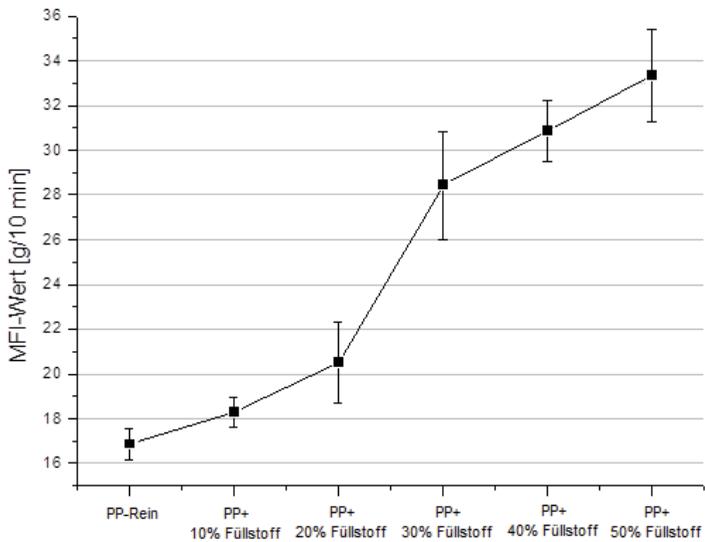


Abb. 8.2: MFI-Wert von PP ohne/mit Füllstoffgehalt

8.3 DSC Analyse

Die mit der Mettler Toledo DSC 822 durchgeführten DSC-Messungen an reinem Füllstoff, LLDPE und PP sind in den Abbildungen 8.3, 8.4 und 8.5 dargestellt.

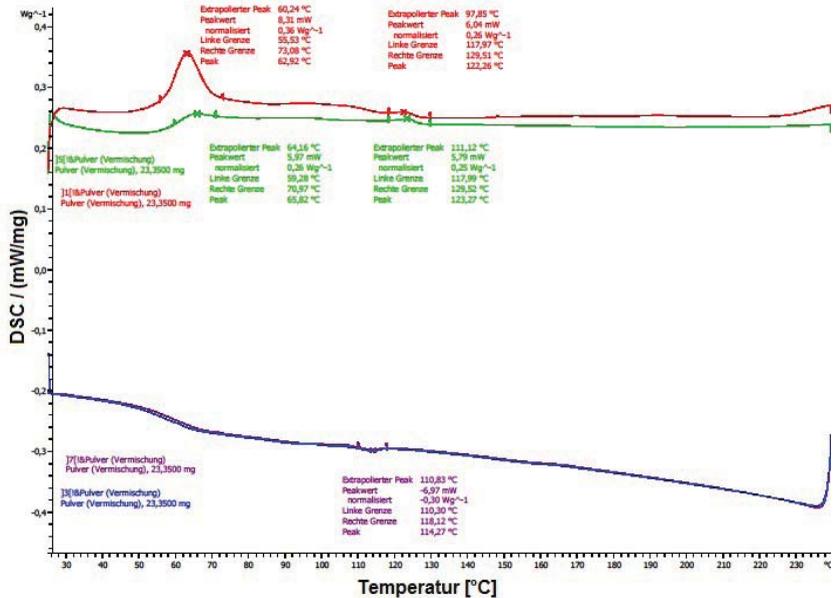


Abb. 8.3: DSC-Diagramm des Füllstoffes

Die Abbildung 8.3 zeigt die DSC-Kurve des Füllstoffes. Bei der ersten Aufheizung ist ein Anstieg ab ca. 55 °C erkennbar und eine deutliche endotherme Peak bei 62,92 °C. Nachfolgend erkennt man einen leichten Abfall der DSC-Kurve ins Exotherme, da der Füllstoff ab ungefähr 73 °C beginnt Wärme abzugeben (exotherme Reaktion). Der Schmelzvorgang ist ein reversibler Prozess und ist ebenso bei der zweiten Aufheizung bei 123 °C erkennbar. Bei der zweiten Aufheizung ist dieser endotherme Reaktionspeak verschwunden, jedoch ist ein deutlicher Glasübergang bei 66 °C zu erkennen. Im Gegensatz zur Aufheizung zeigen die Abkühlungskurven keinen auffallenden Effekt.

In der Abbildung 8.4 zeigt die DSC-Kurve von reinem LLDPE einen deutlichen endothermen Schmelzpeak bei rund 127 °C. Bei der zweiten Aufheizung ist der endotherme Reaktionspeak leicht nach links verschoben und ein deutlicher Schmelzpeak bei ungefähr 124 °C zu erkennen.

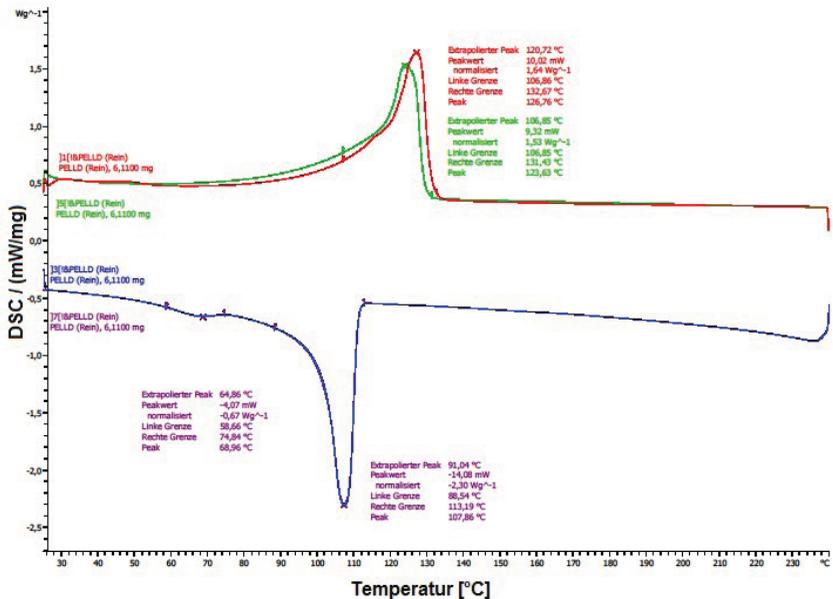


Abb. 8.4: DSC-Diagramm von reinem LLDPE

Bei der Abkühlung lässt sich deutlich das Kristallisationsverhalten von reinem LLDPE erkennen. Hier findet man die Kristallisationstemperatur bei ungefähr 108 °C.

In der Abbildung 8.5 ist das DSC-Diagramm von reinem PP dargestellt. Bei der zweiten Aufheizung beträgt der Schmelzpeak von reinem PP ungefähr 162 °C, während die Kristallisationstemperatur bei etwa 120 °C liegt.

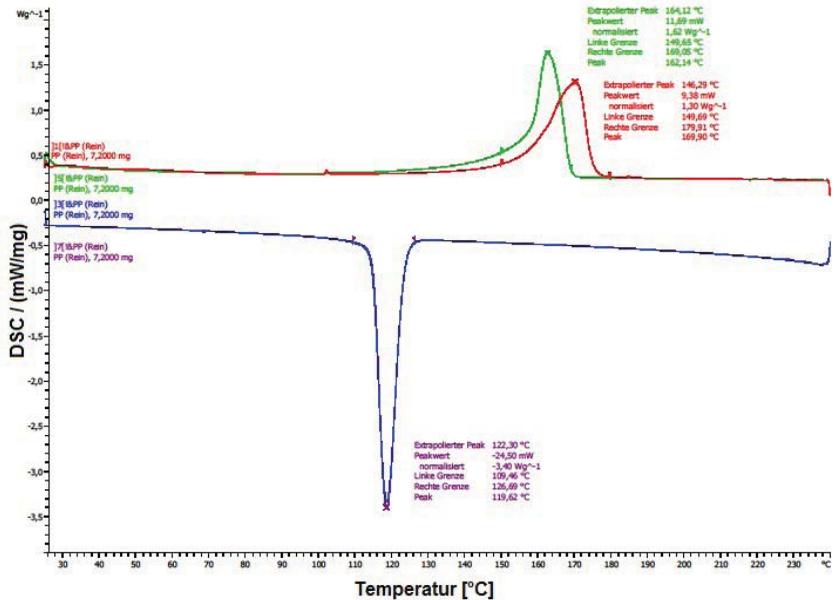


Abb. 8.5: DSC-Diagramm von reinem PP

In der Tabelle 8.1 wurden die Schmelz- und Kristallisationstemperatur von LLDPE- und PP-Compounds in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt dargestellt. Die DSC-Diagramme von LLDPE und PP mit zunehmendem Füllstoffgehalt sind dem Anhang zu entnehmen.

Die ermittelte Schmelztemperatur von LLDPE beträgt $123,63^{\circ}C$. Es ist beim LLDPE mit zunehmendem Füllstoffgehalt keine signifikante Änderung des Schmelzpeaks zu erkennen, wohingegen sich die Kristallisationstemperatur um ungefähr $4^{\circ}C$ auf $112^{\circ}C$ erhöht.

Die Schmelztemperatur des Polypropylens erhöht sich mit Zunahme des Füllstoffgehaltes um ungefähr $2^{\circ}C$. Die Kristallisationstemperatur steigt auch dabei von ca. $120^{\circ}C$ auf $127^{\circ}C$ an.

Tabelle 8.1: Schmelz- und Kristallisationstemperatur von LLDPE- und PP-Compounds mit zunehmendem Füllstoffgehalt

Proben	Tm [°C]	Kristallisations- Temperatur [°C]
LLDPE-Rein	123,63	107,86
LLDPE + 5 Gew.% Füllstoff	123,53	111,00
LLDPE + 10 Gew.% Füllstoff	123,49	111,13
LLDPE + 20 Gew.% Füllstoff	123,44	111,69
LLDPE + 30 Gew.% Füllstoff	123,12	112,19
PP-Rein	162,14	119,62
PP + 10 Gew.% Füllstoff	163,41	124,86
PP + 20 Gew.% Füllstoff	164,38	125,34
PP + 30 Gew.% Füllstoff	164,26	125,36
PP + 40 Gew.% Füllstoff	164,18	125,60
PP + 50 Gew.% Füllstoff	164,03	126,81

Tm : Schmelztemperatur (Peak)

8.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM)

Die folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Querschnittsfläche von LLDPE ohne Füllstoff (Abb. 8.6) und von LLDPE mit 30% Füllstoffgehalt (Abb. 8.7) nach Querschliffpräparation.

Untersuchung nach materialographischer Querschliffpräparation:

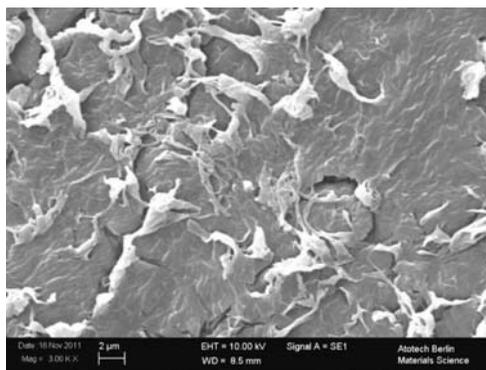


Abb. 8.6: REM-Querschliffaufnahme von LLDPE ohne Füllstoff (3000 fache Vergrößerung).

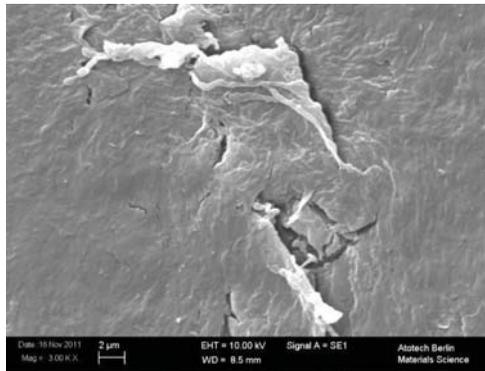


Abb. 8.7: REM-Querschliffaufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff (3000 fache Vergrößerung).

Es ist klar zu erkennen, dass die zur Politur verwendete Diamantsuspension nicht in der Lage ist, den Kunststoff in der beabsichtigten Weise verformungsfrei abzutragen. Vielmehr treten Materialdeformationen auf, die eine Beurteilung aufgrund der Präparationseinflüsse ausschließen.

Darüber hinaus sind bei der Probe mit 30% Füllstoffanteil keinerlei Füllstoffe identifizierbar, was auf starke Deformation des LLDPE zurückgeführt wird, in deren Folge die Füllstoffanteile in das Material zurückgedrängt werden.

Als Folge der Ergebnisse wurde die Querschliffpräparation als ungeeignet zur materialographischen Bewertung befunden. Als alternative Präparationsmethode wurde der Gefrierbruch gewählt.

Untersuchung nach Gefrierbruch:

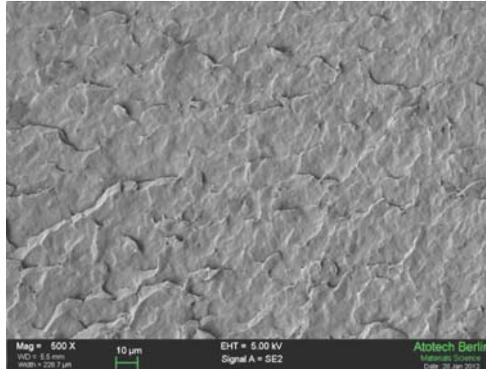


Abb. 8.8: REM-Aufnahme von LLDPE ohne Füllstoff nach Gefrierbruch
(500 fache Vergrößerung)

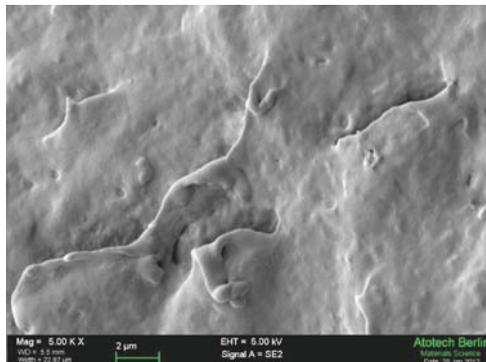


Abb. 8.9: REM-Aufnahme von LLDPE ohne Füllstoff nach Gefrierbruch (5000 fache
Vergrößerung)

In den Abbildungen 8.8 und 8.9 sind typische schuppenartige Sprödbbruchflächen und eine Bruchrichtung deutlich zu erkennen, die hier von unten nach oben verlaufen. Trotz der Tiefkühlung vor dem Bruch zeigen die plastischen Deformationen im Randbereich der Schuppen und die Glätte der Oberfläche verbleibende Anteile plastischen Verhaltens.

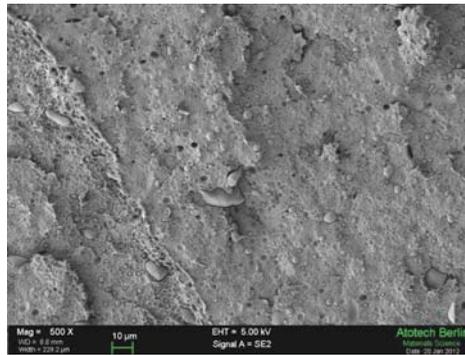


Abb. 8.10: REM-Aufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (500 fache Vergrößerung).

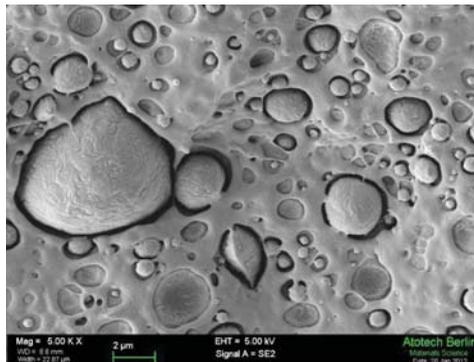


Abb. 8.11: REM-Aufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000 fache Vergrößerung).

In der Abbildung 8.11 zeigt die Glätte der Oberfläche Anteile plastischer Verformung. Der Füllstoff ist frei von plastischer Verformung. Jedoch sind hier Separationen zwischen Füllstoff und LLDPE aufgrund dehnender Beanspruchung beim Bruch und Anwesenheit nicht Füllstoff-gefüllter Hohlräume zu erkennen, die entweder auf der anderen Bruchseite Füllstoffmaterial enthalten oder auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinweisen.

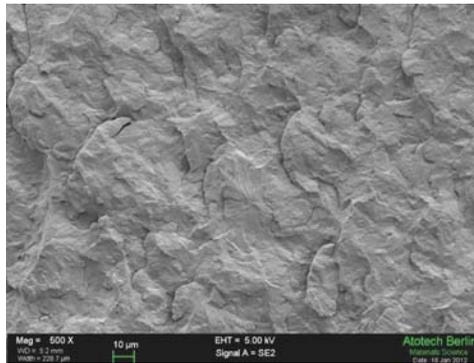


Abb. 8.12: REM-Aufnahme von PP ohne Füllstoff nach Gefrierbruch. (500 fache Vergrößerung).

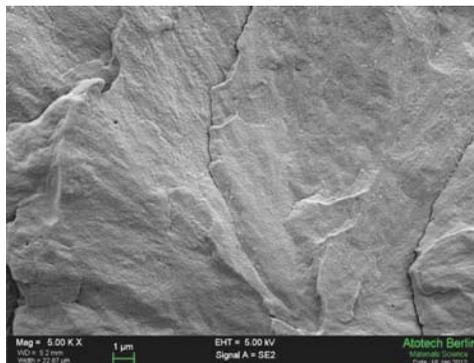


Abb. 8.13: REM-Aufnahme von PP ohne Füllstoff nach Gefrierbruch (5000 fache Vergrößerung).

Die Abbildungen 8.12 und 8.13 stellen eine typische schuppenartige Sprödbbruchfläche und eine Bruchrichtung dar, die hier von rechts unten nach links oben verläuft. Hier sticht hervor, dass die Anzeichen plastischer Deformationen bei PP im Gegensatz zu LLDPE verringert sind.

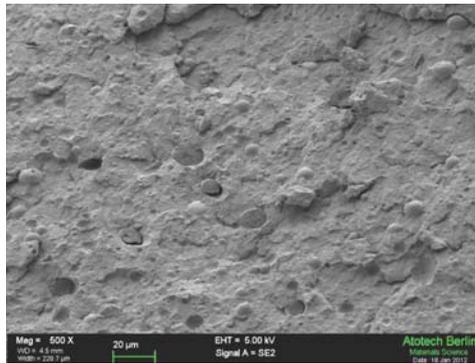


Abb. 8.14: REM-Aufnahme von PP mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (500 fache Vergrößerung).

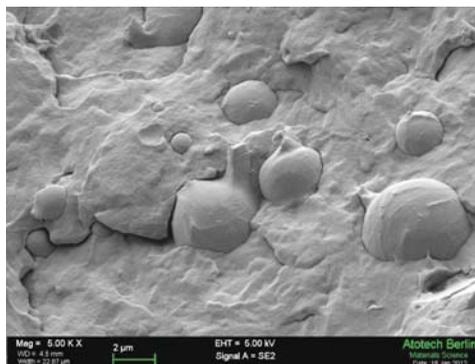


Abb. 8.15: REM-Aufnahme von PP mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000 fache Vergrößerung).

Bei PP mit 30% Füllstoff (Abb. 8.14 und 8.15) ist die Bruchfläche nahezu frei von plastischer Verformung und es gibt aufgrund dehnender Beanspruchung beim Bruch eine geringere Separation zwischen Füllstoff und PP als im Fall des LLDPEs. Wie die in Anhang zusammengefassten REM-Bilder zeigen, nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt die Füllstoffpartikelgröße zu.

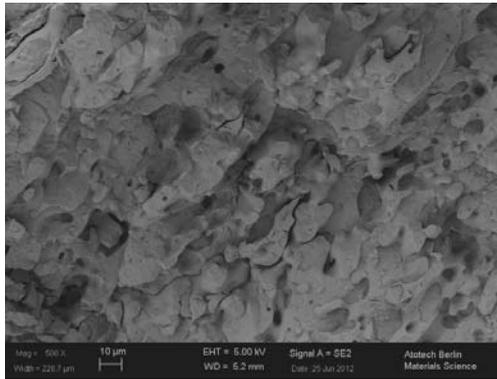


Abb. 8.16: REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (500 fache Vergrößerung).

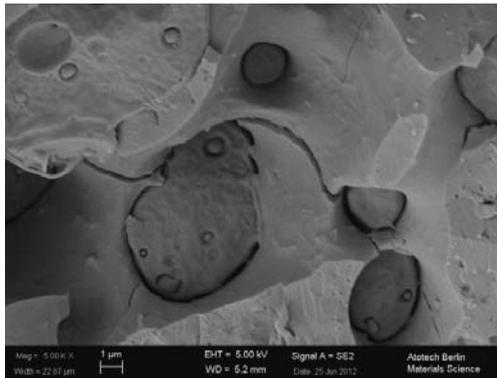


Abb. 8.17: REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000 fache Vergrößerung).

Bei PP mit 50% Füllstoff (Abb. 8.16 und 8.17) ist zu erkennen, dass die Füllstoffpartikel mit zunehmendem Füllstoffgehalt an Größe zunehmen und dass der Füllstoff im Vergleich zur Proben mit 30% Füllstoff gebrochen ist. Das bedeutet, dass das Material mit der Erhöhung des Füllstoffgehaltes immer spröder wird.

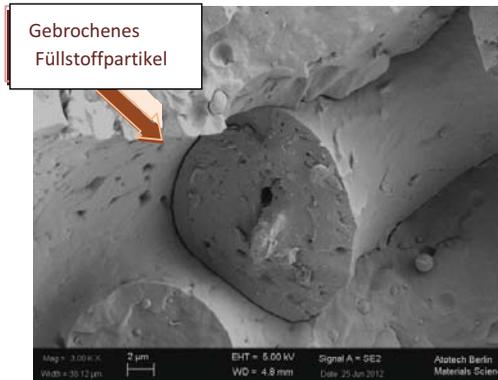


Abb. 8.18: REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (3000 fache Vergrößerung).

Die Ergebnisse der Untersuchung nach Gefrierbruch zeigen die plastische Deformation im LLDPE, und die Separation zwischen Füllstoff und LLDPE aufgrund dehrender Beanspruchung beim Bruch. Die Füllstoffpartikelgröße nimmt mit dem Füllstoffgehalt zu.

Im Gegensatz zu LLDPE gibt es eine geringere Separation zwischen Füllstoff und PP, aber die Füllstoffpartikelgröße nimmt auch hier mit Zugabe des Füllstoffgehalts deutlich zu wie bei LLDPE.

Auf der Bruchfläche der beiden Kunststoffe (LLDPE und PP) sieht man deutlich die Anwesenheit nicht Füllstoff-gefüllter Hohlräume, die entweder auf Füllstoffmaterialausbrücke oder auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinweisen.

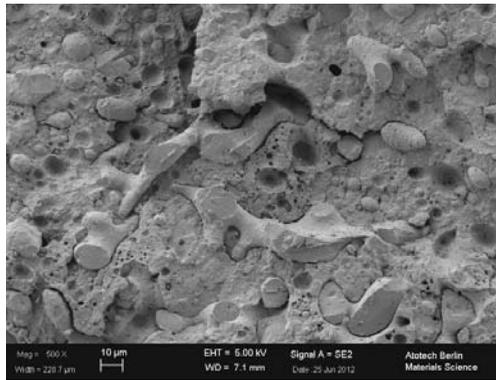


Abb. 8.19: REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid nach Gefrierbruch (500 fache Vergrößerung).

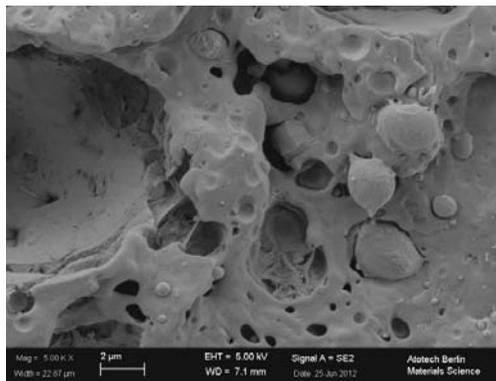


Abb. 8.20: REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid nach Gefrierbruch (5000 fache Vergrößerung).

In den Abbildungen 8.19 und 8.20 sind die REM-Bilder, die für die Proben aus PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid aufgenommen wurden, dargestellt. Es ist kein signifikanter Einfluss der Haftvermittler zu erkennen.

8.5 Dichtemessung

Die Abbildungen 8.21 und 8.22 zeigen die Änderung der Dichte von LLDPE und PP mit steigenden Füllstoffgehalten. Die Dichte des LLDPE-Compounds nimmt proportional zum

Füllstoffgehalt zu. Ab 30% Füllstoffgehalt liegt die Dichte des LLDPE-Compounds über 1 g/cm³.

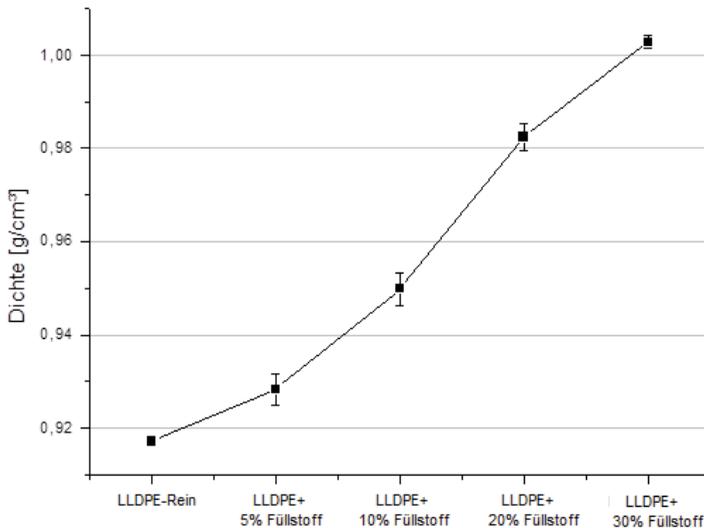


Abb. 8.21: Dichtemessung von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

Mit Zunahme des Füllstoffgehaltes für PP nimmt die Dichte proportional zum Füllstoffgehalt zu, jedoch ab einem bestimmten Füllstoffgehalt zwischen 40% und 50% erhöht sich der Anstieg der Dichte sehr stark. Die Standardabweichungen der Messwerte betragen über die gesamten Einzelversuche maximal 1%.

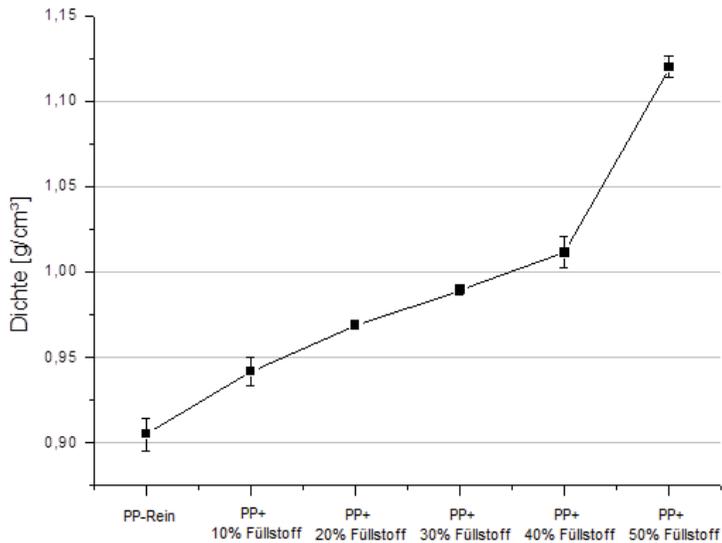


Abb. 8.22: Dichtemessung von PP ohne/mit Füllstoffgehalt

Die Dichte von Polyethylen und Polypropylen mit Füll- und Verstärkungsstoffen (z.B. Kreide, Kalkum, oder Glasfasern typischerweise 30-40%) ist als Tabelle im Anhang-I angegeben, die bei Dichten über 1 g/cm³ liegen und damit im Bereich wie die live hergestellten Compounds.

8.6 Mechanische Analysen

8.6.1 Zugversuch

Die Tabelle 8.2 zeigt die Messergebnisse aus dem Zugversuch für die Proben aus LLDPE und PP mit Füllstoffgehalten und mit Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid). Die weiteren Ergebnisse des Zugversuches (z.B. Bruchdehnung, Bruchspannung usw.) sind dem Anhang-E zu entnehmen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der E-Modul mit zunehmenden Füllstoffgehalten bei allen Proben einen unregelmäßigen An- und Abstieg hat. Während der E-Modul bei den Proben aus LLDPE seinen maximalen Wert bei 10% Füllstoffgehalt erreicht, ist dieser maximale Wert bei PP mit 50% Füllstoffgehalt zu erkennen. Bei Einsatz eines Haftvermittlers (Maleinsäureanhydrid) bei PP erhöht sich der E-Modul weiter. Der Haftvermittler hat einen positiven Effekt auf den E-Modul.

Tabelle 8.2: Messdaten des Zugversuches

Proben	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Standart- abweichung (Zugfestigkeit) [MPa]	Varianz- koeffizient [%]
LLDPE Rein	179	17,0	0,455	2,67
LLDPE+10%Füllstoff	216	14,6	1,93	13,24
LLDPE+20%Füllstoff	177	11,5	0,286	2,48
LLDPE+30%Füllstoff	189	11,0	0,271	2,46
PP Rein	331	32,8	0,217	0,66
PP+10% Füllstoff	306	31,6	0,912	2,89
PP+20% Füllstoff	330	28,7	0,434	1,51
PP+30% Füllstoff	380	26,4	0,317	1,20
PP+40% Füllstoff	364	25,4	0,340	1,31
PP+40%Füllstoff+5%MAH	376	26,7	0,923	3,75
PP+50% Füllstoff	383	14,6*	1,38	9,41
PP+50%Füllstoff+5%MAH	396	18,3*	0,676	3,69

Nur die Proben aus PP+50% Füllstoffgehalt mit und ohne Maleinsäureanhydrid zeigen Sprödbbruch. Dies entspricht dem Verlauf der Kurve a in dem Spannung-Dehnung-Diagramm (Abb. 7.8).

Die im Zugversuch ermittelten Kennwerte der Zugfestigkeit für LLDPE und PP in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt sind in den Abbildungen 8.23 und 8.24 dargestellt. Die Ergebnisse der Zugfestigkeit von PP mit Haftvermittler ist in der Abbildung 8.25 zu sehen.

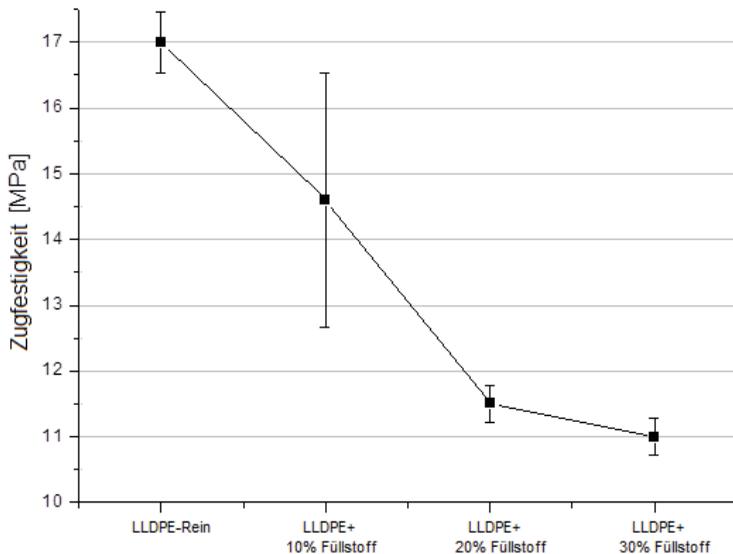


Abb. 8.23: Messergebnisse von LLDPE für Zugfestigkeit ohne/mit Füllstoffgehalt

Die Abbildungen 8.23 und 8.24 zeigen, dass die Zugfestigkeit mit der Erhöhung des Füllstoffgehaltes abnimmt. Während die Zugfestigkeit beim reinen LLDPE ca. 17 MPa ist, verkleinert sich dieser Wert beim LLDPE mit 30% Füllstoffgehalt auf 11 MPa. Bei PP sinkt die Zugfestigkeit ebenfalls von ca. 33 MPa auf ca. 26 MPa. In Abbildung 8.23 weist an die Proben aus LLDPE mit 10% Füllstoffgehalt eine große Standardabweichung auf. Die Ursache liegt in der Anwesenheit der durch Füllstoffe nicht gefüllten Hohlräume, da diese Hohlräume während des Versuches beobachtet wurden und auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinweisen.

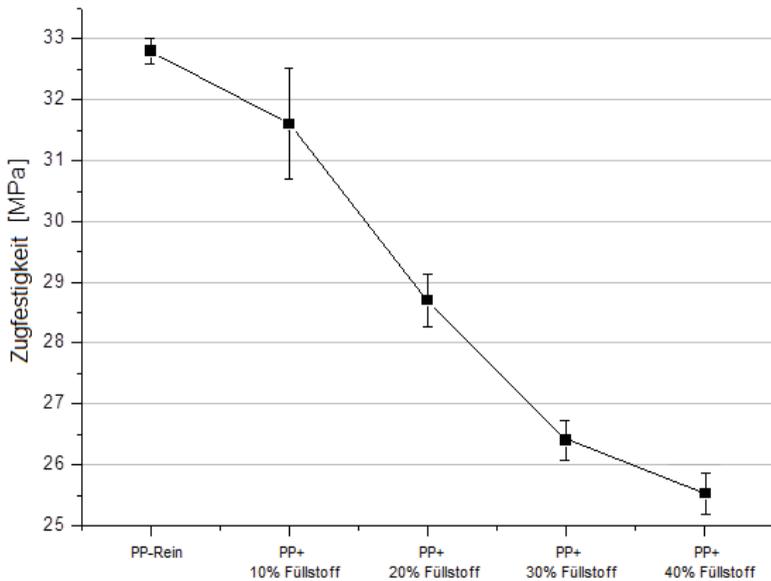


Abb. 8.24: Messergebnisse von PP für Zugfestigkeit ohne/mit Füllstoffgehalt.

Im Gegensatz dazu beträgt die maximale Standardabweichung bei den Proben aus PP mit 10% Füllstoffgehalt ca. 2,9%.

In der Abbildung 8.25 wird die Zugfestigkeiten von PP+40% und PP+50% Füllstoffgehalt ohne und mit 5% Maleinsäureanhydrid (MAH) präsentiert. Dabei ist zu erkennen, dass sich die Zugfestigkeit mit der Zugabe von Haftvermittler (MAH) erhöht. Obwohl die Zugfestigkeit beim PP+50%Füllstoff durch den Haftvermittler verbessert worden ist, waren die hergestellten Prüfstäbe sehr spröde und zeigten keine elastische Deformation.

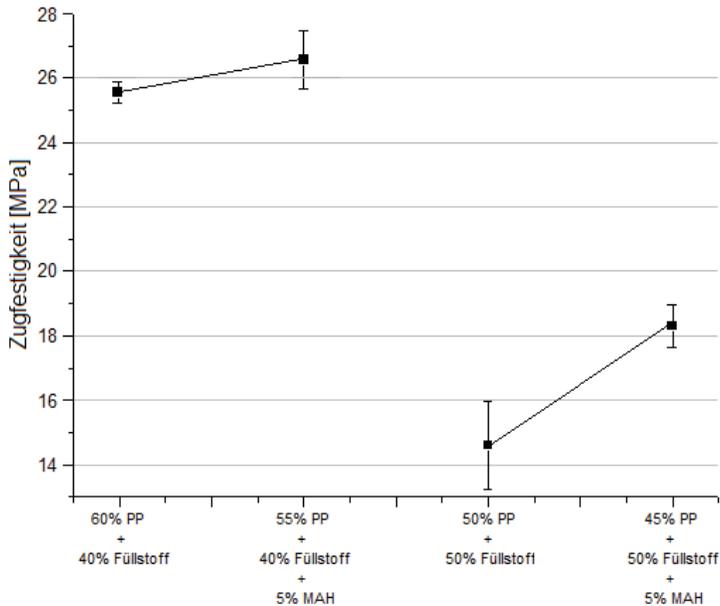


Abb: 8.25 Zugfestigkeit von PP+Füllstoff mit und ohne Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

Die Zugergebnisse lassen sich so zusammenfassen, dass die Probenkörper aus den beiden Kunststoffen (LLDPE und PP) mit zunehmendem Füllstoff eine starke Verminderung der Zugfestigkeit zeigen. Diese Abnahme der Zugfestigkeiten bei Polypropylen (PP) kann aber durch den Haftvermittler teilweise kompensiert werden.

8.6.2 Biegeversuch

Für die Auswertung des Biegeversuchs wurden die Biegefestigkeit und das Biegemodul für LLDPE/Füllstoff und für PP/Füllstoff mit und ohne Haftvermittler in den folgenden Abbildungen dargestellt.

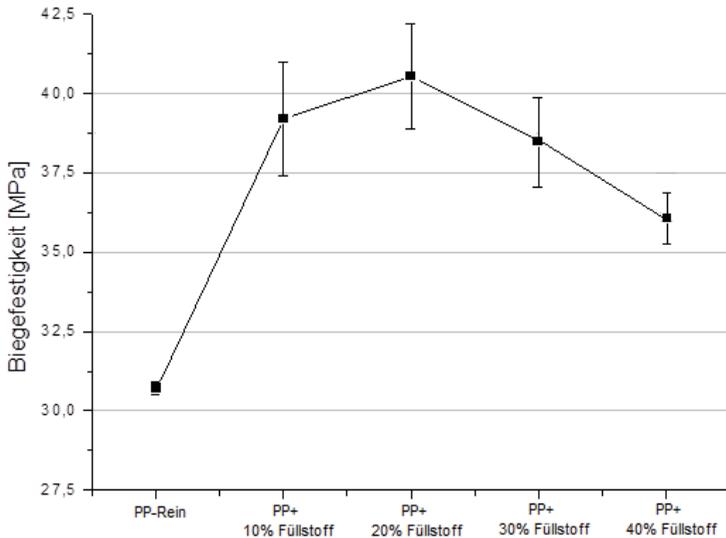


Abb. 8.26: Biegefestigkeit von PP ohne/mit Füllstoffgehalt

In der Abbildung 8.26 ist eine Erhöhung der Biegefestigkeit von PP durch Zusatz des Füllstoffes bis zu 40% von 30,7 MPa auf 37,5 MPa ersichtlich. Darüber hinaus erreicht die Biegefestigkeit bei den Proben aus PP seinen maximalen Wert bei 20% Füllstoffgehalt mit ca.41 MPa. Bei den Prüfstäben PP+50% Füllstoff wurden nur 3 mm maximale Durchbiegung erzielt.

Auf ähnliche Weise erhöht sich der Biegemodul von PP mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Aus der Abbildung 8.27 ist zu entnehmen, dass der Wert des Biegemoduls von 1270 MPa auf ungefähr 1675 MPa steigt.

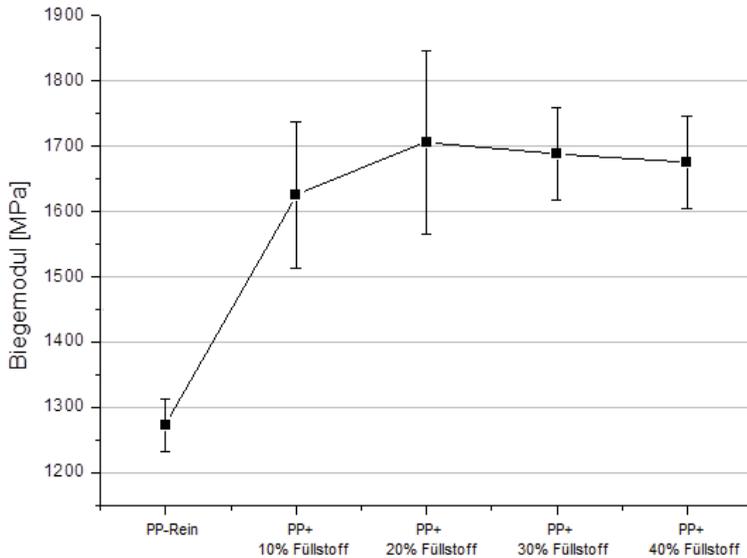


Abb. 8.27: Biegemodul von PP ohne/mit Füllstoffgehalt

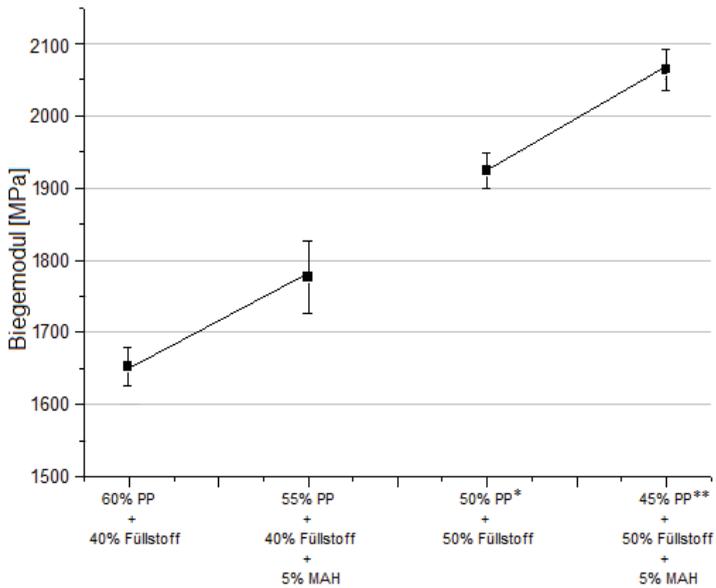


Abb. 8.28 Biegemodul von PP+Füllstoff mit und ohne Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

(*Maximale Biegung beträgt 3 mm, **Maximale Biegung beträgt 4 mm)

Die Abbildung 8.28 zeigt die Änderung des Biegemoduls von Polypropylen/Füllstoff-Compounds durch den Haftvermittler. Es ist deutlich zu sehen, dass der Biegemodul durch Beimischung von Maleinsäureanhydrid steigt. Außerdem erhöht sich die maximale Biegung auch durch die Zugabe von Maleinsäureanhydrid.

Die Prüfstäbe, die 50% Füllstoff und 5% MAH enthalten, konnten bis 4 mm belastet werden, während dies bei Prüfstäben ohne Haftvermittler nur bis 3 mm möglich gewesen ist.

Im Vergleich zu den Biegeeigenschaften des Polypropylens steigt die Biegefestigkeit von LLDPE mit zunehmendem Füllstoffgehalt stetig an (Abb. 8.29). Während die Biegefestigkeit bei den reinen LLDPE-Proben bei ca. 7,8 MPa liegt, beträgt diese bei den LLDPE-Proben mit 30% Füllstoffgehalt 12,1 MPa.

Die Standardabweichung der Biegefestigkeit ist durch Fehlerbalken dargestellt und die maximale Abweichung beträgt ungefähr 6%.

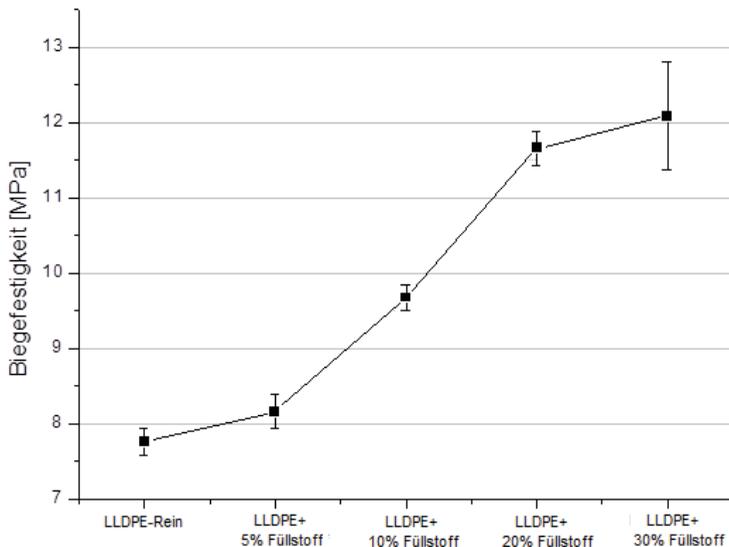


Abb. 8.29: Biegefestigkeit von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

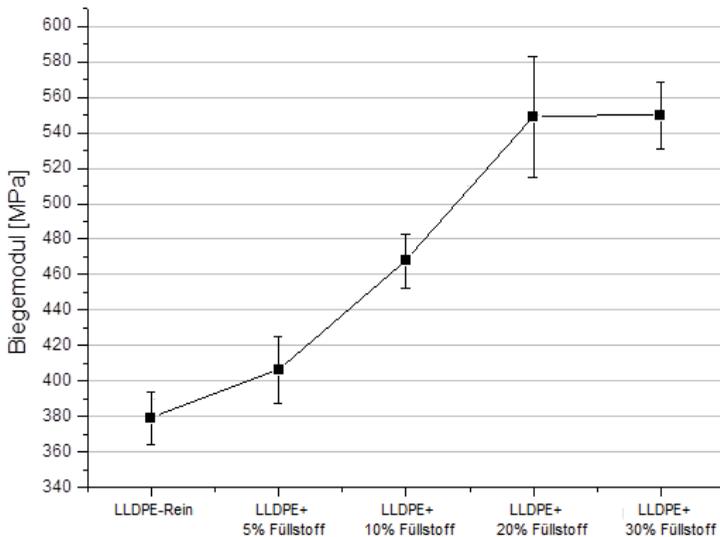


Abb. 8.30: Biegemodul von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

Die Abbildung 8.30 zeigt den Biegemodul für LLDPE. Hier ergab sich ein Anstieg des Biegemoduls mit zunehmendem Füllstoffgehalt bis zu einem Füllstoffgehalt von 20%. Durch die weitere Erhöhung des Füllstoffgehalts von 20% bis 30% änderte sich der Biegemodul nicht und blieb ungefähr konstant.

Die gemessenen Biegefestigkeiten und -module sind für LLDPE und PP in Abhängigkeit von Füllstoffgehalten und Haftvermittler (MAH) mit Standardabweichungen im Anhang-F zusammengefasst.

8.6.3 Schlagzähigkeit

Die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsprüfungen bei Raumtemperaturen sind den Abbildungen 8.31, 8.32 und 8.33 zu entnehmen.

Laut Herstellerangaben sollte die Izod-Schlagzähigkeit für das reine Polypropylen bei 2,0 kJ/m² liegen. Der selbst ermittelte Wert liegt mit 2,48 kJ/m² etwas höher. Allerdings gibt es viele Einflussfaktoren während der Herstellung der Probenkörper, so dass diese Abweichung durchaus vertretbar ist. Die Schlagzähigkeit nimmt bei PP mit zunehmendem Füllstoffgehalt ab, sodass sich der Wert von 2,5 kJ/m² auf 0,3 kJ/m² reduziert hat. Aus der Abbildung 8.32 ist deutlich zu ersehen, dass sich die Izod-Schlagzähigkeit bei den mit Maleinsäureanhydrid

hergestellten Proben erhöht.

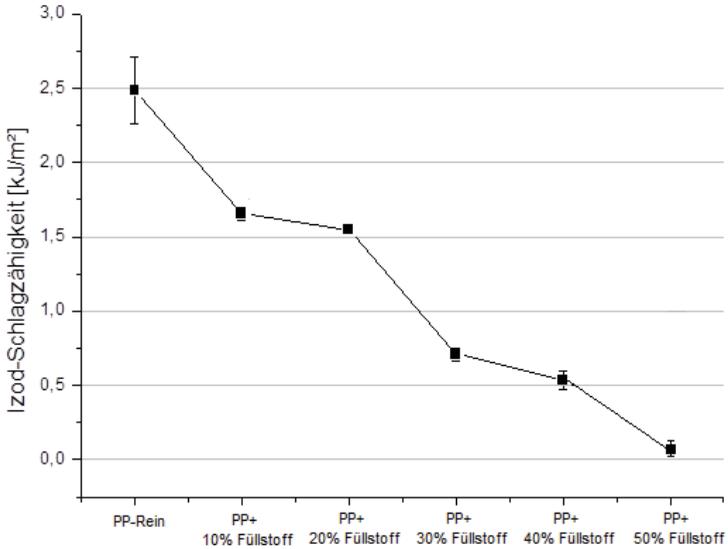


Abb. 8.31: Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von PP mit/ohne Füllstoffgehalt

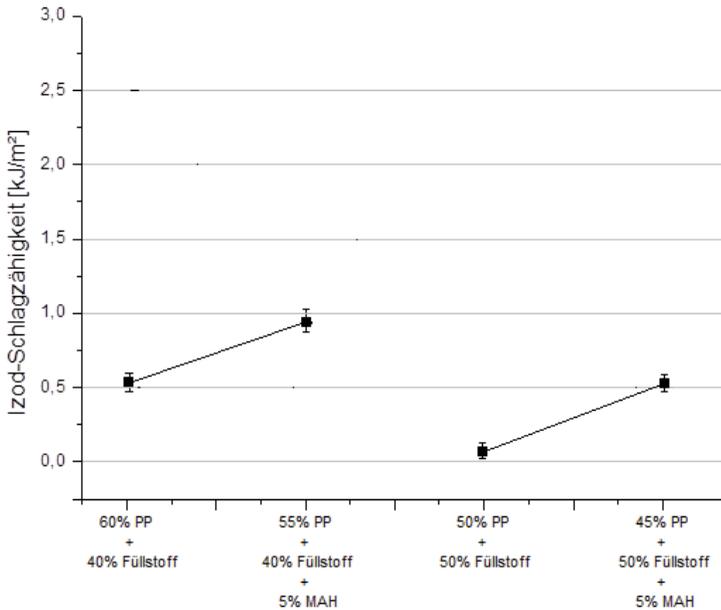


Abb. 8.32: Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von PP+Füllstoff mit und ohne Haftvermittler

Im Vergleich zu den Schlagzähigkeitseigenschaften des Polypropylylens ist die Izod-Schlagzähigkeit von LLDPE bis zu einem Füllstoffgehalt von 10% gestiegen (Abbildung 8.33).

Mit der weiteren Erhöhung des Füllstoffes im LLDPE ab 10% sank die Schlagzähigkeit von 2,9 kJ/m² auf 2,3 kJ/m². Es ist deutlich zu erkennen, dass die Standardabweichungen bei der Schlagzähigkeit sehr hoch sind. Dies kann daran liegen, dass es Haftungsprobleme zwischen LLDPE und Füllstoff sowie Anwesenheit nicht mit Füllstoff gefüllter Hohlräume gibt. Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte auf der Bruchfläche die Anwesenheit von nicht mit Füllstoff gefüllten Hohlräumen, die auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinweisen (siehe Abbildungen 8.10 und 8.11).

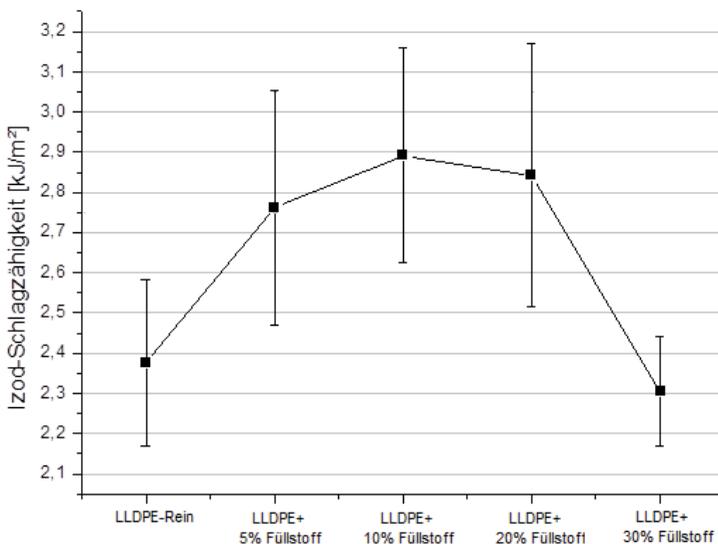


Abb. 8.33: Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

8.7 Wasseraufnahme

Die Abbildungen 8.34 und 8.35 zeigen die Änderung der Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt.

In der Abbildung 8.34 ist die Wasseraufnahme von LLDPE-Compounds über einer Lagerungszeit von 63 Tagen dargestellt. Es ist hier deutlich zu sehen, dass die Wasseraufnahme von LLDPE sehr gering ist und die Erhöhung des Füllstoffgehaltes keinen

besonderen Effekt auf die Wasseraufnahme hat. Die Wasseraufnahme ist nach 63 Tagen für reines LLDPE nur auf 0,16% gestiegen und hat sich im gleichen Zeitraum für LLDPE mit 30% Füllstoffgehalt auf 0,22% erhöht.

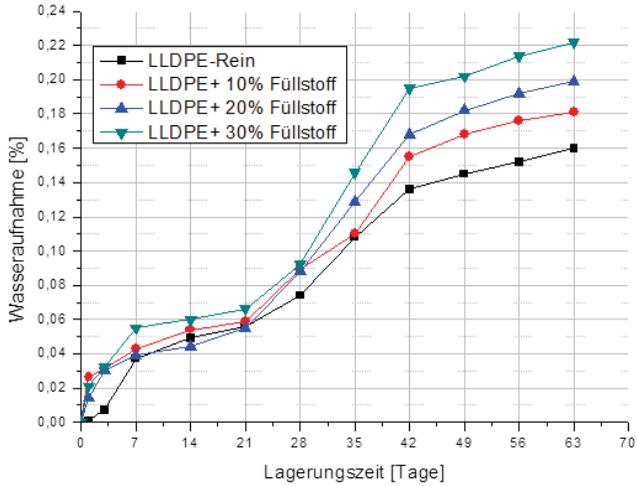


Abb. 8.34: Wasseraufnahme von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt

Ähnlicher Ergebnisse ergaben sich für PP-Compounds (Abb. 8.35).

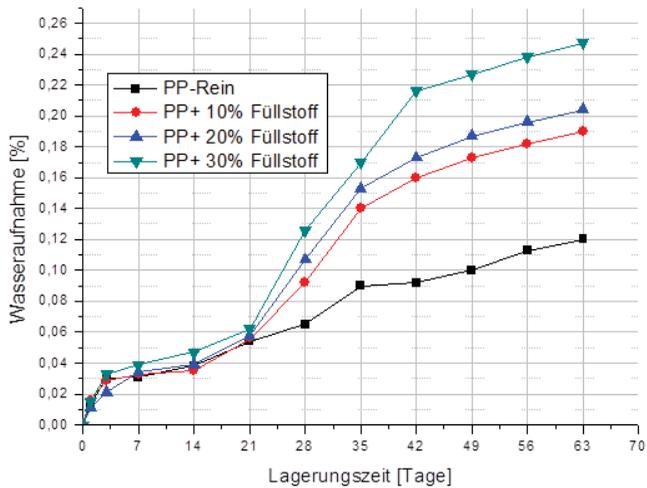


Abb. 8.35: Wasseraufnahme von PP ohne/mit Füllstoffgehalt

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme lassen sich so zusammenfassen, dass diese mit zunehmenden Füllstoffgehalten und zu nehmender Auslagerungszeit ansteigt, sie aber dennoch sehr niedrig ist.

9 Zusammenfassung

Wegen der allgemeinen Tendenz zu höherer Produktivität und zu geringeren Kosten für Energie, durch das gestiegene Umweltbewusstsein in der Bevölkerung und den Kostendruck bei der Lösemittelentsorgung, wie sie bei Flüssiglacken notwendig ist, steigt der Umfang der Pulverlackanwendungen vor allem seit Beginn des 21. Jahrhunderts an. Dieser vermehrte Einsatz von Pulverlacken bringt ein Entsorgungsproblem für Pulverlackabfälle mit sich, die zwangsläufig beim Aufsprühen des Pulverlacks als Sprühverluste entstehen. Eine Wiederverwendung der Pulverlackabfälle als Pulverlack ist lediglich bei sauberen, sortenreinen Pulverlackrecyclaten denkbar. Dies kommt im Allgemeinen allerdings selten vor.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst Pulverlackrest chemisch und thermisch analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die hier untersuchten Pulverlackrecyclate aus Polybutylenterephthalat, Epoxidharzen und Isocyanathärter bestehen. Durch die thermische Analyse wurde festgestellt, dass man nicht mit reinen Pulverlackresten als Füllstoffe für Polyethylen oder Polypropylen im Extruder bei Temperaturen über 100 °C arbeiten kann, da die Gefahr des Anhaftens des Pulverlackrecyclats an Metallteilen besteht. Aus diesem Grund muss der Pulverlackrest in einen inerten Zustand überführt werden, damit dieses Restmaterial bei höheren Temperaturen im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine verarbeitet werden kann. Diese Verarbeitungstemperatur muss mindestens 10 K über der Schmelztemperatur von Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) liegen. Dann kann es als Füllstoff bei PE und PP eingesetzt werden.

Um eine entsprechende Verarbeitung im Extruder bzw. in der Spritzgießmaschine zu ermöglichen, wurde der Pulverlackrest durch Wasser unter Zusatz von Alkohol als Quellungsmittel hydrolysiert. Danach wurde der durch diese Nachbehandlung weitgehend inertisierte Pulverlackrest als Recycling-Füllstoff in verschiedenen Mengenanteilen in die Matrixmaterialien Polyethylen (LLDPE) und Polypropylen (PP) gemischt, durch Extrusion compounding und anschließend zu Platten gepresst beziehungsweise zu Prüfkörpern spritzgegossen. Nach der Herstellung der Prüfstäbe wurden diese mechanisch durch Zugversuch, Biegeversuch und Schlagzähigkeitsprüfung charakterisiert. Die Einsatzmöglichkeiten bzw. -grenzen von nachbehandeltem Pulverlackrecyclat als Füllstoff wurden beim Spritzgießen für LLDPE bis zu 30% Füllstoff und für PP bis zu 50% Füllstoff untersucht.

Weiterhin wurden MFI-Messungen nach dem Compounding an zerkleinertem Granulat sowie

Dichtemessung, DSC-Analyse und Untersuchungen zur Wasseraufnahme an den Prüfkörpern durchgeführt, und es wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an Bruchflächen von Prüfkörpern vorgenommen.

Die Ergebnisse der Herstellung von mit nachbehandeltem Pulverlackrest gefüllten Probekörpern lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Beim Schmelzflussindex (MFI) und der Dichte wurde festgestellt, dass der MFI-Wert und die Dichte bei beiden Kunststoffen (LLDPE und PP) mit zunehmendem Füllstoffgehalt steigen.

Zur mechanischen Charakterisierung kann gesagt werden, dass die Streckspannung beim Zugversuch der Probekörper bei beiden Kunststoffen (LLDPE und PP) mit zunehmendem Füllstoff abnimmt. Im Gegensatz zu den Zugeigenschaften steigen die Kennwerte der Biegeeigenschaften mit zunehmendem Füllstoffanteil.

Beim Polypropylen sinkt die Izod-Schlagzähigkeit mit zunehmendem Füllstoff stark ab, während überraschenderweise im Gegensatz dazu die Schlagzähigkeitseigenschaften des gefüllten LLDPE mit zunehmendem Füllstoffgehalt besser werden. Allerdings sind die Standardabweichungen bei der Schlagzähigkeit von LLDPE sehr hoch, was damit zusammenhängen kann, dass es Haftungsprobleme zwischen LLDPE und Füllstoff gibt sowie nicht mit Füllstoff gefüllte Hohlräume gefunden werden. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigt auf der Bruchfläche von PP- und insbesondere von LLDPE-Prüfkörpern die Anwesenheit von nicht mit Füllstoff gefüllten Hohlräumen, die auf Ausbruch des Füllstoffmaterials und auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinweisen.

Um das Potenzial einer Haftungsverbesserung zwischen den Thermoplasten und dem Füllstoff abzuschätzen, wurde auch die Wirkung des Einsatzes von Polypropylen mit gepfropftem Maleinsäureanhydrid (MAH) als Haftvermittler untersucht. Es wurden hier zwei Kombinationen getestet: 55% PP + 40% Füllstoff + 5% MAH und 45% PP + 50% Füllstoff + 5% MAH. Nach der Herstellung der Prüfstäbe durch Spritzgießen wurden die gleichen Analysen durchgeführt und mit den vorherigen Ergebnissen verglichen. Nach diesem Vergleich lassen sich die Ergebnisse dergestalt zusammenfassen, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Prüfstäbe aus PP und Füllstoff durch die Zumischung von MAH verbessert haben. Darüber hinaus zeigten die rasterelektronischen Aufnahmen, dass die Haftungsprobleme zwischen PP und Füllstoff durch MAH-Zusatz reduziert wurden.

Die Ergebnisse der Wasseraufnahme können zusammenfassend wie folgt erläutert werden: Die

Wasseraufnahme mit zunehmenden Füllstoffgehalten steigt, aber sie ist dennoch auch nach einer Auslagerungszeit von 63 Tagen sehr niedrig.

Abkürzungen

AC	Acrylatharz
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik
DAA	Dodecandicarbonsäure
DCD	modifiziertes Dicyandiamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Feldstärke
EP	Epoxidharz
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
f_n	Funktionalität
GAS	Gas Antisolvent Crystallization
GMT-PP	glasmattenverstärkte Thermoplaste-Polypropylen
HAA	Hydroxyalkylamid
HDPE	(high-density) Polyethylen
ICI	Imperial Chemical Industries
IR	Infrarot Spektroskopie
LDPE	(low-density) Polyethylen
LLDPE	(linear-low-density) Polyethylen
M_n	Molmasse
MAH	Maleinsäureanhydrid
MAO	Methylaluminoxan
MDPE	(medium-density) Polyethylen
MFI	melt flow index
MFR	melt flow rate
MVR	melt volume rate
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PGSS	Particles from Gas saturated Solution
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PP _{at}	Ataktisches Polypropylen
PP _{it}	Isotaktisches Polypropylen
PP _{st}	Syndiotaktisches Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RESS	Rapid Expansions of a supercritical solution
SP	Polystyrol

Tg	Glassübergangstemperatur
TGIC	Triglycidylisocyanurat
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VE	Vinylesterharz
VPE	vernetztes Polyethylen
VPO	Vanadium-Phosphor-Oxid
ZSK	Zweischneckenextruder

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Schmelzviskosität verschiedener Pulverlacke bei der Einbrennphase [9].....	14
Abb. 1.2	Benzoin [13].....	16
Abb. 1.3	Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate [1].....	17
Abb. 1.4	Weltweiter Marktanteil von Pulverlacken im Jahr 2010.....	24
Abb. 1.5	Pulverlackherstellung in europäischen Ländern	24
Abb. 2.1	Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion	26
Abb. 2.2	Fließbild einer herkömmlichen Pulverlackherstellung [3].....	26
Abb. 2.3	Herstellung von Pulverlacken durch Extrusion unter Gaszustand [3].....	28
Abb. 2.4	Herstellung von Pulverlacken nach dem VAMP-Verfahren [3].....	29
Abb. 3.1	Schematische Darstellung eines elektrostatischen Pulverbeschichtungssystem [21].....	32
Abb. 3.2	Prinzip der Triboaufladung [1].....	33
Abb. 3.3	Schematische Darstellung von Wirbelsinterverfahren [21].....	34
Abb. 5.1	Pressmaschine von Schwanbenthan polystat 300S.....	42
Abb. 5.2	Prinzipieller Aufbau von DSC.....	43
Abb. 5.3	Pulverlackrest vor dem Aufheizen in der Koflerbank.....	44
Abb. 5.4	mikroskopische Bilder von gepressten Plattenoberflächen	47
Abb. 5.5	DSC Diagramm von reinem Polyester/Epoxid Pulverlack	48
Abb. 5.6	DSC Diagramm von reinem Polyester/Isocyanat Pulverlack.....	48
Abb. 5.7	DSC Diagramm von Pulverlackrest (1.Probe).....	49
Abb. 5.8	DSC- Diagramm von Pulverlackrest (2.Probe).....	50
Abb. 5.9	Pulverlackrest nach 5 Min. Aufheizen in der Koflerbank.....	51
Abb. 5.10	Pulverlackrest, abgekratzt nach der Abkühlung.....	51
Abb. 6.1	Struktureinheit von PBT.....	53
Abb. 6.2	Additionsreaktion von Isocyanat mit hydroxylgruppenhaltigen Polyester.....	54
Abb. 6.3	Additionsreaktion von Epoxid mit carboxylgruppenhaltigen Polyester.....	55
Abb. 6.4	Strukturformel von Isopropanol.....	56
Abb. 6.5	Strukturformel von 1-Butanol.....	56
Abb. 6.6	Hydrolyse von Polybutylenterephthlat (PBT).....	57
Abb. 6.7	Hydrolyse von Isocyanataddukt.....	58
Abb. 6.8	Hydrolyse von Epoxidharz.....	58
Abb. 6.9	Epoxid-Ringöffnung.....	58
Abb. 6.10	hydrolysierte Pulverlackrest.....	59
Abb. 6.11	DSC- Diagramm von mit Wasser und Butanol hydrolysiertem Pulverlackrest.....	61
Abb. 6.12	Pulverlackrest (oben) und hydrolysierte Pulverlackrest (unten) Aufheizung im Kofler.....	62
Abb. 6.13	entfernen von normalen Pulverlackrest und hydrolysierten Pulverlackrest von der Alufolie nach der Aufheizung.....	73
Abb. 7.1	Strukturbildung von Maleinsäureanhydrid (MAH).....	65
Abb. 7.2	Einschneckenextruder der Firma Axon Modell „S-265 00 ASTORP“.....	66
Abb. 7.3	Probekörper nach Typ 1A der genannten Norm (DIN EN ISO 527).....	67
Abb. 7.4	Spritzgießmaschine der Firma „Boy Typ 30A“.....	68
Abb. 7.5	Verfahrensablauf zur Herstellung der Probekörper.....	70
Abb. 7.6	schematischer Aufbau eines Schmelzindexprüfgeräts.....	71
Abb. 7.7	Zugprüfmaschine der Firma „Zwick Modell 63336/101“.....	73

Abb. 7.8	Prinzipieller Kurvenverlauf verschiedener Kunststoffe im Spannungs-Dehnungs-Diagramm; Kurve a: spröder Werkstoff, Kurve b und c: zähe Werkstoffe mit Streckpunkt, Kurve d: zähe Werkstoffe ohne Streckpunkt.....	74
Abb. 7.9	Prüfmaschine für 3-Punkt-Biegung der Firma Instron.....	75
Abb. 7.10	Pendelschlagwerkmaschine der Firma „Zweck Model S102“.....	75
Abb. 7.11	Rasterelektronenmikroskop der Firma „Zeiss Modell Supra 40 VP“.....	76
Abb. 7.12	Mohr-Westphalschen Dichtewaage.....	78
Abb. 8.1	MFI-Wert von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	81
Abb. 8.2	MFI-Wert von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	81
Abb. 8.3	DSC Diagramm des Füllstoffes.....	82
Abb. 8.4	DSC Diagramm von reinem LLDPE.....	83
Abb. 8.5	DSC Diagramm von reinem PP.....	84
Abb. 8.6	REM- Querschliffaufnahme von LLDPE ohne Füllstoff (3000X Vergrößerung).....	85
Abb. 8.7	REM- Querschliffaufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff (3000X Vergrößerung).....	86
Abb. 8.8	REM-Aufnahme von LLDPE ohne Füllstoff nach Gefrierbruch (500X Vergrößerung).....	87
Abb. 8.9	REM-Aufnahme von LLDPE ohne Füllstoff nach Gefrierbruch (5000X Vergrößerung).....	87
Abb. 8.10	REM-Aufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (500X Vergrößerung).....	88
Abb. 8.11	REM-Aufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000X Vergrößerung).....	88
Abb. 8.12	REM-Aufnahme von PP ohne Füllstoff nach Gefrierbruch. (500X Vergrößerung).....	89
Abb. 8.13	REM-Aufnahme von PP ohne Füllstoff nach Gefrierbruch (5000X Vergrößerung).....	89
Abb. 8.14	REM-Aufnahme von PP mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (500X Vergrößerung).....	90
Abb. 8.15	REM-Aufnahme von PP mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000X Vergrößerung).....	90
Abb. 8.16	REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (500X Vergrößerung).....	91
Abb. 8.17	REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (5000X Vergrößerung).....	91
Abb. 8.18	REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch (3000X Vergrößerung).....	92
Abb. 8.19	REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid nach (500X Vergrößerung).....	93
Abb. 8.20	REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid nach (5000X Vergrößerung).....	93
Abb. 8.21	Dichtemessung von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	94
Abb. 8.22	Dichtemessung von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	95
Abb. 8.23	Messergebnisse von LLDPE für Zugfestigkeit ohne/mit Füllstoffgehalt.....	97
Abb. 8.24	Messergebnisse von PP für Zugfestigkeit ohne/mit Füllstoffgehalt.....	98
Abb. 8.25	Zugfestigkeit von PP+Füllstoff mit und ohne Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid).....	99
Abb. 8.26	Biegefestigkeit von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	100
Abb. 8.27	Biegemodul von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	101
Abb. 8.28	Biegemodul von PP+Füllstoff mit und ohne Haftvermittler (maleinsäureanhydrid).....	101
Abb. 8.29	Biegefestigkeit von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	102
Abb. 8.30	Biegemodul von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	103
Abb. 8.31	Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	104
Abb. 8.32	Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von PP mit Füllstoffgehalt mit/ohne MAH.....	104
Abb. 8.33	Gemessene Izod-Schlagzähigkeit von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	105
Abb. 8.34	Wasseraufnahme von LLDPE ohne/mit Füllstoffgehalt.....	106
Abb. 8.35	Wasseraufnahme von PP ohne/mit Füllstoffgehalt.....	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1	Aufgaben einer Pulverlackschicht [1].....	12
Tabelle 1.2	Bindemittelsysteme für Pulverlacke [1].....	13
Tabelle 1.3	Thermoplastische Pulverlacke [7].....	18
Tabelle 1.4	Wärmehärtbare Pulverlacke [7].....	21
Tabelle 5.1	Polyesterharz mit unterschiedlichen Härtertypen.....	38
Tabelle 7.1	verwendete Materialien.....	64
Tabelle 7.2	Materialeigenschaften laut Hersteller des LLDPE LL 1201 (ExxonMobil).....	64
Tabelle 7.3	Materialeigenschaften laut Hersteller des Polypropylens 579S (Sabic).....	65
Tabelle 7.4	Heizzone im Extruder für LLDPE und PP.....	65
Tabelle 7.5	Übersicht der Zusammensetzung der Probekörper.....	68
Tabelle 7.5	Spritzgießparameter für LLDPE und PP mit Füllstoffgehalten.....	69
Tabelle 8.1	Schmelz- und Kristallisationstemperatur von LLDPE und PP mit Zunehmenden Füllstoffgehalt.....	85
Tabelle 8.2	Messdaten des Zugversuchs.....	96

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Judith Pietschmann: *Industrielle Pulverbeschichtung*, View & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2003.
- [2] Thomas Brock, Michael Groteklaes, Peter Mischke: *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Vincentz Network GmbH & Co.KG, Hannover, 1998.
- [3] Markus Petermann: *Herstellung von Pulverlacken durch Versprühen gashaltiger Schmelzen*, Dissertation von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen Nürnberg, 1999.
- [4] Güntner Hohmann, Bad Driburg: *Beschreibung und Beeinflussung der Filmbildung von Pulverlacken durch chemische und verfahrenstechnische Maßnahmen*, Verlag GmbH Düsseldorf, 1994.
- [5] Johannes Nagel: *Grundlagenunterstützung zu einem neuen Verfahren zur Handhabung feiner Partikeln und Herstellung dünner Schichten am Beispiel der Pulverlackierung mit Flüssigstickstoff*, Dissertation von der Technischen Fakultät der Universität Erlangen Nürnberg, 1997.
- [6] Artur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger: *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz Verlag Hannover, 2002.
- [7] W. Baumann, A. Muth: *Farben und Lacke*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [8] F.-W. Buch, K. Wöhwald, A. Laarmann, T. Wienz: *moderne Beschichtungsverfahren*, WILEY_VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, 2005.
- [9] Bodo Müller, Ulrich Poth: *Lackformulierung und Lackrezeptur*, Vicentz Verlag GmbH & Co. KG, Hannover Germany, 2005.
- [10] Paola Nannetti: *Lack für Einsteiger*, Vincentz Network GmbH Co. KG, Hannover, 2009.
- [11] Stitz S., Keller W.: *Spritzgießtechnik, Verarbeitung – Maschine – Peripherie*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag Münschen Wien, 2004.

[12] Franz Fornue: *Synthetische Fasern; Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften/Handbuch für Anlagenplanung, Maschinenkonstruktion und Betrieb*, München, Wien, Hanser, 1995.

[13] Bodo Müller: *Additive Kompakt*, Vicentz Network GmbH Co. KG, Hannover Germany, 2009.

[14] Helmut Käufer: *Arbeiten mit Kunststoffen Band-1 Aufbau und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1978.

[15] Helmut Käufer: *Arbeiten mit Kunststoffen Band-2 Verarbeitung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981.

[16] J. Steier: *Leitfaden für die Spezialgebiete*, 1986.

[17] Dieter Stoye und Werner Freitag: *Lackharze (Chemie, Eigenschaften, Anwendung)*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996.

[18] Gottfried W. Ehrenstein: *Polymere Werkstoffe (Struktur, Eigenschaften, Anwendungen)*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1999.

[19] Detlef Gysau: *Füllstoffe*, Vincentz Network GmbH KG, Hannover, 2006.

[20] Paolo Nanetti: *Lack von A bis Z*, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2004.

[21] Pieter Gillis de Lange: *Powder Coatings-Chemistry and Technology*, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2004.

[22] E.G. Belder, H.J.J. Rutten, D.Y. Perera: *Cure Characterization of Powder Coatings*, Elsevier, January 2001.

[23] S. Montserrat, Y. Calventus, J.M. Hutchinson: *Physical aging of thermosetting powder coatings*, Elsevier, October 2005.

- [24] Fujing Wang, Robert Martinuzzi, Jesse (Jing-Xu) Zhu: *Experimental Study of particle trajectory in electrostatics powder coating process*, Elsevier, January 2005.
- [25] Cheryl Zupan, Jon Newberg: *User's Guide to Powder Coatings*, Society of Manufacturing Engineers, USA.
- [26] Charles I. Hester, Rebecca L. Nicholson, Margery A. Cassidy: *Powder Coating Technology*, Noyes Data Cooperation, USA, 1990.
- [27] Judith Pietschmann: *Powder Coating "failures and analyses"*, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2004.
- [28] Mircea Manea: *High Solid Binders*, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2008.
- [29] Johan H. Bieleman: *Additives for Coating*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [30] Zeno W. Wicks, J.R. , Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Douglas A. Wicks: *Organic Coatings: science and technology*, John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [31] Faiz Mohammad: *Specialty Polymers: Materials and Applications*, I.K. International Publishing House Pvt. Ltd., India, 2007.
- [32] Dr.-Ing. Otto Schwarz: *Chem.-Ing. Friedrich-Wolfhard Ebeling, Kunststoffverarbeitung*, Vogel Verlag und Druck KG, Würzburg, 1991.
- [33] Alvarez. A: *Congress Papers PCE 2000*, Amsterdam, Jan. 2000.
- [34] Xiangbo. Meng, Hui. Zhang, Jingxu. (Jesse) Zhu: *Characterization of particle size evolution of the deposited layer during electrostatic powder coating processes*, Elsevier, 27 June 2009.
- [35] M. Barletta, L. Lusvarghi, F. Pighetti Mantini, G. Rubino: *Epoxy-based thermosetting powder coatings: Surface appearance, scratch adhesion and wear resistance*, Elsevier, 20. Febr. 2007.

[36] Johan H. Bieleman: *Additives for Coatings*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.

[37] Ulrich Meier-Westhues: *Polyurethane (Lacke, Kleb- und Dichtstoffe)*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover, Germany, 2007.

[38] Gerhard W. Becker und Dietrich Braun: *Polyurethane (Kunststoffhandbuch)*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.

[39] P. Eyerer, P. Elsner und T. Hirth: *die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[40] V. M. Möbring, K. Seevogel und G. Fink: *zur Bestimmung von Doppelbindungsanteilen Polyolefinen durch FTIR-Analyse*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland.

[41] Steven W. Salyer: *Essential emergency medicine: for the healthcare practitioner*, by Saunders-Elsevier, 2007.

[42] Dr.-Ing. Otto Schwarz, Dipl.-Ing. Friedrich-Wolfhard Ebeling, Dipl.-Ing. Harald Huberth, Dipl.-Ing. Harald Schirber, Dipl.-Ing. Nobert Schlör: *Kunststoffkunde (Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere)*, Vogel Verlag, Würzburg, 2002.

[43] Dr. Sascha Peters: *Handbuch für Technisches Produktdesign, Material und Fertigung Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*, Springerverlag, Berlin Heidelberg, 2006.

[44] Manfred Schröder: *Schutz und Instandsetzung von Stahlbeton*, ExpertVerlag, Renningen, 1999.

[45] Ulrich Poth: *Polyester und Acrylatharze*, Vincentz Network, Hannover, 2005.

[46] VDI Wissensforum: *VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Extrusionstechnik 2010 (Hochleistungsextrusion und Betriebskostenoptimierung)*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 2010.

- [47] Dipl.-Phys. Bernhard Möglinger: *Einfluss der Verarbeitung auf Morphologie und Deformationsverhalten von Polybutylenterephthalat (PBT)*, Dissertation von der Universität Stuttgart, Erlangen Stuttgart 1993.
- [48] VDI Wissensforum: *VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Spritzgießen 2011*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 2010.
- [49] Burkhard Heine: *Einführung in die Polymertechnik-Leitfaden für Studium und Praxis*, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1998.
- [50] Luigi Gherlone, Tullio Rossini, Vladimir Stula: *Powder coatings and differential scanning calorimetry (DSC): the perfect fit*, Elsevier, 1998.
- [51] X. Ramis, A. Candenato, J.M. Morancho, J.M. Salla: *Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC*, Elsevier, 2002.
- [52] M. Klanjšek Gunde, M. Kunaver, M. Mozetic, A. Hrovat: *Method for the evaluation of the degree of pigment dispersion in powder coatings*, Elsevier, 2004.
- [53] Konraad Dullaert, Paul Steeman, Jurjen Bolks: *A mechanistic study of the effect of pigment loading on the appearance of powder coatings, The effect of surface topography on the optical properties of powder coatings; Modelling and experimental results*, Elsevier, 2010.
- [54] Dr.-Ing. C. Wadenpohl: *Production of powder coatings with defined particle size distribution by grinding and inline classification*, Elsevier, 2004.
- [55] Obst. Manfred: *Lackierereien, planen und optimieren*, Vincentz Verlag Hannover 2002.
- [56] Bilitewski. B, Härdtle. G, Marek. K.: *Abfallwirtschaft Handbuch für Praxis und Lehre*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg Germany 2000.
- [57] Meuthen. Bernd, SigrunJandel. Almuth, Coil Coating-Bandbeschichtung: *Verfahren, Produkte, Märkte*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2005.

- [58] Sang San Lee, Jung Hee Koo, Sung Soo Lee, Soo Gyum Chai, Jong Chan Lim: *Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings*, Progress in organic coatings, 2002.
- [59] Ehrenstein G. W.: *Kunststoff-Schadensanalyse, Methoden und Verfahren*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992.
- [60] Michaeli W.: *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006.
- [61] Schatt W., Simmchen E., Zouhar G.: *Konstruktionswerkstoffe des Maschinen- und Anlagenbaues*, 5., völlig neu bearbeitete Auflage, WILEY – VCH Verlag, Weinheim, 1998.
- [62] Elsner P., Eyerer P., Hirth T.: *Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen*, 7., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag Berlin Heidenberg, 2008.
- [63] Bergmann, W.: *Werkstofftechnik 1, Struktureller Aufbau von Werkstoffen-Metallische Werkstoffe-Polymerwerkstoffe-Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe*, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München, 2008.
- [64] Hellerich W., Harsch G., Haenle S.: *Werkstoffführer Kunststoffe, Eigenschaften – Prüfungen Kennwerte*, 8. Auflage Carl Hanser Verlag München Wien, 2001.
- [65] Kaiser W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006.
- [66] Stitz S., Keller W.: *Spritzgießtechnik, Verarbeitung – Maschine – Peripherie*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 2004.
- [67] Siegfried Hauptmann: *Reaktion und Mechanismus in der organischen Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [68] Paula Y. Bruice: *Organische Chemie Studieren kompakt*, 5., aktualisierte Auflage, Copyright by Pearson Education, 2007.

[69] Müller W.: *Handbuch der PE-HD Dichtungsbahnen in der Geotechnik*, Birkhäuser Verlag Schweiz, 2001.

[70] Michaeli W., Greif H., Wolters L., Vossebürger F. J.: *Technologie der Kunststoffe, Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung*, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München, 2008.

[72] Merkel M., Thomas K.H.: *Taschenbuch der Werkstoffe*, 7., verbesserte Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag Carl Hanser Verlag München, 2008.

[73] Kaßmann M.: *Grundlage der Verpackung, Leitfaden für die fächerübergreifende Verpackungsausbildung*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich, 2010.

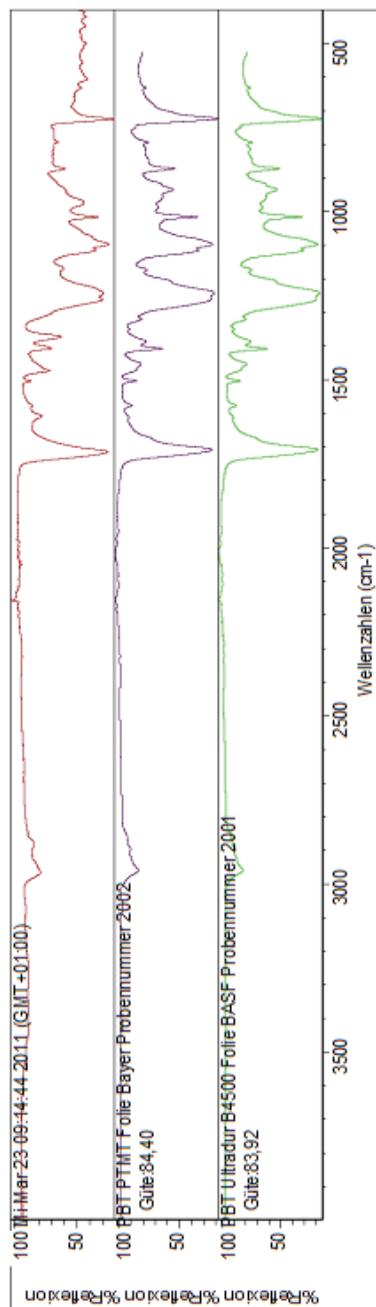
Anhang

- A) IR-Spektroskopie
- B) NMR-Spektroskopie
- C) DSC-Analyse
- D) MFI-Werte
- E) Zugversuch
- F) Biegeversuch
- G) Schlagzähigkeit
- H) REM-Bilder
- I) Messwerte der Dichtemessung
- J) Messwerte der Wasseraufnahme

A) IR-Spektroskopie

- 1) Pulverlack-Rein
- 2) Pulverlack-Rest
- 3) Gepresste Pulverlackrest bei 55 °C
- 4) Gepresste Pulverlackrest bei 65 °C
- 5) Gepresste Pulverlackrest bei 80 °C
- 6) Gepresste Pulverlackrest bei 180 °C
- 7) Gepresste Pulverlackrest bei 220 °C

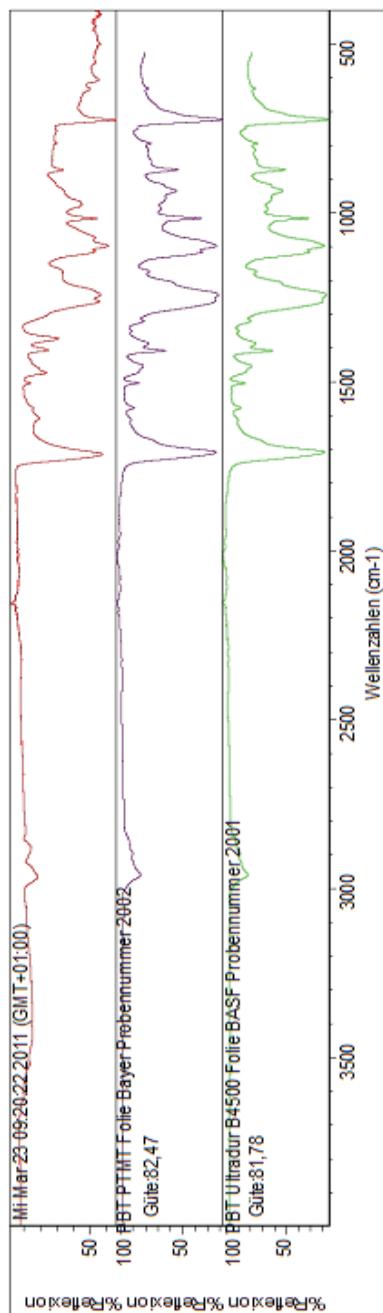
Pulverlack-Rein



Suchergebnis Gütemaße

Index	Güte	Spektrname	Bibliotheksname
1	49	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2002	TUB Polymerphysik
2	47	PBT Ultradur B4600 Folie BASF Probennummer 2001	TUB Polymerphysik
3	46	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2003	TUB Polymerphysik
4	21	PBT BASF Ultradur B4620sw Mahlight	TUB Polymerphysik
5	60	PBT Ultradur B4600 Granulat	TUB Polymerphysik
6	53	PET Folie 60um Vorfolie Probennummer 4009	TUB Polymerphysik
7	20	PBT BASF Ultradur B4620sw Granulat	TUB Polymerphysik
8	23	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
9	20	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
10	50	PET Folie 30um Endfolie Probennummer 4018	TUB Polymerphysik

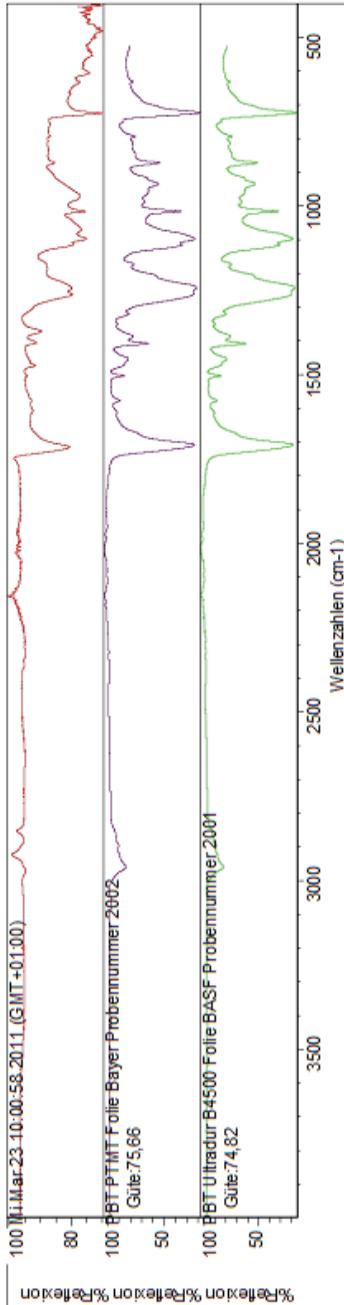
Pulverfack-Rest



Suchergebnis Gütemaße

Index	Güte	Spektrumsname	Bibliotheksname
1	49	PBT PTMT Folie Bayer Problemnummer 2002	TUB Polymerphysik
2	47	PBT Ultradur B4500 Folie BASF Problemnummer 2001	TUB Polymerphysik
3	45	PBT PTMT Folie Bayer Problemnummer 2003	TUB Polymerphysik
4	21	PBT BASF Ultradur B4C20sw Mähgut	TUB Polymerphysik
5	60	PBT Ultradur B4500 Granulat	TUB Polymerphysik
6	53	PET Folie 60µm Vorfolie Problemnummer 4009	TUB Polymerphysik
7	20	PBT BASF Ultradur B4C20sw Granulat	TUB Polymerphysik
8	23	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
9	50	PET Folie 30µm Endfolie Problemnummer 4018	TUB Polymerphysik
10	20	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives

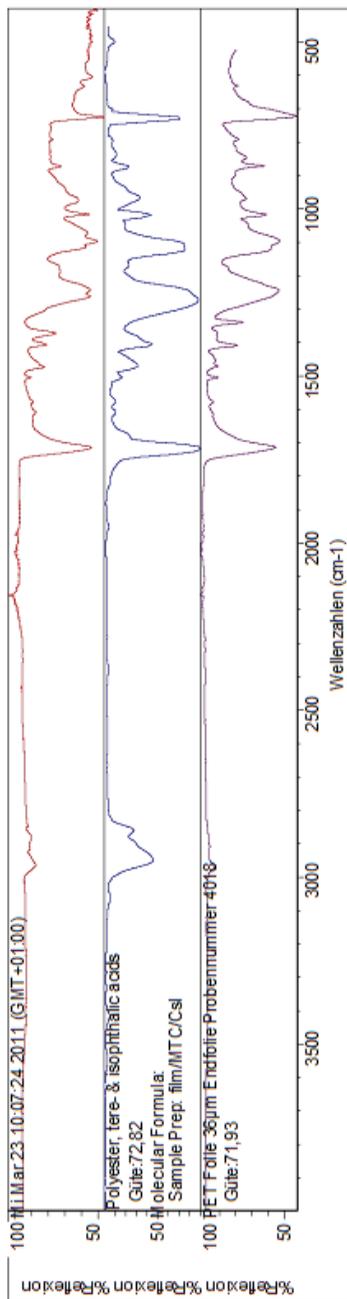
Gepresste Pulverflackrest bei 55 °C



Suchergebnis Gütemaße

Index	Güte	Spektrname	Bibliotheksname
1	49	75,66	TUB Polymerphysik
2	47	74,52	TUB Polymerphysik
3	45	74,22	TUB Polymerphysik
4	21	74,20	TUB Polymerphysik
5	60	71,82	TUB Polymerphysik
6	53	69,47	TUB Polymerphysik
7	20	68,33	TUB Polymerphysik
8	23	67,19	Hummel Polymer and Additives
9	50	66,55	TUB Polymerphysik
10	20	66,44	Hummel Polymer and Additives

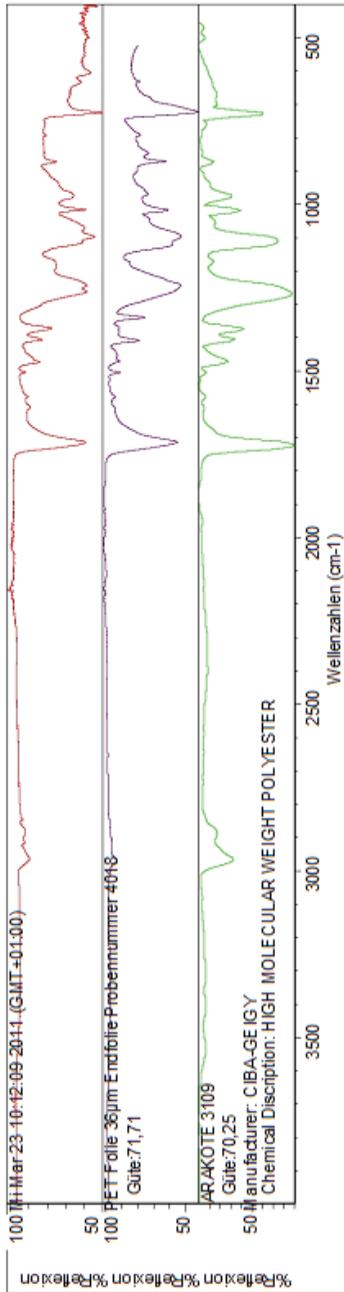
Geprägte Pulverlackrest bei 65 °C



Suchergebnis Gütemaße

Index	Güte	Spektrname	Bibliothekname
1	81,08	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2002	TUB Polymerphysik
2	80,29	PBT Ultratur B4600 Folie BASF Probennummer 2001	TUB Polymerphysik
3	79,91	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2003	TUB Polymerphysik
4	21	PBT BASF Ultratur B4520sw Mahligut	TUB Polymerphysik
5	71,97	PBT Ultratur B4600 Granulat	TUB Polymerphysik
6	75,83	PET Folie 60µm Vorfolie Probennummer 4009	TUB Polymerphysik
7	74,38	PBT BASF Ultratur B4520sw Granulat	TUB Polymerphysik
8	72,82	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
9	71,89	PET Folie 36µm Endfolie Probennummer 4018	TUB Polymerphysik
10	71,89	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives

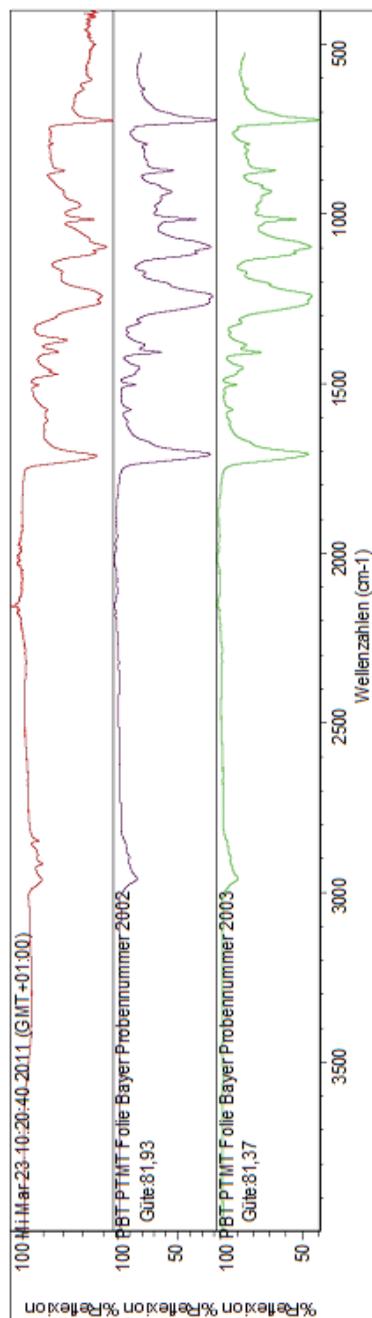
Gepresste Pulvertafelkrist bei 80 °C



Suchergebnis Gütemasse

Index	Güte	Spektrumsname	Bibliotheksname
1	80,85	PBT FTMT Folie Bayer Probennummer 2002	TUB Polymerphysik
2	79,96	PBT Ultradur B4500 Folie BASF Probennummer 2001	TUB Polymerphysik
3	79,87	PBT FTMT Folie Bayer Probennummer 2003	TUB Polymerphysik
4	79,15	PBT BASF Ultradur B4520sw Matgut	TUB Polymerphysik
5	77,82	PBT Ultradur B4600 Granulat	TUB Polymerphysik
6	75,96	PET Folie 60µm Vorfolie Probennummer 4009	TUB Polymerphysik
7	74,28	PBT BASF Ultradur B4520sw Granulat	TUB Polymerphysik
8	72,02	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
9	71,71	PET Folie 36µm Endfolie Probennummer 4018	TUB Polymerphysik
10	70,25	ARAKOTE 3109	Industrial Coatings

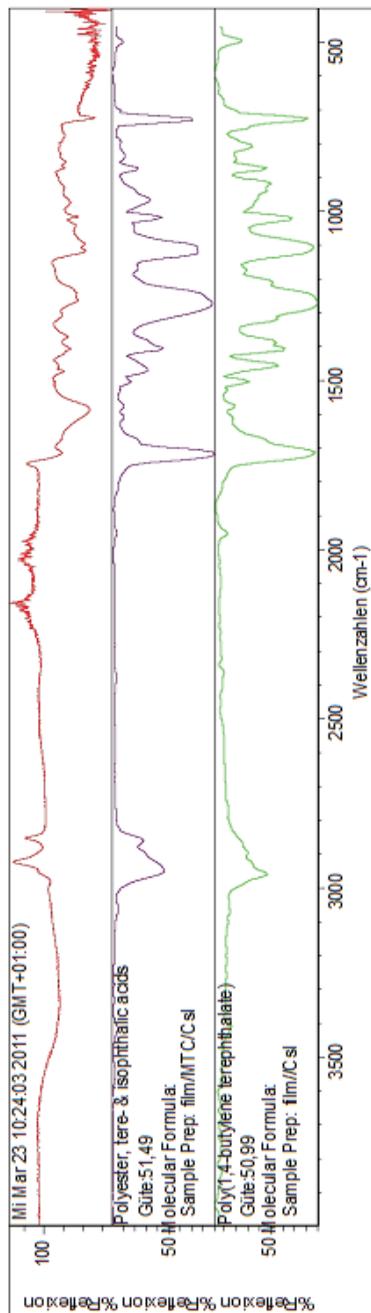
Gepresste Pulverfackrest bei 180 °



Suchergebnis Gütemaße

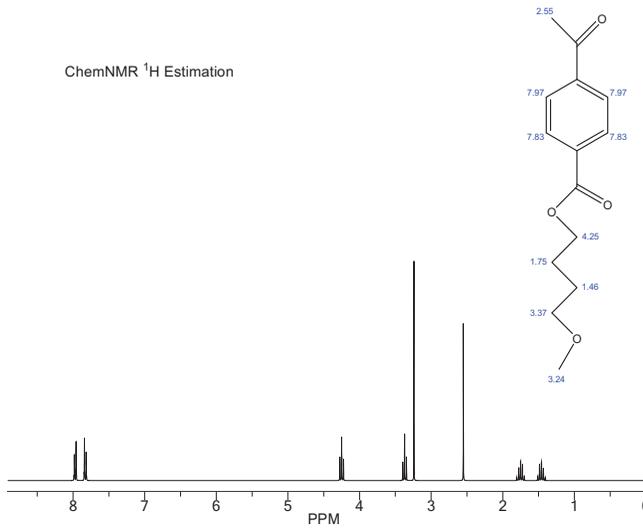
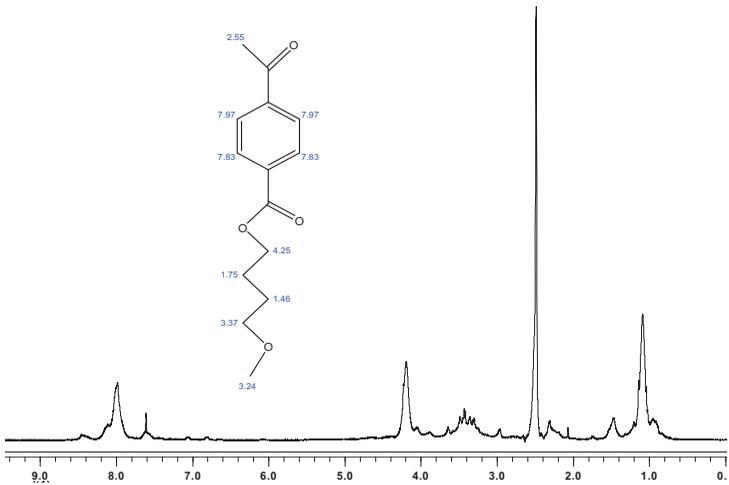
Index	Güte	Spektrname	Bibliotheksname
1	81,93	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2002	TUB Polymerphysik
2	81,37	PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2003	TUB Polymerphysik
3	80,97	PBT Ultradr B4500 Folie BASF Probennummer 2001	TUB Polymerphysik
4	21	PBT BASF Ultradr B4520sw Mahlgut	TUB Polymerphysik
5	60	PBT Ultradr B4500 Granulat	TUB Polymerphysik
6	53	PET Folie 80µm Vorfolie Probennummer 4009	TUB Polymerphysik
7	20	PBT BASF Ultradr B4520sw Granulat	TUB Polymerphysik
8	23	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
9	50	PET Folie 30µm Endfolie Probennummer 4018	TUB Polymerphysik
10	25	Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives

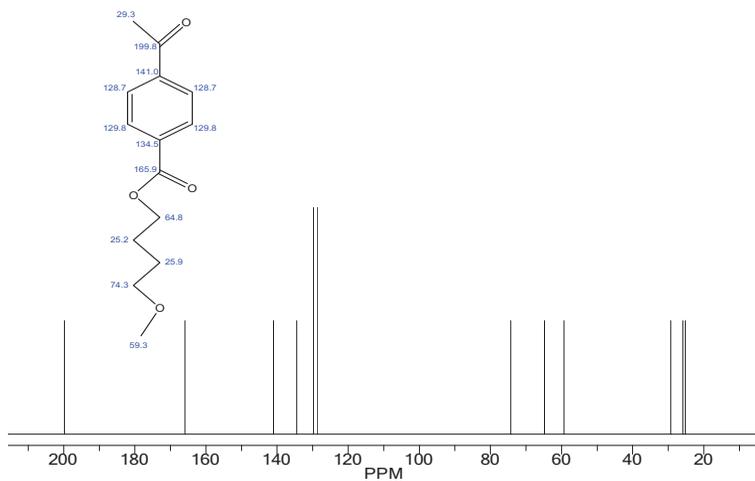
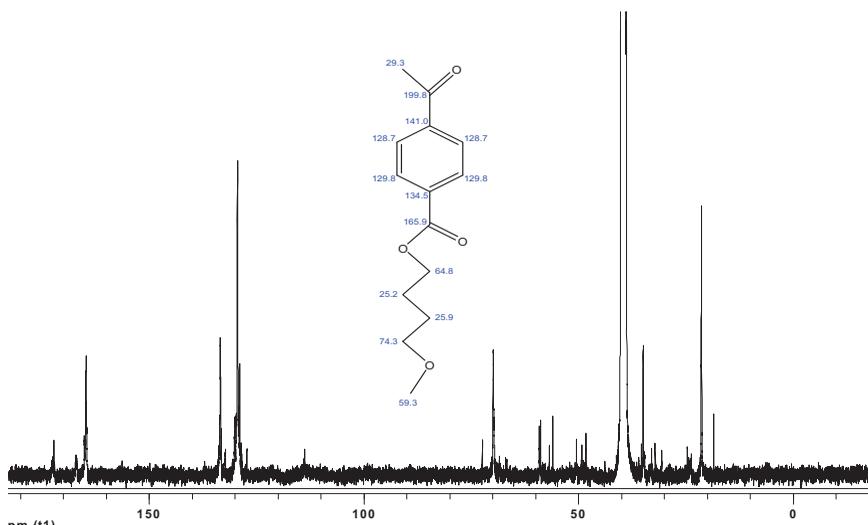
Gepresste Pulverlackkrist bei 220 °C



Index	Güte	Spektrname	Bibliotheksname
1	23	51.49 Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
2	32	50.99 Poly(T,4-butylene terephthalate)	Hummel Polymer and Additives
3	25	50.75 Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
4	1019	AR4NOTE.3109	Industrial Coatings
5	24	46.28 Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
6	543	46.12 Poly(methylene terephthalate)	Hummel Polymer and Additives
7	1031	46.88 Polyester, terephthalic acid	Hummel Polymer and Additives
8	45	46.39 PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2003	TUB Polymerphysik
9	20	46.39 Polyester, tere- & isophthalic acids	Hummel Polymer and Additives
10	48	46.88 PBT PTMT Folie Bayer Probennummer 2002	TUB Polymerphysik

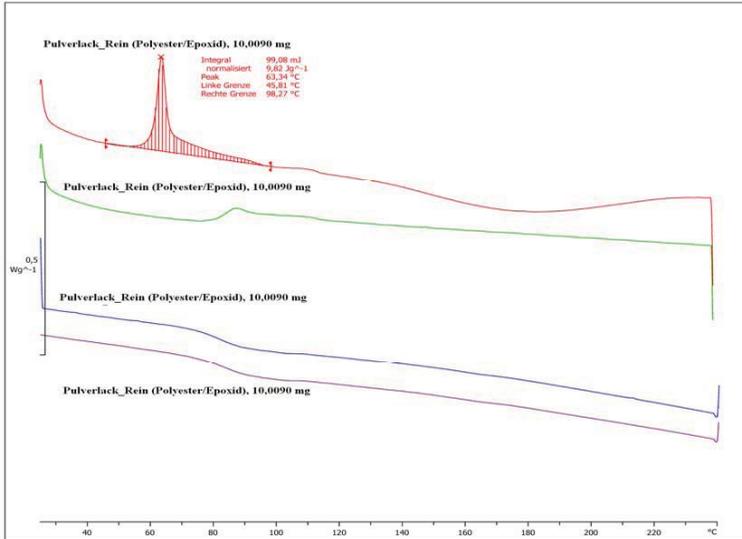
AHHANG-B (Ergebnisse von NMR-Spektroskopie)

NMR ^1H Estimation in der TheorieNMR ^1H nach der Untersuchung

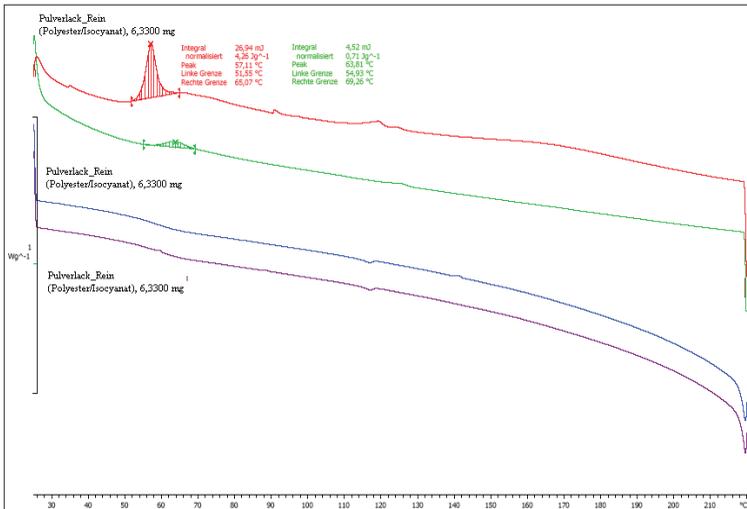
ChemNMR ^{13}C EstimationNMR ^{13}C Estimation in der TheorieNMR ^{13}C nach der Untersuchung

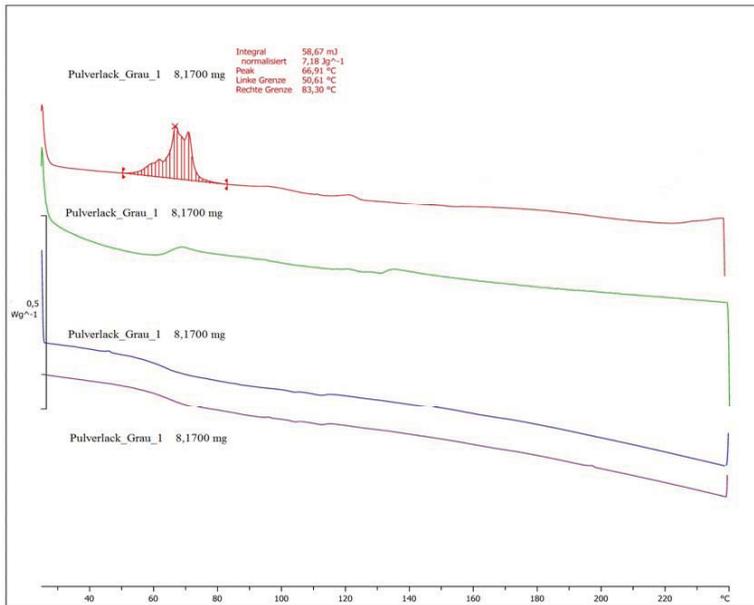
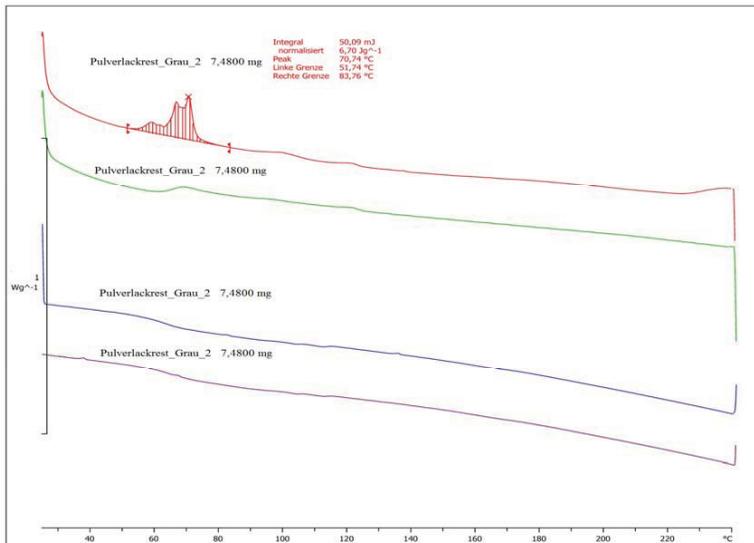
C) Ergebnisse von DSC-Analyse

DSC Diagramm von reinem Polyester/Epoxid Pulverlack

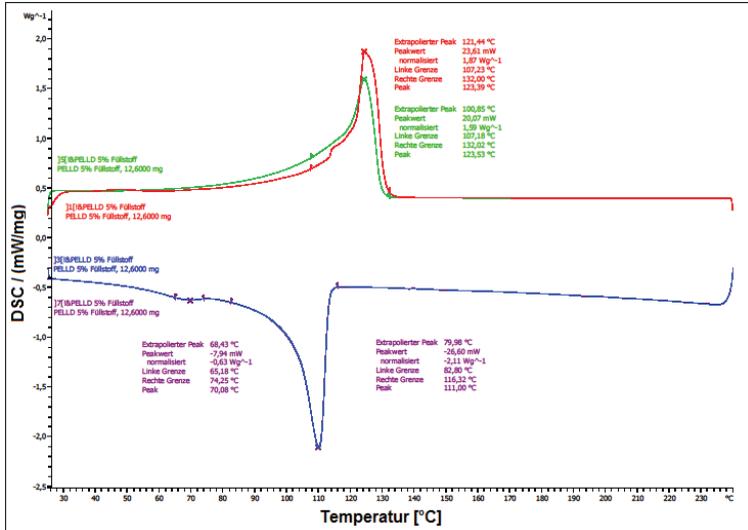


DSC Diagramm von reinem Polyester/Isocyanat Pulverlack.

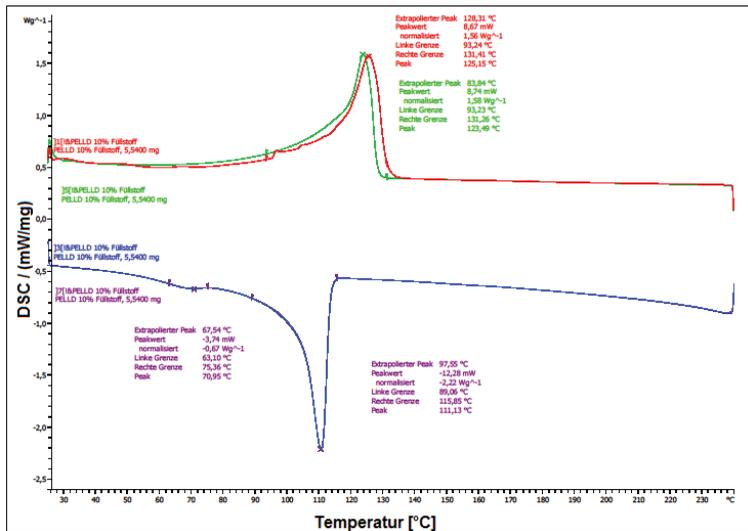


DSC Diagramm von Pulverlackrest (1.Probe)DSC- Diagramm von Pulverlackrest (2.Probe)

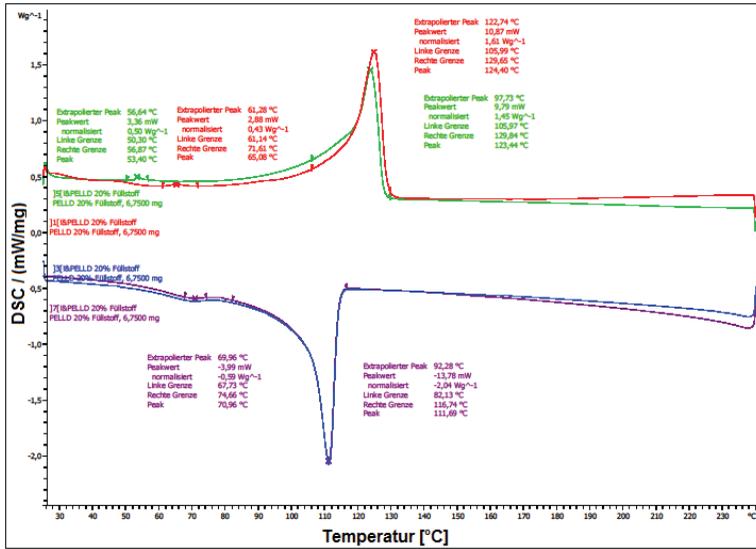
DSC Diagramm von LLDPE mit 5% Füllstoffgehalt.



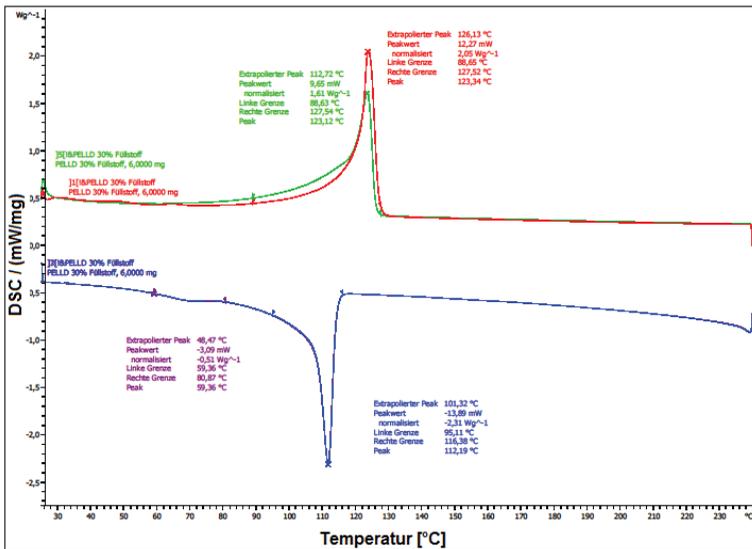
DSC Diagramm von LLDPE mit 10% Füllstoffgehalt.



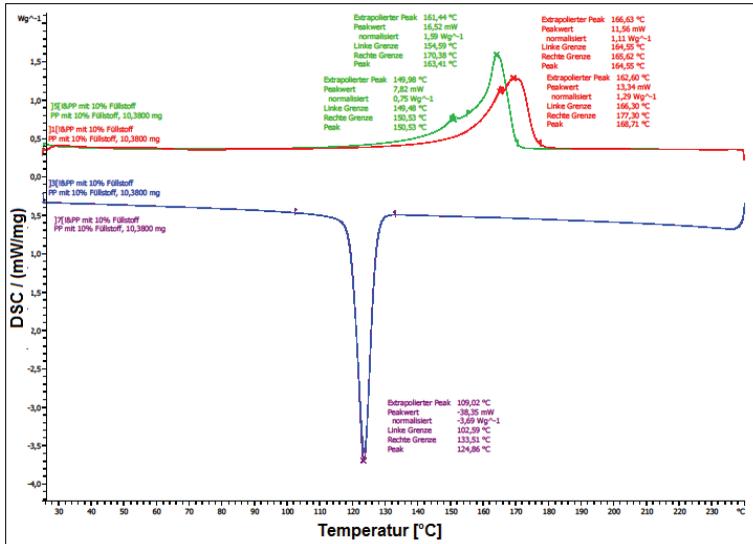
DSC Diagramm von LLDPE mit 20% Füllstoffgehalt



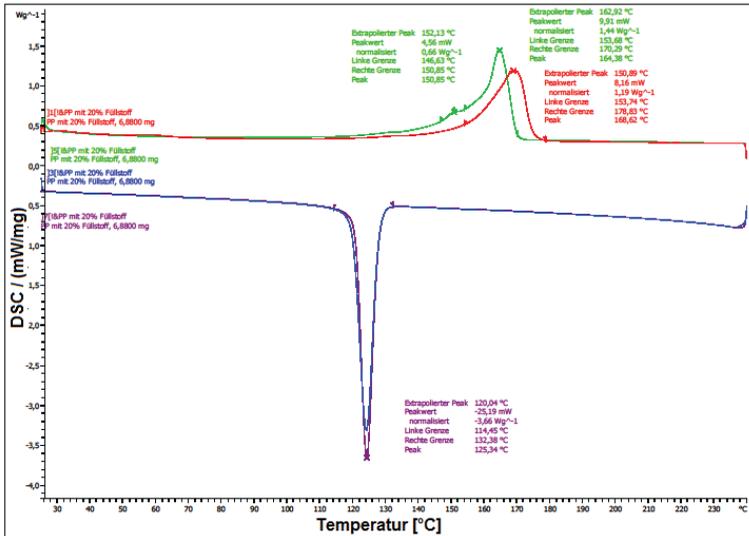
DSC Diagramm von LLDPE mit 30% Füllstoffgehalt



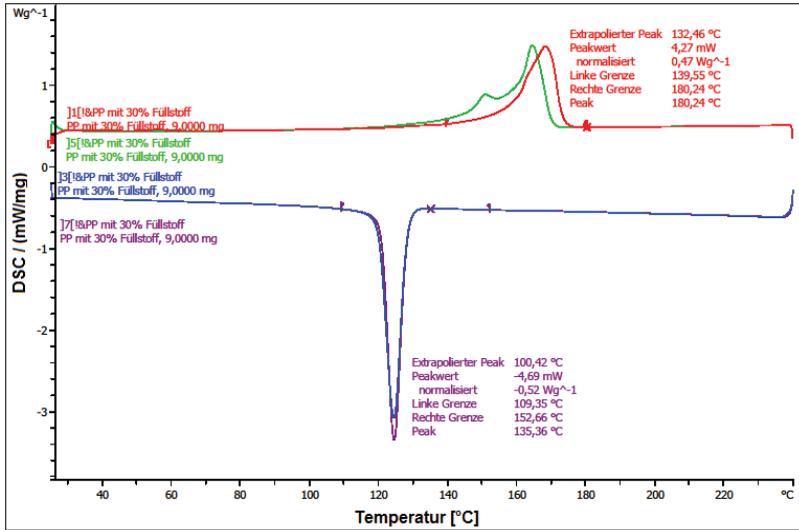
DSC Diagramm von PP mit 10% Füllstoffgehalt.



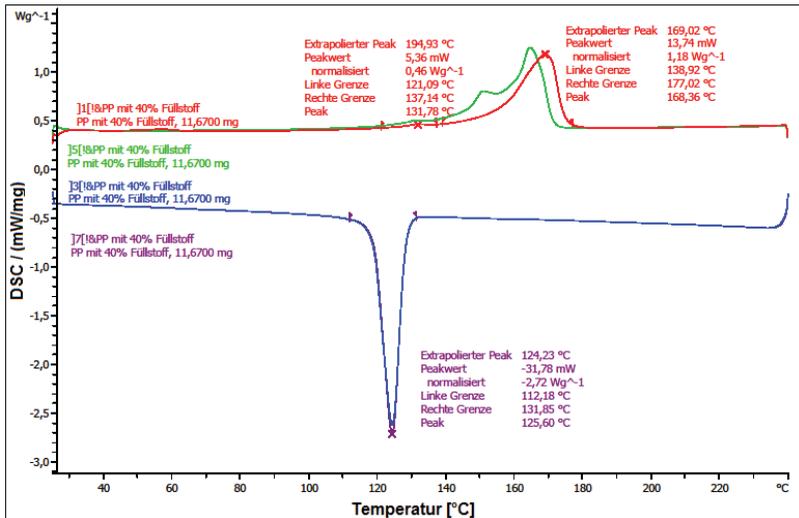
DSC Diagramm von PP mit 20% Füllstoffgehalt.



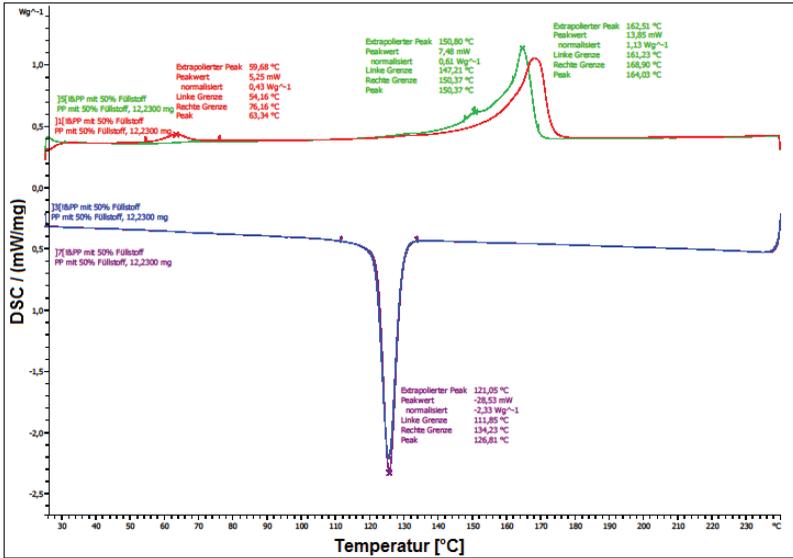
DSC Diagramm von PP mit 30% Füllstoffgehalt.



DSC Diagramm von PP mit 40% Füllstoffgehalt.



DSC Diagramm von PP mit 50% Füllstoffgehalt.



D) Messwerte für den Schmelzindex (MFI)LLDPE-Rein

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,0718	2,154
2	0,0765	2,295
3	0,0792	2,376
4	0,0712	2,136
5	0,0925	2,775
6	0,0666	1,998
7	0,0718	2,154
8	0,0713	2,139
9	0,074	2,22
10	0,0791	2,373
Mittelwert	0,0754	2,262
Standardabweichung	0,0072	0,204

LLDPE mit 5% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,0829	2,487
2	0,0959	2,877
3	0,0892	2,676
4	0,0828	2,484
5	0,0766	2,298
6	0,0793	2,379
7	0,0843	2,529
8	0,0805	2,415
9	0,0883	2,649
10	0,0726	2,178
Mittelwert	0,0832	2,497
Standardabweichung	0,0067	0,2

LLDPE mit 10% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,1074	3,222
2	0,0938	3,814
3	0,1026	3,078
4	0,0971	2,913
5	0,0986	2,958
6	0,0951	2,853
7	0,0924	2,772
8	0,0981	2,943
9	0,0987	2,961
10	0,0941	2,823
Mittelwert	0,0978	2,934
Standardabweichung	0,0045	0,303

LLDPE mit 20% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,1345	4,035
2	0,129	3,87
3	0,1491	4,473
4	0,1346	4,038
5	0,1499	4,497
6	0,1322	3,966
7	0,1428	4,284
8	0,1436	4,308
9	0,1363	4,089
10	0,1424	4,272
Mittelwert	0,1395	4,185
Standardabweichung	0,007	0,214

LLDPE mit 30% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,2436	7,308
2	0,2354	7,062
3	0,2014	6,042
4	0,2393	7,179
5	0,2547	7,641
6	0,2092	6,276
7	0,2329	6,987
8	0,2316	6,948
9	0,2032	9,096
10	0,2188	6,564
Mittelwert	0,227	6,81
Standardabweichung	0,018	0,85

PP- Rein

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,1381	16,57
2	0,1385	16,62
3	0,1307	15,68
4	0,1333	16
5	0,1416	17
6	0,1424	17,09
7	0,1384	16,61
8	0,1457	17,48
9	0,1507	18,08
10	0,1457	17,48
Mittelwert	0,1405	16,861
Standardabweichung	0,006	0,720

PP mit 10% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,1549	18,59
2	0,1556	18,67
3	0,1546	18,55
4	0,1506	18,07
5	0,1476	17,71
6	0,1474	17,69
7	0,1468	17,62
8	0,1484	17,81
9	0,1649	19,79
10	0,1512	18,14
Mittelwert	0,1522	18,264
Standardabweichung	0,0055	0,666

PP mit 20% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,1755	21,06
2	0,1522	18,26
3	0,1664	19,97
4	0,1594	19,13
5	0,1917	23
6	0,161	19,32
7	0,1895	22,74
Mittelwert	0,1708	20,497
Standardabweichung	0,0152	1,832

PP mit 30% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,2404	28,85
2	0,2166	25,99
3	0,2269	27,23
4	0,237	28,44
5	0,2089	25,07
6	0,2657	31,88
7	0,2635	31,62
8	0,2372	28,46
Mittelwert	0,237	28,44
Standardabweichung	0,0201	2,418

PP mit 40% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,2437	29,24
2	0,2743	32,92
3	0,2525	30,3
4	0,2692	32,3
5	0,2532	30,38
6	0,2582	30,98
7	0,2635	31,62
8	0,243	29,16
Mittelwert	0,2572	30,8625
Standardabweichung	0,011	1,361

PP mit 50% Füllstoffgehalt

Messungen	Masse [g]	MFI [g/10min]
1	0,2536	30,43
2	0,2648	31,78
3	0,2819	33,83
4	0,2940	35,28
5	0,3058	36,70
6	0,2849	34,19
7	0,2713	32,56
8	0,2656	31,87
Mittelwert	0,2777	33,33
Standardabweichung	0,017	2,059

E) Messwerte für Zugversuch

l-LLDPE mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten

Vorkraft : 2 N Prüfungsgeschwindigkeit : 50 mm/min
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min Einspannlänge bei Startposition : 90,00 mm

Statistik: LLDPE_Rein

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 9	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	179	17,0	680	16,2	690	10	4
s	0,00	15,0	0,455	18	0,499	18	0,000	0,000
v	0,00	8,42	2,67	2,68	3,08	2,68	0,00	0,00

Statistik: LLDPE+5%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	166	14,4	370	12,9	390	10	4
s	0,00	14,5	4,57	150	4,64	140	0,000	0,000
v	0,00	8,72	31,77	39,43	35,86	35,31	0,00	0,00

Statistik: LLDPE+10%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	216	14,6	370	12,0	560	10	4
s	0,00	21,1	1,93	310	3,98	110	0,000	0,000
v	0,00	9,80	13,24	84,09	33,18	20,00	0,00	0,00

Statistik: LLDPE+20%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	177	11,5	11	2,88	67	10	4
s	0,00	21,2	0,286	0,74	0,824	11	0,000	0,000
v	0,00	11,97	2,48	6,45	28,61	17,02	0,00	0,00

Statistik: LLDPE+30%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	189	11,0	8,2	2,39	120	10	4
s	0,00	24,8	0,271	0,26	0,590	63	0,000	0,000
v	0,00	13,13	2,46	3,20	24,69	54,35	0,00	0,00

2-PP mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten

Vorkraft : 2 N Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min Einspannlänge bei Startposition : 90,00 mm

Statistik: PP_Rein

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	331	32,8	10	28,0	17	10	4
s	0,00	55,5	0,217	0,27	1,92	2,8	0,000	0,000
v	0,00	18,77	0,66	2,57	6,85	15,19	0,00	0,00

Statistik: PP+10%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	306	31,6	7,4	27,5	11	10	4
s	0,00	28,4	0,912	0,47	1,95	2,6	0,000	0,000
v	0,00	9,26	2,89	6,41	7,09	23,04	0,00	0,00

Statistik: PP+20%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	330	28,7	7,0	24,3	14	10	4
s	0,00	34,9	0,434	0,27	2,21	6,8	0,000	0,000
v	0,00	10,60	1,51	3,82	9,11	48,19	0,00	0,00

Statistik: PP+30%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	380	26,4	6,4	22,1	16	10	4
s	0,00	52,8	0,317	0,30	1,00	5,3	0,000	0,000
v	0,00	13,90	1,20	4,65	4,55	33,64	0,00	0,00

Statistik: PP+40%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	364	25,9	5,9	22,3	12	10	4
s	0,00	63,6	0,340	0,24	0,999	2,8	0,000	0,000
v	0,00	17,48	1,31	4,04	4,47	23,19	0,00	0,00

Statistik: PP+50%Füllstoff

Serie	A ₀	E _t	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	383	14,6	2,9	14,6	2,9	10	4
s	0,00	100	1,38	0,31	1,38	0,31	0,000	0,000
v	0,00	26,12	9,41	10,82	9,41	10,82	0,00	0,00

3-PP mit Füllstoffgehalten und Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

Vorkraft : 2 N Prüfgeschwindigkeit : 50 mm/min
 Geschwindigkeit Zugmodul : 1 mm/min Einspannlänge bei Startposition : 90,00 mm

Statistik: PP+40%Füllstoff+5%Haftvermittler (MAH)

Serie	A ₀	E ₁	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	376	26,7	6,9	24,3	11	10	4
s	0,00	26,5	0,62	0,24	0,98	2,8	0,000	0,000
v	0,00	7,05	2,3	3,47	4,03	25,4	0,00	0,00

Statistik: PP+50%Füllstoff+5%Haftvermittler (MAH)

Serie	A ₀	E ₁	σ _M	ε _M	σ _B	ε _B	b	h
n = 10	mm ²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
\bar{x}	40,00	396	18,3	5,4	13,6	9	10	4
s	0,00	46	0,67	0,37	1,88	0,21	0,000	0,000
v	0,00	11,6	3,66	6,8	13,62	9	0,00	0,00

F) Messwerte für Biegeversuch*1) LLDPE mit Füllstoffgehalten*Gemessene Biegekraft für LLDPE mit Füllstoffgehalten: (Durchbiegung: 6mm)

Messungen	LLDPE Rein	LLDPE+ 5%	LLDPE+ 10%	LLDPE+ 20%	LLDPE+ 30%
1	13,190	13,513	15,741	19,226	19,965
2	13,208	13,837	15,540	20,001	19,458
3	13,257	13,861	16,064	19,501	19,617
4	12,775	12,622	16,333	19,562	23,218
5	12,665	13,678	16,260	19,189	19,495
6	13,269	13,666	16,180	19,769	19,666
7	12,738	13,818	16,101	20,288	20,264
8	12,836	13,794	16,223	19,592	20,514
9	12,402	13,818	16,553	19,623	20,404
10	12,933	13,324	16,199	19,153	18,805
Mittwert [N]	12,93	13,59	16,12	19,59	20,14
Standart- Abweichung [N]	0,3	0,38	0,29	0,36	1,2
Varianz- koeffizient [%]	2,32	2,8	1,8	1,84	5,96

Gerechnete Biegefestigkeit für LLDPE mit Füllstoffgehalten:

Messungen	PELLD- Rein	PELLD+ 5%	PELLD+ 10%	PELLD+ 20%	PELLD+ 30%
1	7,914	8,108	9,445	11,536	11,979
2	7,925	8,302	9,324	12,001	11,675
3	7,954	8,317	9,638	11,701	11,77
4	7,665	7,573	9,8	11,737	13,931
5	7,599	8,207	9,756	11,513	11,697
6	7,961	8,2	9,708	11,861	11,8
7	7,643	8,291	9,661	11,173	12,158
8	7,702	8,276	9,734	11,755	12,308
9	7,441	8,291	9,932	11,774	12,242
10	7,76	7,994	9,719	11,492	11,283
Mittwert [MPa]	7,76	8,16	9,67	11,65	12,08
Standart- Abweichung [MPa]	0,18	0,23	0,17	0,23	0,72
Varianz- koeffizient [%]	2,32	2,82	1,76	1,97	5,96

Gerechnetes Biegemodul für LLDPE mit Füllstoffgehalten:

Messungen	PELLD+ Rein	PELLD+ 5%	PELLD+ 10%	PELLD+ 20%	PELLD+ 30%
1	388	403	441	540	537
2	401	404	459	575	524
3	387	425	457	531	542
4	374	361	487	558	560
5	377	400	463	464	535
6	390	397	454	566	549
7	350	415	483	582	564
8	375	428	483	564	586
9	363	421	478	566	566
10	386	408	474	544	535
Mittewert [MPa]	379,1	406,2	467,9	549	549,8
Standart- Abweichung [MPa]	14,7	19,2	15,3	33,8	18,9
Varianz- koeffizient [%]	3,88	4,72	3,27	6,16	3,44

2) PP mit Füllstoffgehalten

Gemessene Biegekraft für PP mit Füllstoffgehalten: (Durchbiegung: 6mm)

Messungen	PP Rein	PP+ 10%	PP+ 20%	PP+ 30%	PP+ 40%	PP+ 50%
1	51,367	63,940	64,490	65,619	62,885	18,091
2	50,824	70,197	68,335	61,334	61,206	24,115
3	51,141	63,800	65,894	64,935	61,438	25,531
4	51,331	69,507	64,905	65,527	62,714	19,263
5	50,739	64,130	68,359	60,992	63,025	47,400
6	51,202	63,611	74,042	67,676	60,754	19,635
7	51,495	63,422	68,640	64,899	63,947	14,838
8	50,745	63,257	67,932	64,392	63,556	22,443
9	51,654	69,220	65,228	65,076	65,106	42,798
10	51,135	62,677	67,902	60,657	61,700	22,705
Mittewert [N]	51,16	65,38	67,57	64,11	62,63	25,68
Standart- Abweichung [N]	0,32	2,98	2,78	2,33	1,37	10,75
Varianz- koeffizient [%]	0,63	4,56	4,11	3,63	2,18	41,86

Gerechnete Biegefestigkeit für PP mit Füllstoffgehalten:

Messungen	PP+Rein	PP+ 10%	PP+ 20%	PP+ 30%	PP+ 40%	PP+ 50%
1	30,820	38,364	38,694	39,371	37,731	10,855
2	30,494	42,118	41,001	36,800	36,724	14,469
3	30,685	38,280	39,536	38,961	36,863	15,319
4	30,800	41,704	38,943	39,316	37,628	11,558
5	30,443	38,478	41,015	36,595	37,815	28,440
6	30,721	38,167	44,425	40,606	36,452	11,781
7	30,897	38,053	41,184	38,939	38,368	8,903
8	30,447	37,954	40,759	38,635	38,134	13,466
9	30,992	41,532	39,137	39,046	39,064	25,679
10	30,681	37,606	40,741	36,394	37,020	13,623
Mittewert [MPa]	30,7	39,2	40,54	38,47	37,58	15,41
Standart- Abweichung [MPa]	0,19	1,79	1,67	1,4	0,82	6,45
Varianz- koeffizient [%]	0,62	4,57	4,12	3,64	2,18	41,86

Gerechnetes Biegemodul für PP mit Füllstoffgehalten:

Messungen	PP Rein	PP+ 10%	PP+ 20%	PP+ 30%	PP+ 40%	PP+ 50%
1	1296	1571	1544	1708	1626	844
2	1293	1836	1440	1582	1555	2129
3	1311	1611	1707	1732	1643	2051
4	1298	1767	1670	1714	1701	2089
5	1191	1562	1763	1567	1635	2075
6	1302	1597	1959	1787	1805	1967
7	1258	1576	1776	1707	1663	2234
8	1236	1529	1752	1716	1683	2345
9	1306	1719	1685	1731	1765	2053
10	1233	1483	1767	1636	1678	1999
Mittewert [MPa]	1272,4	1625,1	1706,3	1688	1675,4	1978,6
Standart- Abweichung [MPa]	40,6	112,1	140,1	70,2	70,9	413,9
Varianz- koeffizient [%]	3,19	6,90	8,21	4,16	4,23	20,92

3) PP mit Füllstoffgehalten und Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

Gerechnete Biegefestigkeit für PP mit Füllstoffgehalten und Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

Messungen	PP+40%Füllstoff+5%MAH	PP+50%Füllstoff+5%MAH
1	36,43	27,92
2	38,72	27,16
3	38,47	26,96
4	39,64	28,46
5	39,48	28,64
6	40,2	27,96
7	39,15	27,64
8	38,91	28,12
9	40,17	27,38
10	39,87	27,45
Mittwert [MPa]	39,104	27,77*
Standart- Abweichung [MPa]	1,11	0,55*
Varianz- koeffizient [%]	2,83	1,98*

*maximale Durchbiegung bis 4mm

Gerechnetes Biegemodul für PP mit Füllstoffgehalten und Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

Messungen	PP+40%Füllstoff+5%MAH	PP+50%Füllstoff+5%MAH
1	1684	2056
2	1712	2046
3	1754	2080
4	1765	2124
5	1780	2081
6	1834	2064
7	1817	2073
8	1840	2041
9	1786	2056
10	1792	2014
Mittwert [MPa]	1776,4	2063,5*
Standart- Abweichung [MPa]	50,19	29,25*
Varianz- koeffizient [%]	2,82	1,417*

*maximale Durchbiegung bis 4mm

G) Messwerte für SchlagzähigkeitGemessene Izod-Schlagzähigkeit für PP mit Füllstoffgehalten:

Messungen	PP Rein	PP+ 10%	PP+ 20%	PP+ 30%	PP+ 40%	PP+ 50%
1	2,728	1,672	1,552	0,712	0,528	0,136
2	2,312	1,64	1,576	0,744	0,464	0,128
3	2,256	1,648	1,552	0,664	0,656	0,104
4	2,584	1,68	1,552	0,68	0,52	0,094
5	2,488	1,576	1,544	0,8	0,576	0,136
6	2,608	1,624	1,544	0,648	0,496	0,112
7	2,608	1,672	1,544	0,72	0,584	0,112
8	2,648	1,648	1,52	0,698	0,544	0,104
9	2,632	1,736	1,512	0,745	0,528	0,088
10	2	1,656	1,552	0,684	0,448	0,104
Mittwert [kJ/m²]	2,486	1,655	1,545	0,71	0,534	0,112
Standart- Abweichung[kJ/m²]	0,23	0,04	0,02	0,045	0,06	0,016
Varianz- koeffizient [%]	9,25	2,41	1,30	6,34	11,24	14,29

Gemessene Izod-Schlagzähigkeit für LLDPE mit Füllstoffgehalten:

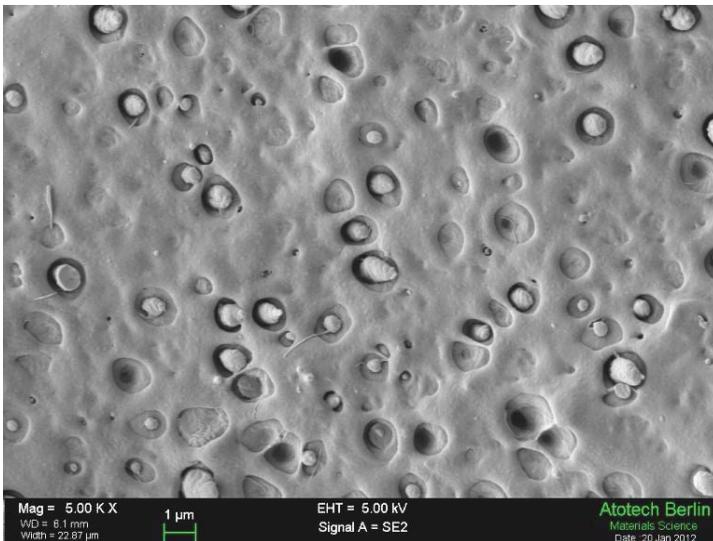
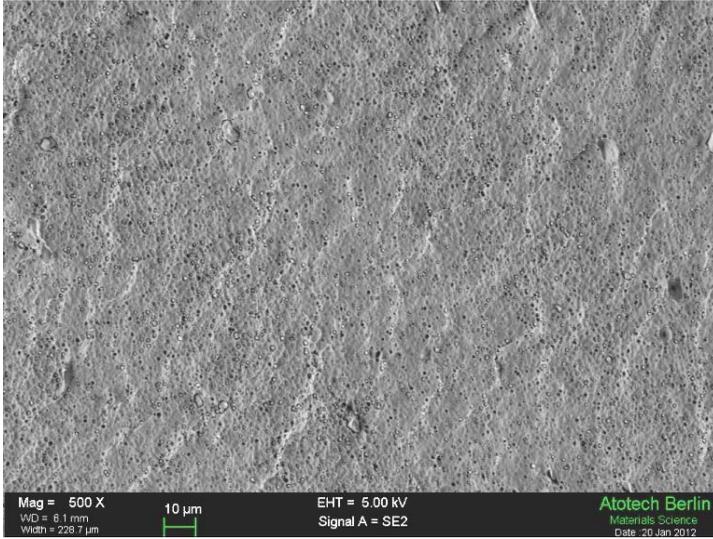
Messungen	PELLD Rein	PELLD+ 5%	PELLD+ 10%	PELLD+ 20%	PELLD+ 30%
1	2,682	2,856	2,736	2,952	2,192
2	2,172	2,832	2,792	2,504	2,288
3	2,152	2,528	2,768	2,664	2,152
4	2,512	2,664	3,104	3,44	2,52
5	2,632	3,472	3,44	2,776	2,28
6	2,425	2,504	2,736	2,728	2,296
7	2,124	2,536	2,568	2,576	2,352
8	2,482	2,536	3,136	2,648	2,44
9	2,188	2,864	2,968	2,968	2,096
10	2,385	2,832	2,672	3,168	2,44
Mittwert [kJ/m²]	2,375	2,762	2,892	2,842	2,306
Standart- Abweichung [kJ/m²]	0,2	0,3	0,27	0,33	0,14
Varianz- koeffizient [%]	8,42	10,86	9,34	11,61	6,07

Gemessene Izod-Schlagzähigkeit für PP mit Füllstoffgehalten und Haftvermittler (Maleinsäureanhydrid)

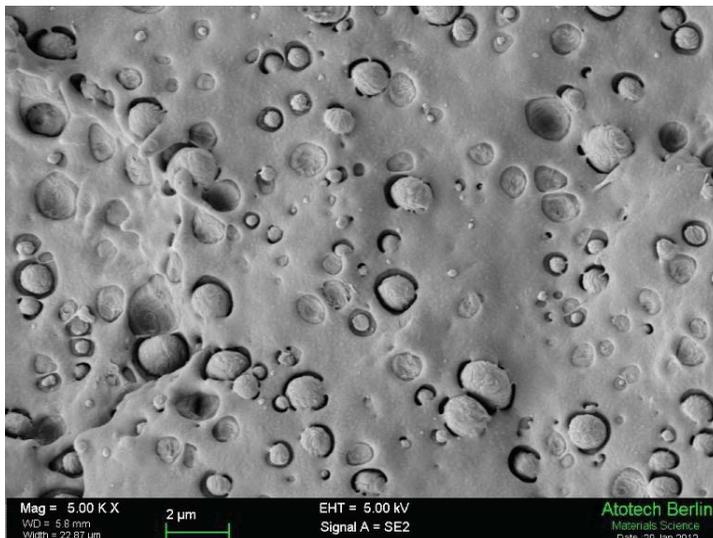
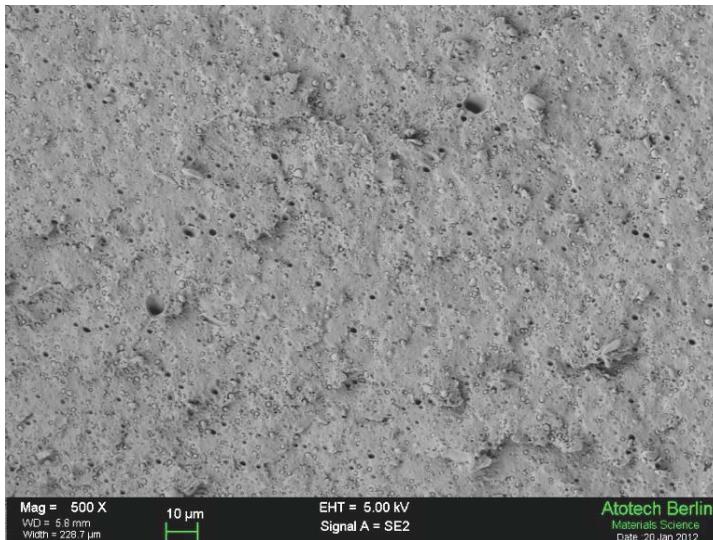
Messungen	PP+40%Füllstoff+5%MAH	PP+50%Füllstoff+5%MAH
1	0,872	0,476
2	0,846	0,512
3	0,912	0,546
4	0,836	0,482
5	0,887	0,564
6	0,814	0,512
7	0,846	0,493
8	0,856	0,515
9	0,871	0,517
10	0,813	0,538
Mittewert [MPa]	0,8559	0,5155
Standart- Abweichung [MPa]	0,0316	0,0278
Varianz- koeffizient [%]	3,69	5,39

H) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM)

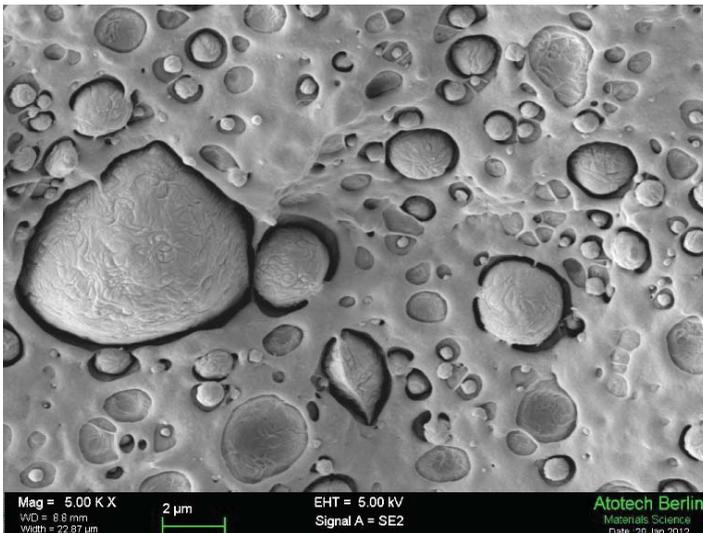
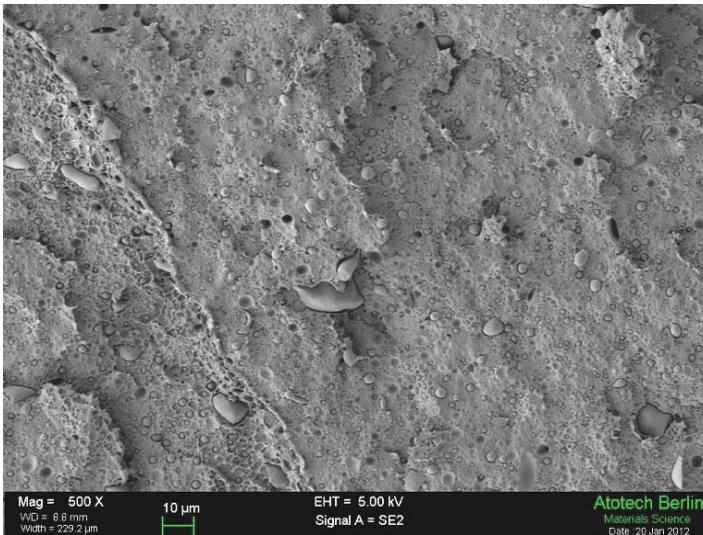
REM-Aufnahme von LLDPE mit 10% Füllstoff nach Gefrierbruch



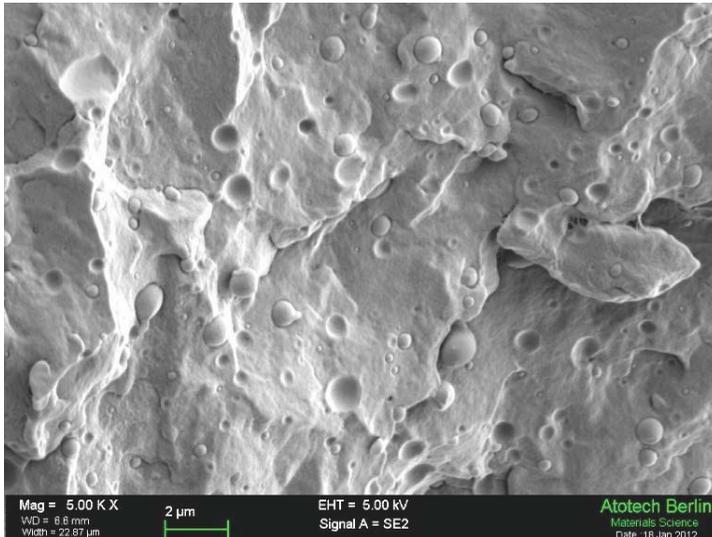
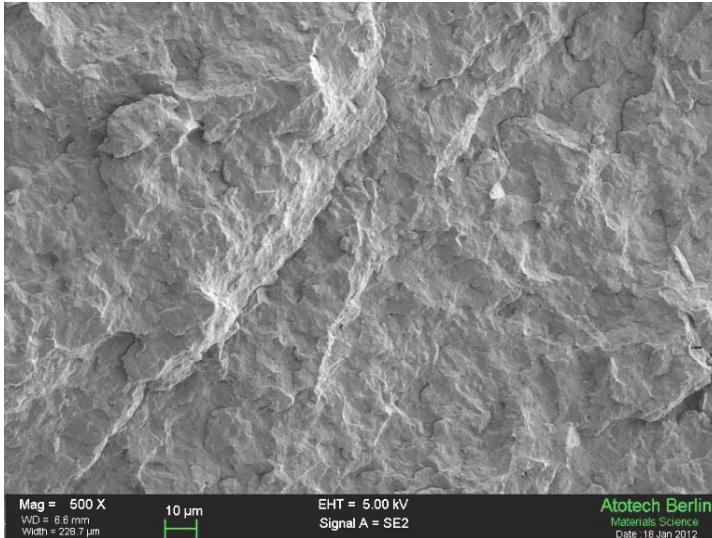
REM-Aufnahme von LLDPE mit 20% Füllstoff nach Gefrierbruch



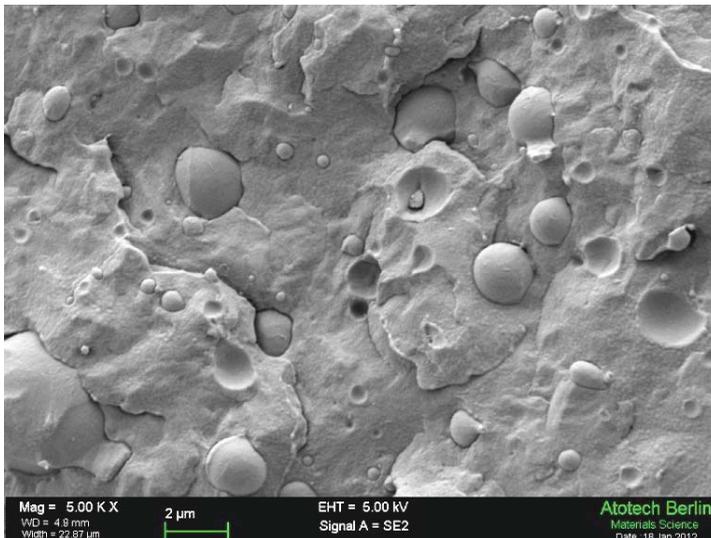
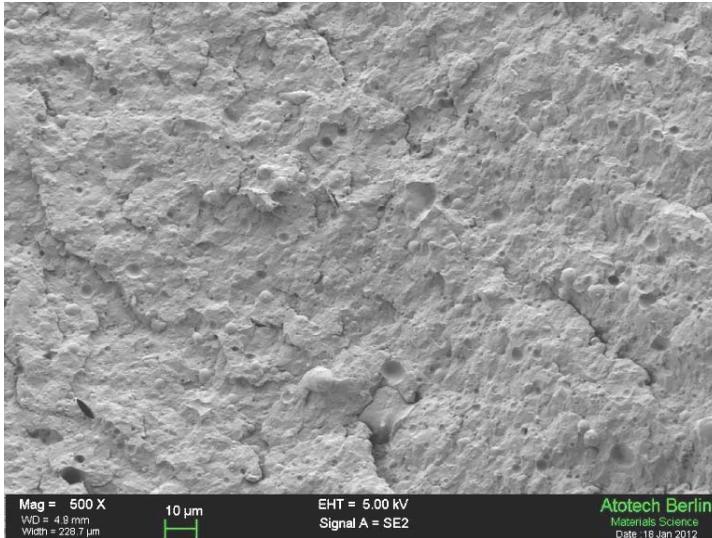
REM-Aufnahme von LLDPE mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch



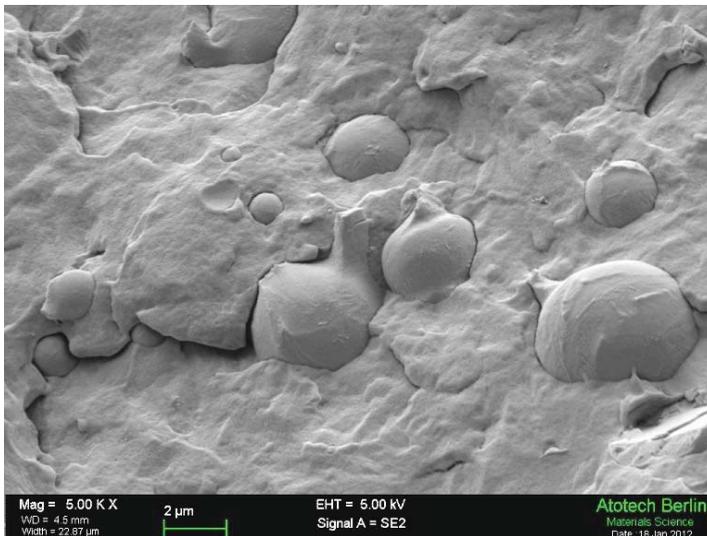
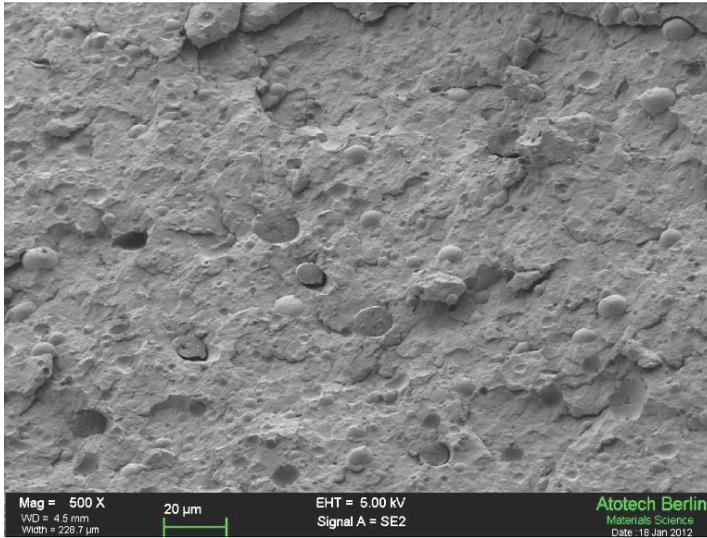
REM-Aufnahme von PP mit 10% Füllstoff nach Gefrierbruch



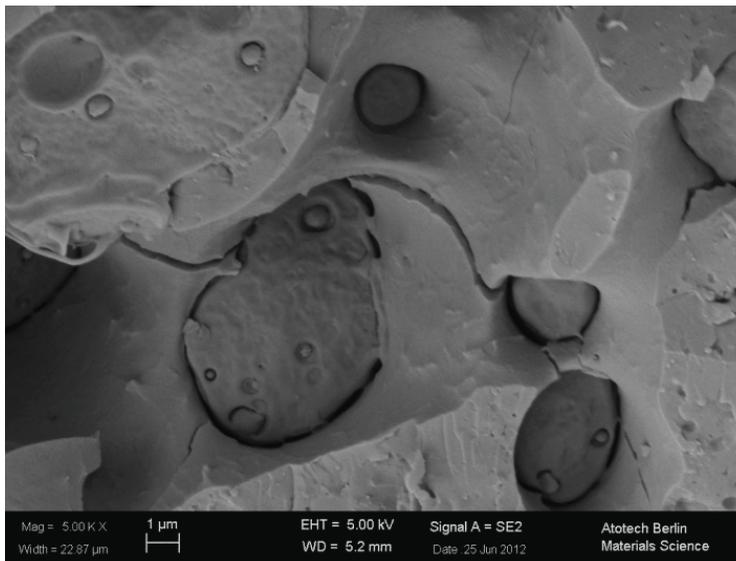
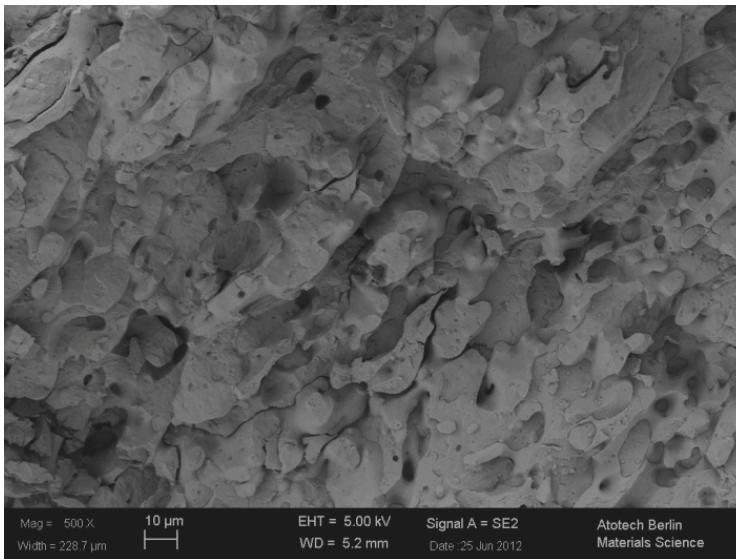
REM-Aufnahme von PP mit 20% Füllstoff nach Gefrierbruch



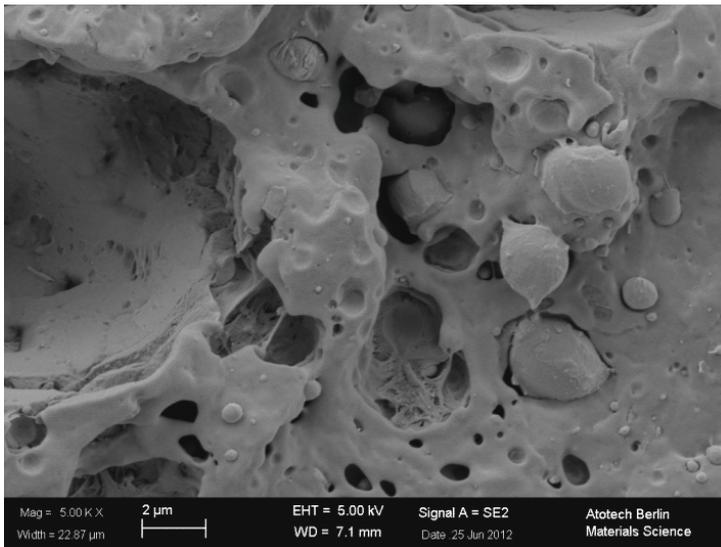
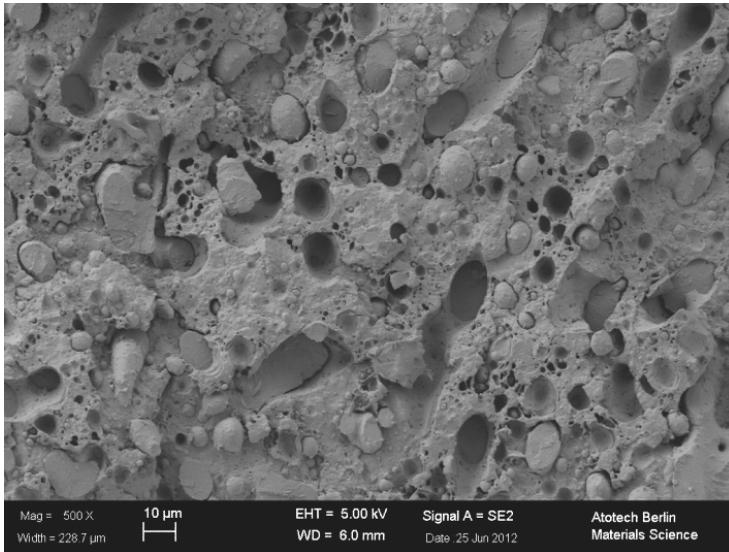
REM-Aufnahme von PP mit 30% Füllstoff nach Gefrierbruch



REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff nach Gefrierbruch



REM-Aufnahme von PP mit 50% Füllstoff und 5% Maleinsäureanhydrid nach Gefrierbruch



D) Messwerte für Dichtemessung

Name der Stichprobe	Grundstoff	Füllstoff- gehalt [%]	Trocken- wert [g/cm ³]	Nasswert [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	Mittelwert Dichte [g/cm ³]	Standard- abweichung Dichte [g/cm ³]	Varianz- koeffizient [%]
PP-0-1	PP	0	0,7941	0,9803	0,9160			
PP-0-2	PP	0	0,7862	0,9825	0,907	0,9051	0,0095	1,0539
PP-0-3	PP	0	0,7823	0,9825	0,895			
PP-10-1	PP	10	0,7666	0,9726	0,934			
PP-10-2	PP	10	0,7798	0,9713	0,947	0,9417	0,0081	0,8618
PP-10-3	PP	10	0,7701	0,9713	0,940			
PP-20-1	PP	20	0,7580	0,9633	0,967			
PP-20-2	PP	20	0,7611	0,9642	0,961	0,9685	0,0010	0,1065
PP-20-3	PP	20	0,7552	0,9632	0,968			
PP-30-1	PP	30	0,7611	0,9595	0,991			
PP-30-2	PP	30	0,7524	0,9578	0,998	0,9894	0,0027	0,2724
PP-30-3	PP	30	0,7502	0,9583	0,983			
PP-40-1	PP	40	0,7600	0,9533	1,027			
PP-40-2	PP	40	0,7447	0,9527	1,006	1,0114	0,0090	0,8944
PP-40-3	PP	40	0,7495	0,9543	1,009			
PP-50-1	PP	50	0,7104	0,9211	1,123			
PP-50-2	PP	50	0,7105	0,9211	1,125	1,1198	0,0062	0,5558
PP-50-3	PP	50	0,7210	0,9262	1,116			
LLDPE-0-1	LLDPE	0	0,7763	0,9775	0,916			
LLDPE-0-2	LLDPE	0	0,7787	0,9781	0,914	0,9171	0,0006	0,0697
LLDPE-0-3	LLDPE	0	0,7816	0,9783	0,913			
LLDPE-5-1	LLDPE	5	0,7603	0,9720	0,938			
LLDPE-5-2	LLDPE	5	0,7600	0,9735	0,921	0,9283	0,0034	0,3642
LLDPE-5-3	LLDPE	5	0,7673	0,9739	0,920			
LLDPE-10-1	LLDPE	10	0,7605	0,9680	0,949			
LLDPE-10-2	LLDPE	10	0,7620	0,9675	0,954	0,9499	0,0035	0,3725
LLDPE-10-3	LLDPE	10	0,7642	0,9694	0,943			
LLDPE-20-1	LLDPE	20	0,7561	0,9609	0,974			
LLDPE-20-2	LLDPE	20	0,7560	0,9597	0,981	0,9824	0,0029	0,2908
LLDPE-20-3	LLDPE	20	0,7536	0,9597	0,988			
LLDPE30-1	LLDPE	30	0,7486	0,9548	1,005			
LLDPE-30-2	LLDPE	30	0,7480	0,9541	1,003	1,0028	0,0014	0,1402
LLDPE-30-3	LLDPE	30	0,7435	0,9535	1,005			

Einfluss von Füll- und Verstärkungsstoffen auf Polyolefine [16].

Werkstoff	Füllstoffgehalt	Zugfestigkeit	Dehnung	E-Modul	Schmelzindex 190/5	Dichte
	Masse-%	N/mm ²	%	N/mm ²	g/10 min	g/cm ³
Polyethylen						
niedriger Dichte	-	10	500	210	1,7	0,92
Kreide	40	16	220	900	0,2	1,26
Glasfasern	30	24	65	1200	1,6	1,11
Talkum	30	16	40	600	1,1	1,14
Glimmer	30	13	46	440	1,2	1,16
Glaskugel < 50µm	30	10	73	290	2,6	1,11
	30	12	77	400	2,5	1,14
Polyethylen						
hoher Dichte	-	27	> 500	1400	22	0,95
Glasfasern	30	60	2	7800	6	1,16
Kreide	75	20	2,5	1200	15	1,31
Holzmehl	30	28	6	2100	-	-
Kaolin	40	26	11	2000	2,5	1,24
Polypropylen						
normal	-	31	620	1600	1,0	0,90
Kurzglasfasern	30	49	5	7500	6,0	1,20
Talkum	40	30	11	3100	3,0	1,21
Glimmer	30	30	-	6900	-	-
Kreide	40	25	180	3400	2,5	1,23
Holzmehl	40	20	8	2200	-	-
Wollastonit	40	23	7	7000	-	1,24