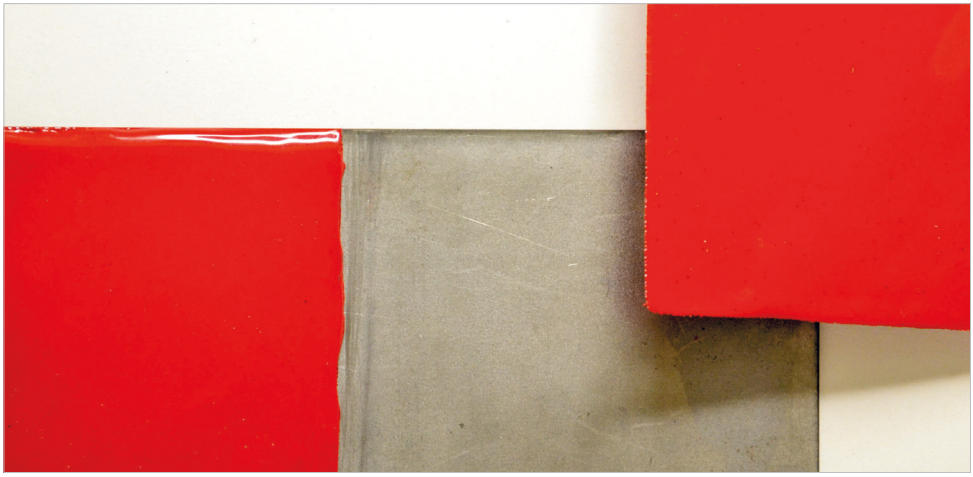
Schriftenreihe Kunststoff-Forschung Band 84

Astrid John-Müller

Analytische Charakterisierung und Modifizierung von Pulverlack-Overspray zum Einsatz als Füllstoff für Polyethylen



Universitätsverlag der TU Berlin

Technische Universität Berlin

Astrid John-Müller

Analytische Charakterisierung und Modifizierung von Pulverlack-Overspray zum Einsatz als Füllstoff für Polyethylen

Die *Schriftenreihe Kunststoff-Forschung* wird herausgegeben von:
Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2016 bis Dezember 2017 unter der Anleitung von Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner am Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien im Fachgebiet Polymertechnik und Polymerphysik der Technischen Universität Berlin

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung | 84

Astrid John-Müller

Analytische Charakterisierung und Modifizierung von Pulverlack-Overspray zum Einsatz als Füllstoff für Polyethylen

Universitätsverlag der TU Berlin

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

Universitätsverlag der TU Berlin, 2018
http://verlag.tu-berlin.de

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin
Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133
E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2018
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Roger Weinlein
Gutachter: Prof. Dr. Walter Reimers
Die Arbeit wurde am 14. März 2018 an der Fakultät III unter Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner erfolgreich verteidigt.

Diese Veröffentlichung – ausgenommen Zitate und Abbildungen Dritter – ist unter der CC-Lizenz CC BY lizenziert.
Lizenzvertrag: Creative Commons Namensnennung 4.0
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Druck: docupoint GmbH
Satz/Layout/Umschlagfoto: Astrid John-Müller

ISBN 978-3-7983-2990-4 (print)
ISBN 978-3-7983-2991-1 (online)

ISSN 0174-4003 (print)
ISSN 2197-814X (online)

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repositorium der Technischen Universität Berlin:
DOI 10.14279/depositonce-6859
http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-6859

Widmung

Dr. rer. nat. habil. Víctor Hugo Rolón Garrido

*14. April 1979 † 8. Juni 2015

„Ideen sind nur das einzig wahrhaft Bleibende im Leben“
“Ideas are really the only veraciously remaining in the life”
Alexander von Humboldt

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt und motiviert haben.
Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Ing. Manfred Wagner, der meine Dissertation betreut und begutachtet hat. Für die Möglichkeit und das Vertrauen, die hilfreichen Fragestellungen und Anregungen bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.
Herrn Prof. Dr. Roger Weinlein möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens meinen Dank aussprechen.
Des Weiteren geht mein Dank an Prof. Dr. Walter Reimers für den Promotionsvorsitz.
Ebenfalls möchte ich mich bei meinen wissenschaftlichen Kollegen:
Jonathan Gerstel, Helge Scholz, Jennifer Heßmann, Anton Reuter, Diego Victoria Luna, Tobias Bertz, Ursula Hoffmann, Stefanie Krämer, Gittu Thomas, Peng Wang, Korinna Altmann, Andreas Salomon, Stefan Strelow und Meinhard Luther bedanken, die mir mit viel Geduld, Interesse, Hilfsbereitschaft und Zuarbeiten zur Seite standen. Bedanken möchte ich mich für die zahlreichen interessanten Debatten und Ideen und Korrekturlesungen, die maßgeblich dazu beigetragen haben, dass diese Dissertation in dieser Form vorliegt.
Meinen Freunden Christiane Schönebeck, Brigitte Rompf, Carolin Kirschner, Christian Eigenbrodt, Axel Scheckenreuter, Anja Bräuer, Ruth Pockrandt, Volker Pockrandt, Jürgen Gühler, Gerda Dammrich, Clausi und Jörg Beschorner und Fabian Drenske danke ich besonders für den starken emotionalen Rückhalt über die Dauer meiner gesamten Dissertation.
Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie: Christa, Reiner, Nadine, Stefanie, Juri, Maren, Aaron, Helge, Torsten, Marcel, Chantal, und ganz besonders meinem Mann, für die Unterstützung, Motivation und Rücksichtnahme, dass mein absoluter Traum Realität werden konnte, bedanken.

Kurzfassung

In der pulverlackverarbeitenden Industrie fallen erfahrungsgemäß, je nach Beschichtungsanlage, zwischen 0,5 % und 55 % Overspray und überlagerte Gebinde an. Die Entsorgung dieser Altpulverlackreste auf Deponien oder durch Verbrennung sind sehr kostenintensiv und belasten die Umwelt. Durch die Gesetzesänderung vom 1. Juni 2017 wird die chemische Industrie dazu aufgefordert, das Material wiederzuverwenden oder zu recyclen. Darüber hinaus verlangt die in den letzten Jahren zunehmende Nachfrage nach Pulverlackbeschichtungen dringend nach wirtschaftlichen Verwertungslösungen für den anfallenden Overspray.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Altpulverlackreste aus verschiedenen Chargen mittels analytischer Messmethoden charakterisiert und mit reinen Pulverlacksorten sowie ausgehärteten Pulverlacken verglichen. Dabei war es möglich, eine gute Übereinstimmung und Vergleichbarkeit von Epoxi-, Polyester- und Hybridpulverlacken sowie Pulverlackresten mit- und untereinander zu erzielen.

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war, die noch chemisch aktiven Altpulverlackreste direkt als Füllstoffe für Thermoplaste einzusetzen. Dabei musste unbedingt vermieden werden, dass es bei Extrusion- oder Spritzgussanlagen zu einer Metallhaftung der Pulverlackreste kommt.

In einem ersten Versuch wurde eine Antihaftbeschichtung verwendet, die auf die Metallteile innerhalb des Extruders appliziert werden könnte, um dadurch die Haftung aufzuheben. Zu diesem Zweck wurden Altpulverlackreste auf antihaftbeschichteten Metallplatten ausgehärtet. Der Befund dieser Testreihe war unzureichend. Es konnte keine Enthaftung auf den verwendeten Testmetallplatten festgestellt werden.

Ein zweites Verfahren basierte auf einer chemischen Deaktivierung der für die Pulverlackvernetzung verantwortlichen Harzsysteme, indem der Pulverlack mit Hilfe verschiedener Reaktanden deaktiviert wurde. Eine zufriedenstellende Enthaftung konnte sowohl mit Ammoniumchlorid, Kaliumhydroxid und Guanidiniumcarbonat als auch mit Stearinsäure erzielt werden. Da jedoch die drei Salzverbindungen die Rostbildung förderten, lieferte lediglich Stearinsäure in einer zweiprozentigen Konzentration ein positives Ergebnis.

Für eine erste Eigenschafts- und Materialprüfung wurde Altpulverlackrest mit zwei Gewichtsprozent Stearinsäure vermischt und als Recycling-Füllstoff im Verhältnis 50:50

mit einer Matrix aus Polyethylen (LLDPE) durch Extrusion compoundiert und anschließend zu Prüfkörpern spritzgegossen. Nach der Herstellung der Prüfstäbe wurden diese analytisch und mechanisch durch Zugversuch und Schlagzähigkeitsprüfung charakterisiert. Die mechanischen Werte der Proben wichen sowohl bei der Steckspannung des Zugversuchs als auch bei den Schlagzähigkeitswerten von den Werten des reinen Polyethylens ab. Sie waren deutlich geringer als die Resultate mit reinem LLDPE.

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit wurde erreicht. Für unausgehärtete Altpulverlackreste wurde mit Stearinsäure ein Reaktand gefunden, welcher bei einer zweiprozentigen Zugabe die Metallhaftung nach thermischer Aushärtung vollständig aufhebt.

Abstract

Reports from the powder-coating industry indicate that 0.5 to 55 % of the powder-coating resins, depending on the coating system, ends up as overspray or becomes unusable due to degradation. The disposal of these powder coating residues at landfills or by waste incineration is very expensive and pollutes the environment. Since 1st of June 2017, the chemical industry in Germany is requested by law to reuse or recycle these kinds of waste materials. Furthermore, the growing demand in recent years for powder coating requires urgently economic recycling solutions for overspray wastes.

In this work, powder coating residues from different batches were identified by means of analytical methods and compared with various pure powder-coating materials as well as cured powder coatings. It was possible to achieve a good comparability of pure epoxy, polyester, hybrid powder-coating resins and powder coating residues.

The main aim of this work was to use powder-coating recyclates directly as fillers for thermoplastic polymers such as polyethylene. In this case, it is absolutely essential that the filled polymer system can be processed by extrusion or injection molding without metal adhesion of the powder-coating residues.

The first attempt was to use non-stick coating, which could be applied to the metal parts of the extruder, thereby avoiding the adhesion of powder-coating material. For this purpose, powder coating residues were cured on non-stick coated metal plates. The results of this study were insufficient and the adhesion could not be eliminated.

The second technique was based on chemical deactivation for the powder-coating resins by a reactant. A satisfactory deactivation could be achieved by use of ammonium chloride, potassium hydroxide, and guanidinium carbonate as well as stearic acid. However, since the first three compounds promoted corrosion of the metal parts of the processing machine, only stearic acid (in 2 % concentration) gave a positive result.

For a first test of material properties, powder-coating residue was mixed with two weight percent of stearic acid and used as recyclate filler in a ratio of 50:50 with linear low-density polyethylene (LLDPE) as matrix material. The compound was processed by extrusion and injection molding into standard test bars. Tensile strength and impact strength were measured, which deviated from the values of the pure LLDPE. They were lower than those of the neat LLDPE.

The main goal of this work has been achieved. The addition of two percent of stearic acid to powder-coating wastes prevents completely adhesion to metal after cure.

Inhaltsverzeichnis

Widmung V

Danksagung VI

Kurzfassung VII

Abstract IX

1 Einleitung 13
1.1 Motivation 14
1.2 Zielsetzung 15
1.3 Aufgabenstellung 16

2 Grundlagen der Pulverlack-Technologie 17
2.1 Pulverlacke nach DIN 17
2.2 Aufbau einer Pulverlackbeschichtung 17
2.3 Zusammensetzung von Pulverlacken 19
2.3.1 Harze/Bindemittel/Filmbildner 19
2.4 Klassisches Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken 22
2.5 Applikationsverfahren 24
2.5.1 Substratvorbehandlung vor der Beschichtung 24
2.5.2 Elektrostatisches Sprühen 24

3 Grundlagen der Haftung 26
3.1 Haftung von Pulverlacken 29
3.2 Vernetzungen von Pulverlacken 33
3.2.1 Epoxidsysteme 35
3.2.2 Hybridsysteme 42
3.2.3 Polyestersysteme 43
3.3 Viskositäten von Pulverlacken 48

4 Analyseverfahren 64
4.1 Aushärtungs- und Haftungsprüfung 64
4.2 Kreuzschnittprüfung 65
4.3 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) 66
4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) 67
4.5 Rheometer 69
4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 70
4.7 Untersuchung nach materialographischer Querschliffpräparation 72
4.8 Schmelze-Massefließrate (MFR) 73
4.9 Zugprüfung 75
4.10 Schlagzähigkeitsprüfung 77

5 Durchführung und Auswertung der Analyseverfahren 79
5.1 Verwendete Materialien 79
5.2 Einbrennbedingung und Haftungsprüfung 80
5.3 Analytische Charakterisierung der Materialien 82
5.3.1 IR-Spektroskopie 82
5.3.2 Auswertung der DSC-Diagramme 88
5.3.3 Analyse der Rheometer-Messungen 97
5.3.4 Auswertung der REM-Aufnahmen 99

6 Methoden zur Aufhebung der Metallhaftung von Pulverlacken 101
6.1 Haftung von Pulverlacken auf nitrierten Metallplatten 101
6.2 Aufhebung durch chemische Deaktivierung 106
6.2.1 Versuchsplanung und Herstellung der Proben 106
6.2.2 Auswertung der Testreihen mit NH_4Cl/KOH und Guanidiniumcarbonat 112
6.2.3 Auswertungen der Testreihen mit 2 % und 3 % Stearinsäure 120

7 Stearinsäure als Reaktand 126
7.1 Stearinsäure 126
7.2 Konventionelle Tenside 127
7.3 Eigenschaften und Wirkungsweise der Tenside 128
7.4 Tensid/Netzmittel 129
7.5 Schmierstoffe/Gleitmittel 130
7.6 Vorstellung möglicher Reaktionen von Stearinsäure und Pulverlack 131
7.7 Analyse der Rheometer-Messungen 142
7.8 Pulverlack als Füllstoff für Polyethylen 144
7.9 Herstellung geeigneter Extrudate 146
7.10 MFI-Messung 147
7.11 Herstellung der Probekörper durch Spritzgießen 149
7.12 Mechanische und thermische Eigenschaften der Probekörper 151
7.13 Schlagzähigkeitsversuch 154
7.14 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 157
7.15 IR-Spektroskopie 161
7.16 DSC-Messungen 163

8 Zusammenfassung 167

9 Wirtschaftlichkeit und Ausblick 170

Abkürzungsverzeichnis 174

Abbildungsverzeichnis 175

Tabellenverzeichnis 181

Literaturverzeichnis 182

Anhang 188
Anhang A: Herstellung und Darstellung von UP-Harzen.....188
Anhang B: Technische Datenblätter 190
Anhang C: Messdaten 194

1 Einleitung

Pulverlack ist ein Beschichtungspulver, das vorrangig zur Lackierung von metallischen Materialien verwendet wird. Da Pulverlack kein Lösemittel enthält und bei der Verwendung nur sehr wenige Schadstoffe freigesetzt werden, gilt Pulverlack als umweltfreundlich und ersetzt immer mehr die handelsüblichen Beschichtungsmittel (z. B. Nasslack). Pulverlacke überzeugen durch hohe qualitative Eigenschaften, ein hohes Automatisierungspotenzial und geringe Fehleranfälligkeit bei der Verarbeitung. Durch die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stieg der Verbrauch von Pulverlack in den letzten Jahrzehnten deutlich an.

Ein entscheidender Nachteil ergibt sich bei der Produktion, Lagerung und bei der Verwendung von Pulverlack. Hierbei entstehen große Mengen Pulverlackreste durch Fehlchargen, Lagerrestbestände, Überlagerung durch Ablauf des Verfallsdatums oder falsche Lagerbedingungen und vor allem der bei der Auftragung abfallende Pulverlack als sogenanntes Overspray. Jährlich belaufen sich diese Reste auf bis zu 500.000 Tonnen. Vor allem Overspray (bis zu 55 %) kann aufgrund seiner fehlenden Reinheit (Farbe, chem. Zusammensetzung) nicht mehr in die Produktion zurückgeführt werden. Die entstehenden Pulverlackreste müssen aufwendig entsorgt werden. Dabei fallen für den Anwender der Pulverlacke Kosten in Höhe von ca. 120 €–180 €/Tonne an. Dies ist besonders unwirtschaftlich und prekär, da Pulverlack ein sehr hochwertiges Material darstellt und bei der Anschaffung Kosten von ca. 4000 €/Tonne entstehen. Zur thermischen Verwertung der Pulverlackreste müssen diese zunächst aufwendig vorbehandelt und mit Abfallstoffen, die einen niedrigen Brennwert besitzen, vermischt werden. Nur wenige Firmen bieten Aufbereitungsverfahren für Pulverlack an, die eine weitere Verwendung, meist als Bindemittel zwischen verschiedenen Werkstoffen, ermöglichen. Bei diesen Anwendungen als Additiv können meist nur reine und sehr kleine Mengen (wenige Prozent) an Pulverlack verwendet werden. Außerdem sind einige Aufbereitungsverfahren sehr energieaufwendig und widersprechen dem Ziel, Ressourcen einzusparen. Der Grund für die bisher geringen Möglichkeiten Pulverlackreste weiterzuverarbeiten ist seine chemische Aktivität. Dies bedeutet, dass bei einer Erhitzung der Pulverlackrest an Metall haftet und Maschinen verkleben und zerstören kann. Da der Materialstrom jedoch der Abfallwirtschaft vorzuziehen ist, ist es das Ziel dieser Arbeit, eine wirtschaftliche und innovative Möglichkeit zu finden, um den Pulverlack in ein hochwertiges Kunststoffgranulat umzuwandeln. [1]

1.1 Motivation

Der europäische Markt für Pulverlack weist ein jährliches Wachstum von ca. 5 % auf. Darüber hinaus wird vor allem im Asien-Pazifikraum immer häufiger Pulverlack verwendet. Für 2020 wird ein globales Umsatzvolumen von ca. 12,53 Mrd. USD prognostiziert. Im Jahr 2006 wurden 1,1 Millionen Tonnen Pulverlack verarbeitet. Dies entspricht einem Marktanteil von ca. 9 % aller Lacksysteme. Diese Zahl zeigt noch mal deutlich das Marktpotenzial von Pulverlacken. Der Einsatz von Pulverlack ist mittlerweile nicht nur auf Metalle beschränkt, sondern findet erste Anwendungen auch bei der Beschichtung von Holz und Kunststoffen. Durch die steigende Verwendung entsteht gleichzeitig immer mehr Pulverlackabfall, der bisher aufwendig thermisch entsorgt werden muss. Dabei entstehen in der Regel Entsorgungskosten von ca. 180 €/Tonne für den Pulverlackanwender, wobei die Tendenz steigend ist.
In Deutschland wurden im Jahr 2014 3.320 kunststoffverarbeitende Unternehmen registriert. Diese Unternehmen sind in den Bereichen Kunststofferzeugung, -verarbeitung und im Kunststoffmaschinenbau tätig. Durch das neu entwickelte Verfahren können diese enormen Mengen Pulverlack zum ersten Mal energetisch sinnvoll und in großen Mengen stofflich in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Dadurch kann den Pulverlack verarbeitenden Unternehmen eine Entsorgungssicherheit geboten werden und sie erhalten einen Verwertungsstatus. Da Pulverlackanwender geringere Entsorgungskosten (bis max. gegen Null) haben würden, kann man von einer großen Akzeptanz dieser Technologie ausgehen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass es dezentral in Betrieben umsetzbar sein wird. Das zu entwickelnde Kunststoffgranulat aus Pulverlackresten soll die Anforderungen herkömmlicher Kunststoffgranulate erfüllen und somit flexibel einsetzbar sein. [1]

1.2 Zielsetzung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit ist, ein hochwertiges Abfallmaterial aus der Pulverlackbeschichtung als Kunststoffgranulat für Prozesse durch Extrusion und danach Spritzgussteile ohne Metallhaftung seitens des Pulverlacks herstellen und verarbeiteten zu können. Duroplastische Oversprays bestehen aus Mischungen von nicht ausreagierten Harz- und Härtersystemen. Die Vernetzung und damit die Aushärtung erfolgt unter Wärmeeinwirkungen von 180–200 ºC. Die Molekülketten härten dabei irreversibel aus. Für die Recycelbarkeit in Kunststoffverarbeitungsmaschinen, wie z. B. Extrudern und Spritzgussmaschinen, muss der Pulverlackabfall zunächst ausgehärtet werden, um die Metallhaftung auszuschließen. Ziel dieser Arbeit ist es, Pulverlackreste mittels eines Reaktionspartners/Reaktanden in einem chemisch inerten Zustand zu überführen. Es sollen innovative pulverförmige Reaktanden eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur zugefügt, das reaktive Bindemittel im Pulverlack/Overspray deaktivieren. Die Pulverlackrest-Reaktand-Mischung kann dann zu einem hochwertigen Kunststoffcompound im Extruder verarbeitet werden. Durch das neue Verfahren, bestehend aus der Deaktivierung und Extrusion, sollen Ressourcen eingespart und die Nachhaltigkeit gesteigert werden.
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich des Weiteren mit Haftungstheorien hinsichtlich einer thermischen Deaktivierung von duroplastischen Pulverlackabfällen zwischen Pulverlack- und Metalloberflächen. Der Fokus liegt dabei auf den am häufigsten angewandten Pulverlacksystemen in Europa: Epoxid-, Polyester- und Hybridkombinationen.

1.3 Aufgabenstellung

Die gemischten Pulverlackreste werden analytisch identifiziert und anschließend chemisch in einen inerten Zustand überführt, damit sie beim Erhitzen nicht mehr an Metall haften. Dafür wurde ein innovativer Lösungsansatz mit relevanten Parametern und zugehörigem Lösungsweg entwickelt (siehe Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Schematische Darstellung des Lösungswegs

a) Analytische Charakterisierung von Pulverlacken
1. Ermittlung von geeigneten Analyseverfahren für Altpulverlacke im Vergleich zu reinen Pulverlacken

b) Methoden zu Aufhebung der Metallhaftung
1. Aufhebung der Metallhaftung durch Antihaftbeschichtungen
2. Aufhebung der Metallhaftung durch chemische Deaktivierung
3. Versuchsplanung und Herstellung der Proben für die ermittelte chemische Analyse
4. Auswertung der Ergebnisse und Bestimmung eines geeigneten Reaktanden

c) Experimentelle und analytische Untersuchung des chemischen Reaktanden
1. Chemische Beschreibung des Reaktanden und Darstellung der spezifischen Reaktion mit dem Pulverlack
2. Ermitteln von Möglichkeiten zur Verarbeitung von Pulverlack und Reaktanden im Extruder und Erstellung von Probekörpern
3. Prüfung der erstellten Probekörper und Vergleich mit Standardmessungen
4. Analytische Untersuchungen der Probekörper und Vergleich mit Reinstoffen
5. Zusammenfassung der Ergebnisse
6. Wirtschaftliche Betrachtung zwischen chemischer und thermischer Deaktivierung des Pulverlacks

2 Grundlagen der Pulverlack-Technologie

2.1 Pulverlacke nach DIN

Pulverlacke sind nach EN ISO 8130-14:2004 feine Harzteilchen, entweder thermoplastisch oder wärmehärtend, die im Allgemeinen Pigmente, Füllstoffe und Additive enthalten, die beim Lagern unter geeigneten Bedingungen einteilig bleiben und nach Applikation durch Schmelzen und gegebenenfalls Härten eine Beschichtung ergeben. Die Zusammensetzung von Pulverlacken ist der Abbildung 2.2 zu entnehmen. [2]

Thermoplastische Pulverlacktypen

Bei thermoplastischen Pulvern entsteht die Filmbildung rein physikalisch durch Aufschmelzung auf den vorgeheizten Objekten.

Duromere Pulverlacktypen

Duromere (härtende) Pulver sind Pulverlacktypen, bei denen die Filmbildung durch chemische Vernetzung bei hoher Temperatur nach Aufschmelzung und Verfließen erfolgt (siehe Kapitel 2.3.1).

2.2 Aufbau einer Pulverlackbeschichtung

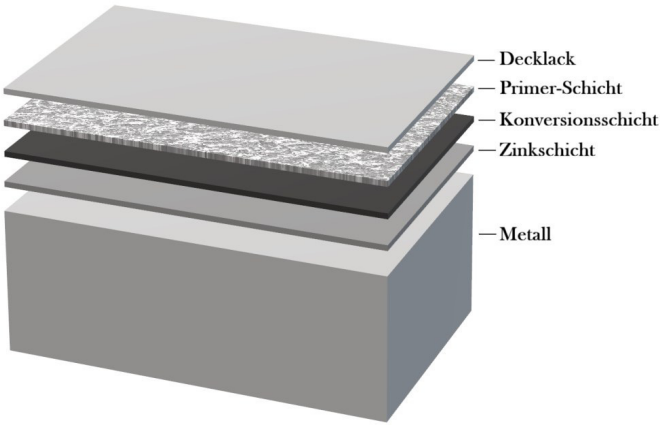


Abbildung 2.1: Schichtaufbau eines Pulverlacksystems

Alle elektrisch leitenden Metallteile, die auf 200 °C erhitzt werden, wie Stahl, verzinkter Stahl, Edelstahl, Aluminium und Messing, können pulverbeschichtet werden. Sie werden

durch die darüberliegende Zinkschicht vor Korrosion geschützt. Die Korrosionsbeständigkeit wird noch durch eine Konversionsschicht erhöht. Diese besteht aus nichtmetallischen, meist anorganischen sehr dünnen Schichten auf der Metalloberfläche. Sie wird in der Regel durch chemische Reaktion einer wässrigen Behandlungslösung mit dem metallischen Untergrund erzeugt. Die nachfolgende Primer-Schicht dient vor allem der Haftung des Decklacks. Ferner eigenen sich zum Pulverbeschichten mit speziellen Anlagen und Pulvern auch Glas, Keramik und Holz (MDF-Platten) (siehe Kapitel 2.5.1).

Decklacke

Decklacke übernehmen den mechanischen und chemischen Schutz des darunterliegenden Schichtaufbaus. Sie sind für wichtige Qualitätsmerkmale, wie Kratzfestigkeit, Wetter- und Lichtbeständigkeit, Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit, verantwortlich. Nicht immer ist eine glatte Oberfläche erwünscht. Im industriellen Bereich kommen häufig sogenannte Strukturlacke (z. B. Hammerschlaglacke) zur Anwendung, bei denen über die Lackrezeptur gezielt ‚Oberflächenstörungen' hervorgerufen werden. Bezüglich des Glanzgrades unterscheidet man zwischen glänzenden und matten Decklacken. Die Glanzeinstellung kann, je nach Anforderungsprofil, durch Füllstoffzusätze oder durch Verwendung von Mattierungsmitteln erreicht werden.

a) Einschicht-Decklacke

Einschicht-Decklacke können sowohl die alleinigen Überzüge direkt auf dem Untergrund (Außendosenlackierung, Haushaltsgeräte usw.) als auch die Schlussschicht eines Beschichtungssystems bilden. Decklacke kaschieren den Untergrund vollständig. In der Regel zieht man für Einschicht-Decklacke, sogenannte Uni-Farbtöne, vor, die keine Effekt-Pigmente enthalten. Unipigmentierte Einschicht-Lacke (Klarlacke) werden üblicherweise als alleiniger Überzug direkt auf den Untergrund aufgetragen.

b) Zweischicht-Decklacke

Wenn die Korrosionsschutzanforderungen an die Pulverbeschichtung besonders hoch sind, sind Zweischichtaufbauten aus Pulvergrundierung und Pulverdecklack und/oder Klarlack die optimale Lösung. [3] Je nach Anforderung muss der Beschichtungsaufbau sehr sorgfältig ausgewählt werden.

Wichtig ist eine auf den Untergrund abgestimmte Beschichtung, um eine gute Haftung, eine undurchlässige Beschichtung und optimalen Korrosionsschutz zu erreichen. [4]

2.3 Zusammensetzung von Pulverlacken

In Abbildung 2.2 sind die einzelnen Bestandteile von Pulverlacken schematisch dargestellt.

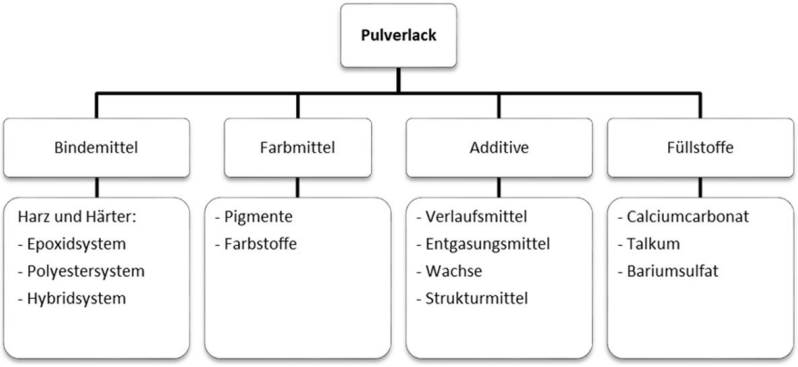


Abbildung 2.2: Zusammensetzung von Pulverlacken

2.3.1 Harze/Bindemittel/Filmbildner

Filmbildner (DIN 55945 (1999–07))

Der Filmbildner ist das Bindemittel, das für das Zustandekommen des Films notwendig ist. Als Bindemittel bezeichnet man nach DIN 55945 den nichtflüchtigen Anteil eines Beschichtungsstoffes ohne Pigmente und Füller, aber einschließlich Weichmacher und anderer nichtflüchtiger Hilfsstoffe. [5]

„Die Hauptkomponenten jedes Lacksystems sind die Bindemittel. Diese bilden die Lackfilme, die Basis, die alle Feststoffteilchen im Lack umhüllt. Sie bestimmt die grundlegenden Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit, Härte und Stabilität des Lackfilmes. Bindemittel bestehen aus langkettigen, meist organischen Verbindungen, die reaktiven Gruppen enthalten. Für Pulverlacke kommen Kunstharze zum Einsatz, die entweder miteinander oder über einen Härter zu verzweigten Makromolekülen vernetzen können.“ [6]

Duromere Pulverlacksysteme

Epoxidharze

Epoxidharze (EP-Systeme), die auf Bisphenol-A basieren, gehören zu den bedeutenden Pulverlacksystemen, wobei zu den wichtigsten Härtern beschleunigtes oder modifiziertes Dicyandiamid (DCD) zählt. Die Löslichkeit des DCD im Epoxidharz beeinflusst die Filmqualität und kann durch Modifizierung verbessert werden. So kann etwa die Chemikalienbeständigkeit und der Korrosionsschutz durch Phenole erhöht oder die Persistenz gegen Lösemittel, Säuren und Vergilben durch Carbonsäurehydride verbessert werden. Der Einsatz von Imidazolderivate als Härter erfolgt hingegen nur bei matten Beschichtungen. Diese Pulverlacke werden für gewöhnlich für die Beschichtung von Pipelines und Rohrleitungen sowie in der Elektronikindustrie im Innenbereich verwendet.

Hybridsysteme

Bei Hybridsystemen kommen COOH-funktionelle Polyesterharze mit einer Molmasse von einigen 1000 g/mol zum Einsatz. Sie werden in diesem Fall aufgrund ihrer größeren Molmasse als die verwendeten Epoxidharze als Stammharz/Härter bezeichnet. Pulverlacke, die aus diesem Hybridsystem bestehen, verfügen über eine bessere Farb- und UV-Beständigkeit als andere Epoxide. Aufgrund ihrer unzureichenden Wetterbeständigkeit werden Hybridsysteme-ebenso wie andere EP-Systeme-vornehmlich für Innenanwendungen eingesetzt.

Polyesterharze

In Mitteleuropa werden vor allem Polyestersysteme verwendet, die sich aus Harzen auf der Basis von sauren Polyestern und Härtern aus Hydroxyalkylamiden zusammensetzen. Durch das bei der Härtungsreaktion freigesetzte Wasser beträgt die Schichtdicke maximal 120 µm, da sonst die Entstehung von ‚Nadellöchern' (Defekte, englisch: Pinholes) droht. Da in der Pulverlackierung jedoch Schichtdicken von unter 100 µm angestrebt werden, ist diese praktische Begrenzung im Regelfall zu vernachlässigen. Polyesterpulver haben eine ausgezeichnete Beständigkeit im Außenbereich sowie eine hohe Beständigkeit gegen Vergilben durch ultraviolettes Licht. Ihre chemische Beständigkeit ist etwas geringer als die der Epoxidharze.

Tabelle 2.1: Überblick der verschiedenen duromeren Pulverlacksysteme [3]

Duromere Systeme			
	Harz	Härter	
EP	Epoxidharz	Phenolische Härter Imidazolin-Derivate Anhydridaddukte	Innen
EP-DCD	Epoxidharz	Modifiziertes Dicyandiamid	Innen
EP-SP	COOH-Polyesterharz	Epoxidharze	Innen
SP-TGIC	COOH-Polyesterharz	TGIC	Innen und außen
SP-HAA	COOH-Polyesterharz	Hydroxyalkylamidhärter	Innen und außen
SP-GE	COOH-Polyesterharz	Aromatische Glycidylester	Innen und außen
SP-PUR	OH-Polyesterharz	Isocyanataddukten Blockierte	Innen und außen
AC-PUR	OH-Acrylatharz	Isocyanataddukten	Innen und außen
AC-DAA	Glycidylacrylat-Harz	Dodecandicarbonsäure	Innen und außen

Nach DIN 55945 verbindet das Bindemittel „die Pigmentteilchen untereinander und mit dem Untergrund und bildet mit ihnen gemeinsam die fertige Beschichtung. In pigment- und füllstofffreien Beschichtungsstoffen umfasst das Bindemittel alle nichtflüchtigen Bestandteile.“ Die Aufgaben der Bindemittel sind vielfältig: Sie sorgen für die Resistenz der Beschichtung gegenüber Chemikalien und biologischen Medien und sind sowohl für den effektiven Oberflächenschutz durch gute Haftung als auch für Elastizität und Härte des Lackfilms zuständig. Nach dem Auftrag des Lackmaterials wandelt sich dieses in einen festen geschlossenen Filmbildungsverbund um [5]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die duromeren Systeme, ihre Harz/Härter-Kombinationen sowie ihre Anwendungsbereiche.

2.4 Klassisches Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken

Im Vergleich zu Nasslacken erfordern die besonderen Eigenschaften von pulverförmigen Stoffen ein komplett verändertes Fertigungskonzept. Die Förderung sowie Misch- und Homogenisierungsprozesse von Pulvern benötigen den Gebrauch von besonderen Aggregaten.

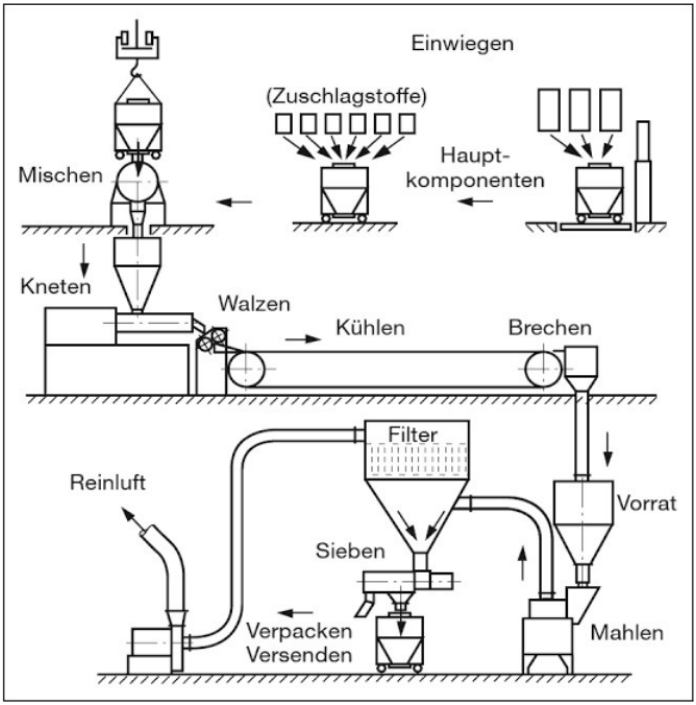


Abbildung 2.3: Pulverlackherstellung [3]

Prozessschritte

Aufgrund der Abwesenheit der Lösemittel und der hohen Viskosität ist der Einsatz einer besonderen Produktionstechnologie erforderlich. Die Prozessschritte für die klassische Pulverlackfertigung sind, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, folgende:

Vorlegen der Lackbestandteile

Um die pulverförmige Konsistenz des Pulverlacks gewährleisten zu können, werden überwiegend pulverförmige oder pulverisierbare Rohstoffe, z. B. als Granulat,

verwendet. Da der Einsatz flüssiger Bestandteile zu Inhomogenitäten in den Aggregaten führen kann, sollten flüssige Rohstoffe vermieden oder nur auf kleine prozentuale Anteile reduziert werden, die dann in Form von Masterbatches Anwendung finden können.

Mischen/Homogenisieren

Die physikalische Vormischung der Rohstoffe erfolgt unter Zuhilfenahme von Überkopf-, Henschel-, Taumel- oder Pflugscharmischern. Bei diesem Vorgang wird keine Homogenisierung, wie etwa bei flüssigen Bestandteilen, sondern lediglich eine Mischung der einzelnen pulver- oder granulatförmigen Partikel erzielt.

Extrudieren

In einem Extruder werden die vorgemischten Rohstoffe bei 80–120 °C geschmolzen und homogenisiert (Schmelzhomogenisierung). Als Extruder können Einschnecken-, Doppelschnecken-, Planetenwalzenextruder und Ko-Kneter zum Einsatz kommen. Die Misch- und Knetprozesse des Extruders erzeugen eine homogenisierende Wirkung. Die unschmelzbaren Pigmente und Füllstoffe werden mit den Bindemitteln benetzt und auf die benötigte Korngrößenverteilung dispergiert. Erst eine intensive Homogenisierung garantiert bei der Applikation eine gute Filmbildung.

Walzen und Kühlen

Das noch ca. 100 °C warme Extrudat wird durch Walzen zu einem dünnen Materialband verarbeitet. Den hohen Wärmezustand des Extrudat senken spezielle Kühlwalzen und -bänder auf Raumtemperatur, wodurch mögliche Neben- und Vernetzungsreaktionen unterbunden werden.

Brechen und Mahlen

Die erforderliche Teilchengröße entsteht, indem das dünne Materialband auf Chipgröße vorgebrochen und nachfolgend durch Parteller-, Sichter-, Stift- oder Trichtermühlen nach dem Prinzip der Prallzerkleinerung gemahlen wird.

Sieben

Mit Hilfe von Zyklonen, Schwing- oder Rotationssieben werden die zu kleinen und großen Partikel aus dem Spektrum der Korngrößenfraktionen isoliert.

Abfüllen/Verpacken

Der letzte Arbeitsschritt umfasst die Konfektionierung und Etikettierung des fertigen Pulverlacks in Gebinden mit einem Fassungsvermögen zwischen 2,5 kg und 1.000 kg.

2.5 Applikationsverfahren

2.5.1 Substratvorbehandlung vor der Beschichtung

Bei der Pulverbeschichtung ist die Vorbehandlung der Metalloberfläche unterschiedlich, angefangen von einer Reinigung über eine mehrstufige Bearbeitung bis hin zum Auftragen einer Konversionsschicht. Nur wenn die Metalloberfläche von isolierenden Verunreinigungen befreit ist, können elektrostatisch geladene Pulverpartikel auf der geerdeten Metallfläche haften.

2.5.2 Elektrostatisches Sprühen

Beim elektrostatischen Pulverbeschichten werden die aufgeladenen Pulverteilchen im elektrischen Feld zum geerdeten Werkstück transportiert. An dem Werkstück haften die Pulverteilchen aufgrund der Coulombkräfte. Bei diesem Applikationsverfahren finden zwei verschiedene Verfahren zur Aufladung der Pulverlackteilchen Anwendung:

a. **Korona-Verfahren**: Als Korona-Aufladung wird das Austreten von freien Elektronen aus einem elektrischen Leiter verstanden. Die freien Elektronen und die ionisierten Pulverteilchen werden in einem Hochspannungsfeld, welches mit einer Elektrode am Kopf der Sprühpistole beim Pulveraustritt erzeugt wird, negativ aufgeladen. Die negativ geladenen Teilchen haften dann auf dem geerdeten Werkstück. Bei der Anwendung des Korona-Verfahrens kann es bei zu geringem Abstand zum Metallteil oder bei zu spitzen Kanten am Werkstück zu einem Rücksprüheffekt kommen. Ebenso können durch die entstehende Ionenwolke die ankommenden Pulverteilchen abgestoßen werden. Mittels sog. ‚ionenarmer' Systeme können die Nachteile eingedämmt werden, indem geerdete Gegenelektroden an der Außenseite den Ionenstrom teilweise auf das Werkstück zurücklenken. [7] [8]

b. Triboelektrische Verfahren: Beim triboelektrischen Verfahren werden die Pulverteilchen durch reibungselektrische Effekte aufgeladen. Der Vorgang erfolgt beim schnellen Strömen durch eine Kunststoffröhre, wobei die Teilchen positiv aufgeladen werden. Über eine geerdete Gegenelektrode, dem sog. Influenzionisator, wird die hohe negative Ladung auf der Innenseite der PTFE–Kunststoffröhre abgeleitet, weil sie die weitere Reibungsaufladung beeinträchtigen würde. PTFE (Polytetrafluorethylen) ist ein unverzweigtes, linear aufgebautes, teilkristallines Polymer aus Fluor und Kohlenstoff. Das Tribo-Verfahren verfügt über eine gute Eindringtiefe und ist für die Beschichtung von Kanten und Hohlräumen (Faraday-Käfigen) besser geeignet als das Korona-Verfahren. [8]

3 Grundlagen der Haftung

Die Haftung auf metallischem Untergrund ist eine erforderliche Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit der Pulverbeschichtung. Zur Gewährleistung des Langzeitverhaltens beschichteter Substrate ist die Verbindung der Schicht mit dem Substrat von entscheidender Bedeutung.

Die Festigkeit unterliegt zwei grundlegenden Faktoren:

- der Adhäsion
- der Kohäsion

Wichtigstes Element ist die Adhäsion. Sie charakterisiert die Kraft, die an den Kontaktflächen der Oberflächen wirkt. Die Kohäsion dagegen bezeichnet die Zusammenhangskräfte zwischen den Atomen bzw. Molekülen eines Stoffes innerhalb einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers. Bisherige theoretische und empirische Untersuchungen ergaben ein komplexes Bild des Phänomens Haftung.

Die molekularen Bindungskräfte, das Zusammenwirken von Substratoberfläche und Substratinnerem sind auch heute noch schwierig quantitativ zu beschreiben. Entsprechend dem atomaren und molekularen Aufbau eines Stoffsystems weisen die Oberflächen unterschiedliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen auf, wodurch auch die Größe der Haftung unterschiedlich ausfällt. Die Forschung geht heute davon aus, dass die die Haftung bewirkenden Vorgänge nicht nur an den obersten Moleküllagen stattfinden, sondern abhängig von Aufbau und Struktur der Stoffsysteme mehrere Atom- bzw. Molekülschichten umfassen. Die Existenz einer Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht mit einer bestimmten Struktur, die sich in einem bestimmten Zustand befindet, muss in die Untersuchungen zur Adhäsionsneigung berücksichtigt werden. [9]

Haftung definiert sich in den aus zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen resultierenden Erscheinungen, die als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung des Verbunds auftreten. Sie ist durch eine bestimmte Festigkeit charakterisiert, welche als Haft- oder Adhäsionsfestigkeit σ_H bezeichnet wird.

$$\boldsymbol{\sigma_H = \frac{F_i}{A_W}} \tag{3.1}$$

F_i repräsentiert die innere Kraft pro Flächeneinheit (Haftkraft), die experimentell nicht zugänglich ist. A_w ist die beim Bruch entstandene wahre Oberfläche. Mit den bekannten

Prüfmethoden lassen sich die Haftkraft und daher auch die Haftfestigkeit nicht direkt messen. Für die mechanische Festigkeit wird ein summarischer Ausdruck, die sog. Verbundfestigkeit σ_V, bestimmt.

$$\boldsymbol{\sigma_V = \frac{F_a}{A_g}} \tag{3.2}$$

F_a ist die messbare äußere Kraft pro Flächeneinheit. A_g die bestimmbare geometrische Oberfläche. Bei der Trennung des Verbunds wird der Adhäsions-, der Kohäsions- bzw. der Mischbruch unterschieden. Die Bruchart erschließt sich jedoch aus dem Wert σ_v nicht unmittelbar und muss daher durch die mechanische Prüfung mit den Bruchcharakteristiken kombiniert werden. [10]

Ursachen der Haftung

Adhäsion beschreibt die Haftungskraft, die zwei Fügeteile an ihren Grenzflächen zusammenhält. In der wissenschaftlichen Praxis werden die Adhäsion und Verbundfestigkeit häufig synonym gebraucht. Die Schwachstellen des Verbunds sind oft die Grenzschichten, sodass die Gesamtfestigkeit entscheidend von der Adhäsion abhängt. Mindestens zwei verschiedene Stoffe sind an der Adhäsion beteiligt.

- Unter Adhärens versteht man die an einem anderen Material haftende Substanz. Bei Pulverlacken können hierunter Harz und Härter, Bindemittel und Klebstoffe eingeordnet werden.
- Adhärent ist das Material, an dem das Adhärens haftet. Bei der Pulverbeschichtung agiert das Metall als Adhärent.

Bislang ließ sich die Adhäsion durch keine einheitliche Theorie erklären. Ausschlaggebend dafür ist die Komplexität der involvierten physikalischen, chemischen und mechanischen Faktoren, die eine Reihe von Theorien hervorgebracht haben, von denen jede für sich nur einen besonderen Aspekt der Adhäsion beschreibt. In der praxisrelevanten Haftung von Adhärens und Adhärent müssen für gewöhnlich mehrere Theorien Eingang finden, um so die verschiedenen Elemente zu berücksichtigen, die für die Gesamtadhäsion ausschlaggebend sind. Die zwei wichtigsten Arten der Adhäsion sind in Abbildung 3.1 dargestellt

- Die mechanische Adhäsion
- Die spezifische Adhäsion

Sie umfassen sämtliche Adhäsionsmechanismen, die auf chemischen, thermodynamischen und physikalischen Prinzipien basieren. Sie repräsentieren die relevanten Mechanismen für die Haftung. Die spezifische Adhäsion wird unterteilt in:

a. Physisorption

b. Chemisorption [11]

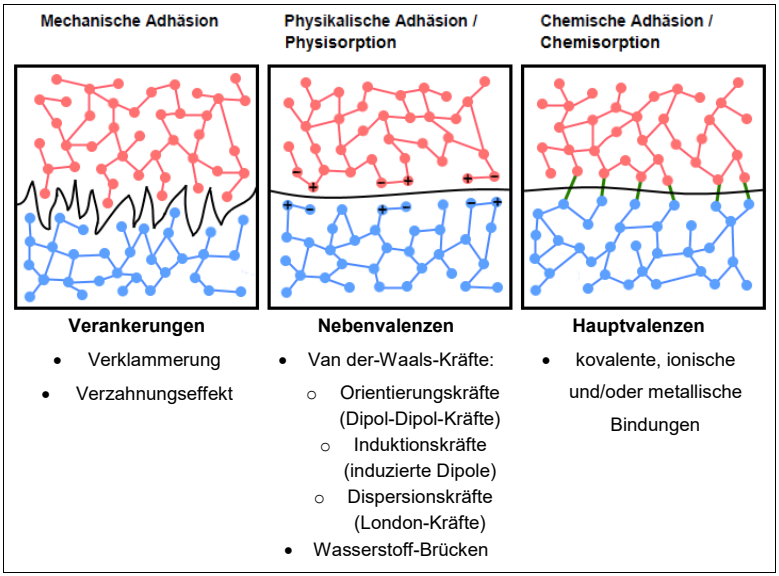


Abbildung 3.1: Arten der Adhäsion [12]

a) Bei der Physisorption werden die absorbierten Moleküle durch physikalische Kräfte gebunden. Es handelt sich um Kräfte, die relativ schwach wirken, da ihre Bindung nicht durch chemische Prozesse erfolgte. Die Bindungsenergien der Physisorption bewegen sich im Bereich von 4–40 kJ/mol. Eine Form solcher Kräfte ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen fluktuierenden, induzierten Dipolen, auch Van-der-Waals-Kräfte genannt.

b) Von Chemisorption spricht man, wenn die Bindung zwischen Teilchen und der Oberfläche mehr kovalente Bindungsanteile aufweist. Von einer chemischen Bindung unterscheidet sich die Chemisorption jedoch dadurch, dass die chemisorbierten Teilchen auf der Oberfläche des Adsorbens beweglich sein können. Die adsorbierten Teilchen können auf der Oberfläche verteilt oder in streng geometrischer, der Struktur der Adsorbensfläche entsprechender Ordnung vorliegen.

Die Adsorptionsenthalpie der Chemisorption ist sehr viel größer als die der Physisorption. Bei der Chemisorption treten Adsorptionsenthalpien in der Größenordnung der chemischen Bindungsenthalpien auf. Typische Werte betragen etwa 200–400 kJ/mol. Von Ausnahmen abgesehen ist die Chemisorption immer exotherm. [13]

3.1 Haftung von Pulverlacken

Bei Pulverlacken spielen folgende Haftungskräfte eine Rolle:

- Elektrostatische Kräfte
- Interpartikuläre Kräfte:
  Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Pulverpartikeln
- Kapillare Haftkräfte
- Einflussnahme der Oberflächenrauigkeit auf Haftkräfte [8]

Elektrostatische Kräfte

Mit Hilfe elektrischer Feldkräfte wird die Pulverbeschichtung auf metallische Werkstücke ermöglicht. Dabei wird der zu beschichtende Gegenstand gegenüber den Teilchen des Pulverlacks entgegengesetzt aufgeladen. Pulverlackpartikel lassen sich somit ohne Zwischenträger gezielt zur Werkstückoberfläche transportieren und dort als Beschichtung applizieren. Die auf der Anziehung und der Abstoßung beruhenden Ladungen können durch elektrostatische Kräfte als gestreckte Teilchen zur Haftung gebracht werden. Diese wirken als Flächenkräfte, da die Ladungen infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung nur an der Oberfläche der Teilchen positioniert sind und die elektrischen Kräfte an den Ladungen angreifen. Sowohl große Ladungsdichten auf den Teilchenoberflächen als auch hohe Feldstärken in der unmittelbaren Beschichtungszone, hier zwischen der geladenen Teilchenwolke (Sprühgerät) und der Werkstückoberfläche, sind dabei notwendig. Alle Beschichtungsprozesse basieren auf den folgenden theoretischen Gesetzmäßigkeiten: Teilchentransport, Abstoßung und Anziehung der Pulverlackteilchen. [14] [15]

Ausbildung der Pulverschicht durch elektrische Haftkraft

Die Coulombsche Kraft zwischen der Partikelladung und der Gegenladung (in Form der Spiegelladung im Werkstück) muss größer sein als die Schwerkraft. Der spezifische elektrische Widerstand des aufgetragenen Pulvers muss so hoch sein, dass die Ladungen

vor dem Erreichen der Schmelzphase im Ofen nicht abfließen können. Bei der Spiegelladung wird durch Influenz von der Ladung Q in der Metallplatte eine entgegengesetzte Ladung erzeugt. Die elektrischen Feldlinien sowie die Coulombkräfte zwischen erzeugender Ladung und Platte verhalten sich so, als ob sich eine Ladung Q im Abstand R hinter der Metallplatte befindet. Die erzeugende Ladung wird also an der Metalloberfläche ‚gespiegelt'. Die Ladung auf dem Pulverteilchen influenziert auf dem geerdeten Werkstück eine gleich große Flächenladung entgegengesetzter Polarität. Diese Ladungsverteilung kann man ersetzen durch eine Punktladung im Partikelmittelpunkt und eine entsprechende Spiegelladung im gleichen Abstand auf der anderen Seite der Werkstückoberfläche. Die Anziehungskraft zwischen zwei gleich großen Ladungen entgegengesetzter Polarität beträgt [8] :

$$\mathbf{F = Q \cdot E = \frac{Q^2}{16 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot s^2}} \tag{3.3}$$

F Kraft in Newton

Q Ladung in Coulomb

s Abstand des Ladungszentrums zur Elektrode in µ

ε_0 elektrische Feldkonstante

E Feldstärke N/C

Die Coulombsche Kraft der Spiegelladung fällt schnell mit dem Abstand und wirkt daher nur auf sehr kurze Entfernungen (1 mm). Für ein Pulverpartikel mit einem Durchmesser d = 50 µm, einer Dichte = 1,5 g/cm^3 und einer spezifischen Ladung Q* = 1 µ C/g ist sie z. B. bereits in einem Abstand s = 150 µm kleiner als die Schwerkraft F_s. Standardmäßig werden Teilchengrößen von 80 µm eingesetzt. Für die Beurteilung der Haftkraft des aufgetragenen Pulvers kann man die Wirkung der benachbarten Teilchenladungen nicht unberücksichtigt lassen. Betrachtet man die Pulverschicht als ein aus mehreren Lagen mit der Dicke des mittleren Korndurchmessers bestehendes homogenes Medium mit einer konstanten Raumladungsdichte $\boldsymbol{\rho_s}$, so ist die Haftkraft der obersten Lage nicht mehr vom Abstand abhängig (wie bei zwei Kondensatorplatten mit konstanter Ladung). [8]

Bei Pulverbeschichtungen wirken folgende Kräfte auf das geladene Pulverteil im Sprühstrahl:

- die elektrische Kraft $F_E = Q \cdot E_T$
- die Schwerkraft $F_s = m \cdot g$
- der Luftwiderstand $F_w = 3\pi \cdot \eta_L \cdot d \cdot v$

Die elektrische Kraftkomponente setzt sich aus der Feldkraft und der Coulomb`schen Kraft der Spiegelladung zusammen, wobei letztere nur in unmittelbarer Nähe der Werkstückoberfläche (ca. l mm) wirksam wird und lediglich bei den Haftkräften zu berücksichtigen ist. Aufgrund der wechselseitigen Beziehungen zwischen Feldstärke, Partikelladung und Partikelgeschwindigkeit tritt eine weitgehende Homogenisierung des Feldes ein. Die für den Transport der aufgeladenen Pulverpartikel maßgebliche Feldstärke E_T ist deshalb im gesamten Raum zwischen Zerstäuber und Werkstück nahezu konstant.

Da die Ladung Q der Oberfläche *A* proportional ist und damit dem Quadrat des Durchmessers d, dieser in den Luftwiderstand aber nur linear eingeht, verringert sich die Relativgeschwindigkeit gegenüber der umgebenden Luft mit sinkender Teilchengröße. Für kleine Partikel von 10 µm Korngröße liegt sie damit nicht mehr über der Luftbewegung in der Kabine. Noch kleinere Teilchen werden deshalb bevorzugt mit der Abluft weggeführt und gelangen nicht zum Werkstück. Das zurückgewonnene Pulver hat folglich eine andere Korngrößenverteilung als das Frischpulver und wird als Overspray bezeichnet (Abbildung 3.2). Im mittleren Durchmesserbereich folgen die zerstäubten Partikel weitgehend den von der Koronaelektrode zum Werkstück führenden Feldlinien. Die gröberen Teilchen haben aufgrund ihrer großen Oberfläche eine hohe Ladung Q, sodass auch die Feldkraft sehr stark ist und die Teilchen selbst gegen die Luftströmung den Feldlinien folgen. Ihr Anteil ist deshalb in den Randzonen und auf der Werkstückrückseite besonders hoch. Erst bei sehr groben Pulverkörnern (d > 60 µm) überwiegt der Einfluss der Schwerkraft, sodass der Auftragswirkungsgrad für diese Kornfraktionen wieder sinkt.

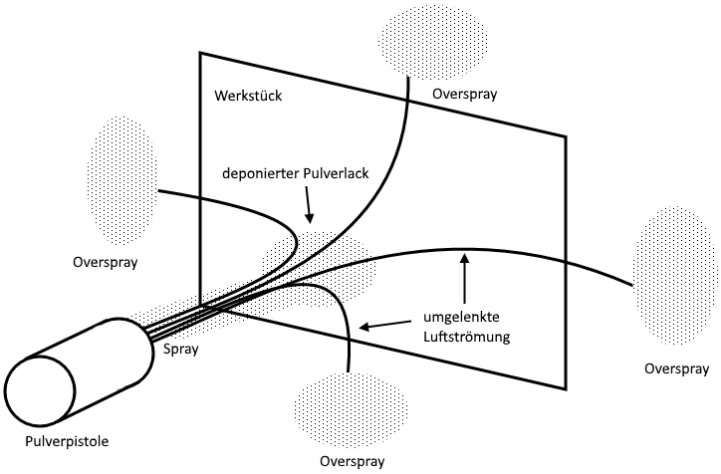


Abbildung 3.2: Entstehung von Overspray

Interpartikuläre Haftkräfte

Interpartikuläre Haftkräfte sind für das Verhalten eines feinkörnigen Pulverlacks bestimmend. Sie können mitunter zu problembehafteten Effekten wie Zusammenbacken oder schlechter Fließfähigkeit führen. Andererseits können sie verfahrenstechnisch zur Pulverbeschichtung genutzt werden. Sowohl Rumpf [16] als auch Schubert [17] geben eine umfassende Übersicht über die Haftkräfte zwischen Partikeln. Stieß [18] greift diese Zusammenstellung auf und teilt nach Haftmechanismen mit und ohne stofflicher Verbindung ein.

Van-der-Waals-Kräfte

Zwischen den benachbarten Oberflächen von Atomen, Molekülen und Partikeln können Dipol-Wechselwirkungen bestehen. Diese sogenannten Van-der-Waals-Kräfte haben jedoch nur eine stark begrenzte Reichweite von etwa 100 nm. Ist der Abstand zwischen trockenen Partikeln jedoch geringer als 100 nm, besitzen die Van-der-Waals-Kräfte eine große Bedeutung. Sie sind stets negativ und bewirken deshalb immer eine Anziehung. Die Van-der-Waals-Kräfte fassen als Oberbegriff die Keesom-, Debye- und London-Kräfte zusammen.

Zusammenfassung und Analogie der interpartikulären Wechselwirkungen bei Pulverlacken

Bei geringen Partikelabständen dominieren die Van-der-Waals-Kräfte über die Kapillarkräfte und die Coulomb-Kräfte. Sie nehmen jedoch mit zunehmendem Abstand deutlich ab. Die elektrostatischen Kräfte hingegen sind über eine größere Reichweite wirksam, allerdings liegt ihr Betrag bei geringen Partikelabständen mehrere Größenordnungen unterhalb des Beitrags der Van-der-Waals-Kräfte. Die weitreichenden Kapillarkräfte dominieren ab einem Partikelabstand von etwa 10^{-9}m sowohl über die elektrostatischen Kräfte als auch über die Van-der-Waals-Kräfte. Bei trockenen Pulverlackpartikeln treten unterhalb der kritischen Luftfeuchte kaum Kapillarkräfte auf, demzufolge verursacht die Van-der-Waals-Kraft die maßgebende Wechselwirkung zwischen den Partikeln. [14]

3.2 Vernetzungen von Pulverlacken

Thermohärtende Pulverlacke werden nach dem Aufsintern auf den zu beschichtenden Werkstücken durch Einwirkung von Wärme chemisch vernetzt, wodurch sie ihre anfänglichen thermoplastischen Eigenschaften verlieren und durch spätere Wärmeeinwirkung nicht wieder aufgeschmolzen werden können. Chemisch gesehen kommen für thermohärtende Pulverlacke zwei Arten von Vernetzungsreaktionen in Frage: die Polyaddition und Polykondensation.

Die Polymerisationsreaktion spielt in der Pulverlack-Industrie nur bei den UV-härtende Pulverlacken eine Rolle. Folgende Anforderungen werden an duroplastische Pulverlackmaterialien für die Vernetzung gestellt:

- bei Normaltemperatur fest (Schmelzpunkt > ca. 65 °C)
- niedrige Schmelzviskosität
- genügend hohe Glasübergangstemperatur (mindestens 40–70 °C), sodass ein Sintern während der Lagerung unterdrückt wird
- spez. Durchgangswiderstand liegt bei ca. 1016 Ωcm
- relative Dielektrizitätskonstante ca. 2–6
- günstige Härtungstemperaturen (ca. 120–200 °C).

Die Filmbildung von Pulverlacken wird bestimmt durch Bindemittel und Vernetzer und ist damit der entscheidende Faktor bei den Rezepturen der Lacke.

Typische Zusammensetzungen in Massenprozent von pigmentierten Pulverlacken sind:

- Bindemittel incl. Vernetzer ca. 60 %
- Pigment und Füllstoffe ca. 40 %
- Additive ca. 1–3 %

Die chemischen Härtungsreaktionen (Vernetzungsreaktionen) werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt bzw. bei Pulverlacken überhaupt erst ausgelöst.

Gemäß der Arrhenius-Gleichung,

$$\boldsymbol{k_R = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \tag{3.4}$$

worin k_R die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A der Faktor, E_a die Aktivierungsenergie der Reaktion, T die Temperatur in Kelvin und R die allgemeine Gaskonstante sind, verdoppelt bis vervierfacht sich die Geschwindigkeit einer gewöhnlichen organisch-chemischen Reaktion bei Temperaturerhöhung um 10 Kelvin. Die Erwärmung bei Pulverlacken wird zum primären Aufschmelzen der Pulverschicht benötigt, damit die Lacke zunächst verlaufen und danach chemisch reagieren (härten). Durch Molekülvergrößerung und durch Vernetzung steigt die Glasübergangstemperatur T_g des Bindemittels und damit des Films stetig an. Erreicht die Glasübergangstemperatur T_g die aktuelle Härtungstemperatur des Films, so werden die Moleküle immer weniger beweglich und damit werden reaktive Gruppen immer langsamer bzw. treffen seltener zusammen. Zu diesem Zeitpunkt liegt die flüssige Phase neben vernetzten Bereichen vor. Sobald sich ein durchgängiges makroskopisches Netzwerk gebildet hat, spricht man von Gelierung. Dann ist der Festkörperanteil (Gelpartikel) sehr hoch und die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems wird durch Diffusionsprozesse in der nun hochviskosen flüssigen Phase bestimmt. Dies kann unter Umständen erst lange nach dem sogenannten Gelierungspunkt eintreten. Auch wenn dieser überschritten ist, läuft die chemische Reaktion meist zunächst unbeeinträchtigt weiter. Erst später setzt erkennbar die Diffusionskontrolle ein. Die während der Reaktion des Harzes ansteigende Glasübergangstemperatur T_g des Systems bewirkt zum Ende der Reaktion eine glasartige Erstarrung. Die Härtung kommt schließlich zum Stillstand, wenn die Glasübergangstemperatur T_g über der aktuellen Filmtemperatur liegt. Zugunsten eines möglichst hohen chemischen Härtungsumsatzes ist es deshalb vorteilhaft, die Pulverlackvernetzung bei einer Temperatur durchzuführen, die deutlich höher als die Glasübergangstemperatur T_g des vollständig gehärteten Films liegt. [19]

Es werden in Tabelle 3.1 Vernetzungen der folgenden Bindemittel betrachtet:

Tabelle 3.1: Vernetzungen der verschiedenen duromeren Pulverlacksysteme [3]

Duromere Systeme			
	Harz	Härter	
EP	Epoxidharz	Phenolische Härter Imidazolin-Derivate Anhydridaddukte	Epoxidharze/ Polyaddition
EP-DCD	Epoxidharz	Modifiziertes Dicyandiamid	Epoxidharze Polyaddition
EP-SP	COOH-Polyesterharz	Epoxidharze	Hydridharze Polyaddition
SP-HAA	COOH-Polyesterharz	Hydroxyalkylamidhärter	Polyesterharze Polykondensation
SP-GE	COOH-Polyesterharz	Aromatische Glycidylester	Polyesterharze Polyaddition
SP-PUR	OH-Polyesterharz	Isocyanataddukten Blockierte	Polyesterharze Polyaddition

3.2.1 Epoxidsysteme

Epoxidharze haben sich seit ihrem kommerziellen Durchbruch Mitte der 1940er Jahre zu einem der erfolgreichsten Vertreter der duroplastischen Kunststoffe entwickelt und zählen mittlerweile zu den vielseitigsten Hochleistungsmaterialien. 1934 wurde mit der Patentanmeldung der IG Farbenindustrie AG (P. SCHLACK) für die Darstellung von Epoxidharzen basierend auf Bisphenol A und Epichlorhydrin der Grundstein für einen rasch wachsenden Markt gelegt. 1938 erkannte Pierre Castan bei der De Trey Frères Co. in der Schweiz das Potential einer Umsetzung solcher Harze mit Härtungsreagenzien, wie beispielsweise Carbonsäureanhydriden, zur Herstellung duroplastischer Kunstharze. [20]

Darstellung von Epoxidharzen

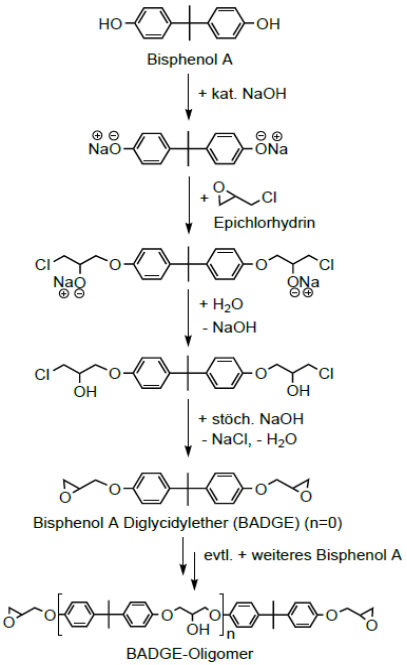


Abbildung 3.3: Darstellung von Epoxid [20]

Die Herstellung von Bisphenol A basierten Epoxidharzen erfolgt in einer zweistufigen Reaktionssequenz ausgehend von Bisphenol A und Epichlorhydrin (Abbildung 3.3). In einem ersten basenkatalysierten Schritt erfolgt die Öffnung des Epoxids durch nucleophilen Angriff des phenolischen Sauerstoffs des Bisphenol A an Epichlorhydrin. Dabei entsteht ein Chlorhydrin-Intermediat, dessen Hydroxyl-Gruppe mittels stöchiometrischer Mengen Base (z. B. NaOH) deprotoniert wird. Die daraus folgende Eliminierung von NaCl führt zur Ausbildung der Epoxidfunktion im Bisphenol A Diglycidylether kurz, BADGE. Da es durch Folgereaktionen des zunächst entstandenen Diepoxids mit noch vorhandenem Bisphenol A zur Bildung von Oligomeren kommt, wird der in Abbildung 3.3 gezeigte monomere Bisphenol A Diglycidylether (n = 0) nur bei Verwendung eines großen Überschusses an Epichlorhydrin erhalten. Bei einem Verhältnis von 10:1 (Epichlorhydrin/Bisphenol A) ergibt sich z. B. ein Anteil von > 85 % Monomer (n = 0) im Pro-

duktgemisch. Kommerziell erhältliche Badge-Harze bestehen in der Regel aus einem Oligomeren-Gemisch. Die Viskosität der Harze steigt dabei mit Zunahme der durchschnittlich enthaltenen Anzahl an Wiederholungseinheiten n. Bei flüssigen Harzen liegt das Molekulargewicht MW bei etwa 350–400 g/mol^{-1}. Die gewünschte Kettenlänge lässt sich über das Verhältnis von Epichlorhydrin zu Bisphenol A steuern. Zur Herstellung fester Epoxidharze mit $4 < n < 30$ ist der sogenannte ‚advancement process' industriell weitverbreitet. Dabei wird unter Verwendung eines ‚advancement'-Katalysators, wie z. B. eines quartären Ammoniumsalzes oder NaOH, eine Kettenverlängerung des monomeren Badge-Harzes mit Bisphenol A erzielt. [20]

Flüssige und feste Epoxidharze

Epoxidharze entstehen in Polyadditions-Anlagen durch einen mehrstufigen Prozess aus Epichlorhydrin (epoxidgruppenhaltigen Verbindungen) und hydroxylhaltiger Verbindungen wie Bisphenol-A und Bisphenol-F in Gegenwart von Natronlauge.

a) Flüssige Epoxidharze

Zu einem Überschuss an Epichlorhydrin wird im Reaktionskessel Bisphenol-A und Natronlauge so dosiert, dass die stark exothermen Additionsreaktionen kontrolliert ablaufen können. Nach Zugabe weiterer Natronlauge setzt eine Eliminierungsreaktion ein, bei dem Natriumchlorid als Nebenprodukt entsteht.

b) Feste Epoxidharze

Feste Epoxidharze werden, wie oben beschrieben (Abbildung 3.3), aus Rohstoffen mit einem molaren Überschuss an Bisphenol-A produziert. Vorzugsweise werden sie jedoch in einer separaten Produktionsanlage durch Kettenverlängerung aus einem flüssigen Basisharz durch Zugabe von Bisphenol-A bei erhöhter Temperatur hergestellt.

Vernetzung von Epoxidharzen mit Härtern

Als Epoxidharze kommen für die Herstellung von Pulverlacken vorwiegend feste Typen mit einem Schmelzbereich nach Kofler zwischen 60 °C bis ca. 90 °C in Frage. Um von Epoxidharzen dreidimensional vernetzte Polymere erhalten zu können, müssen die Harze mit Co-Monomeren (Härtern) oder Initiatoren zur Reaktion gebracht werden. Die dabei ablaufenden Additionsreaktionen haben den großen Vorteil, dass sie ohne die Bildung von flüchtigen Nebenprodukten erfolgen. Weiterhin entsteht bei Öffnung des gespannten

Oxiranrings, welcher eine kurze C-O-Bindung enthält, eine längere, nichtcyclische C-O-Bindung. Dies hat zur Folge, dass der Härtungsprozess mit einem äußerst geringen Volumenschwund verbunden ist, was insbesondere für die technische Verarbeitung von Bedeutung ist. Durch die Ringspannung der Epoxidgruppe ergibt sich eine hohe Reaktivität von Epoxidharzen gegenüber vielen chemischen Verbindungsklassen, weshalb eine Vielzahl verschiedener Härtungsreagenzien für die Vernetzungsreaktion genutzt werden kann. Die Wahl des Härters hängt dabei unter anderem von der Verarbeitungsmethode, den Reaktionsbedingungen sowie den angestrebten Produkteigenschaften ab. [20]

Epoxide mit phenolischem Härter

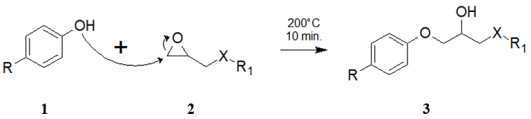


Abbildung 3.4: Epoxide mit phenolischem Härter

Das Phenol **1** besitzt am Sauerstoff der Hydroxygruppe zwei freie Elektronenpaare sowie eine hohe Elektronegativität, wodurch es besonders nucleophil ist. Dadurch ist es in der Lage, einen nucleophilen Angriff am positivierten Ring-C-Atoms des Epoxids **2** durchzuführen. Im oben dargestellten Epoxid **2** ist das linke Ring-C-Atom für diesen Angriff bevorzugt, da dieses sterisch weniger gehindert ist als das rechte. Der Angriff führt zu einer Ringöffnung, die bereits aufgrund der hohen Ringspannung eines 3-Rings begünstigt ist. Durch die folgende tautomere Umlagerung wird das entstandene Alkoholat zum Alkohol **3** protoniert.

Epoxide mit Imidazolinderivaten

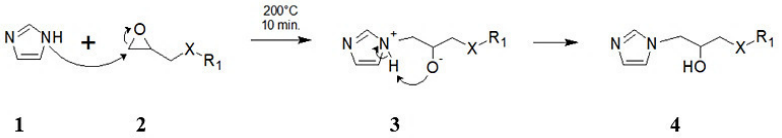


Abbildung 3.5: Epoxide mit Imidazolinderivaten

Das Imidazol **1** führt über das freie Elektronenpaar am Stickstoff einen nucleophilen Angriff am sterisch weniger gehinderten Ringkohlenstoff des Epoxids **2** durch, woraufhin eine Ringöffnung stattfindet, die durch die hohe Ringspannung begünstigt ist. Das Alkoholat **3** wird durch tautomere Umlagerung zum Alkohol **4** protoniert.

Reaktionsmechanistische Vorschläge zur Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden bei 200 °C/10 Minuten

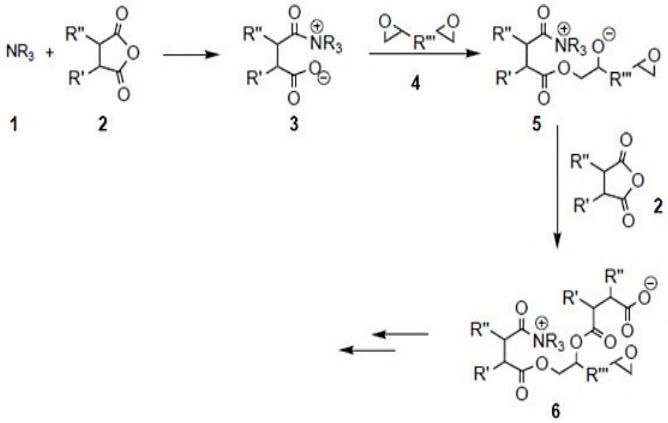


Abbildung 3.6: Reaktionsmechanistische Vorschläge zur Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden

Das tertiäre Amin **1** greift nucleophil das cyclische Anhydrid **2** am Carbonylkohlenstoff an und öffnet dadurch den Ring. Es bildet sich das Carboxylat **3**. Dieses kann mit dem negativ geladenen Carboxylsauerstoff nucleophil am sterisch weniger gehinderten Ringkohlenstoff des Epoxids **4** angreifen. Nach der nucleophilen Ringöffnung entsteht das

Alkoholat **5**, das mit dem negativ geladenen Sauerstoffatom der Alkoholatgruppe am nächsten Anhydrid-Molekül **2** am positiv polarisierten Carbonylkohlenstoffatom angreifen kann. Dadurch wird das Anhydrid acyclisch (**6**) und kann mit dem negativ geladenen Carboxylsauerstoffatom das nächste Epoxid angreifen. Dieser Ablauf wiederholt sich periodisch, sodass eine Polymerstruktur gebildet wird.

Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden unter Katalyse eines tertiären Amins bei 200 °C/10 Minuten

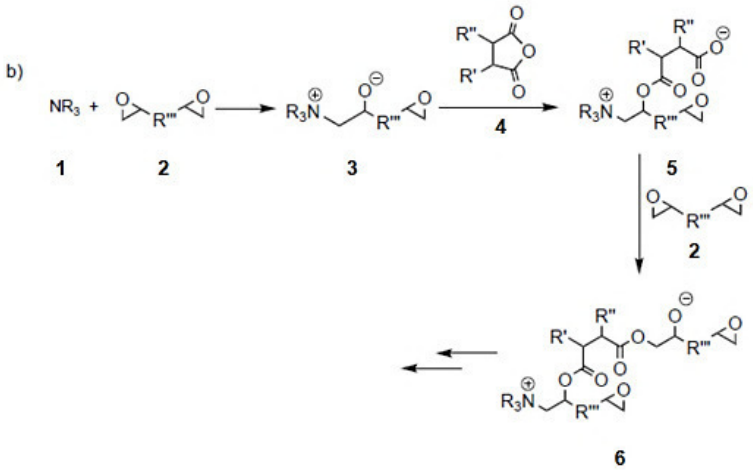


Abbildung 3.7: Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden unter Katalyse eines tertiären Amins

Das tertiäre Amin **1** greift mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms nucleophil am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Epoxids **2** an, sodass sich der Ring öffnet. Das gebildete Alkoholat **3** kann das cyclische Anhydrid **4** nucleophil mit dem Alkoholat-Sauerstoff am Carbonylkohlenstoff angreifen und so eine Ringöffnung bewirken. Das entstandene Carboxylat **5** kann nun mit dem negativ geladenen Carboxylat-Sauerstoff das nächste Epoxid-Molekül **2** nucleophil angreifen und durch nucleophile Ringöffnung das Alkoholat **6** bilden. Dieser Mechanismus wiederholt sich periodisch, sodass sich ein Polymer bildet.

Epoxide mit modifizierten Dicyandiamid

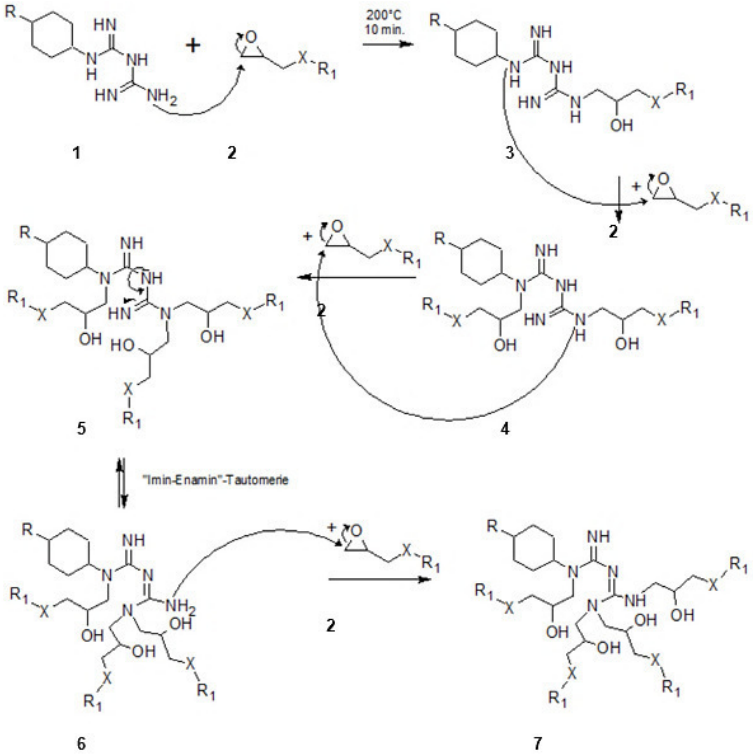


Abbildung 3.8: Epoxide mit modifizierten Dicyandiamid

Das modifizierte Dicyandiamid **1**, das auch als modifiziertes Guanidin bezeichnet werden kann, besitzt mehrere nucleophile Positionen innerhalb des Moleküls. Um eine akkurate Abschätzung der Nucleophile der einzelnen Stickstoffatome zu geben, muss betrachtet werden, welche Effekte auf diese einwirken. Zum einen besitzt das Guanidin aufgrund der Delokalisierbarkeit der π-Elektronen unter Beteiligung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome einen aromatischen Charakter, zum anderen können die, wie in Molekül **1** dargestellten, C=NH-Gruppen als Imin und somit als Schiff´sche Base angesehen werden. Schiff´sche Basen haben dabei die Eigenschaft, elektrophil am C-Atom zu reagieren, da dieses aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffs positiv polarisiert ist. Gleichzeitig bedeutet dies für die Reaktivität, dass diese Imingruppen die gleichen Ef-

fekte wie Carbonylgruppen (C=O) aufweisen (-I-Effekt, -M-Effekt), die einen elektronenziehenden Charakter haben. Dadurch werden die an diese Gruppen angrenzenden Stickstoffatome in ihrer Nucleophilie geschwächt. Das Stickstoffatom direkt neben der Modifikation (dem Cyclohexylring) besitzt aufgrund des +I-Effekts des Alkylrings zwar die höchste Nucleophilie im Molekül, ist aber wegen der Größe des Rings sterisch gehindert, sodass zunächst das Stickstoffatom mit der zweithöchsten Nucleophilie (in der NH_2-Gruppe) den ersten nucleophilen Angriff am Epoxid **2** durchführt. Dabei wird das sterisch weniger gehinderte C-Atom des Epoxidrings bevorzugt. Der Angriff löst eine durch hohe Ringspannung begünstigte nucleophile Ringöffnung aus. Anschließend wird das entstandene Alkoholat durch tautomere Umlagerung protoniert zum Guanidylalkohol **3**.
Es folgt ein weiterer nucleophiler Angriff an einem weiteren Epoxid **2** und die Bildung eines weiteren Alkoholrests am Guanidinderivat. Für diesen Angriff wird nun das eigentlich nucleophilere, aber sterisch mehr gehinderte Stickstoffatom verwendet. Darauf folgt der Angriff durch den zuerst zur Addition eingesetzten Stickstoff. Die zweite nucleophile Additionsreaktion ist zwar sterisch gehindert, ist aber dennoch bevorzugt gegenüber der dritten Addition, da in dieser der Alkoholrest zusammen mit dem Guanidin-π-System eine elektronische Abstoßung zusätzlich zur sterischen Abstoßung bewirkt. Durch die dritte Addition wird das Trihydroxyguanidinderivat **5** gebildet. Durch die Mesomerie, die innerhalb der Guanidylgruppe möglich ist, ist nun eine verkappte ‚Imin-Enamin'-Tautomerie möglich. Dadurch entsteht eine tautomere Form **6**, die eine Aminogruppe enthält, die ihrerseits in der Lage ist, eine weitere nucleophile Addition an einem Epoxid **2** durchzuführen (nucleophile Ringöffnung). Nach tautomerer Umlagerung bildet sich das stark vernetzte Guanidinderivat **7**.

3.2.2 Hybridsysteme

Bei der Herstellung von Epoxidharz/Polyester-Mischpulverlacken, sogenannten Hybrides, werden geeignete Polyesterharze verwendet, die im Molekül endständige, freie Carboxylgruppen enthalten, die über die Addition an Epoxidgruppen eine räumliche Vernetzung bewirken. Beim System SP-EP (Hybridsystem) werden COOH-funktionelle Polyesterharze mit einer Molmasse von einigen tausend g/mol eingesetzt. Da ihre Molmasse größer ist als die der verwendeten Epoxidharze, wird es als Stammharz bezeichnet. Das Mischungsverhältnis variiert dabei von 60:40 bis hin zu 10:90 von Epoxidharz (EP) zu Polyester (PES).

Das genaue Mischungsverhältnis wird durch die speziellen Anforderungen und Anwendungsbereiche festgelegt. Heute vorwiegend eingesetzte Mischungsverhältnisse sind 50:50 EP:PES bis zu 30:70 EP:PES. Hintergrund sind die steigenden Preise für Epoxid, sodass heute der Trend zu höheren Polyesteranteilen geht. Der Härtungsbereich liegt zwischen 130 °C/15 min und 200 °C/5 min. [8]

Reaktionsmechanismus: Vernetzung von sauren Polyesterharzen und Epoxidharzen bei 200 °C/10 Minuten

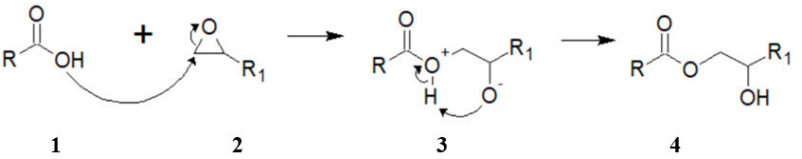


Abbildung 3.9: Reaktionsmechanismus: Vernetzung von sauren Polyesterharz und Epoxidharz

Die Carbonsäure **1** kann mit einem freien Elektronenpaar der Carboxyl-OH-Gruppe eine nucleophile Ringöffnung am Epoxid **2** bewirken, sodass sich das Alkoholat **3** bildet. Durch Tautomerie entsteht anschließend der Hydroxyester **4.**

3.2.3 Polyestersysteme

Polyester sind polymere Verbindungen, bei denen die monomeren Einheiten über die Estergruppe miteinander verknüpft sind und deren Synthese durch Polykondensation bifunktioneller Carbonsäuren bzw. deren Derivate mit Diolen erfolgen.
Die unterschiedlichen Eigenschaften der Polyester ergeben sich aus der Variation ihrer monomeren Ausgangsverbindungen.

1) Thermoplastische Polyester mit relativen Molekülmassen $M_r > 10000$ erhält man aus Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureestern und Diolen oder aus polymerisierbaren Lactonen bzw. Hydroxycarbonsäuren. Sie finden bevorzugt Anwendung als Konstruktionswerkstoff und bei der Herstellung von Polyesterfasern aus Polyethylenglycolterephthalat und Polybutylengylcolterephthalat. Neben diesen Homopolyestern finden thermoplastische Copolyester, wie etwa Polyetherester-Blockpolymere, als Elastomere und Copolyester auf der Basis 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan bei der Produktion von harten, glasklaren Spritzgussartikeln Verwendung. Weitere

Einsatzfelder sind die Herstellung von Schmelzkleber, Beschichtungsmittel und Lackharze.

2) Lineare oder schwach verzweigte Polyestervorkondensate, M_r 400 bis 6000.

Für die Herstellung von Polyurethan sind Hydroxylpolyester entscheidend. Sie werden durch die Wahl der Verersterbedingungen (Diolüberschuß) gewonnen. Adipin-, Sebacin-, Azelai- oder auch Bernstein- und Glutarsäure werden als Säurekomponenten eingesetzt. Als Diole kommen vor allem Ethylenglycol, Propandiol, Butan-1,4-diol, Neopentylglycol und Hexan-1,6-diol zum Einsatz. Zur verzweigenden Modifizierung werden oftmals Glycerin, Trimethylpropan u. a. zugesetzt.

3) Polyester aus di-, tri- sowie mehrfunktionellen Alkoholen und polyfunktionellen aromatischen Carbonsäuren mit $M_r < 10000$ werden als Polyesterharze bezeichnet.

Gesättigte Polyester entstehen durch Polyveresterung bi-oder höherfunktioneller Alkohole mit mehrfunktionellen gesättigt-aliphatischen bzw. -cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren bzw. ihren Anhydriden, z. B. Phthalsäureanhydrid (aromatisch) oder Adipinsäure (aliphatisch).

Bei Verwendung ausschließlich bifunktioneller Monomere entstehen lineare, bei Miteinsatz tri-oder höher funktioneller Monomere verzweigte Polyester. Die erzielte mittlere Molmasse lässt sich durch den Umsatz der COOH- und OH-Gruppen, bedingt durch Reaktionsdauer und Reaktionsbedingungen gesteuert erreichen. Sie liegt etwa zwischen 1000 g/mol und 30000 g/mol. Das COOH/OH Verhältnis entscheidet auch darüber, ob ein Polyester-Polyol (hydroxyfunktionell) oder ein saurer Polyester (carboxylfunktionell) entsteht. Neben chemischer Zusammensetzung und Funktionalität, mittlerer Molmasse, Molmassenverteilung und Verzweigungsgrad ist vor allem die Glasübergangstemperatur, welche sich mechanisch in der Härte widerspiegelt von herausragender Bedeutung für die Lackanwendungen. Zusammenfassend bzw. vereinfacht gilt nach Tabelle 3.2 folgende Zuordnung von Monomerstruktur und Polyesterhärte:

Tabelle 3.2: vereinfachtes Verhältnis der Monomerstruktur zur Polyesterhärte

aromatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren	→	hart
längerkettige aliphatische Dicarbonsäuren	→	weich
kurzkettige und cycloaliphatische Diole und Trimethylpropan, Pentaerythrit	→	hart
längerkettige aliphatische Diole und Glycerin	→	weich

4) Polyester aus polyfunktionellen Alkoholen und polyfunktionellen ungesättigten Carbonsäurederivaten, z. B. Maleinsäureanhydrid, werden als ungesättigte Polyester (UP-Harze) zusammengefasst. Zur Verarbeitung werden sie in einem polymerisierbaren Monomer (Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, Vinylbenzol u. a.) gelöst. Nach Zugabe von Härtern (organische Peroxide) und Beschleunigern (aromatische Amine) entstehen dabei durch radikalische Polymerisation dreidimensional vernetzte, feste und unlösliche Duromere, die als Lacke, Gießharze und Formmassen Verwendung finden. [21] (Herstellung und Darstellung von Punkt 4, siehe Anhang A)

Aufgrund ihrer spezifischen, chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften werden gesättigte Polyester für Pulverlacksysteme verwendet (Abbildung 3.10). Sie bestehen ausschließlich aus hydroxyl- und/oder carboxylfunktionellen Gruppen und sind deshalb auch nur mit entsprechend polaren Komplementärharzen verträglich. Bewährt haben sich niedermolekulare, mit Methanol hochvernetzte Melaminharze. Der hohe Veretherungsgrad fördert die wechselseitige Vernetzung des Melaminharzes mit dem gesättigten Polyester. Eine Selbstvernetzung, wie sie bei niedrig veretherten Melaminharzen auftritt, wird so verhindert. Die gesättigten Polyester zeichnen sich trotz einer geringeren Anzahl an Grundbausteinen durch eine breite Produktpalette aus. Zunächst sind die lösemittelhaltigen Polyester mit Molmassen bis zu 25000 g/mol zu nennen. Als linear oder verzweigte Produkte sind sie OH-funktionell und deshalb für die Vernetzung mit Melamin- oder Isocyanatharzen einsetzbar.

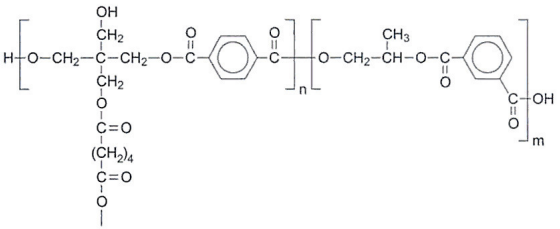


Abbildung 3.10: Darstellung von einem gesättigten Polyester [3]

Lösemittelfreie Polyester mit vergleichbarer hoher Molmasse werden als Festharze mit hydroxyl- oder carboxylfunktionellen Gruppen für Pulverlacke eingesetzt. Die mit Hydroxyl-Gruppen werden mit Polyisocyanaten kombiniert, die carboxylfunktionellen mit Isophtalsäure- oder Trimellithsäureglycidlester bzw. ß-Hydroxyalamide. [3]
In Abbildung 3.11 wird eine Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern bei 200 °C/5 Minuten dargestellt.

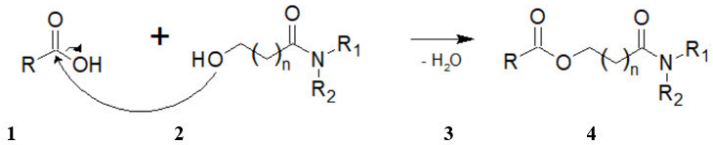


Abbildung 3.11: Vernetzungen von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern

Die terminale OH-Gruppe des Hydroxylamids **2** greift nucleophil am positiv polarisierten C-Atom der Carboxylgruppe an und substituiert dort die OH-Gruppe unter Abspaltung von Wasser (**3**). Es bildet sich das Esteramid **4**.
Hydroxyalkylamide sind toxikologisch völlig unbedenklich und die zur Amidgruppe stehenden OH-Gruppen besitzen ab ca. 160 °C eine große Reaktivität. Unterhalb dieser Temperatur zeichnen sich Polyester-Hydroxyalkylamidpulverlacke durch eine sehr gute chemische Lagerstabilität aus. Bei der Vernetzung zwischen Carboxyl- und Hydroxyalkylgruppen handelt es sich um eine Kondensationsreaktion unter Abspaltung von < 1 % Wasser.
Durch Zusatz von geeigneten Entgasungsadditiven, die für die Entfernung des während der Reaktion freiwerdenden Reaktionswassers sorgen, können auch mit diesem Pulverlacksystem genügend hohe Schichtdicken mit sehr guten lacktechnischen Eigenschaften erreicht werden (Härtungsbedingungen 160 °C/20 min bis 200 °C/5 min).

Die Abbildung 3.12 zeigt eine Vernetzung von hydroxylhaltiger Polyestergruppen gehärtet mit Isocyanaten.

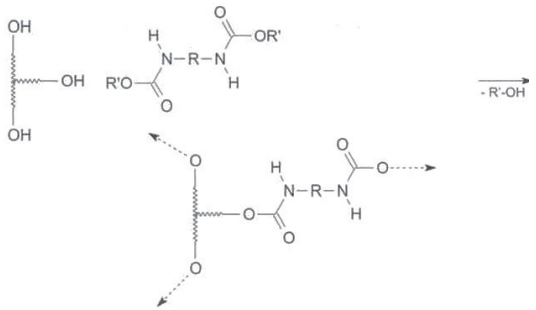


Abbildung 3.12: Vernetzung von hydroxylhaltiger Polyestergruppen gehärtet mit Isocyanaten bei 200 °C/10 Minuten [3]

Auch bei der Vernetzung von carboxylhaltigem Polyester und aromatischen Glycidester erfolgt eine Polyadditionsreaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten, wie die Abbildung 3.13 darstellt. Auch hier findet eine Polyadditionsreaktion ohne Abspaltung von Nebenprodukten statt. Bei Lacksystemen mit diesem Härtertyp ist ein höherer Extrusionsaufwand notwendig, da die speziell für diesen Vernetzertyp entwickelten Polyesterharze eine höhere Schmelzviskosität haben. Ein Vorteil der aromatischen Glycidylester ist, dass sie sich katalysieren lassen und somit die Einbrennbedingungen gesenkt werden können.

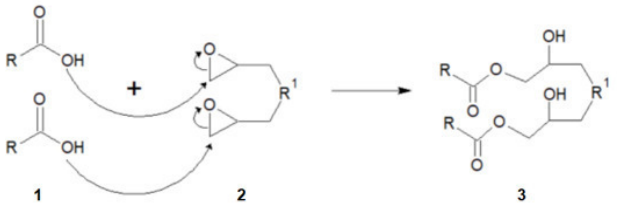


Abbildung 3.13: Vernetzung von carboxylhaltigem Polyester und aromatische Glycidester bei 200 °C/10 Minuten

Der saure Polyester **1** greift nucleophil an den sterisch weniger gehinderten C-Atomen der Epoxidringe des aromatischen Glycidesters **2** an, sodass diese geöffnet werden. Nach tautomerer Umlagerung entsteht der Dihydroxydiester **3**.

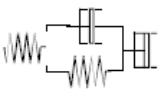
3.3 Viskositäten von Pulverlacken

Der Begriff ‚Rheologie' wurde in den 20er Jahren von E.C. Bingham und M. Reiner geprägt und geht auf das ‚panta rei' (alles fließt, alles wandelt sich) des griechischen Philosophen Heraklit (ca. 500 v. Chr.) aus Ephesus zurück. [22]
Das folgende Kapitel befasst sich mit den Grundlagen des Fließverhaltens von Lacken, die für das Verständnis der Messmethoden und Theorien der Rheologie ausschlaggebend sind.

Fließ- und Deformationsverhalten von Substanzen

Unter dem Fließverhalten eines Stoffes versteht man die irreversible Verformung als Reaktion auf eine äußere Beanspruchung. Stoffe verformen sich unter Einwirkung äußerer Kräfte (z. B. Zug-, Druck- oder Schubspannungen) elastisch oder durch viskoses Fließen, wobei sich in der praktischen Anwendung meist beide Verformungseigenschaften überlagern. Die beiden bei den idealtypischen Eigenschaften handelt es sich um die reversible, idealelastische Verformung nach Hooke und das irreversible, idealviskose Fließen nach Newton. Neben der einwirkenden Kraft und den Materialeigenschaften beeinflussen Faktoren wie Temperatur, Belastungsart, -höhe und -dauer das Fließverhalten. Tabelle 3.3 zeigt verschiedene, mechanische Modelle, die das Deformationsverhalten von Substanzen beschreiben. [23]

Tabelle 3.3: Deformationsmodelle zur Beschreibung von Substanzen [23]

Name	Beschreibung	Verhalten	Modell	Symbol
Hooke	Idealelastische Substanz	Vollständige Rückdeformation	Feder	
Newton	Idealviskose Flüssigkeit	Keine Rückdeformation	Dämpfer	
Maxwell	Viskoelastische Flüssigkeit	Viskose Deformation bleibt erhalten	Feder-Dämpfer in Reihe	
Kelvin-Voigt	Viskoelastische Festkörper	Vollständige Rückdeformation	Feder-Dämpfer parallel	
Burgers	Reale Stoffe z.B. Kunststoffe, Lacke	Viskose Restdeformation bleibt erhalten	Feder-Dämpfer in Reihe + Feder-Dämpfer parallel	

Grundbegriffe

Das Zwei-Platten-Modell eignet sich am besten, um das rheologische Verhalten zu veranschaulichen. Bei zwei planparallelen Platten muss, um die obere Platte zu bewegen, eine Kraft F aufgewendet werden. Setzt man eine laminar, ebene Schichtenströmung des Materials mit Wandhaftung voraus, stellt sich in Abhängigkeit der Fläche A und des Plattenabstands h eine materialspezifische Geschwindigkeit v ein, wie der Abbildung 3.14 zu entnehmen.

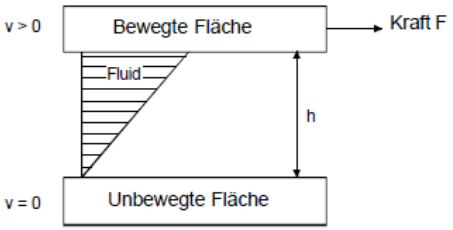


Abbildung 3.14: Zwei-Platten-Modell zur Ableitung der Viskosität [23]

Das Verhältnis von Kraft *F* zur Fläche *A* ist als Schubspannung τ definiert:

$$\boldsymbol{\tau = \frac{F}{A}} \tag{3.5}$$

In der verbreiteten Darstellung der Fließkurve wird die Schubspannung über die Scherrate *D* aufgetragen. Der Geschwindigkeitsunterschied dv zweier Strömungsschichten bezogen auf deren Höhe *dh* ist die Scherrate:

$$\boldsymbol{D = \frac{dv}{dh}} \tag{3.6}$$

Aus diesen Größen lässt sich dann die Scherviskosität bestimmen, man erhält das Newton'sche Gesetz:

$$\boldsymbol{\eta = \frac{\tau}{D}} \tag{3.7}$$

Idealviskoses Fließverhalten nach Newton

Newton'sche Flüssigkeiten weisen eine Schubspannung auf, die sich proportional zum Geschwindigkeitsgefälle verhält. Wie in Tabelle 3.5 dargestellt, kann das Newton'sche Fließen mechanisch mit einem Dämpfer beschrieben werden. Die Scherviskosität η ist in

diesem Fall eine nur von Temperatur und Druck abhängige Stoffkonstante. Es ergeben sich parallele Geraden, wenn man die Viskositäten dieser idealviskosen Flüssigkeiten gegen die Scherrate aufträgt. Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen treten in idealviskosen Medien kaum oder gar nicht in Erscheinung. Die Proportionalität zwischen Schubspannung und Schergefälle tritt nur bei Newton'schen Medien auf, wie die Fließkurven von Medien mit unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften in Abbildung 3.15 zeigen. [23]

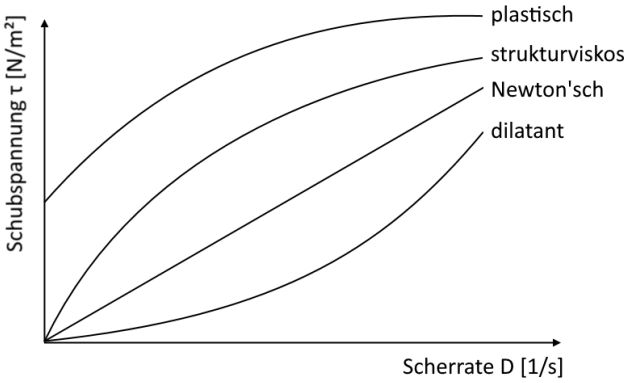


Abbildung 3.15: Fließverhalten von Medien (schematisch)

Strukturviskosität

Wenn die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt, spricht man von strukturviskosen oder pseudoplastischen Substanzen. Bei dispersen Lacksystemen wird die Strukturviskosität auf die Orientierung von Partikeln in der Strömung oder mit der Aufhebung energetischer Wechselwirkung zwischen Partikeln zurückgeführt. Bei Kunststoffschmelzen geht man vom Entschlaufen langkettiger Makromoleküle aus, ein Verhalten das den Lackierprozess begünstigt, da die Viskosität bei Förderung und Zerstäubung klein ist, bei Lagerung und Filmbildung jedoch ausreichend hoch, um ein Absetzen bzw. eine Läuferbildung bei ausreichender Schichtdicke zu vermeiden. [23]

Dilatanz

Eine weitere mögliche Reaktion aufsteigender Scherbelastungen ist die Zunahme der Viskosität, ein Vorgang, den man als dilatantes Fließverhalten bezeichnet. Er tritt vor allem in eng gepackten Dispersionen auf, in denen die ansonsten stabil dispergierten Partikel

durch die Scherbelastung aufeinandergedrückt werden und so die Viskosität durch die Reibung reversibel steigt. [23]

Fließgrenze

Beginnt ein Stoff erst mit Erreichen einer Mindestschubspannung zu fließen, spricht man von einer Fließgrenze. Der Übergang von kleinsten, elastischen Deformationen zum viskosen Fließen findet beim Überschreiten der sog. Fließgrenze statt, wobei Überstrukturen zunächst elastisch vorgespannt werden und bei Überschreitung der Fließgrenze schließlich aufbrechen. Zur mathematischen Beschreibung dieses plastischen Verhaltens stehen mehrere Modelle, z. B. von Bingham oder Casson, zur Verfügung. [23]

Zeitabhängiges Fließverhalten

Der Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate hat auch einen zeitlichen Charakter, denn die Fließeigenschaften sind auch von der Beanspruchungsdauer abhängig. Ist eine der beiden Größen konstant, ändert sich die zweite mit der Zeitdauer des Versuchs. Sinkt die Viskosität der Probe während einer konstanten Scherung, so ist das Material thixotrop. Um thixotrope Eigenschaften wissenschaftlich korrekt zu bestimmen, muss entweder die Schubspannung oder die Scherrate konstant gehalten werden. Da der zeitlich bestimmte Viskositätsabbau reversibel ist, wird zur vollständigen Charakterisierung auch der Viskositätsaufbau in einer Entlastungsphase gemessen. Die Scherrate während der Belastungsphase ist ausreichend hoch zu wählen, um die Gitterstruktur des Materials aufzulösen. In der Entlastungsphase kann bei ausreichend kleiner Scherung dann der Strukturaufbau beobachtet werden. Bei rheopexen Materialien hingegen wird ein Anstieg der Viskosität mit der Zeit beobachtet. Der zeitabhängige Strukturaufbau unter einer konstanten Scherbelastung kann nur bei verhältnismäßig kleinen Belastungen eintreten. Rheopexie ist im Gegensatz zur Thixotropie in der Praxis jedoch weniger zu finden. [23]

Aushärtungskurve eines Pulverlackes über Oszillation

Das Aushärteverhalten von Pulverlacken kann mit Hilfe eines Oszillations-Rheometer durchgeführt werden. Ein Oszillationsversuch gibt sowohl Auskunft über das elastische Verhalten, repräsentiert durch den Speichermodul G′, als auch das viskose Verhalten, beschrieben durch den Verlustmodul G′′. So kann das Aushärteverhalten entweder als zeit-

abhängiges Verhalten bei konstanter Versuchstemperatur (isothermer Test) oder als temperaturabhängiges Verhalten innerhalb eines definierten Temperaturbereiches bestimmt werden.

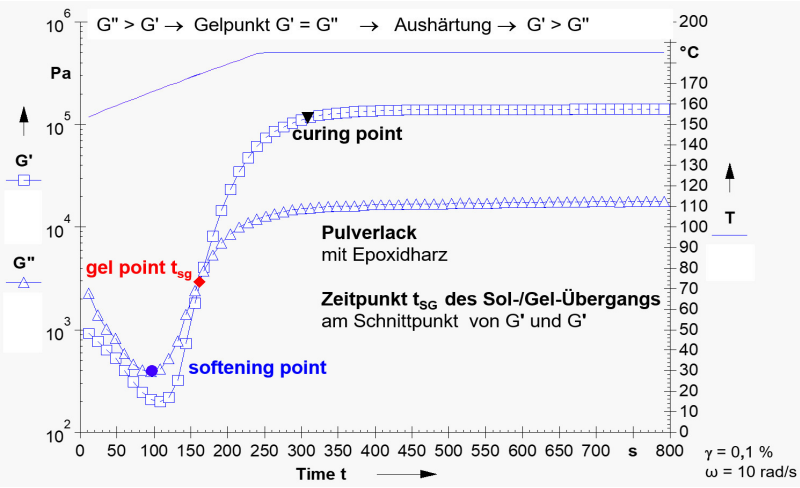


Abbildung 3.16: Aushärtung von Pulverlacken [26]

Der Prozess der Aushärtung von Pulverlacken ist Abbildung 3.16 in einem Rheometer in Platte/Platte-Konfiguration durch einen Temperaturversuch in Oszillation nachgestellt worden.

Umsetzung eines Beschichtungsablaufs durch Simulation im Rheometer

Nachdem das Pulver fluidisiert und transportiert wurde, gelangt es zu einer Düse zur Aufbringung. Innerhalb dieser Düse erfährt das Pulver eine hohe Scherbelastung, die sich auf das Fließverhalten des Pulvers auswirkt. Um dies zu charakterisieren, wird in einer Rotationsmessung im fluidisiertes Zustand der Fließwiderstand des Pulvers gemessen. Ist das Pulver vollständig fluidisiert, zeigt es ein komplexes scherratenabhängiges Verhalten. Das Verhalten des Pulvers ändert sich von scherverdünnend bei niedrigen Scherraten zu scherverdickend bei höheren Scherraten (wie beim Durchströmen der Düse). [23]

Ist der Pulverlack auf dem Werkstoff aufgebracht, beginnt der Einbrennvorgang. Dazu wird die Temperatur in definierter Weise erhöht. Nach einer kurzen Phase der Verflüssigung des Lacks startet schließlich die Vernetzungsreaktion, wodurch ein homogener, wi-

derstandsfähiger Film entsteht. Abbildung 3.16 zeigt den Verlauf von Speicher- und Verlustmodul über der Zeit für den Pulverlack. Der Speichermodul G′ charakterisiert den elastischen Anteil, der Verlustmodul G′′ den viskosen Anteil des viskoelastischen Antwortverhaltens der Probe. Zu Beginn der Messung nehmen die Moduln ab, der Pulverlack schmilzt. Am Minimum der Moduln ist der Zeitpunkt des bestmöglichen Verlaufens der Pulverlackschmelze. Im Weiteren startet die Vernetzungsreaktion, die Moduln nehmen wieder zu. Der Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul markiert dabei den Gelpunkt; also der Punkt, ab dem die elastischen Anteile in der Probe über den viskosen überwiegen und der Lack nicht mehr von selbst verläuft. Vernetzungsreaktion und damit Viskositätsanstieg kommen zum Stillstand, wenn entweder eine Glasübergangstemperatur von etwa 50 °C über der Einbrenntemperatur erreicht oder der Filmbildner vollständig abreagiert ist. Das Ende der Vernetzungsreaktion ist erreicht, wenn die Moduln nicht weiter ansteigen und parallel zueinander konstant laufen. Nach dem Einbrennvorgang hat sich ein widerstandsfähiger Film aus dem Pulverlack gebildet. Bei Pulverlacken führt die Filmbildung prinzipiell zu Entlüftungsproblemen durch die zwischen den festen Pulverlackteilchen befindliche Luft. Das kann zu Blasen und Kratern in der Beschichtung führen. Da sich grundsätzlich diese potenziellen Probleme in Pulverlackformulierungen nicht vermeiden lassen, werden Entschäumer oder Entgasungsmittel eingesetzt. Zur Verlängerung der Entgasungszeit wird demzufolge mit viskositätssenkenden Additiven, z. B. Benzoin, gearbeitet. Benzoin ist ein handelsübliches Entgasungs- und Verlaufsmittel bei Pulverlacken. [8]

Verlauf der Schmelzviskosität beim Einbrennen von Pulverlacken

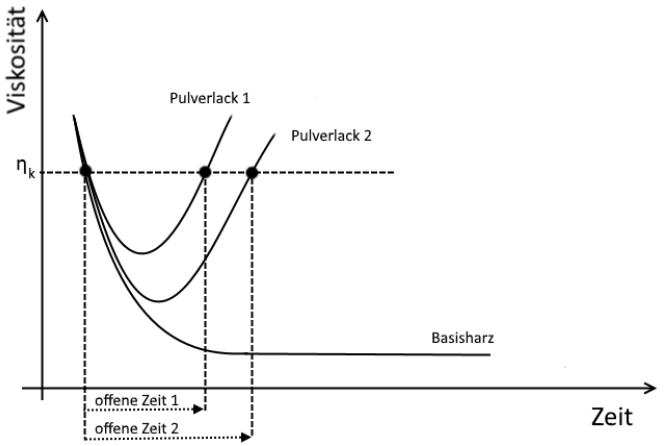


Abbildung 3.17: Viskositätsverlauf von zwei Pulverbeschichtungen

Abbildung 3.17 zeigt den Viskositätsverlauf von zwei Pulverbeschichtungen beim Aufschmelzen und beim Härten. Zuerst fällt die Viskosität durch die Temperaturerhöhung im Ofen. Nur unterhalb einer bestimmten Viskosität η_k ist ein Entweichen der Luft (Entlüftung) möglich (offene Zeit). Bei Vernetzung steigt die Viskosität schnell und stark an. Pulverlack 1 ist reaktiver (schneller vernetzt) als Pulverlack 2, d. h. die offene Zeit, in der Entlüftung und Verlauf möglich sind, ist bei Pulverlack 1 kürzer als bei Pulverlack 2. Zum Vergleich zeigt die Abbildung 3.17 auch den Viskositätsverlauf des reinen Basismaterials ohne Vernetzung. Dieser verhält sich wie ein Thermoplast (Viskositätsabfall bis zur Schmelzviskosität). Zur Verlängerung der Entgasungszeit kann mit viskositätssenkenden Additiven gearbeitet werden. Durch Benzoin (Schmelzpunkt 132–137 °C) wird z. B. die Schmelzviskosität durch eine Zusatzmenge von etwa 0,5 % verringert. Durch noch ungeklärte Reaktionen wird Benzoin häufig in das Netzwerk mit eingebaut, man bezeichnet es auch als festen Reaktivverdünner oder Lösemittel.

Haftung zwischen Metall und Pulverlack

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, die Haftung zwischen Metallen und Pulverlacken aufzuheben, damit der Pulverlack in einem Extruder bearbeitet werden kann.
Dafür ist es erforderlich genauere Details hinsichtlich der hohen Bindungskraft zwischen den Metalloberflächen des Extruders und Pulverlacken zu betrachten.

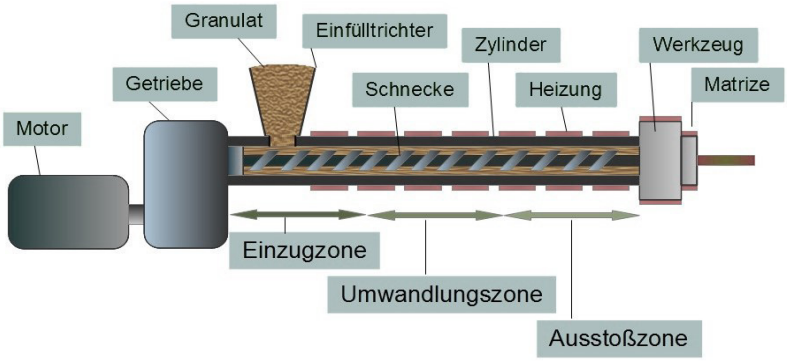


Abbildung 3.18: Schneckenextruder [24]

Extruder werden genutzt (siehe Abbildung 3.18), um Kunststoffe zu homogenisieren und zur Herstellung von thermoplastischen Halbzeugen. Gerade letzteres ermöglicht die Erstellung komplexer Bauformen, die sowohl sprödes als auch weiches Ausgangsmaterial besitzen.

Es gibt verschiedene Bauformen des Extruders:

Kolbenextruder ⟹ Druck wird mit einem Kolben erzeugt.

Schneckenextruder ⟹ Druck wird mit Hilfe einer Schneckenwelle erzeugt

Schneckenextruder finden in den Formen von Einschnecken-, Doppelschnecken-, Planetenwalzenextruder und Ko-Knetern Verwendung.

Unabhängig von der Bauform des Extruders durchläuft das Kunststoffgranulat in jeder Variante ähnliche Prozessschritte, bis es als thermoplastisches Halbzeug vorliegt:

1. Das polymere Rohmaterial wird in den Extruder über einen Einfülltrichter aufgenommen → Einzugszone
2. Das Rohmaterial (meist Kunststoffgranulat) wird innerhalb des Rohrs bewegt. Dabei kommt ein Kolben oder eine Schneckenwelle zum Einsatz → Einzugszone ⟶ Umwandlungszone ⟶ Ausstoßzone
3. Während dieses Materialtransports wird das Granulat in der Umwandlungszone durch am Rohrmantel angebrachten Heizungen erhitzt und in eine homogene und gasarme Schmelze umgewandelt. → Umwandlungszone
4. Die Schnecke befördert nun die Schmelze durch die Ausstoßzone, die ebenfalls von außen geheizt wird, bis zu einer Matrize.
   Die Form der Matrize entspricht der späteren Form des Halbzeugs.
5. Durch den permanent aufgebrachten Druck wird die Schmelze durch die Matrize gepresst.

6. Das Halbzeug liegt nach einer Abkühlphase und eventuellen Nachbearbeitung gebrauchsfertig vor.

Typische durch Extruder erzeugte Teile sind: Platten, Stangen, Fäden, Folien, Profile, Rohre, Ummantelung von elektrischen Kabeln. [24]

Aufbau und Bindungen von Metallen

Alle Metalle (mit wenigen Ausnahmen, wie etwa Gold) und Metalllegierungen besitzen auf der Oberfläche eine native Oxidschicht, die auch Hydroxygruppen enthält.
Die Atome metallischer Elemente besitzen weniger als vier Valenzelektronen, die relativ schwach an den Atomkern gebunden sind; dies lässt sich an den relativ niedrigen Ionisierungsenergien für Metallatome erkennen. Wie bei der Ionenbindung werden die Valenzelektronen zunächst abgegeben, jedoch nicht an ein benachbartes Atom, sondern sie werden mehr oder weniger frei beweglich zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen. Diese beweglichen Elektronen (Elektronengas) werden im Metallgitter als Leitungselektronen bezeichnet und besetzen eine Vielzahl energetisch, nahe beieinanderliegender Energieniveaus, die ein Energieband (Leitungsband) bilden. In Analogie zur Ionenbindung und im Unterschied zur kovalenten Bindung ist die metallische Bindung ungerichtet. Die metallische Bindung ist schwächer als die kovalente und die Ionenbindung.
Das Elektronengas (‚See' von Elektronen) ist in Abbildung 3.19 veranschaulicht.

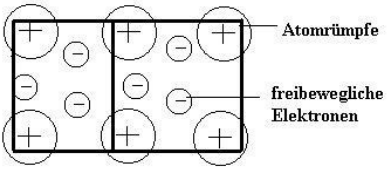


Abbildung 3.19: Aufbau von Metallen (Atomrümpfe (Metallkationen) und von π Elektronen gebildetes Elektronengas) [25]

Metallische Eigenschaften folgen aus der Existenz des Elektronengases:

- hohes Reflexionsvermögen (Glanz und Undurchsichtigkeit)
- hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit
- Korrosionsempfindlichkeit bzw. chemisches Reaktionsvermögen

Die Bindungskräfte gehören zu den mit kurzreichweitigen Wechselwirkungskräften, die mit zunehmendem Kernabstand exponentiell abnehmen.
Die Bindungsenergien betragen 50–1000 kJ/mol. [26]

Werkstoffbeschaffenheit bei Zylinderinnenwand und Schnecken

In dieser Arbeit wurde, wie in Abbildung 3.20 zu sehen, ein Extruder von Göttfert mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Schneckenlänge von 20 D zur Materialextrusion des Pulverlackes eingesetzt.

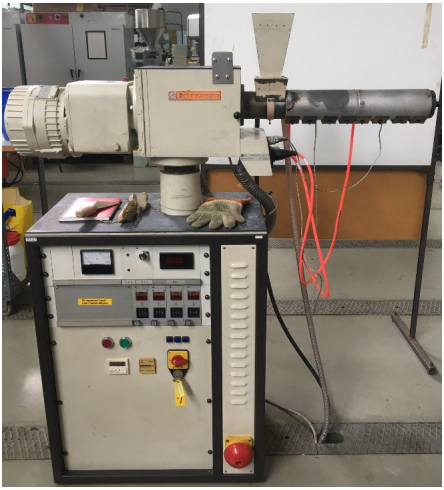


Abbildung 3.20: Extruder Göttfert

Als relevante Parameter sind folgende Daten zu betrachten:

Der Werkstoff des Zylinders ist aus Nitrierstahl 1.8550 nach DIN EN 10085 und besteht aus 34CrAlNi7-10, der Schneckenwerkstoff ist aus Nitrierstahl 1.4122 und enthält X39CrMo17-1.

Passivierung

Die Werkstoffe der Extruder, die aus den oben genannten Metallverbindungen bestehen, verändern sich bei Kontakt mit Wasser, Dampf oder Luft und neigen dazu, zu ihrem ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Legierungen, die eigens entwickelt worden sind (dazu gehören auch die Extruderwerkstoffe), um sich dieser Veränderung zu widersetzen, sind nichtrostende Stähle mit Passivierungsvermögen bei Kontakt mit einem Oxidans. Die Passivierung ist eine hauchdünne, festhaftende Oxidschicht (~ 0,01 Mikron), die sich von selbst an der Oberfläche bildet, das Fortschreiten der Korrosion verzögert und so das Grundmetall schützt. Eines der wichtigsten chemischen Elemente für die Bildung der Oxidschicht ist Chrom, ein Element, das den rostfreien Stahl auszeichnet. Seine wich-

tigste Fähigkeit besteht darin, trockener (Oxidation) und feuchter chemischer Beanspruchung (Korrosion) zu widerstehen und zwar sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen. Die inneren Metalloberflächen des Extruders und der Schnecke sind mit einer Passivierungsschicht aus Chromoxid überzogen. Durch chemische Materialien besteht die Gefahr, dass die Oxidschicht durch Korrosion angegriffen und zerstört wird.
Nitrieren ist eine thermochemische Behandlung (DIN EN 10052) eines Stahls in stickstoffabgebender Umgebung zur Erzeugung einer harten, verschleißbeständigen Randschicht. Beim Nitrieren werden die Werkstücke in stickstoffabgebender Umgebung, je nach Verfahren, auf Temperaturen zwischen 500 °C und 550 °C erwärmt und wenige Minuten bis zu 100 Stunden auf Temperatur gehalten, bevor der Stahl anschließend langsam-bei unlegiertem Stahl auch schnell-abgekühlt wird. Grundsätzlich sind fast alle Stahlsorten und auch Guss nitrierbar. Die Härte entsteht durch im Metallgitter eingelagerte Nitride. Besonders harte Nitride entstehen mit den Elementen Aluminium, Chrom, Molybdän, Titan und Vanadium.

Die durch Plasmanitrieren produzierte Verbindungsschicht ist kompakt, porenarm und verfügt dadurch über gute Schichteigenschaften. Die Nitrierschicht besteht aus einer äußeren Verbindungsschicht (VS), die bis zu ca. 20 µm dick sein kann. Die VS besteht aus Eisennitriden, dem stickstoffreicheren ε-Nitrid Fe_2N_3 und dem eisenreicheren γ`-Nitrid Fe_4N. Unterhalb der VS liegt die aus dem Grundwerkstoff und ausgeschiedenen Nitriden gebildete Diffusionsschicht (DS). Der mögliche Härtegrad richtet sich nach der Anzahl nitridbildender Elemente im Stahl. Aus diesem Grund erreichen unlegierte Stähle nur Oberflächenhärten von 250–300 HV, niedriglegierte Stähle 600–700 HV und nitrier- und hochlegierte Stähle 800–1200 HV. Der Kennwert der Nitrierhärtetiefe (Nht) ist bestimmt als der Randabstand, dem die Kernhärte +50 HV vorliegt (gemäß DIN 50190 Teil 3). Übliche Nht sind bei niedriglegierten Stählen bis 0,8 mm und bis 0,15 mm bei hochlegierten Stählen (über Härtemessung). Bei hohen Anforderungen an die Rauigkeit müssen bereits niedrige Ausgangsrauigkeiten vor dem Nitrieren vorliegen. Üblicherweise liegen die Rauigkeitszuwächse (Rz) nach dem Plasmanitrieren im Bereich von 1 µm-2 µm. Im Plasma können dichte, kompakte und somit sehr verschleißbeständige Schichten mit minimalen Rauigkeiten erzeugt werden. Bei konventionellen Gasnitrierverfahren sind die Werte für den Rauigkeitszuwachs in der Größenordnung von 2 µm-4 µm, nach einer Salzbadnitrocarburierung in der Größenordnung von 4 µm.

Bei Extruderschnecken und -zylindern kommt vor allem die Plasmanitrierung zur Anwendung. Plasmanitrieren ist ein thermochemisches Randschichtverfahren, das durch Ausbildung einer harten Oberflächenschicht eine Erhöhung der Oberflächenhärte, des Verschleißwiderstands und der Dauerfestigkeit bewirkt. Plasmanitrieren kommt bevorzugt bei Bauteilen zur Anwendung, die sowohl nitrierte als auch nicht-nitrierte Bereiche aufweisen sollen, da sich hier einfach Bereiche abdecken lassen und somit vor dem Nitrieren geschützt werden können.

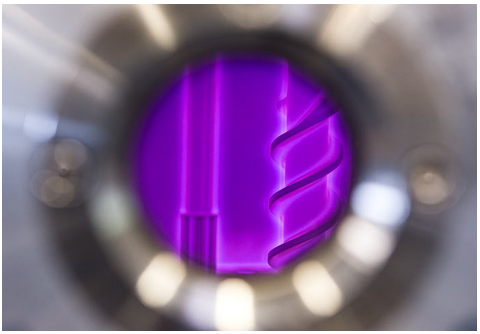


Abbildung 3.21: Plasmanitierung von Extruderschnecken [27]

Es ist ein modernes thermochemisches Verfahren, das in einem Gasgemisch aus Stickstoff, Wasserstoff und einem kohlenstoffspendenden Gas (optional) durchgeführt wird. Bei diesem Niedrigtemperaturverfahren wird eine Hochspannung zwischen der Charge und der Ofenwand angelegt. Ein Glimmsaum mit hoch ionisiertem Gas (Plasma) wird um die Bauteiloberfläche erzeugt. Die positiv geladenen Ionen treffen auf die Bauteiloberfläche in der Ofenkammer, was zur Ausbildung stickstoffreicher Nitride führt, die bei ihrem Zerfall die Bauteiloberfläche mit atomarem Stickstoff anreichern. Die erzeugten Schichten sind praktisch bis in den Bereich um 550 °C temperaturbeständig. Durch die Kombination des Absputterns von Substratmaterial mit der Eindiffusion von Elementen lassen sich Maßänderungen in engen Grenzen halten. Übliche Nitrierhärtetiefen betragen 1 mm. Durch die Variation des Gasgemischs können unterschiedliche Stahloberflächen und Härteprofile erzielt werden. [28]

Aufbau und Bindungen von Polymeren

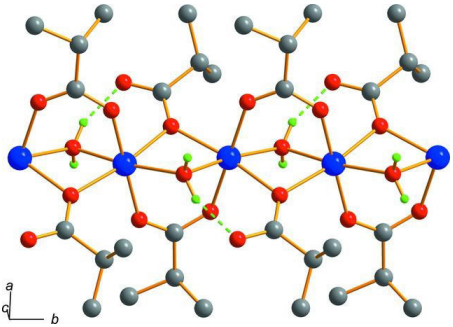


Abbildung 3.22: Aufbau und Bindungen von Polymeren [29]

Die Abbildung 3.22 zeigt die kovalent gebundenen Polymermoleküle und die zwischenmolekulare Van-der-Waals-Bindung (gestrichelt). Kunststoffe bestehen aus schwach intermolekulargebundenen Molekülen, deren Atome wiederum durch starke intramolekulare, vorwiegend kovalente Bindung verknüpft sind. Wichtigster Grund für eine Van-der-Waals´sche Bindung ist die Polarisierbarkeit der Moleküle (siehe Kapitel 3). [26]

Ursachen der hohen Anbindung zwischen Metalloberfläche und Pulverlacken durch Wechselwirkungen

Die Oberfläche eines Metalls besitzt funktionelle Gruppen. Diese sind in der Lage, mit der funktionellen Gruppe, auch Ankergruppe genannt, einer Pulverlackgruppe in Wechselwirkung zu treten oder chemisch zu reagieren. Somit werden die Moleküle auf der Oberfläche des Metalls angebunden (oder darauf verankert).

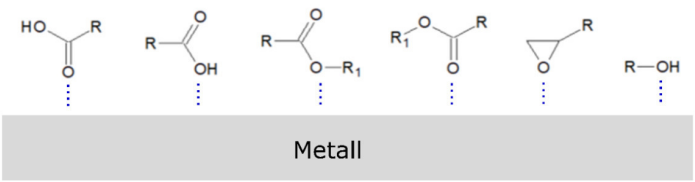


Abbildung 3.23: Wechselwirkung zwischen Metall und den funktionellen Gruppen des Pulverlacks

Da Sauerstoff eine sehr hohe Elektronegativität besitzt sowie zwei freie Elektronenpaare, können sich die sauerstoffhaltigen Gruppen an den Pulverlackoberflächen in Richtung der Metalloberfläche ausrichten (Abbildung 3.23). Da die Sauerstoffatome aufgrund ihrer hohen Elektronegativität den partiell negativ geladenen Pol des Dipols in den funktionellen Gruppen bilden, findet an der Metalloberfläche Influenz statt (siehe Abbildung 3.24).

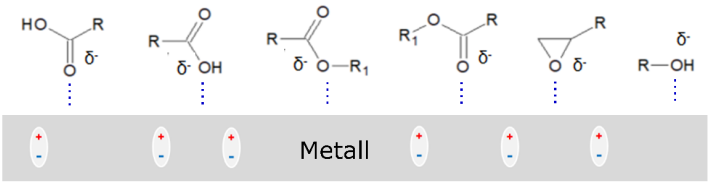


Abbildung 3.24: Influenz an der Metalloberfläche

Influenz bedeutet dabei, dass die durch den Sauerstoff zur Metalloberfläche gebrachte negative Partialladung die Oberflächenatome des Metalls dahingehend beeinflussen, dass es in diesen Atomen zu einer Ladungsverschiebung kommt. Da sich gleichnamige Ladungen abstoßen, drängt die negative Partialladung die Elektronendichte in den Atomhüllen weiter in Richtung Metallmitte, denn die negativen Ladungen streben einen größtmöglichen Abstand zueinander an. Dadurch bildet sich innerhalb des Metalls eine negative Partialladung in dieser Richtung aus. Zurück bleibt eine positive Partialladung in Richtung Oberfläche. Daraus folgt eine stärkere elektrostatische Anziehung (ungleichnamige Ladungen ziehen sich an) zwischen Metalloberflächenatomen und sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen (Coulombkraft). Sind an der Pulverlackoberfläche besonders viele sauerstoffhaltige Gruppen vorhanden, sind auch die anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen besonders stark.

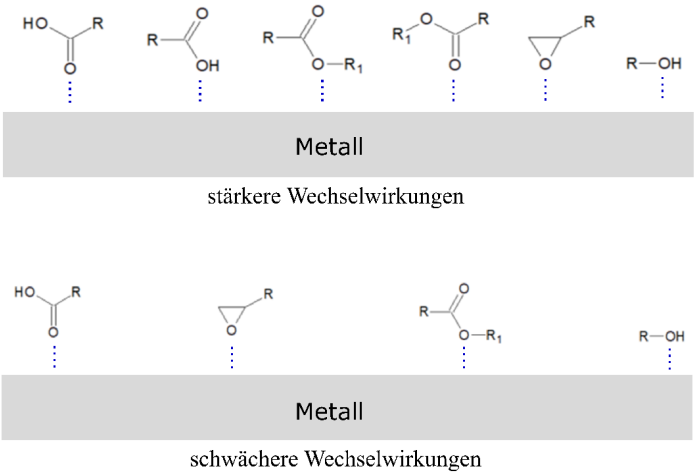


Abbildung 3.25: Wechselwirkungen zwischen Metall und den funktionellen Gruppen des Pulverlacks

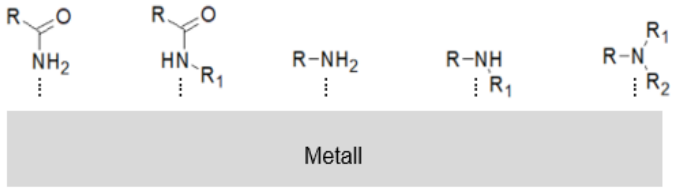


Abbildung 3.26: Wechselwirkungen zwischen Metall und den funktionellen stickstoffhaltigen Gruppen des Pulverlacks

Für stickstoffhaltige Gruppen wie Aminogruppen (siehe Abbildung 3.26) gelten die gleichen Wechselwirkungen, wobei diese nicht so stark sind wie die der sauerstoffhaltigen Gruppen, da Stickstoff eine geringere Elektronegativität besitzt als Sauerstoff und somit auch die negative Partialladung nicht ganz so stark ausgeprägt ist (siehe Abbildung 3.25). Grundsätzlich könnte nun die Hypothese aufgestellt werden, dass die Influenz und damit die elektrostatische Anziehung umso größer sind, je mehr Sauerstoffatome in einer funktionellen Gruppe enthalten sind. Allerdings spielen auch sterische Effekte eine wichtige Rolle. Die vorhandenen Estergruppen sind dabei sterisch gehindert, da der beanspruchte Raum für den organischen Rest am Carboxyl-Sauerstoff berücksichtigt werden muss.

Die Haftung von Pulverlack und Metall erfolgt somit durch Influenz, hervorgerufen durch Wechselwirkungen und kovalente Bindungen. Als ein weiterer Faktor ist die mechanische Adhäsion zu nennen. Die mechanische Verklammerung als Haftmechanismus wird durch die Oberflächenrauigkeit der Substratoberfläche ermöglicht. Die schmelzförmigen Partikel dringen aufgrund ihrer thermischen und kinetischen Energie und bedingt durch Kapillarkräfte in Unebenheiten und Hinterschneidungen ein, erstarren und bewirken eine mechanische Verklammerung. [30]

4 Analyseverfahren

4.1 Aushärtungs- und Haftungsprüfung

Für eine einwandfreie Pulverbeschichtung ist das korrekte Einbrennen des Pulverlacks eine Grundvoraussetzung, um damit eine vollständige thermochemische Polymervernetzung zu erreichen. Hierfür müssen die vom Pulverlackhersteller geforderten Einbrennbedingungen und der Temperaturverlauf des zu beschichtenden Objekts während des Einbrennprozesses im Ofen bekannt sein und berücksichtigt werden. Die Einbrennbedingungen des Pulverlacks gehen aus dem technischen Datenblatt des Herstellers hervor. Anhand einer Ofentemperaturmessung (Objekte und Umluft) können die für die Beschichtung erforderlichen Anlagenparameter festgelegt werden (Bandgeschwindigkeit/Verweildauer und Temperatureinstellung).

Bei Pulverlacken errechnet sich die Verweildauer in konventionellen Einbrennöfen wie folgt:
a) Aushärtezeit des Pulverlacksystems
b) + 5 Minuten für den ersten Millimeter Substratdicke
c) + 2 Minuten für jeden weiteren Millimeter Substratdicke

Bei einem Pulverlacksystem mit einer Einbrennbedingung von 10 Min/180 °C und einer Materialdicke von 5 mm ergibt sich beispielhaft folgende Berechnung:
a) 10 Minuten
b) + 5 Minuten
c) + 8 Minuten
= 23 Minuten

Allgemein muss die Aufheizung des Objekts und damit des Lacks wohldosiert erfolgen, damit es nicht zu Störungen kommt, und der Pulverlack muss zum Erreichen einer vollständigen Härtung lange genug auf ausreichend hoher Temperatur sein. Schlecht angeströmte Objektabschnitte bzw. massive Teile heizen sich wesentlich langsamer auf als dünne und gut angeströmte. Es besteht hier die Gefahr des Unterbrennens, d. h. der unvollständigen Härtung. In Abbildung 4.1 sind einige ‚Ofenkurven' schematisch gezeigt. [19]

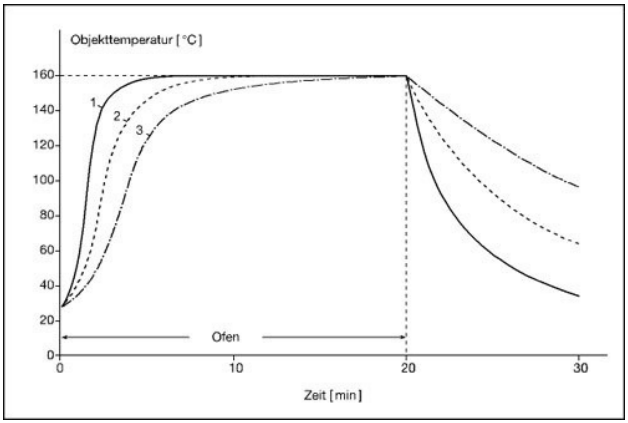


Abbildung 4.1: Ofenkurven: 1 = schnelle Aufheizung, 2 = langsamere Aufheizung, Härtung noch ausreichend, 3 = sehr langsame Aufheizung, Härtung nicht mehr vollständig [19]

4.2 Kreuzschnittprüfung

Kreuzschnittprüfung nach **(EN ISO 16276-2:2007)** ist ein Verfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Pulverbeschichtungen auf Metallen, z. B. Stahl, Aluminium, verzinktem Stahl und Kunststoff. Sie wird bei Proben mit einer Beschichtungsdicke von über 250 µm angewendet. Es handelt sich mehr um eine orientierende Prüfung, gibt aber gleichwohl in der Praxis gut verwertbare Ergebnisse.

Mit einem Einschneidegerät wird ein durchgehender Kreuzschnitt in die Beschichtung eingeritzt. Jeder der beiden Schnitte muss 40 mm lang sein. Der Winkel am Schnittpunkt der beiden Schnitte muss zwischen 30° und 45° betragen. Anschließend wird ein Selbstklebeband verwendet, ein Stück von ca. 75 mm Länge, welches auf den Schnitt geklebt und nach 5 min abgezogen wird. Der Kennwert der Untersuchung wird anhand der Angaben im Anhang A der Norm EN ISO 16276-2:2007 bestimmt. [31]

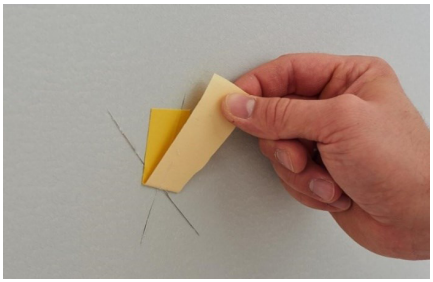


Abbildung 4.2: Überprüfung des Gitterschnitttests mittels Selbstklebeband [32]

4.3 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR)

Charakteristische Energieübergänge auf molekularer Ebene liegen oft im energetischen Bereich der IR-Strahlung. Dies wird benutzt, um Substanzen im IR-Bereich zu analysieren. Die IR-Spektren sind charakteristisch wie der ‚Fingerabdruck' eines Menschen. Die IR-Spektralanalyse ist im Gegensatz zu anderen Möglichkeiten schnell, kostengünstig und für gewöhnlich ohne spezielle Probenpräparation möglich. Das durch Wechselwirkung von Molekül- und Bindungsdipolmomenten entstehende IR-Spektrum enthält Aussagen über den Aufbau eines kompletten Moleküls, lokale Konformationen, Orientierungs- und Umgebungseffekte.

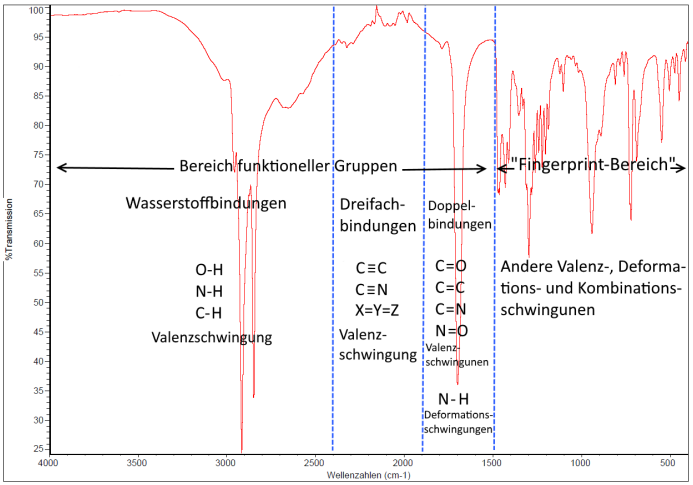


Abbildung 4.3: Analyse von IR-Spektren

Abbildung 4.3 zeigt im groben zwei Bereiche: die Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen bei 4000–1500 cm^{-1} und den so genannten „Fingerprint-Bereich“. Im Bereich von 4000–2400 cm^{-1} sind Valenzschwingungen von Wasserstoffbindungen zu finden. An diesen Bereich schließen sich bei 2400–1900 cm^{-1} Schwingungen von Dreifach- und/oder kumulierten Doppelbindungen an. Von 1900–1500 cm^{-1} treten Valenzschwingungen von Doppelbindungen und/oder Deformationsschwingungen von Aminen auf. Der in der obigen Abbildung dargestellte Bereich von 1500–400 cm^{-1} ist der sogenannte „Fingerprint-Bereich“. Dieser beschreibt das Molekül weniger Bandenspezifisch, als über sein durch Schwingungskopplungen ausgelöstes charakteristisches Absorptionsmuster. Um ein Spektrum schnell und unkompliziert zu analysieren, werden Vergleichsspektren in einer Datenbank herangezogen. Für die Untersuchung von Polymeren, insbesondere Pulverlacken, bietet sich die FTIR-Technik mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR) an.

4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DDK bzw. DSC (englisch: Differential Scanning Calorimetry) nach ISO 11357 DIN EN ISO 11357-1:201702 legt verschiedene Verfahren der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse zur thermischen Analyse von Polymeren und Polymermischungen fest. Die DSC-Messung ist ein thermisches Verfahren, welches Aussagen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polymeren ermöglicht. Es werden Wärmemengen und Reaktionsenergien bei chemischen Umsätzen in der Probe erfasst. Bei dieser Methode kann sowohl isotherm als auch mittels Temperaturrampen gemessen werden. Die DSC bietet im Vergleich zu den anderen kalorimetrischen Verfahren ein breites Spektrum an Heiz- und Kühlraten. Die einfache Probenpräparation, geringe Mengen von Prüfmaterial und schnelle Messungen machen die Methode attraktiv. Es können damit Schmelz- und Kristallisationstemperaturen ermittelt werden und bei entsprechender Kalibrierung Rückschlüsse auf Enthalpie- und Entropieveränderungen gezogen werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

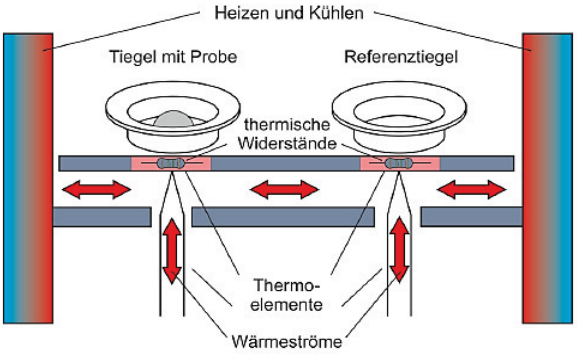


Abbildung 4.4: Dynamische Wärmestrom Differenzkalorimetrie (DWDK) [33]

In dem DSC-Gerät 822^e von Mettler Toledo befinden sich zwei Tiegel in einem Ofen, wobei einer der Tiegel mit dem Probenmaterial gefüllt ist und der andere als Referenz (leerer Tiegel) dient. Beide liegen auf Messsensoren, welche die Temperatur messen und aus ihrer Differenz auf den aktuellen Wärmestrom schließen. Probe und Referenz sind dabei demselben äußeren Temperaturprogramm ausgesetzt, und eine Wärmestromdifferenz kann auf die Probe zurückgeführt werden. Spülgase werden verwendet, um Oxidationen vorzubeugen und die Wärmeübertragung zwischen Ofen und Tiegel zu verbessern.

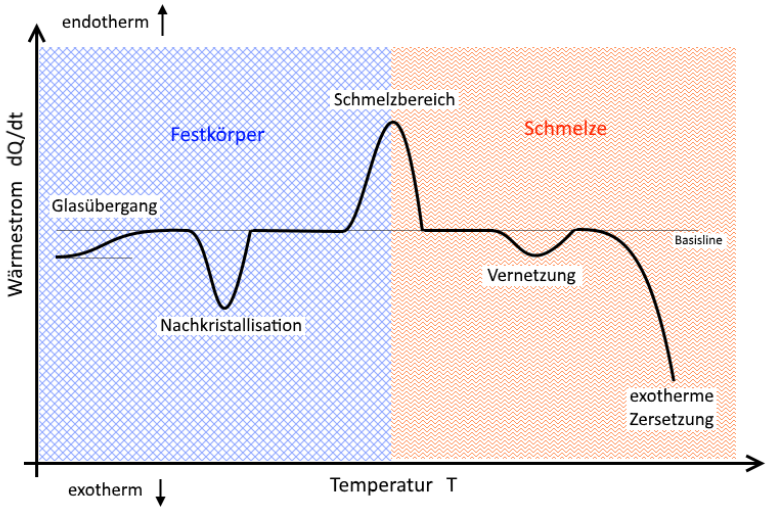


Abbildung 4.5: Schematischer DSC-Graph mit typisch auftretenden kalorischen Effekten

In Abbildung 4.5 sind exotherme (energieabgebende) und endotherme (energieaufnehmende) Prozesse zu erkennen, die durch Änderung der spezifischen Wärmekapazität hervorgerufen werden können. Für amorphe Polymere sind ausgeprägte Glasübergänge und ggf. Nachkristallisationen bezeichnend, kristalline Polymere zeigen hingegen meist nur einen Schmelzpeak. [33]

4.5 Rheometer

Mit einem Rheometer im Oszillationsmodus können viskoelastische Eigenschaften aufgezeichnet und ausgewertet werden. Die zu messende Pulverprobe wird in einem Ofen gleichmäßig bis über den Schmelzpunkt erwärmt und befindet sich zwischen zwei runden Platten in einer Messschicht von ca. 1 mm Dicke. Die obere Platte ist drehbar gelagert und mit einem Motor gekoppelt. Dieser überträgt eine sinusförmige oszillierende Kraft auf die Probe. Die Probe wird geschert und reagiert mit einer Spannung, dem Schubmodul G. Das Schubmodul ist von komplexer Natur und besitzt einen Realteil, den Speichermodul G´ und einen Imaginärteil, den Verlustmodul G´´. Der Verlustmodul ist in der Phase gegen die anregende Kraft um maximal $\pi/2$ verschoben und macht den viskosen Anteil des Schubmoduls aus. Mit dem Rheometer Physica MCR 301 mit Ofen CTD 450 von Anton Paar wurden die Aushärtungskurven der Pulverlacke aufgenommen und die Geltemperaturen bestimmt. Der Gelpunkt ist indiziert als Schnittpunkt des Speichermoduls G´ und des Verlustmoduls G´´ (Abbildung 4.6). [34]

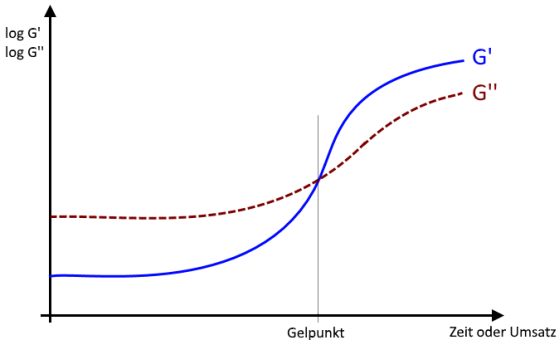


Abbildung 4.6: Schematische Änderung von Speichermodul G´ und Verlustmodul G´´ als Funktion von Zeit oder Umsatz

Abbildung 4.7: Anton Paar MCR 301 Rheometer mit Ofen CTD 450

Als Messsysteme wurden spezielle Einmaltiegel und -platten aus Aluminium verwendet, da bei Pulverlacken die Anhaftung am Metall zum Tragen kommt und die Messsysteme nur schwer vom Pulverlack zu reinigen sind.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Verfahren liefert Informationen (Abbildung 4.8) zur chemischen Zusammensetzung, Topographie und Mikrostruktur.

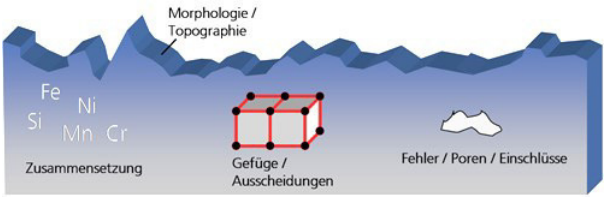


Abbildung 4.8: Verfahren zur chemischen Zusammensetzung, Topographie und Mikrostruktur [35]

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Hitachi S-2700 von der Technische Universität Berlin, Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) verwendet. Die im Vakuum befindlichen Prüfkörper werden mit einem Primärelektronenstrahl beschossen (Abbildung 4.9). Die vom Prüfkörper ausgesandte (sekundäre) Strahlung wird zur Informationsausbeute herangezogen. Vorteil des REM ist das hohe Auflösungsvermögen mit bis zu 200.000facher Vergrößerung sowie seine hohe Tiefenschärfe im Vergleich zu einem herkömmlichen Auflichtmikroskop. Dies ermöglicht die Untersuchung von Oberflächenstrukturen, die bei Korrosion, Verschleiß und Bruch entstehen**.** [35]

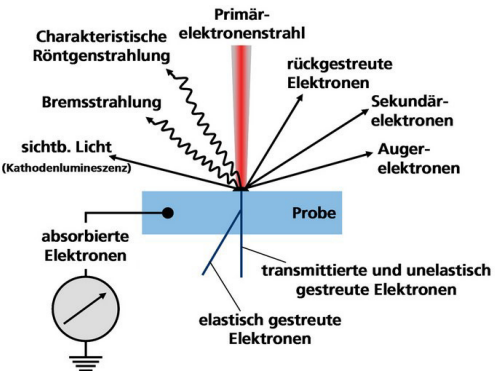


Abbildung 4.9: Sekundärelektronenkontrast und Rückstreukontrast [35]

Die bei der Untersuchung verwendeten Abbildungsarten sind der Sekundärelektronenkontrast (SE) sowie der Rückstreukontrast (BSE). Die vom Prüfkörper durch Anregung mittels Primärelektronenstrahl ausgesandten niederenergetischen Sekundärelektronen stammen aus den obersten Nanometern und bilden die Topographie der Oberfläche ab. Beim BSE-Kontrast, auch Materialkontrast genannt, werden die vom Prüfkörper rückgestreuten, hochenergetischen Elektronen herangezogen. Die Signalintensität ist von der Ordnungszahl des Elements abhängig. Schwere Elemente (hohe Ordnungszahl) führen zu einer stärkeren Rückstreuung, sodass die entsprechenden Bereiche heller erscheinen. Bereiche mit leichteren Elementen (kleine Ordnungszahl) erscheinen hingegen dunkler. Das BSE-Bild ermöglicht daher Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des Prüfkörpers bzw. deren Verteilung oder Ausscheidung verschiedener Elemente auf der Oberfläche eines Prüfkörpers. [78]

Proben für das REM müssen elektrisch leitend sein. Isolierende Proben (Minerale, Glas, Kunststoff) müssen elektrisch leitend beschichtet werden. Dazu werden die Proben entweder in einem Zerstäubungs- (‚Sputter'-) Prozess dünn (~10 nm) mit Gold beschichtet oder mit Kohlenstoff bedampft. Beide Prozesse finden im Vakuum statt. Die Beschichtung mit Gold (Abbildung 4.10) findet bei SE-Bildern Verwendung, weil sich eine sehr gut leitende Schicht auch bei komplexen Objektstrukturen ergibt und weil die SE-Ausbeute der Goldschicht besonders hoch ist. Sollen von einer Probe BSE-Bilder gemacht werden, so kann Gold nicht verwendet werden, denn die Goldschicht (Z (Au) = 79) würde zu viele Elektronen zurückstreuen.

Abbildung 4.10: Goldbeschichtete REM-Proben auf Probentellern [36]

4.7 Untersuchung nach materialographischer Querschliffpräparation

Die Proben wurden einzeln oder zu mehreren in eine Einbettform gestellt und mit einem Kalteinbettmittel aufgegossen. Anschließend setzt nach einigen Minuten der Aushärteprozess unter Wärmeentwicklung ein. Nach der Abkühlung konnten die Proben weiterverarbeitet werden. Feine Unebenheiten wurden zunächst mit Hilfe einer Diamantsuspension mit einem Durchmesser von 6–15 µm abgetragen. Im Anschluss erfolgte eine Feinpolitur mit einem Korndurchmesser von 3–1 µm. Die Proben wurden immer wieder um 90° gedreht, um Polierfähnchen zu vermeiden.
Die Schliffe wurden nach der Politur unter fließendem Wasser gründlich gereinigt, mit einem Wattebausch abgerieben und mit einem Fön getrocknet.

4.8 Schmelze-Massefließrate (MFR)

Einen wichtigen Kennwert ergibt die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten. In der ISO 1133-2:2011 Deutsche Fassung finden sich die Verfahren für Materialien, die empfindlich gegen eine zeit- bzw. temperaturabhängige Vorgeschichte und/oder Feuchte sind.
Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) und die Schmelze-Massefließrate (MFR) werden durch Extrudieren eines geschmolzenen Materials aus dem Zylinder eines Plastometers durch ein Extrusionswerkzeug mit festgelegter Länge und festgelegtem Durchmesser unter gegebenen Bedingungen von Temperatur und aufgebrachter Last bestimmt (Abbildung 4.11). Die MVR kann in die MFR umgewandelt werden oder umgekehrt, wenn die Dichte des Materials bei der Prüftemperatur bekannt ist.

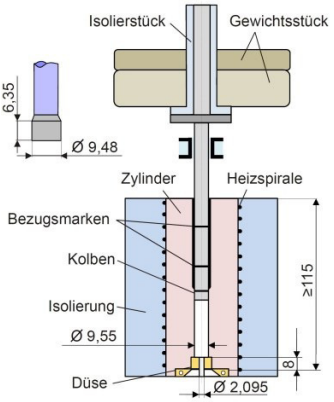


Abbildung 4.11: Gerät zur Bestimmung der Schmelze-Fließrate [37]

Als Schmelzindex wird der MFR-Wert definiert, der die Materialmenge in Gramm angibt, die bei einem bestimmten Gewicht und einer bestimmten Temperatur in zehn Minuten durch eine Kapillare mit definierten Abmessungen fließt:

$$\boldsymbol{MFR = \frac{m \cdot 600}{t}} \tag{4.1}$$

mit

m Mittelwert der Masse der Abschnitte
t Zeitintervall für das Abschneiden

Der Schmelzindex wird in der Einheit g (10 min) $^{-1}$ angegeben.

Die für Thermoplaste (in dieser Arbeit LLDPE) üblichen Prüfparameter sind aus der Norm ISO 1133 zusammengestellt. Die jeweilige Prüftemperatur wird in Abhängigkeit des Werkstoffs und des eingesetzten Gewichts (Nennmasse) der Prüfnorm entnommen. [38]

4.9 Zugprüfung

Diese Verfahren werden verwendet, um Zugverformungsverhalten von Probekörpern zu untersuchen und die Zugfestigkeit, den Zugmodul und andere Gesichtspunkte der Zugspannungs-/Dehnungs-Beziehung unter festgelegten Bedingungen zu ermitteln.
Zur Untersuchung des Zugverformungsverhaltens der hergestellten Verbundwerkstoffe wurden Zugversuche gemäß DIN EN ISO 527 bei Normklima mit einer Universalprüfmaschine der Firma ‚Zwick Modell 63336/101' (Abbildung 4.12) vorgenommen.

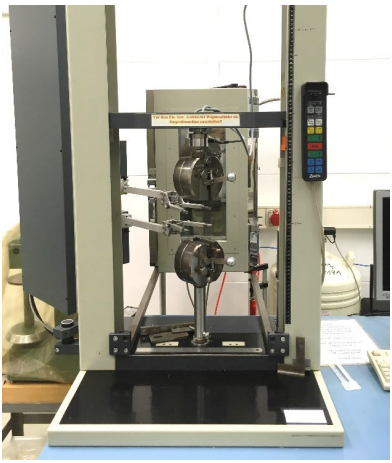


Abbildung 4.12: Zugprüfmaschine der Firma Zwick Modell 63336/101

Hierzu wurden mindestens zehn spritzgegossene Schulterproben Typ 1A präpariert, die entlang ihrer größten Hauptachse mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min bis zum Bruch gedehnt wurden. Die aufgebrachte Zugkraft und die Längenänderung der Probe wurden während des Versuchs mit Hilfe von mechanischen Tastern (10 kN_8301 mit Multisens1) geprüft.
Bei der Abbildung handelt es sich um ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm, das den grundsätzlichen Verlauf unterschiedlicher Kunststoffe angibt. Die Versuche differenzieren die Kennwerte der Streckdehnung und Streckspannung (angegeben mit Y = Yield) von der Bruchdehnung und Bruchspannung (angegeben mit B), da der Materialbruch erst nach der Verstreckung durch starkes Fließen eintritt. Die maximale Spannung (angeben mit M) kann abhängig vom Werkstoff entweder die Streckspannung oder die Bruchspannung sein. So kann gemäß Abbildung 4.13 reines LLDPE ein Kurvenverlauf der Form

‚b' aufweisen, während der Kurvenverlauf eines reinen Füllstoffs ‚a' entspricht. Sämtliche in den Zugversuchen ermittelten Ergebnisse zu vergleichen, erschien aus dieser Perspektive nicht zielführend, weswegen lediglich E-Modul und Zugfestigkeit für die Auswertung in dieser Arbeit herangezogen werden. Die Probekörper sind vor der Zugprüfung entsprechen der Norm präpariert worden. Der E-Modul resultiert aus der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve zwischen 0,05 % und 0,25 %. Die Zugversuche wurden mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. [39]

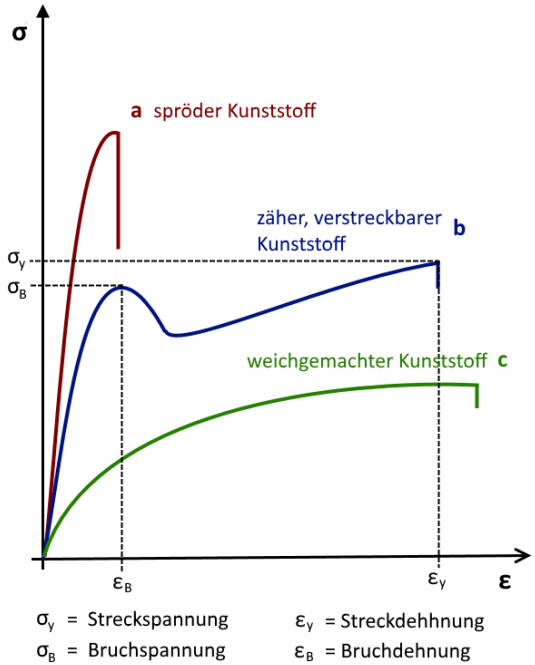


Abbildung 4.13: Spannungs-Dehnungsverhalten verschiedener Kunststoffe

Die Zugspannung σ_z berechnet sich aus der gemessenen Kraft F dividiert durch die Anfangsquerschnittsfläche A_0 des Probekörpers

$$\sigma_z = \frac{F}{A_0} \tag{4.2}$$

- Die Dehnung ε lässt sich erhalten, indem die Vergrößerung der Probenlänge zwischen den Messmarken ΔL durch die ursprüngliche Probenlänge L_0 dividiert wird.

$$\boldsymbol{\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \cdot 100\%} \tag{4.3}$$

Der Elastizitätsmodul E ermittelt sich aus der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve für die beiden festgelegten Dehnungen ε_1 = 0,05 % und ε_2 = 0,25 % und den dazugehörigen Zugspannungen σ_1 und σ_2 gemäß [136]

$$\boldsymbol{E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \tag{4.4}$$

4.10 Schlagzähigkeitsprüfung

Die nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung nach ISO 179-1:2010 ist ein Prüfverfahren, das angewandt wird, um das Verhalten festgelegter Probekörpertypen bei festgelegten Schlagbedingungen zu untersuchen und die Sprödigkeit oder Zähigkeit von Probekörpern innerhalb der Grenzen der Prüfbedingungen zu beurteilen. [40]. Die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy wurde gemäß DIN EN ISO 179/1 an jeweils 10 gekerbten schmalseitigen Probekörpertypen Kerbart A der Abmessungen 80 mm x 10 mm x 4 mm durchgeführt (Abbildung 4.14). Hierbei trifft ein Schlagpendel mit vorgegebener kinetischer Energie von 1 J rechtwinklig auf den stabförmigen Probekörper, der beidseitig an zwei Widerlagern anliegt, wobei die zum Bruch der Probe erforderliche Arbeit gemessen wird. Die Stützweite der Widerlager beträgt 62 mm.

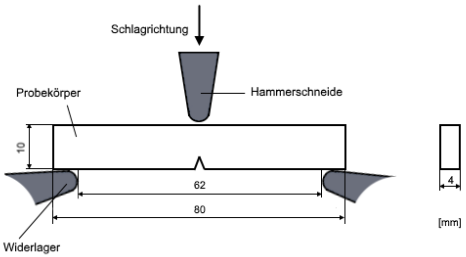


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy (gekerbt, schmalseitiger Schlag

Abbildung 4.15: Prüfgerät nach DIN EN ISO 527-2 Schlagpendel von Zwick

Die Prüfungen wurden an einer Pendelschlagmaschine der Firma Zwick durchgeführt (Abbildung 4.15).

Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit von gekerbten Probekörpern a_{cN}, angegeben in Kilojoule je Quadratmeter, mit den Kerbarten A, B oder C ist nachfolgender Gleichung zu entnehmen:

$$\mathbf{a_{cN}} = \frac{\mathbf{E_c}}{\mathbf{h} \cdot \mathbf{b_N}} \cdot \mathbf{10^3} \tag{4.5}$$

E_c ist die korrigierte Arbeit, die aufgenommen wird, um den Probekörper zu brechen, gemessen in Joule, h die Dicke des Probekörpers in Millimeter, b_N die Restbreite des Probekörpers in Millimeter. [40]

5 Durchführung und Auswertung der Analyseverfahren

5.1 Verwendete Materialien

Die verwendeten sortenreinen Pulverlacksysteme wurde bei der Firma Tiger Drylac bezogen. Aus Tabelle 5.1 sind die Kenndaten zu entnehmen:

Tabelle 5.1: Unausgehärtete sortenreine Pulverlacksysteme

Unausgehärtete sortenreine Pulverlacksysteme						
Pulverlackart	Firma	Menge	Batch-Nr.	RAL-Farbe	Einbrennbedingungen	
					Zeit (min)	Temp. (°C)
Epoxidpulverlack [EP]	Tiger/Drylac	5 kg	783221160	9005	10	200
Polyesterpulverlack [PP]	Tiger/Drylac	5 kg	773260127	9010	10/15	200/180
Hybridpulverlack [HP]	Tiger/Drylac	5 kg	763068130	7035	10/15	200/180

Die verwendeten unausgehärteten Altpulverlackmischungen wurden von der Firma Sarnoch GmbH und von der Firma Rematec GmbH Werk Mügeln zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 5.2). Es konnten folgende Daten ermittelt werden:

Tabelle 5.2: Unausgehärtete Altpulverlackmischungen

Unausgehärtete Altpulverlackmischungen					
Altpulverlack-mischungen	Firma	Menge	Farbe	Einbrennbedingungen	
				Zeit (min)	Temp. (°C)
Charge 1	Sarnoch GmbH	25 kg	hell bis leuchtend rot	10/15	200/180
Charge 2	Sarnoch GmbH	25 kg	verschiedene Grautöne	10/15	200/180
Charge 3	Rematec GmbH	150 kg	gelb, grün, olivgrün vermischt mit Papierresten, die vorher entfernt wurden	10/15	200/180

5.2 Einbrennbedingung und Haftungsprüfung

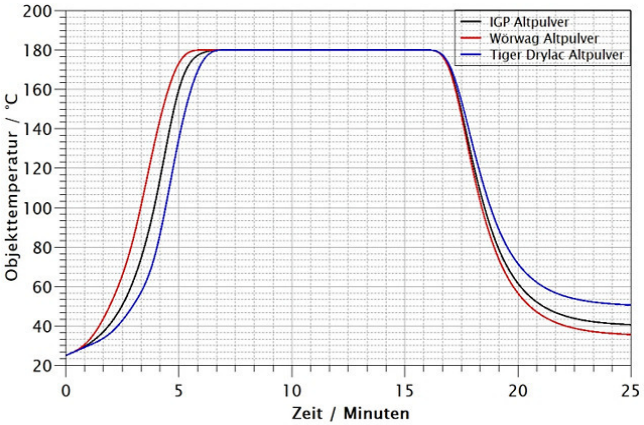


Abbildung 5.1: Einbrennbedingungen und der Temperaturverlauf von Altpulverlacken

Es wurden verschiedene Chargen Altpulverlacke auf einem 0,8 mm Stahlblech mit ca. 2 g Altpulverlack beschichtet. Die Stahlplatten sind in einem Ofen bei 200 °C ca. 10 min ausgehärtet worden (siehe Abbildung 5.1). Ihre Objekttemperatur, die mit Hilfe eines Thermoelements Typ K der Firma BEHA GmbH gemessen wurde, betrug 180 °C. Nach einer Abkühlzeit von ca. 30 min erfolgte zur Überprüfung eine Kreuzschnittprüfung. Entscheidend ist bei allen Einbrennprozessen nicht die am Ofen eingestellte Ofentemperatur, sondern die tatsächliche Objekttemperatur. Anhand der Ofen- und Objekttemperatur kann folgende Aussage über die Aushärtung getroffen werden: Bei 200 °C Ofentemperatur und einer Materialdicke von 0,8 mm beträgt die Aushärtungszeit der unterschiedlichen Alt-Pulverchargen jeweils 10 min.

Prüfung der Haftung der Beschichtung durch die Kreuzschnittprüfung

Die Überprüfung bestand aus der Beurteilung der mechanisch-technologischen bzw. optischen Eigenschaften, die die eingebrannten Pulverlackschichten erreichen sollen. Die getesteten Proben der Charge 1 (rot) und Charge 2 (schwarz) zeigten eine sehr gute Haftfähigkeit (siehe Abbildung 5.2). Die Kennwerte lagen zwischen 1 bis 2 und wurden der Prüfnorm DIN EN ISO 16276-2 entnommen. [31]

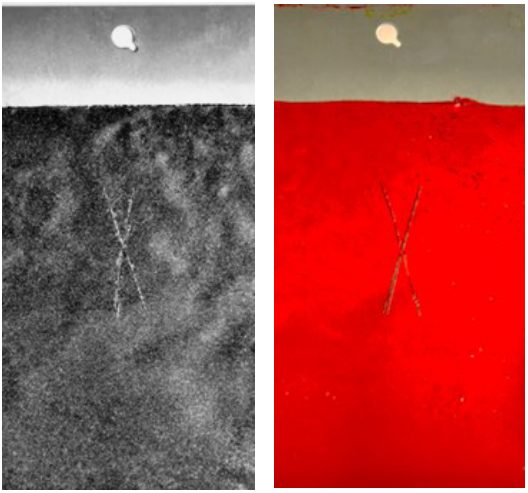


Abbildung 5.2: Auswertung der Kreuzschnittprüfung (oben) mit Ergebnissen der Proben (unten)

5.3 Analytische Charakterisierung der Materialien

Im Folgenden wird durch verschiedene Analysemethoden der Pulverlack auf seine chemische Zusammensetzung, sein thermisches Verhalten, seine rheologischen Eigenschaften und seine mikroskopische Oberflächenstruktur untersucht. Die hiermit gewonnenen Erkenntnisse sollen für die spätere Modifizierung der Altpulverlackreste als Hilfestellung dienen.

5.3.1 IR-Spektroskopie

Die Durchführung der Analyse mit dem Infrarotspektrometer gliedert sich in zwei Teile. Zunächst werden drei sortenreine Pulverlacktypen (Epoxid-, Polyester- und Hybridpulverlack) und anschließend eine Charge von Altpulverlackgemischen (Charge 1) betrachtet. Die Vergleiche beziehen sich jeweils auf den unausgehärteten und ausgehärteten Zustand jedes Typs bzw. der Charge. Dabei liegt der Fokus auf der chemischen und stofflichen Charakterisierung der Peaks und dem Vergleich ihrer Ausprägungen.

Zuerst wurden die FTIR-Kurven der sortenreinen Epoxidpulverlacke analysiert.

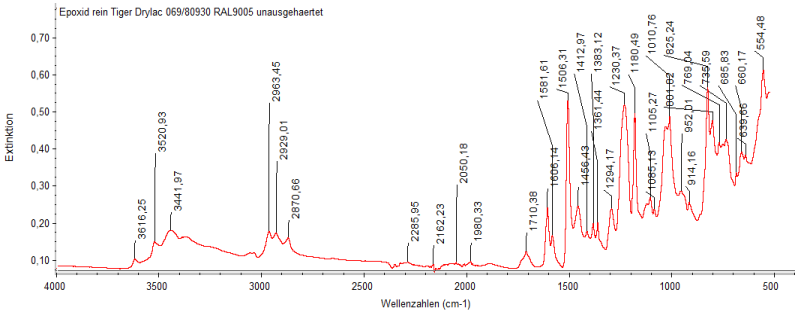


Abbildung 5.3: Sortenreiner Epoxidpulverlack, unausgehärtet

Die Abbildung 5.3 zeigt bei den Wellenzahlen 3500–3100 cm^{-1}, 1456 cm^{-1} und 1412 cm^{-1} Banden, die als Amide identifiziert werden können. Epoxidgruppen konnten bei den Wellenzahlen 1250 cm^{-1} und 825 cm^{-1}, Ethergruppen bei 1230 cm^{-1}, 1110 cm^{-1} und 1005 cm^{-1} ermittelt werden. Aufgrund der ermittelten Verbindungsklassen könnte nach der Aushärtung bei 10 min und 200 °C auf eine Vernetzung von Epoxiden mit modifiziertem Dicyandiamid zu einem stark vernetztem Guanidinderivat geschlossen werden.

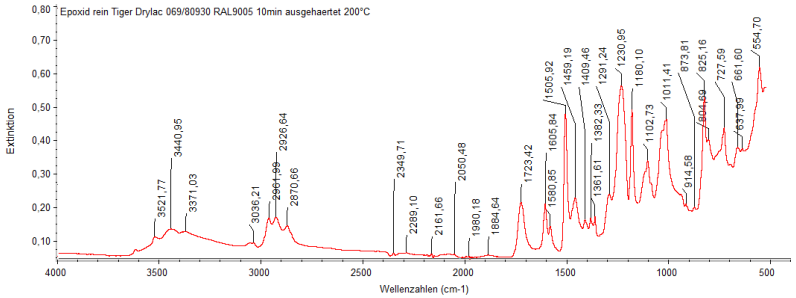


Abbildung 5.4: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Der Vergleich zwischen den Abbildung 5.3 des unausgehärteten sortenreinen Epoxidpulverlacks und der Abbildung 5.4 des ausgehärteten sortenreinen Epoxidpulverlacks lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

Der Peak der Wellenzahl 1710 cm^{-1} hat sich bei der Aushärtung auf 1732 cm^{-1} verschoben und wurde als Amid ermittelt. Eine Verschiebung der Wellenzahl von 1085 cm^{-1} auf 1102 cm^{-1} konnte ebenfalls beobachtet und den Verbindungsklassen der Ether zugeordnet werden. Als Begründung für die Zunahme der Ethergruppen-Peaks kann die nucleophile Ringöffnung der Epoxidgruppe angeführt werden, wodurch mehr Ethergruppen und Alkoholate entstehen, die bei 3650–3200 cm^{-1} indiziert wurden.

Ein neu gebildeter Peak von Alkoholgruppen bei 727 cm^{-1} unterstützt diese Theorie. Durch den numerischen Zuwachs der Amidgruppen und Alkoholgruppen könnte man auf eine Vernetzung zu einem Guanidinderivat schließen.

Im Anschluss folgt die Analyse der FTIR-Diagramme des sortenreinen Polyesterpulverlacks.

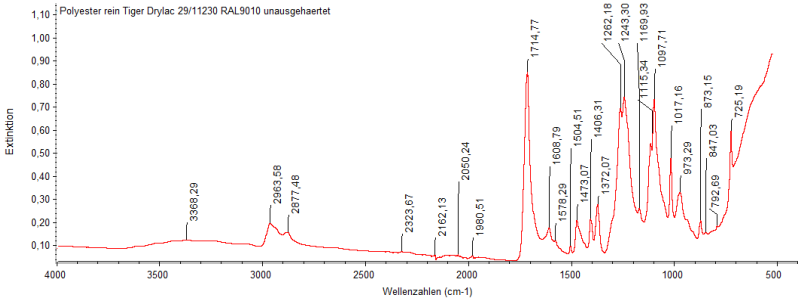


Abbildung 5.5: Sortenreiner Polyesterpulverlack, unausgehärtet

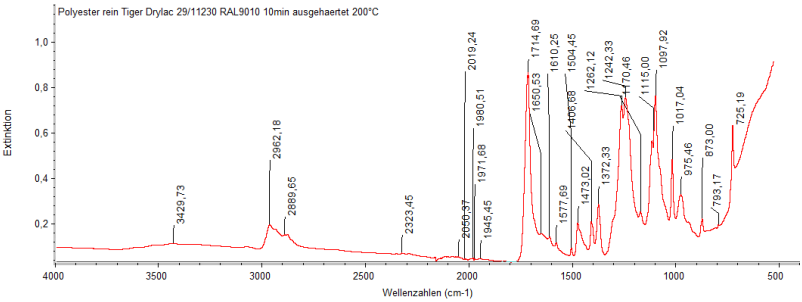


Abbildung 5.6: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Die Wellenzahlen 3500–3100 cm^{-1}, 1372 cm^{-1} und 1406 cm^{-1} in Abbildung 5.5 lassen auf Amidgruppen schließen. Carbonsäuren wurden bei 1714 cm^{-1} und 973 cm^{-1} erkannt. Es ist anzunehmen, dass eine Vernetzung zwischen Carboxyl- und Hydroxyalkylamidhärtern stattgefunden hat, wodurch ein Esteramid entstanden ist.

Nach der Aushärtung des Polyesterpulverlacks konnten Amidgruppen bei den Wellenzahlen 3500–2500 cm^{-1} und 1372 cm^{-1} festgestellt werden (Abbildung 5.6).

Auffallend ist der Peak der Amidgruppen bei der Wellenzahl 1608 cm^{-1}, identifiziert als Carboxylgruppe, der in Abbildung 5.5 sichtbar ist. Beim ausgehärteten sortenreinen Polyesterpulverlack in Abbildung 5.6 ist der Peak nicht mehr erkennbar. Denkbar wäre, dass die OH-Gruppen des Hydroxylamids nucleophil die Carboxylgruppen (bei der Wellenzahl 1714 cm^{-1}) angreifen und dadurch in die Reaktion miteingehen, die Carboxyl-OH-

Gruppen würden dabei unter Abspaltung von Wasser substituiert werden und es würde ein Esteramid gebildet werden.

Der Peak bei der Wellenzahl 1097 cm^{-1} zeigt Estergruppen an. Ein weiteres Amidpeak liegt bei 1017 cm^{-1}, der den Befund des Esteramids bestätigt. Der Peak bei der Wellenzahl 3368 cm^{-1} wird definiert als die verbrückten OH-Gruppen der Carbonsäuren, die, wie der Vergleich von Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 belegt, auf 3429 cm^{-1} verschoben sind und damit auf die Einlagerung von Wasser aufgrund der Kondensationsreaktion hinweist.

Es folgt die Auswertung der FTIR-Kurven des sortenreinen Hybridpulverlacks.

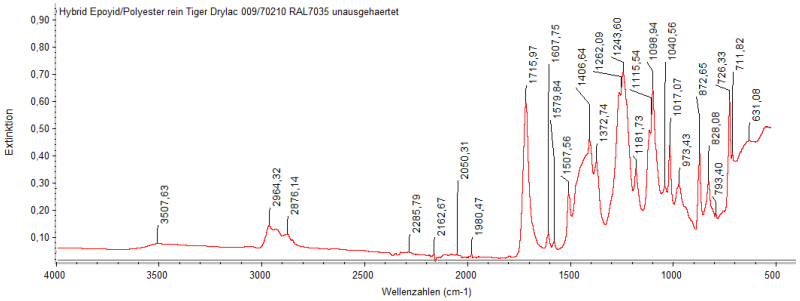


Abbildung 5.7: Sortenreiner Hybridpulverlack, unausgehärtet

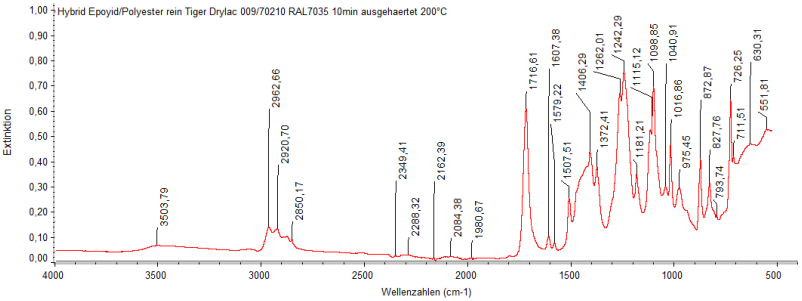


Abbildung 5.8: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Bei Hybridsystemen werden Polyesterharze verwendet, die Carboxylgruppen enthalten und über die Addition an Epoxidgruppen eine räumliche Vernetzung bewirken. Das Reaktionsprodukt ist ein Hydroxyester.

In Abbildung 5.7 sind bei den Wellenzahlen 3000–2500 cm^{-1} die OH-verbrückten Carbonsäuren erkennbar. Carbonsäuren wurden bei 1406 cm^{-1}, 1098 cm^{-1} und 975 cm^{-1} festgestellt. Der markanteste Peak wurde bei 1716 cm^{-1} identifiziert. Die Wellenzahlen 1243 cm^{-1} und 872 cm^{-1} deuten auf Epoxidgruppen hin. Ethergruppen konnten bei 827 cm^{-1} zugeordnet werden.

Im Vergleich zu Abbildung 5.7 wurde nach der Aushärtung bei der Wellenlänge 2920 cm^{-1} ein neuer Peak gebildet, der auf Neubildungen von Alkoholgruppen (bei der Wellenlänge 3650–3200 cm^{-1}) verweist, die bei der Vernetzung von sauren Polyesterharzen mit Epoxiden gebildet werden. Zusätzlich konnte eine Vergrößerung der Intensität der Peaks von Hydroxyester bei den Wellenzahlen 1242 cm^{-1}, 1098 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} verzeichnet werden.

Die IR-Spektroskopie der Altpulverlackreste (Charge 1) bildet den Abschluss der Analysen.

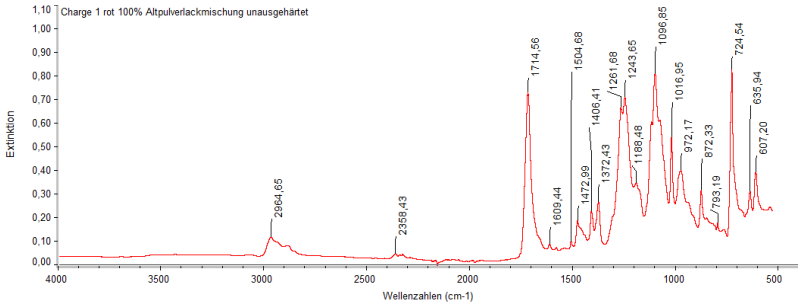


Abbildung 5.9: Altpulverlackreste (Charge 1, rot), unausgehärtet

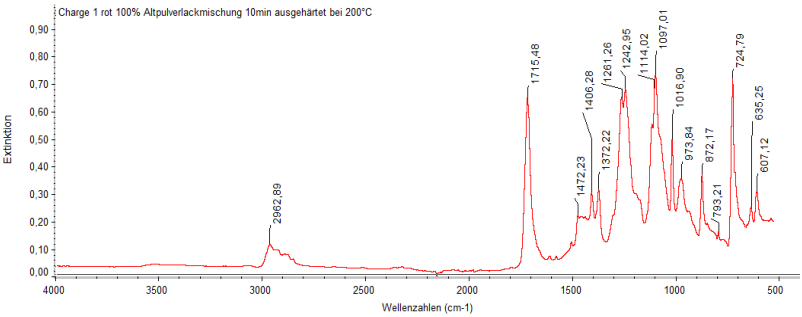


Abbildung 5.10: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Wie in Abbildung 5.9 sichtbar, konnten folgende Verbindungsklassen der unausgehärteten Altpulverlackreste erkannt werden. Bei 1261 cm^{-1} und 1243 cm^{-1} konnten Ethergruppen, bei 872 cm^{-1} Epoxide klassifiziert werden. Die Wellenzahlen bei 3500–3100 cm^{-1} weisen auf Amine hin. Aufgrund der zugeordneten Verbindungsklassen kann auf eine Vernetzung der Epoxide mit modifiziertem Dicyandiamid geschlossen werden. Eine weitere Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern zu einem Esteramid ist möglich, da die Wellenzahlen 1714 cm^{-1} und 972 cm^{-1} auf Carbonsäuren rückführbar sind. Da auch Amide und Estergruppen bei 1096 cm^{-1} identifiziert wurden, sind diese Reaktionen realistisch.

In Abbildung 5.10, der Spektroskopie der ausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 1), konnten Veränderungen der Banden ermittelt werden. Durch die Aushärtung hat sich bei der Wellenzahl 1472 cm^{-1} ein neuer Peak gebildet. Diese Wellenzahl wird den Amiden zugeordnet. Des Weiteren hat die Intensität der Estergruppe, identifiziert bei 1097 cm^{-1}, zugenommen, weshalb die Bildung eines Esteramid wahrscheinlich ist. Ein Peak bei der Wellenzahl 1188 cm^{-1}, der Säuregruppe zugehörig, ist nach der Aushärtung nicht mehr nachweisbar, sodass diese funktionelle Gruppe durch die Reaktion verbraucht worden sein könnte. Das könnte eine Vernetzung von Polyesterpulverlacken bestätigen. Bei der Wellenzahl 872 cm^{-1} hat sich der Peak, den Epoxiden zugehörig, ebenfalls vergrößert. Durch Anwesenheit von modifizierten Dicyandiamidgruppen unter Bildung von Alkoholgruppen (erkennbar bei 724 cm^{-1}) ist eine Vernetzung zu einem Guanidinderivat denkbar.

5.3.2 Auswertung der DSC-Diagramme

Zur Bestimmung der Aushärtungsabläufe wurden folgende Pulverlacksysteme verwendet:

A. Auswertung des sortenreinen Epoxidpulverlacks
B. Auswertung des sortenreinen Polyesterpulverlacks
C. Auswertung des sortenreinen Hybridpulverlacks
D. Auswertung des Altpulverlackrests (Charge 3)

Der Härtungsvorgang der thermisch härtenden Pulverlacke ist mittels eines Differentialkalorimeters (DSC, Differential Scanning Calorimetry) aufgezeichnet worden. Gemessen wurde die Energieabsorption einer Probe, die einem definierten thermischen Profil folgt. Der Energiebetrag, der in einem Material zu jeder gegebenen Zeit enthalten ist, ist die Enthalpie. Wenn zusätzlich Energie zugeführt wird, nimmt die Enthalpie zu. Die Höhe der resultierenden Temperaturänderung im Material ist bestimmt durch seine spezifische Wärme. Bei gegebener Temperatur ist die spezifische Wärme der Energiebetrag, der für die Erwärmung um eine Einheit (Grad) erforderlich ist.

A. Auswertung des sortenreinen Epoxidpulverlacks

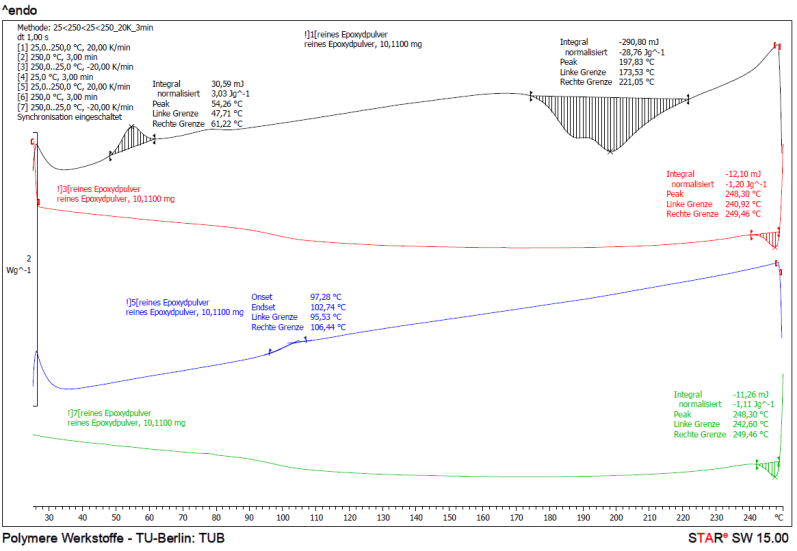


Abbildung 5.11: Sortenreiner Epoxidpulverlack, unausgehärtet

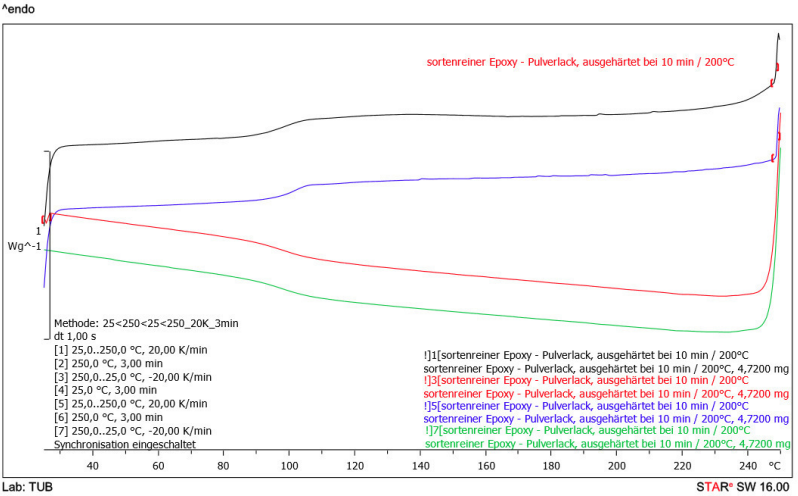


Abbildung 5.12: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Die Versuche sind in Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden, um Oxidationen zu vermeiden. Die Abszisse ist die Temperatur des Harzprodukts in Abhängigkeit der Zeit. Die Heizrate ist bei den Messungen auf 20 K/min festgelegt. Die Ordinate ist der Einwaagen bezogene Wärmefluss [W/g]. Der Messbereich ist auf 25 °C bis 240 °C beschränkt.

In Abbildung 5.11 tritt zuerst ein exothermer Abfall in die Richtung (Einschwingvorgang) auf. Der unausgehärtete Epoxidpulverlack (schwarze Kurve) wird aufgeheizt und schmilzt auf, es entsteht ein endothermer Schmelzpeak, erkennbar bei 55–60 °C.
Aus der Fläche zwischen Wärmeflusskurve und Basislinie wird die Enthalpie berechnet. Die normalisierte Enthalpie ergab einen Wert von 3,0 J/g. Die Enthalpie ist ein Maß für den Aushärtegrad, dessen Maximum durch die Gesamtenthalpie beschrieben wird. Anschließend erfolgte bei 176–220 °C der exotherme chemische Härteprozess, d.h., Wärme wurde durch das reagierende Harz freigesetzt und die Reaktionsenthalpie steigt an. Der exotherme Reaktions- und Härtungspeak verläuft nach der Aushärtung gegen ein Minimum. Die normalisierte Enthalpie hat einen Wert von -28.76 J/g.
Ideale DSC-Kurven einer chemischen Reaktion zeigen einen einzigen glatten Peak. In Abbildung 5.12 zeigt der Peak einen stufenartigen Übergang, das könnte auf eine überlagerte Reaktion hinweisen z. B. durch Schmelzen von Additiven.
Chemische Reaktionen können grundsätzlich nur beim ersten Aufheizen gemessen werden. Beim Wiederabkühlen auf die Starttemperatur bleibt das Reaktionsprodukt chemisch

stabil, sodass beim zweiten Erwärmen keine Reaktion mehr auftritt. Ist die Reaktion nach dem ersten Heizen dennoch unvollständig, kann beim zweiten Mal eine geringfügige Nachreaktion auftreten. Bei einer vollständigen Aushärtung, sichtbar beim sortenreinen Epoxidpulverlack nach der ersten Heizrate (schwarze Kurve), ist bei der zweiten Aufheizrate nur noch die Glasübergangstemperatur bei 110 °C sichtbar (blaue Kurve). Bei der ersten DSC-Kurve (schwarz) ist eine kleine endotherme Stufe, die Glasübergangstemperatur T_g, bei 80 °C erkennbar und nach dem Übergang verläuft die Kurve fast horizontal. Sie ist unter anderem abhängig von der Heizrate und steigt mit zunehmenden Aushärtegrad bei duroplastischen Systemen. Der Glasübergang ist bei duroplastischen Pulverlacksystemen im DSC-Diagramm wenig ausgeprägt, vor allem bei diesen hochvernetzten Systemen. Die Peaks und Glasübergangstemperaturen können sich ganz oder teilweise durch die anfangs niedrigen Schmelz- und Aushärtungsreaktionen überdecken.
Die Abkühlungskurven (rot und grün) zeigen keine Auffälligkeiten (siehe Abbildung 5.12).

Im Anschluss wurde sortenreiner Epoxidpulverlack (ca. 2 g) zum Aushärten 10 min im Ofen bei 200 °C auf einem Metallblech, das mit PTFE-Folie ausgekleidet war, vernetzt. Anschließend wurde mittels DSC verfolgt und überprüft, ob die Aushärtung vollständig abgelaufen ist. Die Abbildung 5.12 zeigt eine vollständige Aushärtung des Pulverlacks, wobei die Glasübergangtemperatur jeweils bei ca. 120 °C bei der ersten und der zweiten Heizrate erkennbar ist. Die Abkühlkurven dagegen sind unauffällig.

B. Auswertung des sortenreinen Polyesterpulverlacks

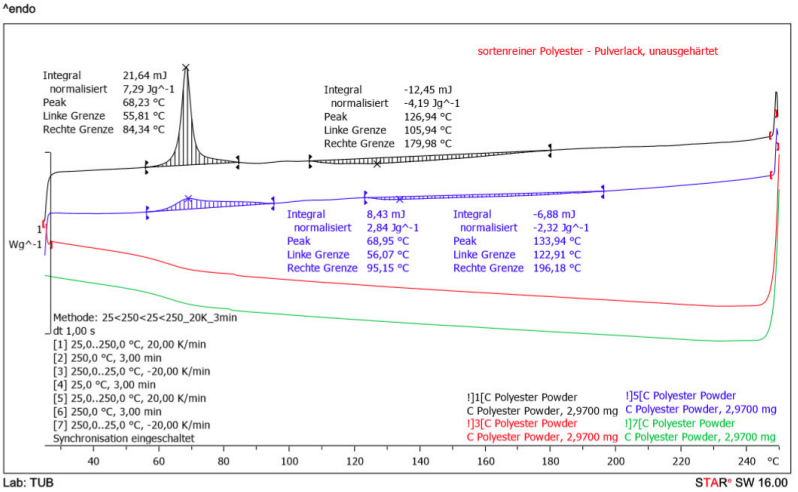


Abbildung 5.13: Sortenreiner Polyesterpulverlack, unausgehärtet

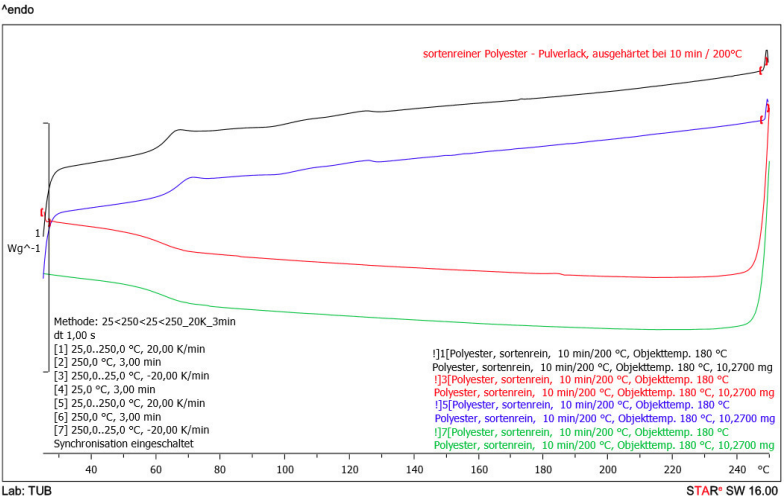


Abbildung 5.14: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Die Heizrate ist bei den Messungen auf 20 K/min festgelegt. Der Messbereich ist auf 25 °C bis 240 °C beschränkt.

Nach der Aufheizung (schwarze Kurve) zeigte sich in der Abbildung 5.13 ein endothermer Schmelzpeak, im Bereich von 55–60 °C, wobei die Enthalpie einen Wert von 7,79 J/g. aufweist. Die Glasübergangstemperatur bei 85 °C befindet sich zwischen dem endothermen Schmelzpeak und dem exothermen Härteprozess. Der Aufschmelzpeak ist stark aufwärts ausgeprägt und wird nach unten breitflächiger. Der exotherme Reaktions- und Härtungspeak verläuft dagegen sehr schmal, langgezogen, wenig ausgeprägt und nach der chemischen Aushärtung gegen ein Minimum. Die normalisierte Reaktionsenthalpie hat einen Wert von -4,41 J/g.

Aufgrund des geringen Wertes der normalisierten Reaktionsenthalpie, die ein Maß für die Aushärtung ist, ist es wahrscheinlich, dass die Aushärtung nicht vollständig abgelaufen ist. Ein weiterer Hinweis ist die Glasübergangstemperatur, da es zwischen den Glasübergangstemperaturen der unvernetzten und der vernetzten Pulverbeschichtung in Abhängigkeit vom Bindemittel signifikante Unterschiede gibt. Durch Bestimmung der Glasübergangstemperatur bei der unvollständigen Aushärtung wurde ermittelt, dass sich die Glasübergangstemperatur zwischen den einzelnen Messungen geändert hat. Verschiebt sich die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen, so ist die Pulverbeschichtung nicht vollständig ausgehärtet. Durch die fortschreitende Vernetzung hat sich die Glasübergangstemperatur, die anfangs bei 85 °C (schwarze Kurve) lag, zu einer höheren Temperatur verschoben (blaue Kurve) und befindet sich nun bei 110 °C.

Die zweite Heizrate zeigt deutlich, dass eine Nachvernetzung (Restvernetzungsenthalpie) bei einer normalisierten Reaktionsenthalpie von -2,14 J/g stattgefunden hat.

Grund für die unvollständige Aushärtung könnten überlagerte Reaktionen sein z. B. durch Schmelzen von Additiven, sterische Effekte durch voluminöse Seitengruppen oder durch polare Gruppen, die zusätzlich intermolekularen Wechselwirkungen erzeugen. Des Weiteren könnte die gewählte Zeit oder die Temperatur für die Aushärtung nicht ausgereicht haben, um die Vernetzung vollständig bei der ersten Heizrate ablaufen zu lassen, da der Mechanismus der Härtungs- und Vernetzungsreaktion bei Pulverlacken in einzelnen Reaktionsschritten abläuft. Beim Einbrennen sollte die Pulverbeschichtung möglichst rasch auf die notwendige Aushärtungstemperatur gebracht werden. Nur so kann die Pulverschmelze das Viskositätsminimum erreichen, um kurzfristig eine vollständige Vernetzungsreaktion zu erreichen. Beim langsamen Aufheizen vernetzt der Pulverlack nur teilweise und unvollständig, sodass die Zeit nicht ausreichte, um eine vollständige Vernetzung zu gewährleisten. Die Abbildung 5.14 zeigt bei dem ausgehärteten Material aber nur noch eine kleine, langgezogene exotherme Spitze (blaue Kurve). Das bedeutet, dass

die meisten der theoretisch möglichen Vernetzungsreaktionen während des Aushärtens stattgefunden haben. Systeme mit mindestens 90 % Umwandlung haben mechanische und physikalische Eigenschaften, die sich nicht wesentlich von denen mit 100%iger Reaktion unterscheiden. Sogar noch niedrigere Härtegrade ergeben Eigenschaften, die für eine gegebene Anwendung völlig ausreichend sind.
Die Abkühlungskurven zeigen keine Auffälligkeiten. Zur Überprüfung wurden die Messungen jeweils zweimal wiederholt. Die Ergebnisse blieben unverändert.

Anschließend wurde sortenreiner Polyesterpulverlack (ca. 2 g) auf einem Metallblech, das mit PTFE-Folie ausgekleidet war, für 10 min bei 200 °C im Ofen ausgehärtet. Die Abbildung 5.14 zeigt, dass die Aushärtung des sortenreinen Polyesterpulverlacks stattgefunden hat. Es sind keine Schmelze- und Reaktionspeaks mehr vorhanden. Die Glasübergangstemperatur befindet sich bei der ersten (schwarze Kurve) und zweiten Aufheizkurve (rote Kurve) bei einem Wert von 70 °C. Die Abkühlkurven (rot und grün) zeigen keine gravierenden Merkmale.

C. Auswertung des sortenreinen Hybridpulverlacks

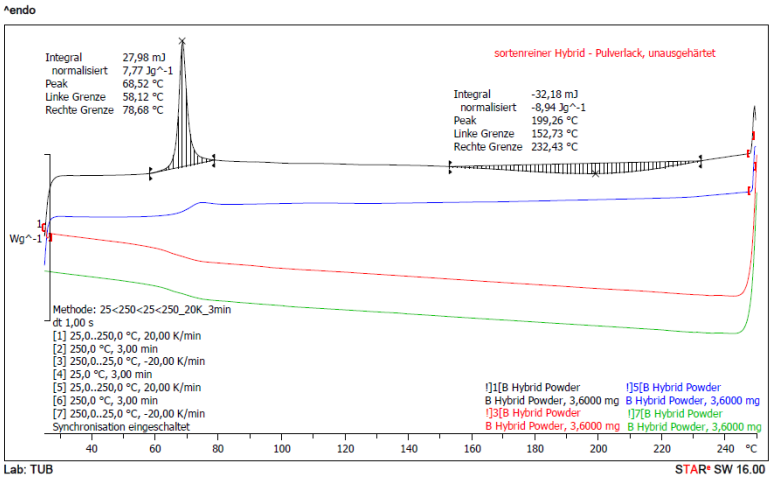


Abbildung 5.15: Sortenreiner Hybridpulverlack, unausgehärtet

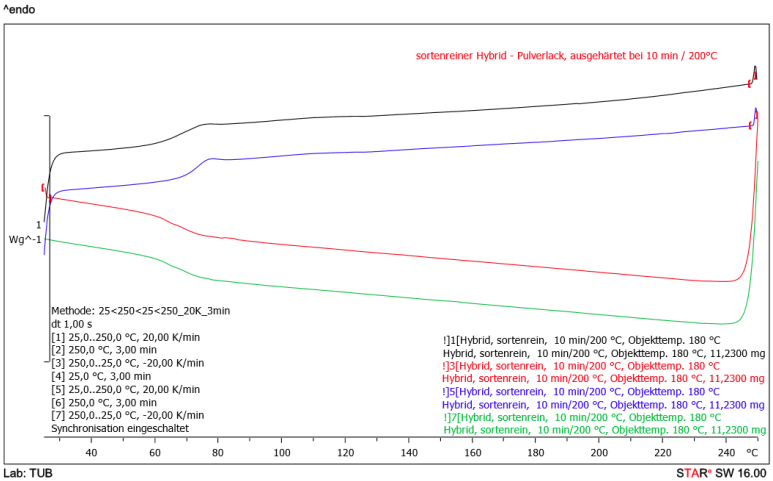


Abbildung 5.16: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Bei Abbildung 5.15 des unausgehärteten sortenreinen Hybridpulverlacks ist die Heizrate der Messungen auf 20 K/min festgelegt. Der Messbereich ist auf 25 °C bis 240 °C beschränkt.

Bei der Aufheizung (schwarze Kurve) zeigte sich ein endothermer Schmelzpeak im Bereich von 60–80 °C, wobei die normalisierte Enthalpie einen Wert von 7,77 J/g. aufweist. Die Glasübergangstemperatur ist nicht sichtbar (schwarze Kurve), sie wird durch den Schmelzpeak überdeckt. Beim zweiten Aufheizen, nach vollständiger Aushärtung des Pulverlacks, ist die Glasübergangstemperatur bei 75 °C gut sichtbar. Der Aufschmelzpeak ist senkrecht stark ansteigend, der exotherme Reaktions- und Härtungspeak verläuft dagegen kurvenförmig, langgezogen und nach der chemischen Aushärtung gegen ein Minimum. Er erstreckt sich in einem Bereich von 150–230 °C. Die normalisierte Reaktionsenthalpie hat einen Wert von -8,94J/g und deutet damit auf eine vollständige Aushärtung hin. Die Abkühlkurven dagegen sind unscheinbare (rote und grüne) Kurven.

Sortenreiner Epoxidpulverlack (ca. 2 g) wurde zum Aushärten 10 min im Ofen bei 200 °C auf einem Metallblech vernetzt und mittels DSC-Kurven überprüft. Die Abbildung 5.16 zeigt eine abgeschlossene Aushärtung des sortenreinen Hybridpulverlacks, es sind keine Schmelz- und Reaktionspeaks mehr vorhanden. Die Glasübergangstemperatur befindet sich bei der ersten (schwarze Kurve) und zweiten Aufheizkurve (rote Kurve) bei einem Wert von 75 °C. Die Abkühlkurven (rot und grün) zeigen keine auffälligen Merkmale.

D. Auswertung des Altpulverlackrests (Charge 3)

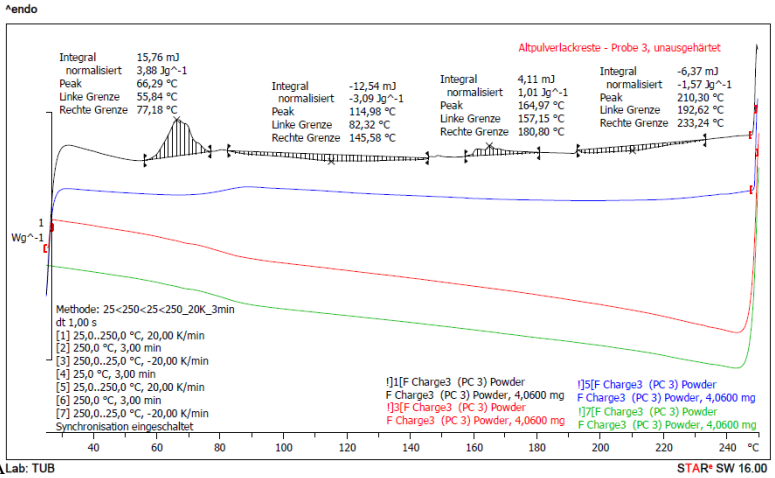


Abbildung 5.17: Altpulverlackrest (Charge 3), unausgehärtet

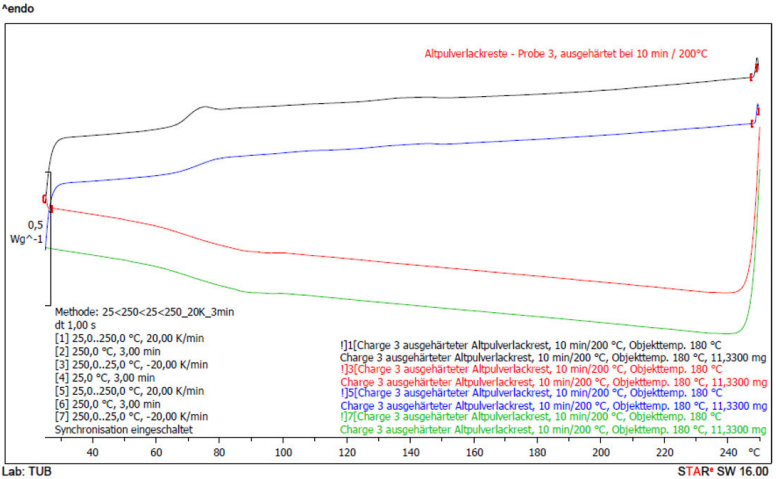


Abbildung 5.18: Altpulverlackrest (Charge 3) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Die Heizrate ist wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen auf 20 K/min festgelegt und der Messbereich auf 25 °C bis 240 °C beschränkt worden.

Abbildung 5.17 zeigt nach der Aufheizung (schwarze Kurve) zuerst einen breiten, stufenförmigen endothermen Schmelzpeak im Bereich von 55–75 °C, wobei die Enthalpie einen Wert von 3,88 J/g. aufweist. Da ideale DSC-Kurven nach einer chemischen Reaktion einen glatten Peak zeigen, deutet der Aufschmelzpeak mit einem stufenartigen Übergang auf eine überlagerte Reaktion hin, z. B. hervorgerufen durch Schmelzen von Pigmenten, Füllstoffen oder Additiven. Die erste sichtbare Glasübergangstemperatur befindet sich bei 80 °C zwischen dem endothermen Schmelzpeak und dem exothermen Härtepeak. Der nachfolgende exotherme Reaktions- und Härtungspeak verläuft sehr schmal, langgezogen und wenig ausgeprägt von 85–145 °C. Die normalisierte Reaktionsenthalpie hat einen Wert von -3,09 J/g.
Anschießend ist eine zweite Glasübergangstemperatur bei 145 °C erkennbar. Im Bereich von 155–180 °C (schwarze Kurve) zeigt sich ein zweiter kleinerer endothermer stufenförmiger Schmelzpeak, dessen Enthalpie einen Wert von 1,01 J/g. aufweist. Daran schließt sich ein exothermer Reaktions- und Härtungspeak an, der sehr lang und ausgedehnt von 190–230 °C gegen ein Minimum verläuft. Die normalisierte Reaktionsenthalpie hat einen Wert von -1,57 J/g.

Es sind bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 3) innerhalb der ersten Aufheizung zwei endotherme Schmelzpeaks, jeweils dazugehörig zwei exotherme Aushärtungspeaks und Glasübergangstemperaturen, zu beobachten. Da sich der erste endotherme Schmelzpeak (schwarze Kurve) in einem Temperaturbereich befindet, in dem auch die sortenreinen unausgehärteten Epoxid-, Polyester- und Hybridpulverlacke aufschmelzen, ist eine Identifizierung nicht möglich. Auch mittels des zweiten endothermen Schmelzpeaks können keine Rückschlüsse auf die einzelnen sortenreinen unausgehärteten Pulverlacke (EP, PP, HP) gezogen werden, da es keine vergleichbaren DSC-Diagramme in diesen Temperaturbereichen gibt.

Der erste exotherme Reaktions- und Härtungspeak im Bereich von 80–140 °C könnte auf sortenreine unausgehärtete Hybridpulverlacke deuten, die zwar im Bereich von 150–230 °C und damit in einem höheren Temperaturbereich aushärten, der aber durch die verschiedenen Mischungsanteile und damit verbundenen möglichen Temperaturverschiebungen des Altpulverlacks (Charge 3) vernachlässigbar wäre. Als Begründung wäre die zweite Aufheizung (blaue Kurve) anzuführen, da keine Nachhärtung erkennbar ist, die nachweislich charakteristisch für sortenreine unausgehärtete Polyesterpulverlacke sind und man somit auf sortenreine unausgehärtete Hybridpulverlacke schließen könnte.

Der zweite exotherme Reaktions- und Härtungspeak, der sehr lang und ausgedehnt von 190–230 °C gegen ein Minimum verläuft, könnte auf einen sortenreinen unausgehärteten Epoxidpulverlack hinweisen. Die selbst erstellten Messdaten bei der Abbildung 5.11 ergaben bei dem exothermen Reaktions- und Härtungspeak des sortenreinen unausgehärteten Epoxidpulverlacks einen Temperaturbereich von 176–220 °C. Aufgrund der Übereinstimmung der Aushärtungstemperaturbereiche kann davon ausgegangen werden, dass die sortenreinen ausgehärteten Epoxidpulverlacke mit den unausgehärteten Altpulverlacken (Charge 3) verglichen und dementsprechend daraus Rückschlüsse gezogen werden könnten.

Nach Aushärtung des Altpulverlackrests (Charge 3) bei 10 min und 200 °C wurden die DSC-Kurven gemessen. Die Abbildung 5.18 zeigt, dass eine vollständige Aushärtung der Altpulverlackreste (Charge 3) abgelaufen ist. Es sind keine Schmelz- und Reaktionspeaks mehr vorhanden. Die Glasübergangstemperatur befindet sich bei der ersten (schwarze Kurve) und zweiten Aufheizkurve (blaue Kurve) bei einem Wert von 70 °C. Die Abkühlkurven (rot und grün) zeigen keine entscheidenden Auffälligkeiten.

5.3.3 Analyse der Rheometer-Messungen

Anschließend erfolgte eine Messung des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) mittels des Rheometer Physica MCR. Die wichtigsten Kennwerte der Messung (siehe Abbildung 5.20) des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) sind in Tabelle 5.3 aufgeführt:

Tabelle 5.3: Kennwerte der Rheometer-Messung des unausgehärteten Altpulverlacks (Charge 2)

Anzahl der Messpunkte N	Zeit/Mespunkt t/N	Messprofil Amplitude γ	Kreisfrequenz ω	Temperatur T
120	5 s	0,001	10 rad/s	60...200 °C lin.

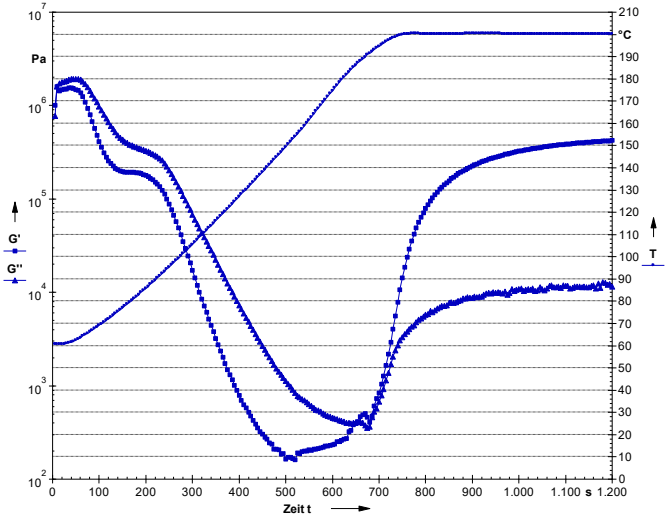


Abbildung 5.19: Kurvenverlauf Altpulverlackrest (Charge 2), unausgehärtet

Abbildung 5.19 zeigt eine vergleichbare Aushärtungskurve wie die Altpulverlackkurven (siehe Abbildung 3.16). Der Versuch wurde innerhalb eines definierten Temperaturbereichs von 60 °C bis 200 °C durchgeführt. Die Heizrate betrug 11,2 /min. Der Speichermodul G´ charakterisiert den elastischen Anteil, der Verlustmodul G´´ den viskosen Anteil der Probe. Zu Beginn der Messung ist G´´ höher als G´. Der viskose Anteil ist größer. Es erfolgt die Aufschmelzung des Pulvers, die Kurven verlaufen nach unten, die Viskosität nimmt ab. Der Erweichungspunkt (Minium) lag bei 640 s, wobei der Wert von G´´ bei $3{,}96 \times 10^2$ Pa lag. Beim Minium findet der optimale Verlauf der Pulverlackaufschmelzung statt. Anschließend beginnt die Vernetzung, die Kurven steigen, wie in Abbildung 5.19 zu erkennen, wieder an. Der Gelpunkt, markiert durch den Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul, lag bei 655 s. Die Messwerte von G´´ ergaben $4{,}10 \times 10^2$ Pa und G´ $4{,}13 \times 10^2$ Pa. Die Vernetzungsreaktion und damit der verbundene Vikositätsanstieg kommen zum Stillstand. Nach Erreichung der Einbrenntemperatur und vollständiger Vernetzung des Pulverlacks lag der Aushärtungspunkt von G´ bei $4{,}2 \times 10^5$ Pa. Das Ende der Vernetzungsreaktion ist erreicht, die Kurven steigen nicht weiter an und laufen nur noch konstant parallel zueinander. Nach dem Einbrennvorgang hat sich ein stabiler Film aus dem Pulverlack gebildet. Zwecks Reproduzierbarkeit wurde die Messung zweimal mit den gleichen Ergebnissen wiederholt.

5.3.4 Auswertung der REM-Aufnahmen

Für die Auswertung der Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops wurden ausgehärtete Altpulverlackreste der Charge 2 und des Epoxidpulverlacks (EP) verwendet.

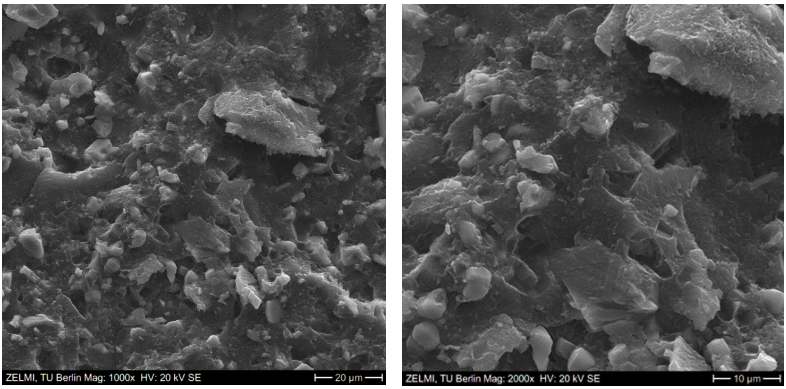


Abbildung 5.20: Altpulverlackreste (Charge 2) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet. Vergrößerung 1000fach (links) und 2000fach (rechts)

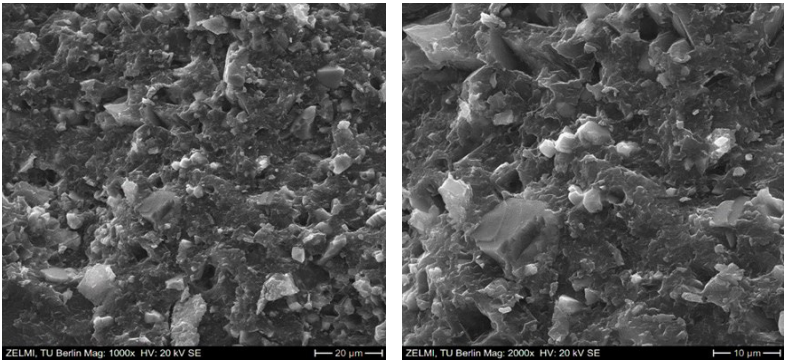


Abbildung 5.21: Epoxidpulverlack (EP) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet. Vergrößerung 1000fach (links) und 2000fach (rechts)

Zur Probenvorbereitung wurden ca. 2 g Altpulverlackrest (Charge 2) und anschließend 2 g sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min im Ofen bei 200 °C auf einem mit PTFE-Folie präparierten Metallblech ausgehärtet.
Anschließend erfolgte eine Goldsputterbeschichtung auf die Filmoberfläche der Proben, die einen Durchmesser von ca.1 cm hatten.

Die Abbildung 5.21 zeigt die Filmoberfläche der ausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 2) in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Die Pulverpartikel sind gut auf und in der Oberfläche einzeln sichtbar (Teilchen, die weiß oder hell umrandet wirken). Sie könnten auf Pigmente und Füllstoffe zurückzuführen sein. Sie werden durch die Polymermatrix bei der Vernetzung umschlossen und eingebunden. Die Oberfläche wirkt ungleichmäßig und weist Vertiefungen und Hohlräume auf (Abbildung 5.21, Vergrößerung 2000fach). Die Hohlräume könnten bei der Vernetzung durch Lufteinschlüsse entstanden sein. Die Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 zeigen eine analoge Filmoberfläche. Es sind keine signifikanten Unterschiede oder Merkmale erkennbar.

6 Methoden zur Aufhebung der Metallhaftung von Pulverlacken

Zur Enthaftung des Pulverlacks zwischen Metall und Kunststoff wurden zwei Verfahren ausgewählt. Das erste Verfahren sieht eine Antihaftbeschichtung vor, die auf Zylinder und Schnecke des Extruders aufgebracht wird. Aufgrund der damit verbundenen Schwierigkeiten wurden Metallplatten als Alternative gewählt und diese mittels Puls-Plasmanitrierung für die Vorversuche zur Haftungsaufhebung präpariert. Das zweite Verfahren basiert auf einer chemischen Deaktivierung der Harzsysteme, indem das Harz deaktiviert oder ein Derivat mit Hilfe eines Reaktanden gebildet wird. Dadurch wird die Vernetzung verhindert und die Metallhaftung aufgehoben. Die Herausforderung bei der Trennung/Enthaftung von Metallen und Pulverlacken ist die Aufhebung der Affinität durch einen Reaktanden, ohne das Metall anzugreifen oder die Matrix der Pulverlacke vollständig zu zerstören.

6.1 Haftung von Pulverlacken auf nitrierten Metallplatten

Für die Haftungsüberprüfung wurden Stahlplatten (7 cm x 15 cm) bei der Firma HWL Löttechnik GmbH mit 1–2 µm Rautiefe puls-plasmanitriert. Die Platten wurden mit 2 g Altpulverlack der Charge 1 (rot) und Charge 2 (schwarz) beschichtet und bei 200 °C für 10 min im Ofen gehärtet (Abbildung 6.1). Das Gitterschnittergebnis ergab einen festen Verbund mit dem Metalluntergrund.

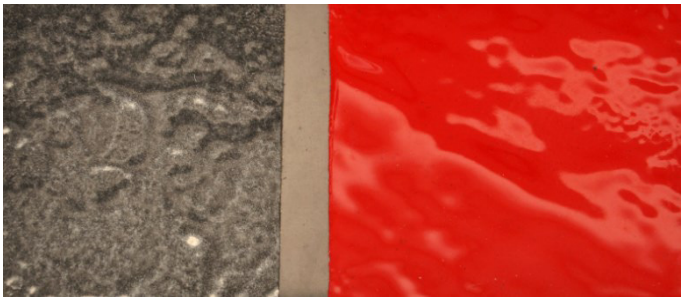


Abbildung 6.1: Gute Haftung des Pulverlacks auf nitrierten Metallplatten (links Charge 2, rechts Charge 1)

Die Abbildung 6.1 zeigt die gute Haftung zwischen der Metallplattenoberfläche und dem Altpulverlackrest (Charge 1 und 2). Dies ist auf die mechanische Theorie zurückzuführen und erklärt die Haftung mit Hilfe des Modells der Verzahnung zwischen Metall und Pulverlack. Der flüssige Pulverlack dringt in die Vertiefungen und Unebenheiten der Metalloberfläche ein. Bei Vernetzung des Bindemittels kommt es zu einer Verankerung der beiden Stoffe. Vereinfacht besagt die mechanische Theorie, dass raue Metalloberflächen im Vergleich zu einer glatten Oberfläche eine bessere Haftung gewährleisten. Eine große Bedeutung hat die Oberflächenvorbehandlung, wobei die vorgeschriebenen Rautiefen bei dem zu beschichtenden Metallmaterial zu beachten sind. Bei einer sehr feinen Korngröße des Substratmittels ist die Abtraggeschwindigkeit gering, wohingegen bei einem groben Strahlmittel die Oberfläche so rau werden kann, dass das Pulver beim Einbrennen nicht richtig verläuft. Mit zunehmender definierter Rauheit des Metalls, hervorgerufen durch eine mechanische Vorbereitung, wie z. B. Sandstrahlen, steigt i. d. R. die Verbundfestigkeit. Die Rautiefe (Rz) ist ein Maß für die Rauheit einer Oberfläche in Mikrometern (µm), im Regelfall bestimmt nach DIN EN 4768. Die gemittelte Rautiefe ist die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltales innerhalb einer Einzelmessung. Üblicherweise ergibt sich Rz aus Mittelung der Ergebnisse von 5 Einzelmessstrecken. [41]

Feuerverzinkte Teile sollen z. B. eine Rautiefe Rz zwischen 15 µm und 30 µm aufweisen. Beim Sandstrahlen soll die relative Oberflächenrauheit einer abgestrahlten Stahloberfläche z. B. Höhenunterschiede von ca. 100 µm aufweisen, während sie bei der Verwendung von Schmelzkorund (Korngröße 180 mm/220 mm) lediglich 3–5 µm und bei Glasperlen sogar nur 1–1,5 µm betragen soll, damit sich der Pulverlack gut verankern kann und dadurch einwandfrei haftet (siehe Kapitel 2.5.1).

Die Rautiefen nach dem Plasmanitrieren liegen im Bereich von 1–2 µm und befinden sich somit im Idealfeld einer guten mechanischen Verankerung.

Jedoch stellt die Rauheit nicht die alleinige Einflussgröße der Adhäsion dar. Die Wirksamkeit dieser mechanischen Verankerung hängt hauptsächlich von der Benetzung der Oberfläche und von der Größe der tragenden Querschnitte in den Oberflächendefekten ab. Eine Vergrößerung der Oberfläche durch Aufrauen führt zu einem Anstieg der Verbundfestigkeiten bei Pulverlackierungen. Es treten physikalische und chemische Veränderungen auf, die Adhäsionsmechanismen hervorrufen (siehe Kapitel 3.1). [42]

Überprüfung von kommerziellen Antihaftbeschichtungen (Lunac 1 und Lunac 2+) hinsichtlich Pulverlackhaftung

Als Beschichtungsmaterial wurde Lunac 1 und Lunac 2+ von der Firma WMV Europe bv gewählt, welches die Parameter Effektivität, Ökologie und Wirtschaftlichkeit am besten abdeckte. Die Zusammensetzung der Beschichtung ist nicht bekannt. Bei dieser Beschichtung liegen die größten Vorteile gegenüber PTFE-basierten Überzügen in der Härte sowie der vollständigen Bindung an das Substrat. Die Verwendung von sehr teuren Nickellegierungen ist nicht mehr erforderlich. Die Kosten sind vergleichbar mit herkömmlichen Chrom-Nickel-Beschichtungen, daher wären die Lunac-Beschichtungen deutlich günstiger als die am ehesten vergleichbaren Keramikbeschichtungen, hergestellt nach dem HVOF (Hochgeschwindigkeitsflammspritzen) -Verfahren.

Laut Herstellerangabe gehören Lunac 1 und Lunac 2+ zu den effektivsten harten Antihaftbeschichtungen, die wirksam Haftungen und Ablagerungen an Extrusionswerkzeugen minimieren. Probleme wie Düsenlinien (Extrusionstreifen) und Schmelzebruch sollen sie positiv beeinflussen, wenn sie in kunststoffverarbeitenden Maschinen eingesetzt werden, da insbesondere die Produktformung beim Extrudieren stark von der Mikrostruktur der Werkzeugoberfläche (‚Orangenhaut') sowie der Oberflächenenergie abhängt. Der Hersteller vertritt die Meinung, dass die Auswirkung einer geringen Oberflächenenergie auf ein Schmelzeflusssystem oft überbewertet wird. Umfangreiche Forschungsarbeiten des Instituts für Produkt-Engineering an der Universität Duisburg-Essen belegten jedoch, dass die Glattheit der Oberfläche einen wesentlich größeren Einfluss hat als angenommen. Eine Verbesserung des Schmelzefluss kann durch die Optimierung der Oberflächenrauigkeit auf sehr kleine Werte (z. B. Ra <0,005 µm) erreicht werden. Trotzdem, so postuliert der Hersteller, hängen Verschmutzung und Produktformung in hohem Maße mit der Oberflächenenergie sowie der chemischen Reaktionsträgheit (Inertheit) der Oberfläche zusammen.

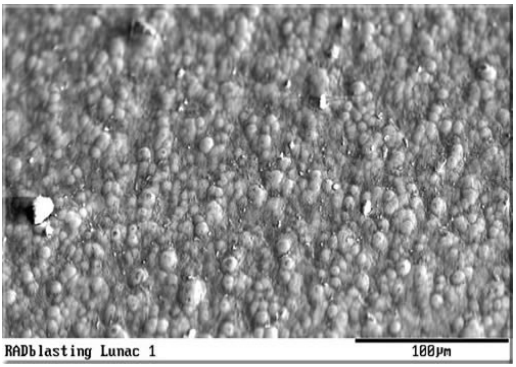


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme einer Lunac 1 Oberfläche [43]

Aufgebracht auf eine spezielle, glasgestrahlte Basisstruktur löst Lunac 1 eine günstige Keimbildung aus, um diese ideale ‚gerundete' Mikrostruktur auszubilden (siehe Abbildung 6.2). Diese Struktur soll den Antihafteffekt noch einmal deutlich steigern. Die von der Firma zur Verfügung gestellten mit Lunac 1 und Lunac 2+ beschichteten Platten wurden mit jeweils 2 g Altpulverlack (Charge 2 und 3) beschichtet und bei 200 °C im Ofen 10 min ausgehärtet. [43]

Die von der Firma zur Verfügung gestellten mit Lunac 1 und Lunac 2+ beschichteten Platten wurden mit 2 g Altpulverlack beschichtet und bei 200 °C im Ofen 10 min ausgehärtet.

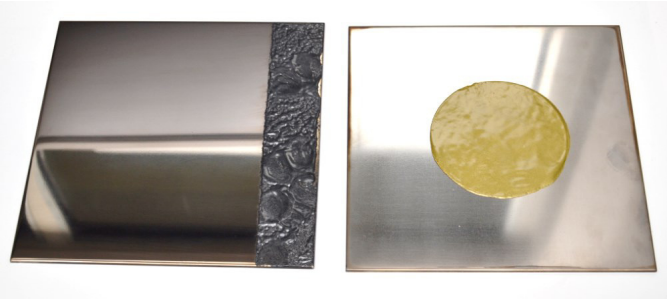


Abbildung 6.3: Haftung von Lunac 1 und Lunac 2+

Die Altpulverlackreste der Proben Charge 2 (links) und Proben Charge 3 (rechts) (siehe Abbildung 6.3) zeigten eine sehr gute Haftung und bildeten einen festen Verbund mit der Beschichtung. Die Aussagen des Herstellers konnten somit in Bezug auf duroplastische Systeme nicht bestätigt werden.

Hypothese

Aufgrund der technischen Datenblattinformationen und eigenen REM-Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass die Beschichtung zu den Hartmetallbeschichtungen zählt, zu denen neben anderen die Werkstoffe Wolframcarbid (WC/Co, WC/Ni, WC/Co/Cr) und Chromcarbid (Cr_3C_2/Ni/Cr) gehören. Diese Carbidbeschichtungen werden mit dem HVOF-Verfahren appliziert, welches durch seine enorme Geschwindigkeit (Überschall) sehr dichte Schichten erzeugt. Die Oberfläche wird meistens zuvor durch Strahlen aufgeraut, um eine Verklammerung der aufgeschmolzenen Partikel auf der Oberfläche zu gewährleisten. Dadurch entsteht eine festhaftende Schicht. Die Ergebnisse deuten auf eine Wolframcarbid-Cobalt-Verbindung hin. Für Verschleißanwendungen wird meist die extrem harte Wolframcarbidbeschichtung eingesetzt. Mit Zumischung von Graphit können sehr gute Antihaft- und Gleiteigenschaften erreicht werden.

Bei Mono-Wolframcarbid (meist kurz Wolframcarbid) handelt es sich um eine Nichtoxidkeramik bzw. eine intermediäre Kristallphase und ein Carbid, gebildet aus den chemischen Elementen Wolfram und Kohlenstoff. Keramiken sind vom Bindungstyp ionisch, aber weisen ebenso polarisierte kovalente Bindungen auf. Da die Elektronendifferenz unter 1,7 liegt, bilden sich im Gitter keine Ionen mehr, es entstehen polarisierte Atombindungen wie bei Wolframcarbid. Dieses polarisierte Atomgitter oder Bindungen an der Oberfläche zeigen immer das Bestreben, mit geladenen Teilchen aus der Umgebung wechselzuwirken. Die elektrostatischen Kräfte sind dabei schwächer als bei einem Ionengitter. Die funktionellen polaren Gruppen der Polyester- und Epoxidharze der Pulverlacksysteme sind damit prädestiniert, eine Verbindung mit der Keramikoberfläche einzugehen. Zur Beschreibung dieser Verbindung dient die Polarisationstheorie nach De Bruyne. Quintessenz dieser Theorie ist, dass eine gute Haftung nur zwischen polaren Komponenten möglich ist.

6.2 Aufhebung durch chemische Deaktivierung

6.2.1 Versuchsplanung und Herstellung der Proben

Vorab wurde eine Auswahl der potenziellen Reaktanden erstellt. Die Auswahl der Reaktanden wird in Tabelle 6.1 begründet.

Nach Herstellung der Verdünnungsreihen der ausgewählten chemischen Verbindungen (Reaktanden) wurden jeweils einzeln 2 g reine Pulverlacksorten bestehend aus Epoxid-, Polyester- und Hybridpulverlack abgewogen und mit 10 ml der verschiedenen Mischungslösungen in kleinen Plastikbehältern mit Hilfe von Spateln vermischt.

Die Prüfplatten bestanden aus Stahl und das Prüffeld besaß eine Abmessung von 15 cm x 10 cm. Die Metallplatte wurde zuvor mit Isopropanol gereinigt. Anschließend wurde die Mischung auf die Metallplatte mit einem Spatel in einer dünnen Schicht aufgetragen und verteilt. Die Mischungen wurden für 10 min bei 200 °C im Ofen (Heraeus D-6450) ausgehärtet. Nachdem die Pulverlackproben abgekühlt waren, wurde getestet, ob und wie leicht/schwer diese Mischungen mittels eines Spatels von der Metallplatte entfernt werden konnten. Nach Auswertung der Tabelle 6.1 wurden jeweils 2 g Altpulverlackreste (Charge 1–3) einzeln mit 10 ml der geeigneten Reaktanden gemischt und ausgehärtet. Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit wurde dieser Versuch jeweils zweimal wiederholt.

Tabelle 6.1: Tabellarische Darstellung der Durchführung (Epoxide: E/Polyester: PE/Hybride: H)

Chemische Verbindungen		**Begründung**
HNO_3	0,5 M 1 M 2 M 4 M	Salpetersäure (HNO_3) ist eine starke anorganische Mineralsäure (pks-Wert -1,3). Sie ist eine stark oxidierende Säure und bewirkt bei Epoxiden eine elektrophile Ringöffnung und dadurch eine Aufhebung der Vernetzung. Bei Polyester kann es durch die Säure zu einer Esterspaltung kommen. Diese Rückreaktion der Veresterung ist die saure Esterhydrolyse. Diese Reaktion ist eine ausgesprochene Gleichgewichtsreaktion. Entfernt man das Wasser aus dem Gleichgewicht, bildet sich vornehmlich Ester, andererseits neigen Ester in Gegenwart von Wasser zur Hydrolyse. Sowohl die Hinreaktion, die Esterbildung, als auch die Rückreaktion, die Esterspaltung, werden durch Protonen katalysiert. Gerade bei schwachen Säuren ist daher die Zugabe einer stärkeren Mineralsäure vorteilhaft; ideal ist Schwefelsäure, da diese zugleich das entstehende Wasser bindet. Schwefelsäure wird als Katalysator eingesetzt, um die Reaktion zu beschleunigen. Bei Hybriden könnte es zuerst zu einer Esterspaltung und anschließend zu einer Ringöffnung und damit zu einer Deaktivierung der Vernetzung kommen.
H_2SO_4	0,5 M 1 M 2 M 4 M	Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und wirkt stark ätzend. Sie ist eine sehr viskose und hygroskopische Flüssigkeit (pKs-Wert -3). Bei Epoxiden kann es zu einer elektrophilen Ringöffnung kommen, da aber aufgrund der geringen Säurekonzentration (Schwefelsäure wirkt wasserziehend) nur wenig Wasser zur Verfügung steht, kann nur ein nucleophiler Angriff durch das Wasser erfolgen. Bei schwächeren Verdünnungen wären bessere Ergebnisse zu erwarten. Bei Polyester wären durch höhere Konzentrationen (wenig Wasser) bessere Ergebnisse zu erwarten, da H_2SO_4 als hygroskopischer Stoff gleichzeitig eine Katalysatorwirkung hat und dafür sorgt, dass auch das Wasser aus dem Estergleichgewicht entfernt wird, sodass eine Gleichgewichtsverschiebung leichter in Richtung Rückreaktion erfolgt.
HCL	0,5 M 1 M 2 M 4 M	Salzsäure ist eine starke anorganische Säure, zählt zu den Mineralsäuren und dissoziiert vollständig. Ihre Salze sind Chloride, das bekannteste ist das Natriumchlorid (NaCl, Kochsalz). Bei Epoxiden könnte es zu zur elektrophilen Ringöffnung kommen, sie greift Metalle an. Bei Polyester kann es durch die Säure zu einer Esterspaltung kommen. In der Metallverarbeitung wird sie beim Beizen, Ätzen und Löten eingesetzt. Außerdem wird verdünnte Salzsäure im Bauwesen zum Entfernen der Mörtelreste am Mauerwerk benutzt-das sog. Absäuern.
Harnstoff	4 M 6 M 8 M	Harnstoff ist das Diamid der Kohlensäure, eine organische Verbindung. Es ist polar und könnte nucleophil das Epoxid angreifen und öffnen. Harnstoff verhält sich wie ein verkapptes Isocyanat. Noch vor Erreichen seines Schmelzpunkts findet eine Ammoniak-Abspaltung ab 130 °C statt. Die resultierende hochreaktive Isocyansäure addiert sich an ein weiteres Harnstoffmolekül und es entsteht Biuret (Carbamoylharnstoff). Bei der Umsetzung mit Polyestern ist die Entstehung von Ureide N-Acylderivaten des Harnstoffs mit der allg. Formel H_2N-CO-NH-CO-R möglich. Ureide sind stabile, kristalline Verbindungen und finden Verwendung als Hypnotika.

NaOH	0,5 M	Natronlauge ist die Bezeichnung für Lösungen von Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser. Die Verbindung ist stark hygroskopisch, außerdem reagiert sie sehr leicht mit dem Kohlenstoffdioxid der Luft zu Natriumcarbonat. Natriumhydroxid löst sich unter starker Wärmebildung sehr gut in Wasser und ist gut geeignet zum Entfernen alter Farbe (Abbeizmittel). Epoxidringöffnungen unter basischen Bedingungen sind möglich, sie erfolgt aber nicht einfach und spontan zur Bildung eines Carbokations. Es bilden sich Alkoholate. Bei Polyester ist eine Hydrolyse wahrscheinlich.
	1 M	
	2 M	
	4 M	
KOH	0,5 M	Kaliumhydroxid (auch Ätzkali) ist ein weißer hygroskopischer Feststoff. In Wasser löst es sich unter großer Wärmeentwicklung zu der starken Base Kalilauge. KOH kann unter starker Erwärmung bestimmte Metalle alkalisch-oxidativ aufschließen. Eine Ringöffnung des Epoxids ist wahrscheinlich. Bei Polyester findet eine Hydrolyse statt.
	1 M	
	2 M	
	4 M	
Triethylamin	0,5 M	Es ist ein basisches unpolares Lösungsmittel mit einem tertiären Amin mit der Formel $N(CH_2CH_3)_3$, dessen Summenformel gelegentlich als Et_3N abgekürzt wird. Es bildet ähnlich wie Ammoniak mit Säuren salzartige Verbindungen, die man Triethylammoniumsalze nennt. Sie finden als Katalysator Verwendung, um bei Reaktionen freiwerdende Säuren und Ester zu binden. Eine elektrophile Ringöffnung ist denkbar.
	1 M	
	2 M	
	4 M	
Triethylamin + NaOH	2 M	Die NaOH wurde dazugegeben, um die Basizität und Konzentration zu erhöhen.
	4 M	
Triethylamin + KOH	4 M	Die KOH wurde dazugegeben, um die Basizität zu erhöhen.
Triethylamin + KOH + Zinkacetatdihydrat	4 M	Zinkacetatdihydrat ist ein Katalysator und verstärkt die Polarisierung der Carboxygruppen, die dadurch nucleophil leichter angreifbar werden.
Natriumborhydrid	2 %	Natriumborhydrid ist ein Reduktionsmittel. Dabei wirkt das enthaltende Hydrid als Nucleophil. Das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe ist hingegen ein Elektrophil, da der Sauerstoff der Carbonylgruppe elektronenziehend wirkt. Das Hydrid greift den Carbonylkohlenstoff an und reduziert dadurch das Carbonyl z. B. zu Alkohol. Es können auch Epoxide, Lactone, Carbonsäuren und Nitrogruppen entstehen.
NH_4Cl	4M	NH_4Cl ist das Ammoniumsalz der Salzsäure und gut in Wasser löslich. Es besitzt die Fähigkeit, mit Metalloxiden schwach anhaftende Chloride zu bilden und somit die Metalloberfläche zu reinigen. Ringöffnung durch nucleophilen Angriff.
	8M	
NH_4Cl + KOH	8M	NH_4Cl ist das Ammoniumsalz der Salzsäure. Die gelösten Stoffe sind elektrisch geladene Ionen und erhöhen die Leitfähigkeit des Wassers sehr stark. Salze greifen Metalle an und können die Beschichtung lösen.
Guanidiniumcarbonat	0,5 M	Guanidin ist in Wasser eine extrem starke Base mit einem pK_B-Wert von 0,30. Der Zersetzungspunkt liegt bei 198 °C. Es reagiert spontan an der Luft zu Guanidiniumcarbonat. Es wird als Beschleuniger für Epoxide zum Aushärten eingesetzt. Guanidin-Derivate werden zur Herstellung von Flammschutzmitteln und Harzen verwendet. Eine Ringöffnung des Epoxids ist wahrscheinlich. Bei Polyester findet eine Hydrolyse statt.
	1 M	
	2 M	

Stearinsäure	2–3 %	Aufgrund der Bildung von polaren Gruppen im Pulverlack durch die im Reaktionsprozess verwendeten Laugen und der damit verbundenen Affinität zu der Metalloberfläche wurde ein Tensid zur Trennung der polaren/unpolaren Gruppen und Oberflächen eingesetzt. Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ ist eine gesättigte Carbon- und Fettsäure. Ihre Salze und Ester heißen Stearate (systematisch auch Octadecanoate). Sie ist ein fettiger, weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69 ºC und einem Siedepunkt von 370 ºC sowie einer Dichte von 0,94 g/cm3. Sie ist in Wasser unlöslich, in Ethanol schlecht löslich, in unpolaren Lösemitteln wie Hexan oder Diethylether aber gut löslich und findet Verwendung als Tensid/Netzmittel oder als Schmiermittel.

In der Tabelle 6.2 erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ranking der Reaktanden hinsichtlich ihrer Eignung zur Enthaftung der Pulverlacke von der Metalloberfläche:

1: sehr gut inaktiviert, leicht von der metallischen Oberfläche entfernbar

2: gut inaktiviert, mehr Kraft nötig zur Entfernung von der metallischen Oberfläche

3: mittelmäßig, zum Teil inaktiviert, schwierig von der metallischen Oberfläche zu entfernen

4: schlecht, nicht inaktiviert und sehr schwer von der metallischen Oberfläche zu entfernen

Tabelle 6.2: Auswertung der Ergebnisse verschiedener Reaktanden

Unausgehärtete sortenreine Pulverlacke gemischt mit Reaktanden				
Reaktand	**Konzentration [Mol]**	**Epoxid**	**Polyester**	**Hybrid**
		Bewertung		
Salpetersäure	0,5	4	2	1
	1	4	2	4
	2	3	1	4
	4	3	2	3
Schwefelsäure	0,5	1	4	4
	1	3	3	4
	2	3	2	2
	4	3	3	3
Salzsäure	0,5	4	3	4
	1	4	2	4
	2	2	4	4
	4	3	4	3
Harnstoff	4	3	4	4
	6	3	4	4
	8	2	4	4
Natronlauge	0,5	4	1	2
	1	4	1	3
	2	3	1	1
	4	2	1	2
Kaliumhydroxid	0,5	4	2	2
	1	4	4	4
	2	1	1	3
	4	1	1	3
Triethylamin	0,5	4	4	4
	1	4	3	4
	2	4	4	4
	4	1	4	4
Triethylamin und Natronlauge	2	4	1	2
	4	1	2	4
Triethylamin und Kaliumhydroxid	4	1	2	2
Triethylamin und Kaliumhydroxid und Zinkacetat Dihydrat	4	1	1	3
Natriumborhydrid 2 %	2 %	4	2	2
Ammoniumchlorid	4	3	4	4
	8	3	4	4
Ammoniumchlorid und Kaliumchlorid	8	1	1	1
Guanidiniumcarbonat	0,5	1	1	1
	1	1	1	1
	2	4	4	4
Stearinsäure 2 %	2 %	1	1	1
Stearinsäure 3 %	3 %	1	1	1

Tabelle 6.3: Unausgehärtete Altpulverlackmischungen mit Reaktanden

Unausgehärtete Altpulverlackmischungen gemischt mit Reaktanden				
Reaktand	Konzentration	Charge 1	Charge 2	Charge 3
	[Mol]	Bewertung		
Ammoniumchlorid mit Kaliumchlorid	8	1	1	1
	0,5	1	1	1
Guanidiniumcarbonat	1	1	1	1
Stearinsäure 2 %	2 %	1	1	1
Stearinsäure 3 %	3 %	1	1	1

Die Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 können folgendermaßen interpretiert werden:
Die Epoxidpulverlacke (EP) zeigten bei den Versuchen mit Schwefelsäure, Kalilauge sowie den Mischungen auf Ammoniumbasis, insbesondere bei hohen Konzentrationen im alkalischen Medium, gute Ergebnisse. Als Begründung sind nucleophile Ringöffnungen denkbar, die zur Enthaftung führten.
Bei den Polyesterpulverlacken (PP) sind bei einer Säure und den Basen sowie bei dem Ammoniumsalz/Kaliumhydroxid-Mischung teilweise gute Enthaftungen erkennbar. Als Ursache ist die zugefügte Säure zu nennen, die zu einer sauren Esterhydrolyse führt. Bei Basen ist eine Verseifung (basische Hydrolyse) wahrscheinlich.
Die Hybridpulverlacke (HP) zeigten bei der schwachen Säure und der starken Lauge ein positives Ergebnis. Bei diesen Hybridpulverlacken könnte zuerst eine Esterspaltung und anschließend eine Ringöffnung des Epoxids erfolgen. Dies würde zu einer Deaktivierung führen.
Die Altpulverlackreste (Charge 1–3) enthielten mehrere Bestandteile, die sich in den reinen Pulverlacken wiederfinden.
Im Vergleich der Altpulverlackreste mit den sortenreinen Pulverlacken zeichnete sich ab, dass bei den Reaktionen mit den entsprechenden Reaktanden keine Unterschiede auftreten.
Zusammenfassend ergaben die Testreihen mit Ammoniumchlorid/Kaliumhydroxid und die Versuche mit Guanidiniumcarbonat bei reinen Pulverlacken und Altpulverlackmischungen gute Resultate. Das beste Ergebnis der Versuchsreihe konnte mit Stearinsäure erreicht werden.

6.2.2 Auswertung der Testreihen mit NH_4Cl/KOH und Guanidinium-carbonat

Abbildung 6.4: Vergleich der unausgehärteten Altpulverlackreste (unten) und der ausgehärteten Pulverlackreste (oben). Die Probe Charge 2 (schwarz) ist mit NH4Cl/KOH die Probe Charge 1 (rot) mit Guanidiniumcarbonat. Gut zu erkennen: die starke Rostbildung auf den Metallplatten.

Die untere linke Abbildung 6.4 zeigt die Mischung der Charge 2 (schwarz) der zunächst unausgehärteten Altpulverlackreste, versetzt mit Ammoniumchlorid/Kaliumhydroxid. Die rechte Seite der Metallplatte zeigt die Mischung von den zuerst unausgehärteten Altpulverlackresten der Charge 1 (rot), versetzt mit Guanidiniumcarbonat, die anschließend für 10 min bei 200 °C ausgehärtet wurden. Im oberen Bild sichtbar, konnten die Mischungen nach Abkühlung der Platte problemlos abgeschoben werden. Die verwendeten Metallplatten zeigten jedoch nach 1–2 Tagen eine starke Rostbildung (siehe Abbildung 6.4).

Es erfolgte eine Überprüfung der Reaktionen von ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH mittels DSC-Kurven:

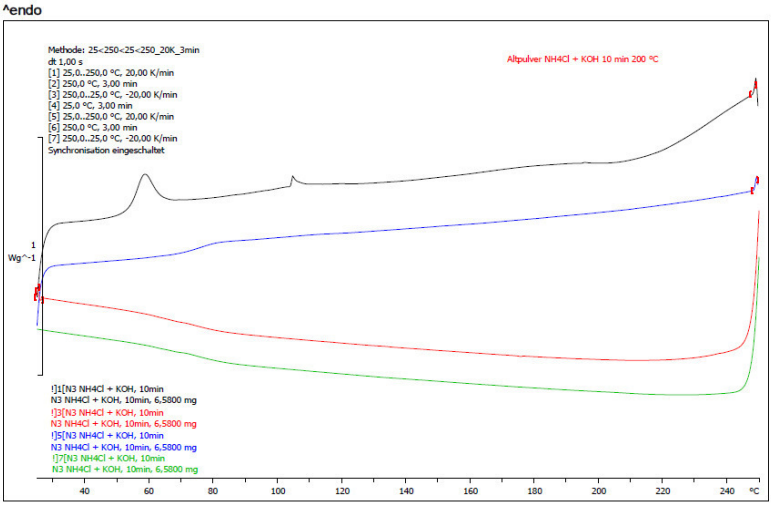


Abbildung 6.5: Altpulverlackreste (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Die Heizrate ist bei den Messungen auf 20 K/min festgelegt. Der Messbereich ist auf 25 °C bis 250 °C beschränkt. In dem Diagramm zeigt sich bei der ersten Aufheizung ein Aushärtungspeak bei 60 °C, bei dem zweiten Heizgraphen ist der Glasübergangspunkt bei ca. 80 °C erkennbar. Anschließend verläuft der endotherme Aushärtungspeak gegen ein Minimum. Ein kleiner, weiterer Peak, der bei 100 °C zu beobachten ist, könnte auf Wasserverdampfung zurückzuführen sein (siehe Abbildung 6.5). In der zweiten Aufheizphase verläuft der endotherme Aushärtungspeak gegen ein Minimum. Es ist ersichtlich, dass eine Aushärtung stattgefunden hat. Allerdings lässt der Peak bei 60 °C eine unvollständige Aushärtung vermuten. Der Peak weist nicht auf Ammoniumchlorid hin, da es beim Erhitzen zerfällt und der Zersetzungspunkt bei 338 °C liegt. Die beiden dabei entstehenden gasförmigen Zerfallsprodukte reagieren beim Abkühlen sofort wieder miteinander und bilden wieder Ammoniumchlorid. Aufgrund der Vermutung der unvollständigen Aushärtung wurde die Aushärtungszeit von 10 auf 30 min erhöht (siehe Abbildung 6.6).

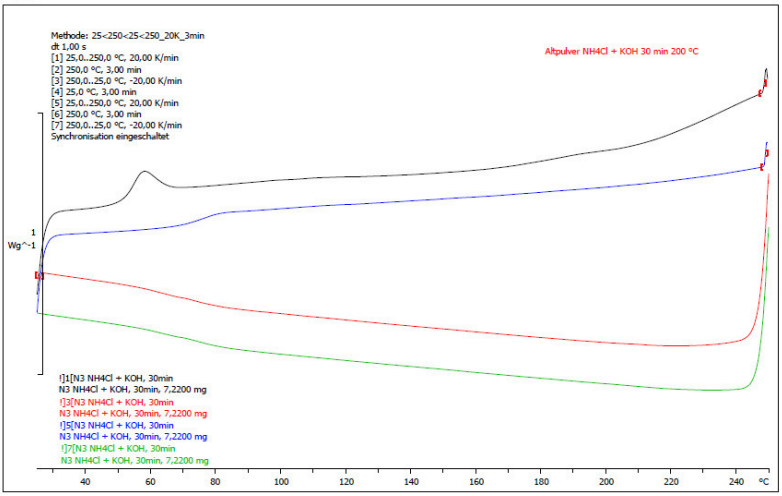


Abbildung 6.6: Zusammensetzung von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH für 30 min bei 200 °C ausgehärtet

Nach 30 min Aushärtung fällt der Aushärtungspeak kleiner aus als bei 10 min, weist aber dennoch auf eine teilweise unvollständige Aushärtung hin. Die Glasübergangstemperatur ist bei 80 °C erkennbar und darauf zurückzuführen, dass bei duroplastischen Systemen nur noch ein Erweichungspunkt vorliegt und kein Aufschmelzen mehr stattfindet.

Eine weitere Erhöhung der Aushärtungszeit auf 60 min brachte nochmals eine Verkleinerung des Aushärtungspeaks mit einer kleineren exothermen Spitze. Das bedeutet, dass die meisten der theoretisch möglichen Vernetzungsreaktionen während des Aushärtens stattgefunden haben. Diese Systeme mit mindestens 90 % Umwandlung haben mechanische und physikalische Eigenschaften, die sich nicht wesentlich von denen mit 100%iger Reaktion unterscheiden.

Laut den Testreihen mit Ammoniumchlorid/Kaliumhydroxid kann anhand der DSC-Diagramme nur festgestellt werden, dass eine Aushärtung stattgefunden hat, aber eine signifikante Reaktion, die auf NH_4Cl/KOH schließen lässt, nicht erkennbar ist.

Es erfolgte eine Überprüfung der Reaktionen von ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH mittels FTIR-Spektroskopie (Abbildung 6.7):

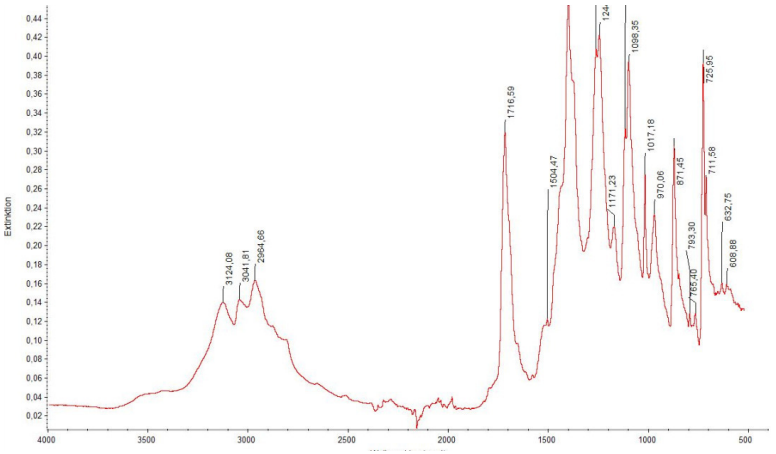


Abbildung 6.7: FTIR-Spektroskopie von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH

Die Schwingungsbanden zwischen 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} können den Wellenzahlen der Aminogruppen zugeordnet werden. Diese Werte würden auf die funktionellen Gruppen (-NH_2) von Ammoniumchlorid hinweisen. Amine und Amide können ebenfalls bei der Wellenzahl 1400 cm^{-1} nachgewiesen und entweder Ammoniumchlorid oder Härtern von Polyester- und Epoxidpulverlacken zugeordnet werden. Charakteristisches Merkmal sind die Chlorverbindungen bei 623,75 cm^{-1} sowie 608,88 cm^{-1}, die von Ammoniumchlorid abgeleitet werden können. Die Schwingungsbanden zwischen 3124,08 cm^{-1} und 3041,81 cm^{-1} entsprechen den Wellenzahlen von Methyl- und Methylengruppen. Diese Gruppen sind in Altpulverlackresten feststellbar. Die Auswertung der Banden legt nahe, dass eine Identifizierung von Altpulverlackresten gemischt mit NH_4Cl/KOH realisierbar erscheint.

Es erfolgte eine Überprüfung der Reaktionen von ausgehärteten Altpulverlackresten gemischt mit Guanidiniumcarbonat (Charge 1) mittels DSC:

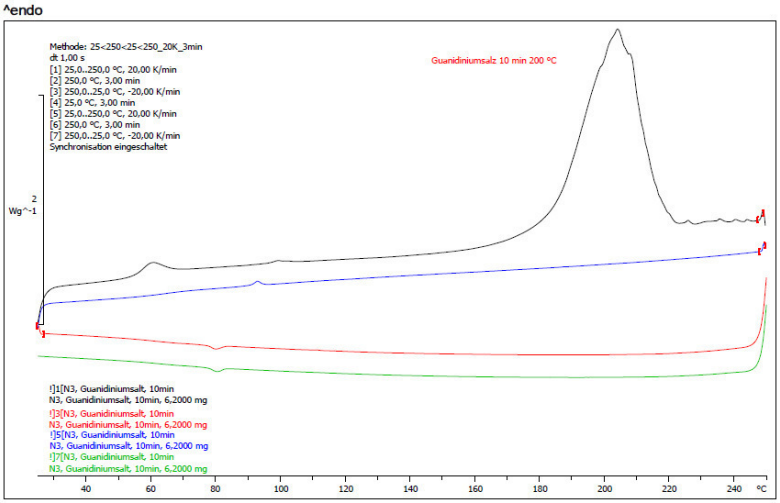


Abbildung 6.8: Altpulverlackreste (Charge 1) gemischt mit Guanidiniumcarbonat für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

In dem Diagramm zeigt sich bei der ersten Aufheizung ein Aushärtungspeak bei 60 °C, bei der zweiten Aufheizung ist der Glasübergangspunkt bei ca. 85 °C erkennbar (Abbildung 6.8). Ein großer Peak, der bei 190–200 °C zu beobachten ist, könnte auf den Zersetzungspunkt von Guanidiniumcarbonat zurückzuführen sein, der mit 198 °C angegeben wird. Da der Aushärtungspeak als sehr klein zu bewerten ist, kann von einer fast vollständigen Aushärtung ausgegangen werden.

Zur Überprüfung der Theorie, ob es sich nachweislich um den Zersetzungspunkt des Guanidiniumcarbonat handelt, wurde eine zweite DSC-Kurve bei 30 min und 200 °C aufgenommen.

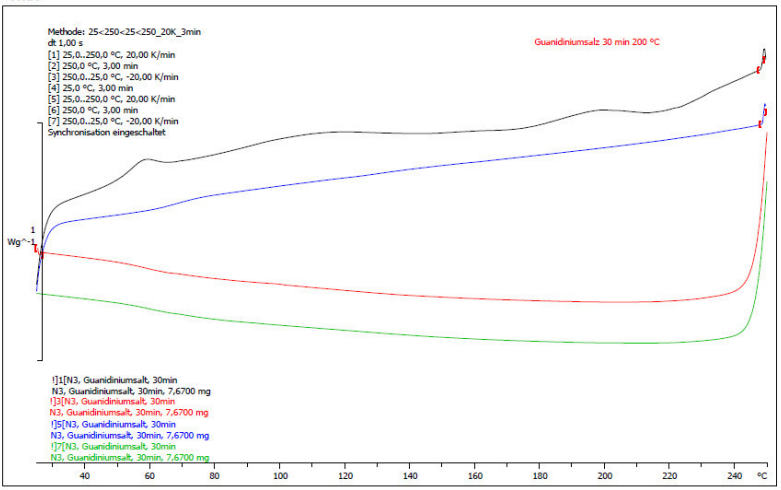


Abbildung 6.9: Altpulverlackreste (Charge 1) gemischt mit Guanidiniumcarbonat für 30 min bei 200 °C ausgehärtet

In Abbildung 6.9 ist klar sichtbar, dass sich Guanidiniumcarbonat zersetzt hat, da kein Peak mehr vorhanden ist. Der Versuch bestätigt, dass eine Aushärtung stattgefunden hat. Im Vergleich mit den Diagrammen von NH_4Cl/KOH ist bei den Reaktionen mit Guanidiniumcarbonat eine signifikante Reaktion sichtbar, die als Nachweis anwendbar ist.

Anschließend wurde mittels FTIR eine Reaktionsüberprüfung von ausgehärteten Altpulverlackresten versetzt mit Guanidiniumcarbonat durchgeführt:

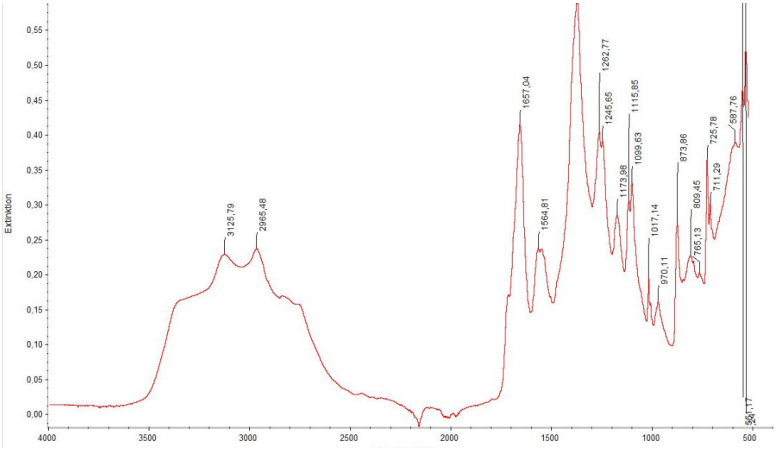


Abbildung 6.10: Altpulverlackmischung (Charge 1) mit Guanidiniumcarbonat für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

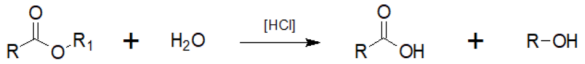
Die Schwingungsbanden zwischen 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} entsprechen den Wellenzahlen von Aminogruppen. In Abbildung 6.10 sind sie sehr breit aufgestellt und die charakteristischen Banden dieser Schwingungen weisen auf die funktionellen Gruppen (-NH_2) von Guanidin hin. Amine sowie Amide können ebenfalls anhand der Wellenzahl 1400 cm^{-1} und 850–700 cm^{-1} entweder Guanidiniumcarbonat oder den Härtern zugeordnet werden. Bei der Wellenzahl 970 cm^{-1} ist eine Carbonsäure sowie Phenol- und Alkoholgruppen bei 1260–970 cm^{-1} ermittelt worden, die als Polyesterpulverlackgruppen klassifiziert werden können. Eine Zuordnung der Altpulverlackreste (Charge 1) zu Guanidiniumcarbonat sind aufgrund des Zersetzungspeaks mittels DSC und FTIR eindeutiger ermittelbar als bei den Auswertungsdiagrammen von NH_4Cl/KOH. Die Rostvorgänge (siehe Abbildung 6.4), die nachweislich durch die Anwesenheit von Salzen beschleunigt werden, sind durch das Ammoniumchlorid NH_4Cl und das Guanidiniumcarbonat verursacht. Sie sind stark korrodierend, da sie in wässriger Lösung sauer reagieren und Metallionen komplexieren können, die vor allem vielen Stahlarten massiv zusetzen.

Bei Korrosion laufen folgende Reaktionen von NH_4Cl/KOH und den Stahlplatten ab:

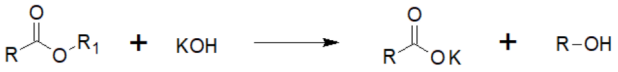
$$NH_4Cl + H_2O \xrightarrow{\Delta} NH_3 \uparrow + HCl + H_2O$$

$$NH_4Cl + KOH + H_2O \xrightarrow{\Delta} NH_3 \uparrow + KCl + H_2O$$

Folgende Reaktionsdarstellungen von Polyesterlacken mit NH_4Cl/KOH wären denkbar:

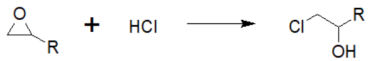


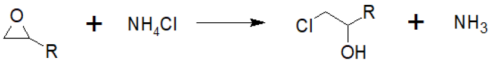
→ saure Hydrolyse

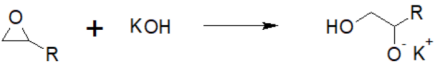


→ Verseifung

Darstellung der Reaktionen der Epoxidlacke mit NH_4Cl:







Zusammenfassend zeigen Guanidiniumcarbonat und Ammoniumchlorid gute Ergebnisse bei der Enthaftung zwischen Metalloberfläche und Pulverlacken, da aber Salze die Extruderoberflächen angreifen und zerstören würden, sind die Versuche mit Salzverbindungen eingestellt worden.

6.2.3 Auswertungen der Testreihen mit 2 % und 3 % Stearinsäure

Zur Überprüfung der maximalen notwendigen Zusatzmenge (2 % oder 3 %) von Stearinsäure zu Altpulverlackresten (Charge 1 und 2) zur Metallenthaftung wurden analytische Messungen mittels DSC-Kurven und FTIR-Spektren durchgeführt.

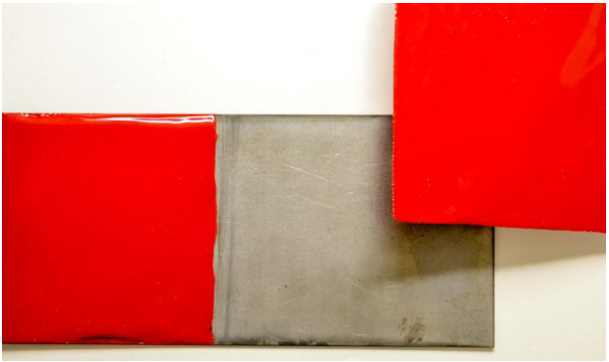


Abbildung 6.11: Enthaftungsversuch von Altpulverlackresten (Charge 1) gemischt mit 2 % Stearinsäure

Abbildung 6.11 zeigt die Mischung der Charge 1 (rot) der zuerst unausgehärteten Altpulverlackreste, versetzt mit 2 % Stearinsäure. Die rechte Seite der Metallplatte ist mit dem Altpulverlackrest/Stearinsäure-Mischung beschichtet, während die linke Seite nur mit unausgehärteten Altpulverresten der Charge 1 überzogen wurde. Anschließend wurde die Probe 10 min bei 200 °C ausgehärtet. Nach Abkühlung konnte die rechte Seite problemlos abgehoben werden.

Abbildung 6.12: Enthaftungsversuch von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit 3 % Stearinsäure

Abbildung 6.12 zeigt die Mischung der Charge 2 (schwarz). Auf der rechten Seite ist der unausgehärtete Altpulverlackrest mit 3 % Stearinsäure versehen worden, wohingegen der unausgehärtete Altpulverlackrest auf der linken Seite unbehandelt blieb. Nach der Aushärtung für 10 min bei 200 °C, konnte die abgekühlte Mischung ohne Schwierigkeiten von der rechten Metallseite abgenommen werden. Zur Reproduzierbarkeit wurden jeweils die reinen Pulverlacke (EP, PP, HP) und Altpulverlackreste der Chargen 1–3 mit 2 % und 3 % Stearinsäure gemischt und zweimal mit den gleichen Resultaten getestet.

Es folgt die Überprüfung mittels DSC-Kurven (Abbildung 6.13):

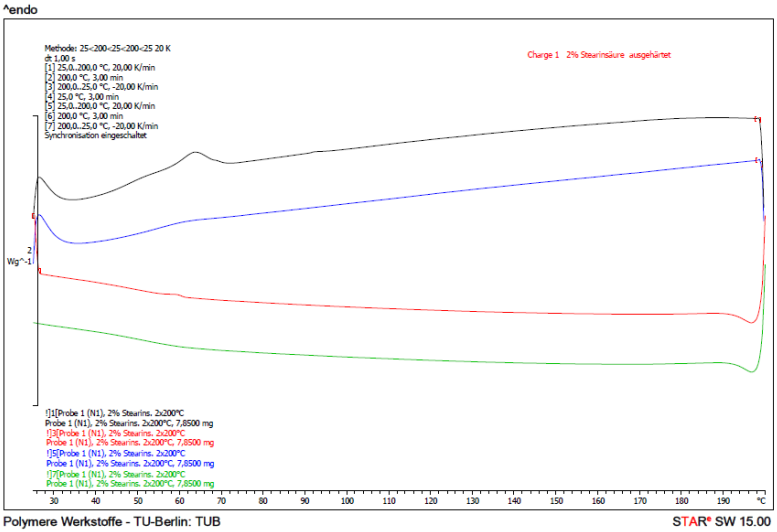


Abbildung 6.13: Ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 1) mit 2 % Stearinsäure

Der unausgehärtete Altpulverlackrest (Charge 1) wurde mit 2 % Stearinsäure versetzt und ist anschließend mittels eines Differentialkalorimeters (DSC, englisch: Differential Scanning Calorimetry) ausgehärtet worden. Die Heizrate ist bei den Messungen auf 20 K/min festgelegt. Der Messbereich ist auf 25–200 °C beschränkt. Die Abbildung 6.13 zeigt bei der ersten Aufheizung ein Schmelz- und Vernetzungspeak zwischen 65 °C und 70 °C, bei der zweiten Heizgeraden ist der Glasübergangspunkt bei ca. 70 °C erkennbar. Die Abkühlkurven sind unauffällig.

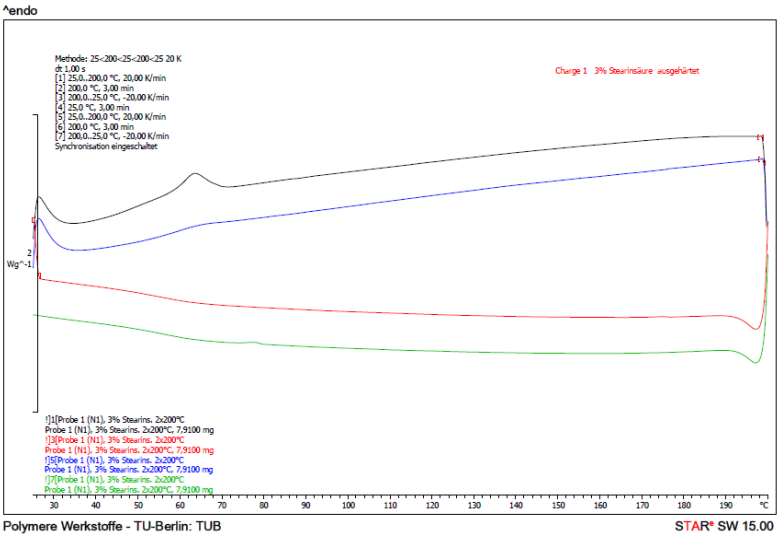


Abbildung 6.14: Ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 1) mit 3 % Stearinsäure

Bei der differentialkalorimetrischen Messung des unausgehärteten Pulverlackrests (Charge 1) mit 3 % Stearinsäure zeigt sich bei der ersten Aufheizung ein Schmelz- und Vernetzungspeak zwischen 65 °C und 70 °C, bei der zweiten Heizgeraden ist der Glasübergangspunkt bei ca. 70 °C beobachtbar (Abbildung 6.14).

Bei den Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 sind Schmelzpeaks zu beobachten, die auf ausreichende Aushärtungen hinweisen, wobei der Schmelzpeak bei der Mischung von 2 % Stearinsäure visuell etwas kleiner erscheint als bei der Mischung mit 3 % Stearinsäure. Erklärbar ist dies durch die unterschiedlichen Mengenanteile von Stearinsäure. Die Abkühlkurven sind unauffällig.

Anschließend wurde eine Überprüfung von Altpulverlackresten (Charge 1) gemischt mit Stearinsäure nach 10 min Aushärtung bei 200 °C mittels FTIR durchgeführt (Abbildung 6.15).

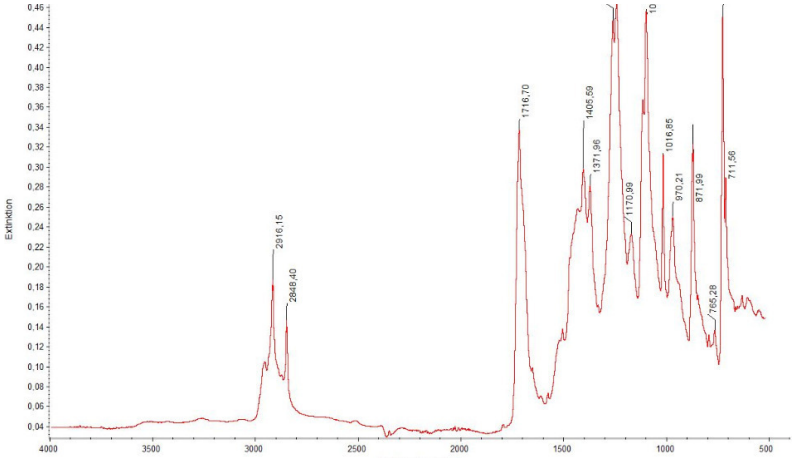


Abbildung 6.15: Altpulverlackreste (Charge 1) versetzt mit 2 % Stearinsäure

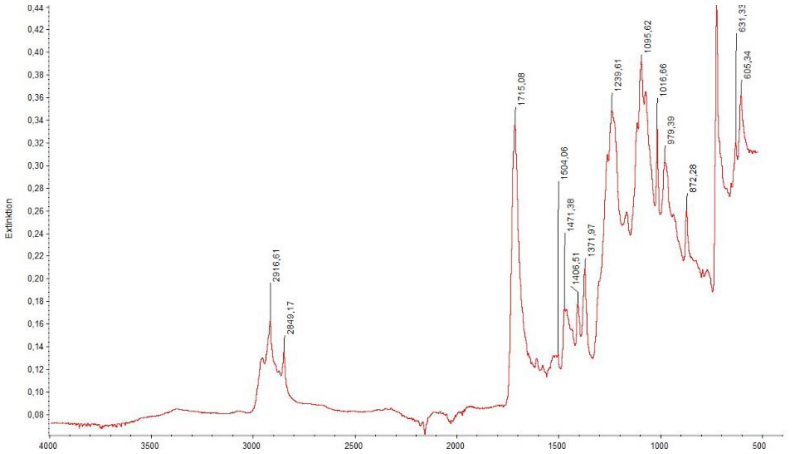


Abbildung 6.16: Altpulverlackreste (Charge 1) versetzt mit 3 % Stearinsäure

Die Schwingungsbanden in den Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16 liegen bei 3000–2500 cm^{-1} und entsprechen somit den Wellenzahlen von Amin-, Methyl- und

Methylengruppen. Diese Gruppen sind sehr breit gefächert und deuten auf Stearinsäure oder Altpulverlackrestgruppen hin.

Bei 3500–3100 cm^{-1} befinden sich Amin- und Amidgruppen, die auf Härtergruppen von Altpulverlackresten hindeuten. Die Schwingungen bei 1285–970 cm^{-1} entsprechen denen von Alkohol, Phenolen und Carbonsäuren und lassen sich somit als Polyesterpulverlackrest identifizieren. Charakteristisch für Ether sind die Wellenzahlen 1310–820 cm^{-1} und diese gehören zu den Epoxidpulverlackresten.
Die aus den Abbildung 6.13 und Abbildung 6.14 hervorgehende unterschiedliche Größe der Peaks, die zwischen 3000–2150 cm^{-1} erkennbar ist, geht aus den verschiedenen Mengenanteilen der Stearinsäure hervor. Der Peak der Mischung mit 2 % Stearinsäure erscheint kleiner als der Ausschlag der Mischung mit dem 3%igen Stearinsäureanteil.
Zur Vervollständigung der Testreihen wurden auch Versuche mit 1 % Stearinsäure bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten bei den DSC-Kurven und den FTIR-Spektren keine gravierenden Unterschiede. Die Mischungen der Altpulverlackreste mit 1 % Stearinsäure konnten leicht, aber nicht mehr so problemlos entfernt werden. Hinsichtlich der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Altpulverlackreste wurde aus Prägnanz von weiteren Versuchen mit 1 % Stearinsäure abgesehen.
Aufgrund der vergleichbaren analytischen Messergebnisse bei einem Zusatz von 2 % oder 3 % Stearinsäure zum Altpulverlackrest wurde entschieden, mit 2 % Stearinsäurezusatz bei den nachfolgenden Versuchen weiterzuarbeiten. Ausschlaggebend waren dabei die nachweislichen Ergebnisse und die Wirtschaftlichkeit.

7 Stearinsäure als Reaktand

7.1 Stearinsäure

Das beste Ergebnis konnte laut Tabelle 6.2 mit Stearinsäure erzielt werden. Octadecansäure ist der Trivialname der Stearinsäure (Abbildung 7.1), eine Monocarbonsäure mit 18 C-Atomen. [44]

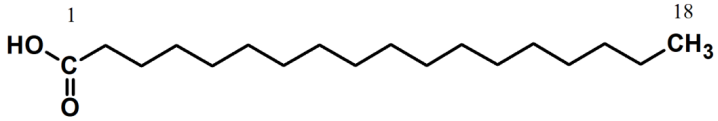


Abbildung 7.1: Strukturformel der Stearinsäure

Die Stearinsäure besaß einen 90%igen Reinheitsgrad und wurde von der Firma abcr GmbH bezogen. Die wichtigsten Kennwerte der Stearinsäure sind in angeführt.

Tabelle 7.1: Kennwerte der Stearinsäure

Formel:	$C_{18}H_{36}O_2$
Molmasse:	284,4772 g/mol
Siedepunkt:	361 °C
Aggregatzustand:	fest
Schmelzpunkt:	69 °C

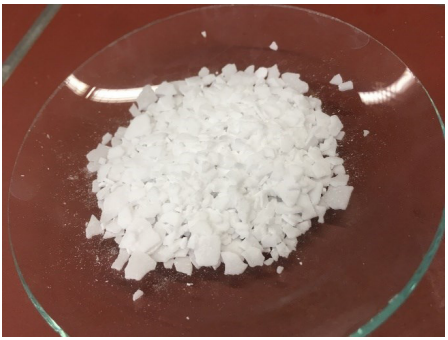


Abbildung 7.2: Stearinsäure

Der Vorteil der Stearinsäure liegt in ihrer Kompatibilität mit Pulvermischungen. Sie ist absolut staubfrei, besitzt eine gute Rieselfähigkeit, ist darüber hinaus widerstandsfähig

Vorkommen und Eigenschaften

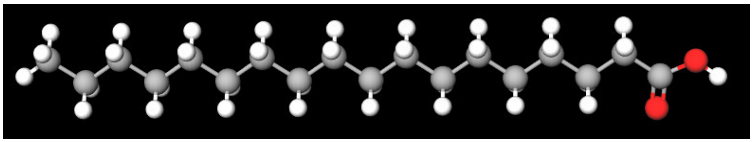
Stearinsäure gehört mit 18 C-Atomen zu den langkettigen Fettsäuren. Nach der Palmitinsäure ist Stearinsäure die am zweithäufigsten natürlich vorkommende gesättigte Fettsäure. Im Rindertalg ist sie zu 20–35 % enthalten, im Butterfett zu 9–13 %, im Schweineschmalz zu 12–18 %. Pflanzenöle dagegen enthalten meistens weniger als 7 % Stearinsäure, außer Kakaobutter mit einem Anteil von 30–37 %. Wenn der Mensch einen Überschuss an Kohlenhydraten zu sich genommen hat, werden die überschüssigen Kohlenhydrate im Körper zu Palmitinsäure und Stearinsäure umgebaut. Diese beiden Säuren werden in Triglyceride eingebaut und als Depotfett gespeichert. Stearinsäure kann auch zu Ölsäure dehydriert werden. Stearinsäure ist ein fettiger weißer Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 69 ºC und einem Siedepunkt von 370 ºC sowie einer Dichte von 0,94 g/cm^3. Sie ist in Wasser unlöslich, in Ethanol schlecht löslich, in unpolaren Lösemitteln, wie Hexan oder Diethylether, hingegen gut löslich. Die gesättigten Fettsäuren Stearin- und Palmitinsäure sind der oxidativen Härtung nicht zugänglich. [44]

Herstellung und Verwendung

Handelsübliche Stearinsäure (auch ‚Stearin' genannt) wird durch Spaltung und Hydrierung von Fetten gewonnen und ist ein Gemisch aus überwiegenden Anteilen von Stearin- (C-18) und Palmitinsäure (C-16). Stearinsäure wird bei der Herstellung von Kerzen, Tensiden und Fettalkoholen eingesetzt. Darüber hinaus findet sie Anwendung in der Gummi-, Schmiermittel- und Textilindustrie sowie in der Produktion von Wachsen, Fettaminen und Papierchemikalien. Stearinsäure wird als Metallseife und als Additiv für die Kunststoffindustrie eingesetzt. [45]

7.2 Konventionelle Tenside

Konventionelle Tenside besitzen eine amphiphile Struktur, d. h. das Tensidmolekül hat eine hydrophile (lyophile) und eine hydrophobe (lyophobe) Teilstruktur (siehe Abbildung 7.3). Bei dem hydrophoben Bestandteil handelt es sich vorwiegend um eine lineare oder verzweigte Alkylkette, die offen für weitere Modifizierung ist, etwa Substitution (z. B. Perfluorierung) oder Einbau aromatischer Einheiten. Klassifiziert werden die Tenside auf der Basis ihrer chemischen Struktur, der hydrophilen Kopfgruppe und ihres Ladungsvorzeichens. Man differenziert Kationtenside, Aniontenside, zwitterionische und nichtionischen Tenside.



hydrophobe Alkylkette **hydrophile Kopfgruppe**

Abbildung 7.3: Aufbau eines konventionellen Tensids (Aniontensid)

7.3 Eigenschaften und Wirkungsweise der Tenside

Durch ihren amphiphilen Aufbau sind Tenside grenzflächenaktive Substanzen. Für sie charakteristisch ist einerseits die Ausbildung von strukturierten Adsorptionsschichten an Ober- bzw. Grenzflächen, andererseits die Aggregation unter Ausbildung von Micellkolloiden und lyotropen Mesophasen. Diese Vorgänge gehen auf die partielle Aufhebung des Kontakts zwischen dem Wasser und der hydrophoben Alkylstruktur zurück. Die Anreicherung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche bringt eine deutliche Verringerung der Oberflächenspannung und eine Veränderung der Benetzungseigenschaft mit sich. Die Faktoren, die das Aggregationsverhalten in Wasser nachhaltig beeinflussen, sind Tensidkonzentration, Temperatur und Elektrolytgehalt. Nach Überschreiten der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC, engl. critical micelle concentration) setzt die Selbstaggregation der Amphiphile zu Kugel- oder Stäbchenmicellen ein (Abbildung 7.4). Diese in Form und Größe variierenden Micellen sind eine charakteristische Eigenschaft der Tenside und ursächlich für ihre Solubilisierungseigenschaften. Vom Zustand des Tensideinzelmoleküls bis zur lamellaren Phase nimmt die Tensidkonzentration zu. [46]

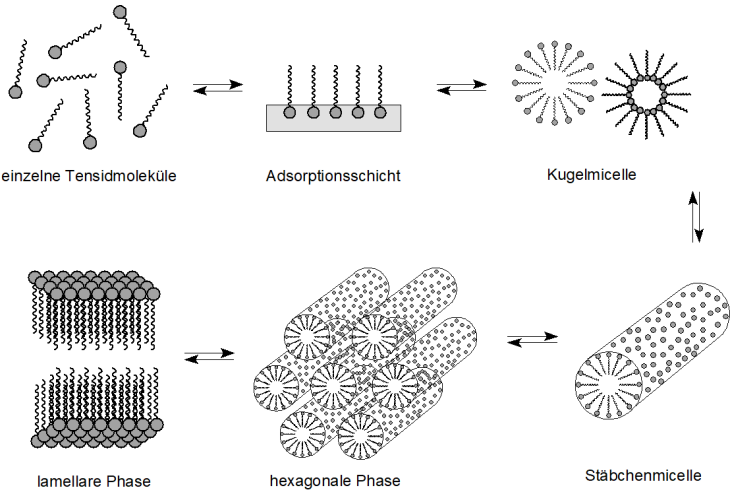


Abbildung 7.4: Aggregationsverhalten der Tenside in Wasser in Abhängigkeit der Tensidkonzentration

7.4 Tensid/Netzmittel

Stearinsäure hat die grundlegende Struktur von Tensiden. Sie hat eine polare Carboxylgruppe und eine unpolare Kohlenstoffkette (Abbildung 7.3), wobei zwischen den Carboxylgruppen Wasserstoffbrückenbindungen, bei den Alkylresten Van-der-Waals-Kräfte herrschen.

Durch Zugabe von Stearinsäure zu Pulverlack und LLDPE (siehe Kapitel 7.8) und anschließender Erwärmung im Extruder wird die Oberflächenspannung stark vermindert, da es zwischen den unpolaren Kohlenwasserstoffresten, die im Vergleich zu den Wasserstoffbrücken wesentlich geringere Van-der-Waals-Kräfte besitzen, und durch die negativ geladenen hydrophilen Gruppen zu abstoßenden Wechselwirkungen kommt. Schmilzt der Pulverlack im Extruder, lagern sich die polaren Tensidmonomere an der Phasengrenzfläche an, wobei der hydrophile Teil in die Schmelze der Pulverbeschichtung ragt und der hydrophobe Teil sich in Richtung der angrenzenden hydrophoben Phase (LLDPE) ausrichtet. Ursache hierfür sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Micellen und Ionen. Wasserunlösliche Flüssigkeiten oder Feststoffe können ins Zentrum dieser Micellen eingelagert werden. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und die

Wirkung von Tensiden sind temperaturabhängig. Durch höhere thermische Energie im System steigt auch die Dynamik der Tensidmoleküle, wodurch sie sich schneller an Grenzflächen anlagern und die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur sinkt. In Folge dessen werden die Eigenschaften der tensidhaltigen Flüssigkeiten durch eine Temperaturveränderung maßgeblich beeinflusst. [47]

7.5 Schmierstoffe/Gleitmittel

Als Schmierstoffe/Gleitmittel werden Stoffe bezeichnet, die in einem tribologischen System zur Verringerung von Reibung und Verschleiß als Zwischenstoffe zur Anwendung kommen. Sie sind in der Lage, Kraft zu übertragen, Schwingungen zu dämpfen und korrosionsschützend zu wirken. Eingeteilt werden sie in unlegierte Öle/synthetische Öle, Fette und Festschmierstoffe. [48] Bei Polymeren wird zwischen inneren und äußeren Schmiermitteln/Gleitmitteln unterschieden. Innere Schmierstoffe stellen im Polymer lösliche Viskositätsminderer dar, die die Fließfähigkeit der Schmelze erhöhen, während äußere Schmierstoffe im Polymer meist unverträglich sind.
In dieser Arbeit wurde als Kunststoff LLDPE eingesetzt, ein unpolarer teilkristalliner Thermoplast. Er bildet bei 200 °C im Extruder eine hochviskose Schmelze. Da äußere Gleitmittel im Polymer unverträglich sind, bedingt durch ihre Polarität, werden sie während und nach der Verarbeitung an die Oberfläche gedrängt. Ein für das menschliche Auge nicht wahrnehmbarer dünner dauerhafter Schmierfilm auf der Oberfläche beeinflusst die Gleitfähigkeit, vermindert damit die Reibung und erzeugt die Trennschicht zwischen Metall und Polymermischung.
Da die Werkstoffoberfläche des Extruders aus Chromoxid besteht und einen polaren Charakter aufweist, kann die Stearinsäure mit Chromoxid bei Anwesenheit von Wasser eine Metallseife in Form von Chromstearat ausbilden. Metallseifen haben nicht nur günstigere Schereigenschaften, ihre Schmelzpunkte liegen auch deutlich höher als die der ursprünglichen Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der Stearinsäure liegt bei 69 °C, der ihrer Metallseifen liegt bei 120 °C. Die dabei gebildeten chemischen Bindungskräfte bewirken, dass stabile Schmierschichten entstehen. Diese chemisorbierten Schichten haben gute Schmiereigenschaften. Sie bewirken eine anhaltende Reibungsminderung bei Belastungen, Temperaturen und Geschwindigkeiten durch die Bildung dieser Grenzschicht. [49]
Innere Gleitmittel erhöhen die Fließfähigkeit bei gleichbleibender Temperatur und verringern die innere Reibung, die mechanische Scherenergie wird in Wärme umgesetzt. Die

langkettigen Moleküle der Stearinsäure mit ihrer polaren Endgruppe erniedrigen die Reibung in besonders starkem Maße, weil sich ihre Kettenachse senkrecht zur Oberfläche ausrichten kann.

Als Reibung bezeichnet man eine physikalische Kraft, die der Relativbewegung sich berührender Medien entgegenwirkt. Der Einfluss dieser Kraftwirkung ist stets dissipativ, d. h., dass mechanische Bewegungsenergie in andere Energieformen umgewandelt wird. Man spricht von innerer Reibung, wenn die sich berührenden Stoffbereiche zum gleichen Reibkörper gehören und von äußerer Reibung, wenn unterschiedliche Reibkörper beteiligt sind und die Wechselwirkungen an deren Grenzschicht betrachtet werden. Solche Reibkörper bzw. Medien können Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper sein.

7.6 Vorstellung möglicher Reaktionen von Stearinsäure und Pulverlack

In diesem Kapitel werden die möglichen Reaktionen der polaren Gruppen der Bestandteile des Pulverlacks (Tabelle 2.1 in Kapitel 2.3.1) mit der Stearinsäure beschrieben.

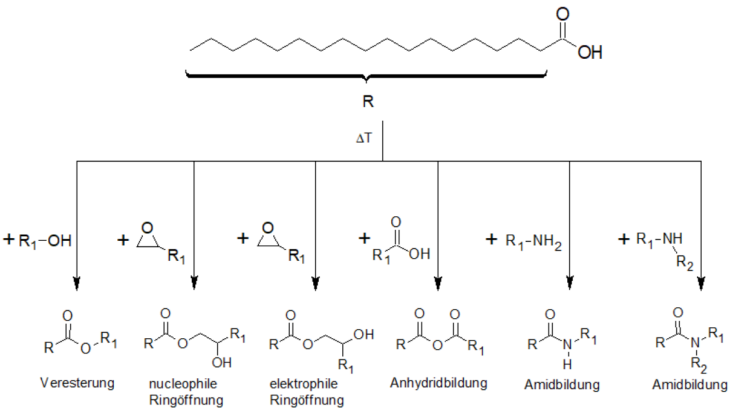


Abbildung 7.5: Reaktionen zwischen Stearinsäure und verschiedenen polaren Gruppen der Pulverlacke

Nachstehende Reaktionsmechanismen sind denkbar:

Veresterung:

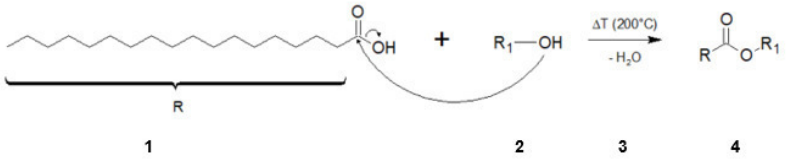


Abbildung 7.6: Veresterung von Stearinsäure

Der Alkohol **2** greift nucleophil mit einem freien Elektronenpaar des Hydroxyl-Sauerstoffs am Carbonylkohlenstoff der Carboxylgruppe der Stearinsäure **1** an. Dabei wird formal die Hydroxylgruppe abgespalten, die sich mit dem Hydroxyl-Proton des Alkohols **2** zu Wasser **3** verbindet, welches bei der Reaktionstemperatur von 200 °C sofort als Wasserdampf (gasförmig) entweicht. Es entsteht ein Ester **4**.
Sowohl die nucleophile als auch die elektrophile Ringöffnung der Epoxygruppen liefert das gleiche Produkt. Mechanistisch unterscheiden sich die beiden Reaktionen wie folgt.

Nucleophile Ringöffnung:

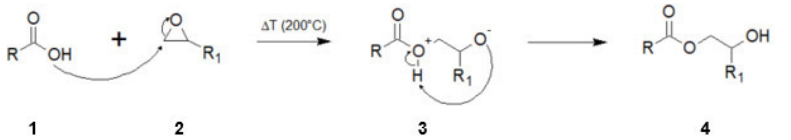


Abbildung 7.7: Nucleophile Ringöffnung einer Epoxygruppe durch Stearinsäure

Die Stearinsäure **1** greift mit einem freien Elektronenpaar der Hydroxylgruppe des Carboxyls am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Epoxids **2** an, woraufhin die Bindung zum Ringsauerstoff umklappt und der Ring sich öffnet. Es bildet sich die Zwischenstufe **3**. Der Alkoholatsauerstoff bindet das überschüssige Proton von der Estergruppe, sodass der Estersauerstoff ungeladen wird und die Alkoholgruppe neben dem Rest R_1 und somit ein Hydroxyester entsteht (**4**).
Elektrophile Ringöffnung:

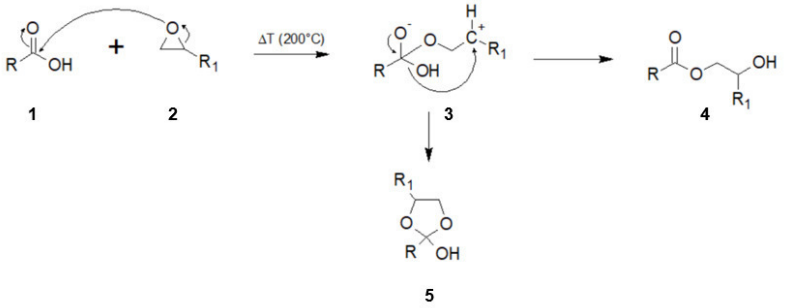


Abbildung 7.8: Elektrophile Ringöffnung einer Epoxygruppe durch Stearinsäure

Da der Carbonylkohlenstoff in der Stearinsäure **1** durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs positiv polarisiert ist und somit eine elektrophile Position darstellt, kann dieses nucleophil vom Ringsauerstoff des Epoxids **2** angegriffen werden. Dadurch wird der Carbonylsauerstoff negativ geladen und es bildet sich das Intermediat **3**. Dieses kann theoretisch auf zwei verschiedene Weisen weiterreagieren. Zum einen kann eines der freien Elektronenpaare des negativ geladenen Sauerstoffs zu einer Doppelbindung umklappen und somit das Carbonyl zurückbilden. Dadurch wird die Hydroxylgruppe der ursprünglichen Säuregruppe als Hydroxid abgespalten. Dieses kann sich sofort an das positiv geladene Kohlenstoffatom des Intermediats anlagern und somit aus dem sekundären Carbeniumion den Hydroxyester **4** bilden. Zum anderen wäre theoretisch auch eine intramolekulare Ringbildung denkbar, bei der der negativ geladene Sauerstoff das positiv geladene Kohlenstoffatom angreift und somit das instabile Hydroxyacetal **5** bildet. Da hier eine polymere Struktur betrachtet wird, die sterisch gehindert ist, ist diese Variante eher als theoretisches Nebenprodukt anzusehen. Außerdem ist in Analogie zur Erlenmeyer-Regel davon auszugehen, dass entweder die Alkoholgruppe direkt am Acetalkohlenstoff nicht stabil wäre und sich somit schnell abspalten würde oder das Acetal sich aufspalten und ein geminales Diol ergeben würde, welches nach der Erlenmeyer-Regel dazu neigt, sofort in ein Gleichgewicht überzugehen, bei dem sowohl die hydratisierte Form dieses Esters als auch die dehydratisierte Form vorliegt.

Anhydridbildung:

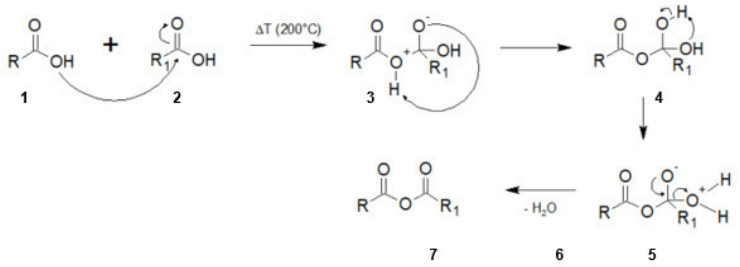


Abbildung 7.9: Anhydridbildung von Stearinsäure

Der Hydroxylsauerstoff in der Carboxylgruppe der Stearinsäure **1** greift nucleophil den Carbonylkohlenstoff der Carbonsäure **2** an. Dabei entsteht das Intermediat **3**. Um die Ladungstrennung auszugleichen wird tautomer ein Proton zum negativ geladenen Sauerstoff umgelagert, sodass eine Hydroxylgruppe entsteht. Da dabei ein geminales Diol (**4**) gebildet wird, wirkt die Erlenmeyer-Regel, nach der nach tautomerer Umlagerung eines Protons von einer Hydroxylgruppe zur anderen Wasser (**6**) als neutrales Molekül abgespalten werden kann. Ein freies Elektronenpaar des negativ geladenen Sauerstoffs klappt um, sodass sich eine Carbonylgruppe und somit das Carbonsäureanhydrid **7** bildet.

Amidbildung

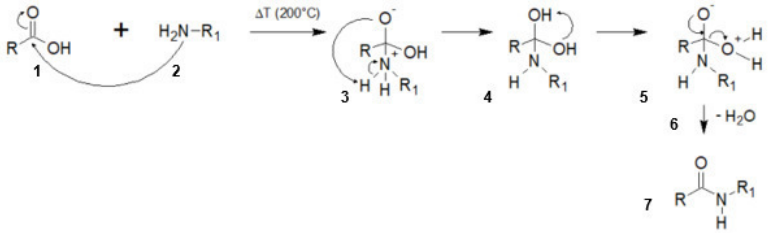


Abbildung 7.10: Amidbildung von Stearinsäure

Der nucleophile Stickstoff der Aminogruppe des primären Amins **2** greift nucleophil den Carbonylkohlenstoff der Stearinsäure **1** an. Es entsteht das Intermediat **3**. Es lagert sich tautomer ein Proton vom positiv geladenen Stickstoff zum negativ geladenen Sauerstoff um, sodass sich ein geminales Diol (**4**) bildet. Nach der Erlenmeyer-Regel lagert sich ein Proton von der einen zur anderen Hydroxylgruppe um und es spaltet sich Wasser **6** ab.

Es entsteht das Amid **7**. Analog dazu findet der Reaktionsmechanismus für die Reaktion des in Abbildung 7.5 dargestellten sekundären Amins statt.

Saure Esterhydrolyse:

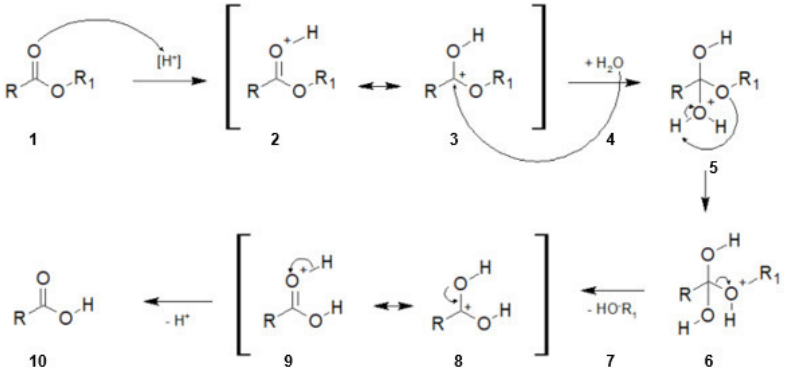


Abbildung 7.11: Esterhydrolyse

Der Polyester **1** greift mit einem freien Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs ein in katalytischen Mengen vorkommendes Proton (aus der verdünnten Säure) an. Dadurch entsteht die mesomere Zwischenstufe **2** bzw. **3**. Das nucleophile Wasser (**4**) kann nun das entstandene Carbeniumion **3** angreifen. Da Wasser eher schwach nucleophil ist, ist dieser Angriff erst durch das durch die Anlagerung des Protons entstandene Carbeniumion möglich. Es entsteht das Additionsprodukt **5**, das tautomer ein Proton des angelagerten Wassers an den Ethersauerstoff umlagert und so die Zwischenstufe **6** bildet. Dadurch kann das neutrale Alkoholmolekül **7** abgespalten werden, sodass die mesomere Zwischenstufe **8** bzw. **9** entsteht. Um die Carbonsäure **10** zu erhalten, wird vom ehemaligen Carbonylsauerstoff das Proton abgespalten.

Zur Überprüfung der Reaktionsgleichungen in Bezug der Nachvollziehbarkeit und Beweisführung wurden die FTIR-Spektren der ausgehärteten sortenreinen Pulverlacke (EP, PP, HP) mit denen der ausgehärteten sortenreinen Pulverlacke, die mit einem 2%igen Stearinsäurezusatz versetzt wurden, verglichen. Als weitere Vergleichsgröße wurde außerdem eine FTIR-Messung eines ausgehärteten Altpulverlackrests ohne Stearinsäure und eine entsprechende FTIR-Messung mit 2 % Stearinsäure angefertigt (jeweils Charge 1).

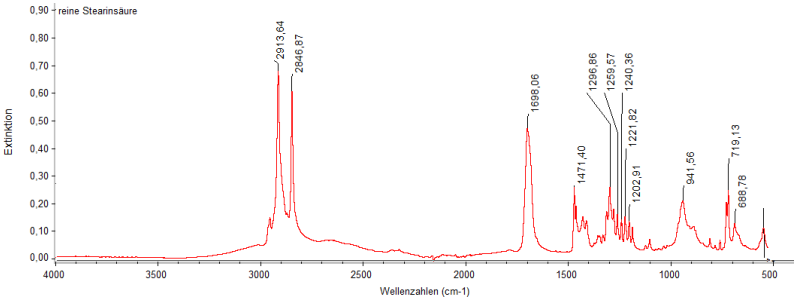


Abbildung 7.12: FTIR-Spektrum der reinen Stearinsäure

Für die reine Stearinsäure sind die Banden bei 3000–2500 cm^{-1} charakteristisch. Sie sind den verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren zuzuordnen (Abbildung 7.12). Die Wellenzahlen 3020–2800 cm^{-1} weisen auf Methylen- und Methylgruppen hin, die bei der Stearinsäure aufgrund ihrer Strukturformel vertreten sind. Ein klassischer Peak zeichnet sich bei 1698 cm^{-1} ab und gehört zur Verbindungsklasse der Carbonsäuren.

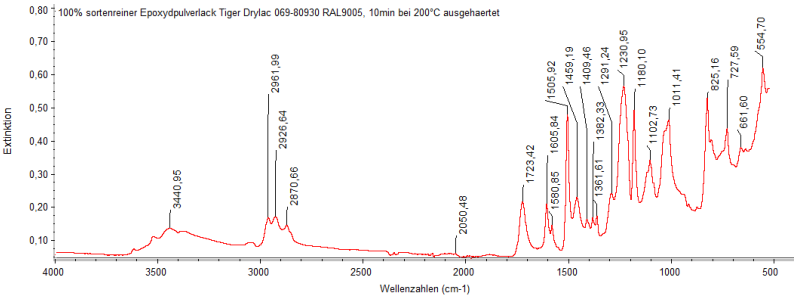


Abbildung 7.13: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

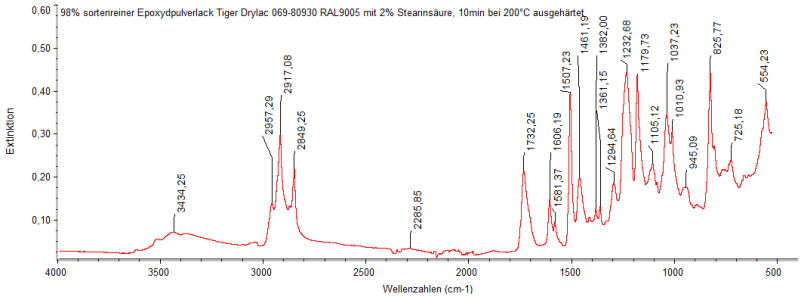


Abbildung 7.14: Sortenreiner Epoxidpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Beim sortenreinen Epoxidpulverlack (Abbildung 7.13) können Schwingungsbanden bei 3500 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} den Wellenzahlen der Aminogruppen zugeschrieben werden. Die Banden bei 3000–2500 cm^{-1} sind verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren zugeordnet worden. Amine und Amide sind ebenfalls bei der Wellenzahl 1400 cm^{-1} und 850 cm^{-1} sichtbar, sowie Ethergruppen bei 1230 cm^{-1} und 1011 cm^{-1}. Das könnte auf Reaktionen der Epoxide mit modifiziertem Dicyandiamid zurückgeführt werden. Dabei entstehen Alkoholgruppen, die bei 3650–3200 cm^{-1} und 700 cm^{-1} ermittelt worden sind, die zu einem stark vernetzten Guanidinderivat führen.

Auffallend beim Spektrum des sortenreinen Epoxidpulverlacks mit Stearinsäure in Abbildung 7.14 sind die Banden der Wellenlängen 3020–2800 cm^{-1} der Methyl- und Methylengruppen und die Banden bei 3300–2500 cm^{-1} der verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren, die höher, intensiver und breiter sind als in Abbildung 7.13. Sie sind kennzeichnend für die Stearinsäure.

Durch Zugabe von Stearinsäure sind die Bandenpeaks bei 1732 cm^{-1} höher als in Abbildung 7.13 und neu entstandene Peaks bei 1010 cm^{-1} und 945 cm^{-1} sind ebenfalls auf Carbonsäuregruppen zurückzuführen. Bei den Wellenzahlen 3620–3200 cm^{-1} und 700 cm^{-1} sind Bandenpeaks zu beobachten, die der Verbindungsklasse der Alkohole angehören und auf Reaktionen von Epoxiden mit modifiziertem Dicyandiamid hinweisen könnten. Die entstandenen Reaktionsprodukte von Alkoholen und der nun zur Verfügung stehenden Säuregruppe der Stearinsäure können zu Esterbildung führen, ein dabei neu gebildeter Esterpeak ist bei 1037 cm^{-1} nachweisbar.

Bei 1294 cm^{-1} und 820 cm^{-1} sind Banden von Ethergruppen sichtbar, die bei dem FTIR-Spektrum des ausgehärteten Epoxidpulverlacks mit 2 % Stearinsäure größer sind als bei dem reinen ausgehärteten Epoxidpulverlack ohne Stearinsäure. Eine Ursache könnte sein,

dass vorrangig Stearinsäure mit Hydroxylgruppen der Hydroxyamidhärter zu Estern reagiert haben und die Ethergruppen des Epoxids nicht verbraucht wurden.
Im Vergleich der Abbildung 7.12, der reinen Stearinsäure, und Abbildung 7.14, dem ausgehärteten Epoxidpulverlack mit 2 % Stearinsäure, ist eine eindeutige Übereinstimmung sichtbar.

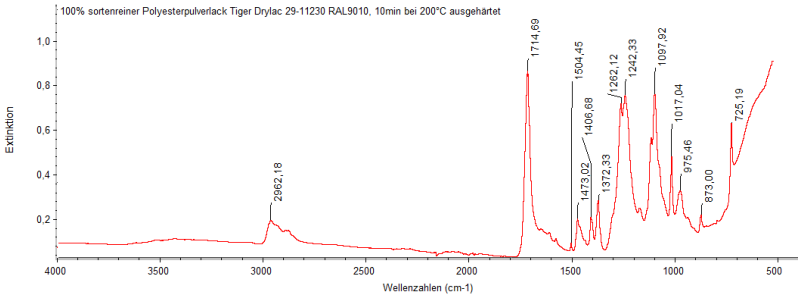


Abbildung 7.15: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

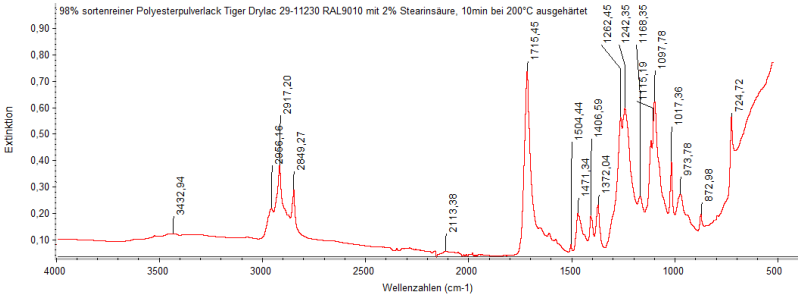


Abbildung 7.16: Sortenreiner Polyesterpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Das FTIR-Spektrum in Abbildung 7.15 zeigt einen sortenreinen ausgehärteten Polyesterpulverlack. Die Wellenzahlen ergaben Verbindungsklassen von Amiden bei nachfolgenden Banden: 3500–3100 cm^{-1} und 1372 cm^{-1}. Der Carbonsäurepeak liegt unverkennbar bei 1714 cm^{-1}.
Die ermittelten Banden lassen darauf schließen, dass eine Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern vorliegt. Das Reaktionsprodukt wäre ein Esteramid. Die Wellenzahlen der Estergruppen liegen bei 1097 cm^{-1} und die eines Amids bei der Wellenzahl 1020 cm^{-1}. Dies bestätigt ein Esteramid.

Unübersehbar zeigt die Abbildung 7.16 des sortenreinen ausgehärteten Polyesterpulverlacks mit 2 % Stearinsäure die höheren und ausgeprägteren Banden der Wellenzahlen bei 3020–2800 cm^{-1} der Methyl- und Methylengruppen. Die Banden bei 3300–2500 cm^{-1} der verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren sind ebenfalls intensiver und breiter im Vergleich zur Abbildung 7.15. Bei Zugabe von Stearinsäure wäre eine Erhöhung der Reaktionsprodukte zu erwarten gewesen, die in der Abbildung 7.16 nicht nachgewiesen werden konnte.

Zu beobachten sind indes breitere Intensitäten im Bereich der Wellenzahlen 3432 cm^{-1}, welche auf Wasserbildung oder -einlagerung hindeuten. Da diesem Bereich auch die verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren bei 3000–2500 cm^{-1} zugeordnet werden, lässt dieser Befund auf die restlichen Stearinsäuregruppen schließen, die nicht an der Bildung des Esteramids beteiligt waren und dadurch zu einer Intensitätserhöhung geführt haben. Die Spektren der Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16 sind bis auf die Wellenzahlbereiche 3000–2500 cm^{-1}, der markante Bereich der Stearinsäure, äquivalent.

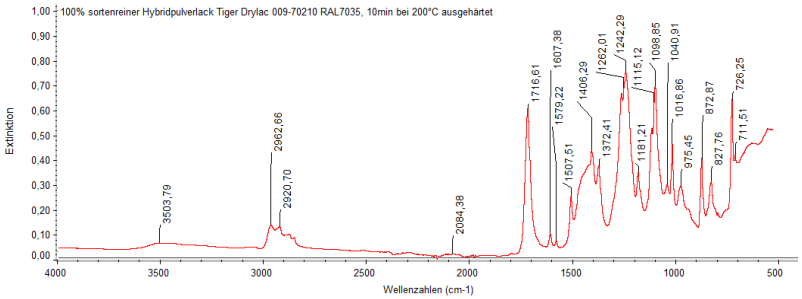


Abbildung 7.17: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

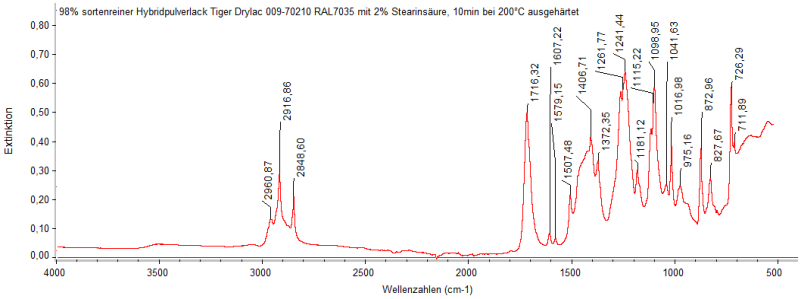


Abbildung 7.18: Sortenreiner Hybridpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Bei Hybridsystemen werden Polyesterharze verwendet, die Carboxylgruppen enthalten und über die Addition an Epoxidgruppen eine räumliche Vernetzung bewirken. Carbonsäuren, die Carboxylgruppen enthalten, wurden bei den Wellenzahlen 975 cm^{-1} festgestellt, der signifikanteste Peak lag bei 1716 cm^{-1} (siehe Abbildung 7.17). Epoxidgruppen konnten den Wellenzahlen 1241 cm^{-1} und 872 cm^{-1} zugeordnet werden. Der dabei entstehende Hydroxyester konnte bei den Wellenzahlen 1040 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die Abbildung 7.18 des sortenreinen ausgehärteten Hybridpulverlacks mit 2 % Stearinsäure zeigt gleichfalls höhere und ausgeprägtere Banden der Wellenlängen bei 3020–2800 cm^{-1}, der Methyl- und Methylengruppen, und der Banden bei 3300–2500 cm^{-1}, der verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren, im Vergleich zu Abbildung 7.17. Die Spektren der Abbildung 7.17 und Abbildung 7.18 sind bis auf die Wellenzahlbereiche 3500–2500 cm^{-1}, der markante Bereich der Stearinsäure, ebenfalls äquivalent.

Rückschlüsse der Abbildung 7.18 auf den Verbleib der restlichen Stearinsäuregruppen, die nicht an der Esterbildungreaktion beteiligt waren, können einerseits mit dem Wachstum in der Intensität des Peaks bei der Wellenzahl 2960 cm^{-1} von verbrückten OH-Gruppen der Carbonsäuren und dem höheren und breiteren Peak bei 1716 cm^{-1}, einer Verbindungsgruppe der Alkylcarbonsäuren, begründet werden.

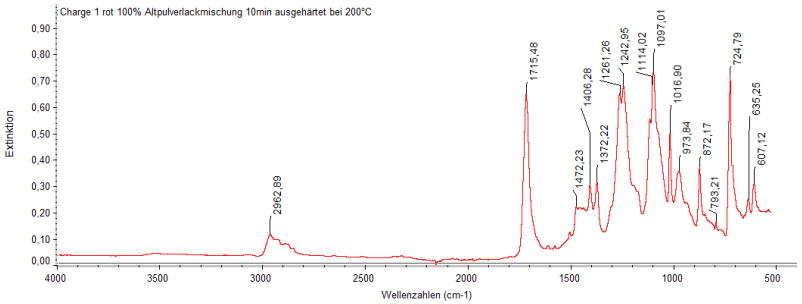


Abbildung 7.19: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

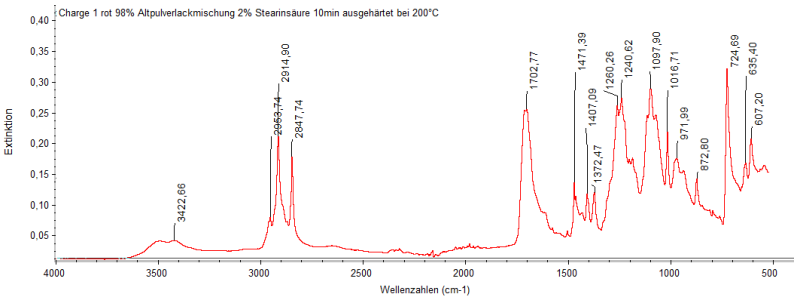


Abbildung 7.20: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet

Wie in Abbildung 7.19 dargestellt, konnten folgende Verbindungsklassen der ausgehärteten Altpulverlackreste identifiziert und zugeordnet werden. Bei 1261 cm^{-1} und 1242 cm^{-1} konnten Ethergruppen, bei 872 cm^{-1} Epoxide erkannt werden. Die dazugehörigen Härtergruppen der Amide sind bei den Wellenzahlen 3500–3100 cm^{-1} sichtbar. Sie können auf Reaktionen der Epoxide mit modifiziertem Dicyandiamid zurückgeführt werden.

Die Wellenzahlen 1715 cm^{-1} und 973 cm^{-1} deuten auf Carbonsäuren hin. Durch Anwesenheit der Amide und den Nachweis der Estergruppen bei der 1097 cm^{-1} ist eine Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern zu einem Esteramid wahrscheinlich.

Die stark angestiegenen vergrößerten Banden der Wellenlängen 3020–2800 cm^{-1} bei Zusatz von 2 % Stearinsäure (Abbildung 7.20) und ein neu entstandener Peak bei 1471 cm^{-1} sind den Methyl- und Methylengruppen zuzuordnen. Die Banden bei 3300–2500 cm^{-1} der verbrückten OH-Gruppen von Carbonsäuren sind ebenfalls höher, größer und breiter als in Abbildung 7.19 und weisen auf die restliche Stearinsäure hin. Durch die Zugabe von Stearinsäure sind die Bandenpeaks bei 1702 cm^{-1} breiter als in Abbildung 7.19 und neu entstandene Peaks bei 1200 cm^{-1} und 950 cm^{-1} belegen ebenfalls die Ausbildung von Carbonsäuregruppen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Stearinsäure durch seine Carboxylgruppe an den Vernetzungsreaktionen der Pulverlacke teilnimmt, wobei die restlichen nicht umgesetzten Gruppen deutlich im FTIR-Spektrum sichtbar sind. Durch die FTIR-Spektren konnte die Stearinsäure bei den ausgehärteten Pulverlacksystemen (EP, PP, HP) und Altpulverlackresten (Charge 1–3) nachgewiesen werden.

7.7 Analyse der Rheometer-Messungen

Anschließend erfolgte eine Vergleichsmessung von folgenden Materialien:

a. 2 g unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 2)
b. 2 g unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure mittels des Rheometer Physica MCR.

Die wichtigsten Kennwerte sind in Tabelle 7.2 aufgeführt:

Tabelle 7.2: Kennwerte der Rheometer-Messung des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) und des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) inklusive Stearinsäure

Anzahl der Messpunkte N	Zeit/Mespunkt t/N	Messprofil Amplitude γ	Kreisfrequenz ω	Temperatur T
120	5 s	0,001	10 rad/s	60...200 °C lin.

Die Durchführung der Messung ist in Kapitel 5.3.4 beschrieben.

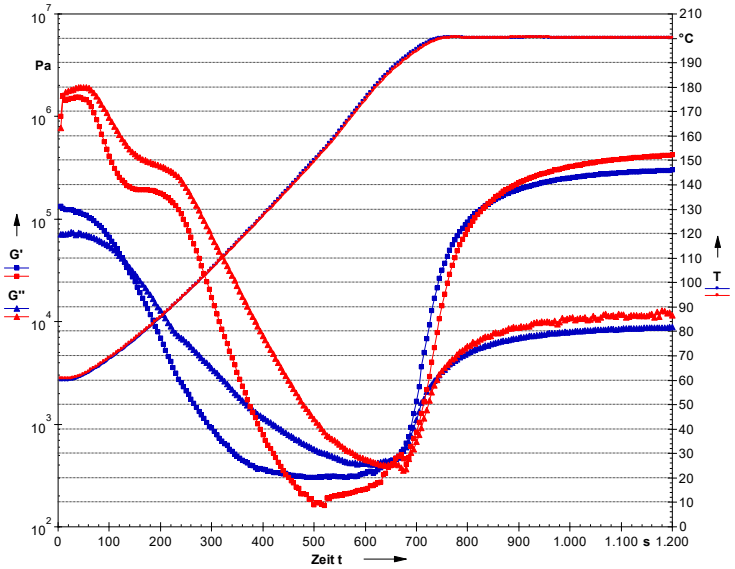


Abbildung 7.21: Kurvenverläufe des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) (rote Kurve) und des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure (blaue Kurve)

Bei Abbildung 7.21 sind am Startpunkt bei beiden Proben G´ höher als G´´. Der elastische ist also größer als der viskose Anteil. Die Viskosität des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) ist höher, das Fließverhalten ist geringer als bei der Probe mit Stearinsäure. Die Stearinsäure schmilzt früher zwischen den Pulverpartikeln auf, die Viskosität ist dadurch niedriger und die Probe fängt schneller an zu fließen.

Bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2) lag der Erweichungspunkt (Minimum) bei 640 s, wobei der Wert von G´´ 3,96 × 10^2 Pa betrug. Bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest inklusive Stearinsäure war der Erweichungspunkt bei 615 s und G´´ lag bei 4,03 × 10^2 Pa im Minimum. Bei Betrachtung der Erweichungspunkte liegen beide Werte relativ dicht beieinander. Der Verlauf der größtmöglichen Aufschmelzung, dargestellt und bestätigt durch das Minimum der Kurven in der Abbildung 7.21, ist bei den Proben vergleichbar. Auffallend ist die Übereinstimmung der Gelpunkte, die durch den Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2) mit einem Messwert von 655 s und bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure mit 660 s markiert sind. Entsprechend identisch ergaben sich folgende Werte bei den Messwerten von G´´ mit 4,1 × 10^2 Pa und G` 4,13 × 10^2 Pa bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2) und den Messwerten des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure mit G´´ 4,6 × 10^2 Pa und G´ bei 4,65 × 10^2 Pa. Die Vernetzung oder Filmbildung beginnt bei beiden Proben temperatur- und zeitgleich. Es konnte kein Unterschied durch die Zugabe von Stearinsäure festgestellt werden.

Unterschiedliche Messergebnisse lieferten die Aushärtungspunkte: die unausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 2) hatten einen Wert von G´ bei 4,2 × 10^5 Pa, die unausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure hatten im Vergleich dazu einen geringeren Wert von G´ 3,0 × 10^5 Pa. Der elastische Anteil von den unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure ist kleiner als von dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2). Die vollständige Vernetzungsreaktion bei der Probe mit Stearinsäure dauert zeitlich länger als bei dem unausgehärteten Altpulverlackrest (Charge 2) ohne Stearinsäure. Als Fazit kann eine positive Bilanz der Ergebnisse gezogen werden. Die Mischung der unausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure zeigte ein charakteristisches Verhalten eines handelsüblichen Pulverlacks, welcher sich ohne Probleme gut aufschmelzen und vernetzten ließ. Als absoluter Vorteil und als Beweisführung darstellbar ist die Aufhebung der Metallhaftung (siehe Abbildung 7.22). Die

ausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 2) mit Zusatz von Stearinsäure konnten problemlos aus der zur Messung benutzten Metallschale herausgenommen werden. Bei der Probe mit den unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 2) war kein Entfernen des ausgehärteten Materials möglich. Die Altpulverlackreste waren fest mit der Metalloberfläche verbunden.

Abbildung 7.22: Haftung und Enthaftung des Pulverlacks in den Tiegeln.

Zur Reproduzierbarkeit wurde diese Messung zweimal wiederholt und bestätigt (siehe Anhang C).

7.8 Pulverlack als Füllstoff für Polyethylen

Im Folgenden wurden Mischungsversuche unternommen, um die modifizierten Altpulverlackreste zunächst im Extruder und anschließend in der Spritzgussanlage verarbeiten zu können.

Es kamen folgende Materialien zur Anwendung:

a) Polyethylen LLDPE (Low Linear Density Polyethylene) Dowlex SC 2108G
b) unausgehärteter Altpulverlackrest (Charge 3) inklusive Stearinsäure
c) ausgehärteter Altpulverlackrest (Charge 3)

a) Polyethylen

Das Material LLDPE Dowlex SC 2108G von der Firma DOW wurde aufgrund der technischen Parameter ausgewählt. Ein entscheidender Punkt war die niedrige Schmelztemperatur und die guten Oberflächengleiteigenschaften des Materials bei der Verarbeitung (siehe technisches Datenblatt im Anhang B). [50]

b) unausgehärteter Altpulverlackrest (Charge 3)

Jeweils 5 kg trockene unausgehärtete Pulverlackreste (Charge 3) wurden in Plastikbehältern abgewogen, mit 2 % Stearinsäure versetzt und mit Holzspateln durchgemischt. Diese Mischung wurde anschließend als Füllstoff verwendet.

c) ausgehärteter Altpulverlackrest (Charge 3)

Als Vergleichsprobe diente ausgehärteter Pulverlack als Füllstoff in der Mischung. Der Pulverlack wurde zunächst auf großen Blechen, welche mit PTFE Folie ausgekleidet waren, im Ofen Heraeus (Firma Heraeus Holding GmbH) bei 200 °C für 10 min ausgehärtet. Nach der Abkühlung wurden die massiven Pulverlackplatten grob mit einem Hammer vorgebrochen und in einer Zerkleinerungsanlage der Firma Herbold Typ SML 180/100 der Zerkleinerungstechnik GmbH vorgemahlen (Korngröße ca. 1–2 mm). Anschließend wurden die ca. 150 kg vorgemahlenen Pulverlackreste bei der Firma Ganzlin Beschichtungspulver GmbH auf eine finale Korngröße von unter 150 µm feinvermahlen.

7.9 Herstellung geeigneter Extrudate

Es wurde ein Extruder der Firma Göttfert zur Materialextrusion der Proben eingesetzt. Zur Überprüfung der Reduzierbarkeit wurden die Versuche im Collin-Extruder, Firma Dr. Collin GmbH, wiederholt. Der Collin-Extruder hat einen Durchmesser von 20 cm und eine Schneckenlänge von 25 D. Das Datenblatt ist im Anhang B beigefügt.
Signifikante Unterschiede konnten nicht festgestellt werden. Die verwendeten Temperaturen und Geschwindigkeitseinstellungen sind in Tabelle 7.3 dargestellt:

Tabelle 7.3: Parameter der eingesetzten Extruder (technische Datenblätter, siehe Anhang B)

Extruder	Probe/Mischungen	Geschwindigkeit [m/s]	Zone 1 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 3 [°C]	Zone 4 [°C]
Göttfert	Probe A: 50 % LLDPE / 50 % ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3)	50	200	200	/	/
	Probe B: 50 % LLDPE / 50 % Altpulverlackreste (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure					
Collin	Probe A: 50 % LLDPE / 50 % ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3)	60	230	230	230	232
	Probe B: 50 % LLDPE / 50 % unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure					

Probe A: 50 % LLDPE gemischt mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Die Komponenten wurden von Hand in einen Behälter eingewogen. Aufgrund der Korngrößenfeinheit des ausgehärteten Pulverlacks kam es zu einer deutlichen Staubbelastung. Bei der Vermischung mit einem Holzstab zeigten sich nach ca. 5 min Rühren die ersten Anzeichen von Segregation. Die Segregation resultierte aus der Verschiedenheit der beiden Mischungskomponenten, wie etwa Dichte, Oberflächenbeschaffenheit oder-hauptursächlich-unterschiedliche Partikelgröße. Die Compoundierung erwies sich bei

dieser Probe im Extruder Göttfert als schwierig. Es kam immer wieder zur Entmischung beider Komponenten. Die Staubbelastung konnte nur durch Zugabe kleiner Teilmengen der Mischung reduziert werden. Es wurde gewartet bis der Trichter fast leer war und anschließend neues Material eingefüllt. Die extrudierten Stränge wurden anschließend über einem Wasserbad abgezogen und mit einem Granulator (Firma Scheer Reduction Engineering GmbH-Modell: SGS 25-E4) zerkleinert.

Probe B: 50 % LLDPE gemischt mit 50 % Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Bei der Vermischung zeigte sich nach ca. 5 min Rührzeit eine weitaus geringere Staubbelastung. Die Pulverpartikel hafteten an den LLDPE-Pellets, wodurch es möglich war eine homogenere Mischung herzustellen. Die Oberfläche der Pellets wirkten glatt und glänzend. Die Verarbeitung dieser Probe verlief ohne Komplikationen. Das Gemisch wirkte feucht und schmierig, die Staubbelastung dementsprechend gering. Das Material wurde ohne Probleme in die Schnecke eingezogen. Im Anschluss wurden die extrudierten Stränge über einem Wasserbad abgezogen und mit einem Granulator (Firma Scheer Reduction Engineering GmbH-Modell: SGS 25-E4) zerkleinert.

Die extrudierten Stränge der Probe A, die zu 50 % aus den ausgehärten Pulverlackresten (Charge 3) bestand, zeigten eine hohe Oberflächenrauigkeit. Die extrudierten Stränge der Probe B mit dem Stearinsäurezusatz besaßen dagegen eine sehr glatte Oberflächenstruktur.

7.10 MFI-Messung

Zur Überprüfung der Schmelze-Massefließrate wurde eine Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten ISO 1133-2:2011 durchgeführt (siehe Kapitel 4.8).

Es wurden folgende Materialien verwendet:

Probe A: 50 % LLDPE/50 % ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3)

Probe B: 50 % LLDPE/50 % unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Probe C: reines LLDPE (Low Linear Density Polyethylene) Dowlex SC 2108G

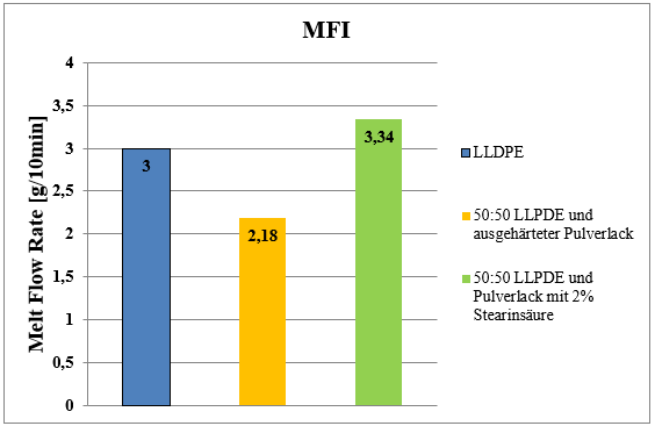


Abbildung 7.23: MFR Werte im Vergleich, LLDPE (Probe C) mit Probe A und Probe B

Der Schmelzindex von Probe C ergab einen Wert von 3 g/10 min, d.h. das LLDPE besitzt sehr gute Fließeigenschaften. Laut dem Datenblatt besitzt das LLDPE einen Schmelzindex von 2,6 g/10 min. Die Abweichung beruhen auf Messungenauigkeiten. Bei der Probe A mit 50 % LLDPE und 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) wurde ein Wert von 2,18 g/10 min ermittelt. Die Ursache der schlechteren Fließfähigkeit gegenüber dem reinen LLDPE sind die Mischungsanteile der Probe. Der ausgehärtete Duroplast ist spröde und engmaschig verknüpft und besitzt keine inneren Gleitmöglichkeiten. Das Fließverhalten wird nur vom LLDPE bestimmt mit dem duroplastischen Anteil als Füllstoff.

Bei der Probe B mit 50 % LLDPE und 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure wurde ein Wert von 3,34 g/10 min ermittelt. Mit steigendem MFI-Wert verbessert sich die Fließfähigkeit. Die besseren Fließeigenschaften sind Resultat der Stearinsäure. Die Stearinsäure wirkt in diesem Fall innerhalb der Matrix wie ein inneres Gleitmittel. Durch diese innere Schmierung der Polymermatrix wird das Abgleiten der Polymerketten erleichtert und die innere Scherung herabgesetzt. Bei gefüllten Thermoplasten dient die Stearinsäure nicht nur zur Fließverbesserung, sondern wirkt auch als Verträglichkeitsvermittler. Sie sorgt für eine bessere Anbindung von Füllstoffen oder Pigmenten an die Polymermatrix. Schlussfolgernd ergibt sich eine herabgesetzte Viskosität und somit bessere Fließeigenschaften (siehe Kapitel 7.5).

7.11 Herstellung der Probekörper durch Spritzgießen

Die Herstellung der Probekörper nach Typ 1A der genannten Norm (DIN EN ISO 527) wurde mit einer Spritzgießmaschine der Firma Boy vom Typ 30A durchgeführt.

Abbildung 7.24: Zugstäbe aus Spritzgießmaschine mit Anguss [51]

Zunächst wurden die Proben in Form von getrocknetem Granulat in den Trichter der Spritzeinheit der Spritzgussmaschine gebracht. Durch Reibung und gleichzeitiger Erwärmung wurde die Mischung aufgeschmolzen (plastifiziert). Die Temperatur- und Druckeinstellungen wurden bei den Proben variiert und den Parametern entsprechend angepasst.

Die Schmelze sammelt sich vor der Spitze der zurückweichenden Schnecke, bis die Menge zur Füllung des Werkzeugs ausreicht. Die Schmelze wird unter hohem Einspritzdruck über eine Düse und den Angusskanal in den formgebenden Hohlraum des Spritzgießwerkzeugs gedrückt. Anschließend beginnt die Schmelze im Hohlraum abzukühlen und zu schrumpfen (Schwund). Da dies zu Einfallstellen führen könnte, wirkt ein reduzierter Druck als Nachdruck noch so lange auf die Schmelze, bis der Anguss erstarrt und der Plastifiziervorgang für den nächsten Zyklus beginnt. In der Zwischenzeit kühlt der Zugprüfstab ab, bis er schließlich beim Öffnen des Werkzeugs durch Stifte ausgestoßen wird. Dass durch die Abkühlung im Angusskanal des Werkzeugs verbliebene erstarrte Material, der sogenannte Anguss, verbleibt beim Öffnen des Werkzeugs zunächst am Zugprüfstab und muss nachträglich abgetrennt werden (Abbildung 7.24).

Es wurden jeweils 100 Proben hergestellt.

Tabelle 7.4: Temperatur- und Druckparameter der Spritzgussmaschine

Probe/ Mischungen	Einspritzdruck [bar]	Nachdruck [bar]	Kühlzeit [s]	Zone 1 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 3 [°C]	Zone 4 [°C]
Probe A: 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Pulverlackresten (Charge 3)	80	80 für 15 s	45	200	210	220	220
Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % Altpulverlackreste (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure	90	80 für 15 s	45	200	210	220	220
Probe C: LLDPE	80	80 für 25 s	45	220	230	240	240

Probe C: LLDPE

Bei der Verarbeitung von LLDPE traten keine Probleme auf. Das Material konnte, den Produktangaben des Herstellers entsprechend, gut verarbeitet werden.

Probe A: 50 % LLDPE gemischt mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Bei den ersten Zugprüfteilen nach dem Spritzgussvorgang der Probe A waren Einfallstellen zu beobachten und der Zugprüfstab war nicht vollständig mit Material ausgefüllt. Es erfolgte eine Erhöhung der Dosierung. Die Einfallstellen, die durch Vertiefungen (Dellen) in der Oberfläche, insbesondere am Anguss erkennbar waren, konnten durch Erhöhung des Nachdrucks beseitigt werden. Die Oberfläche der Zugprüfteile war rau und ungleichmäßig.

Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Bei Probe B musste die Dosierung und der Nachdruck ebenfalls erhöht werden, die Dosiermenge war höher als bei Probe A. Es konnten Farbschlieren beobachtetet werden, die vermutlich auf ungenügende Mischungsverhältnisse, bedingt durch die unterschiedlichen Größenverhältnisse der Teilchen zwischen Kunststoff und Füllstoff, zurückzuführen

sind. Die Einspritzgeschwindigkeit wurde erhöht und angepasst. Die Zugprüfstäbe besaßen eine glatte, gleichmäßige Oberfläche.

7.12 Mechanische und thermische Eigenschaften der Probekörper

Die Probenmischungen wurden mittels Extrusion compoundiert und anschließend zu Prüfkörpern spritzgegossen. Nach der Herstellung der Zugprüfstäbe wurden diese analytisch und mechanisch charakterisiert.

Zugversuch

Die Ermittlung von Zugfestigkeit und E-Modul wurden gemäß DIN EN ISO 527 bei Normklima auf einer Universalprüfmaschine der Firma ‚Zwick Modell 63336/101' durchgeführt.

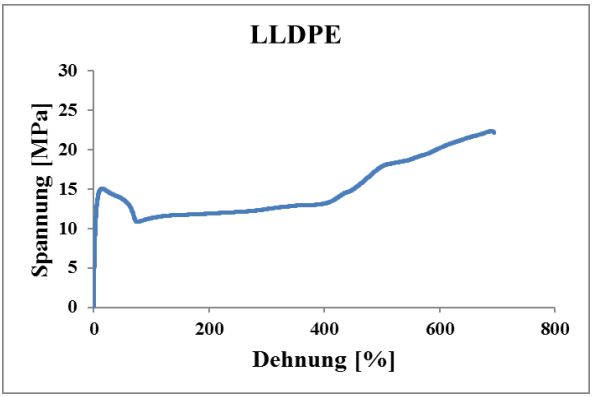


Abbildung 7.25: Kurvenverlauf von LLDPE im Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Die Spannungs-Dehnungskurve wird eingeteilt in folgende Abschnitte:

Zu Beginn der Beanspruchung verhielt sich LLDPE linear-elastisch, d.h. die Dehnung gegenüber der Ausgangslänge stellt sich bei Entlastung wieder vollständig elastisch in den Ausgangszustand zurück (Abbildung 7.25). Der zugehörige Werkstoffkennwert, der das linear-elastische Verformungsverhalten beschreibt, ist der Elastizitätsmodul E.

$$E = {}^{\Delta\sigma}/_{\Delta\varepsilon} \qquad (7.1)$$

Der Elastizitätsmodul E ergibt sich aus der Steigung der Spannungs-Dehnungskurve für die beiden festgelegten Dehnungen $\varepsilon_1 = 0{,}05$ % und $\varepsilon_2 = 0{,}25$ % und den dazugehörigen Zugspannungen σ_1 und σ_2 gemäß:

$$\mathbf{E} = \frac{\boldsymbol{\sigma_2 - \sigma_1}}{\boldsymbol{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}} \tag{7.2}$$

Abschnitt 2 (direkt nach der Hooke´schen Gerade)
Hier beginnt bei LLDPE der linear-viskoelastische Bereich, d.h. bei Entlastung bleibt eine Verformung des Werkstücks zurück und diese Verformung ist linear zur angelegten Spannung σ. Deshalb wird dieser Bereich auch linear-viskoelastischer Bereich genannt.
Abschnitt 3 (der erste Spannungsabfall)
Wie in Abschnitt 2 bleibt bei Entlastung eine Verformung der LLDPE-Probe zurück, nur ist diese Verformung viel größer als bei linearem Verhalten und die Kurve wird flacher. Dieser Bereich wird auch als Einschnürbereich bezeichnet und der Querschnitt des Prüfkörpers wird kleiner. Dass die Kurve im Spannungs-Dehnungs-Diagramm σ (ε) absinkt, hat mechanische Ursachen. Die anliegende Kraft F und somit die Spannung σ wird durch einen Dehnmessstreifen an der Traverse gemessen. Die Molekülketten ordnen sich im Kunststoff um.
Abschnitt 4 (100–400 % Dehnung)
Hier nahm der Querschnitt *A* des Prüfkörpers weiterhin ab. Die Spannung nahm erneut zu, da sich die Molekülketten entlang der Belastungsrichtung ausrichteten und somit mehr Kraft aufnehmen konnten. Dieser Bereich wird als stationäres plastisches Fließen bezeichnet.
Abschnitt 5 (400–695 % Dehnung)
Dieser Bereich wird als Verfestigungsbereich bezeichnet. In diesem Abschnitt ist die Molekülbewegung blockiert, sodass die Spannung weiter ansteigt und das Material letztendlich versagt, da aufgrund der Verfestigung Fehlstellen (Poren und Risse) entstehen, die sich weiter in die Fläche ausbreiten. Es erfolgte der ultimative Bruch erst nach der Streckung der Probe durch starkes plastisches Fließen bei ca. 700 % Dehnung. Somit konnten die Kennwerte der Streckspannung und Streckdehnung von der Bruchspannung und Bruchdehnung unterschieden werden. Für reines LLDPE liegt die Zugfestigkeit σ_m bei 23,7 ± 1,17 MPa und der E-Modul bei 393 ± 86,8 MPa.

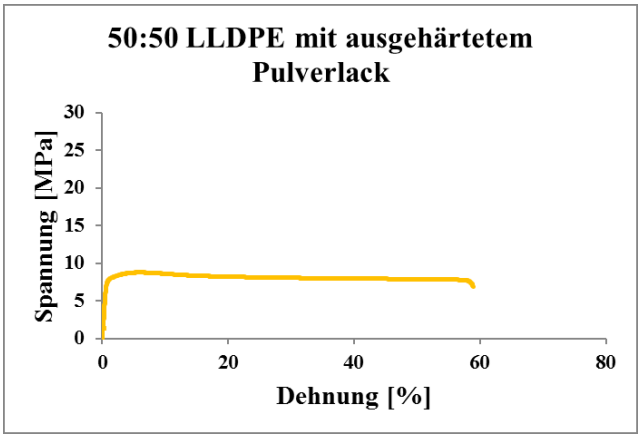


Abbildung 7.26: Kurvenverlauf von Probe A im Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Probe A: 50 % LLDPE gemischt mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Die Mischung bestand zu 50 % aus ausgehärteten Duroplasten und zu 50 % aus einem Thermoplast. Der duroplastische Teil wurde als Füllstoff deklariert. Im Gültigkeitsbereich des Hooke`schen Gesetzes bei Probe A sind Spannung σ und Dehnung ε zueinander proportional (Beginn der Belastung). Bei höheren Spannungen ist das jedoch nicht mehr der Fall. Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist die mit steigender Spannung zunehmende Abweichung vom linearen Verhalten gut zu erkennen. Mit zunehmender Spannung erhöht sich der dauerhaft zurückbleibende plastische Anteil an der Verformung. Die Zugspannung wurde bis zur Fließgrenze erhöht, der Werkstoff begann sich stärker plastisch zu verformen. Er fing an – ähnlich wie eine zähe Flüssigkeit – zu fließen. Dieses Fließen unter Spannung wird als kalter Fluss bezeichnet. Sofern möglich, wird die Fließgrenze als obere Streckgrenze angegeben.

Für Probe A betrug die Zugfestigkeit σ_m 8,72 ± 0,12 MPa und der E-Modul 965 ± 72,5 MPa. Die technische Spannung nahm nach dem Erreichen der Zugfestigkeit kontinuierlich ab, da die Molekülketten des LLDPE durch die dazwischenliegenden Pulverlackpartikel in ihrer Verbindung zueinander gestört waren.

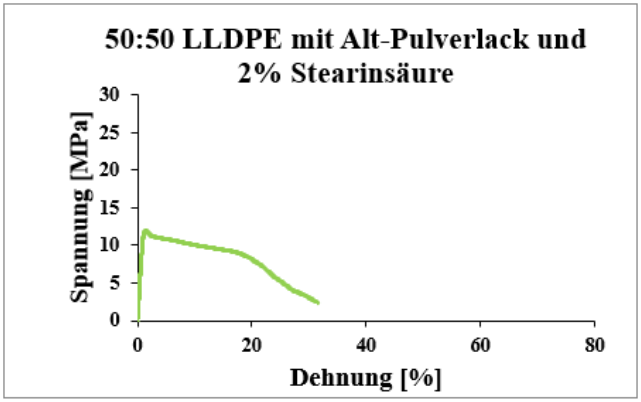


Abbildung 7.27: Kurvenverlauf von Probe B im Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % Altpulverlackresten (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure

Die Probe B bestand aus 50 % LLDPE, 50% unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure. Der Kurvenverlauf verhielt sich am Anfang ähnlich wie bei Probe A und zeigte anfangs ein linear-elastisches Verhalten, das dann kontinuierlich abfiel. Für Probe B betrug die Zugfestigkeit σ_m 10,7 ± 1,33 MPa und der E-Modul 1010 ± 166 MPa.

Die Messdaten der Zugversuche befinden sich in Anhang C.

7.13 Schlagzähigkeitsversuch

Anschließend erfolgte nach (ISO 179-1:2010) eine „Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung“

Die Messprotokolle sind im Anhang C zugefügt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.28 dargestellt.

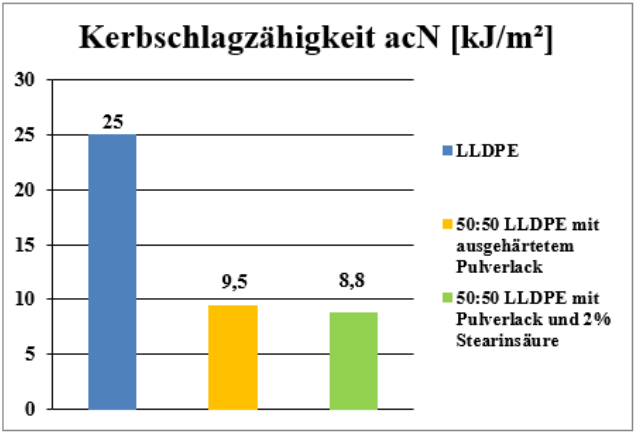


Abbildung 7.28: Messdaten des Kerbschlagpendelversuchs aus LLDPE (Probe C), Probe A und Probe B

Folgende Materialien wurden verwendet:

Probe A: 50 % LLDPE gemischt mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Probe C: reines LLDPE

Im Prüfgerät nach DIN EN ISO 527-2 Schlagpendel von Zwick wurden die genormten Prüfkörper geprüft. Als Ergebnis ergibt sich ein Zähigkeitskennwert. Es wird die auf den geringsten Querschnitt des Probekörpers bezogene Schlagarbeit (kJ/m2) bis zum Bruch ermittelt.

Bei der Probe C aus reinem LLDPE konnte ein Wert von 25 ± 0,144 kJ/m² festgestellt werden, d.h. die mechanische Belastbarkeit ist hoch. Nicht alle Proben beim LLDPE sind gebrochen. Bei Probe A ergab sich ein Wert von 9,9 ± 0,615 kJ/m² und bei Probe B konnte ein Wert von 8,8 ± 0,717 kJ/m² ermittelt werden.

Die Schlagzähigkeitswerte der Proben A und B sind über 50 % geringer als die des reinen LLDPE. Auffallend ist, dass die Kennwerte von Probe A und Probe B relativ dicht beieinanderliegen, wobei Probe B eine geringere Belastbarkeit als Probe A aufweist.

Wichtig ist also neben der Ermittlung des Kennwerts auch immer die Betrachtung der Bruchfläche. Denn nur durch die Auswertung beider Informationen lässt sich auf das

Werkstoffverhalten schließen. Die Kenntnis des tatsächlichen Bruchverhaltens der eingesetzten Kunststoffe ist für eine korrekte Auslegung der Bauteile unverzichtbar. Es werden zwei Überbelastungsbrucharten unterschieden: Duktilbruch und Sprödbruch.
Tritt keine Weißverfärbung auf einer ebenen Bruchfläche auf, findet ein Sprödbruch ohne nennenswerte plastische Deformation statt. Brüche mit einem hohen Anteil an plastischer Deformation, also duktile Brüche, können über eine ausgeprägte Weißverfärbung auf der Bruchfläche erkannt werden. Die visuelle Bruchflächenauswertung der Proben A und B lässt auf eine Mischform aus Duktil- und Sprödbruch schließen.

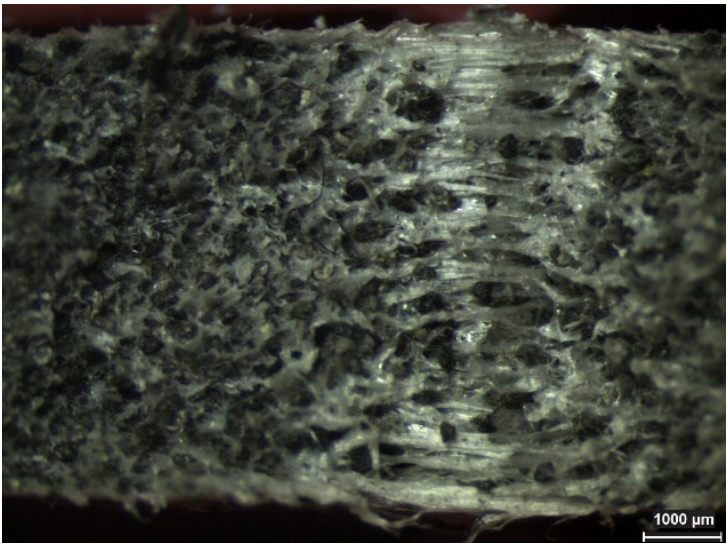


Abbildung 7.29: Bruchfläche einer Kerbschlagprobe von Probe A (10fach vergrößert). Aufnahme mit Leica Mikroskop.

Die mikroskopische Gefügeaufnahme der Probe A in Abbildung 7.29 zeigt eine Separation zwischen den Pulverlackpartikeln (schwarze kantige Teilchen) und dem LLDPE (faserige Matrix). Beide Komponenten liegen ohne einen erkenntlichen Materialverbund vor.

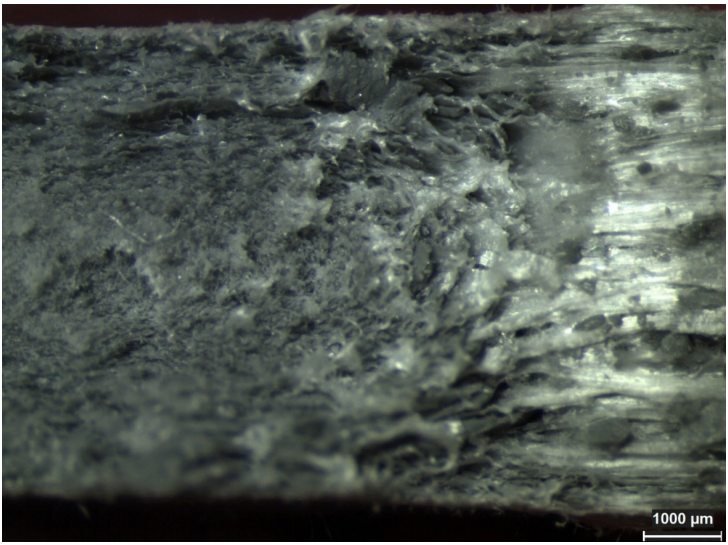


Abbildung 7.30: Bruchfläche einer Kerbschlagprobe von Probe B (10fach vergrößert). Aufnahme mit Leica Mikroskop

Die Probe B in Abbildung 7.30 zeigt ein homogeneres Gefüge als Probe A. Es ist durch eine gleichmäßige faserige Struktur gekennzeichnet. Die einzelnen Komponenten lassen sich nicht mehr voneinander unterscheiden. Als Fehlerquelle kann angeführt werden, dass Schlagzähigkeiten sehr stark auf gewollte und ungewollte Modifikationen der Proben oder auch auf Einflüsse reagieren, wie Verarbeitungsparameter bei der Herstellung der Proben, Kerbgeometrie oder Prüftemperatur.

7.14 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die REM-Untersuchungen wurden durch Spritzguss selbst hergestellte Zugprüfstäbe nach DIN EN ISO 527 folgender Zusammensetzung als Proben verwendet:

Probe A: 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Probe C: Reines LLDPE Dowlex SC 2108G

Probe D: unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Die Herstellung und Durchführung der Proben erfolgte nach materialographischer Querschliffpräparation (siehe Kapitel 4.7).
Zunächst wurde eine REM-Aufnahme von reinem LLDPE betrachtet.

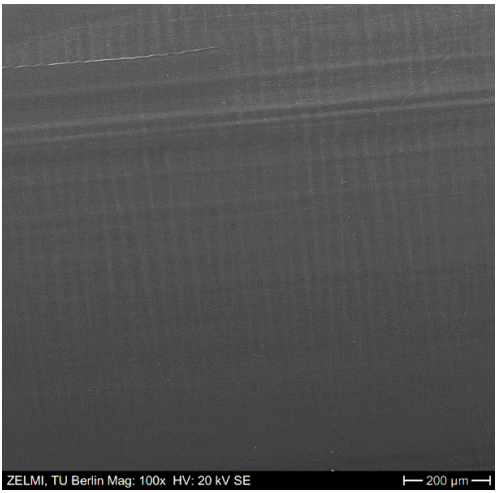


Abbildung 7.31: REM-Aufnahme von reinem LLDPE

Abbildung 7.31 zeigt eine REM Aufnahme des Querschnittes eines durch Spritzguss selbst hergestellten Zugprüfstabes nach DIN EN ISO 527 bei Normklima von LLDPE. Die Oberfläche von LLDPE stellt ‚schuppenartige' Bruchflächen dar, die von rechts nach links verlaufen. Besonders gut sichtbar ist eine Bruchfläche rechts oben im Bild.
Anschließend wurden REM-Aufnahmen von Probe A 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) und Probe B 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure betrachtet.

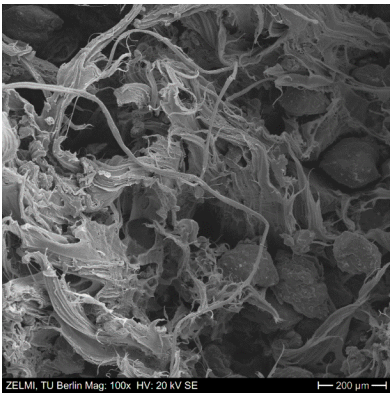


Abbildung 7.32: REM-Aufnahme Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3). 100fache Vergrößerung

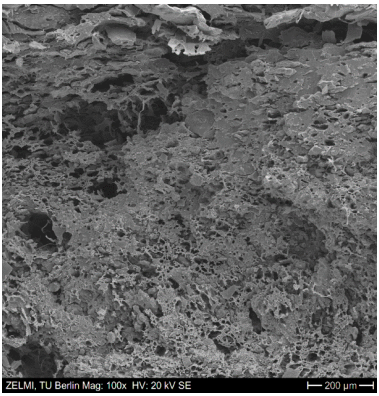


Abbildung 7.33: REM-Aufnahme Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 100fache Vergrößerung

Der durch Spritzguss selbst hergestellte Zugprüfstab nach DIN EN ISO 527 (siehe Abbildung 7.32) zeigt im Probenquerschnitt deutlich die Separation zwischen LLDPE und dem Füllstoff aus ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3).
LLDPE liegt teilweise faserartig in allen Richtungen angeordnet oder flächenförmig in Teilbereichen in der Matrix vor. Dazwischen eingelagert befinden sich die ausgehärteten Pulverpartikel. Es ist keine Anbindung zwischen den beiden Materialien erkennbar. Sichtbar sind innerhalb der Matrix Hohlräume, die auf Lufteinschlüsse oder Bruchflächen zurückzuführen sein könnten. Die Aufnahme in Abbildung 7.33 weist oberflächlich eine geschlossene einheitliche Fläche auf. Es ist keine direkte Separation zwischen der Pulverpartikel und LLDPE erkennbar. Die Pulverpartikel liegen eingebettet in der Matrix und werden von Stearinsäure umhüllt. Es sind vereinzelt Hohlräume und Vertiefungen sichtbar, die auf Lufteinschlüsse, Bruchflächen oder -stellen rückführbar sein könnten.

Da die Matrix in Abbildung 7.33 von Probe B ein Gefüge gleichmäßigerer Verteilung und Anbindung innerhalb der Partikel als Probe A in Abbildung 7.32 aufweist, wäre zu erwarten, dass die Hafteigenschaften zwischen den einzelnen Mischungskomponenten von Probe B mit 50 % LLDPE und 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure besser ausgeprägt sind.

Nachträglich erfolgen die REM-Aufnahmen von Probe B aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure.

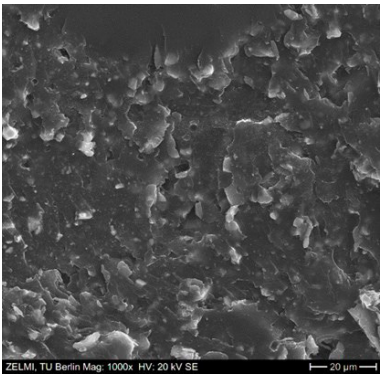


Abbildung 7.34: REM-Aufnahme Probe B aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 1000fache Vergrößerung

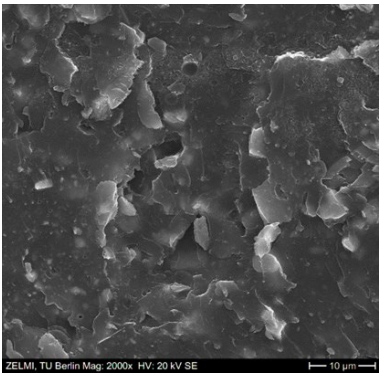


Abbildung 7.35: REM-Aufnahme Probe B aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 2000fache Vergrößerung

In den Abbildung 7.34 und Abbildung 7.35 wurden Altpulverlackreste (Charge 3) mit 2 % Stearinsäure gemischt und auf einer Metallplatte im Ofen bei 200 °C für 5 Min ausgehärtet. Die ausgehärtete Beschichtung ließ sich leicht von der Metallplatte entfernen. Die Partikel (weiße ummantelte Teilchen) sind umhüllt von der Stearinsäure. Die Oberfläche weist keine Vertiefungen oder massive Hohlräume auf. Die Stearinsäure füllt durch ihre wachsartige Struktur und ihr Fließverhalten beim Aushärten die Oberflächenlücken aus. Die Mischung ist vollständig mit einer Schicht überzogen.

In Abbildung 7.34 und Abbildung 7.35, welche unausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 3) mit 2 % Stearinsäure zeigen, ist deutlich erkennbar, dass sich durch die Stearinsäure eine einheitliche Oberflächenmatrix gebildet hat und somit bezüglich einer gleichmäßigen Beschichtung das beste Ergebnis darstellt.
Da das beste Ergebnis der Versuchsreihe (siehe Kapitel 6.3) mit Stearinsäure erreicht werden konnte, unterstützen die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.34 und Abbildung 7.35 den Befund der Stearinsäure als ein ‚Schmiermittel' (siehe Kapitel 7.5).

7.15 IR-Spektroskopie

Für die FTIR-Untersuchungen wurden durch Spritzguss selbst hergestellte Zugprüfstäbe nach DIN EN ISO 527 mit folgender Zusammensetzung als Proben verwendet:
Probe A: 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)
Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure
Probe C: Reines LLDPE Dowlex SC 2108G

Die durchgeführten FTIR-Messungen an reinem LLDPE, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) und 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure sind in den Abbildung 7.36, Abbildung 7.37 und Abbildung 7.38 dargestellt.

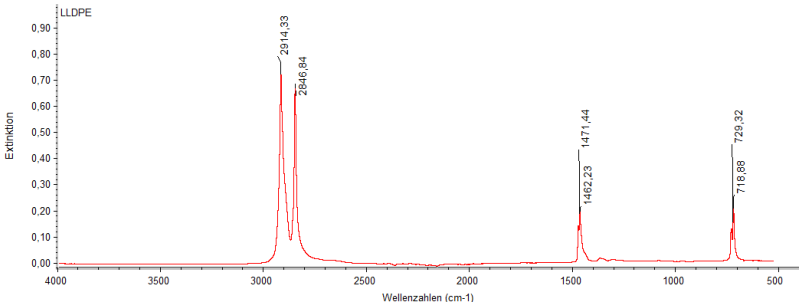


Abbildung 7.36: FTIR-Aufnahme von reinem LLDPE (Probe C)

Zunächst erfolgt die Auswertung des FTIR-Spektrum für reines LLDPE. Es konnten folgende Absorptionsbanden zugeordnet werden:
Bei der Wellenzahl 2914 cm^{-1} konnten gesättigte Kohlenwasserstoffreste (-CH_3 und Ch_2-Valenzschwingungen) identifiziert werden. Die Schwingungsbanden zwischen 718–729 cm^{-1} und bei 1462–1471 cm^{-1} entsprechen den Wellenzahlen von Methylgruppen und Methylengruppen. Die Abbildung 7.36 hat Absorptionsbanden ergeben, die mit den Literaturwerten übereinstimmen.

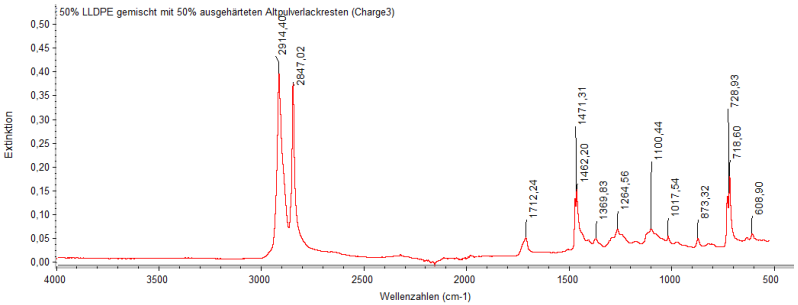


Abbildung 7.37: FTIR-Aufnahme von Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

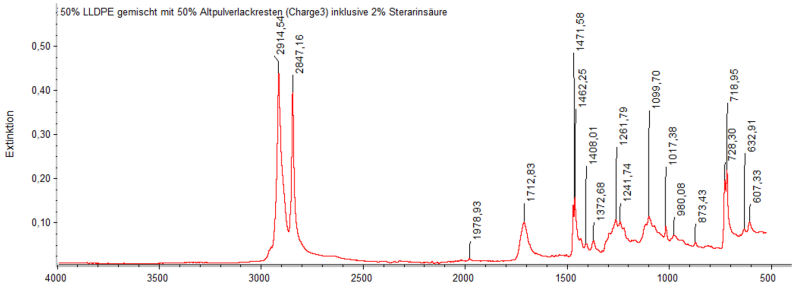


Abbildung 7.38: FTIR-Aufnahme von Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

Bei der FTIR-Aufnahme von Probe A in Abbildung 7.37 konnten bei der Wellenzahl 2914 cm^{-1} gesättigte Kohlenwasserstoffreste (-CH_3 und Ch_2-Valenzschwingungen) identifiziert werden. Die verzeichneten Schwingungsbanden bei 718–728 cm^{-1} und 1462–1471 cm^{-1} entsprechen ebenfalls den Wellenzahlen von Methylgruppen und Methylengruppen und deuten nachweislich auf LLDPE.

Zusätzlich konnten folgende Verbindungsklassen der ausgehärteten Altpulverlackreste (Charge 3) identifiziert und zugeordnet werden. Bei 1264 cm^{-1} konnten Ethergruppen, bei 873 cm^{-1} Epoxide erkannt werden. Die dazugehörigen Härtergruppen der Amide sind bei der Wellenzahlen 1369 cm^{-1} sichtbar. Sie können auf Reaktionen der Epoxide mit modifiziertem Dicyandiamid zurückgeführt werden.

Die Wellenzahlen 1712 cm^{-1} deuten auf Carbonsäuren hin. Durch Anwesenheit der Amide und den Nachweis der Estergruppen bei 1100 cm^{-1} ist eine Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern zu einem Esteramid wahrscheinlich.

Die Abbildung 7.38 von Probe B zeigt auch die entsprechenden Methyl- und Methylengruppen von LLDPE und die entstandenen Reaktionsprodukte zwischen Harz und Härter wie in Abbildung 7.37.

Aufgrund der Stearinsäure, die sich an den Vernetzungsreaktionen beteiligt, kommt es bei Probe B zu sichtbaren Veränderungen der Intensitäten in Abbildung 7.38. Nachweislich sind die Intensitäten der Peaks bei den Wellenzahlen 1261 cm^{-1} und 1241 cm^{-1}, die zu den Esterverbindungen zählen, breiter und stärker ausgeprägt. Ein Befund, der auf vermehrte oder erhöhte Vernetzung von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern zu Esteramiden hinweist. Die Intensität des Peaks bei der Wellenlänge 1712 cm^{-1} ist deutlich größer. Auch ein neu entstandener Peak bei 980 cm^{-1} konnte als Carbonsäure identifiziert werden und deutet auf die restliche Stearinsäure hin, die nicht an den Reaktionen mit den Altpulverlackresten (Charge 3) beteiligt waren.

LLDPE Dowlex SC 2108G und Stearinsäure sind im FTIR-Spektrum erkennbar und konnten bei den ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) nachgewiesen werden.

7.16 DSC-Messungen

Für die mit der Mettler Toledo DSC 822 durchgeführten Untersuchungen wurden durch Spritzguss selbst hergestellte Zugprüfstäbe nach DIN EN ISO 527 folgender Zusammensetzung als Proben verwendet:

Probe A: 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

Probe B: 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)
inklusive 2 % Stearinsäure

Probe C: Reines LLDPE Dowlex SC 2108G

Zunächst erfolgte eine DSC-Messung von reinem LLDPE.

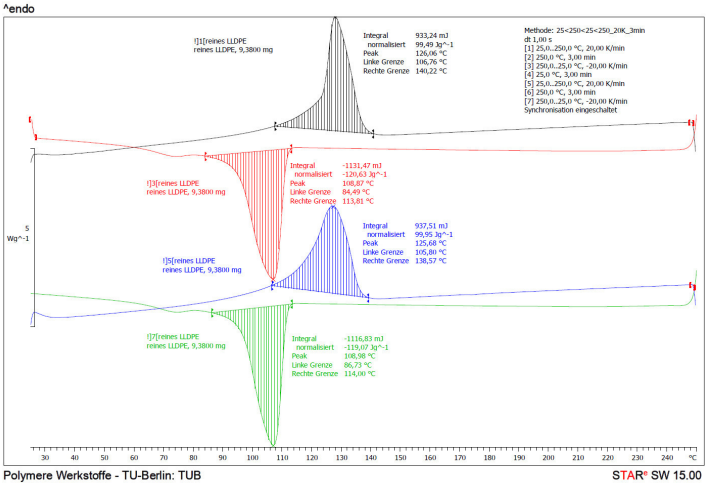


Abbildung 7.39: DSC-Messungen von reinem LLDPE (Probe C)

In der Abbildung 7.39 zeigt die DSC-Kurve von reinem LLDPE einen deutlichen endothermen Schmelzpeak bei ca. 130 °C (schwarze Kurve). Bei der zweiten Aufheizung (blaue Kurve) ist der endotherme Reaktionspeak leicht nach links verschoben und ein ausgeprägter Schmelzpeak bei ca. 127 °C zu erkennen. Bei der Abkühlung (rote und grüne Kurven) lässt sich deutlich das Kristallisationsverhalten von reinem LLDP erkennen. Hier findet man die Kristallisationstemperatur bei ungefähr 110 °C.

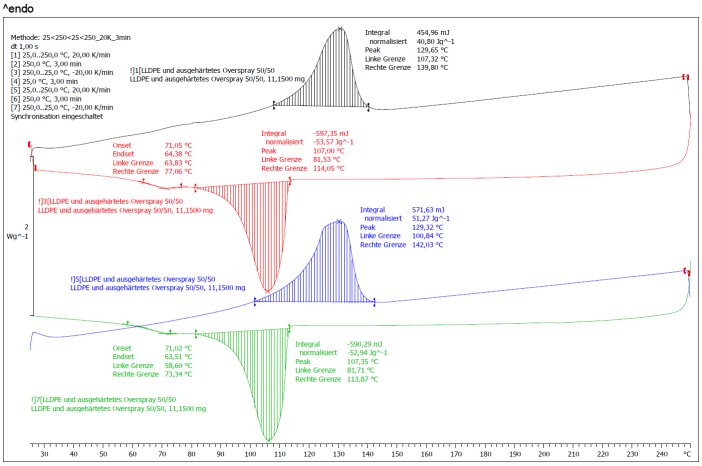


Abbildung 7.40: DSC-Messungen von Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)

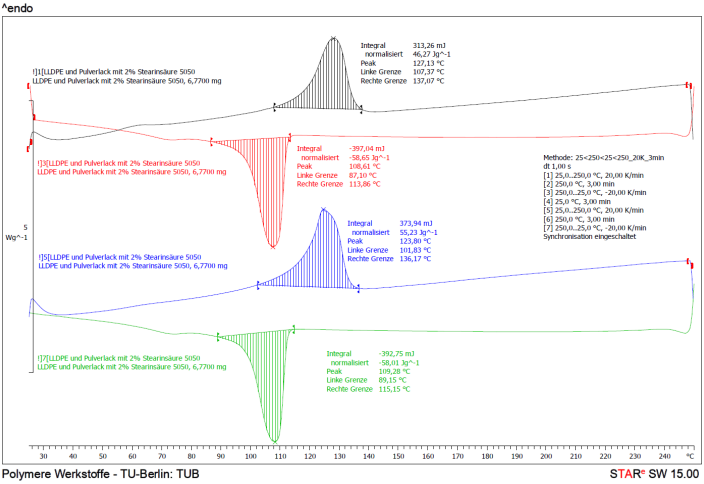


Abbildung 7.41: DSC-Messungen von Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure

In der Abbildung 7.40 zeigt die DSC-Kurve von Probe A aus der Mischung von 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) einen deutlichen endothermen Schmelzpeak bei ca. 124 °C (schwarze Kurve). Bei der zweiten Aufheizung

(blaue Kurve) ist der ausgeprägte, breitere endotherme Schmelzpeak bei ca. 122 °C erkennbar. Bei der Abkühlung (rote und grüne Kurven) lässt sich deutlich das Kristallisationsverhalten, zurückzuführen auf LLDPE, eruieren. Hier findet man die Kristallisationstemperatur bei beiden Kurven etwa bei 108 °C.

Die Mischung von Probe B aus 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure zeigt in Abbildung 7.41 einen endothermen Schmelzpeak bei ca. 128 °C (schwarze Kurve) und ist damit 4 °C höher als bei der Probe A, welche keine Stearinsäure enthält. Ebenfalls um 4 °C höher als bei Probe A liegt der endotherme Schmelzpeak der zweiten Aufheizung (blaue Kurve), der, leicht nach links verschoben, 126 °C beträgt. Der Kristallisationspeak, sichtbar bei den schmaleren roten und grünen Abkühlungskurven, identifiziert bei 106 °C, ist zwei Grad niedriger als in Abbildung 7.40.

Da Stearinsäure nachweislich an den Vernetzungsreaktionen der Pulverlacke teilnimmt, wäre es denkbar, dass und es zu einer Vergrößerung der Enthalpie kam, d. h. Wärme wurde durch das reagierende Harz freigesetzt, wodurch die Reaktionsenthalpie anstieg, die die Ursache für die Erhöhung der Schmelzpeaks sein könnte (siehe Kapitel 7.6).

8 Zusammenfassung

Erfahrungsgemäß fallen in der Pulverbeschichtung, je nach Beschichtungsanlage, Zahl der Farbtöne, Auswahl der Sprühpistolen, Geometrie der zu beschichtenden Teile und Oberflächen oder anderer Einflussfaktoren, zwischen 0,5 und 55 Prozent Overspray und überlagerte Gebinde an. Die Entsorgung auf einer Deponie oder die Hausmüllverbrennung sind sehr teuer und belasten die Umwelt. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Pulverlackbeschichtungen besteht dringender Entwicklungsbedarf neuer wirtschaftlicher und ökologisch effizienter Verwertungslösungen, um das Problem des Oversprays einzudämmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pulverlackreste aus verschiedenen Chargen mittels analytischen Messmethoden wie FTIR-Spektroskopie, DSC-Analyse und Rheometer identifiziert und mit reinen Pulverlacksorten sowie ausgehärteten Pulverlacken verglichen. Ungeachtet der unterschiedlichen Proben konnte eine gute Übereinstimmung und Vergleichbarkeit von Epoxid-, Polyester-, Hybridpulverlack und Pulverlackresten mit- und untereinander erzielt werden. Eine Identifizierung von Altpulverlacken mittels FTIR-Spektroskopie, DSC-Analyse sowie Rheometermessungen ist somit nachweislich möglich.

Zur Enthaftung des Pulverlacks zwischen Metall und Kunststoff wurden zwei Verfahren ausgewählt. Zunächst erfolgte die Aufhebung der Haftbarkeit mittels einer Antihaftbeschichtung. Die Pulverlackreste wurden durch Aushärtung auf antihaftbeschichteten Metallplatten überprüft. Es konnte keine Enthaftung auf den Metallplatten mit den Beschichtungen Luna 1 und Lunac 2+ der Firma WMV Europe bv festgestellt werden. Das zweite Verfahren basierte auf einer chemischen Deaktivierung der Harzsysteme, indem das Harz mit Hilfe eines Reaktanden deaktiviert wurde. Dadurch wurde die Vernetzung verhindert und die Metallhaftung aufgehoben. Die Pulverlackreste wurden dazu mit verschiedenen Reaktanden in verschiedenen Konzentrationslösungen gemischt und anschließend auf Metallplatten bei 200 °C für 10 min ausgehärtet.

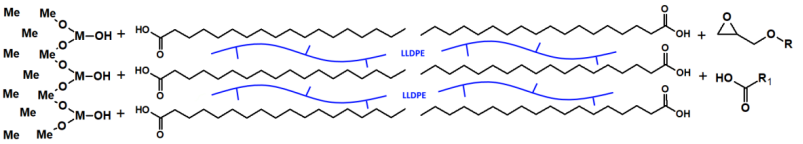


Abbildung 8.1: Enthaftung zwischen Metall (links) und Pulverlack (rechts) durch Reaktion mit Stearinsäure (Mitte) und LLDPE als Füllstoff (blau)

Dabei konnte ein positives Ergebnis mit 2 % Stearinsäure erzielt werden, bei dem eine vollständige Enthaftung zwischen Metall und Pulverlack stattfand. Ein chemisches Modell des Mechanismus der Enthaftung wird in Abbildung 8.1 dargestellt. Die hydrophilen Gruppen der Stearinsäure reagieren mit dem Metall oder dem Pulverlack, während die hydrophoben Alkylketten die Trennschicht ausbilden, in der sich auch das hydrophobe LLDPE anlagern kann.

Zur Kontrolle und zum Vergleich wurde parallel mit einem ausgehärteten Pulverlackrest gearbeitet. Es wurden zwei Probemischungen erstellt, eine bestand aus 50 % LLDPE und 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) und eine zweite aus 50 % LLDPE und 50% unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. Die Probenmischungen wurden mittels Extrusion compoundiert und anschließend zu Prüfkörpern spritzgegossen. Nach der Herstellung der Zugprüfstäbe wurden diese analytisch und mechanisch durch Zugversuch und Schlagzähigkeitsprüfung charakterisiert. Bei den analytischen Methoden kamen FTIR-Spektroskopie, DSC Analyse, Schmelzflussindex (MFI) sowie ein Rheometer zum Einsatz.

Die in den FTIR-Spektren auftretenden Intensitäten und Wellenzahlen zeigten deutliche Veränderungen aufgrund der Stearinsäure, die sich nachweislich an den Vernetzungsreaktionen beteiligte. LLDPE Dowlex SC 2108G, Stearinsäure und Vernetzungen der Harz und Härter sind im FTIR-Spektrum erkennbar und konnten bei beiden ausgewählten Probemischungen nachgewiesen werden.

Unter Verwendung der DSC Analyse konnte gezeigt werden, dass bei LLDPE Dowlex SC 2108G, Stearinsäure, Harz und Härter Aushärtungsreaktionen stattfinden. Es stellt eine geeignete Analysemethode dar, festzustellen, nach welchem Zeitverlauf der Altpulverlackrest ausreichend vernetzt ist, um diesen in einem Extruder als Füllstoff verwenden zu können.

Die Stearinsäure beeinflusste den ermittelten Schmelzflussindex (MFI), wodurch diese Werte höher lagen als bei LLDPE. Die Vernetzung oder Filmbildung im Rheometer begannen bei beiden Proben temperatur- und zeitgleich. Es konnte kein Unterschied durch

die Zugabe von Stearinsäure bei der Aushärtung im Rheometer festgestellt werden. Die Zugfestigkeit der Probe ohne Stearinsäure war niedriger als bei der Probe inklusive 2 % Stearinsäure.

Die Schlagzähigkeitswerte der Proben ohne Stearinsäure und die Proben inklusive 2 % Stearinsäure wichen von dem gemessenen Wert des LLDPE ab. Sie waren geringer als die des LLDPE. Die Kennwerte beider Proben lagen relativ dicht beieinander.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung zeigte auf den Prüfkörpern der Probe mit 50 % LLDPE und 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) Hohlräume, die auf Luft- oder Feuchtigkeitseinschlüsse hinwiesen. Die REM-Aufnahme aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure zeigte hingegen eine geschlossene Oberfläche.

Das Ziel der Arbeit wurde erreicht. Es wurde mit der Stearinsäure ein Reaktand gefunden, der bei einer zweiprozentigen Zugabe bei Raumtemperatur die Metallhaftung von Pulverlack aufhebt.

9 Wirtschaftlichkeit und Ausblick

Mit dem am 30. März 2017 im Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 15, S. 567 veröffentlichten „Gesetz zur Änderung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes und des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes“ wird der sogenannte „Heizwert“ in § 8 Abs. 3 Satz 1 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) zum 1. Juni 2017 gestrichen. Seit dem 1. Juni 2017 ist die chemische Industrie nun dazu aufgefordert, Wiederverwendung oder stoffliche Verwertung einzusetzen. [52]

Diese Auswirkungen eines Wegfalls der Heizwertregelung betreffen auch die Pulverlacke. In dieser Arbeit wurde bewiesen, dass Altpulver sich gut stofflich verwerten lässt, was wirtschaftlich gegenüber der thermischen Verbrennung vorzuziehen ist. In dieser Arbeit wurden zwei Varianten von Pulverlackresten als Füllstoff eingesetzt und verglichen, wobei es sich erstens um Altpulverlackreste handelte, die mit 2 % Stearinsäure versetzt wurden, und zweitens um ausgehärtete Altpulverlackreste. Es wurde eine Kostenrechnung erstellt (siehe Tabelle 9.1), die ohne Zweifel beweist, dass Altpulver unter Zugabe von Stearinsäure wirtschaftlich gegenüber konventionell hergestellten Füllstoffen ein Gewinn darstellt.

Eine Verbesserung der Haftung zwischen der Matrix und dem Füllstoff wäre zweckmäßig und von großem Nutzen. Die Verbindungsstellen an den Phasengrenzen hängen entscheidend von den Hafteigenschaften der Materialien ab. In die Phasengrenze eingebracht, kann ein Haftvermittler, wie Maleinsäureanhydrid (MAH), Silane oder metallorganische Primer, somit entscheidend dazu beitragen, einen Verbund in hohem Maße zu verbessern. Dabei könnten teilweise mechanische Werte erhalten werden, die mit klassischen Werkstoffen nicht möglich wären.

Tabelle 9.1: Vergleich der Kosten zwischen den konventionell hergestellten Füllstoffen und den in dieser Arbeit entwickelten Füllstoffen aus Altpulverlack

Bezeichnung	**Kosten/Std.**	**Kosten/kg**
konventionell hergestellter Füllstoff aus Altpulverlack		
Annahme von Altpulverlack		0,18 €
Für 1000 kg erhält man 180,00 €		
180/1000 = 0,18 €/kg		
Arbeitslohn für das Aushärten des Altpulverlacks.	40,00 €	-0,80 €
50 kg Alt-Pulver/Std. können ausgehärtet werden.		
40 €/50 kg = 0,8 €/kg		
Der Aushärtofen verbraucht 5,0 KW/Std.	0,29 €	-1,45 €
1 KW kostet momentan 0,29 €/Std.		
Grobvermahlung unter Laborbedingungen	40,00 €	-8,40 €
37,5 kg/8 Std.		
Arbeitslohn für die Grobvermahlung 40 €/Std.		
8 Std./37,5 kg = 0,21 Std./kg		
0,21 Std. x 40 € = 8,40 €		
Feinvermahlung des grobgemahlenen Altpulverlackes		-19,33 €
Kosten: 150 kg kosten 2900,00 €		
2900/150 = 19,93 €		
Gesamtkosten für die Herstellung von 1 kg eines		-29,80 €
konventionell hergestellten Füllstoffes aus Altpulver		
neu entwickelte Herstellung eines Füllstoffes aus Altpulverlack (Labormenge)		
Annahme von Altpulverlack		0,18 €
Für 1000 kg erhält man 180,00 €		
180/1000 = 0,18 €/kg		

2 % Zugabe von Stearinsäure		-0,09 €
4,51 €/kg		
Vermischen der Stearinsäure mit dem gelieferten		-0,67 €
Altpulverlack unter Laborbedingungen, 1,0 min/kg		
40,00 €/Std., 40 €/60 min = 0,67 €/kg		
Gesamtkosten für die Herstellung von 1 kg eines		-0,58 €
Füllstoffes nach dem neuentwickelten Prinzip.		
neu entwickelte Herstellung eines Füllstoffes aus Altpulverlack (Kleinmengen)		
Annahme von Altpulverlack		0,18 €
Für 1000 kg erhält man 180,00 €		
180/1000 = 0,18 €/kg		
2 % Zugabe von Stearinsäure		-0,05 €
2,5 €/kg (ab einer Bestellmenge von 25 kg)		
Vermischen der Stearinsäure mit dem gelieferten		-0,67 €
Altpulverlack unter Laborbedingungen, 1,0 min/kg		
40,00 €/Std., 40 €/60 min = 0,67 €/kg		
Gesamtkosten für die Herstellung von 1 kg eines		-0,54 €
Füllstoffes nach dem neuentwickelten Prinzip.		
neu entwickelte Herstellung eines Füllstoffes aus Altpulverlack (Großmengen)		
Annahme von Altpulverlack		0,18 €
Für 1000 kg erhält man 180,00 €		
180/1000 = 0,18 €/kg		
2 % Zugabe von Stearinsäure		-0,02 €
1 €/kg (ab einer Bestellmenge von 1000 kg)		

Vermischen der Stearinsäure mit dem gelieferten		-0,67 €
Altpulverlack unter Laborbedingungen 1,0 min/kg		
40,00 €/Std., 40 €/60 min = 0,67 €/kg		
Gesamtkosten für die Herstellung von 1 kg eines		-0,51 €
Füllstoffes nach dem neuentwickelten Prinzip.		

Abkürzungsverzeichnis

AC-DAA	Acrylatharz-Dodecandicarbonsäure
AC-PUR	Acrylatharz-Polyurethane
BSE	Back-Scattered Electrons (Rückstreuelektonen)
CMC	Critical Micelle Concentration (Kritische Mizellbildungskonzentration)
DCD	modifiziertes Dicyandiamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DWDK	Dynamische Wärmestrom Differenzkalorimetrie
EP	Epoxidharz
EVOH-System	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (Fourier-transform infrared spectroscopy)
GASR	Gas Anti-Solvent Recrystallisation
HVOF	High-Velocity-Oxygen-Fuel (Hochgeschwindigkeit-Flammspritzen)
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LLDPE	Linear low-density polyethylene
MFI	Melt Flow Index (Schmelzflussindex)
MFR	Melt Flow Rate (Schmelze-Massefließrate)
MVR	Melt Volume Rate (Schmelze-Volumenfließrate)
PA	Polyamid
PCC	Gefälltes Calciumcarbonat
PE	Polyethylen
PGSS	Particles from Gas Saturated Solution (Hochdruckmethode zur Partikelerzeugung)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Solutions
SE	Secondary Electron (Sekundärelektronen)
SP	Polyesterharz
SP-GE	Polyesterharz-Glycidylester
SP-HAA	Polyesterharz mit Hydroxyalkylamid
SP-PUR	Polyesterharz mit Polyurethan
SP-TGIC	Polyesterharz-Triglycidylisocyanurat
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)
ZELMI	Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (der TU Berlin)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schichtaufbau eines Pulverlacksystems 17
Abbildung 2.2: Zusammensetzung von Pulverlacken 19
Abbildung 2.3: Pulverlackherstellung [3] 22
Abbildung 3.1: Arten der Adhäsion [12] 28
Abbildung 3.2: Entstehung von Overspray 32
Abbildung 3.3: Darstellung von Epoxid [20] 36
Abbildung 3.4: Epoxide mit phenolischem Härter 38
Abbildung 3.5: Epoxide mit Imidazolinderivaten 39
Abbildung 3.6: Reaktionsmechanistische Vorschläge zur Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden 39
Abbildung 3.7: Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden unter Katalyse eines tertiären Amins 40
Abbildung 3.8: Epoxide mit modifizierten Dicyandiamid 41
Abbildung 3.9: Reaktionsmechanismus: Vernetzung von sauren Polyesterharz und Epoxidharz 43
Abbildung 3.10: Darstellung von einem gesättigten Polyester [3] 46
Abbildung 3.11: Vernetzungen von Polyesterharzen mit Hydroxyalkylamidhärtern 46
Abbildung 3.12: Vernetzung von hydroxylhaltiger Polyestergruppen gehärtet mit Isocyanaten bei 200 °C/10 Minuten [3] 47
Abbildung 3.13: Vernetzung von carboxylhaltigem Polyester und aromatische Glycidester bei 200 °C/10 Minuten 47
Abbildung 3.14: Zwei-Platten-Modell zur Ableitung der Viskosität [23] 49
Abbildung 3.15: Fließverhalten von Medien (schematisch) 50
Abbildung 3.16: Aushärtung von Pulverlacken [26] 52
Abbildung 3.17: Viskositätsverlauf von zwei Pulverbeschichtungen 54
Abbildung 3.18: Schneckenextruder [24] 55
Abbildung 3.19: Aufbau von Metallen (Atomrümpfe (Metallkationen) und von π Elektronen gebildetes Elektronengas) [25] 56
Abbildung 3.20: Extruder Göttfert 57
Abbildung 3.21: Plasmanitierung von Extruderschnecken [27] 59
Abbildung 3.22: Aufbau und Bindungen von Polymeren [29] 60

Abbildung 3.23: Wechselwirkung zwischen Metall und den funktionellen Gruppen des Pulverlacks 60
Abbildung 3.24: Influenz an der Metalloberfläche 61
Abbildung 3.25: Wechselwirkungen zwischen Metall und den funktionellen Gruppen des Pulverlacks 62
Abbildung 3.26: Wechselwirkungen zwischen Metall und den funktionellen stickstoffhaltigen Gruppen des Pulverlacks 62
Abbildung 4.1: Ofenkurven: 1 = schnelle Aufheizung, 2 = langsamere Aufheizung, Härtung noch ausreichend, 3 = sehr langsame Aufheizung, Härtung nicht mehr vollständig [19] 65
Abbildung 4.2: Überprüfung des Gitterschnitttests mittels Selbstklebeband [32] 66
Abbildung 4.3: Analyse von IR-Spektren 66
Abbildung 4.4: Dynamische Wärmestrom Differenzkalorimetrie (DWDK) [33] 68
Abbildung 4.5: Schematischer DSC-Graph mit typisch auftretenden kalorischen Effekten 68
Abbildung 4.6: Schematische Änderung von Speichermodul G´ und Verlustmodul G´´ als Funktion von Zeit oder Umsatz 69
Abbildung 4.7: Anton Paar MCR 301 Rheometer mit Ofen CTD 450 70
Abbildung 4.8: Verfahren zur chemischen Zusammensetzung, Topographie und Mikrostruktur [35] 70
Abbildung 4.9: Sekundärelektronenkontrast und Rückstreukontrast [35] 71
Abbildung 4.10: Goldbeschichtete REM-Proben auf Probentellern [36] 72
Abbildung 4.11: Gerät zur Bestimmung der Schmelze-Fließrate [37] 73
Abbildung 4.12: Zugprüfmaschine der Firma Zwick Modell 63336/101 75
Abbildung 4.13: Spannungs-Dehnungsverhalten verschiedener Kunststoffe 76
Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Schlagzähigkeitsprüfung nach Charpy (gekerbt, schmalseitiger Schlag 77
Abbildung 4.15: Prüfgerät nach DIN EN ISO 527-2 Schlagpendel von Zwick 78
Abbildung 5.1: Einbrennbedingungen und der Temperaturverlauf von Altpulverlacken 80
Abbildung 5.2: Auswertung der Kreuzschnittprüfung (oben) mit Ergebnissen der Proben (unten) 81
Abbildung 5.3: Sortenreiner Epoxidpulverlack, unausgehärtet 82
Abbildung 5.4: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 83

Abbildung 5.5: Sortenreiner Polyesterpulverlack, unausgehärtet 84
Abbildung 5.6: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet ... 84
Abbildung 5.7: Sortenreiner Hybridpulverlack, unausgehärtet..... 85
Abbildung 5.8: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 85
Abbildung 5.9: Altpulverlackreste (Charge 1, rot), unausgehärtet..... 86
Abbildung 5.10: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 86
Abbildung 5.11: Sortenreiner Epoxidpulverlack, unausgehärtet..... 88
Abbildung 5.12: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 89
Abbildung 5.13: Sortenreiner Polyesterpulverlack, unausgehärtet 91
Abbildung 5.14: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 91
Abbildung 5.15: Sortenreiner Hybridpulverlack, unausgehärtet..... 93
Abbildung 5.16: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 94
Abbildung 5.17: Altpulverlackrest (Charge 3), unausgehärtet..... 95
Abbildung 5.18: Altpulverlackrest (Charge 3) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 95
Abbildung 5.19: Kurvenverlauf Altpulverlackrest (Charge 2), unausgehärtet 98
Abbildung 5.20: Altpulverlackreste (Charge 2) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet. Vergrößerung 1000fach (links) und 2000fach (rechts)..... 99
Abbildung 5.21: Epoxidpulverlack (EP) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet. Vergrößerung 1000fach (links) und 2000fach (rechts)..... 99
Abbildung 6.1: Gute Haftung des Pulverlacks auf nitrierten Metallplatten (links Charge 2, rechts Charge 1)..... 101
Abbildung 6.2: REM-Aufnahme einer Lunac 1 Oberfläche [43]..... 104
Abbildung 6.3: Haftung von Lunac 1 und Lunac 2+..... 104
Abbildung 6.4: Vergleich der unausgehärteten Altpulverlackreste (unten) und der ausgehärteten Pulverlackreste (oben). Die Probe Charge 2 (schwarz) ist mit NH4Cl/KOH die Probe Charge 1 (rot) mit Guanidiniumcarbonat. Gut zu erkennen: die starke Rostbildung auf den Metallplatten..... 112
Abbildung 6.5: Altpulverlackreste (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 113
Abbildung 6.6: Zusammensetzung von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH für 30 min bei 200 °C ausgehärtet 114

Abbildung 6.7: FTIR-Spektroskopie von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit NH_4Cl/KOH 115
Abbildung 6.8: Altpulverlackreste (Charge 1) gemischt mit Guanidiniumcarbonat für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 116
Abbildung 6.9: Altpulverlackreste (Charge 1) gemischt mit Guanidiniumcarbonat für 30 min bei 200 °C ausgehärtet 117
Abbildung 6.10: Altpulverlackmischung (Charge 1) mit Guanidiniumcarbonat für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 118
Abbildung 6.11: Enthaftungsversuch von Altpulverlackresten (Charge 1) gemischt mit 2 % Stearinsäure 120
Abbildung 6.12: Enthaftungsversuch von Altpulverlackresten (Charge 2) gemischt mit 3 % Stearinsäure 121
Abbildung 6.13: Ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 1) mit 2 % Stearinsäure... 122
Abbildung 6.14: Ausgehärtete Altpulverlackreste (Charge 1) mit 3 % Stearinsäure... 123
Abbildung 6.15: Altpulverlackreste (Charge 1) versetzt mit 2 % Stearinsäure 124
Abbildung 6.16: Altpulverlackreste (Charge 1) versetzt mit 3 % Stearinsäure 124
Abbildung 7.1: Strukturformel der Stearinsäure 126
Abbildung 7.2: Stearinsäure 126
Abbildung 7.3: Aufbau eines konventionellen Tensids (Aniontensid) 128
Abbildung 7.4: Aggregationsverhalten der Tenside in Wasser in Abhängigkeit der Tensidkonzentration 129
Abbildung 7.5: Reaktionen zwischen Stearinsäure und verschiedenen polaren Gruppen der Pulverlacke 131
Abbildung 7.6: Veresterung von Stearinsäure 132
Abbildung 7.7: Nucleophile Ringöffnung einer Epoxygruppe durch Stearinsäure..... 132
Abbildung 7.8: Elektrophile Ringöffnung einer Epoxygruppe durch Stearinsäure 133
Abbildung 7.9: Anhydridbildung von Stearinsäure 134
Abbildung 7.10: Amidbildung von Stearinsäure 134
Abbildung 7.11: Esterhydrolyse 135
Abbildung 7.12: FTIR-Spektrum der reinen Stearinsäure 136
Abbildung 7.13: Sortenreiner Epoxidpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet .. 136
Abbildung 7.14: Sortenreiner Epoxidpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 137

Abbildung 7.15: Sortenreiner Polyesterpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 138
Abbildung 7.16: Sortenreiner Polyesterpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 138
Abbildung 7.17: Sortenreiner Hybridpulverlack für 10 min bei 200 °C ausgehärtet... 139
Abbildung 7.18: Sortenreiner Hybridpulverlack mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 139
Abbildung 7.19: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) für 10 min bei 200 °C ausgehärtet..... 140
Abbildung 7.20: Altpulverlackreste (Charge 1, rot) mit 2 % Stearinsäure für 10 min bei 200 °C ausgehärtet 141
Abbildung 7.21: Kurvenverläufe des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) (rote Kurve) und des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) inklusive 2 % Stearinsäure (blaue Kurve) 142
Abbildung 7.22: Haftung und Enthaftung des Pulverlacks in den Tiegeln. 144
Abbildung 7.23: MFR Werte im Vergleich, LLDPE (Probe C) mit Probe A und Probe B..... 148
Abbildung 7.24: Zugstäbe aus Spritzgießmaschine mit Anguss [51] 149
Abbildung 7.25: Kurvenverlauf von LLDPE im Spannungs-Dehnungs-Diagramm ... 151
Abbildung 7.26: Kurvenverlauf von Probe A im Spannungs-Dehnungs-Diagramm... 153
Abbildung 7.27: Kurvenverlauf von Probe B im Spannungs-Dehnungs-Diagramm... 154
Abbildung 7.28: Messdaten des Kerbschlagpendelversuchs aus LLDPE (Probe C), Probe A und Probe B..... 155
Abbildung 7.29: Bruchfläche einer Kerbschlagprobe von Probe A (10fach vergrößert). Aufnahme mit Leica Mikroskop. 156
Abbildung 7.30: Bruchfläche einer Kerbschlagprobe von Probe B (10fach vergrößert). Aufnahme mit Leica Mikroskop 157
Abbildung 7.31: REM-Aufnahme von reinem LLDPE 158
Abbildung 7.32: REM-Aufnahme Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3). 100fache Vergrößerung..... 159
Abbildung 7.33: REM-Aufnahme Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 100fache Vergrößerung..... 159

Abbildung 7.34: REM-Aufnahme Probe B aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 1000fache Vergrößerung.... 160
Abbildung 7.35: REM-Aufnahme Probe B aus unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure. 2000fache Vergrößerung.... 160
Abbildung 7.36: FTIR-Aufnahme von reinem LLDPE (Probe C)..... 161
Abbildung 7.37: FTIR-Aufnahme von Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)..... 162
Abbildung 7.38: FTIR-Aufnahme von Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure..... 162
Abbildung 7.39: DSC-Messungen von reinem LLDPE (Probe C) 164
Abbildung 7.40: DSC-Messungen von Probe A, 50 % LLDPE mit 50 % ausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3)..... 165
Abbildung 7.41: DSC-Messungen von Probe B, 50 % LLDPE mit 50 % unausgehärteten Altpulverlackresten (Charge 3) inklusive 2 % Stearinsäure..... 165
Abbildung 8.1: Enthaftung zwischen Metall (links) und Pulverlack (rechts) durch Reaktion mit Stearinsäure (Mitte) und LLDPE als Füllstoff (blau).. 168

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Schematische Darstellung des Lösungswegs 16
Tabelle 2.1: Überblick der verschiedenen duromeren Pulverlacksysteme [3] 21
Tabelle 3.1: Vernetzungen der verschiedenen duromeren Pulverlacksysteme [3]..... 35
Tabelle 3.2: vereinfachtes Verhältnis der Monomerstruktur zur Polyesterhärte..... 45
Tabelle 3.3: Deformationsmodelle zur Beschreibung von Substanzen [23] 48
Tabelle 5.1: Unausgehärtete sortenreine Pulverlacksysteme 79
Tabelle 5.2: Unausgehärtete Altpulverlackmischungen..... 79
Tabelle 5.3: Kennwerte der Rheometer-Messung des unausgehärteten Altpulverlacks (Charge 2)..... 97
Tabelle 6.1: Tabellarische Darstellung der Durchführung (Epoxide: E/Polyester: PE/Hybride: H)..... 107
Tabelle 6.2: Auswertung der Ergebnisse verschiedener Reaktanden..... 110
Tabelle 6.3: Unausgehärtete Altpulverlackmischungen mit Reaktanden..... 111
Tabelle 7.1: Kennwerte der Stearinsäure..... 126
Tabelle 7.2: Kennwerte der Rheometer-Messung des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) und des unausgehärteten Altpulverlackrests (Charge 2) inklusive Stearinsäure..... 142
Tabelle 7.3: Parameter der eingesetzten Extruder (technische Datenblätter, siehe Anhang B)..... 146
Tabelle 7.4: Temperatur- und Druckparameter der Spritzgussmaschine 150
Tabelle 9.1: Vergleich der Kosten zwischen den konventionell hergestellten Füllstoffen und den in dieser Arbeit entwickelten Füllstoffen aus Altpulverlack..... 171

Literaturverzeichnis

[1] JOHN-MÜLLER, Astrid: *Entwicklung eines Verfahrens zur nachhaltigen Aufbereitung von Pulverlackabfällen zur Wiederverwertung als hochwertige Kunststoffgranulate*. Berlin, 2016-02-24

[2] DIN-NORMENAUSSCHUSS BESCHICHTUNGSSTOFFE UND BESCHICHTUNGEN: *Pulverlacke-Teil 14: Terminologie (ISO 8130-14:2004); Dreisprachige Fassung, EN. ISO 8130-14:2004;*, ISO 8130-14:2004. URL https://www.din.de/de/mitwirken/normenausschuesse/nab/projekte/wdc-proj:din21:231271678 – Überprüfungsdatum 2017-10-12

[3] BROCK, Thomas ; GROTEKLAES, Michael ; MISCHKE, Peter: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. 3., vollst. überarb. Aufl. Hannover: Vincentz Network, 2009 (Farbe-und-Lack-Edition)

[4] HASLINGER GMBH: *Vorbehandlung*: *Individuelle Vorbehandlung für eine erstklassige Pulverlackbeschichtung*. URL http://www.metallbau-haslinger.de/pulverbeschichtung-vorbehandlung.html – Überprüfungsdatum 2017-10-12

[5] MÜLLER, B.: *Lacktechnologie Allgemeine Einführung* (Lehrerfortbildung). 2006-09-24. URL https://www.hs-esslingen.de/fileadmin/medien/fakultaeten/an/statische_Dokumente/CIB/lacktechnologie.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-12

[6] GRIMM, M. ; HATKE, W.: *Pulverlacke und deren Verwendung*

[7] ISELE, Franziska Sveja: *Erfolgsfaktoren bei Verfahrensinnovationen im Lackbereich in Frankreich, Deutschland und in den USA*: *Eine empirische Studie am Beispiel eines USamerikanischen Chemie-Konzerns und dessen Kooperationspartnern sowie lackchemische Untersuchungen und Entwicklungen*. Münster, 2005

[8] PIETSCHMANN, Judith: *Industrielle Pulverbeschichtung*: *Grundlagen,Verfahren, Praxiseinsatz*. In: *Springer eBooks* (2013)

[9] GLEICH, Henning: *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und*

deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie. Duisburg, 2004-04-14

[10] KABIR, Humaun: *Beeinflussung und Charakterisierung von Schichteigenschaften metallisierter Textilien*. Dissertation. Technischen Universität Dresden, 2004-11-24. – Dissertation

[11] WILLIG, Hans-Peter: *Physisorption – Chemie-Schule*. URL https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Physisorption. – Aktualisierungsdatum: 2013-01-27 – Überprüfungsdatum 2017-10-16

[12] SCHINDEL-BIDINELLI, Eduardo ; GUTHERZ, Werner: *Konstruktives Kleben*: *Ein Lehrgang*. Weinheim : Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission., 1988

[13] ZIESSOW, Dieter ; SIELAFF, Marco: *Adsorption an Festkörperoberflächen - Chemgapedia* : *Chemisorption*. URL http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_10/pc_10_01/pc_10_01_03.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc_10/pc_10_01/pc_10_01_17.vscml.html – Überprüfungsdatum 2017-10-16

[14] ENGLERT, Markus: *Einfluss mechanischer Dispergierverfahren auf Struktur und Eigenschaften duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe*. Homburg. Dissertation. 2009-11-10 – Überprüfungsdatum 2017-10-16

[15] MÜLLER, Anne-Kathrin: *Untersuchungen zur fließregulierenden Eigenschaft hochdisperser Fällungskieselsäuren*. Würzburg, 2008

[16] RUMPF, H.: *Grundlagen und Methoden des Granulierens. 3. Teil*: *Überblick über die technischen Granulierverfahren*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 30 (1958), Nr. 5, S. 329–336

[17] SCHUBERT, Helmar: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin: Springer, 1982

[18] STIEß, Matthias: *Mechanische Verfahrenstechnik 1*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992 (Springer-Lehrbuch)

[19] MISCHKE, Peter: *Die Aktuelle Wochenschau*: *Wärme braucht der Lack*. URL http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2007/woche14/woche14.html. – Aktualisierungsdatum: 2014-03-28 – Überprüfungsdatum 2017-10-17

[20] TSCHOPPE, Katrin: *Funktionalisiertes Graphen und neue Kohlenstoffnanofüllstoffe für Epoxidharze*. Inauguraldissertation. Freiburg im Breisgau, 2015. – Inauguraldissertation

[21] SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT VERLAGSGESELLSCHAFT MBH: *Polyester - Lexikon der Chemie*. URL http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/polyester/7285 – Überprüfungsdatum 2017-10-18

[22] WAGNER, M. H.: *Rheologie*: *Modul Prozesstechnik für Werkstoffwissenschaftler*. 2009

[23] WECKERLE, Gero: *Beschichtung hochwertiger Karosserieoberflächen mit Pulver-Slurry*. Stuttgart, 2003

[24] EXAMIO GMBH: *Extrudieren von Kunststoffen - Werkstofftechnik 2*. URL https://www.ingenieurkurse.de/werkstofftechnik-2/formgebung-der-werkstoffe/polymerwerkstoffe/urformverfahren/extrudieren-von-kunststoffen.html – Überprüfungsdatum 2017-10-18

[25] EISENHUT, Christian: *Chemie Allgemeine Chemie, Metalle, Metallgitter*. URL http://www.lernort-mint.de/Anorganische%20Chemie/Metalle/metallgitter.html – Überprüfungsdatum 2017-12-12

[26] HORNBOGEN, Erhard ; WERNER, Ewald ; EGGELER, Gunther: *Werkstoffe Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012 (Springer-Lehrbuch)

[27] CARL GOMMANN GMBH: *csm_plasma_04_8fef581721.jpg (873×600)*. URL http://www.gommann.de/fileadmin/_processed_/csm_plasma_04_8fef581721.jpg. – Aktualisierungsdatum: 2015-05-19 – Überprüfungsdatum 2017-10-21

[28] INVESTIS LIMITED: *Plasmanitrieren – Bodycote plc*. URL http://www.bodycote.com/de-DE/services/heat-treatment/case-hardening-without-subsequent-hardening-operation/plasma-nitriding.aspx – Überprüfungsdatum 2017-10-21

[29] FISCHER, Andrei I. ; GURZHIY, Vladislav V. ; ALEKSANDROVA, Julia V. ; PAKINA, Maria I.: *Crystal structure of a CoII coordination polymer*: *Catena-polyμ-aqua-bis-(μ-2-methyl-propano-ato)-κ2O:O';κ2O:O-cobalt(II) monohydrate*. In: *Acta*

crystallographica. Section E, Crystallographic communications 73 (2017), Pt 3, S. 318–321

[30] KAINER, Karl Ulrich (Hrsg.): *Metallische Verbundwerkstoffe*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003

[31] DIN EN ISO 16276-2. 2007-08-00. *Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme – Beurteilung der Adhäsion/Kohäsion (Haftfestigkeit) einer Beschichtung und Kriterien für deren Annahme – Teil 2: Gitterschnitt- und Kreuzschnittprüfung*

[32] DINOVA GMBH & CO. KG: *Kreuzschnitt.jpg (900×600)*. URL https://www.dinova.de/fileadmin/daten/Wiki/Untergrundpr%C3%BCfung/Kreuzschnitt.jpg. – Aktualisierungsdatum: 2016-11-28 – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[33] MOGHAREBI, Safa: *Ermittlung struktureller und funktioneller Eigenschaften von Formgedächtnispolymeren unter besonderer Berücksichtigung des Spritzgießprozesses*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum. Dissertation. 2014. URL http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/MogharebiSafa/diss.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[34] JOCHUM, Marlon: *Entwicklung eines kratzfesten, transparenten Pulverlackes*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III. Dissertation. 2014. URL http://scidok.sulb.uni-saarland.de/volltexte/2014/5956/pdf/DissMJ.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[35] SCHMITZ-METALLOGRAPHIE GMBH: *Rasterelektronen- mikroskopie*. URL http://www.schmitz-metallographie.de/de/werkstofftechnik/rasterelektronen-mikroskopie – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[36] LUDWIG, Thomas: *Kapitel 4 Rasterelektronenmikroskop* (Kapitel 4). Heidelberg. URL https://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~hb6/labor/rem/REM-kurzes-Skriptum.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[37] GRELLMANN, W., BIERÖGEL, C., REINCKE, K.: *Wiki "Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik"*. URL http://wiki.polymerservice-merseburg.de – Überprüfungsdatum 2017-10-20

[38] ISO 1133. 2005-06-01. *Determination of the MFR and MVR of thermoplastics*

[39] Norm ISO 527-1. 2012-06. *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:2012); Deutsche Fassung*

[40] Norm ISO 179-1. 2010-11. *Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften - Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2010); Deutsche Fassung EN ISO 179-1:2010*

[41] JUNG, S.: *Oberflächenbeurteilung* : *Rauheitsmessung*. URL http://www.ima.uni-stuttgart.de/pdf/studium/bachelor/dt/spezialisierungsfachversuche/HFV_ Oberflaechenbeurteilung_2012.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-22

[42] SCHÖPPER, Christian: *Klebetechnologie*: *Vorlesung im Rahmen des Lehrveranstaltung „Biotechnologie der Holzverbundwerkstoffe“*. 2008

[43] WMV EUROPA B.V.: *Wirkungsmechanismen bei Antihaft-Beschichtungen*: *Verbesserung der Antihaft-Eigenschaften in Kunststoff- und Lebensmittelverarbeitungsmaschinen*. URL http://www.wmv.nl/Anti-haft_Industrielle_anti_haft_Beschichtung_Oberflaechenenergie_Reduzierung.htm. – Aktualisierungsdatum: 2015-06-08 – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[44] HELMICH, Ulrich: *Stearinsäure*. Helmichs Chemie-Lexikon. URL http://www.u-helmich.de/che/lexikon/S/Stearinsaeure.html. – Aktualisierungsdatum: 2017-05-21 – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[45] BAERLOCHER GMBH: *Stearinsäure*. URL https://www.baerlocher.com/de/produkte/fettsaeure-glyzerin/stearinsaeure/ – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[46] MÜLLER, Petra Ulrike: *Neuartige oligofunktionalisierte Amphiphile als LB-Filmbildner und flotationsaktive Reagenzien durch präorganisierende Strukturbildung*. Freiberg, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik. DISSERTATION. 2002-12-13. URL http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/tu-freiberg/archiv/html/ChemieMXllerPetra_Ulrike028939.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[47] CORNELSEN VERLAG GMBH: *Fette und Tenside*. URL http://www.oldenbourg.de/osv/download/pdf/0172_galvani11_84_87.pdf – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[48] ITEM INDUSTRIETECHNIK GMBH: *Definition - Schmierstoff - item Glossar*. URL http://glossar.item24.com/de/start/view/glossary/ll/de%7Cen/item/schmierstoff/. – Aktualisierungsdatum: 2015-03-31 – Überprüfungsdatum 2017-10-23

[49] CZICHOS, Horst (Hrsg.): *Tribologie-Handbuch*: *Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. 4., vollst. überarb. u. erw. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015

[50] CERESANA: *Polyethylen LLDPE - Studie: Markt, Analyse | Ceresana*. URL http://www.ceresana.com/de/marktstudien/kunststoffe/polyethylen-lldpe/ – Überprüfungsdatum 2017-10-24

[51] KUNSTSTOFFZENTRUM LEIPZIG: *Probekörpern am KUZ. 10/ PDF*. URL http://docplayer.org/44128947-Bestelluebersicht-zu-pruef-und-probekoerpern-am-kuz-10-2016.html – Überprüfungsdatum 2017-10-24

[52] DIHK: *Wegfall der Heizwertklausel zum 1. Juni 2017*. URL https://www.karlsruhe.ihk.de/innovation/umwelt/Abfall/Kreislaufwirtschaftsgesetz/Wegfall-der-Heizwertklausel-zum-1--Juni_2017/3708596 – Überprüfungsdatum 2017-10-24

Anhang

Anhang A: Herstellung und Darstellung von UP-Harzen

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) sind Polyester aus gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren und Diolen. Diese Reaktionsharze enthalten in der Hauptkette olefinische Doppelbindungen, die Copolymerisationsreaktionen ermöglichen.

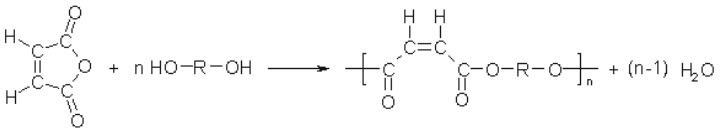


Abbildung A.1: Polykondensation zu ungesättigten Polyesterharzen

Zur Verarbeitung werden sie in einem copolymerisierbaren Monomer (Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol, Methylmethacrylat, Divinylbenzol u. a.) gelöst. Nach Zugabe von Härtern (organische Peroxide) und Beschleunigern (aromatische Amine) entstehen dabei durch radikalische Polymerisation dreidimensional vernetzte, feste und unlösliche Duromere, die als Lacke, Gießharze und Formmassen Verwendung finden.

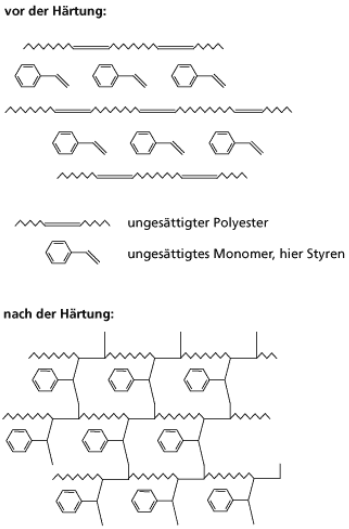
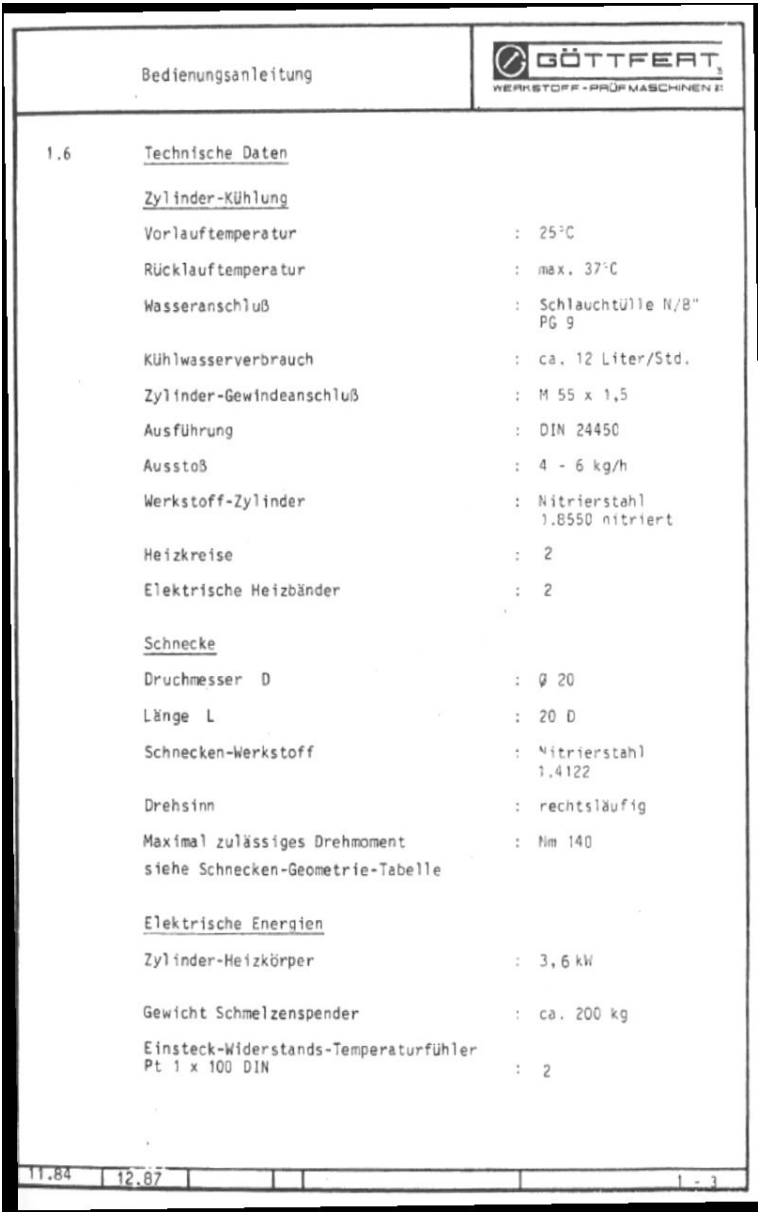


Abbildung A.2: ungesättigte Polyester

Derartige Harze sind schnellhärtend und eignen sich z. B. als Lacke. Ihre mechanische Stabilität lässt sich durch Einarbeiten von Glasfasern oder -matten wesentlich erhöhen. Solche glasfaserverstärkten Polyester besitzen bei geringem spezifischen Gewicht hohe Zug-, Biege-, Stoß- und Schlagfestigkeit. Sie sind wasser- und wetterfest und gegen verdünnte Säuren und Laugen ebenso beständig wie gegenüber unpolaren Lösungsmitteln. Dadurch erschließt sich ein weites Anwendungsgebiet z. B. im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie und im Bau- und Sanitärbereich oder auch beim Bootsbau.

Anhang B: Technische Datenblätter



Bedienungsanleitung

GÖTTFERT WERKSTOFF-PRÜFMASCHINEN

1.6 Technische Daten

Zylinder-Kühlung

Vorlauftemperatur	:	25°C
Rücklauftemperatur	:	max. 37°C
Wasseranschluß	:	Schlauchtülle N/8" PG 9
Kühlwasserverbrauch	:	ca. 12 Liter/Std.
Zylinder-Gewindeanschluß	:	M 55 x 1,5
Ausführung	:	DIN 24450
Ausstoß	:	4 - 6 kg/h
Werkstoff-Zylinder	:	Nitrierstahl 1.8550 nitriert
Heizkreise	:	2
Elektrische Heizbänder	:	2

Schnecke

Druchmesser D	:	Ø 20
Länge L	:	20 D
Schnecken-Werkstoff	:	Nitrierstahl 1.4122
Drehsinn	:	rechtsläufig
Maximal zulässiges Drehmoment siehe Schnecken-Geometrie-Tabelle	:	Nm 140

Elektrische Energien

Zylinder-Heizkörper	:	3,6 kW
Gewicht Schmelzenspender	:	ca. 200 kg
Einsteck-Widerstands-Temperaturfühler Pt 1 x 100 DIN	:	2

11.84 | 12.87 | 1 - 3

1.8 Technische Daten

Motor Antriebseinheit

Leistung P (kW)	0,93
Drehzahl n (min^{-1})	120
Wirkungsgrad (%)	80
Drehmoment M_t (Nm)	60
Schutzart	IP 23
Tachodynamo	--

Motor Heizzonenlüfter

Leistung P (W)	40
Luftmenge V (m^3/min)	2,6
Druck pst (mmWS)	16
el. Anschluß	220 V, 50 Hz, 0,17 A

Heizbänder

Zone	mit Kühlung	Leistung P (W)
1		1200
2		1200
3		1200
Adapter		160

Schnecke

Schnecken ø	20
Schneckenlänge	25 D

sonstige Daten bzw. Geometrien siehe anliegendes Blatt

Reduziergetriebe

Übersetzung i	25
Art	2-fach-Stirnrad-Aufsteckgetriebe

Zahnriemen

Übersetzung i	1:1
Art	High-Torque-Drive-Zahnriemen
Teilung p	8 mm

DR COLLIN GMBH

BETRIEBSANLEITUNG

220

Anschlüsse

El. Anschluß:	Spannung U (V)	220/380
	Frequenz f (Hz)	50
	Leistungsaufnahme P (kW)	10
	Vorsicherung I (A)	3 x 25
Kühlwasser:	Druck p (bar)	2 - 6
	Verbrauch max. (L/min)	5

Messungen:

Zylindertemperatur

Art	FeCu Ni
Anzahl	3

Massetemperatur

Art	Gewinde 1/2" 20-UNF vorgesehen
Anzahl	

Massedruck

Art	Dehnmeßstreifen
Druckbereich (bar)	
Ausgangssignal (mV/V)	Gewinde 1/2" 20-UNF vorgesehen
Anzahl	

Schneckenrückdruck

Art	Dehnmeßstreifen
Druckbereich (bar)	---
Ausgangssignal (mV/V)	---

Drehmoment

Art	Dehnmeßstreifen
Drehmoment M_t (Nm)	---
Ausgangssignal	---

Technische Informationen

DOWLEX™ SC 2108G
Polyethylene Resin

Übersicht

DOWLEX™ 2108G Polyethylene Resin ist für die Herstellung von Gießfolien mit hoher Steifigkeit, guter Reißfestigkeit und herausragender Zähigkeit geeignet. Zur Bereitstellung einer Oberfläche mit guten Gleiteigenschaften kann es in Randschichten von coextrudierten Gießfolien eingesetzt werden, die aus DOWLEX-Harzen hergestellt werden.

- Lineares Polyethylen niedriger Dichte
- Erfüllt EU, No 10/2011
- Erfüllt U.S. FDA 21 CFR 177.1520(c)3.2.a
- Canadian HPFB No Objection

Vollständige Einzelheiten finden Sie in den Bestimmungen.

Gleitzusatz: Nein
Antiblockzusatz: Nein

Additiv

- Antiblock: No
- Gießschlicker: No
- Verarbeitungshilfsmittel: No

Physikalische Eigenschaften	Nominalwert (englisch)		Nominalwert (SI)		Prüfmethode
Dichte	0,935	g/cm³	0,935	g/cm³	ASTM D1505
Schmelzindex (190°C/2,16 kg)	2,6	g/10 min	2,6	g/10 min	ASTM D1238
Kunststofffolie	**Nominalwert (englisch)**		**Nominalwert (SI)**		**Prüfmethode**
Foilendicke - ausprobiert	0,98	mil	25	µm	
Zugfestigkeit					ASTM D882
MD : Einsinkweg, 0,98 mil (25 µm)	1890	psi	13,0	MPa	
TD : Einsinkweg, 0,98 mil (25 µm)	1890	psi	13,0	MPa	
MD : Bruch, 0,98 mil (25 µm)	6240	psi	43,0	MPa	
TD : Bruch, 0,98 mil (25 µm)	4060	psi	28,0	MPa	
Streckdehnung					ASTM D882
MD : Bruch, 0,98 mil (25 µm)	700	%	700	%	
TD : Bruch, 0,98 mil (25 µm)	830	%	830	%	
Durchstoßschlag (0,98 mil (25 µm))	> 60	g	> 60	g	ASTM D1709A
Weiterreißfestigkeit (Elmendorf)					ASTM D1922
MD : 0,98 mil (25 µm)	35	g	35	g	
TD : 0,98 mil (25 µm)	640	g	640	g	
Thermische Eigenschaften	**Nominalwert (englisch)**		**Nominalwert (SI)**		**Prüfmethode**
Vicat-Erweichungstemperatur	244	°F	118	°C	ASTM D1525
Optische Eigenschaften	**Nominalwert (englisch)**		**Nominalwert (SI)**		**Prüfmethode**
Glänzen (45°, 0,984 mil (25,0 µm))	89		89		ASTM D2457
Trübung (0,984 mil (25,0 µm))	3,1	%	3,1	%	ASTM D1003

Extrusion	Nominalwert (englisch)		Nominalwert (SI)	
Schmelzetemperatur	428 bis 536	°F	220 bis 280	°C

Anmerkungen zur Extrusion

Herstellungsbedingungen für Gießfolie:

- Schmelztemperatur: 220-280°C.
- Temperatur der (ersten/zweiten) Kühlwalze: 20-60°C
- Liniengeschwindigkeit: 150-300m/min
- Empfohlener Gauge-Bereich: 10-60 µm.

Anmerkungen

Diese Angaben sind ausschließlich als typische Eigenschaften, nicht als Spezifikationen anzusehen. Die Ergebnisse sind vom Anwender durch eigene Test zu überprüfen.

® ™ Marke von The Dow Chemical Company ("Dow") oder verbundenen Unternehmen.

Formular Nr. 400-00089059de
Überarbeitet: 2011-07-25

Kerbschlagbiegeprüfung nach Charpy - DIN EN ISO 179-1: 2010

Datum der Prüfung: 13.06.2017
Prüfmaschine: Zwick Schlagpendel Wartung 08.2014 Heßmann

Abkürzungen:

C	**vollständiger Bruch**
H	**Scharnierbruch**
P	**teilweiser Bruch**
N	**nicht gebrochen**

Pendel [J]: 1

44 % rel. Feuchte

Prüftemperatur [°C]: 23

Probenherkunft: Zugprüfstab (Spritzguss)

Leerschwung [J]: 0,002
(Reibung)

Kerbe: spanend, Drehspindel

Prüfkörper: ISO 179-1/1eA

Schlagrichtung: e

Probennummer	Material	optische Eigenschaften	Länge l [mm]	Breite b [mm]	Höhe h [mm]	Restbreite im Kerbgrund [mm]	Versagensart	verbrauchte Schlagenergie [J]	Kerbschlagzähigkeit a_{cN} [kJ/m²]	Bemerkung
1	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,62	3,77	8	N	0,762	25,2	
2	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,63	3,74	8	N	0,758	25,3	
3	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,64	3,84	8	N	0,766	24,9	
4	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,64	3,77	8	N	0,756	25,0	
5	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,65	3,81	8	N	0,762	24,9	
6	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,68	3,82	8	N	0,764	24,9	
7	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,65	3,80	8	N	0,762	25,0	
8	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,62	3,81	8	N	0,760	24,9	
9	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,63	3,77	8	N	0,758	25,1	
10	LLDPE Rein	milchig weiß	80	9,63	3,78	8	N	0,756	24,9	

Probennummer	Material	optische Eigenschaften	Länge l [mm]	Breite b [mm]	Höhe h [mm]	Restbreite im Kerbgrund [mm]	Versagensart	verbrauchte Schlagenergie [J]	Kerbschlagzähigkeit a_{cN} [kJ/m²]	Bemerkung
1	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,87	3,98	8	H	0,278	8,7	
2	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,83	3,91	8	H	0,314	10,0	
3	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,83	3,88	8	H	0,266	8,5	
4	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,83	3,87	8	H	0,286	9,2	
5	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,86	3,92	8	H	0,288	9,1	
6	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,85	3,89	8	H	0,290	9,3	
7	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,82	3,91	8	H	0,316	10,0	
8	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,88	3,91	8	H	0,306	9,7	
9	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,84	3,90	8	H	0,334	10,6	
10	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack	grünlich braun	80	9,85	3,87	8	H	0,300	9,6	

Probennummer	Material	optische Eigenschaften	Länge l [mm]	Breite b [mm]	Höhe h [mm]	Restbreite im Kerbgrund [mm]	Versagensart	verbrauchte Schlagenergie [J]	Kerbschlagzähigkeit a_{cN} [kJ/m²]	Bemerkung
1	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,84	3,96	8	H	0,308	9,7	
2	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,81	3,93	8	H	0,292	9,2	
3	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,81	3,99	8	H	0,282	8,8	
4	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,81	3,93	8	H	0,252	8,0	
5	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,80	3,93	8	H	0,282	8,9	
6	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,82	3,91	8	H	0,234	7,4	
7	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,84	3,92	8	H	0,268	8,5	
8	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,81	3,99	8	H	0,292	9,1	
9	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,80	3,96	8	H	0,298	9,3	
10	LLDPE mit Pulverlack mit 2% Kat.	grau	80	9,80	3,94	8	H	0,304	9,6	

MFR-Prüfung nach DIN EN ISO 1133-1

Stabilisationszeit der Maschine bzw. Temperatur 20-30 min

Verfahrenstyp:	A	Prüfer:	Heßmann
Vorheizzeit:	5 min		
Extrusionswerkzeug:	Normextrusionswerkzeug		

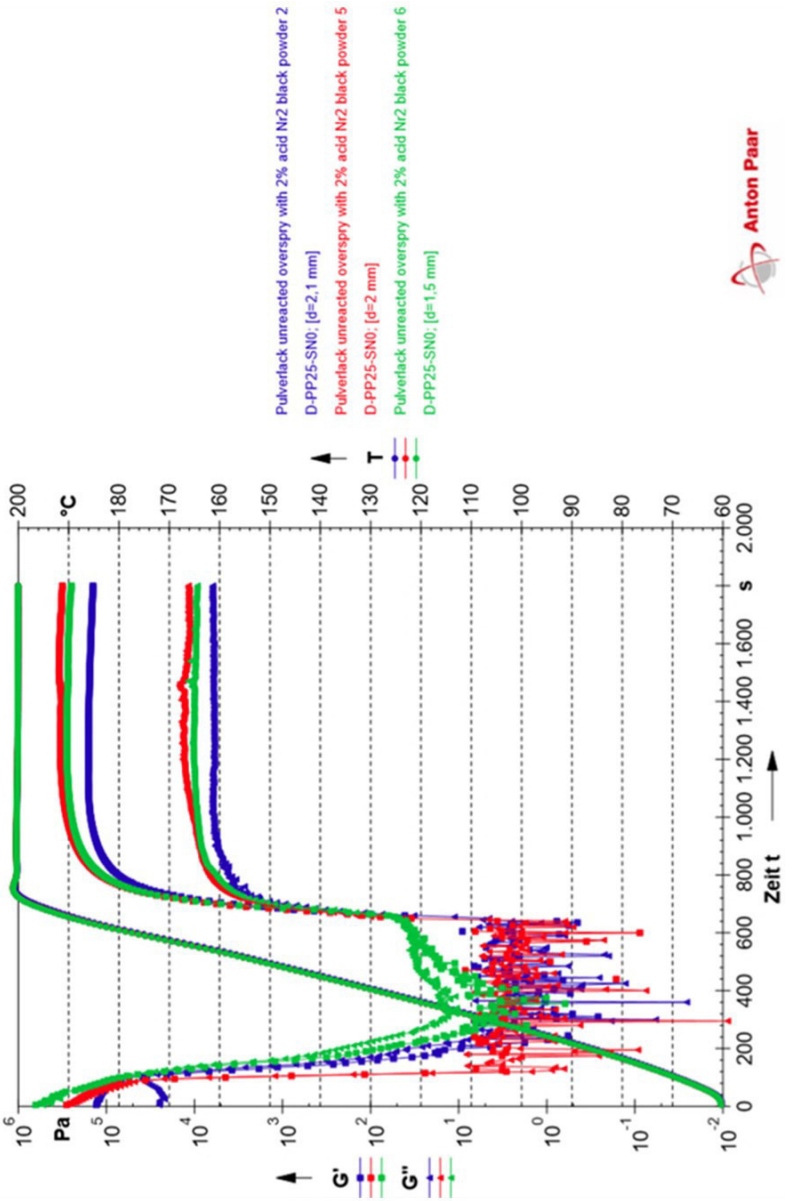
Waage:	Satorius Kern EW und Ohaus Analytical Plus Sartorius V		
Ptüfmaschine:	Meltfixer Nr.1		
Datum:	22.05.2017 und 20.06.2017		

Probennummer	Probenmaterial	Probenform	Vorbehandlung	Einwaage [g]	Temperatur [°C]	Belastung insgesamt [kg]	Zeitintervall [s]	Bemerkung
1	LLDPE rein	Granulat		4,53	190	2,16	10	ges. Messzeit: 16:13 min
3	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack 50/50	Granulat	extrudiert und granuliert	4,5	190	2,16	15	ges. Messzeit: 20:13 min
4	LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack und 2% Stearinsäure 50/50	Granulat	extrudiert und granuliert	4,6	190	2,16	10	ges. Messzeit: 19:35 min

Probenmaterial	Nr. Strangabschnitte	Masse [g]	Mittelwert [g]	Bmerkungen	Standarabweichung	MFR Wert [g/10 min]	Zeitinertvall [s]
LLDPE rein	1	0,05846	0,050144	laut Datrenblatt 2,16 g/10 min	0,004745581	3,00864	10
	2	0,05227					
	3	0,04425					
	4	0,04821					
	5	0,04711					
	6	0,0531					
	7	0,04937					
	8	0,05054					
	9	0,04317					
	10	0,05496					

Probenmaterial	Nr. Strangabschnitte	Masse [g]	Mittelwert [g]		Standarabweichung	MFR Wert [g/10 min]	Zeitinertvall [s]
LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack 50/50	1	0,05782	0,054511		0,003358272	2,18044	15
	2	0,05243					
	3	0,05344					
	4	0,05309					
	5	0,05589					
	6	0,06213					
	7	0,05501					
	8	0,05195					
	9	0,052					
	10	0,05135					

Probenmaterial	Nr. Strangabschnitte	Masse [g]	Mittelwert [g]		Standarabweichung	MFR Wert [g/10 min]	Zeitinertvall [s]
LLDPE mit ausgehärtetem Pulverlack und 2% Stearinsäure 50/50	1	0,0478	0,055608		0,004131865	3,33648	10
	2	0,05472					
	3	0,05434					
	4	0,06396					
	5	0,0581					
	6	0,054					
	7	0,05776					
	8	0,05315					
	9	0,05561					
	10	0,05664					


Pulverlack unreacted overspry with 2% acid Nr2 black powder 2
D-PP25-SN0; [d=2,1 mm]
Pulverlack unreacted overspry with 2% acid Nr2 black powder 5
D-PP25-SN0; [d=2 mm]
Pulverlack unreacted overspry with 2% acid Nr2 black powder 6
D-PP25-SN0; [d=1,5 mm]
Anton Paar
°C
T
Pa
G'
G''
Zeit t
s

Parametertabelle:

Kunde	:		Probentyp	:	Spritzguss
Prüfnorm	:	DIN EN ISO 527-1	Vorbehandlung	:	im Zugprüfraum über 16 h
Art und Bezeichnung	:		Prüfer	:	Heßmann
Werkstoff	:	LLDPE rein	Bemerkung	:	
Probenentnahme	:				

Vorkraft	:	5	N	Einspannlänge bei Startposition	:	100,00	mm
Geschwindigkeit Zugmodul	:	1	mm/min	Messlänge Standardweg	:	50	mm
Prüfgeschwindigkeit	:	100	mm/min				

Prüfergebnisse:

	A_0	E_t	σ_M	ε_{tM}	σ_B	ε_{tB}	b	h	Probenkennung	L_0	σ_Y	ε_Y
Nr	mm²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm		mm	MPa	%
1	36,48	282	23,2	700	22,9	700	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,0	15
2	36,48	529	26,2	900	-	-	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,2	15
3	36,48	408	23,5	710	23,5	710	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,3	15
4	36,48	473	24,9	810	23,6	810	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,5	15
5	35,52	293	23,6	690	23,2	700	9,6	3,7	LLDPE rein	50,00	15,4	15
6	36,48	450	23,3	700	22,8	700	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,4	14
7	35,52	401	-	-	-	-	9,6	3,7	LLDPE rein	50,00	15,8	15
8	36,48	408	22,2	670	22,2	670	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,2	15
9	36,48	460	24,6	730	24,5	730	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,6	14
10	36,48	371	22,4	680	22,2	690	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,1	15
11	36,48	412	22,9	700	22,8	700	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,4	14
12	36,48	230	23,7	710	23,7	710	9,6	3,8	LLDPE rein	50,00	15,3	15

Statistik:

Serie	A_0	E_t	σ_M	ε_{tM}	σ_B	ε_{tB}	b	h
n = 12	mm²	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
$\bar{x}$	36,32	393	23,7	730	23,1	710	9,6	3,783
s	0,37	86,8	1,17	67	0,717	39	0,000	0,03892
v	1,03	22,08	4,95	9,29	3,10	5,54	0,00	1,03

Parametertabelle:

Kunde	:	
Prüfnorm	:	DIN EN ISO 527-1
Art und Bezeichnung	:	
Werkstoff	:	LLDPE und Pulverlack 5050
Probenentnahme	:	
Probentyp	:	Spritzguss
Vorbehandlung	:	im Zugprüfraum über 16 h
Prüfer	:	Heßmann
Bemerkung	:	immer an einer Seite gerissen gegenüber Anguss

Vorkraft	:	5	N	Einspannlänge bei Startposition	:	100,00	mm
Geschwindigkeit Zugmodul	:	1	mm/min	Messlänge Standardweg	:	50	mm
Prüfgeschwindigkeit	:	100	mm/min				

Prüfergebnisse:

Nr	A_0 mm²	E_t MPa	σ_M MPa	ε_{tM} %	σ_B MPa	ε_{tB} %	b mm	h mm	Probenkennung	L_0 mm	σ_Y MPa
1	38,22	985	8,77	6,3	6,64	52	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,77
2	38,22	985	8,79	6,7	6,99	51	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,79
3	38,22	1110	8,56	4,0	5,92	47	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,56
4	38,22	864	8,55	4,9	6,81	49	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,55
5	38,22	964	8,80	5,6	7,14	80	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,80
6	38,22	877	8,67	6,1	7,03	65	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,67
7	38,22	989	8,57	5,3	6,48	56	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,57
8	38,22	906	8,80	5,7	6,91	47	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,80
9	38,22	947	8,88	6,0	7,15	75	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,88
10	38,22	1020	8,76	6,4	6,82	59	9,8	3,9	LLDPE und Pulverlack 5050	50,00	8,76

Nr	ε_Y %
1	5,3
2	5,9
3	3,2
4	3,9
5	4,9
6	5,5
7	4,6
8	4,8
9	5,5
10	5,8

Statistik:

Serie n = 10	A_0 mm²	E_t MPa	σ_M MPa	ε_{tM} %	σ_B MPa	ε_{tB} %	b mm	h mm
$\bar{x}$	38,22	965	8,72	5,7	6,79	58	9,8	3,9
s	0,00	72,5	0,120	0,81	0,373	12	0,000	0,000
v	0,00	7,51	1,38	14,26	5,50	20,27	0,00	0,00

Parametertabelle:

Kunde	:	
Prüfnorm	:	DIN EN ISO 527-1
Art und Bezeichnung	:	
Werkstoff	:	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator
Probenentnahme	:	
Probentyp	:	Spritzguss
Vorbehandlung	:	im Zugprüfraum >16h
Prüfer	:	Heßmann
Bemerkung	:	

Vorkraft	:	5	N	Einspannlänge bei Startposition	:	100,00	mm
Geschwindigkeit Zugmodul	:	1	mm/min	Messlänge Standardweg	:	50	mm
Prüfgeschwindigkeit	:	100	mm/min				

Prüfergebnisse:

Nr	A_0 mm²	E_t MPa	σ_M MPa	ε_{tM} %	σ_B MPa	ε_{tB} %	b mm	h mm
1	38,22	902	11,5	2,8	2,30	21	9,8	3,9
2	38,22	1190	11,9	2,8	2,35	22	9,8	3,9
3	38,22	1260	11,3	2,5	11,3	2,5	9,8	3,9
4	38,22	1170	11,7	3,1	3,39	45	9,8	3,9
5	38,22	1030	11,7	2,9	2,32	46	9,8	3,9
6	38,22	1020	11,8	2,9	2,34	25	9,8	3,9
7	38,22	1170	11,5	3,0	2,22	19	9,8	3,9
8	36,86	934	9,13	3,2	4,62	33	9,7	3,8
9	36,86	767	8,95	2,6	5,21	39	9,7	3,8
10	36,86	815	9,02	5,8	5,80	38	9,7	3,8
11	36,86	872	8,92	2,9	4,58	28	9,7	3,8

Nr	Probenkennung	L_0 mm	σ_Y MPa	ε_Y %
1	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,5	1,5
2	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,9	1,4
3	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	-	-
4	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,7	1,5
5	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,7	1,5
6	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,8	1,4
7	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	11,5	1,5
8	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	9,13	1,7
9	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	8,95	1,5
10	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	9,02	5,0
11	LLDPE und Pulverlack 50/50 mit 2% Stearinsäure Katalysator	50,00	8,92	1,7

Statistik:

Serie n = 11	A_0 mm²	E_t MPa	σ_M MPa	ε_{tM} %	σ_B MPa	ε_{tB} %	b mm	h mm
$\bar{x}$	37,73	1010	10,7	3,1	4,22	29	9,764	3,864
s	0,69	166	1,33	0,90	2,70	13	0,05045	0,05045
v	1,82	16,45	12,47	28,87	64,02	44,99	0,52	1,31

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung
der Technischen Universität Berlin
Herausgegeben von Helmut Käufer
ISSN 0174-4003

01: Biangardi, Harald J.: Bestimmung der Orientierung und molekularen Ordnung in Polymeren. - 1980. - 145 S.
ISBN **3-7983-0737-7** vergriffen

02: Kristukat, Peter: Verhalten von teilkristallinen Thermoplasten beim Pressrecken und dabei erreichbare Eigenschaften von POM. - 1980. - 137 S.
ISBN**3-7983-0738-5** vergriffen

03: Arnold, Gerhart: Pressrecken zum Einbringen orientierter Bereiche für Konstruktionsteile aus teilkristallinen Thermoplasten. - 1980. - 140 S.
ISBN **3-7983-0739-3** vergriffen

04: Käufer, Helmut; Burr, August; Hüppe, Reinhard u. a.: Wissenschaftliche Arbeiten und Einrichtung der Kunststofftechnik. - 1980. - 118 S.
ISBN **3-7983-0740-4** vergriffen

05: Hofbauer, Lothar: Entwicklung einer Kalanderausformtheorie und beispielhafte technische und wirtschaftliche Erprobung an PVC-Folien. - 1981. - 210 S.
ISBN **3-7983-0750-4** vergriffen

06: Jitschin, Michael: Entwicklung eines Konstruktionskatalogs mit Lösungssammlungen schnappbarer Form- und Kraftschlussverbindungen an Kunststoffteilen und beispielhafte Anwendungen. - 1981. - 129 S.
ISBN **3-7983-0763-6** vergriffen

07: Zapf, Wolfgang: Verhalten und Beurteilung stoßbelasteter Kunststoffbauteile. - 1981. - 127 S.
ISBN **3-7983-0764-4** vergriffen

08: Naranjo-Carvajal, Alberto; Burr, August: Abkühlungsbeschreibung bei Thermoplasten im Spritzgieß-Prozess durch Kombinierung experimenteller und rechnerischer Methoden in FORTRAN IV. - 1981. - 49 S.
ISBN **3-7983-0771-7** vergriffen

09: Rautenberg, Lutz: Walzgereckte Thermoplastplatten, ihre Technologie, Eigenschaften und Strukturen. - 1982. - 205 S.
ISBN **3-7983-0810-1** vergriffen

10: Burr, August: Spritzgießpressrecken thermoplastischer Formteile am Beispiel von Zahnrädern aus Polyoximethylen. - 1983. - 148 S.
ISBN **3-7983-0811-X** vergriffen

11: Käufer, Helmut; Huppe, Reinhard; Mähler, Dieter u. a.: Anwendungstechnische Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 123 S.
ISBN **3-7983-0835-7** vergriffen

12: Käufer, Helmut; Thomssen, Udo u. a.: Verarbeitungstechnische und konstruktive Arbeiten aus der Polymertechnik. - 1983. - 127 S.
ISBN **3-7983-0938-8** vergriffen

13: Käufer, Helmut; Fischer, Klaus D.; u. a.: Erarbeitung von Beurteilungsverfahren für angeklebte Fassaden-Verkleidung. - 1984. - 90 S.
ISBN **3-7983-0965-5** vergriffen

14: Woite, Bernd F.: Beitrag zur Dimensionierung statisch und stoßartig belasteter Platten und Sandwichplatten aus Thermoplasten. - 1984. - 275 S.
ISBN **3-7983-0966-3** vergriffen

15: Thomssen, Udo: Gestaltung gewölbter Körper am Beispiel spritzgegossener Halbkugelschalen aus Thermoplasten. - 1984. - 186 S.
ISBN **3-7983-1033-5** vergriffen

16: Hüppe, Reinhard: Sensoreinsatz zur direkten, kontinuierlichen Erfassung und Regelung von Produkteigenschaften beim Spritzgießen. - 1985. - 252 S.
ISBN **3-7983-1034-3** vergriffen

17: Lemke, Hans-Jürgen: Qualitätsabhängige Regelung und Überwachung des Spritzgießprozesses mittels Rechnereinsatz. - 1985. - 190 S.
ISBN **3-7983-1063-7** vergriffen

18: Fischer, Klaus-Dieter: Stahl-Thermoplast-Leichtbauträger in wirtschaftlicher recycling-freundlicher Verbundkonstruktion mit Belastungs- und Anwendungsanalyse. - 1986. - 173 S.
ISBN **3-7983-1111-0** vergriffen

19: Bonau, Hugo: Recycling von Alt-Thermoplasten mit Aufwertung für gezielte Anwendungen am Beispiel von Polypropylen. - 1988. - 126 S.
ISBN-10: **3-7983-1112-9** vergriffen

20: Fischer, Hans-Joachim: Versteifungswirkung gewölbter Flächen am Beispiel von Halbkugelschalen aus faserverstärkten Kunststoffen. - 1989. - 186 S.
ISBN **3-7983-1238-9** vergriffen

21: Münnich, Janos: Prozessorientierte Untersuchungen zum Walzpreßrecken von teilkristallinen Thermoplasten. - 1989. - 142 S.
ISBN **3-7983-1285-0** vergriffen

22: Kipfelsberger, Christian: Fertigung und Schrumpfverhalten spritzgießpressgereckter Flachstäbe und Folgerungen für Schrumpfteile. - 1989. - 174 S.
ISBN **978-3-7983-1286-9** vergriffen

23: Jahnke, Joachim: Federelemente aus eigenverstärkten Thermoplasten, ihre Optimierung und Herstellung. - 1989. - 196 S.
ISBN **978-3-7983-1287-7** vergriffen

24: Frey, Gerhard: Eigenverstärken des Gesamtvolumens von komplexen Bauteilen aus teilkristallinen Thermoplasten durch Umformen. - 1990. - 180 S.
ISBN **978-3-7983-1288-5** vergriffen

25: Leyrer, Karl-Hans: Verfahrensentwicklung für dickwandige, eigenverstärkte Präzisionsformteile (Thermoplastische Zahnräder). - 1990. - 170 S.
ISBN **978-3-7983-1355-5** vergriffen

26: Tiemann, Uwe: Plastographie von teikristallinen Thermoplasten am Beispiel von Polypropylen-Recyclaten. - 1990. - 124 S.
ISBN **978-3-7983-1356-3** vergriffen

27: Mokrani, Gerhard: Kontinuierliches Walzpressrecken eigenverstärkter Thermoplastbleche. - 1991. - 166 S.
ISBN **978-3-7983-1426-8** vergriffen

28: Elsner, Helmut: Grundlegende Untersuchungen an Kunststoff-Metall-Klebungen als Basis einer Entwicklungsmethodik. - 1991. - 133 S.
ISBN **978-3-7983-1436-5** vergriffen

29: Chemnitius, Reiner: Das wissensbasierte CAD-System ICX zur Entwicklung von Kunststoff-Klebeverbindungen. - 1991. - 183 S.
ISBN **978-3-7983-1437-3** vergriffen

30: Voßhenrich, Bruno: Verarbeitung flüssigkristalliner Thermoplaste zu hochfesten technischen Teilen. - 1991. - 162 S.
ISBN **978-3-7983-1454-3** vergriffen

31: Piotter, Volker: Flüssigkristalline Thermoplaste und Blends verarbeitet zu optimal eigenverstärkten Teilen. - 1994. - 158 S.
ISBN **978-3-7983-1552-3** vergriffen

32: Heschke, Peer: Demontage von Klebverbindungen für eine praktikablere Instandhaltung und ein optimiertes Recycling. - 1995. - 160 S.
ISBN **978-3-7983-1663-8** vergriffen

33: Karras, Wolf: Differenzierte Aufbereitung zum wirtschaftlichen Recycling von Polyolefinen. - 1996. - 204 S.
ISBN **978-3-7983-1671-3** vergriffen

34: Kämmler, Georg: Fixierzeitmodulierte Präzisionseinstellung von Kunststoffgleitlagern. - 1996. - 172 S.
ISBN-13: **978-3-7983-1679-9** vergriffen

35: Xing, Zhijie: Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten. - 1996. - 152 S., zahlr. Photos, z.T. farbig.
ISBN **978-3-7983-1675-1** vergriffen

36: Quast, Oliver von: Universelle Methode zur Dehalogenierung von Thermoplasten. - 1996. - 197 S.
ISBN **978-3-7983-1689-8** vergriffen

37: Weinlein, Roger: Vergleichende Umweltanalyse von Thermoplast-Bauteilen aus Recyclat und Neuware. - 1996. - 224 S.
ISBN **978-3-7983-1697-3** vergriffen

38: Martin, Jan: Kunststoff und Holz als Werkstoffe für den Baubereich – ein technischer Vergleich. - 1996. - 140 S.
ISBN **978-3-7983-1704-8** vergriffen

39: Wagenblast, Joachim: Verfahrens- und maschinentechnische Verbesserungen bei der Verarbeitung von Thermoplasten mit Schneckenmaschinen. - 1997. - 188 S.
ISBN **978-3-7983-1718-5** vergriffen

40: Zoll, Günther B.: Entwicklung von Kunststoffprodukten mit systemtechnischen Methoden. - 1997. - 170 S.
ISBN **978-3-7983-1729-1** vergriffen

41: Siebert, Martin: Entfärben von Thermoplasten beim Recycling über Lösen. - 1997. - 140 S.
ISBN **978-3-7983-1723-9** vergriffen

42: Giese, Dagmar: Recycling über Lösen von Elastomeren und faserverstärkten Thermoplasten. Konzeption einer Technikumsversuchsanlage. - 1998. - 160 S.
ISBN **978-3-7983-1770-3** vergriffen

43: Bongers, Alexander: Polymere Implantate durch spezielle Oberflächenfibrillierung. - 1997. - 132 S.
ISBN **978-3-7983-1756-7** vergriffen

44: Sambale, Harald: Recycling von Thermoplasten durch Direktverarbeitung von Lösungen. - 1999. - 120 S.
ISBN **978-3-7983-1797-0** vergriffen

45: Tief, Kerstin: Variable Kalkulationsmethodik zur Analyse von Kunststoffrecyclingverfahren anhand von wirtschaftlichen und umweltrelevanten Kriterien. - 1998. - 206 S.
ISBN **978-3-7983-1777-2** vergriffen

46: Bosewitz, Stefan: Kapselungstechnik zur Optimierung der Aufstellung von Anlagen am Beispiel Recycling über Lösen. - 1999. - 192 S.
ISBN **978-3-7983-1807-6** vergriffen

47: Shaik-El-Eid, Sliman: Biokompatibilität und Zellzahlbestimmung von Fibroblasten auf integralen und normalen Polymerimplantaten. - 1998. - 132 S.
ISBN **978-3-7983-1788-8** vergriffen

48: Klein, Frank: Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten. - 1999. - 152 S.
ISBN **978-3-7983-1811-3** vergriffen

49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate. - 1999. - 152 S.
ISBN **978-3-7983-1795-6** vergriffen

50: Karras, Wolf; Bosewitz, Stefan; Weinlein, Roger; Tief, Kerstin; Seifert, Daniel; Glandorf, T.: Vergleichende Normierende Betrachtung bei der Verwertung von Abfällen aus Kunststoffverkaufsverpackungen. - 1999. - 200 S.
ISBN **978-3-7983-1817-5** vergriffen

51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents. - 2000. - V, 128 S.
ISBN **978-3-7983-1843-4** vergriffen

52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen. - 2001. - 184 S.
ISBN **978-3-7983-1844-1** vergriffen

53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclingsanlage. - 2002. - 125 S.
ISBN **978-3-7983-1898-4** vergriffen

54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe. Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S.
ISBN **978-3-7983-1874-8** vergriffen

55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Rechteckbehältern aus Thermoplasten. - 2003. - 168 S.
ISBN **978-3-7983-1899-1** vergriffen

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung
Hrsg.: Univ.-Prof. Dr. Manfred Wagner,
Fachgebiet: Werkstoffwissenschaften und -technologien
Fakultät: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin
ISSN 0174-4003
1. 1980. ff.

56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. - 2003. - 124 S.
ISBN **978-3-7983-1934-9** vergriffen

57: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Entstehung. Trilogie der Kunststofftechnik [2]. - 2004. - 154 S.
ISBN**978-3-7983-1929-5** vergriffen

58: Zygalsky, Frank: Herstellung und Charakterisierung von oxidischen hochtemperatursupraleitenden dünnen Filmen aus Polymer-Metall-Precursoren. - 2004. - 111 S., zahlr. Tab. u. Abb.
ISBN **978-3-7983-1946-2** vergriffen

59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten. - 2004. - 104 S.
ISBN **978-3-7983-1947-9** vergriffen

60: Wache, Hans-Martin: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents. - 2004. - IV, 116 S.
ISBN **978-3-7983-1954-7** vergriffen

61: Prockat, Jan: Developing Large Structural Parts for Railway Application using a Fibre Reinforced Polymer Design. - 2005. - XII, 139 S.
ISBN **978-3-7983-1955-4** vergriffen

62: Tartakowska, Diana Joanna: Degradationskinetik von medizinisch relevanten bioabbaubaren Copolymeren unter statischen und dynamischen Bedingungen. - 2005. - 123 S.
ISBN **978-3-7983-1967-7** EUR **5,00**

63: Hentrich, Axel: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus der Polymerlösung. - 2005. - III, 139 S.
ISBN **978-3-7983-1975-2** EUR **5,00**

64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere. - 2005. - 151 S.
ISBN **978-3-7983-1980-6** vergriffen

65: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Zukunft. Trilogie der Kunststofftechnik [3]. - 2005. - 158 S., zahlr. farb. Abb.
ISBN **978-3-7983-2018-5** EUR **5,00**

66: Kheirandish, Saeid: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts. - 2005. - IV, 186 S.
ISBN **978-3-7983-1997-4** vergriffen

67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen. - 2005. - 132 S.
ISBN **978-3-7983-2003-1** EUR **5,00**

68: Rolón Garrido, Víctor Hugo: Molecular Structure and Constitutive Modelling of Polymer Melts. - 2007. - VII, 147 S.
ISBN **978-3-7983-2064-2** EUR **5,00**

69: Müller, Marco: Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung. - 2009. - 161 S.
ISBN **978-3-7983-2172-4** EUR **5,00**

70: Navarro Gonzáles, Manuel: Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers. - 2010. - VIII, 187 S.
ISBN **978-3-7983-2229-5** EUR **5,00**

71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbeständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile. - 2010. - XVIII, 136 S.
ISBN **978-3-7983-2270-7** EUR **5,00**

72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeationsschicht für aktive Lebensmittelverpackungen. - 2010. - 180 S.
ISBN **978-3-7983-2271-4** EUR **5,00**

73: Akier, Amer H.: Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds. - 2011. - XII, 93 S.
ISBN **978-3-7983-2309-4** (online)
ISBN **978-3-7983-2308-7** (print) EUR **5,00**

74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergierringtechnik für Planetwalzenextruder. - 2012. - 136 S., zahlr. Abb.
ISBN **978-3-7983-2386-5** (print) EUR **5,00**

75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten. - 2012. - 164 S.
ISBN **978-3-7983-2480-0** (online)
ISBN **978-3-7983-2479-4** (print) EUR **5,00**

76: Himmel, Tobias: Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts. - 2013. - VIII, 119 S.
ISBN: **978-3-7983-2515-9** (online)
ISBN**: 978-3-7983-2514-2** (print) EUR **12,00**

77: Kurz, Alexander: Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen. - 2013. - VIII, 149 S.
ISBN **978-3-7983-2643-9** (online)
ISBN **978-3-7983-2642-2** (print) EUR **12,90**

78: Taufertshöfer, Thomas: Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit rußgefüllter Polyolefine. - 2014. - VII, 147 S.
ISBN **978-3-7983-2690-3** (online)
ISBN **978-3-7983-2689-7** (print) EUR **12,00**

79: Scheuerle, Volker: Verbesserung der Haltbarkeit von Dokumenten mit Hilfe polymerer Schichten. - 2014. - 176 S.
ISBN **978-3-7983-2680-4** (online)
ISBN **978-3-7983-2679-8** (print) EUR **18,00**

80: Mohammed, Nabilah Adel: Rheology, Processing and Properties of Polymer Nanocomposites Based on POSS and Boehmite. - 2014. - 225 S.
ISBN **978-3-7983-2681-1** (online)

81: Kruse, Matthias: From linear to long-chain branched poly(ethylene terephthalate) – reactive extrusion, rheology and molecular characterization. - 2017. - XVI, 169 S.
ISBN **978-3-7983-2892-1** (online)
ISBN **978-3-7983-2891-4** (print) EUR **12,00**

82: Rohnstock, Falk: Über den Wirkmechanismus von Polyethylenglykol als Additiv zur Gefügeverdichtung im Rotationsformverfahren. - 2018. - 116 S.
ISBN **978-3-7983-2961-4** (online)
ISBN **978-3-7983-2960-7** (print) EUR **12,00**

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung
Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl
Fakultät: III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin
Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien
Fachgebiet: Polymertechnik/-physik
ISSN 0174-4003 (print)
ISSN 2197-814X (online)

83: Ai, Qingfeng: Variotherme Verarbeitung von Epoxidharz zur Zyklusverkürzung im RTM Prozess. - 2018. - XIII, 100 S.
ISBN **978-3-7983-2982-9** (print) EUR **11,00**
ISBN **978-3-7983-2983-6** (online)
DOI 10.14279/depositonce-6664

Universitätsverlag der TU Berlin

Analytische Charakterisierung und Modifizierung von Pulverlack-Overspray zum Einsatz als Füllstoff für Polyethylen

In der pulverlackverarbeitenden Industrie fallen erfahrungsgemäß, je nach Beschichtungsanlage, zwischen 0,5 % und 55 % Overspray und überlagerte Gebinde an. Die Entsorgung dieser Pulverlackreste auf Deponien oder durch Verbrennung sind sehr kostenintensiv und belasten die Umwelt. Das Ziel dieser Arbeit beinhaltet, das Recycling von Pulverlackresten als Füllstoffe für Thermoplaste. Die wesentliche Herausforderung bestand darin, die Metallhaftung durch thermische Aushärtung, der noch chemisch aktiven Pulverlackreste an den Extrusion- oder Spritzgussanlagen, zu verhindern. Als Lösungsweg wurde die chemische Deaktivierung mittels Reaktanden verfolgt. Eine Enthaftung konnte mit Stearinsäure in einer Konzentration von 2 Gew.-% erzielt werden. Für eine erste Eigenschafts- und Materialprüfung wurden Pulverlackreste mit Stearinsäure vermischt und als Recycling-Füllstoff im Verhältnis 50:50 mit LLDPE zu Prüfkörpern verarbeitet. Die mechanischen Werte der Proben waren geringer als die Resultate mit reinem LLDPE.

ISBN 978-3-7983-2990-4 (print)
ISBN 978-3-7983-2991-1 (online)

ISBN 978-3-7983-2990-4

http://verlag.tu-berlin.de