

FORSCHUNGSBERICHT

Verbesserung der Weiterverarbeitbarkeit von Kunststoffrezyklaten im Hinblick auf anschließende Oberflächenprozesse

Veredelung von Rezyklatoberflächen

Alina Heihoff, Anna Gibalova, Christoph Regula, Michael Heilig, David Herbig,
Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 22619 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) und dem Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR-PT) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Kurzfassung

Kunststoffbauteile aus Rezyklingmaterial weisen häufig Materialschwankungen auf, was zu inhomogenen Oberflächeneigenschaften führt. Folglich werden nachgelagerte Prozessschritte, die sehr definierte Oberflächeneigenschaften erfordern, stark erschwert. Das Projektziel bestand deshalb darin, Rezyklingmaterialien für wertsteigernde Folgeprozesse (z. B. Klebungen) zu qualifizieren. Hierzu wurde die Atmosphärendruck-Plasmathechnik (ADP) zur Aktivierung und Beschichtung von Rezyklatoberflächen eingesetzt, um definierte und konstant adhäsionsfreundliche Oberflächen zu erzeugen. Die im Rahmen dieses Projekts erzielten Ergebnisse tragen zu einem vertieften Verständnis über die Verwendung von Rezyklaten aus PE, PP und PA6.6 für Oberflächenverarbeitungsprozesse am Beispiel von Klebungen bei. Im Projekt konnte gezeigt werden, wie eine ADP-Aktivierung bzw. -Beschichtung auf die Rezyklatoberfläche wirkt und wie dadurch die (Langzeit-)Adhäsion verbessert wird. Durch das Aufbringen einer ADP-Beschichtung wurden oft höhere Klebfestigkeiten bis zu den Materialgrenzen als bei einer reinen Aktivierung erreicht. So wurde eine wirksame Barrierschicht aufgetragen, die die Rezyklatoberfläche nivellierte, was die Wiederverwendung auf gleichem oder teilweise sogar höherem Niveau als bei Neuware ermöglicht. Ergänzend dazu wurde zusätzlich die Feuchte als weiteren Einflussfaktor für PA6.6 untersucht und Handlungsempfehlungen für die Vorbehandlung und das Kleben von Rezyklaten entwickelt. Damit steht dem Anwender nun die Möglichkeit offen, Rezyklate für Klebprozesse einzusetzen. Auf diese Weise wird die Erhöhung der Rezyklateinsatzquoten unterstützt, indem bisherige Vorbehalte den Materialien gegenüber abgebaut werden.

Abstract

Plastic components made from recycled material often exhibit material fluctuations, which leads to inhomogeneous surface properties. As a result, subsequent process steps that require well-defined surface properties become considerably more challenging. The aim of the project was therefore to qualify recycled materials for value-adding subsequent processes (e.g. bonding). To this end, atmospheric pressure plasma (ADP) technology was used to activate and coat recycle surfaces in order to produce well-defined and consistently adhesion-friendly surfaces. The results achieved in this project contribute to a deeper understanding of the use of recyclates made of PE, PP and PA6.6 for surface treatment processes using the example of bonding. The project was able to show how ADP activation or coating affects the recycle surface and how this improves (long-term) adhesion. By using an ADP coating, higher adhesive strengths up to the material limits were often achieved than with pure activation. An effective barrier layer was applied, leveling the recycle surface, which enables reuse at the same or sometimes even higher level than with virgin material. In addition, moisture was investigated as a further influencing factor for PA6.6 and recommendations for the pre-treatment and bonding of recyclates were developed. This means that users now have the option of using recyclates for bonding processes. In this way, the increased use of recyclates is supported by reducing previous concerns about the materials.

Abkürzungsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	IV
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben und Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung.....	3
2 Stand der Technik.....	5
2.1 Kunststoffrecycling.....	5
2.2 Eigenschaften von Rezyklatoberflächen.....	6
2.3 Oberflächenbehandlung von Kunststoffen	7
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	10
4 Durchgeführte Arbeiten	12
4.1 Verwendete Materialien.....	12
4.2 Feuchte von PA6.6.....	14
4.3 Oberflächenanalytik.....	14
4.3.1 Kontaktwinkelmessungen.....	14
4.3.2 Rauheitsmessungen	15
4.3.3 XPS.....	15
4.4 Oberflächenbehandlung mittels ADP	15
4.5 Untersuchungen der mechanischen Festigkeit.....	16
4.5.1 CAT	16
4.5.2 Zugscherversuche	17
4.5.3 Schälversuche	17
5 Diskussion der Ergebnisse	19
5.1 Materialscreening.....	19
5.2 Einfluss der ADP-Vorbehandlung auf die Oberflächenenergie	25
5.2.1 PP.....	25
5.2.2 PA6.6.....	29
5.2.3 HDPE.....	31
5.3 Klebfestigkeit der Rezyklate.....	33

5.3.1	PP	33
5.3.2	PA6.6	40
5.3.3	HDPE	47
5.4	Evaluierung der Oberflächennivellierung durch eine AD- Plasmabeschichtung	49
5.4.1	Silizium-organische Schichten auf HDPE	51
5.4.2	Organische Schichten auf HDPE	55
5.4.3	Vergleich von Beschichtungen auf HDPE-Substraten	58
5.4.4	Beschichtungen auf HDPE-Proben: Auslagerung	60
5.4.5	Übertragung der Parameter auf PP	61
5.4.6	Schälversuche und Einfluss der Additive auf PP.....	64
5.4.7	Übertragung der Parameter auf PA6.6.....	67
5.5	Handlungsempfehlungen zum Kleben und der ADP-Vorbehandlung von Rezyklaten.....	76
6	Zusammenfassung.....	78
7	Literaturverzeichnis.....	82
8	Abbildungsverzeichnis	87
9	Anhang	92

Abkürzungsverzeichnis

ADP	Atmosphärendruckplasmatechnologie
AF oder AB	Adhäsionsbruch
CAT	centrifugal adhesion testing
CSF	kohäsiver Fügeteilbruch
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (high density polyethylene)
LMWOM	low molecular weight oxidized materials
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kälble
PA	Polyamid
PCR	Post-Consumer-Rezyklat (PCR)
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition
PIR	Post-Industrial-Rezyklat (PIR)
PP	Polypropylen
pbA	Projektbegleitender Ausschuss
PVC	Polyvinylchlorid
SCF	spezieller Kohäsionsbruch
SF oder FGT	Fügeteilbruch
SWAF	Adhäsionsbruch mit Weißbruch

Projektsteckbrief

Im Projekt „Veredelung von Rezyklatoberflächen“ wurden Recyclingmaterialien für wertsteigernde Folgeprozesse (untersucht anhand von Klebungen) qualifiziert, indem mittels Aktivierung und Beschichtung mit der Atmosphärendruck-Plasmatechnik definierte und konstant adhäsionsfreundliche Beschichtungen erzeugt wurden. Dafür wurde neben eingehenden Oberflächenanalysen die Aktivierungsparameter gezielt an die Oberfläche rezyklierter Bauteile angepasst und Versuche zur Plasmabeschichtung durchgeführt, um zeitstabile sowie alterungsbeständige Oberflächeneigenschaften zu erhalten. Die Evaluierung der Plasmaaktivierungen und -beschichtungen erfolgte durch Oberflächenanalytik sowie durch Klebprüfungen. Schließlich wurden Handlungsempfehlungen zur wirtschaftlichen und qualitätssicheren Behandlung rezyklierter Bauteile für Anschlussprozesse für KMU erarbeitet.

AiF/IGF-Projekt 22619 N:

„Verbesserung der Weiterverarbeitbarkeit von Kunststoffrezyklaten im Hinblick auf anschließende Oberflächenprozesse“

Dauer: 01.09.2022 – 31.08.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- Acro-Plastic GmbH
- ALBIS PLASTIC GmbH
- almaak international GmbH
- ATLAS ELEKTRONIK GmbH
- Aurora Kunststoffe GmbH
- Brose Fahrzeugteile SE & Co. Kommanditgesellschaft
- BSH GmbH – Bosch Siemens Hausgeräte
- DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co KGaA
- Diener electronic GmbH + Co. KG
- Lohmann GmbH & Co. KG
- LUM GmbH
- MOCOM Compounds GmbH & Co. KG
- Panacol-Elosol GmbH
- Plasmatrete GmbH
- polifibra folien Handelsgesellschaft mbH
- Polymaterials AG
- Rehau AG & Co.
- Robert Bosch GmbH
- Sika Deutschland GmbH
- ST Systems GmbH
- Tigres GmbH

-
- DST Dräxlmaier Systemtechnik GmbH
 - Electrolux Rothenburg GmbH
Factory and Development
 - H.B. Fuller Adhesives Deutschland GmbH
 - Hoffmann + Voss GmbH
 - Jowat SE
 - Volkswagen Aktiengesellschaft
 - WKW-Erbslöh Automotive GmbH

1 Einleitung

1.1 Anlass für Forschungsvorhaben und Problemstellung

In der Europäischen Union entstehen jedes Jahr ca. 25 Mio. Tonnen Kunststoffabfälle. Davon werden nur ca. 30 % recycelt [1]. Für den prognostizierten Recyclinganteil ist ab etwa 2025 von einer Stagnation auszugehen (vgl. Abbildung 1-1) [2]. Dies gefährdet das von der Europäischen Kommission gesetzte Ziel von einer Recyclingrate aller Kunststoffe von 50 % im Jahr 2030.

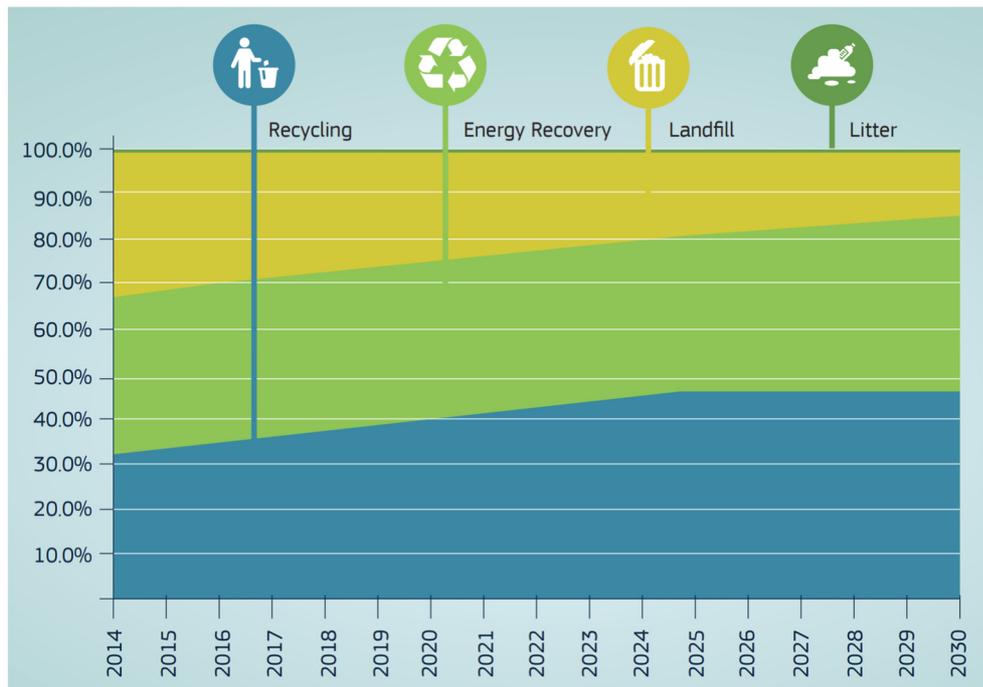


Abbildung 1-1: Nutzung von Kunststoffprodukten am Ende ihres Lebenszyklus in Europa [2].

Für die niedrigen Recycling-Quoten gibt es zwei wesentliche Ursachen:

- 1) Rezyklate weisen für viele Anwendungen zu schlechten Materialeigenschaften und eine daraus resultierend ungenügende Bauteilqualität auf.
- 2) Viele aus Rezyklaten hergestellte Bauteile weisen eine unzureichende bzw. gegenüber Frischmaterial veränderte Oberflächenqualität auf.

Die für Frischmaterial eingesetzten Oberflächenvorbehandlungsprozesse zur Adhäsionsverbesserung können daher nicht unverändert angewendet werden und führen zu großen Unsicherheiten in der Produktion. Die Industrie verzichtet daher häufig darauf, recycelte Bauteile zu kleben oder zu lackieren. Sie sind dann nur noch für sogenannte Downcycling-Prozesse einsetzbar [3]. Dies beschränkt das Recycling sowohl hinsichtlich

der Absolutmenge als auch bezüglich der realisierbaren Anwendungen. Diese Problematik ist im Fokus der Untersuchungen und soll im Folgenden näher ausgeführt werden.

Bedingt durch den Recyclingprozess und die Vorgeschichte eines Produkts sind wiederaufbereitete Kunststoffe keinesfalls identisch zu Neuware. Deshalb besteht im Kreis der Kunststoffverarbeiter oftmals die Auffassung, dass Rezyklate von minderer Qualität sind und anspruchsvolle technischen Anforderungen nicht erfüllen können [4]. So meldet beispielsweise die RAL Gütegemeinschaft Fensterprofile e. V. (ein europäisch vernetztes Organ zur Überwachung und Gütesicherung von PVC-Fensterprofilsystemen) Bedenken an, indem sie das Kleben auf Rezyklat-Oberflächen (rPVC) bisher nicht in die RAL-Gütesicherung aufgenommen hat. Die Begründung liegt in den Ergebnissen einer Vorstudie, „die deutliche Unterschiede in den Hafteigenschaften von Folienkaschierungen auf PVC- und rPVC-Oberflächen“ aufgezeigt hat [5]. Aus diesem Grund wird der Sichtbereich von PVC-Fensterprofilen nicht aus Rezyklaten hergestellt. Ein weiteres Beispiel findet sich im Automotive-Sektor. Auf einer Automobil-Konferenz wurden in Beiträgen die stärksten Hindernisse bezüglich des Rezyklateinsatzes in der im Vergleich zu Frischmaterial geringeren Performance sowie der häufig unzureichenden Materialhomogenität gesehen [6]. Es fehlen in vielen Fällen bis heute das wissenschaftlich-technische Fundament und die Nachweise, die eine problemlose und qualitativ hochwertige Überführbarkeit rezyklierter Kunststoffe in höherwertige Anwendungen belegen. Zwar werden bereits heute viele Komponenten im Fahrzeugbau (z. B. Sitzbezüge, Fußmatten oder Unterbodenverkleidungen) teilweise oder vollständig aus Rezyklat gefertigt. Doch insbesondere für hochwertige Class-A-Oberflächen sind rezyklierte Materialien nur begrenzt einsetzbar. Dies führt aktuell dazu, dass Sichtteile aus Kunststoff im Interieur eines Fahrzeuges meist noch aus rohölbasiertem Frischmaterial bestehen [7], wodurch auch ökologische Aspekte, wie mögliche CO₂-Einsparungen, nur unzureichend adressiert werden [8].

Die Änderungen des Eigenschaftsprofils von Rezyklaten im Vergleich zur Neuware wurden bereits in zahlreichen Publikationen beschrieben, u. a. [9–11]. Jedoch beschränken sich diese Arbeiten im Wesentlichen auf die Verarbeitung und die Änderungen des Eigenschaftsprofils durch den Recyclingprozess. Für viele Kunststoffe sind bis zum fertigen Produkt weiterführende Bearbeitungsschritte notwendig, darunter z. B. die bereits genannten Folgeprozesse Kleben, Beschichten, Lackieren etc. Diese Klebbarkeit ist eine Grundvoraussetzung zur Fertigung vieler Baugruppen und wurde bisher im Zusammenhang mit Rezyklaten nur selten berücksichtigt. Für einen flächendeckenden Einsatz von

Sekundärkunststoffen in allen Bereichen der Kunststoffindustrie sind Kenntnisse über die Klebbarkeit und Klebebedingungen von Rezyklaten von großer Bedeutung, da Füge-technologien eine Schlüsselrolle z. B. bei der Weiterverarbeitung von Halbzeugen spielen (analog für Lackier- und Beschichtungsprozesse). Das gleiche gilt für Vorbehandlungsprozesse für rezykliertes Material. Aufgrund der veränderten Oberflächeneigenschaften können nicht die gleichen Vorbehandlungsparameter wie für Neuware gewählt werden bzw. es ist unklar, ob eine Vorbehandlung bzw. Vorbehandlungstechnologie überhaupt geeignet ist, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Besondere Relevanz ergibt sich daraus, dass rezyklierte Materialien durch die Zugabe von weiteren Additiven häufig geänderte Zusammensetzungen aufweisen. Insbesondere erweisen sich durch Überbehandlungen entstehende LMWOM (*low molecular weight oxidized materials*) häufig als problematisch, da diese die Schichthaftung herabsetzen und zudem eine Verbundalterung – beispielsweise durch Klimaalterungen – deutlich beschleunigen können. Speziell auf rezyklierte Oberflächen angepasste Aktivierungs- und Beschichtungsprozesse sind damit für andere Folgeschritte (Lackieren, Bedrucken o. ä.) zwingend erforderlich.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel des Vorhabens besteht darin, die Weiterverarbeitung ausgewählter Kunststoffe im Hinblick wertsteigernde Folgeprozesse zu untersuchen und zu verbessern, um so den Recyclingeinsatz generell zu stärken. Der hier vorgestellte Ansatz nutzt dafür die industriell bereits etablierte Plasmatechnik bei Atmosphärendruck zur prozesssicheren und wirtschaftlichen Oberflächenvorbehandlung (Aktivierung und Beschichtung) rezyklierter Polymerbauteile. Zur Validierung der Ergebnisse werden im Projekt insbesondere Klebungen bzw. Klebprüfungen eingesetzt. Neben der anwendungstechnisch starken Bedeutung – beispielsweise im Bereich Automobilbau (Kfz-Interieur etc.) – bietet die Klebtechnik umfassende Möglichkeiten zur gleichermaßen wissenschaftlich wie anwendungsnahen Bewertung der Adhäsion auf variierenden Substraten. Insbesondere Problematiken wie Unter- und Überbehandlungen der Oberfläche können so quantitativ analysiert werden.

Zur Erreichung des Forschungsziels sollen die Adhäsionseigenschaften ausgewählter Rezyklate systematisch untersucht werden. Durch Untersuchungen zur Klebfestigkeit und begleitender Oberflächenanalytik soll abgeleitet werden, wie sich das Prozessfenster für Vorbehandlungsprozesse mittels Atmosphärendruckplasmatechnologie (ADP) bei

Verwendung von rezykliertem Material ändert. Zudem soll durch die Abscheidung einer haftvermittelnden Schicht mittels Plasmapolymerisation (*plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD) die Oberflächenvarianz nivellierend ausgeglichen bzw. die Aditivmigration behindert werden, sodass eine Adhäsionssteigerung für anschließende Klebungen erzielt wird, wenn eine reine Aktivierung nicht ausreicht. Aus den Untersuchungen sollen Handlungsanweisungen für Anwender abgeleitet werden.

Durch die systematische Untersuchung der Vorbehandlung auf ausgewählten Kunststoffen können so die Limitationen beim Recycling im Hinblick auf die Klebeignung verringert bzw. eliminiert werden. Somit erhöht sich die Verlässlichkeit der Klebung, die Suche nach Vorbehandlungsparametern wird reduziert (z. B. durch im Projekt abgeleitete Handlungsempfehlung für Anwender). Anhand der begleitenden analytischen Untersuchungen soll darüber hinaus wichtiges Basiswissen zum Umgang mit haftungskritischen Bestandteilen auf Oberflächen von Rezyklatbauteilen erarbeitet werden.

2 Stand der Technik

2.1 Kunststoffrecycling

Bauteile aus Polymerwerkstoffen werden idealerweise zum Ende ihres Lebenszyklus wiederverwendet bzw. nach Zerkleinerung dem Recycling zugeführt [12]. Generell ist das Recycling von Kunststoffen mehrstufiger, komplexer Prozess. Speziell geht es meist um die Frage, wie sortenrein eine Aufarbeitung erfolgen kann – hier gibt es eine große Abhängigkeit zum Vorprodukt und dessen Bestandteilen. Aktuelle Kunststoffe und Polymerblends (z. B. laminierte Folien und Polymerkombinationen) führen im Recycling zu einem großen Anteil an nicht sortenreinen Gemischen, die bislang meist nur für das Downcycling in niederwertigere Produkte verwendet werden können. Die obligatorische Reinigung des Mahlguts von Fremdstoffen ändert hieran für die Regenerate bzw. Regranulate nichts.

Der Recyclingprozess ist generell sehr komplex, da hier mehrere Faktoren zusammenspielen, die sich gegenseitig beeinflussen. Konkret besteht eine starke Abhängigkeit zwischen den Faktoren „Material“ (Art, Quantität und Reinheit der Eingangs-Stoffströme) sowie der Ausgestaltung des Recyclingprozesses selbst (Anlagenkonfiguration, Verarbeitungsparameter, Additivierung etc.). Dieser Umstand führt dazu, dass das Wissen über den Einfluss dieser Faktoren auf die resultierenden Materialeigenschaften, dabei insbesondere der Oberflächeneigenschaften, noch sehr lückenhaft ist. So ist häufig unklar, ob zur Haftungsverbesserung ein Vorbehandlungsschritt notwendig wird oder ob dieser gegenüber Neuware angepasst werden muss. Es ist gleichfalls häufig unklar, wie sich die Verwendung von Rezyklaten auf die Festigkeit und die Langzeitbeständigkeit einer Klebung auswirken.

Selbst bei sortenreinen Rezyklaten gibt es bereits eine Vielzahl an Einflüssen auf die Oberflächenqualität, was zu lokalen Inhomogenitäten und Problemen bei der Vorbehandlung führt [13]. Folglich werden Rezyklate meist zu nicht mehr sortenreinen neuen Bauteilen mit niedrigerer Qualität (Parkbänke, Bakenfüße, Schwellen etc.) verarbeitet. Der Grund für diese Art der Wiederverwertung ist einerseits das Problem der sortenreinen Trennung der Abfälle und die Ungewissheit bezüglich der zu erreichenden Oberflächenqualität der reinen Rezyklate. Auch das erneute Aufschmelzen mit frischem Originalmaterial kann ggf. thermische Einflüsse auf den Gesamtprozess haben und die Oberfläche des resultierenden Bauteils signifikant beeinflussen. Zur Verbesserung der Aufbereitung

von Recyclingmaterial werden häufig verschiedene Additive in den Prozess eingefügt, um z. B. der Abnahme des Molekulargewichts durch die Prozessierung sowie einer vorzeitigen Versprödung in der Produktnutzungsphase entgegenzuwirken. Hierzu werden im Compoundierprozess unterschiedliche Klassen an Additiven wie z. B. Verarbeitungsstabilisatoren, Pigmente, reaktive Additive oder Verträglichkeitsvermittler eingesetzt [14]. Neben dem Anteil des Regenerats an der neuen Mischung des Rezyklats sind diese Additive mitentscheidend für die nach der Verarbeitung resultierenden Bauteiloberflächen und stellen damit einen weiteren Komplexitätserhöhenden Faktor bezüglich Vorbehandlung und Klebeignung dar.

2.2 Eigenschaften von Rezyktoberflächen

Neumaterial ist ein idealer Werkstoff ohne Umwelteinflüsse durch den ersten Lebenszyklus. Das Rezyklat hingegen ist vielfach an der Oberfläche verunreinigt und mechanisch bzw. thermooxidativ vorbelastet. Dadurch ergeben sich durch die erneute Zugabe von Additiven für die Rezyklierung veränderte chemische Zusammensetzungen, die die (Oberflächen)eigenschaften sowie deren Varianz erheblich beeinflussen können. Dieser Einfluss ist typischerweise umso ausgeprägter, je größer der jeweilige Anteil bzw. Anzahl an Additiven bei der Herstellung ist. Auf molekularer Ebene unterscheiden sich bei aufbereiteten Materialien mit Rezyklatanteil i. d. R. die Kettenlänge und die Anzahl der Verzweigungen im Vergleich zu Frischmaterial [15]. Zusätzlich verlieren Kunststoffe im Laufe ihres Lebenszyklus wichtige Stabilisatoren und andere funktionelle Additive [16]. Des Weiteren kann auch bei einer guten Sortierung eine Kontamination mit Fremdmaterial nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Anorganische Verunreinigungen können beispielsweise über Füllstoffe in das spätere Rezyklat gelangen oder es werden während der Regranulierung nicht alle Fremdstoffe über den Schmelzefilter abgeschieden [17]. Somit können beispielsweise Rückstände von Lacken, Silikonem, Druckfarben, Metallen oder Papier in den Aufbereitungsprozess (z. B. Spritzgießen) gelangen und hier zu ungewünschten Oberflächeneffekten wie Belagbildung im Werkzeug führen. Migrierende Rezepturbestandteile erweisen sich auch als problematisch für eine weitere Verarbeitung im Sinne von nachgelagerten Kleb-, Druck oder Beschichtungsprozessen. Darüber hinaus ist eine komplett sortenreine Trennung mit der heute eingesetzten Sortiertechnik bspw. für Polypropylen (PP) kaum möglich, sodass eine PP-Fraktion in geringem Umfang auch immer Polyethylen-Bestandteile beinhaltet.

Das Kleben, Lackieren, Bedrucken und Laminieren rezyklierter Materialien stößt daher an seine technische Grenze, da die typischerweise benötigte homogene Oberflächeneigenschaft nicht vorhanden ist bzw. bei den Anwendern erhebliche Unsicherheit bezüglich dieser Prozesse existiert. So können die für Reinmaterialien entwickelten Oberflächenprozesse in den meisten Fällen die Rezyklatoberfläche nicht zuverlässig in eine nutzbare und homogene Oberflächeneigenschaft modifizieren bzw. es ist unbekannt, wie dies erreicht werden kann. Häufig spielen bereits die Partikelgrößen des Regranulats eine große Einflussrolle auf die resultierenden Eigenschaften des Rezyklats [18, 19]. Aufgrund der fehlenden angepassten bzw. neuen Bearbeitungskonzepte werden die Rezyklat-Materialien in der Konsequenz häufig nur zu Produkten ohne erforderliche, weitere Oberflächenprozesse verarbeitet (Downcycling). Dieses Vorgehen steht aber dem Ziel einer dauerhaften Kreislaufwirtschaft (inkl. Upcycling) entgegen.

2.3 Oberflächenbehandlung von Kunststoffen

Unpolare Kunststoffe (z. B. PP) erfordern für Anschlussprozesse (Kleben, Lackieren etc.) in der Regel eine Vorbehandlung ihrer Oberfläche. Diese kann beispielsweise auf nass-chemischer Basis (z. B. primern) erfolgen, wobei ein Primer auf den jeweiligen Klebstoff abgestimmt werden muss [20, 21]. Häufig werden zudem physikalische Aktivierungsschritte wie das Beflammen zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Die Plasmabehandlung ist heute der Standardprozess bei der Behandlung von Kunststoffen vor dem Bedrucken, Lackieren oder Kleben im Automotive-Bereich [18]. Da diese Technologie weder nasschemische Abfälle noch CO₂ im Prozess selbst erzeugt (Beflammung arbeitet häufig mit der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen an Sauerstoffatmosphäre [19]), wird speziell das ADP als inline einsetzbare Oberflächenbehandlung eingesetzt.

Das übergeordnete Ziel der Oberflächenvorbehandlung besteht typischerweise darin, evtl. Kontaminationen (auch aus der Produktion) zu entfernen und die Oberfläche durch Oberflächenmodifikation (chemische Modifizierung wie Einbau von Sauerstoff sowie Rauheitsänderung etc.) generell adhäsionsfreundlich zu gestalten [22, 23]. Der exakte Einfluss von Rauheit und chemischer Oberflächenfunktionalität auf die Klebfestigkeit oder Lackhaftung ist bis heute nicht abschließend geklärt [24]. In neueren Veröffentlichungen (z. B. Arikian et. al. [25]) wird vor allem der (Mikro-)Rauheit ein dominierender Einfluss auf die Adhäsion zwischen Substraten und Klebstoffen zugeschrieben.

Die Standardmethode mit sehr hohem Verbreitungsgrad zur Vorbehandlung polymerer Frischmaterialien ist das ADP, häufig unter Einsatz von Druckluft als Prozessgas [26–28]. Bei diesem Verfahren lässt sich die Behandlungsintensität durch Parameter wie Abstand, Verweildauer (Verfahrgeschwindigkeit), Plasmaleistung und Gasmenge etc. (=Vorbehandlungsparameter) steuern und so die Oberflächeneigenschaften gezielt modifizieren.

Der Einsatz dieses Verfahrens bei rezyklierten Kunststoffen stellt sich allerdings völlig verschieden dar, da die für homogene Oberflächen entwickelten und evaluierten Prozesse an ihre technische Grenze kommen:

- 1) Kunststoffe, die als Frischmaterial keine Vorbehandlung benötigen, lassen sich nach Rezyklierung häufig nicht mehr ohne Vorbehandlung mittels Klebung verbinden [5].
- 2) Parameter des Vorbehandlungsprozesses auf Kunststoffen aus Frischmaterial lassen sich nicht ohne Anpassung auf Recyclingmaterial übertragen.

Die Oberflächenbehandlungen sind deswegen ab einem bestimmten und heute nicht vorhersagbaren Anteil an Regenerat bzw. Regranulat ggf. nicht mehr in identischer Weise wirksam – z. B. durch erhöhte Anteile an Additiven, Trennmitteln etc. Konkret wird dies beispielsweise anhand der Materialdatenblätter von kommerziell erhältlichen Rezyklaten deutlich: Im Gegensatz zu Frischmaterial werden hier teilweise sehr breite Eigenschaftsspannen angegeben, was eine verlässliche Abschätzung von Produkteigenschaften erheblich beeinträchtigt. In einigen Bereichen fehlen auch schlicht Erfahrungen, bis zu welchem Grad der Regranulatbeimischung die resultierenden Mischungen ähnliche Eigenschaften wie das Frischmaterial erreichen. Die aufwendige Anpassung und Neuoptimierung der Vorbehandlungsparameter für rezyklierte Materialien wird u. a. durch die Material- und Oberflächenveränderungen nach zweifacher thermischer Beanspruchung durch das erneute Aufschmelzen und Umformen beim Recycling verursacht. Eine besondere Rolle spielt dabei das Vorliegen von LMWOM an der Oberfläche [29, 30]. Diese nur lose an die Oberfläche gebundenen Fragmente haben eine adhäsionsmindernde Wirkung. Sie entstehen z. B. wenn die Intensität der (Plasma-)Vorbehandlung zu hoch gewählt wird. Gerade bei Rezyklatoberflächen ist das Vermeiden der LMWOM-Bildung eine bislang nicht untersuchte Fragestellung, zumal in Rezyklaten die Polymerkettenlänge im Vergleich zu Neuware deutlich reduziert sein kann und somit die Anfälligkeit zur LMWOM-Bildung erhöht ist.

Zudem spielt die chemische Veränderung durch Migration von zusätzlichen Additiven oder Verträglichkeitsvermittlern an die Oberfläche der Rezyklate eine besondere Rolle. Aktuelle Fragen, wie zum Beispiel, welche Höchstgrenze im Recyclingprozess für ein bestimmtes Additiv zulässig ist, bis zu der das Kleben mit Vorbehandlung noch gelingt, sind derzeit nicht vollständig beantwortbar. Ebenso weitestgehend unbeantwortet sind Fragen zur Intensität der Plasmabehandlung, bis zu der die Oberfläche der Rezyklate bzw. Rezyklatzusammensetzung effizient behandelt werden können und sich ähnliche Ergebnisse wie auf Neuware erzielen lassen. Die geplante Untersuchung und die daraus resultierende Anpassung der Vorbehandlungsmethoden ist damit ein zentraler Arbeitspunkt auf dem Weg zu einer verbesserten Circular-Economy mit Upcycling.

Das ADP bietet auch die Option, eine Plasmapolymerschicht auf einem Substrat abzuscheiden. Derartige Schichten können dabei durch die Einspeisung von Vorläuferverbindungen (Präkursoren) in das Plasma sowohl organische wie auch siliziumorganisch ausgerichtet werden.

Die Beschichtung mittels Plasma zur Haftvermittlung wurde bislang nur zum Einsatz für Frischmaterial [31] beschrieben und dabei positiv beurteilt. So können derartige Plasmapolymerschichten zur Haftvermittlung [32] sowie zur Erzeugung von Schutzschichten gegen Alterung eingesetzt werden [33]. Die Möglichkeit zur Beschichtung bietet beim Einsatz von Rezyklaten jedoch eine Reihe zusätzlicher Potenziale:

Die Beschichtung kann einen homogenen Oberflächenzustand für nachfolgende (Kleb-) Prozesse erzeugen, um eine gleichmäßige Adhäsion an die Rezyklatoberfläche zu gewährleisten sowie eine Sperrwirkung gegenüber der Migration von Additiven aufzubauen. Auch kann potenziell durch die Beschichtung das Zeitfenster zwischen Aktivierung und Klebung gegenüber einer reinen Aktivierung verlängert werden. Zudem kann durch die haftvermittelnde Wirkung der Beschichtung das Thermohydrolyseverhalten der Klebung rezyklierter Materialien positiv beeinflusst werden.

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Um die Forschungsziele erfolgreich zu erreichen, wurden mehrere methodisch strukturierte Schritte durchgeführt, die im Folgenden detailliert beschrieben werden.

Die Auswahl der Rezyklatmaterialien erfolgte auf Wunsch des projektbegleitenden Ausschusses (pbA). Verschiedene PP- und Polyamid (PA)6.6 Rezyklate und vergleichbare Neuware wurden ausgewählt und Prüfkörper für ein erstes Materialscreening im Kleinstmaßstab hergestellt. Die Ergebnisse der Materialcharakterisierung wurden evaluiert und verglichen, um für Rezyklate geeignete Oberflächencharakterisierungsverfahren herauszuarbeiten. Im Materialscreening hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften auffällige Materialien wurden ausgewählt und Prüfkörper der ausgewählten Materialien mit den Maßen 100 mm × 25 mm für weitere Untersuchungen hergestellt.

Anschließend wurde geprüft, in welchem Maße Rezyklate und Neuware mittels ADP-Behandlung mit verschiedenen Behandlungsparametern bzw. -intensitäten aktiviert wurden und Unterschiede herausgestellt. Die Behandlungsparameter wurden für jedes Material über Oberflächenenergien (OFE) und Zentrifugal-Haftfestigkeitsprüfungen (*centrifugal adhesion testing*, CAT) optimiert und das Prozessfenster definiert. Zur Validierung wurde ergänzend die Zugscherfestigkeit bestimmt. Für die Klebungen wurde auf Vorschlag des pbAs ein 2K-Epoxid-Klebstoff verwendet.

Neben der initialen Festigkeit wurde auch die Festigkeit von Klebungen, die definierten Temperatur-Luftfeuchtigkeits-Zyklen ausgesetzt wurden, bestimmt. Dafür wurde neben dem 2K-Epoxid-Klebstoff auch ein Acrylat-Haftklebstoff eingesetzt. Hier wurden über die Lagerung bei erhöhter Temperatur mögliche Additivmigrationen beschleunigt, um diesen Einfluss zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden mit typisch additivierten und nicht additivierten Rezyklaten erweitert, um den Einfluss der Additivierung herauszustellen.

Die Feuchte der PA6.6-Proben wurde als möglicher weiterer Einflussfaktor auf die Klebeigenschaften identifiziert. Dies wurde im Hinblick auf Unterschiede zwischen Rezyklat- und Neuwaretypen untersucht, indem die OFE nach ADP-Aktivierung bei Proben mit definierter Feuchte bestimmt wurde. Zusätzlich wurden Klebungen mit einem 2K-Epoxid und einem feuchtigkeitshärtenden 1K-PU durchgeführt.

Eines der Hauptziele des Forschungsprojekts war zudem die Bewertung der Eignung von ADP-Beschichtungen zur Nivellierung der Oberflächenvarianz des Rezyklats. Zusätzlich

wurden die Barriereigenschaften der Beschichtung gegen Additivmigrationen zusammen mit einer Adhäsionssteigerung für nachfolgende Verklebungen untersucht. Hierzu wurden siliziumorganische (basierend auf Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Präkursor) und rein organische (basierend auf Acetylen als Präkursor) Beschichtungen untersucht. Die Stabilität von Beschichtungen und ihr Einfluss auf die Klebfestigkeiten wurde unter verschiedenen Bedingungen, darunter ausgewählten klimatischen Bedingungen, sowohl mit Zugscherversuchen als auch mit Schälversuchen untersucht.

Die gesamtheitliche Betrachtung der Forschungsergebnisse ermöglichte es, Handlungsempfehlungen für die ADP-Aktivierung und -Beschichtung und den Einsatz von Rezyklaten für Oberflächenfolgeprozesse, insbesondere dem Kleben, zu entwickeln. Durch die systematische Durchführung der genannten Schritte wurde das Forschungsziel erfolgreich erreicht und ein fundierter Beitrag zum aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Oberflächentechnik in Bezug auf Kunststoffrezyklate geleistet. Die gewonnenen Erkenntnisse und die entwickelten Handlungsempfehlungen tragen durch die Wissenstransfermaßnahmen dazu bei, den Rezyklateinsatz zu stärken und neue Möglichkeiten für zukünftige Entwicklungen zu eröffnen. Die Ergebnisse bilden eine solide Grundlage für weitere Untersuchungen und Innovationen auf dem Gebiet der ADP-Behandlung und dem Kleben von Kunststoffrezyklaten.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Verwendete Materialien

Im Rahmen des Projekts wurden 15 verschiedene Rezyklatmaterialien (HDPE, PP und Polyamid (PA) 6.6, teilweise mit Glasfaseranteil (GF) von bis zu 30 %) und Neuware als Referenz (vgl. Tabelle 4-1) sowie drei verschiedene Klebstoffe und ein Haftklebeband (vgl. Tabelle 4-2) auf Wunsch des pbA untersucht. Sofern möglich, wurde eine dem Rezyklat vergleichbare Neuware des gleichen Herstellers ausgewählt (PP V2 zu PP R2, PA6.6 V1 zu PA 6.6 R2, PA6.6 GF30 V1 zu PA6.6 GF30 R3).

Die Kunststoffe wurden für das Materialscreening mit einem Miniaturcompounder (HAAKE MiniLab, Thermo Fisher Scientific Messtechnik GmbH, Erlangen) zu runden Platten (Durchmesser 25 mm) verarbeitet. Ausgewählte Kunststoffe (PP R1, PP R2, PA6.6 R1, PA6.6 R2, PA6.6 GF30 R1, PA6.6 GF30 V1) wurden zu Platten mit den Abmessungen 25 mm × 25 mm × 3 mm spritzgegossen. PP V2, PP GF30 V1 und PA6.6 GF30 R4 lagen bereits als spritzgegossene Platten vor. Des Weiteren wurden im Verlauf des Projekts PP-Rezyklate mit Additivierung (additiviert für eine definierte, nicht näher spezifizierte Anwendung) (PP R3 add.) und speziell nicht additiviert (PP R3 n.add.) (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen) in Form von spritzgegossenen Platten zur Verfügung gestellt.

Ursprünglich waren im Forschungsprojekt Abmischungen von Rezyklat und Neuware in definierten Anteilen geplant. Auf ausdrücklichen Wunsch des pbA wurden nur industriell verfügbare Materialien mit hohem Rezyklatanteil ausgewählt, um Grenzen in den Versuchsreihen zu betrachten. Dafür wurde die Gesamtzahl der untersuchten Materialien erhöht, um Ausreißer nicht zu stark zu gewichten.

Die vom IFAM selbst hergestellten rezyklierten HDPE-Proben wurden aus Waschmittelverpackungen mittels einer Heizpresse bei 180 °C und einem Druck von 50 bar hergestellt. Hierbei wurden Verfahren mit Trennmittel (mT) und ohne Trennmittel (oT) verwendet. Bei der Herstellung mit Trennmittel wurden die verwendeten Werkzeuge mit Marbocote HP7 Formtrennmittel versehen.

Tabelle 4-1: Bezeichnung, Hersteller, Kürzel und Herkunft (Neuware, Post-Consumer-Rezyklat (PCR) oder Post-Industrial-Rezyklat (PIR)) der verwendeten Kunststoffe.

Kürzel	Bezeichnung/Hersteller	Materialherkunft
HDPE-frisch	PE-HWST, Simona AG, Kirn	Neuware
HDPE-Rez-mT	IFAM, mit Trennmittel gefertigt, s. Kommentar oben	PCR
HDPE-Rez-oT	IFAM, ohne Trennmittel gefertigt, s. Kommentar oben	PCR
PP R1	DYCOM R PP ungefüllt, V-12938-1 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PP R2	Altech PP-B ECO 1000/906 BK1238-20 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	PCR
PP R3 add.	PP-Rezyklat mit Additivierung (additiviert für eine definierte, nicht näher spezifizierte Anwendung) (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PP R3 n.add.	PP-Rezyklat nicht additiviert (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PP V1	Hostacom M2 N42 (LyondellBasell Industries N. V., Rotterdam, Niederlande)	Neuware
PP V2	Altech PP-B A 1000/120 UV (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	Neuware
PP-Simona	Simona PPs (Simona AG, Kirn)	Neuware
PP GF30 R1	DYCOM R PP GF30, V-12938-2 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 R1	DYMID R PA 6.6 ungefüllt, V-12940-1 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 R2	Altech PA6.6 ECO 1000/561 BK0002-00 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	PIR
PA6.6 V1	Altech PA6.6 A 1000/109 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	Neuware
PA6.6 Susta-plast	Sustamid 6 natur (Röchling Sustaplast KG Lahnstein)	Neuware
PA6.6 GF15 R1	DYMID R PA 6.6 GF 15, V-12940-2 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 GF15 R2	DYMID R PA 6.6 GF 15, V-12940-3 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 GF30 R1	DYMID R PA 6.6 GF 30, V-12940-4 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 GF30 R2	DYMID R PA 6.6 GF 30, V-12940-5 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6 GF30 R3	Altech PA6.6 ECO 2030/310 NC0001-0 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	PIR
PA6.6 GF30 R4	PA6.6 (almaak international GmbH, Krefeld)	PIR

PA6.6 GF30 V1	Altech PA6.6 A 2030/109 GF30 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	Neuware
----------------------	---	---------

Tabelle 4-2: Bezeichnung, Hersteller und Klebstofftyp der verwendeten Klebstoffe.

Bezeichnung/Hersteller	Klebstofftyp
AD840 (Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA, Windach)	2K Epoxid
Araldite 2011 (Huntsman Advanced Materials GmbH, Basel, Schweiz)	2K Epoxid
Sikaflex 221 (Sika Deutschland GmbH, Bad Urach)	1K Polyurethan
DuploCOLL 101 HCR (Lohmann GmbH & Co.KG, Neuwied)	Acrylat-Klebeband

4.2 Feuchte von PA6.6

Bei den PA6.6-Materialien wurde der Einflussfaktor Materialfeuchte betrachtet. Die Feuchte des hygrokopischen Materials ist abhängig der Umgebungsbedingungen. Es wurden drei Feuchtezustände definiert: feucht (min. 2 Tagen Lagerung der Platten in Wasser eingetaucht), trocken (Lagerung im Normklima), getrocknet (Trocknung bei 80 °C für 24 h) und rückgetrocknet (feuchte Proben für drei Wochen bei Normklima gelagert).

4.3 Oberflächenanalytik

4.3.1 Kontaktwinkelmessungen

SKZ

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mittels Tropfenkonturanalyse mit dem Kontaktwinkelmessgerät Drop Shape Analyzer DSA30 (KRÜSS GmbH, Hamburg) durchgeführt. Als Prüfflüssigkeiten wurden Wasser und Diiodmethan (beide p.a. Reinheit) verwendet. Je Prüfflüssigkeit wurden fünf Tropfen mit Tropfenvolumina von 2,5 µl (Wasser) bzw. 1,5 µl (Diiodmethan) abgelegt und sieben Sekunden nach dem Ablegen ausgewertet. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel bei der Tropfenkonturanalyse wurden Young-Laplace-Fits vorgenommen. Die Auswertung der Kontaktwinkel und Berechnung der OFE bzw. -energieanteile erfolgte nach der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble (OWRK) [34–36]. Die Prüfung erfolgte bei Normklima (23 °C, 50 % RH).

Zudem wurden Proben für 2 Wochen bei 80 °C ausgelagert und anschließend Kontaktwinkelmessungen wie beschrieben durchgeführt. Zusätzlich wurden die Proben nach der Auslagerung mit Wasser bzw. Ethanol abgewaschen und Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

IFAM

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mittels Tropfenkonturanalyse mit dem OCA 50 Kontaktwinkelmessgerät mit der dazugehörigen SCA 20 Auswertungssoftware von DataPhysics (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, DE) bei Normklima (23 °C, 50 % RH) durchgeführt. Als Prüfflüssigkeiten wurden Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan (p.a. Reinheit) verwendet. Die Auswertung und Berechnung der OFE bzw. -energieanteile erfolgte nach der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble (OWRK) [34–36]. Die OFE-Ergebnisse die mit „1 Tag“ bezeichnet sind, stammen von Proben, die für einen Tag bei Normklima vor den Kontaktwinkelmessungen ausgelagert wurden.

4.3.2 Rauheitsmessungen

Die Rauheitsmessungen erfolgten mit dem optischen Profilometer S neox (Sensofar-Tech, S.L., Terrassa, Spanien). Als Messmodus wurde die Fokus-Variation verwendet. Ein Bereich von 2 mm × 2 mm wurde je Messung untersucht. Je Material wurden drei Messungen durchgeführt. Die Bestimmung der Rauheitskennwerte erfolgte nach DIN EN ISO 25178-2:2012 mit einem S-Filter von 2,5 µm (Gauß), einem Polynom 2. Grades als F-Operator und einem L-Filter von 0,8 mm (Gauß).

4.3.3 XPS

Die XPS-Untersuchungen erfolgten mit einem Thermo K-Alpha K1102-System. Parameter: Abnahmewinkel der Photoelektronen 0°, monochromatisierte AlK α -Anregung, Constant Analyser Energy-Mode (CAE) mit 150 eV Passenergie in Übersichtsspektren sowie 40 eV in energetisch hochaufgelösten Linienspektren, Analysenfläche: Ø 400 µm. Die Neutralisation von elektrisch nichtleitenden Proben erfolgt durch eine Kombination von niederenergetischen Elektronen und niederenergetischen Argon-Ionen.

4.4 Oberflächenbehandlung mittels ADP

SKZ

Die Plasmavorbehandlungen erfolgten mittels ADP (Plasmagenerator FG5001, Plasmaerzeuger RD2004 und rotierende Edelstahl-Düse des Typs 22826 (Behandlungsbreite ca. 22 mm, Winkel 14°), Plasmatrete GmbH, Steinhagen) mit Druckluft (2,5 bar). Die Spannung (280 V), Stromstärke (9,9 A) und die PCT (100 %) wurden konstant gehalten. Der

Behandlungsabstand und die Behandlungsgeschwindigkeit variierten. Ein Teil der Proben wurde mehrfach behandelt (bis zu drei Mal).

IFAM

Für die Aktivierung der Proben wurde eine modifizierte AD-Anlage der Firma Plasmatreteat (Steinhagen, DE), openair Plasma, verwendet. Dabei wurde ein FG 5001 Generator (Plasmatreteat GmbH, Steinhagen, DE) zusammen mit einem HTR-12 Transformator und die RD 1004 Rotationsdüse (Plasmatreteat GmbH, Steinhagen, DE) mit einem Düsenkopf AGR 123A (Plasmatreteat GmbH, Steinhagen, DE) benutzt. Weiterhin wurde ein 3-Achs-Verfahrensystem der Firma isel (isel Germany GmbH, Eichenzell, DE) inkl. zugehöriger Steuerungssoftware genutzt. Die Gasströme wurden mittels Gasflussreglern (EL-Flow, Bronkhorst Deutschland Nord GmbH, Kamen, DE) kontrolliert. Als Ionisationsgas wurde Druckluft verwendet. Für die Beschichtung mittels HMDSO wurde dieselbe Anlage mit einer anderen Düse (Einzeldüse PFW10) verwendet.

Für die Beschichtung der Proben mittels Acetylen wurde eine modifizierte AD-Anlage der Firma Plasmatreteat (Steinhagen, DE), openair Plasma, verwendet. Dabei wurde ein Generator FG5005S (Plasmatreteat GmbH, Steinhagen, DE) zusammen mit der Einzeldüse PFW10 (Plasmatreteat GmbH, Steinhagen, DE) benutzt. Als Ionisationsgas wurde Stickstoff verwendet.

4.5 Untersuchungen der mechanischen Festigkeit

4.5.1 CAT

CAT-Klebeversuche wurden am SKZ durchgeführt, indem Kunststoff-Probekörper mit dem Klebstoff AD840 bzw. dem Acrylat-Klebeband DuploColl 101 HCR mit Edelstahl-Prüfstempeln gefügt wurden. Die Fügeflächen der Prüfstempel wurden zur Feinstreinigung mit einer statischen ADP-Düse (CAT600, Tigres GmbH, Marschacht) behandelt. Die Klebschichtdicke bei Klebungen mit AD840 wurde durch das Einmischen von 3 Gew. % Glaskugeln (160 – 180 µm Durchmesser) eingestellt. Das Einmischen erfolgte im Vakuumzentrifugalmischer (Thinky Planetary Vacuum Mixer, Thinky USA Inc., USA). Die Härtung erfolgte für eine Woche in Normklima. Die Prüfung erfolgte mit der analytischen Zentrifuge LUMIFrac (LUM GmbH, Berlin). Die qualitative Bewertung der Brüche erfolgte in Anlehnung der in DIN EN ISO 10365:2022 aufgeführten Klassifizierung von Bruchbildern.

4.5.2 Zugscherversuche

Zugscherversuche wurden am SKZ in Anlehnung an DIN EN 1465 durchgeführt. Dazu wurden je zwei artgleiche Substrate mit den Klebstoffen AD840 bzw. Sikaflex 221 überlappend miteinander geklebt, wobei mithilfe von Abstandshaltern eine Schichtdicke von 200 μm (für AD840) bzw. 1 mm (für Sikaflex 221) eingestellt wurde. Ein Teil der Klebungen wurde mit vorbehandelten Fügebauteilen durchgeführt. Die Härtung erfolgte für eine Woche in Normklima. Mit einem Teil der Proben wurden Warmlagerungen bei 80 °C für 7 bzw. 30 Tage durchgeführt. Außerdem wurden Klimawechseltests in Anlehnung an PV1200 (zyklische Wechsel bei Temperaturen zwischen -40 und +80 °C) für sechs Wochen durchgeführt. Anschließend wurden die Probekörper in einer Universalprüfmaschine Z250 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Deutschland) in Normklima bis zum Bruch geprüft. Die qualitative Bewertung der Brüche erfolgte in Anlehnung der in DIN EN ISO 10365:2022 aufgeführten Klassifizierung von Bruchbildern.

Zugscherversuche wurden am IFAM in Anlehnung an DIN EN 1465 durchgeführt. Dazu wurden je zwei artgleiche Substrate mit dem Klebstoff Araldite 2011 überlappend miteinander verklebt, wobei mithilfe von Abstandshaltern eine Schichtdicke von 0.1 mm eingestellt wurde. Die Härtung erfolgte für eine Stunde im Ofen (Thermo UT 12 P, Thermo Electron LED GmbH, Langenselbold, DE) bei 70 °C und danach 5 Tage bei Normklima. Anschließend wurden die Proben in einer Universalprüfmaschine Z020 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, DE) mit einem 20 kN Kraftaufnehmer (Typ KAP-TC) und Prüfbacken (Typ 8406) im Normklima bis zum Bruch geprüft. Es wurde die Software testXpert® II (V3.71, Zwick) verwendet. Die Verklebung der Proben erfolgte innerhalb von 2 Stunden nach der ADP-Behandlung, wenn nicht anders erwähnt.

Außerdem wurden mit ausgewählten Proben Klimawechseltests in Anlehnung an PV 1200 (zyklische Wechsel bei Temperaturen zwischen -40 und +80 °C) für sechs Wochen durchgeführt.

4.5.3 Schälversuche

Schälversuche wurden am IFAM in Anlehnung an EN 1939 durchgeführt. Dazu wurden zwei Streifen Klebeband (Breite 24 mm, Länge 300 mm) mit kontrolliertem Druck (2 kg Rolle) auf die zu untersuchende Probe (60 mm x 60 mm) geklebt, das freie Ende einer der Streifen wurde in den Probenhalter eingeführt und im 180°-Winkel direkt von der Platte abgezogen. Anschließend wurde das Experiment mit dem zweiten Streifen

durchgeführt. Mit einem Teil der Proben wurden Warmlagerungen bei 80 °C im Ofen für 30 Tage durchgeführt.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Materialscreening

Für ein erstes Screening der Materialien wurden verschiedene Oberflächeneigenschaften untersucht. Das Materialscreening wurde mit kreisförmigen Platten (Durchmesser 25 mm) durchgeführt, die mit dem Miniaturcompounder hergestellt wurden, sofern nicht bereits Platten vorhanden waren (vgl. Kapitel 4.1).

Die mittlere arithmetische S_a und die mittlere quadratische Höhe S_q sind in Abbildung 5-1 gezeigt. Die Materialien zeigen im Rahmen der Schwankungen nur geringfügige Unterschiede. Die makroskopische Rauheit kann als Einflussparameter im Vergleich von Rezyklat und Neuware folgend also vernachlässigt werden.

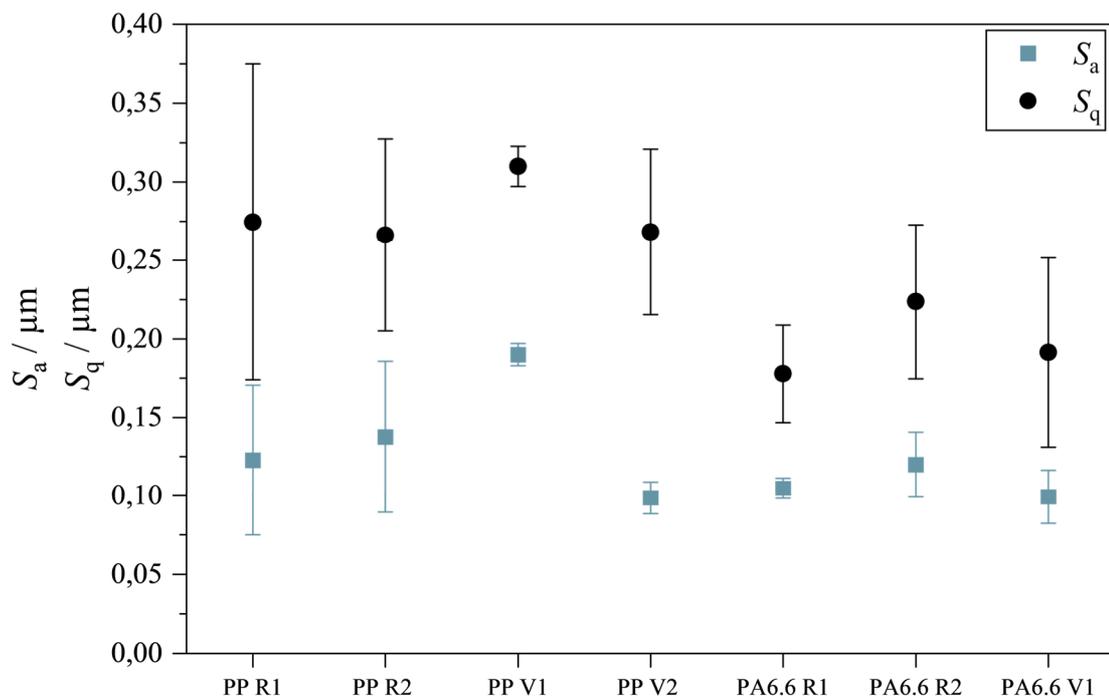


Abbildung 5-1: Mittlere arithmetische S_a und mittlere quadratische Höhe S_q verschiedener PP- und PA6.6-Typen.

Die freien OFE mit ihren polaren und dispersen Anteilen wurden mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt und sind in Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 dargestellt.

Mit der Ausnahme von PP V1 liegen die OFE der PP-Typen auf einem ähnlichen Niveau. PP V1 zeigt eine niedrigere OFE. Dies wurde durch Wiederholungsmessungen mit mehreren Substraten bestätigt. Die PA6.6-Materialien weisen verschiedene OFE auf. Es sind keine systematischen Unterschiede zwischen Rezyklat und Neuware erkennbar.

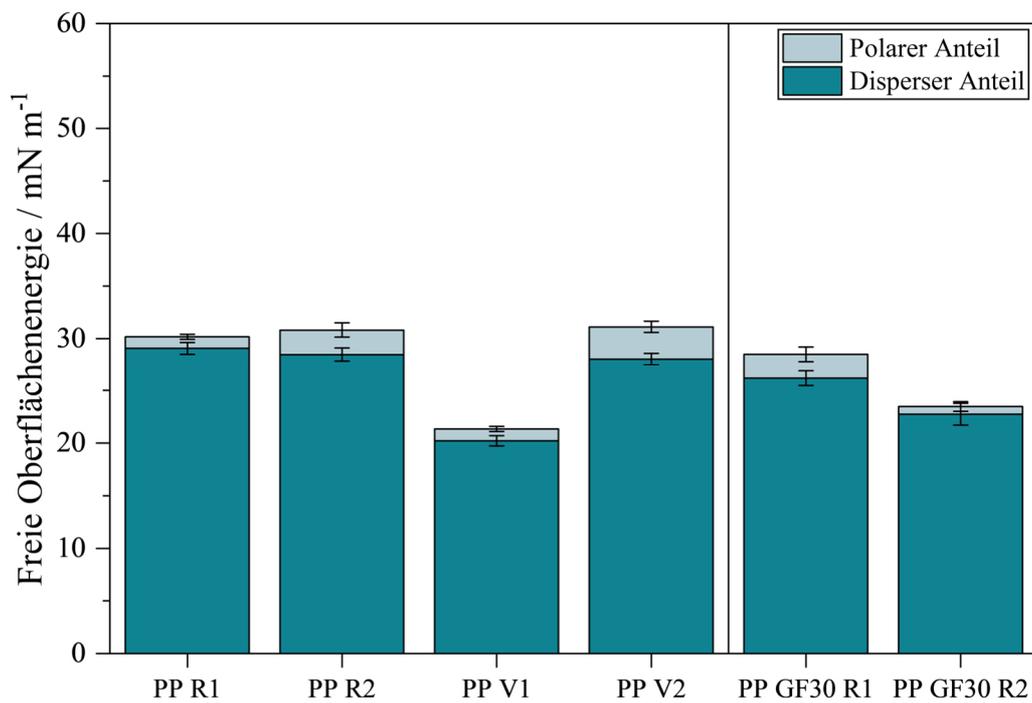


Abbildung 5-2: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen.

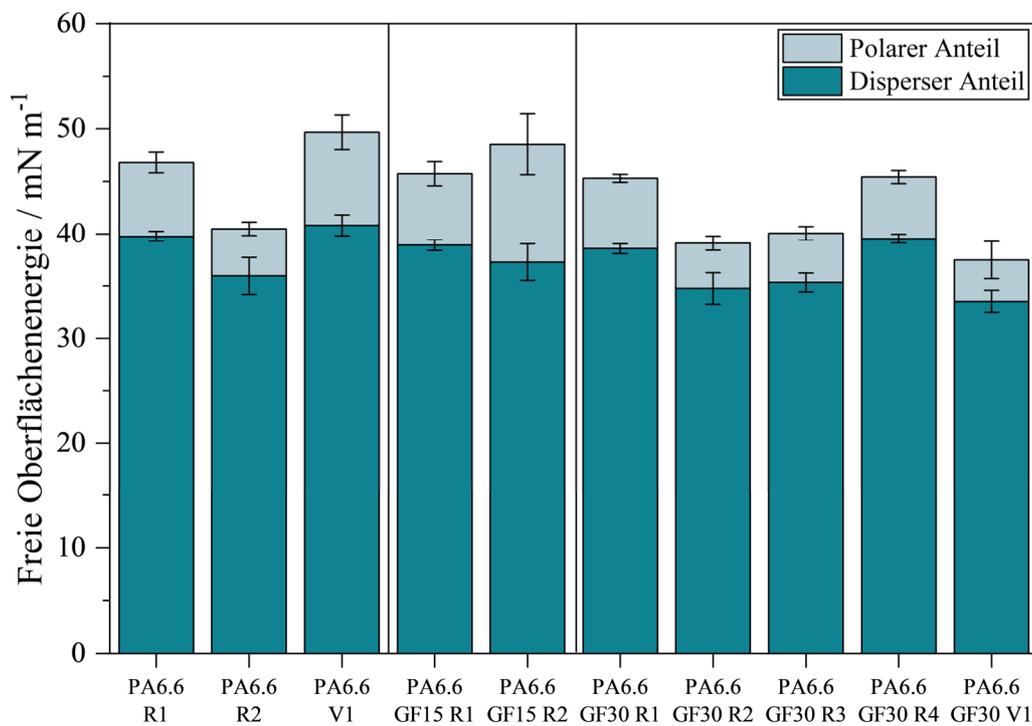


Abbildung 5-3: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PA6.6-Typen.

Als erstes Screening wurden die PP-Materialien mit ADP mit einem Parametersatz (Behandlungsabstand: 8 mm, Behandlungsgeschwindigkeit: 9 m/min) behandelt und die freie OFE bestimmt (vgl. Abbildung 5-4). Durch die Vorbehandlung wurde die OFE um ca. 100 % erhöht. Die OFE von PP V1, welche im Referenzzustand (unbehandelt) vergleichsweise niedrig lag, ist nach der Vorbehandlung auf dem gleichen Niveau wie die anderen PP-Materialien.

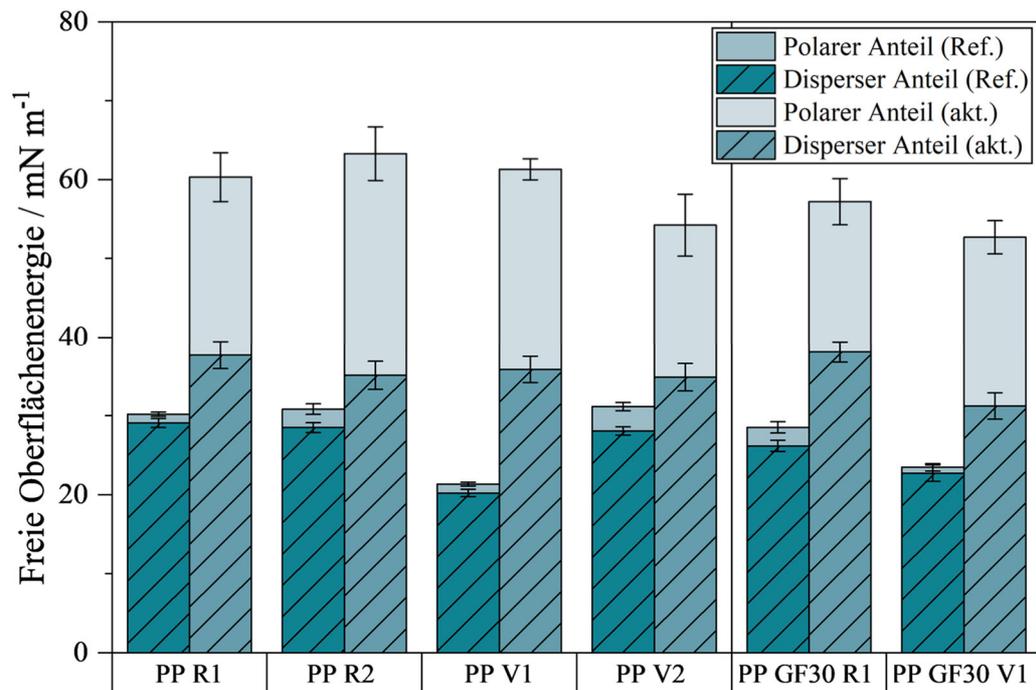


Abbildung 5-4: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen im Referenzzustand und nach ADP-Vorbehandlung (Behandlungsabstand: 8 mm, Behandlungsgeschwindigkeit: 9 m/min).

Des Weiteren wurden Alterungseffekte gescreent, indem die Materialien für zwei Wochen bei 80 °C einer beschleunigten Alterung unterzogen wurden. Im Anschluss wurde die freie OFE bestimmt, um zu prüfen, ob niedermolekulare Bestandteile, beispielsweise Additive, durch die Warmlagerung an die Oberfläche diffundierten. Zudem wurde die Oberfläche mit Wasser bzw. Ethanol abgewaschen, um zu prüfen, ob eine Entfernung möglichen Verunreinigungen durch die Lösemittel möglich ist. Im Anschluss an die Reinigung erfolgte ebenfalls eine Bestimmung der freien OFE (vgl. Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6).

Bei PP R2, PP V2 und PA6.6 R1 bzw. R2 wurde eine Verringerung der OFE nach beschleunigter Alterung festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass migrationsfähige

Kunststoffbestandteile an die Oberfläche gelangten und zu einer Verringerung der OFE führten. Durch das Abwaschen der Oberfläche mit Wasser bzw. Ethanol konnte eine OFE auf dem Niveau des Referenzzustands wiederhergestellt werden. Niedermolekulare Bestandteile auf der Oberfläche konnten durch die Reinigung also entfernt werden. Die aufgefängenen Waschflüssigkeiten wurden mittels NIR spektroskopisch untersucht. Eine Auswertung der Spektren erwies sich im Rahmen der Messauflösung des Spektrometers als nicht erfolgreich.

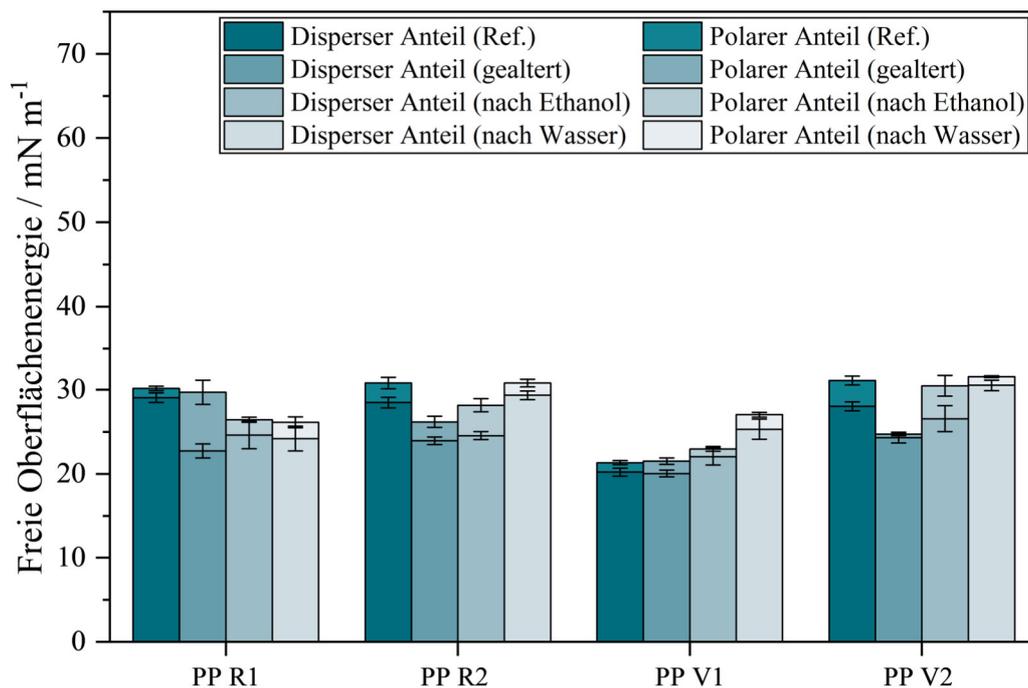


Abbildung 5-5: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen im Referenzzustand, direkt nach beschleunigter Alterung (2 Wochen, 80 °C) und nach dem Abwaschen der Proben mit Wasser bzw. Ethanol im Anschluss der beschleunigten Alterung.

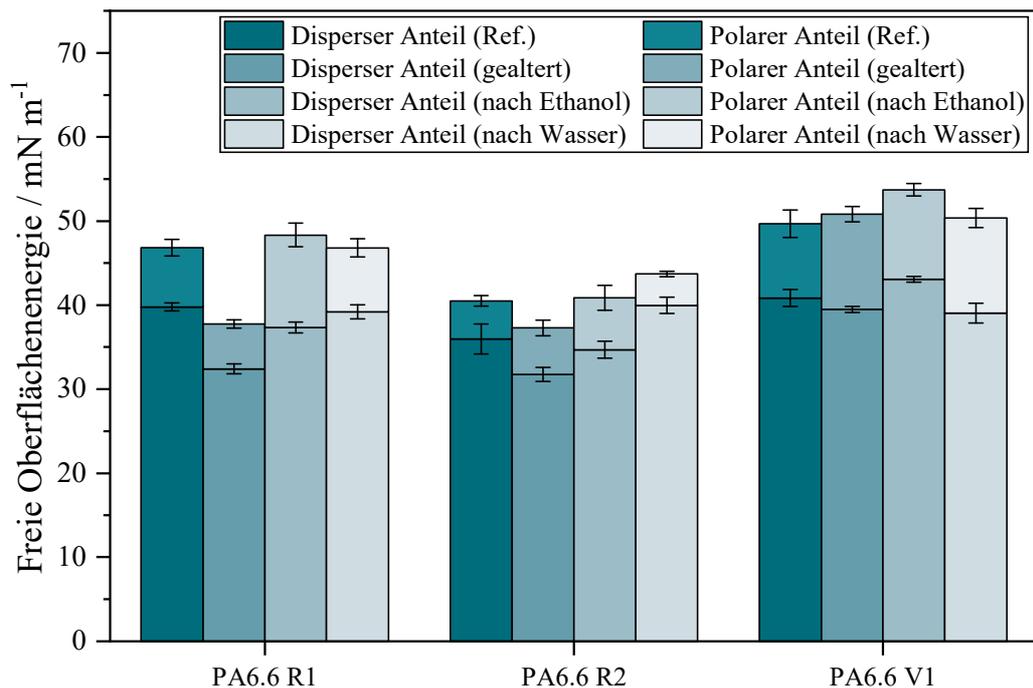


Abbildung 5-6: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PA6.6-Typen im Referenzzustand, direkt nach beschleunigter Alterung (2 Wochen, 80 °C) und nach dem Abwaschen der Proben mit Wasser bzw. Ethanol im Anschluss der beschleunigten Alterung.

Für das Screening der Klebfestigkeit wurden CAT-Klebungen mit den PP und PA6.6-Materialien mit dem Klebstoff AD840 durchgeführt. Klebungen mit den PP-Materialien wurden zusätzlich zum Referenzzustand auch mit aktiviertem PP (ADP, 8 mm Behandlungsabstand, 9 m/min Behandlungsgeschwindigkeit) durchgeführt. Die CAT-Zugfestigkeiten sind für PP in Abbildung 5-7 und für PA6.6 in Abbildung 5-9 gezeigt.

Bei den PP-Materialien zeigen die Rezyklate im Referenzzustand sehr geringe CAT-Zugfestigkeiten. Durch die Vorbehandlung werden die Festigkeiten von PP R1, R2 und V2 auf ein ähnliches Niveau angehoben. Die Festigkeit von PP V1 liegt wesentlich höher und zeigt ein anderes Bruchbild (kohäsiver Fügeiteilbruch (CSF) statt Adhäsionsbruch mit Weißbruch (SWAF), vgl. Abbildung 5-8). In den gezeigten OFE war dieser Trend nicht ersichtlich. Der Grund für diese hohen Festigkeiten konnte nicht ermittelt werden und deutet auf spezielles Materialverhalten hin.

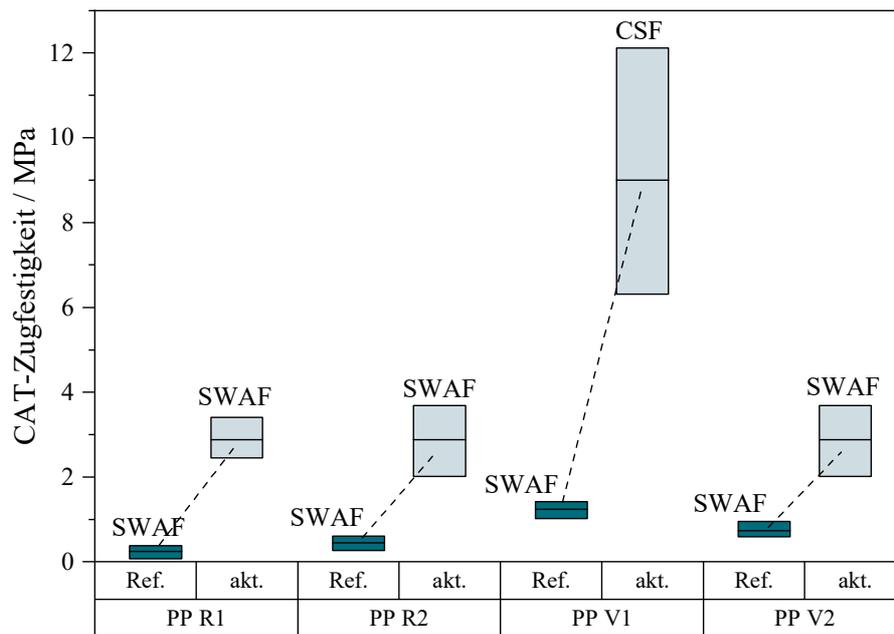
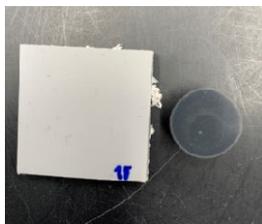
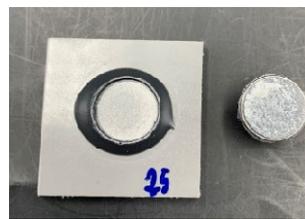


Abbildung 5-7: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PP-Materialien im Referenzzustand und aktiviert (ADP, 8 mm Behandlungsabstand, 9 m/min Behandlungsgeschwindigkeit), geklebt mit AD840.



a)



b)

Abbildung 5-8: Bruchbilder von PP V1-Kleberverbindungen mit dem Klebstoff AD840, links ist jeweils das Substrat und rechts die Stempelseite abgebildet.

a) Referenz, SWAF.

b) aktiviert (ADP, 8 mm Behandlungsabstand, 9 m/min Behandlungsgeschwindigkeit, CSF).

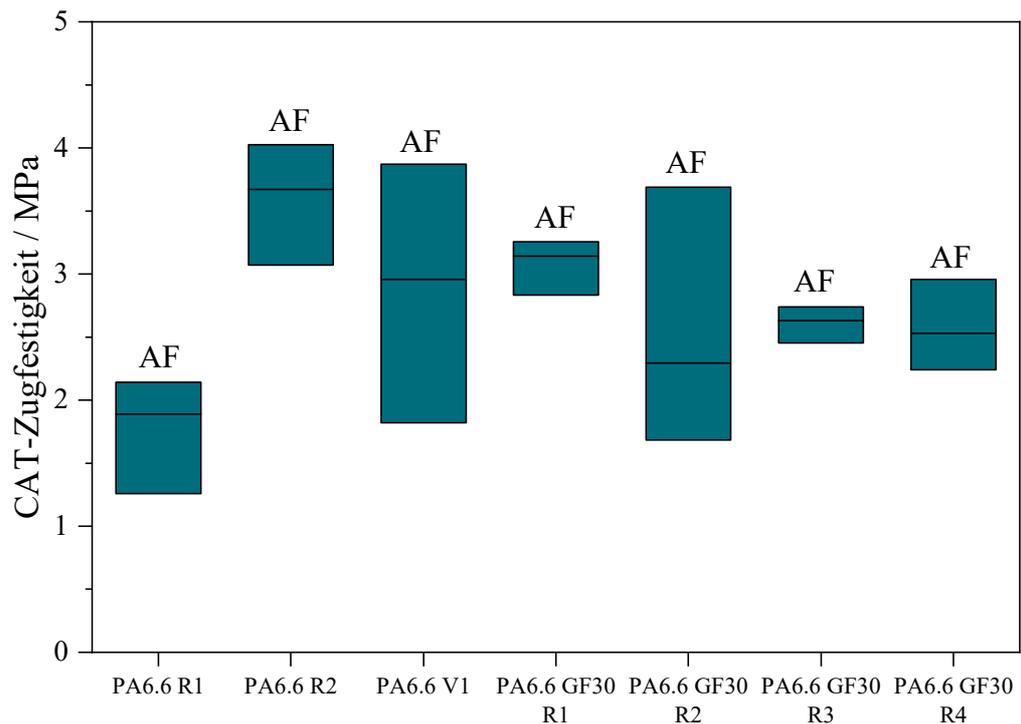


Abbildung 5-9: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6-Materialien, geklebt mit AD840.

Für die weiteren Untersuchungen von PP und PA6.6 wurden zwei Rezyklate und mindestens eine Neuware je Kunststofftype ausgewählt. Die Materialien, die noch nicht als Plattenmaterial vorlagen, wurden zu Platten gespritzt. Für PP wurde neben PP R1, PP R2, PP V2 auch PP V1 ausgewählt, da PP V1 eine vergleichsweise hohe CAT-Zugfestigkeit im Screening zeigte. Für PA6.6 wurde PA6.6 R1, PA6.6 R2 und PA 6.6 V1 zu Platten gespritzt. Für PA6.6 GF30 wurde aufgrund der vergleichweisen großen Schwankung der CAT-Zugfestigkeit PA6.6 GF30 R2 und PA6.6 GF30 R4 ausgewählt. Als Referenz wurde PA6.6 GF30 V1 verwendet.

5.2 Einfluss der ADP-Vorbehandlung auf die Oberflächenenergie

Für eine tiefere Untersuchung der Effekte der ADP-Vorbehandlung auf die Rezyklatoberflächen wurde die Aktivierung unter einer Variation der Behandlungsparameter Abstand, Geschwindigkeit und Zyklenzahl durchgeführt und die freien OFE bestimmt.

5.2.1 PP

Die freien OFE der PP-Materialien sind in Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-12 gezeigt. Mit steigender Intensität der ADP-Vorbehandlung steigt tendenziell die freie OFE. Bei PP V2 und PP R1 wurde bei der geringsten Behandlungsgeschwindigkeit (2 m/min) und

damit sehr hohen Behandlungsintensität eine starke Schwankung der einzelnen Kontaktwinkel festgestellt, was auf eine Überbehandlung hindeutet. Dies ist bei PP R2 nicht zu beobachten. Insbesondere die intensiven Parameterkombinationen scheinen sich vorteilhaft auf die OFE auszuwirken. Das Prozessfenster ist insgesamt breit.

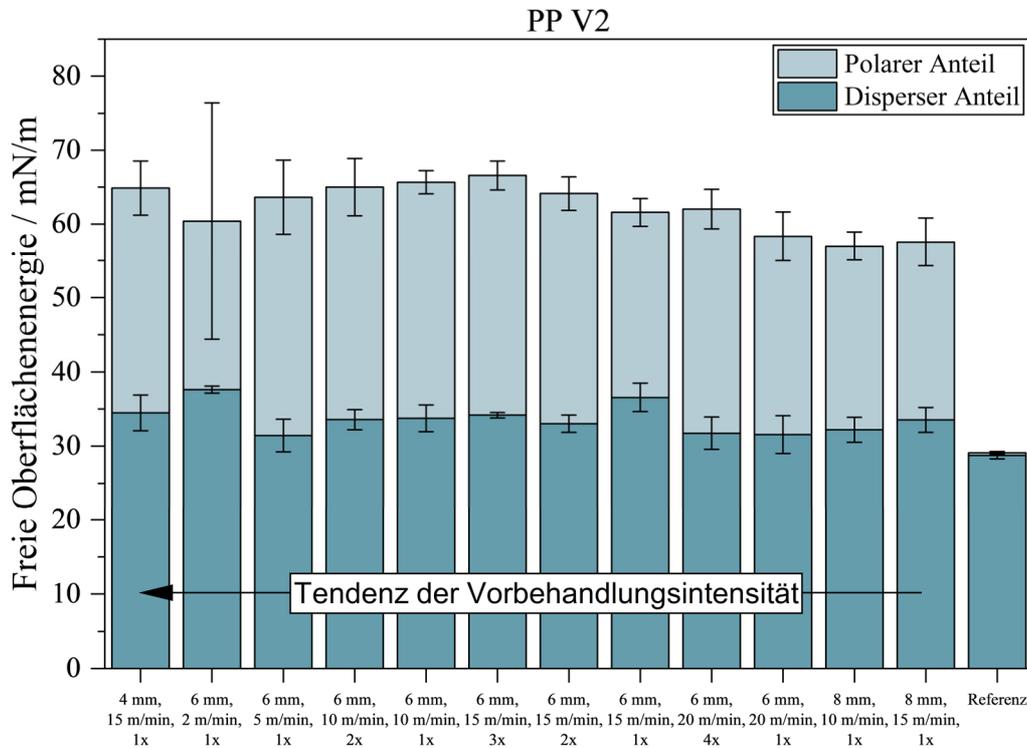


Abbildung 5-10: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP V2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).

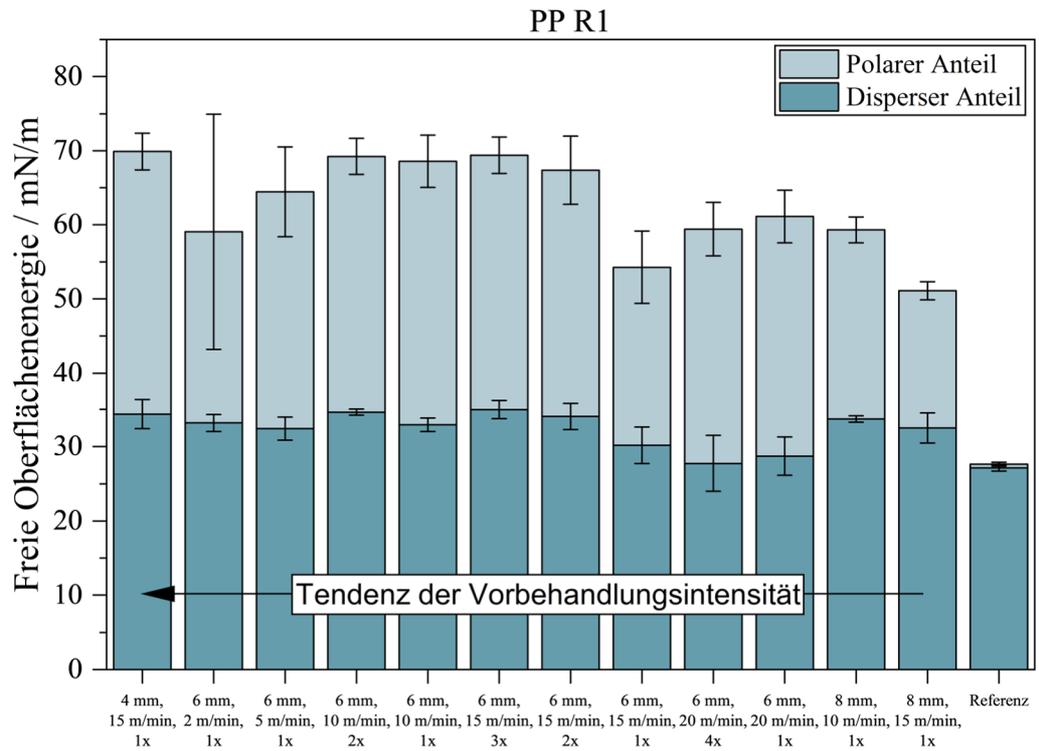


Abbildung 5-11: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP R1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).

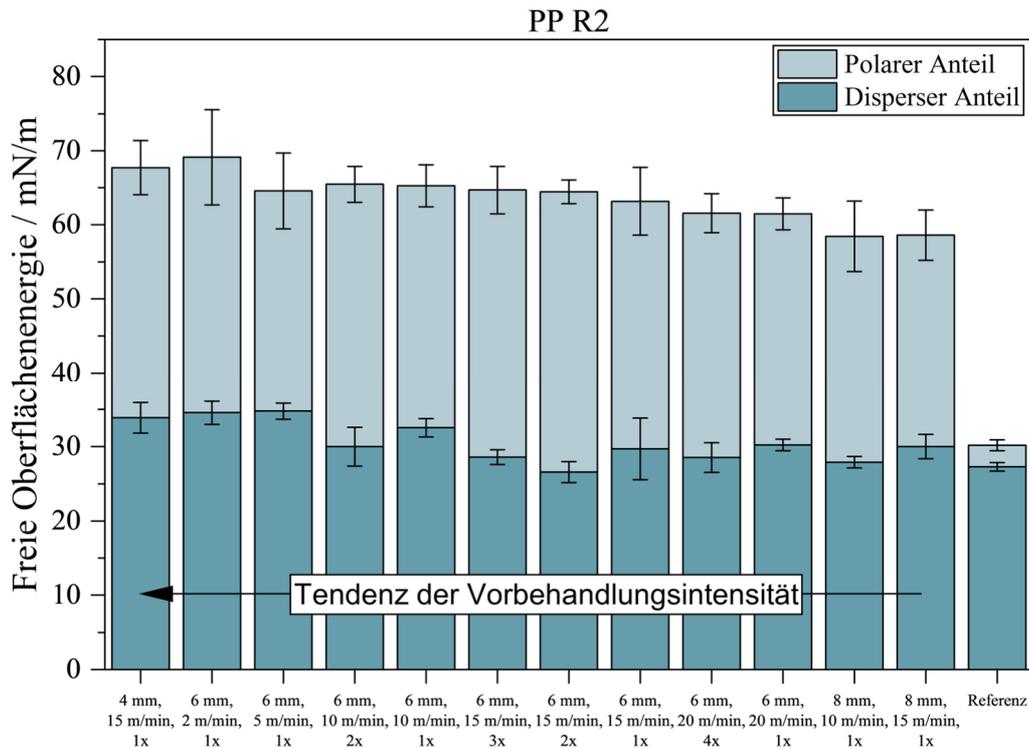


Abbildung 5-12: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).

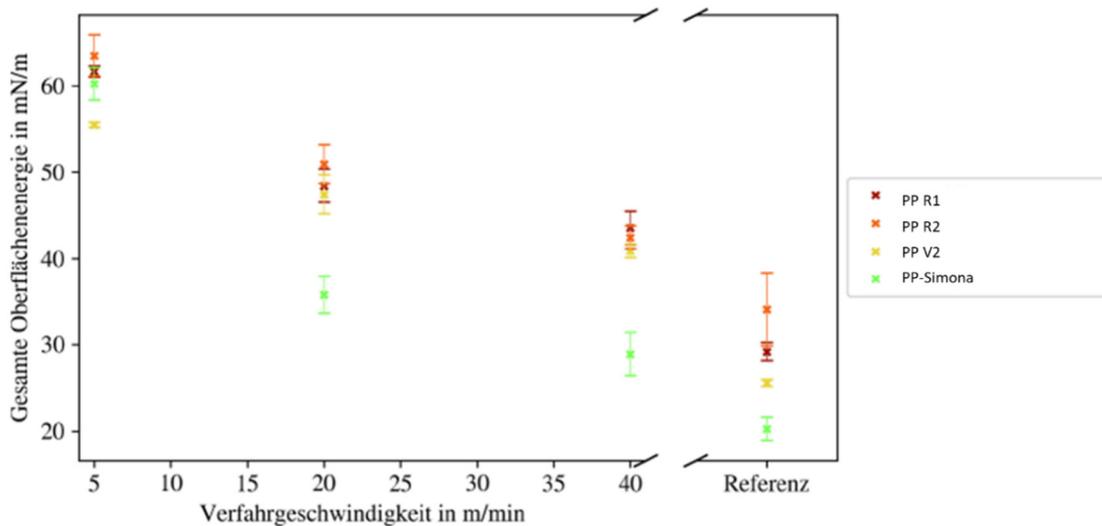


Abbildung 5-13: Vergleich der Oberflächenenergien des PP-Frischmaterials mit PP-Rezyklat ohne und mit AD-Plasma Behandlungen bei verschiedenen Verfahrensgeschwindigkeiten.

In Abbildung 5-13 werden die OFE der untersuchten PP-Materialien den Ergebnissen des Frischmaterials (PP-Simona) gegenübergestellt. Die PP-Rezyklate weisen grundsätzlich eine höhere OFE auf. Während Frischmaterial und Rezyklate von 40 m/min auf 20 m/min

einen ähnlichen Anstieg der OFE aufweisen, steigt dieser von 20 m/min auf 5 m/min beim Frischmaterial stärker an als bei den Rezyklaten. So nähern sich die Werte fast aller untersuchten PP-Materialien bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 5 m/min auf einem Niveau von über 60 mN/m einander an.

5.2.2 PA6.6

Bei den PA6.6-Materialien wurde der Einflussfaktor Materialfeuchte zusätzlich zum Einfluss der ADP-Aktivierung untersucht. Die Feuchte des hygroskopischen Materials ist abhängig der Umgebungsbedingungen. Es wurden drei Feuchtezustände definiert (vgl. Kapitel 4.2): trocken, feucht und getrocknet.

Die freien OFE der PA6.6-Materialien sind in Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 gezeigt. Detailliertere Darstellungen mit einer Aufteilung der OFE in polare und disperse Anteile sind im Anhang zu finden (Abbildung 9-1 bis Abbildung 9-6). Die OFE von PA6.6 im Referenzzustand zeigen keine Unterschiede zwischen feuchtem und getrocknetem Material. Durch die ADP-Aktivierung wird die freie OFE erhöht. Dies geschieht bei dem getrockneten Material bei den Behandlungsparametern vergleichsweise niedriger Intensität in größerem Maße. Bei den Behandlungsparametern vergleichsweise höherer Intensität ist dies vernachlässigbar. Dies deutet darauf hin, dass bei einer ADP-Aktivierung niedriger Intensität die Feuchte einen größeren Einfluss auf die Klebfestigkeit als bei einer Aktivierung höherer Intensität hat. Im Referenzzustand ist, ausgehend von den Werten der freien OFE, ebenfalls kein Einfluss der Feuchte zu erwarten. Zur Prüfung des Feuchteinflusses auf die Adhäsion wurden anschließend Klebungen hergestellt, die in Kapitel 5.3.2 vorgestellt werden.

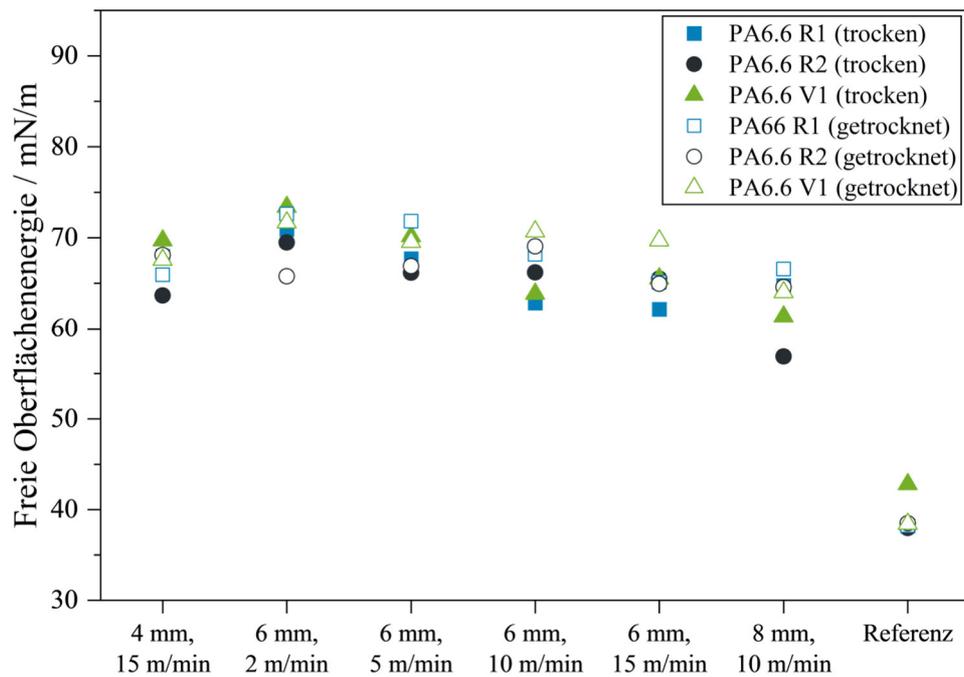


Abbildung 5-14: Freie Oberflächenenergien verschiedener PA6.6-Typen nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).

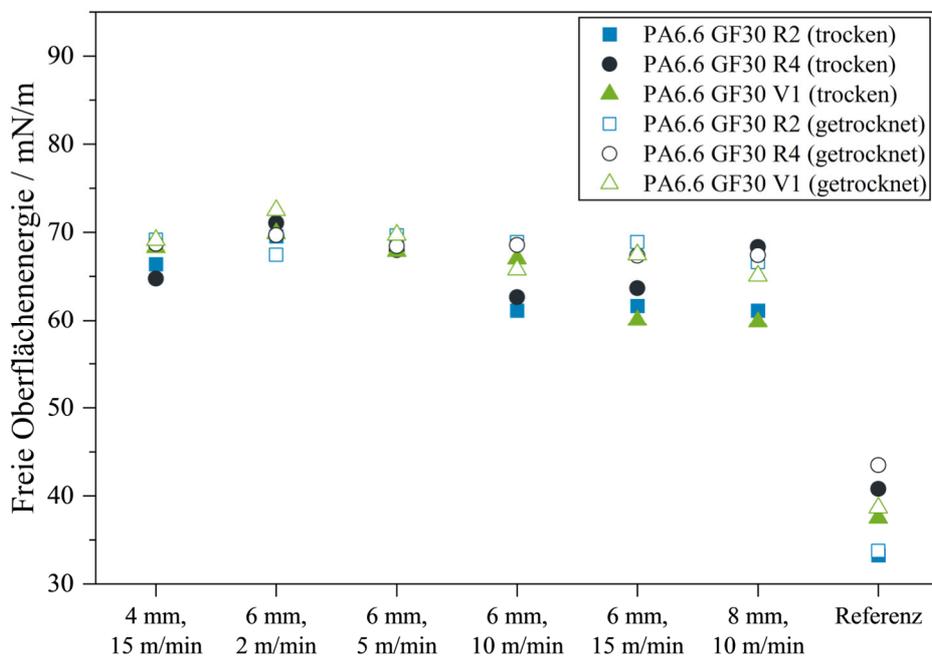


Abbildung 5-15: Freie Oberflächenenergien verschiedener PA6.6 GF30-Typen nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).

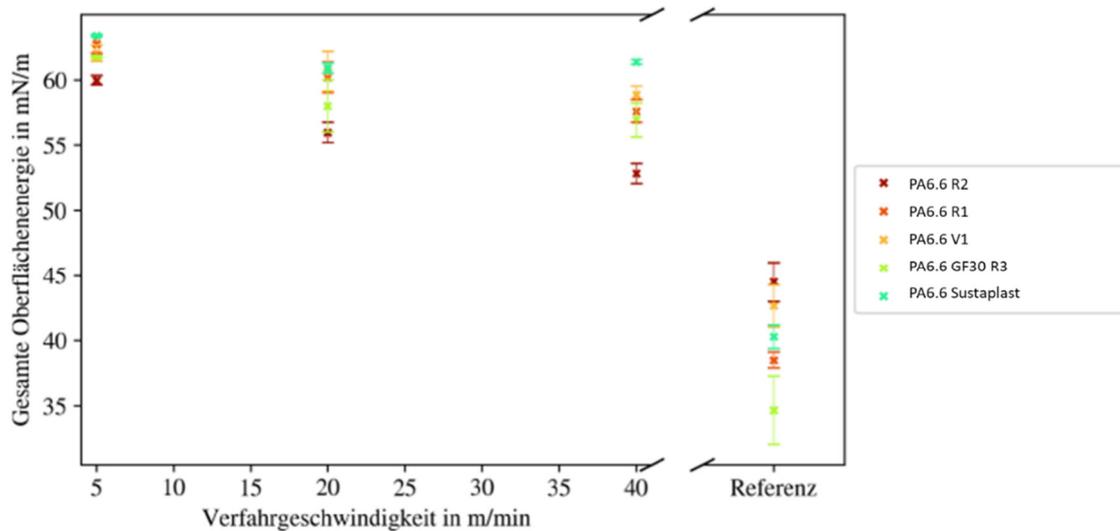


Abbildung 5-16: Vergleich der Oberflächenenergien des PA6.6-Frischmaterials mit PA6.6-Rezyklaten ohne und mit AD-Plasma Behandlungen bei verschiedenen Verfahrensgeschwindigkeiten. Aktivierung mit 10 mm Abstand, 20 mm Zeilenabstand.

In Abbildung 5-16 wurden die OFE der untersuchten PA6.6-Materialien den Ergebnissen des Frischmaterials (PA6.6-Sustaplast) im trockenen Zustand gegenübergestellt, wo ein weitgehend ähnlicher Verlauf für alle Materialien erkennbar ist. Alle Materialien weisen selbst bei einer Behandlung mit 40 m/min Verfahrensgeschwindigkeit eine hohe OFE auf. Während die Werte des Frischmaterials bei Erhöhung des Energieeintrags bzw. Verlangsamung der Verfahrensgeschwindigkeit stagnieren, steigen jene der Rezyklate leicht an, so dass bei 5 m/min nahezu alle Werkstoffe auf gleichem Niveau liegen (60-63 mN/m). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Werte der untersuchten Werkstoffe im unbehandelten Zustand noch weiter auseinander liegen, während sie sich bei Verlangsamung der Verfahrensgeschwindigkeit (Intensivierung der Aktivierung) zunehmend annähern.

5.2.3 HDPE

Bei den Ergebnissen der Versuche mit HDPE, die in Abbildung 5-17 dargestellt sind, nimmt die Entwicklung der OFE je nach Verfahrensgeschwindigkeit im Vergleich zwischen Frischware und Rezyklat einen unterschiedlichen Verlauf. Bei den HDPE-Materialien wurde der Einflussfaktor Trennmittelpräsenz zusätzlich zum Einfluss der ADP-Aktivierung untersucht.

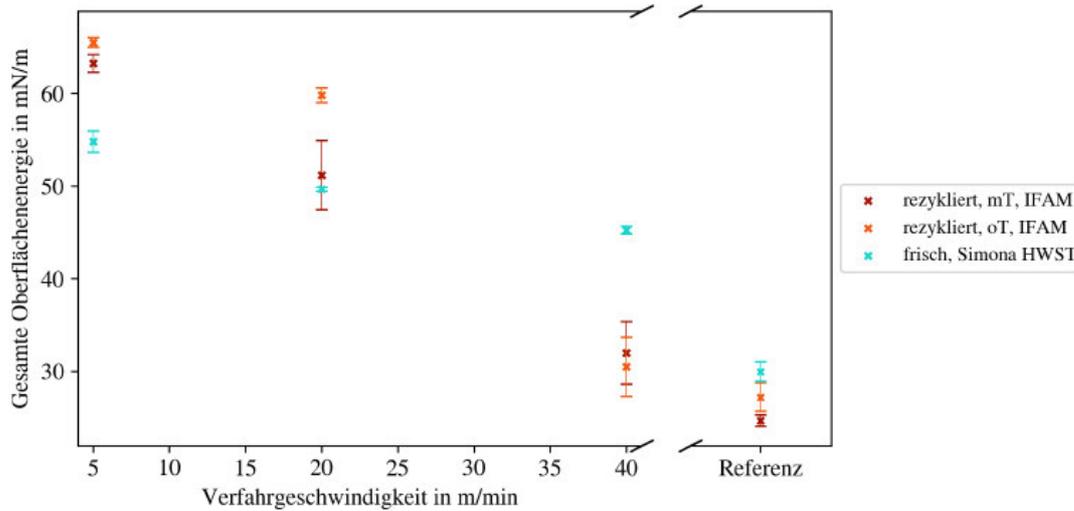


Abbildung 5-17: Vergleich der Oberflächenenergien der recycelten HDPE-Materialien mit Trennmittel (mT) und ohne Trennmittel (oT) mit dem frischen HDPE-Frischmaterial ohne (Referenz) und mit Behandlung bei unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten. Aktivierung mit 10 mm Abstand, 20 mm Zeilenabstand.

Im unbehandelten Zustand liegen die OFE-Werte nahe beieinander, nach der Behandlung mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 40 m/min bleiben die Werte des Rezyklats geringer als die des Frischmaterials, während bei 20 m/min und 5 m/min die Rezyklate teilweise eine deutlich höhere OFE aufweisen als das Frischmaterial (65 mN/m Recyclingmaterial und 55 mN/m Frischmaterial). Der Unterschied in den OFE-Werten des Recyclingmaterials mit und ohne Trennmittel bleibt bei fast allen Behandlungen gering.

Generell konnte eine signifikante Steigerung der OFE durch die Plasmabehandlung für alle am IFAM untersuchten Materialien bestätigt werden und eine Abhängigkeit der OFE von der Intensität der ADP-Aktivierung wurde bei allen Materialien mit nur geringer Materialabhängigkeit beobachtet. Vergleichend lässt sich für die PA6.6-, HDPE- und PP-Rezyklate feststellen, dass generell fast alle untersuchten Materialien bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 5 m/min eine OFE von mindestens 60 mN/m erreichen, was auf einem ähnlichen Niveau wie die gleichbehandelte Neuware liegt. Bei höheren Verfahrensgeschwindigkeiten weisen die PA6.6-Rezyklate, wie auch das PA6.6 in der Neuware, höhere OFE auf. Die PA6.6-Materialien zeigen mit Verringerung der Verfahrensgeschwindigkeit keine oder nur noch geringe Verbesserungen der OFE. Schon bei der höchsten getesteten Verfahrensgeschwindigkeit von 40 m/min liegen sie mit fast 60 mN/m auf einem Niveau, das für einen Großteil der verwendbaren Klebstoffe ausreichend ist. PP-Rezyklate

weisen im unbehandelten Zustand sowie bei höheren Verfahrensgeschwindigkeiten grundsätzlich die höheren OFE bei geringerem Energieeintrag im Vergleich zu PP-Neuware auf. Allgemein lässt sich anhand der Ergebnisse feststellen, dass die Benetzbarkeit der meisten untersuchten Rezyklate gegenüber der der Frischmaterialien nicht groß abfällt bzw. sogar besser als die der Frischmaterialien ausfällt, was vor allem für die PP- und HDPE-Rezyklate gilt. Auch ist zu erkennen, dass sich bei der kleinsten untersuchten Verfahrensgeschwindigkeit, was den höchsten Energieeintrag bedeutet, die OFE aller Materialien annähern.

5.3 Klebfestigkeit der Rezyklate

5.3.1 PP

Zur Prüfung des Einflusses der ADP-Behandlungsparameter auf die Adhäsion der PP-Rezyklate wurden CAT-Klebungen mit AD840 hergestellt und geprüft. Die Ergebnisse für PP V2, PP R1 und PP R2 sind in Abbildung 5-18 bis Abbildung 5-20 zu finden. Es ist erkennbar, dass bei intensiver Vorbehandlung kaum Abstufungen der CAT-Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Behandlungsparameter vorliegen. Die Neuware liegt bei einem leicht höheren Niveau als die Rezyklate. Das Bruchverhalten unterscheidet sich nicht, es kommen ausschließlich Adhäsionsbrüche mit Weißbruch des Kunststoffes vor.

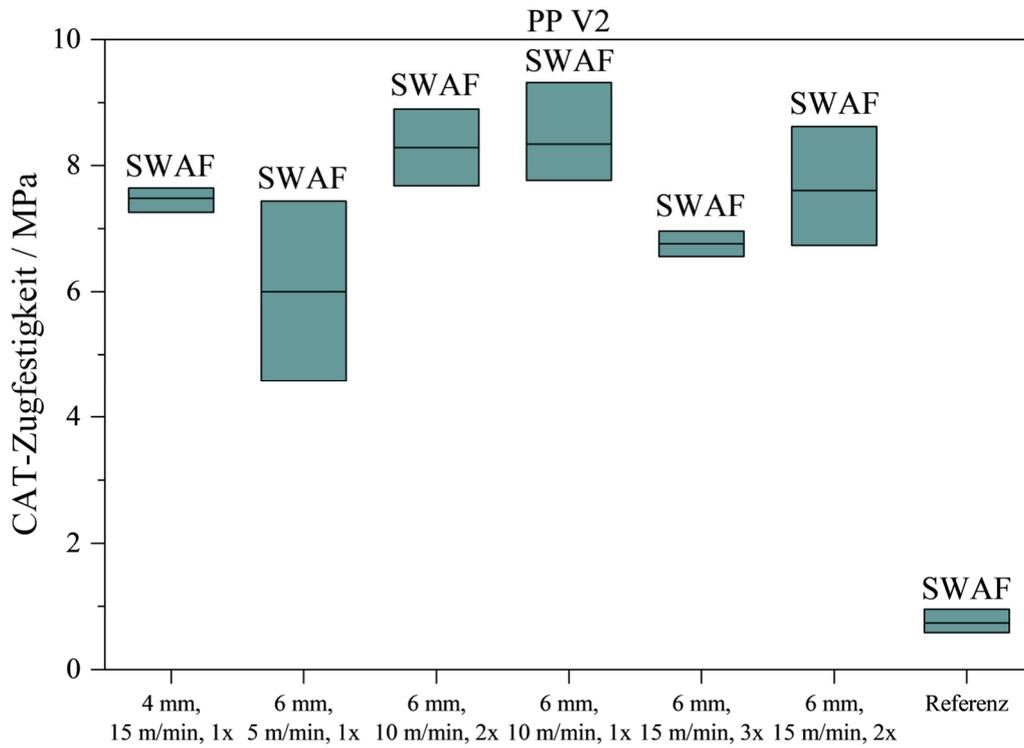


Abbildung 5-18: Zugfestigkeit von CAT-Klebungen mit PP V2 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).

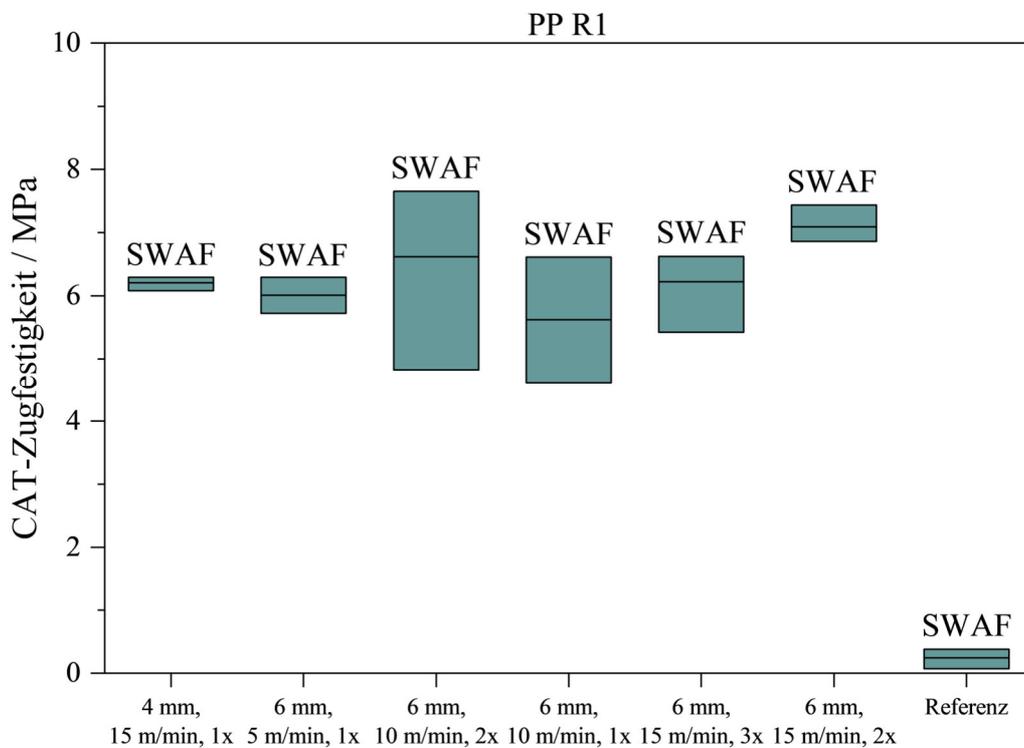


Abbildung 5-19: Zugfestigkeit von CAT-Klebung mit PP R1 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).

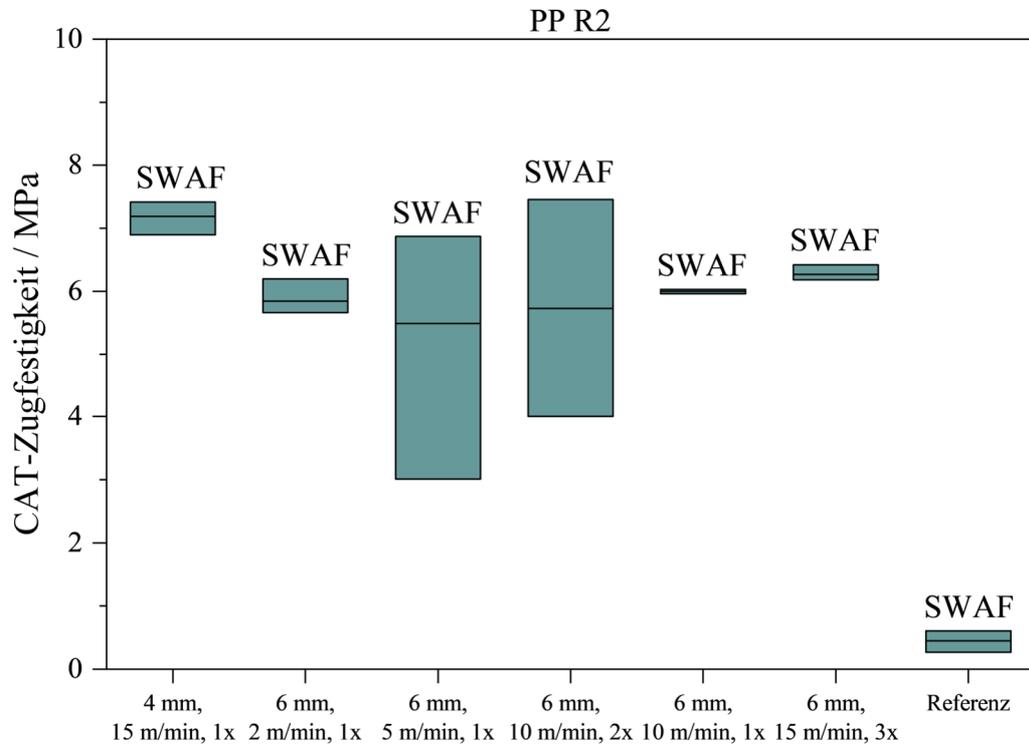


Abbildung 5-20: Zugfestigkeit von CAT-Klebung mit PP R2 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).

Zur Untersuchung der Alterungsstabilität wurden Zugscherklebungen von jeweils artgleichen Substraten, ADP-aktiviert, hergestellt und sowohl die initiale Festigkeit als auch die Festigkeit nach einem Klimawechseltest in Anlehnung an PV1200 für sechs Wochen geprüft. Die Zugscherklebungen ermöglichen, anders als die CAT-Klebungen, die Verwendung artgleicher Substrate für den Klimawechseltest, was den Einfluss durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten verringert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-21 gezeigt. Die initialen Zugscherfestigkeiten liegen für alle Materialien und Vorbehandlungsparameter auf einem ähnlichen Niveau. Für die Rezyklate wurden Fügeiteilbrüche (SF) festgestellt, es wurde durch die ADP-Aktivierung also eine ausreichende initiale Adhäsion erreicht. Für die Neuware wurden Adhäsionsbrüche mit Weißbruch des Kunststoffes erreicht. Hier wird deutlich, dass die mechanische Festigkeit der Rezyklate eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Diese sind durch geringere Molekulargewichte

aufgrund von Kettenabbau im Recyclingprozess und Verunreinigungen gegenüber der Neuware häufig geringer [9, 10, 37].

Nach der beschleunigten Alterung durch Klimawechseltest ist die Zugsheerfestigkeit für die Rezyklate verringert, während sie für die Neuware nahezu unverändert bleibt. Das Bruchbild ändert sich für die Rezyklate von Fügeteilbrüchen zu Adhäsionsbrüchen mit Weißbruch des Kunststoffes (vgl. Abbildung 5-22). Dies legt nahe, dass die beschleunigte Alterung Einfluss auf die Grenzfläche bzw. die Adhäsion hat. Eine mögliche Erklärung wären Migrationsvorgänge, beispielsweise von Additiven in die Grenzfläche, welche die physikalische Adhäsion stören. Um diese Effekte genauer zu untersuchen, wurden weitere Untersuchungen mit einem nicht-aushärtenden Haftklebeband durchgeführt, das eventuell sensitiver auf Migrationsvorgänge reagiert.

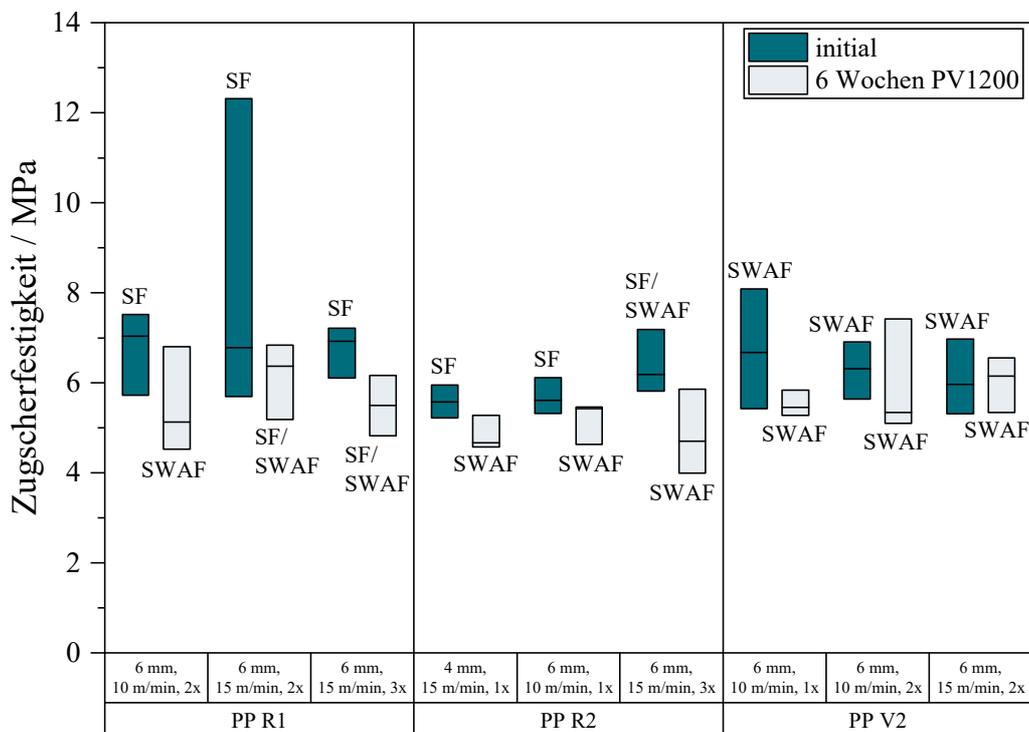


Abbildung 5-21: Zugscherfestigkeit verschiedener PP-Materialien nach ADP-Aktivierung mit AD840 initial und nach beschleunigter Alterung für sechs Wochen in Anlehnung an PV1200.



Abbildung 5-22: Bruchbilder von PP R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840.

a) initial, SF.

b) nach beschleunigter Alterung für sechs Wochen in Anlehnung an PV1200, SWAF.

Die CAT-Zugfestigkeit von Klebungen verschiedener PP-Typen, geklebt mit dem Haftklebeband DuploColl 101 HCR, wurde initial, nach 7 Tagen und nach 30 Tagen bei 80 °C bestimmt. Die Warmlagerung wurde durchgeführt, um eventuelle Migrationsvorgänge zu beschleunigen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-23 gezeigt. Ausschließlich Adhäsionsbrüche traten bei den Prüfungen auf. Durch die ADP-Aktivierung wurde die initiale Festigkeit gesteigert. Das ist von besonderer Relevanz für die Rezyklate, da für PP R1 und PP R2 die initiale Festigkeit der nicht-aktivierten Referenz im Vergleich zur Neuware PP V2 auf einem geringeren Niveau liegt. Für PP R2 wurde die Festigkeit durch die Warmlagerung leicht gesteigert. Dies ist auch für PP V2 erkennbar, insbesondere bei dem aktivierten Material. Bei PP R1 verändert sich die Festigkeit durch die Warmlagerung nur geringfügig. Im Rahmen der Schwankungen lässt sich hier nicht auf unterschiedliche Migrations- oder Alterungsvorgänge der Rezyklate im Vergleich zur Neuware schließen.

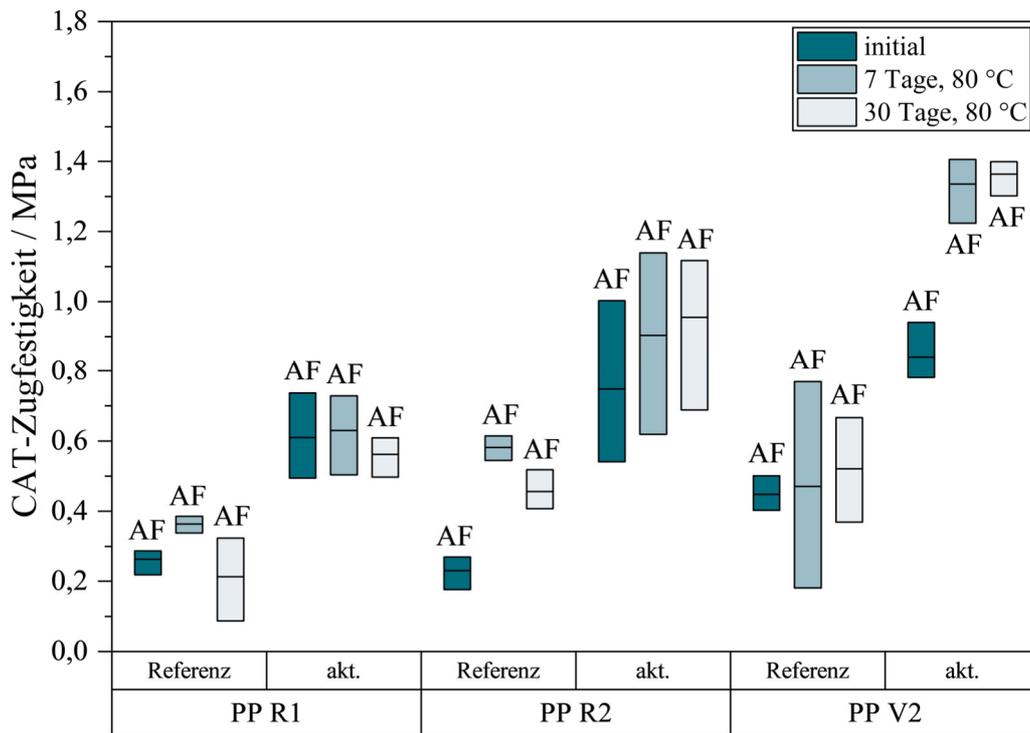


Abbildung 5-23: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PP-Typen mit DuploColl 101 HCR initial, nach 7 Tagen und nach 30 Tagen bei 80 °C. Ein Teil der Proben wurde mit ADP (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min) aktiviert.

Zur genaueren Untersuchung der Hypothese, dass Additivmigrationen Einfluss auf die Klebungen haben, wurden zwei weitere PP-Rezyklate zur Verfügung gestellt, von denen eines mit Additivierung (additiviert für eine definierte, nicht näher spezifizierte Anwendung) (PP R3 add.) vorlag, während das andere speziell nicht additiviert wurde (PP R3 n.add.). Mit diesen Proben wurden zuerst zur Untersuchung der ADP-Aktivierung CAT-Klebungen mit AD840 hergestellt. Die CAT-Zugfestigkeiten sind in Abbildung 5-24 gezeigt. Die Festigkeit der Klebungen mit PP R3 n.add. ist auf einem ähnlichen Niveau wie PP R3 add.. Durch die Aktivierung verändert sich das Bruchbild von einem Adhäsionsbruch zu einem Mischbruch aus Adhäsionsbruch und kohäsivem Fügeteilbruch (vgl. Abbildung 5-25). Die Festigkeit von PP R3 n.add. nach Aktivierung liegt höher als die des additivierten Materials PP R3 add.. Die Additivierung scheint sich negativ auf die initiale Festigkeit des aktivierten Rezyklats auszuwirken. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Additivierung der ADP-Aktivierung entgegenwirkt, beispielsweise durch den Einsatz von thermischen Stabilisatoren.

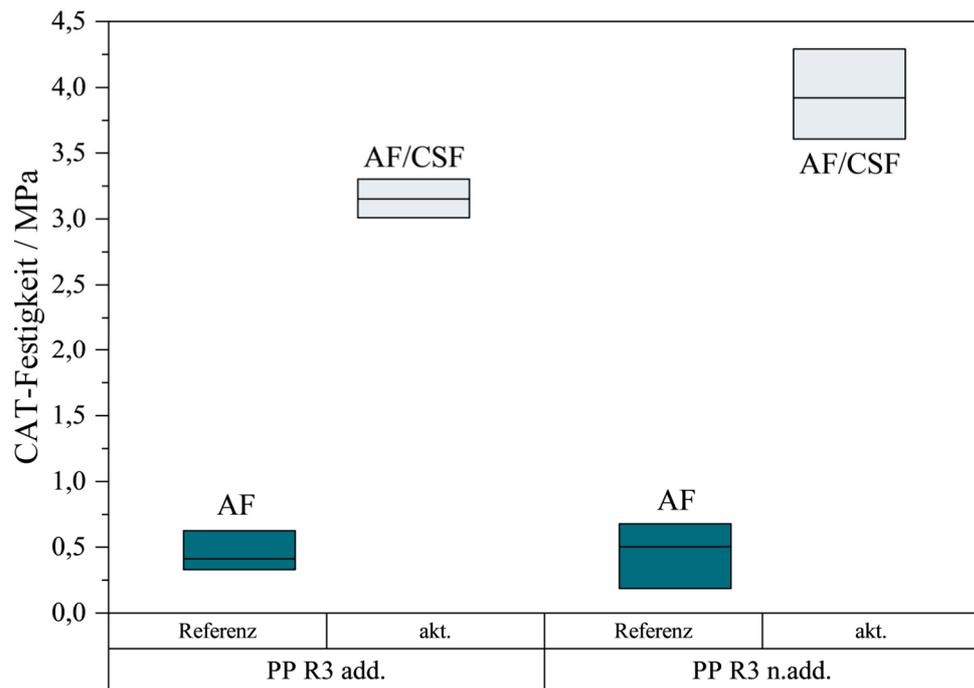


Abbildung 5-24: CAT-Zugfestigkeiten von zwei PP-Rezyklaten, eines in typischer Additivierung, eines nicht additiviert, im Referenzzustand und nach ADP-Aktivierung (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), geklebt mit AD840.

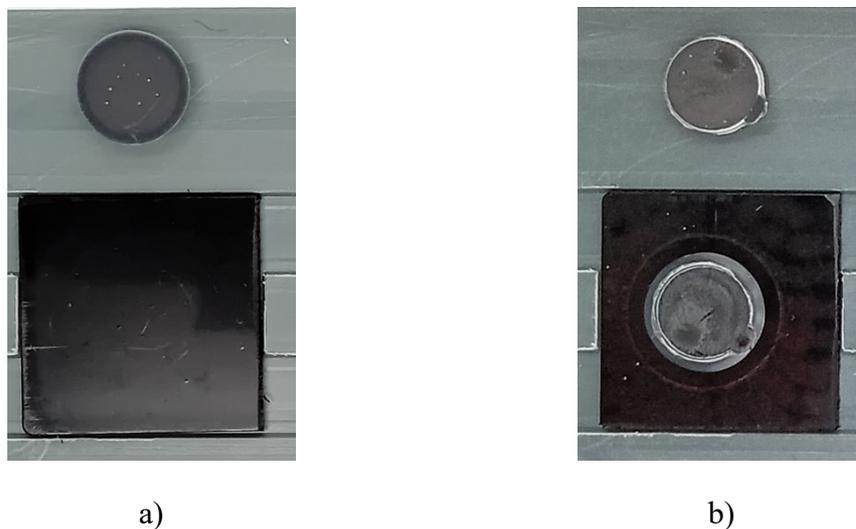


Abbildung 5-25: Bruchbilder von PP additiviert-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840.

Oben ist jeweils die Stempelseite, unten das Substrat gezeigt.

a) Referenz, AF.

b) aktiviert (ADP, Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), AF/CSF.

Zur Untersuchung der beschleunigten Alterung der Proben wurden CAT-Klebungen mit dem Haftklebeband DuploColl 101 HCR mit PP R3 add. und PP R3 n.add. angefertigt

und die Festigkeit initial, nach 7 und nach 30 Tagen bei 80 °C geprüft (vgl. Abbildung 5-26). Bei den nicht-aktivierten Klebungen ist, analog zu den Klebungen mit AD840, kein Unterschied zwischen den beiden Materialien erkennbar. Durch die Warmlagerung ist hier keine signifikante Veränderung der Festigkeit festzustellen. Bei den aktivierten Materialien ist die Schwankung von PP R3 add. nach der Warmlagerung um ein Vielfaches vergrößert. Bei PP R3 n.add. ist ein gegenteiliges Verhalten nach Warmlagerung sichtbar. Für alle Klebungen treten Adhäsionsbrüche auf. Tendenziell wäre hier eine Untersuchung der Einflüsse einzelner Additive in unterschiedlichen Konzentrationen von Interesse, um speziell haftungsschädigende Bestandteile herausarbeiten zu können.

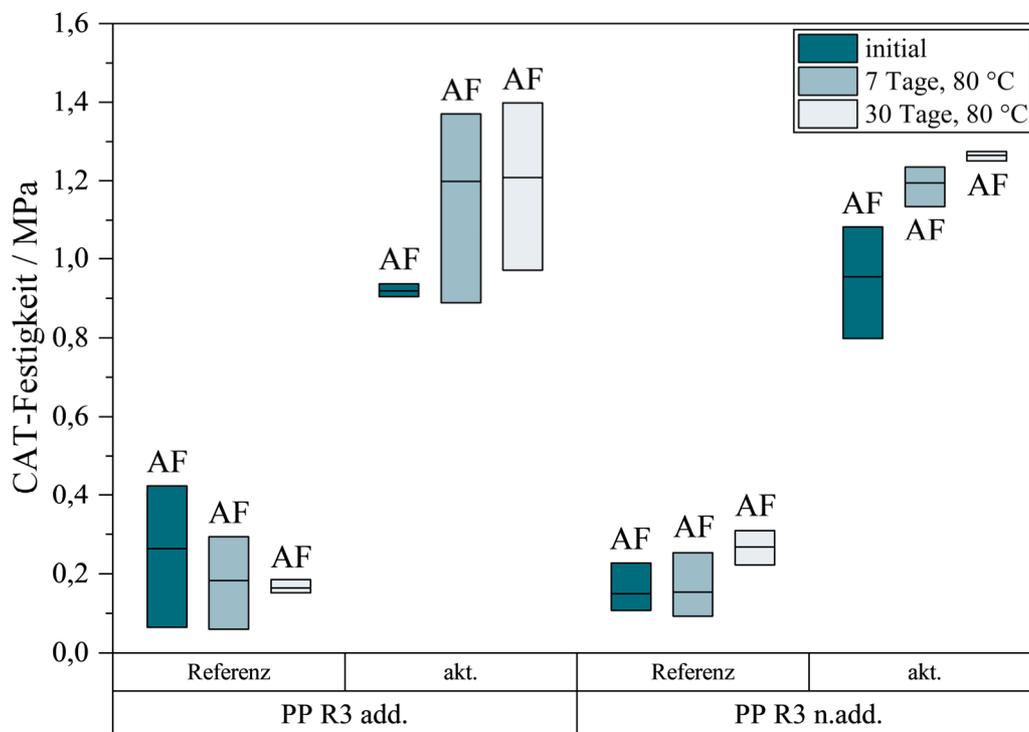


Abbildung 5-26: CAT-Zugfestigkeiten von zwei PP-Rezyklaten, eines in typischer Additivierung, eines nicht additiviert, im Referenzzustand und nach ADP-Aktivierung (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), geklebt mit DuploColl 101 HCR und initial, nach 7 und nach 30 Tagen bei 80 °C geprüft.

5.3.2 PA6.6

Zur Prüfung des Einflusses der ADP-Aktivierung auf die PA6.6-Rezyklate wurden CAT-Klebungen mit AD840 bei verschiedenen Aktivierungsparameter hergestellt und geprüft. Es wurden insgesamt drei verschiedene Feuchtezustände untersucht: Proben aus dem

Normklima („trocken“), Proben, die für 24 h bei 80 °C getrocknet wurden („getrocknet“) und Proben, die min. zwei Tage in Wasser lagerten („feucht“). Die Ergebnisse für PA6.6 V1 sind in Abbildung 5-27 dargestellt. Die Ergebnisse der anderen Materialien zeigen vergleichbare Trends und sind im Anhang zu finden (Abbildung 9-7 bis Abbildung 9-11).

Im nicht-aktivierten Zustand ist die CAT-Zugfestigkeit für beide Feuchtezustände auf einem ähnlichen Niveau bei einem Adhäsionsbruch an der Grenzfläche Kunststoff/Klebstoff (AF K.). Durch die Aktivierung wird die Festigkeit gesteigert. Zwischen verschiedenen Behandlungsparametern sind hier keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die Rezyklate verhielten sich in Bezug auf die Aktivierung mit der Neuware vergleichbar.

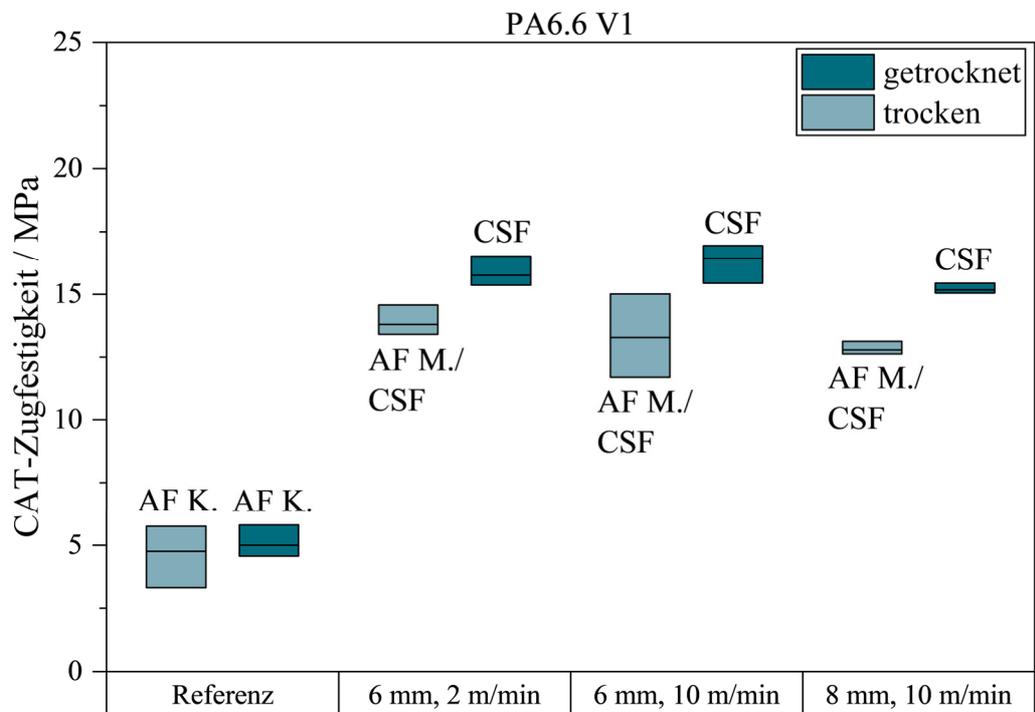


Abbildung 5-27: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 V1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).

Übersichtsdarstellungen mit nur einem Behandlungsparameter (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min) und drei Feuchtezuständen (getrocknet, Normklima, Wasserlagerung) sind für PA6.6 in Abbildung 5-28 und für PA6.6 GF30 in Abbildung 5-29 dargestellt. Die Zugfestigkeit der Klebungen mit den getrockneten Materialien liegt über der mit den feuchten Materialien. Bei den feuchteren Materialien kam es zum

Adhäsionsbruch an der Grenzfläche Klebstoff/Edelstahl-Prüfstempel (AF M.) (vgl. Abbildung 5-30), teilweise auf dem Niveau des nicht-aktivierten Materials. Dies tritt üblicherweise nicht bei diesen vergleichsweise geringen Festigkeiten auf. Die Feuchte wirkte hier also adhäsionsmindernd auf die Grenzfläche Klebstoff/Edelstahl-Prüfstempel. Möglicherweise kam es zur Migration von Wasser durch den Klebstoff. Eventuell vereinfachte die ADP-Aktivierung die Migration des Wassers durch die Erhöhung der Polarität an der Grenzfläche Kunststoff/Klebstoff. Diese Effekte konnten im Rahmen des Forschungsprojekts zwar reproduziert, allerdings nicht vertiefter untersucht werden. Zusammenfassend kann allerdings festgehalten werden, dass die Feuchte bei Substraten aus PA6.6 und PA6.6-GF einen signifikanten Einfluss auf Klebfestigkeiten nach Plasmaaktivierung hat. Dies trifft sowohl auf Rezyklate als auch Neuware zu.

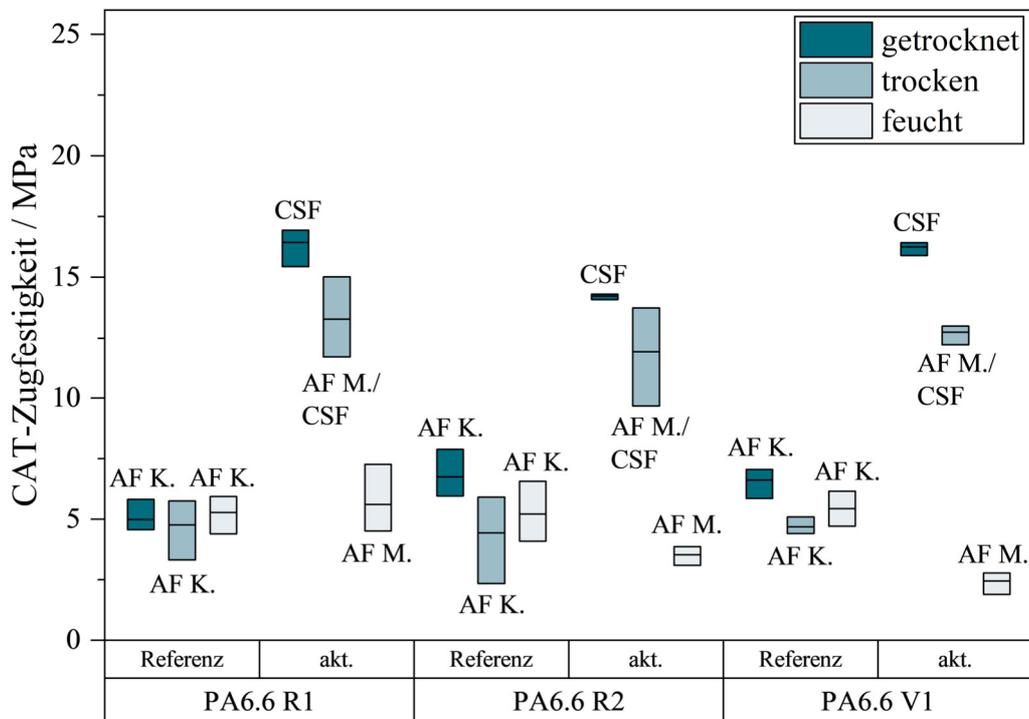


Abbildung 5-28: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6-Materialien, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet, Normklima, Wasserlagerung). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min).

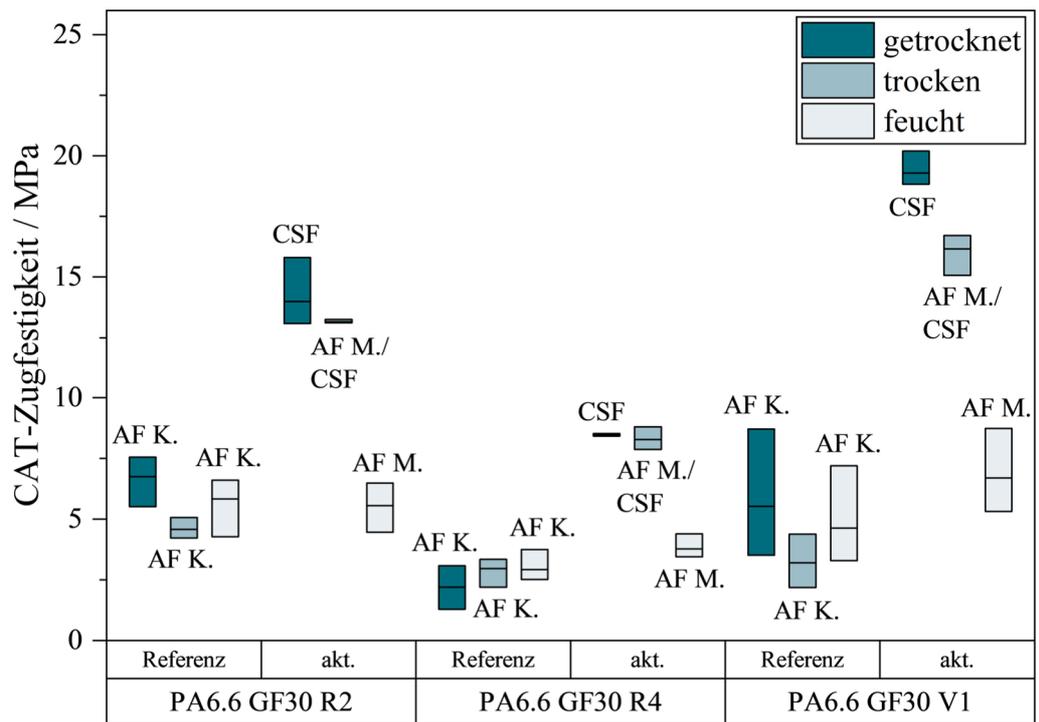


Abbildung 5-29: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6 GF30-Materialien, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet, Normklima, Wasserlagerung). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min).

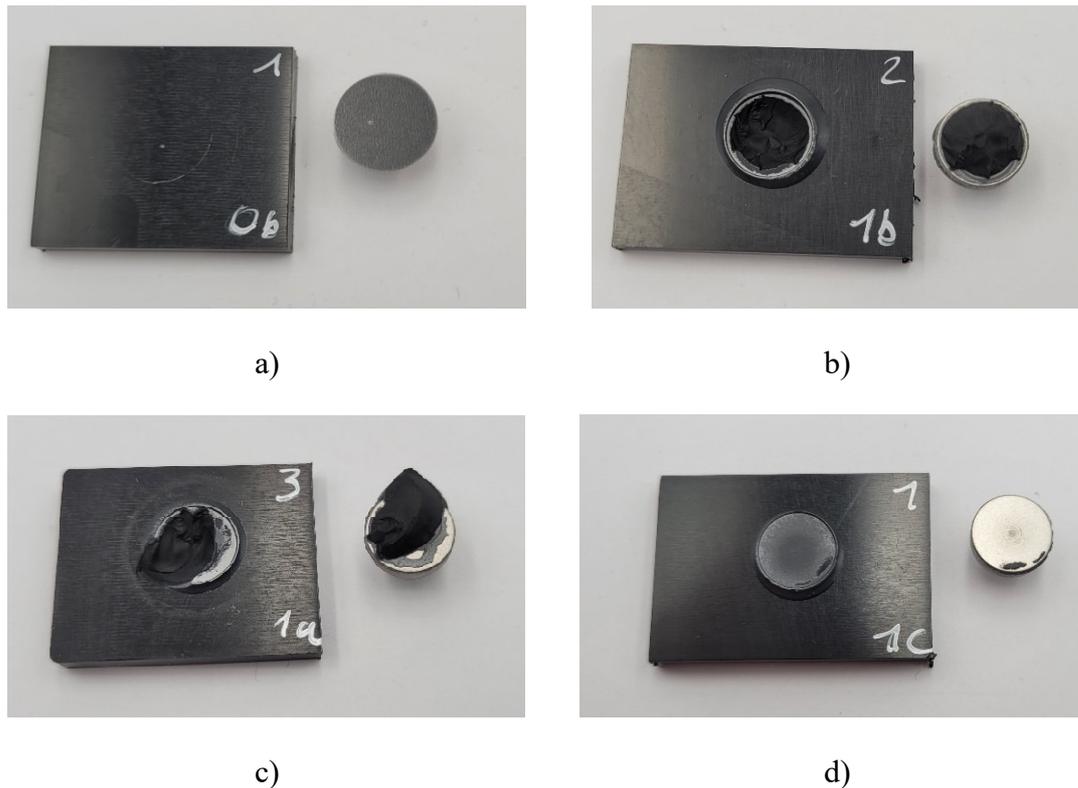


Abbildung 5-30: Bruchbilder von PA6.6 R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840.

Links ist jeweils das Substrat, rechts die Stempelseite gezeigt. Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min).

- a) getrocknet, Referenz, AF K.
- b) getrocknet, aktiviert, CSF.
- c) trocken, aktiviert, AF M./CSF.
- d) feucht, aktiviert, AF M.

Zur weiteren Untersuchung der Feuchteeffekte in Kombination mit der ADP-Aktivierung wurden Zugscherklebungen mit den PA6.6-Materialien mit einem 1K-PU-Klebstoff (Sikaflex 221) hergestellt. Der Klebstoff ist, anders als der bei den vorherigen Untersuchungen verwendet 2K-Epoxyd AD840, feuchtigkeitshärtend. Dies lässt vermuten, dass sich eine höhere Materialfeuchte positiv auf die Aushärtung des feuchtigkeitshärtenden Klebstoffs auswirkt. Dabei wurden zwei Feuchtezustände (trocken und feucht) und ein ADP-Aktivierungsparameter (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min) untersucht.

Die Rücktrocknung von feucht geklebten Proben ist von besonderer Bedeutung, da, wie von einem pbA-Mitglied berichtet, feuchtes Material (z. B. von der Lagerung im Freien

oder von der Herstellung in einem feuchten Land) geklebt wird und später bei der Verwendung in Innenräumen rücktrocknet. Um den Effekt der Rücktrocknung der in Wasser gelagerten Proben zu untersuchen, wurden die Klebungen nach 7 Tagen im Normklima und nach 30 Tagen im Normklima geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-31 und Abbildung 5-33 dargestellt.

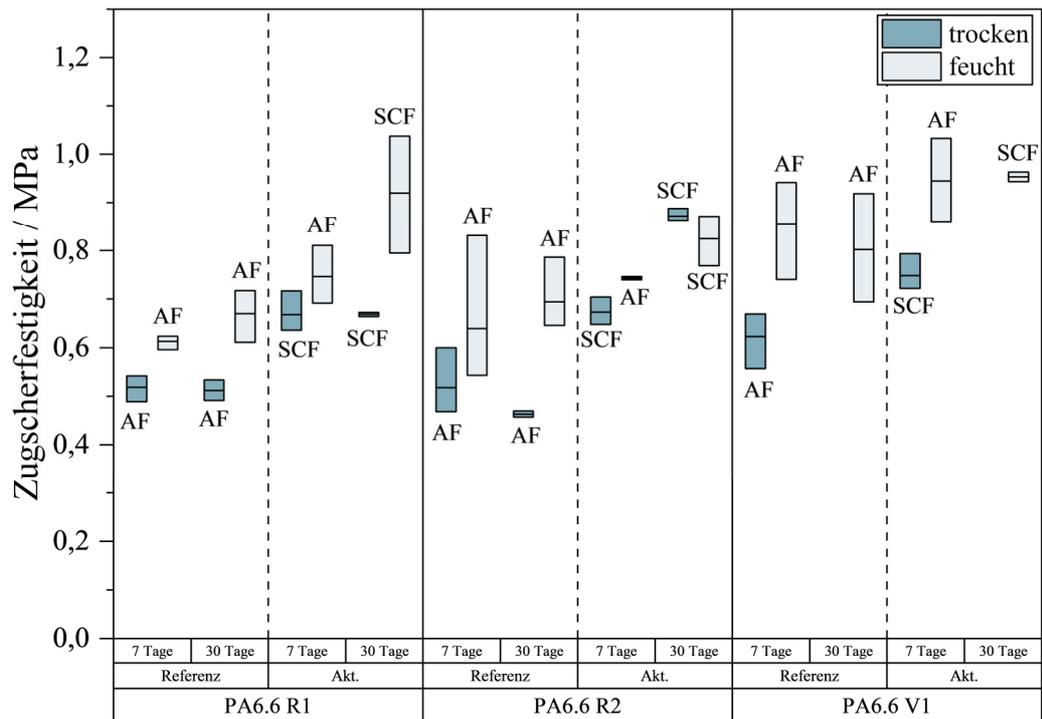


Abbildung 5-31: Zugscherfestigkeit von Klebungen mit verschiedenen PA6.6-Materialien mit dem Klebstoff Sikaflex 221 in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (Wasserlagerung und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). Die Prüfung der Klebungen erfolgte nach einer Lagerung von 7 bzw. 30 Tagen bei Normklima.

Bei den Klebungen mit dem feuchtigkeitshärtenden Klebstoff, anderes als bei den Klebungen mit AD840, erzielte eine höhere Feuchte des PAs höhere Zugscherfestigkeiten. Sowohl im nicht-aktivierten als auch im aktivierten Zustand liegen die Festigkeiten des Materials aus der Wasserlagerung („feucht“) über denen aus Normklima-Lagerung („trocken“). Die Rezyklate verhalten sich hier insgesamt analog zu den Neuwaren. Insbesondere bei den feuchten Proben kam es durch die Lagerung für 30 Tage zu einer Nachverfestigung der Klebung. Das Bruchverhalten änderte sich von einem Adhäsionsbruch zu einem speziellen Kohäsionsbruch (SCF) (vgl. Abbildung 5-32). Bei der Verwendung von feuchtigkeitshärtenden Klebstoffen sind feuchte Substrate also hinsichtlich der Festigkeit

zutraglich. Die Rücktrocknung des Materials durch Lagerung im Normklima für 30 Tage hatte keine negative Auswirkung.



Abbildung 5-32: Bruchbilder von PA6.6 R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff Sikaflex.

- a) Referenz, feucht, Prüfung nach 7 Tagen, AF.
- b) aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), feucht, Prüfung nach 30 Tagen, SCF.

Das PA-GF verhielt sich bei den Klebungen mit dem feuchtigkeitshärtenden Klebstoff bei der nicht-aktivierten Referenz analog zu PA (vgl. Abbildung 5-31, Abbildung 5-33). Die feuchten Substrate führten zu einer höheren Festigkeit im Vergleich zu trockenen Substraten. Bei der Rücktrocknung erfolgte eine Nachverfestigung der Klebung. Ein anderes Verhalten ist bei den aktivierten Substraten erkennbar. Hier scheint die Feuchte einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Klebfestigkeit zu haben. Im Rahmen der Schwankungen sind keine Unterschiede zwischen trockenen und feuchten Proben in der Festigkeit erkennbar. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass für PA-GF-Materialien bei Klebungen mit einem feuchtigkeitshärtenden Klebstoff eine höhere Materialfeuchte ohne Aktivierung der Festigkeit zuträglich ist. Eine Aktivierung steigert die Festigkeit darüber hinaus und ist unabhängig von der Materialfeuchte.

Insgesamt ist der Einfluss der Materialfeuchte also abhängig der verwendeten Substrate (artgleiche Verklebung oder Kunststoff/Metall-Klebung) und des verwendeten Klebstoffs (bspw. feuchtigkeitshärtend). Die Materialfeuchte kann sich positiv oder negativ auf die Festigkeit auswirken, teilweise hatte sie keinen erkennbaren Effekt auf die Klebfestigkeit. Hier müssen also Einzelfallbetrachtungen vorgenommen werden.

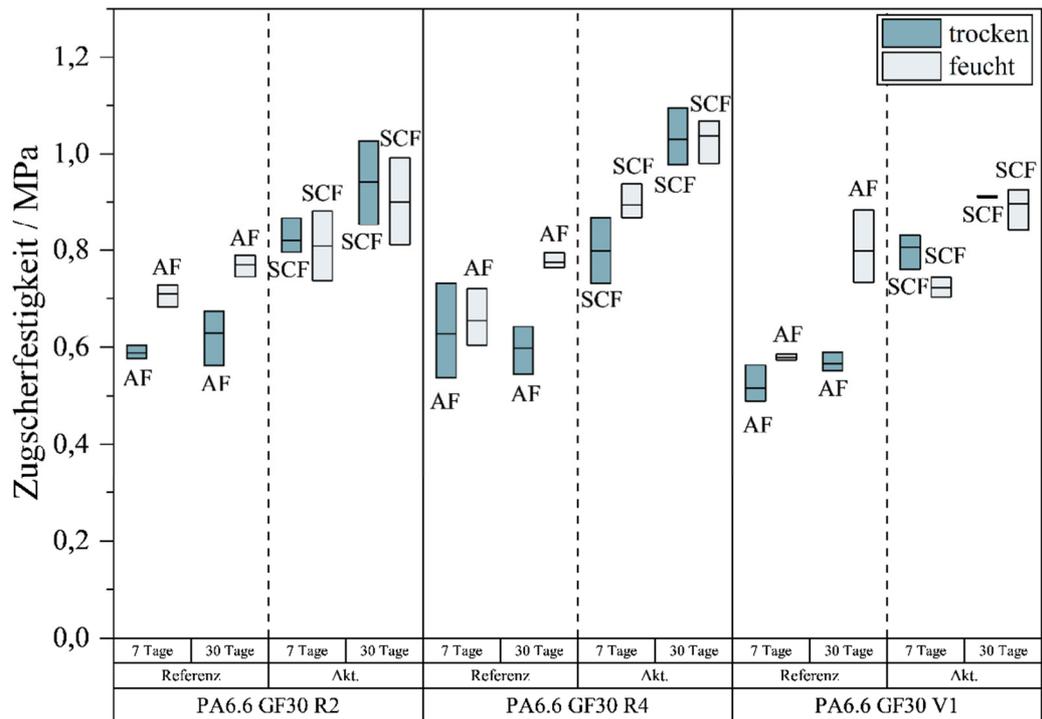


Abbildung 5-33: Zugscherfestigkeit von Klebungen mit verschiedenen PA6.6 GF30-Materialien mit dem Klebstoff Sikaflex 221 in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (Wasserlagerung und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). Die Prüfung der Klebungen erfolgte nach einer Lagerung von 7 bzw. 30 Tagen bei Normklima.

5.3.3 HDPE

Zur Prüfung des Einflusses der ADP-Behandlungsparameter auf die Adhäsion der HDPE-Rezyklate im Vergleich zur Neuware wurden Zugscherversuche mit dem Klebstoff Araldite 2011 durchgeführt. Die zuvor gemessenen mechanischen Werkstoffeigenschaften der puren Kunststoffe haben Werte von $4,9 \pm 0,4$ MPa für Frisch-HDPE, $4,7 \pm 0,2$ MPa für HDPE-Rezyklat mit Trennmittel (HDPE-Rez-mT) und $4,7 \pm 0,1$ MPa für HDPE-Rezyklat ohne Trennmittel (HDPE-Rez-oT) ergeben.

Abbildung 5-34 zeigt die Veränderung der Zugscherfestigkeit der verklebten Proben über der Verfahrensgeschwindigkeit. Die Zugscherfestigkeit nimmt mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit ab; bei allen Materialien, die mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/min behandelt wurden, konnten Fügeteilbrüche festgestellt werden. Ab der Verfahrensgeschwindigkeit von 2 m/min kommt es entweder zu einer Kombination aus Füge- und Adhäsionsbrüchen oder bei Recyclingmaterial ohne Trennmittel zu alleinigen

Adhäsionsbrüchen. Die maximale Zugscherfestigkeit von ca. 5 MPa wurde vom Frischmaterial bei 1 m/min erreicht. Der Verlauf der Zugscherfestigkeit von Frischmaterial und Rezyklat mit Trennmittel in Abhängigkeit von der Verfahrensgeschwindigkeit verhält sich ähnlich, wobei die Rezyklate mit Trennmittel höhere Klebkraftwerte aufwiesen als die Rezyklate ohne. Dies lässt darauf schließen, dass Reste des Trennmittels die Adhäsion von Klebstoff und Untergrund fördern können. Insgesamt konnte die Zugscherfestigkeit für alle Materialarten durch die Behandlung mit Verfahrensgeschwindigkeiten zwischen 1 m/min und 20 m/min mittels AD-Plasma gegenüber den unbehandelten Proben gesteigert werden.

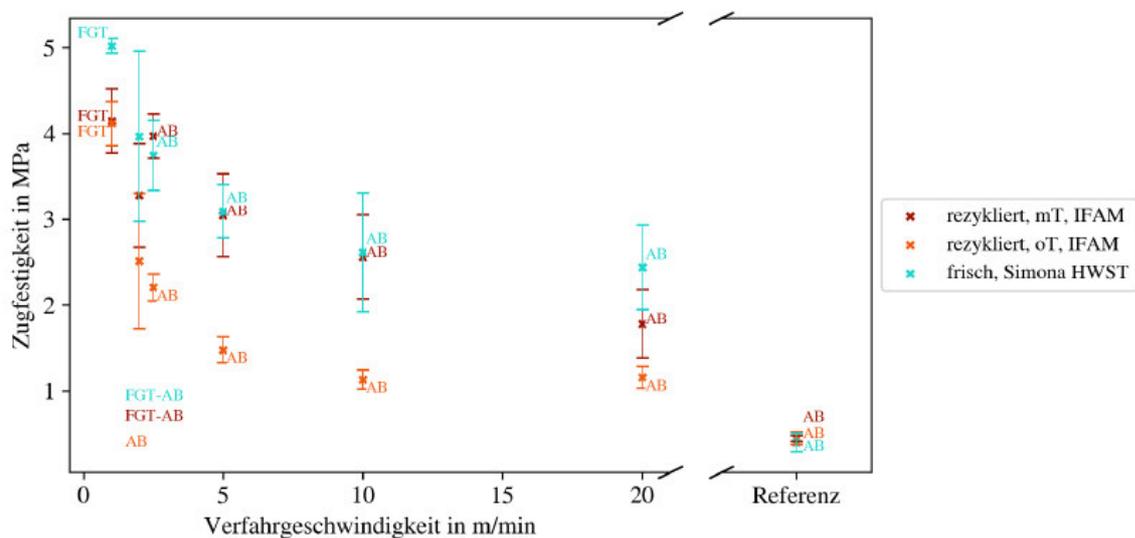


Abbildung 5-34: Zugscherfestigkeiten der AD-Plasma modifizierten HDPE-Proben über die Verfahrensgeschwindigkeit mit der Bezeichnung der Bruchbilder. Bei 2 m/min Verfahrensgeschwindigkeit wurden die Abkürzungen aufgrund von Platzmangel unterhalb der Messwerte aufgeführt.

Bei der Betrachtung der Zugscherfestigkeiten im Zeitverlauf nach der Behandlung, wie in Abbildung 5-35 dargestellt, ist es aufgrund der mit der Zeit zunehmenden Fehlerbalken schwierig, konkrete Trends zu erkennen. Auch nach 14 Tagen Lagerungsdauer vor der Verklebung konnte kein Rückgang der Zugscherfestigkeiten beobachtet werden, obwohl es sich bei fast allen Brüchen um Adhäsionsbrüche handelte.

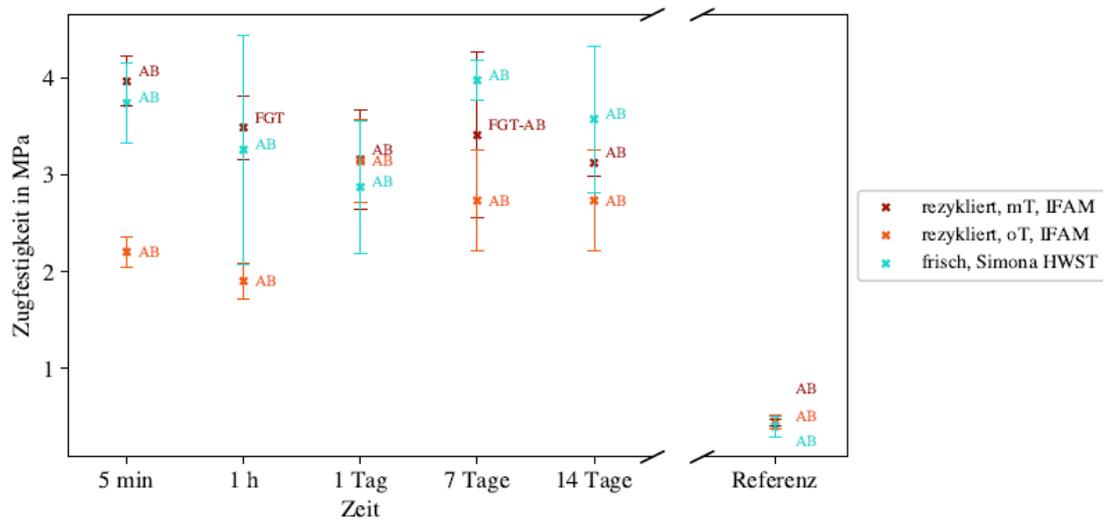


Abbildung 5-35: Zugscherfestigkeiten der AD-Plasma modifizierten HDPE-Proben über die Zeit nach der Behandlung mit der Bezeichnung der Bruchbilder, 2,5 m/min Verfahrensgeschwindigkeit.

Im Allgemeinen weisen HDPE-Rezyklate ähnliche Zugscherfestigkeiten wie die Neuware auf. Sowohl die OFE als auch die Zugscherfestigkeit zeigten mit der Verringerung der Verfahrensgeschwindigkeit, jedoch mit der möglichen Verformung der Materialien, steigende Tendenzen. Bei niedrigen Verfahrensgeschwindigkeiten konnten Fügeteilbrüche des Frischmaterials und Rezyklats erreicht werden. Fügeteilbrüche konnten auch für beide Rezyklate mit und ohne Trennmittel erreicht werden, was darauf hinweist, dass die Präsenz des Trennmittels für die weiteren Versuchen nicht relevant ist. Da bei niedrigen Verfahrensgeschwindigkeiten die Proben durch die Behandlung gekrümmt wurden, insbesondere bei Verfahrensgeschwindigkeiten unter 2,5 m/min, wurde 10 m/min als optimale Geschwindigkeit für die Modifikation der weiter untersuchten Materialien ausgewählt, um so ein Gleichgewicht zwischen höheren OFE-Werten und nicht beschädigten und geschmolzenen Oberflächen zu finden.

5.4 Evaluierung der Oberflächennivellierung durch eine AD-Plasmabeschichtung

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen zur Evaluierung der Plasmavorbehandlung der Oberflächen wurden die Aktivierungsparameter in Hinblick auf höhere OFE-Werte und Klebfestigkeiten als auch auf nicht beschädigten Oberflächen ausgewählt. In diesem Teil der Arbeiten wurde eine Plasmabeschichtung zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften untersucht, speziell ob durch Aufbringen der Beschichtung eine Nivellierung (Egalisierung) der Oberflächen des Rezyklats erzielt werden kann, bzw. die Verhinderung

der Additivmigration zusammen mit einer Adhäsionssteigerung für anschließende Klebungen, wenn eine reine Aktivierung nicht ausreicht. Hierzu wurden siliziumorganische und rein organische Beschichtungen untersucht. Der erste Schichttyp ist auch als eine Barrierewirkung gegenüber Additiven gedacht, während der zweite Schichttyp eine höhere Flexibilität und ein höheres Aufnahmevermögen für Additive besitzen soll. Die Beschichtungen müssen neben der möglichen Nivellierung der Oberflächeneigenschaften (wofür sie chemisch homogen sein müssen) insgesamt viele Kriterien erfüllen. U. a. müssen sie eine hohe Adhäsion auf dem Substrat sowie eine Haftvermittlung zum Klebstoff aufweisen. Um unterschiedliche organische Gehalte in den Schichten zu untersuchen, wurden HMDSO- (Hexamethyldisiloxan) und Acetylen-basierte Beschichtungen ausgewählt und als Nivellierungsschichten für Rezyklate untersucht. Die erzeugten Klebfestigkeiten wurden mit den Klebfestigkeiten verglichen, die durch reine Plasmaaktivierung der Proben und Ausgangsmaterialien erzeugt wurden. Die Aktivierungsparameter wurden basierend auf den in Kapitel 5.2-5.3 erzielten Ergebnissen ausgewählt (6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10m/min Verfahrensgeschwindigkeit). Darüber hinaus wurden die mit HMDSO als Präkursor erzielten Beschichtungen als Si-O-C-Beschichtungen bezeichnet und die mit Acetylen als Präkursor erzielten Beschichtungen als a-C:H-Beschichtungen oder Acetylen-Beschichtungen. Die Evaluation bzw. Optimierung der Abscheidungsparameter wurde vorab an HDPE-Proben durchgeführt, da nur eine begrenzte Anzahl von PP- und PA6.6-Proben verfügbar war. Als Klebstoff wurde für alle Versuche Araldite 2011 ausgewählt. Nachdem das Materialscreening abgeschlossen war, wurden die Abkürzungen zur besseren Darstellung vereinfacht, da in weiteren Beschichtungsversuchen nur ein Typ von jeder Materialart verwendet wurde. Die verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: Änderung der in diesem Kapitel verwendeten Kunststoffkürzel mit Angabe der bisherigen Bezeichnung, des Herstellers und der Herkunft.

Kürzel im Kapitel 5.4	Kürzel in anderen Textteilen	Bezeichnung/Hersteller	Materialherkunft
HDPE-frisch	HDPE-frisch	PE-HWST, Simona AG, Kirn	Neuware
HDPE-Rez	HDPE-Rez-oT	IFAM, ohne Trennmittel gefertigt, s. Kommentar im Kapitel 4.1	PCR
PP-frisch	PP V1	Hostacom M2 N42 (LyondellBasell Industries N. V., Rotterdam, Niederlande)	Neuware

PP-Rezyklat	PP R1	DYCOM R PP ungefüllt, V-12938-1 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PP-Ad	PP R3 add.	PP-Rezyklat mit Additivierung (additiviert für eine definierte, nicht näher spezifizierte Anwendung) (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PP-NoAd	PP R3 n.add.	PP-Rezyklat nicht additiviert (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PCR
PA6.6-Rezyklat (PA6.6-R)	PA6.6 R2	Altech PA6.6 ECO 1000/561 BK0002-00 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	PIR
PA6.6-frisch (PA6.6)	PA6.6 V1	Altech PA6.6 A 1000/109 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	Neuware
PA6.6-GF-Rezyklat (PA6.6-R-GF)	PA6.6 GF30 R2	DYMIC R PA 6.6 GF 30, V-12940-5 (Hoffmann & Voss GmbH, Viersen)	PIR
PA6.6-GF-frisch (PA6.6-GF)	PA6.6 GF30 V1	Altech PA6.6 A 2030/109 GF30 (Mocom Compounds GmbH & Co. KG, Hamburg)	Neuware

5.4.1 Silizium-organische Schichten auf HDPE

Zunächst wurden Versuche zur Optimierung der Schichtabscheidung von HMDSO als Präkursor durchgeführt, bei denen die Variation der Monomermenge und die Variation des Abstandes der Plasmadüse zum Substrat untersucht wurden. Hierzu wurden die Beschichtungen auf die Proben aufgebracht, anschließend die Proben miteinander verklebt (innerhalb von 2 Stunden nach der Beschichtung) und in Zugscherversuchen geprüft.

Die Variation der Monomermenge zeigt keinen nennenswerten Effekt (Abbildung 5-36) Für weitere Versuche wurde 36 g/h HMDSO ausgewählt, da diese Menge am wenigsten Schwankungen der Klebfestigkeit für PE-frisch zeigte.

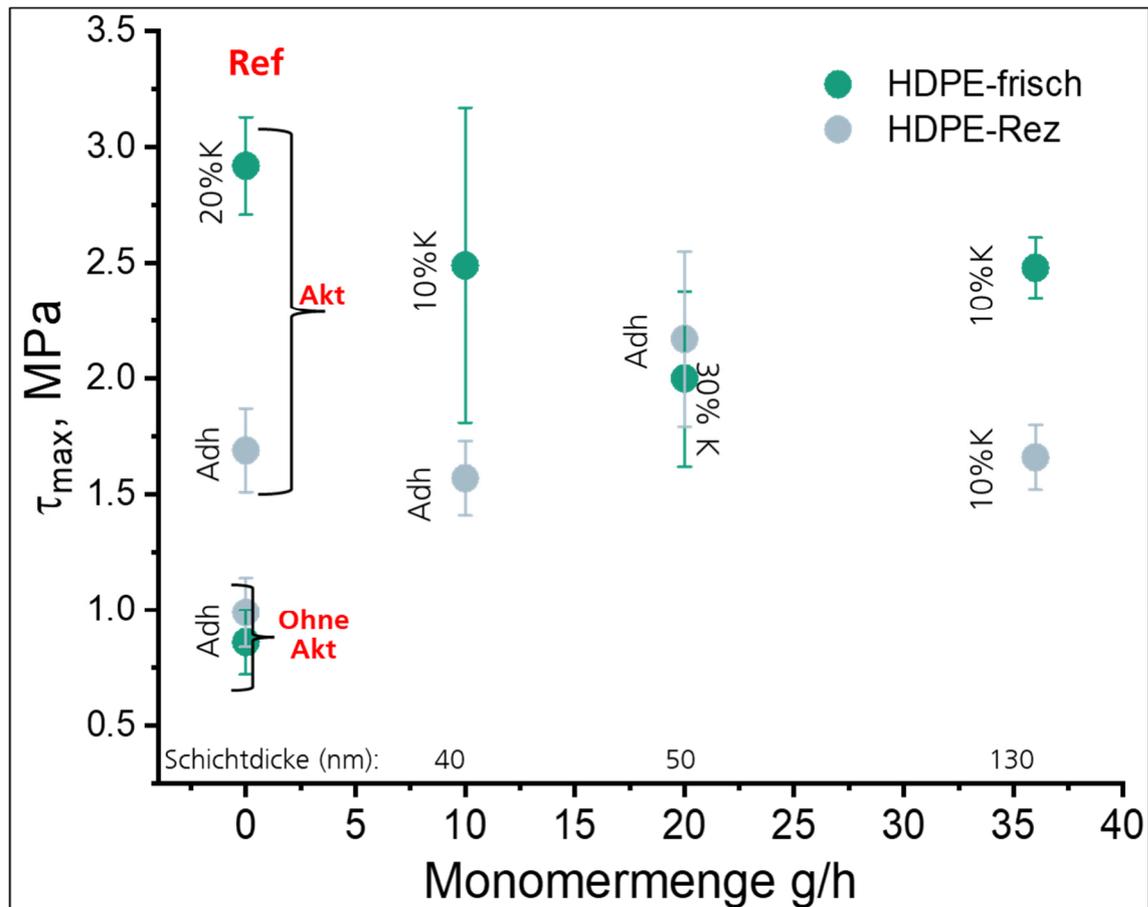


Abbildung 5-36: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von frischem und recyceltem HDPE von der Monomermenge des HMDSO; b. die bei der Modifizierung verwendeten Parameter. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit.

Anders verhält es sich bei Variation der Verfahrensgeschwindigkeit der Plasmadüse. Hier ist mit einer leichten Tendenz erkennbar, dass mit langsameren Geschwindigkeiten höhere Klebfestigkeiten erreicht werden, was wahrscheinlich auf höhere Reaktivität der Schichten durch die Schichtdicke zurückzuführen ist (Abbildung 5-37). Für die weiteren Versuche wurde 20 m/min als Abscheidegeschwindigkeit ausgewählt, da die Ergebnisse für das Rezyklat hier besser waren als mit 10 m/min und generell höhere Geschwindigkeiten einen geringeren Monomerverbrauch gewährleisten.

Die plasmapolymere Beschichtung der Oberflächen kann diese gegen Veränderungen und Migration stabilisieren. Eine ausreichende Adhäsion der Beschichtung zum Zeitpunkt der Applikation muss also gewährleistet sein. Hierzu wurden HMDSO-beschichtete Proben nach unterschiedlichen Zeiten, mit und ohne Aktivierung verklebt, und mit unbeschichteten und sofort verklebten Proben verglichen. Einer Anregung vom pbA

folgend wurde der Vergleich von Direktverklebungen mit offenen Zeiten (1d und 7d) und offenen Zeiten + Aktivierung mittels AD-Plasma untersucht.

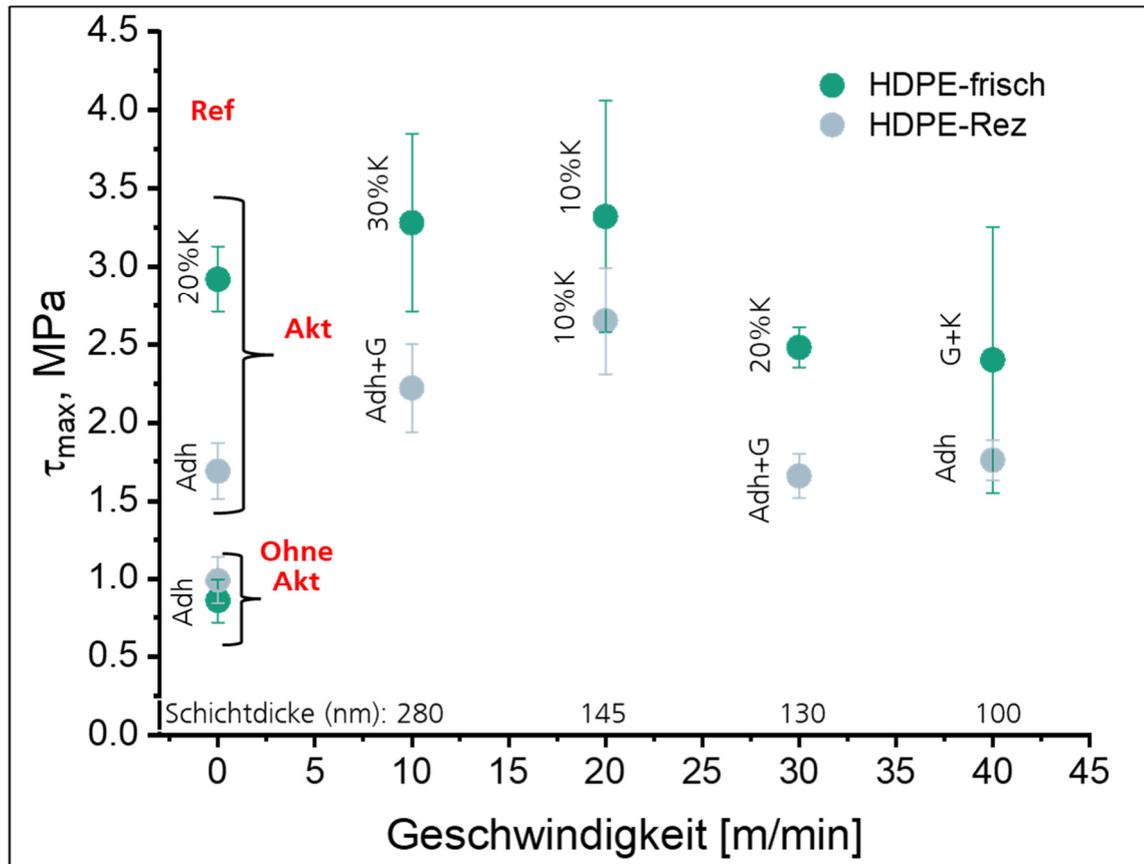


Abbildung 5-37: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von frischem und recyceltem HDPE von der Verfahrensgeschwindigkeit der Düse bei der HMDSO-Beschichtung. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 36 g/h Monomermenge.

Bei der reinen Aktivierung ist nach 1 und 7 Tagen kein signifikanter Unterschied in der Klebfestigkeiten erkennbar, wobei beide Klebfestigkeiten nach einer gewissen offenen Zeit höher sind als direkt nach der Aktivierung (Abbildung 5-38). Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Si-O-C-Beschichtung, mit dem einzigen Unterschied, dass bei einer anschließenden Aktivierung von HMDSO-beschichteten Proben ein deutlich positiver Effekt möglich ist (15 % Verbesserung der Klebfestigkeiten zu nicht-nachaktiviertem Si-O-C beschichteten HDPE-frisch und 30 % Verbesserung zu nicht-nachaktiviertem Si-O-C beschichteten HDPE-Rezyklat).

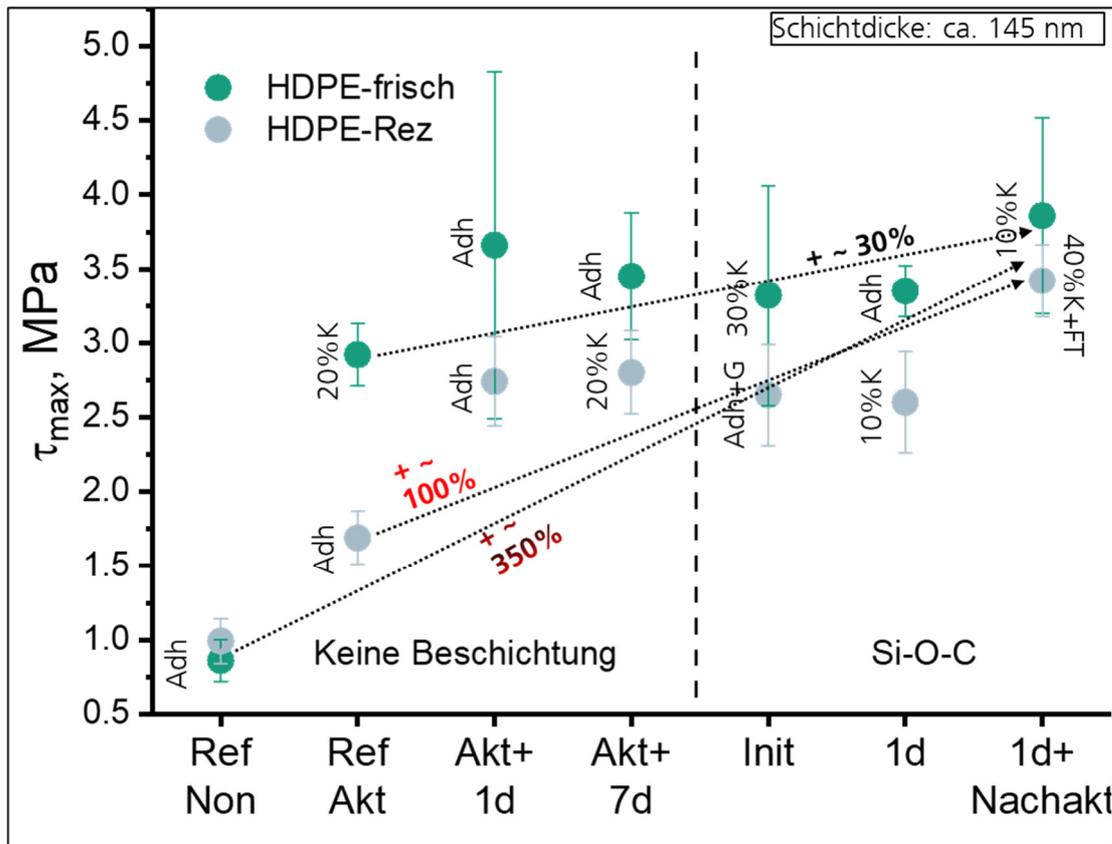


Abbildung 5-38: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von frischem und recyceltem HDPE mit und ohne Si-O-C Beschichtung von unterschiedlichen Offenzeiten und Nachbehandlungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge.

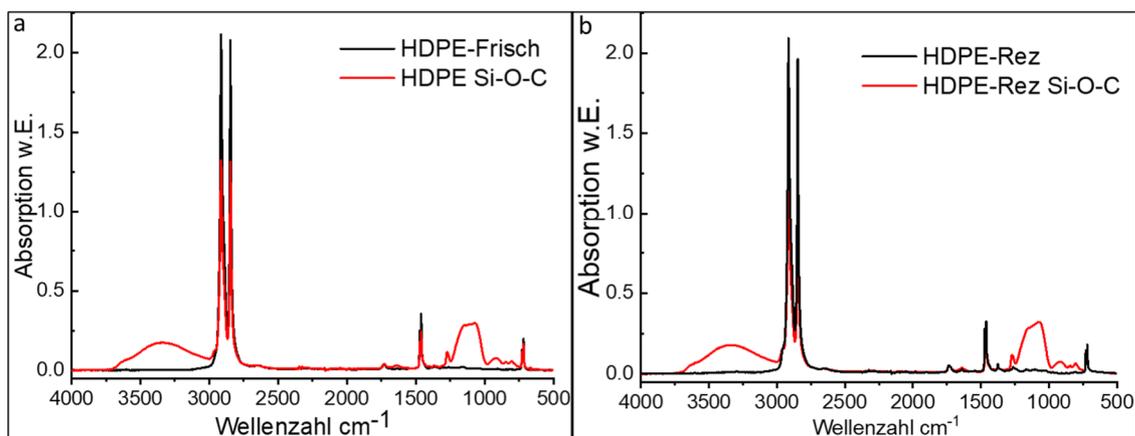


Abbildung 5-39: IR-Spektren von HDPE-Proben (a. frisch, b. Rezyklat) mit (rote Linie) und ohne (schwarze Linie) Si-O-C-Beschichtung.

Die Si-O-C beschichteten HDPE-Proben wurden zusätzlich mittels IR (Abbildung 5-39) und XPS (Tabelle 5-2) zur Charakterisierung untersucht. In den IR-Spektren von

beschichtetem Frischmaterial und Rezyklat war im Wesentlichen das gleiche Material (mit leichten Unterschieden) zu erkennen. Beim Rezyklat waren kleine Unterschiede im Si-O-Backbone von $\sim 1180\text{cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Oberflächenzusammensetzung wurde mittels XPS bestätigt, welches die für siliziumorganische Schichten typischen Werte von ca. 20 at. % Kohlenstoff, 50 at. % Sauerstoff und 26 at. % Silizium ergab.

Tabelle 5-2: Die XPS-Ergebnisse der Untersuchungen von Si-O-C-Schichten auf HDPE-Frischmaterial.

Schicht [at.%]	C	O	Si	Andere
HMDSO I	24	50	26	<0.2
HMDSO II	20	54	26	<0.2

Die erzielten Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass kein Substrateinfluss auf die Schichtabscheidung auf der Oberfläche der Rezyklate bzw. der Frischmaterialien besteht und dass die Schichtabscheidung auf beiden Materialien ähnlich funktioniert und sich kaum unterscheidet.

5.4.2 Organische Schichten auf HDPE

Bei den organischen Beschichtungen wurde aufgrund erfolgreicher Vorversuche und früheren Projekten die Acetylen-basierte Beschichtung ausgewählt. Da die Variation der Monomermenge in vorherigen Versuchen keine signifikanten Unterschiede erzielte, wurde zur Evaluierung lediglich eine Variation des Abstandes vorgenommen, um die Schichtzusammensetzung zu variieren. Hierzu wurden die Beschichtungen in unterschiedlichen Zuständen auf die Proben aufgebracht, anschließend die Proben miteinander verklebt und in Zugscherversuchen geprüft.

Bereits hier ist zu erkennen, dass durch die organische Beschichtung eine deutliche Steigerung (100 % Rez. und 50 % Frischmaterial) und FT-Bruch gegenüber den unbeschichteten aktivierten Proben möglich ist (Abbildung 5-40). So erzielte Beschichtungen sind meist weniger als 50 nm dick. Bei geringem Abstand war bereits die „verbrannte/geschmolzene“ Oberfläche zu erkennen, was Einfluss auf die Klebfestigkeiten hat; bei größerem Abstand wird der Energieeintrag des Plasmas auf die Oberfläche zu gering. Daher wurde für die weiteren Versuche 10 mm Abstand gewählt. Eine passend ausgewählte

Acetylenbeschichtung zeigte bei allen Neuware- und fast allen Rezyklatproben einen kohäsiven bzw. FT-Bruch, während die Proben mit reiner Aktivierung eher zu einem adhäsiven Versagen neigen. Eine deutliche Steigerung der Klebfestigkeiten gegenüber rein aktivierten Proben (bis zu 200 % beim Rezyklat) ist erkennbar. Das Rezyklat weist im Allgemeinen geringere Klebfestigkeiten als Neuware auf, dies liegt jedoch an der Materialgrenze (wie in Abbildung 5-41 zu sehen). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Klebfestigkeiten durch eine Oberflächenbehandlung nicht weiter verbessert werden können.

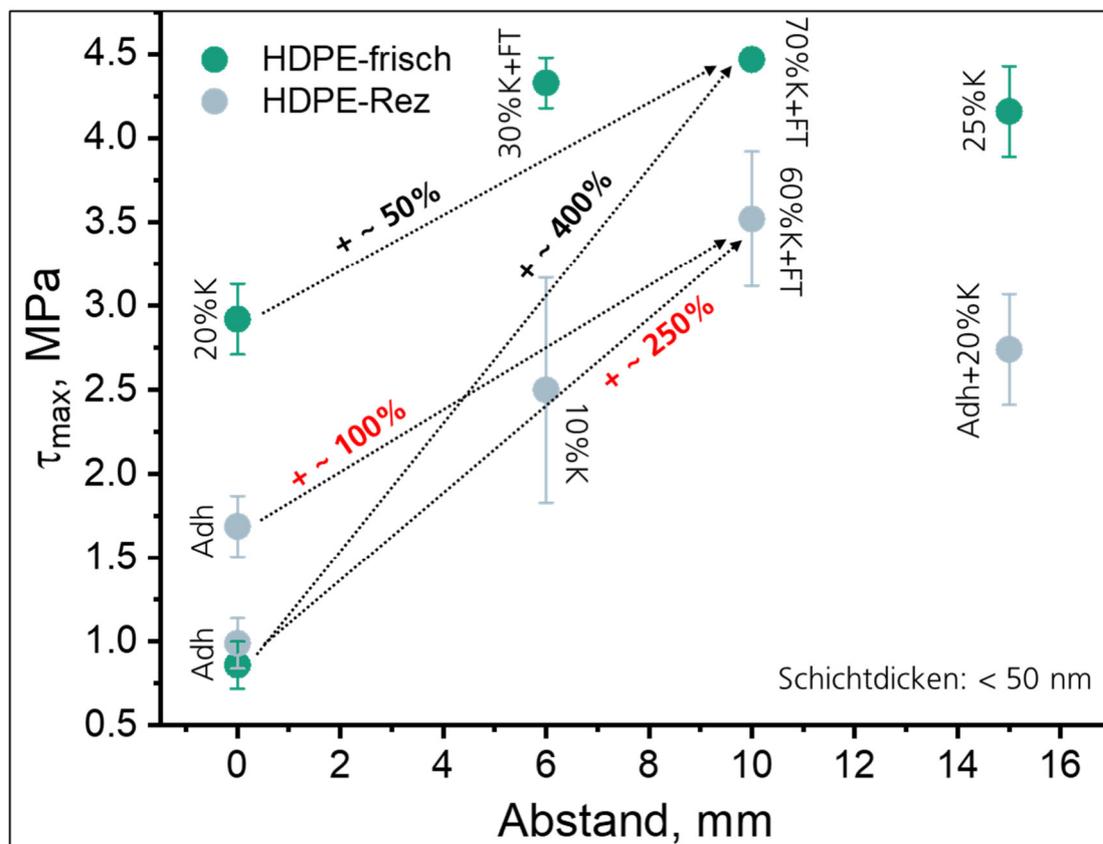


Abbildung 5-40: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von frischem und recyceltem HDPE vom Abstand der Düse von der Oberfläche bei der Acetylen-Beschichtung. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; Acetylen-Beschichtung mit 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomerzufuhr.

Ähnlich wie bei Si-O-C Beschichtungen wurden für die a-C:H Beschichtungen auch die Ergebnisse der Verklebung nach unterschiedlichen Offenzeiten (1, 7 Tage) untersucht. Im Gegensatz zu Si-O-C-Beschichtungen ist bei Acetylen-Beschichtungen eine nachträgliche Aktivierung der Beschichtung zur Erhöhung der Klebfestigkeit (z.B. zur

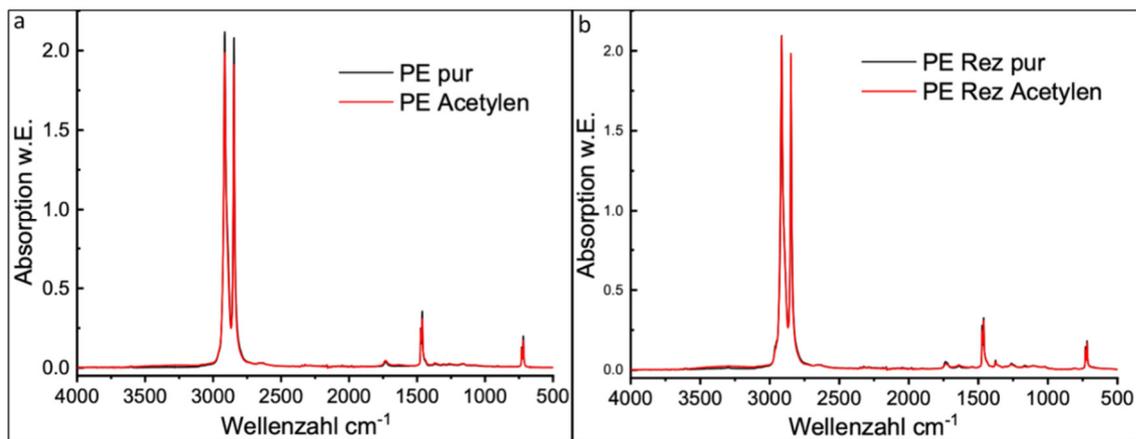


Abbildung 5-42: IR-Spektren von HDPE-Proben (a. frisch, b. Rezyklat) mit (rote Linie) und ohne (schwarze Linie) organischer Acetylen-Beschichtung.

Die mit Acetylen beschichteten Proben wurden zusätzlich per IR (Abbildung 5-42) und XPS (Tabelle 5-3) analysiert und zeigten im Wesentlichen das gleiche Material in den IR-Spektren. Bei den mit Acetylen beschichteten Proben ist die Schichtdicke für eine ordnungsgemäße IR-Analyse auf dem Polymer zu dünn, weshalb die Spektren vor und nach der Beschichtung sehr ähnlich aussehen. Es zeigten sich aber auch keine signifikanten Änderungen im IR-Spektrum nach der Plasmabehandlung. Die Oberflächensummenzusammensetzung wurde zusätzlich per XPS untersucht, was die erwarteten Werte für organische Beschichtungen von 54-68 at. % Kohlenstoff zusammen mit 25-34 at. % Sauerstoff und 6-10 at. % Stickstoff aus dem Produktionsprozess je nach Prozessbedingungen ergab.

Tabelle 5-3. Die XPS-Ergebnisse der Untersuchungen von a-C:H-Acetylen-Schichten auf HDPE-Frischmaterial.

Schicht [at. %]	C	O	Si	N	andere
a-C:H I	54	34	<0.1	10	2
a-C:H II	68	25	<0.1	6	1

5.4.3 Vergleich von Beschichtungen auf HDPE-Substraten

Um die erzeugten Effekte und Unterschiede zwischen den untersuchten Beschichtungen besser zu erkennen und die Parameter für weitere Versuche auszuwählen, wurden die aktivierte und die Si-O-C und a-C:H beschichteten Proben miteinander verglichen.

Generell gilt, dass Rezyklat, unabhängig von der Wahl der Beschichtung, tendenziell geringere Festigkeiten als Frischmaterial aufweist, was jedoch an den Materialgrenzen liegt. Eine Beschichtung mit HMDSO und Acetylen führt jedoch zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung: von 350 % bei HMDSO gegenüber nicht aktiviertem PE-frisch und 250 % beim Rezyklat; bis zu 400 % bei Acetylen gegenüber nicht aktiviertem PE und 300 % beim Rezyklat. Des Weiteren ermöglicht die Si-O-C-Beschichtung insbesondere im Frischmaterial einen partiellen Kohäsionsbruch mit einem höheren Kohäsionsanteil nach der Nachaktivierung. Noch ausgeprägter ist der Effekt bei der organischen Beschichtung, bei der in allen Fällen neben dem Kohäsionsbruch auch Fügeteilbruch zu beobachten ist, mit etwas höherem Kohäsionsanteil beim Frischmaterial (30-70 % kohäsiv), aber auch beim Rezyklat (20-60 % kohäsiv). Die Si-O-C-Beschichtung mit nachträglicher Aktivierung und die organische Beschichtung zeigen vergleichbare Klebfestigkeiten, die beide höher als nach der reinen Aktivierung liegen. Eine nachträgliche Aktivierung der Proben führt bei Si-O-C-Beschichtungen zu höheren Klebfestigkeiten, während sie bei den organischen Beschichtungen keine besonderen Verbesserungen bringt.

Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Zugscherfestigkeiten durch die Beschichtung mit HMDSO und Acetylen deutlich gesteigert werden konnten. In Versuchen wiesen Rezyklate tendenziell geringere Festigkeiten als Neuware auf, durch die Beschichtung konnten die nachgewiesenen Zugscherfestigkeiten jedoch bis zur Materialgrenze verbessert werden. Auf Basis dieser Daten wurden Parameter für weitere Versuche mit den weiteren Polymeren im Projekt ausgewählt (aufgrund begrenzt verfügbarer Probenmengen).

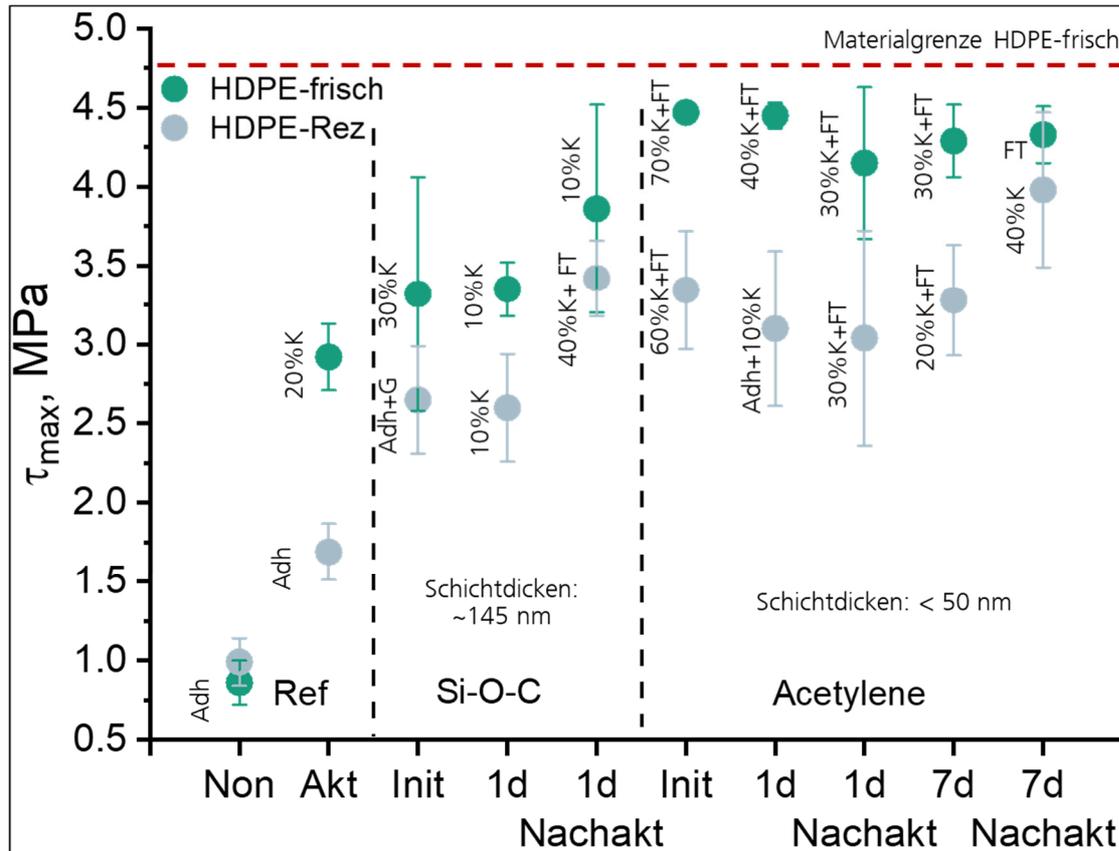


Abbildung 5-43: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeit von frischem und recyceltem HDPE verklebt nach unterschiedlichen Offenzeiten und Nachbehandlungen mit a-C:H und Si-O-C Beschichtungen; „Init“ steht für die entsprechende Probe verklebt sofort nach der Beschichtung, „1d“ nach 1 Tag und „1d Nachakt“ nach einem Tag und Nachaktivierung. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

5.4.4 Beschichtungen auf HDPE-Proben: Auslagerung

Obwohl anfängliche Adhäsion und Stabilität wichtig sind, kann das Degradationsverhalten über die Zeit ein wesentlicher Faktor für die Nutzung von verschiedenen Behandlungen in der Industrie sein. Daher wurde zusätzlich eine beschleunigte Alterung der verklebten Proben mit anschließender Prüfung durchgeführt, um zu prüfen, ob eine Veränderung der Migration oder Oberflächenstabilität auftritt, die dann im Laufe der Nutzungsdauer zu einem Adhäsionsverlust führt. Die beschichteten Proben wurden gemäß PV 1200 6 Wochen ausgelagert und danach geprüft.

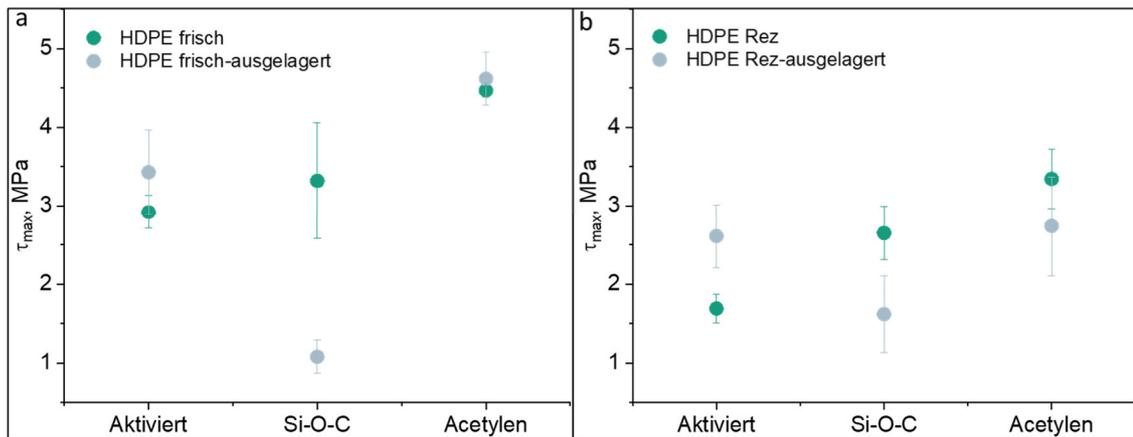


Abbildung 5-44: Die Abhängigkeit der Zugfestigkeiten von a. frischem und b. recyceltem HDPE vor (grün) und nach (grau) dem Klimatest mit Si-O-C und a-C:H Beschichtungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylenbeschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Der ausgewählte Klimatest mit seinen exemplarischen Bedingungen hat einen signifikanten Effekt auf die HMDSO-Beschichtungen (mit 70 % Abbau der Festigkeit bei PE-frisch und 40 % bei HDPE-Rezyklat mit Übergang zu einem Adhäsionsversagen) und einen schwächeren Effekt auf die Acetylen-Beschichtungen (kein Abbau bei frischem HDPE und 15 % bei HDPE-Rezyklat mit verbleibendem Kohäsionsversagen), was auf die Stabilität der Acetylen-Beschichtungen hinweist.

5.4.5 Übertragung der Parameter auf PP

Nachdem die Parameter für HDPE optimiert wurden, wurden die ausgewählten Parameter auf die Modifikation von PP-Proben (Frisch- und Rezyklatproben) übertragen.

Die OFE der PP-Proben wurden innerhalb von 2 Stunden nach der Oberflächenmodifizierung ohne vorherige zusätzliche Reinigung gemessen und sind in Abbildung 5-45 gezeigt. Bei PP waren die OFE-Werte beim Rezyklat in den meisten Fällen deutlich höher (sowohl disperser als auch polarer Anteil). Auch nach der Aktivierung blieb der Unterschied zwischen den polaren Anteilen größtenteils bestehen und die dispersen Anteile glichen sich beinahe an, wobei das Rezyklat höhere OFE-Werte zeigte. Nach der HMDSO-Beschichtung war der Unterschied zwischen Neumaterial und Rezyklat deutlich geringer, der disperse Anteil war sogar noch niedriger als im Ausgangszustand, mit

höheren Werten beim Rezyklat. Dieser Unterschied bei den polaren Anteilen gleicht sich jedoch nach einem Tag Lagerung aus. Nach der Beschichtung mit Acetylen war der Unterschied jedoch nahezu nicht mehr vorhanden. In diesem Fall sind die OFE-Werte, sowohl mit dispersen als auch polaren Anteilen der OFE, bei Rezyklaten zwar immer niedriger, aber der Unterschied ist gering. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Beschichtung die Oberflächeneigenschaften effektiv nivellierte und die OFE für beide Materialien angeglichen wurde.

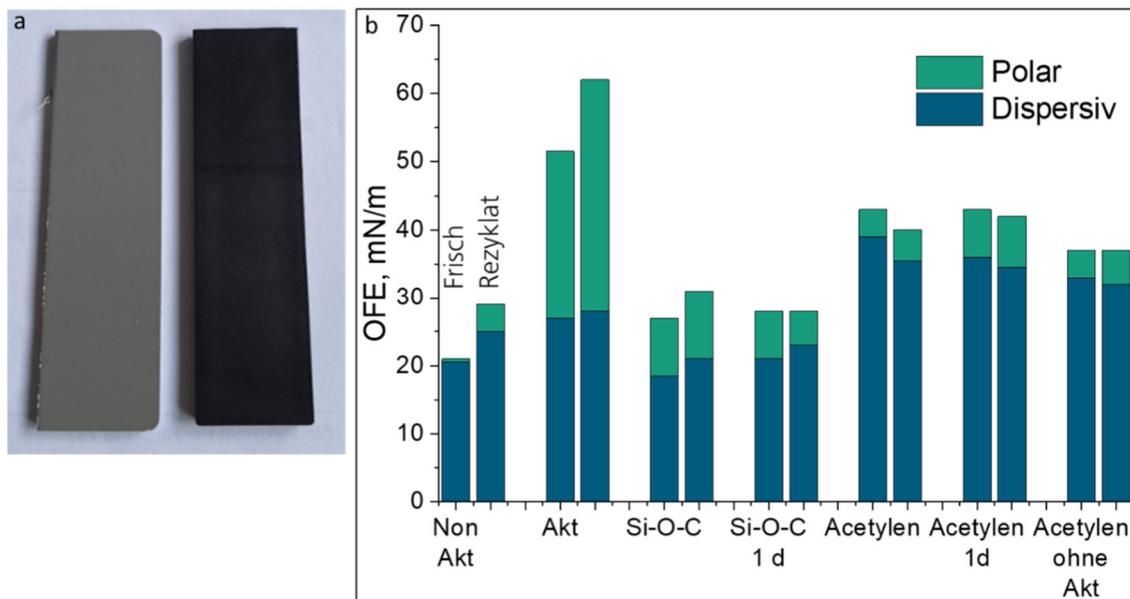


Abbildung 5-45: a. Die untersuchten Proben (links Frischmaterial, rechts Rezyklat); b. OFE von PP-Proben in verschiedenen Zuständen, immer links PP-Frischmaterial, rechts PP-Rezyklat; in grün polarer und in blau disperser Anteil an der OFE. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-Beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Die Zugscherfestigkeiten können durch Aktivierung und Beschichtung mit HMDSO und Acetylen im Vergleich zu nicht aktiviertem PP deutlich erhöht werden. Überraschenderweise tendieren benutzte PP-Rezyklate dazu, in praktisch allen Experimenten höhere Festigkeiten als Neuware und FT-Bruch zu zeigen (Abbildung 5-46). Die Aktivierung der PP Proben führt zu einer 600- bzw. 1.000-prozentigen Erhöhung der Klebfestigkeiten zusammen mit einem FT-Bruch beim Rezyklat ausgehend von der unbehandelten Probe. Zusätzliche Beschichtungen führen nur zu einer geringen Verbesserung der Festigkeit im

Vergleich zum aktivierten Zustand (25 % bei Acetylenbeschichtung von PP-frisch und keine Verbesserung beim PP-Rezyklat). Die Beschichtung nicht aktivierter Proben mit Acetylen führt jedoch zu einer 1.500-prozentigen Erhöhung und Übergang zum FT-Bruchs im Vergleich zu nicht aktiviertem PP-frisch und -Rezyklat.

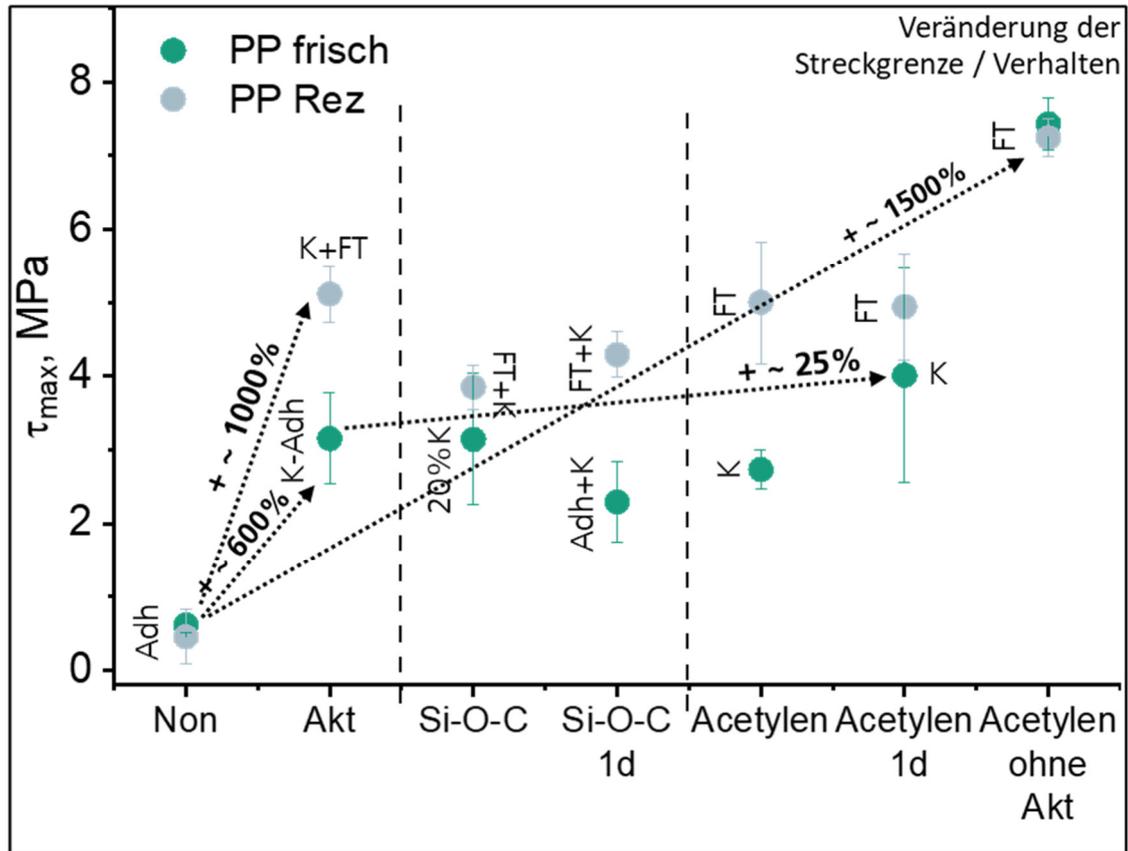


Abbildung 5-46: Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von frischem und recyceltem PP nach unterschiedlichen Behandlungen und Offenzeiten vor der Verklebung mit und ohne a-C:H und Si-O-C Beschichtungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1nL/min Monomermenge.

Ähnlich zu den Versuchen mit HDPE, wurde zusätzlich eine beschleunigte Alterung der verklebten Proben mit anschließender Prüfung durchgeführt. Dafür wurden die beschichteten Proben in Anlehnung an PV 1200 6 Wochen ausgelagert und danach geprüft. Unabhängig von der Klimalagerung fällt auf, dass die Verbesserung der Zugscherfestigkeiten durch die verschiedenen Modifikationen bei recyceltem Material höher ausfällt als bei frischem Material. Nach der Klimalagerung bleibt die Acetylenbeschichtung stabiler

(max. 30 % Abbau der Klebfestigkeiten) als die Si-O-C-Beschichtung, die mehr als 40 % Abbau der Klebfestigkeiten aufweist. Neumaterial und Rezyklat zeigen nach dem Klimatest ein ähnliches Verhalten (Veränderung des Bruchbildes) und Abbauwerte, wobei das PP-Rezyklat höhere Anteile an FT-Bruch aufweist als das PP-Frischmaterial, teilweise auch nach der Lagerung. Die Acetylenbeschichtung der Proben ermöglicht kohäsiveren Bruch als die Si-O-C-Beschichtung nach dem Klimatest: beim Rezyklat war nach der Lagerung ein Adhäsionsbruch nahezu nicht nachweisbar, was die Acetylenbeschichtung auch unter ausgewählten exemplarischen Auslagerungsbedingungen als stabile Beschichtung unterstreicht.

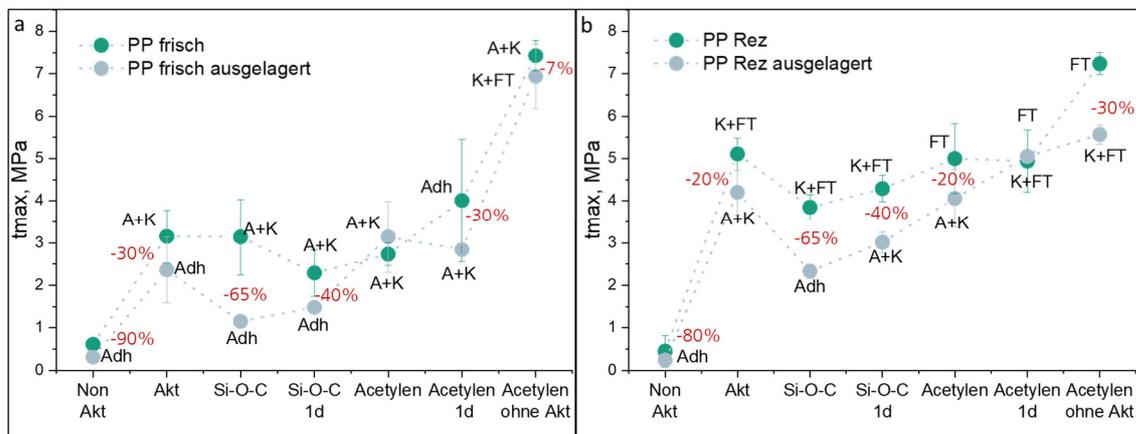


Abbildung 5-47: a. Die Abhängigkeit der Zugscherfestigkeiten von a. frischem und b. recyceltem PP vor (grün) und nach (grau) dem Klimatest mit und ohne Si-O-C und a-C:H Beschichtungen und nach verschiedenen Offenzeiten vor den Verklebungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

5.4.6 Schälversuche und Einfluss der Additive auf PP

Zur weiteren Evaluierung der entwickelten Funktionsbeschichtungen wurden auch Schälversuche mit dem doppelseitigen Haftklebeband DuploCOLL® 101 HCR mit recycelten PP-Proben mit und ohne Additiven durchgeführt (PP-Ad, PP-N.Ad; additiviert für eine definierte, nicht näher spezifizierte Anwendung). Zusätzlich wurde in diesen Versuchen der Einfluss von Additiven (wie vom pbA angeregt) untersucht, wobei vorhandene PP-Proben mit und ohne zusätzliche Additive verwendet wurden. Darüber hinaus wurde

auch die Stabilität der beschichteten und mit dem Haftklebeband geklebten Proben bei Wärmelagerung untersucht.

Die Modifizierung der Proben erfolgte mit für HDPE und PP optimierten Parametern auf Basis der Zugscherversuche (siehe Abbildung 5-48), anschließend wurde ein 180°-Schälversuch in Anlehnung an EN 1939 durchgeführt. Im Ergebnis ist kein signifikanter Unterschied zwischen Substraten mit und ohne Additivierung festzustellen. Die beiden PP-Varianten zeigen nach Aktivierung und/oder Beschichtung der Proben eine höhere Klebfestigkeit, wobei sich bei aktivierten Proben die Klebstoffrückstände zwischen Trägerfolie und Substrat verteilen und einen gemischt adhäsiv-kohäsiven Bruch an der Grenzfläche aufweisen; bei Beschichtung der Proben ändert sich das Bruchbild. Bei der Si-O-C-Beschichtung verbleiben die Klebstoffrückstände auf der Trägerfolie, was auf eine verringerte Adhäsion zwischen dem beschichteten Substrat und dem Klebstoff hindeutet, was sich bei organischer Acetylenbeschichtung umkehrt, bei der alle Klebstoffrückstände auf dem Substrat verbleiben. Dies ermöglicht eine Verschiebung des Bruchs zwischen Klebstoff und Trägerfolie.

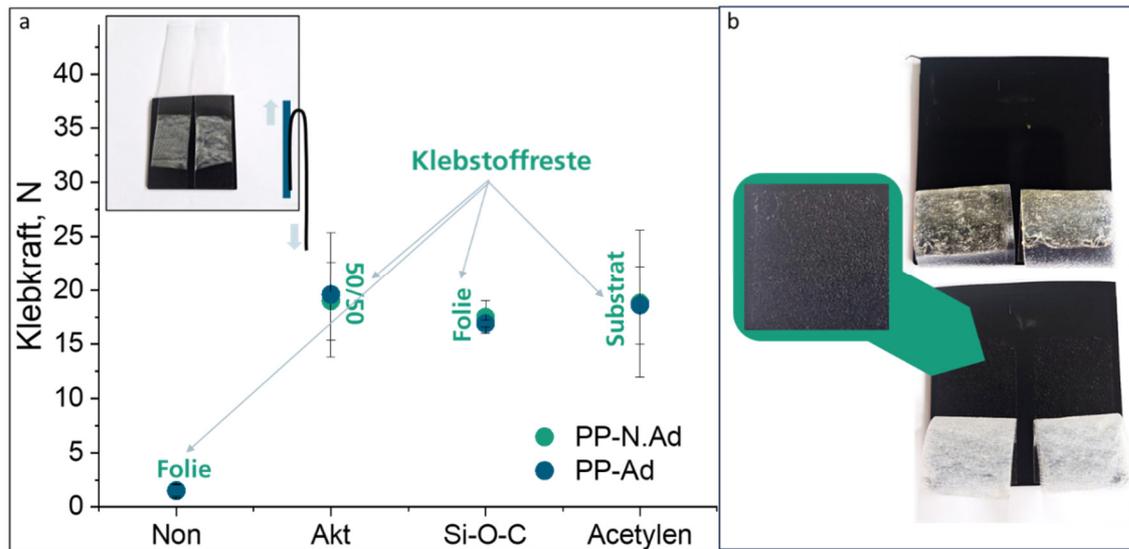


Abbildung 5-48: a. Die Ergebnisse der Schälversuche von beschichteten und unbeschichteten Proben mit (PP-Ad) und ohne (PP-N.Ad) Additive mit der Bezeichnung der Lokalisierung der Klebstoffrückstände nach dem Test, inset: das Schema der durchgeführten Schälversuche und die beispielhafte Probe; b. Die beispielhaften Proben nach den Versuchen: unbeschichtete mit Klebstoffresten auf der Folie (oben) und Acetylen-beschichtete mit Klebstoffresten auf dem Substrat (unten). Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Nach der Wärmelagerung für 4 Wochen bei 80°C war bei allen Proben eine Erhöhung der Klebfestigkeit nachweisbar, allerdings war nur ein geringer Unterschied in der Streuung zwischen Substraten mit und ohne Additive sichtbar, der teilweise innerhalb der Grenzen der Fehlerbalken lag. Nach Wärmelagerung tritt jedoch die Änderung des Klebverhaltens bei aktivierten Proben auf (Haftversagen zwischen Klebstoff und Trägerfolie) – das Ergebnis, das ohne Erwärmung nur durch Acetylenbeschichtung erreicht werden kann. Das heißt, die Acetylenbeschichtung ermöglicht eine Verschiebung des Bruchs zwischen Klebstoff und Trägerfolie und wirkt sich bereits vor der Wärmelagerung positiv auf das Bruchverhalten aus: die Klebstofffestigkeiten bleiben vor und nach Wärmelagerung in Klebkraft und Bruch gleich.

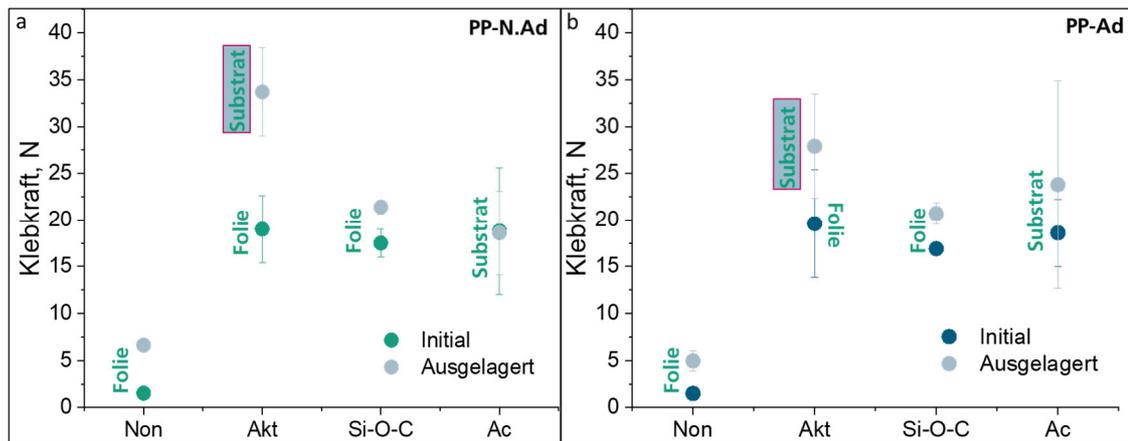


Abbildung 5-49: Die Ergebnisse der Schälversuche von beschichteten und unbeschichteten Proben a. ohne, PP-N.Ad und b. mit Additiven, PP-Ad mit der Bezeichnung der Lokalisierung der Klebstoffrückstände nach dem Test vor (grün/blau) und nach (grau) der Wärmelagerung. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

5.4.7 Übertragung der Parameter auf PA6.6

Nachdem die Parameter für HDPE und PP evaluiert und optimiert wurden, wurden die ausgewählten Parameter auf die Modifikation von PA6.6 (frisch und recycelt, mit und ohne GF) übertragen. Die Parameter für die Beschichtungen wurden wie bei den Beschichtungen für PP-Proben übernommen und sind weiter im Text beschrieben.

Im Laufe des Projekts wurde im Rahmen einer pbA-Sitzung darauf hingewiesen, dass die Oberflächenmodifizierung und Nivellierung von PA6.6 im feuchten Zustand aufgrund seiner Wasseraufnahme einen wichtigen Einfluss auf die resultierenden Klebfestigkeiten haben kann, insbesondere während des Prozesses in der Industrie. Zu diesem Zweck wurde auch die Auswirkung der Wasserlagerung auf die Oberflächeneigenschaften von PA6.6 in verschiedenen Zuständen untersucht, wofür die Proben zunächst 5 Tage in Wasser gelagert und danach die OFE und die Wasseraufnahme bestimmt wurden. Um den Einfluss des Glasfasergehalts zu untersuchen, wurden PA6.6-Neuware und Rezyklat mit und ohne Glasfaser untersucht. Die Wasseraufnahme unterscheidet sich wenig zwischen Rezyklat und Neuware (4,6 bzw. 4,7 Gew.-%), während der Anstieg bei den Materialien mit Glasfaser (5,3 bzw. 5,2 Gew.-%) höher ist. Darüber hinaus wurde die Wasserlagerung

in Kombination mit einer Aktivierung untersucht, wofür die optimierten Parameter aus den Versuchen mit HDPE übernommen wurden.

Die OFE-Werte der untersuchten PA6.6 Proben sind in Abbildung 5-50 gruppiert nach Material dargestellt, immer links das Material ohne Wasserlagerung („trocken“, Raumklima) und rechts die „feuchten“ Materialien (nach 5 Tagen Wasserlagerung). Es ist erkennbar, dass nach Wasserlagerung immer etwas höhere OFE erreicht werden, was bedeutet, dass die Lagerung wie eine Art Waschprozess wirken kann, in dem es polare wasserlösliche Substanzen auf der Oberfläche lösen kann - dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass nach der Lagerung und Verdunstung des Wassers Rückstände im Lagerungsgefäß beobachtet wurden. Der Effekt ist bei Rezyklat- und Frischmaterial gleich und bei GF-haltigen Materialien etwas ausgeprägter. Dies lässt sich möglicherweise durch das Vorhandensein einer erheblichen Menge an Glasfasern an der Oberfläche der Polymere (30 % GF im Material) erklären, die polarer sind als der Kunststoff selbst. Nach der Aktivierung gleichen sich diese Unterschiede jedoch aus: die OFE von aktivierten Proben und Proben, die nach der Wasserlagerung aktiviert wurden, unterscheiden sich kaum.

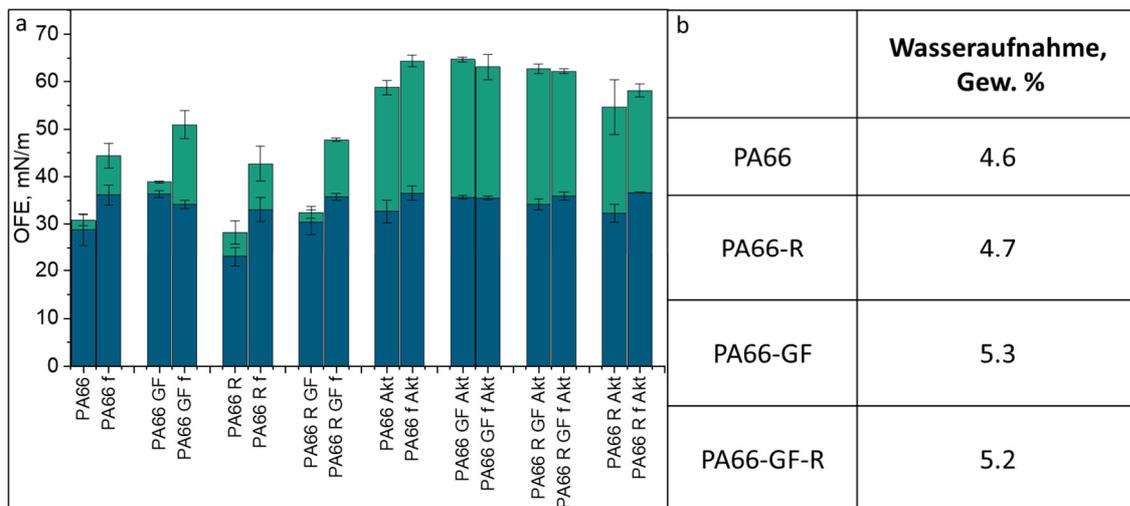


Abbildung 5-50: a. Einfluss der Wasseraufnahme auf Oberflächenenergien von PA6.6-Proben, immer links „trockener“ Zustand, rechts „feuchter“ Zustand, mit „f“ bezeichnet; in grün polarer und in blau disperser Anteil an der OFE; Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; b. Die Wasseraufnahme der verschiedenen Proben in Gewichtsprozent.

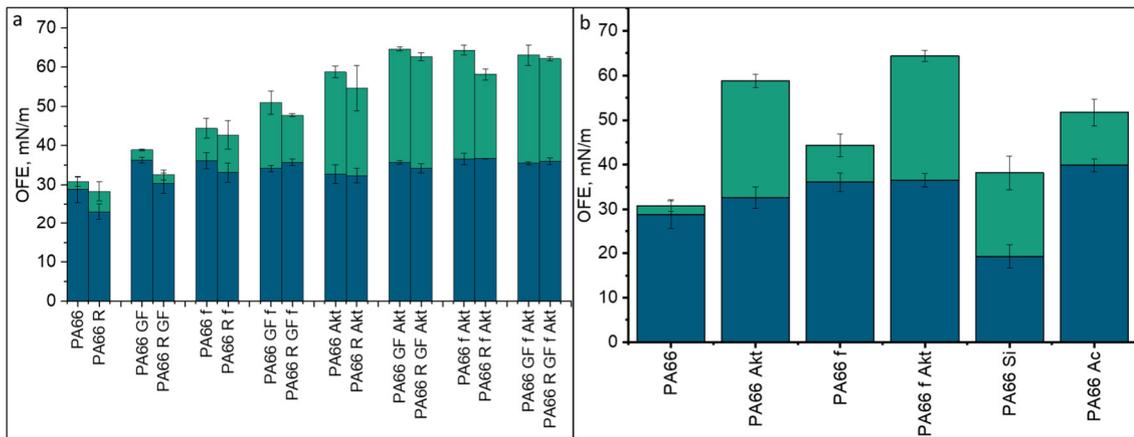


Abbildung 5-51: a. Einfluss der Wasseraufnahme auf Oberflächenenergien von PA6.6-Proben: Vergleich der frischen Proben mit den jeweiligen Rezyklaten, immer links frisch-material, rechts Rezyklat, „feuchter“ Zustand mit „f“ bezeichnet; b. Oberflächenenergien von PA6.6-Proben in verschiedenen Zuständen der Feuchtigkeit und Beschichtungen. In grün polarer und in blau disperser Anteil der OFE. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Im direkten Vergleich des frischen und recycelten Materials (Abbildung 5-51, links immer frisches Material, rechts Rezyklat), ist leicht zu erkennen, dass Rezyklate tendenziell eine geringere OFE aufweisen als neues Material, und dieser Effekt auch nach der Aktivierung erhalten bleibt. Wie in Abbildung 5-50 und Abbildung 5-51 erläutert und zu sehen ist, erhöht die Wasserlagerung die OFE ähnlich wie die Aktivierung, jedoch in geringerem Maße (von 31 mN/m zu 44 mN/m durch Nasslagerung und zu 58 mN/m durch Aktivierung), während die Zunahme der OFE durch Beschichtung geringer ist (52 mN/m für Acetylen und 38 mN/m für Si-O-C; gemessen innerhalb von 2 Stunden nach der Beschichtung).

Als Erweiterung zu den beschriebenen Vorversuchen wurden die Beschichtungen auf den Proben in unterschiedlichen Zuständen untersucht, miteinander verklebt und in Zugscherversuchen getestet. Um den Einfluss des Glasfasergehalts zu untersuchen, wurden PA6.6-Neuware und Rezyklat mit und ohne Glasfaser untersucht, und um den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Klebfestigkeiten nach der Modifizierung der Proben zu untersuchen, wurden die Proben in 3 unterschiedlichen Zuständen analysiert: „Trocken“ (Lagerung im

Normklima), „Nass“ (5 Tage in Wasser, kurz mit Druckluft getrocknet) und „Rückgetrocknet“ („nasse“ Proben verklebt, 3 Wochen im Normklima gelagert). Anschließend wurden die behandelten und verklebten Proben in Zugscher-versuchen geprüft; die Ergebnisse sind in Abbildung 5-52 und Abbildung 5-53 dargestellt.

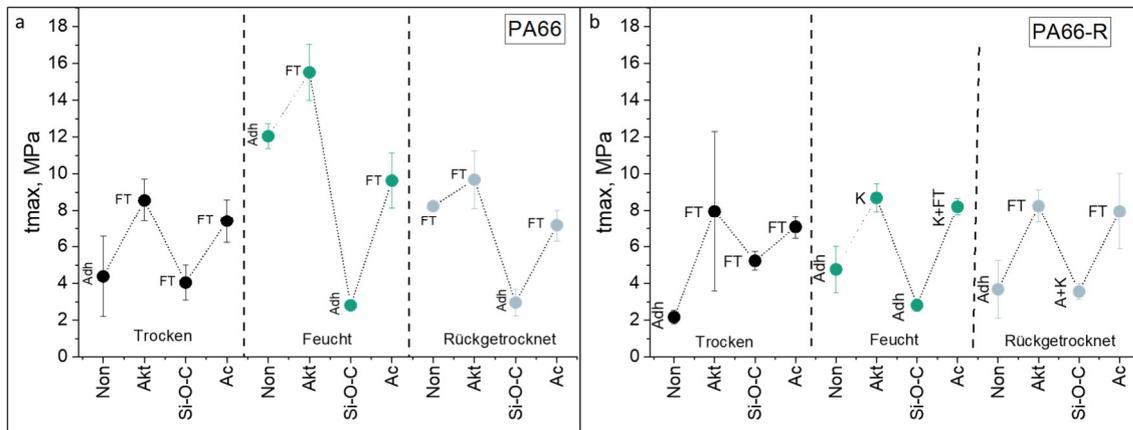


Abbildung 5-52: Die Abhängigkeit der Zugsheftigkeiten von a. frischem und b. recyceltem PA6.6 nach unterschiedlichen Behandlungen und in verschiedenen Feuchtigkeitszuständen (trocken geklebt, feucht geklebt und feucht geklebt und 3 Wochen bei Normklima rückgetrocknet) mit und ohne a-C:H und Si-O-C Beschichtungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36g/h Monomermenge; Acetylenbeschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Die Übertragung der Parameter aus früheren Versuchen mit PE und PP scheint auch hier möglich: die Klebheftigkeiten lassen sich durch die Beschichtung mit Acetylen im Vergleich zu nicht aktiviertem PA6.6 deutlich steigern. Ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen HDPE- und PP-Proben ist eine starke Steigerung der Klebheftigkeiten durch Aktivierung und Acetylenbeschichtung zu erkennen (95 % Steigerung der Klebheftigkeiten nach der Aktivierung und 70 % bei der Acetylen-Beschichtung). Allerdings funktioniert die Si-O-C-Beschichtung bei PA6.6 nicht so gut wie bei PP und HDPE: Die Klebheftigkeiten sind im Vergleich zu den Ausgangsproben nicht verbessert.

Entgegen ersten Vermutungen hat die Wasserlagerung den Behandlungseffekt und die vorherigen positiven und negativen Effekte verstärkt. Die Klebheftigkeiten aktivierter und Acetylen-beschichteter Proben verbesserten sich deutlich (250 % Steigerung der Klebheftigkeiten nach der Aktivierung und 120 % bei der Acetylen-Beschichtung), während

die Klebfestigkeiten der Si-O-C-beschichteten Proben sich verschlechterten (40 % Rückgang der Klebfestigkeiten), da sich die Si-O-C-Beschichtung nach dem Wasserkontakt degradiert und die jeweiligen Proben ein adhäsives Versagen zeigen. Selbst das Verkleben nasser Proben und anschließendes Trocknen im Raumklima zeigt keine negative, sondern eher positive Effekte. Die Klebfestigkeiten bleiben auf einem höheren Niveau als im trockenen Zustand, aber niedriger als im rein feuchten Zustand (ist somit „effektiver“ als das Verkleben trockener Proben). Bereits einfache Wasserlagerung führt in den meisten Fällen zu einer Verbesserung der Klebfestigkeiten von 100 %. Wie in der Ergebnisdiskussion der OFE bereits angedeutet, scheint die Wasserlagerung somit als es ein Waschvorgang zu wirken und kann einen positiven Einfluss auf die Adhäsion haben.

Auch bei PA6.6-R sind die Effekte ähnlich wie bei frischem PA6.6 (Abbildung 5-53). Da PA6.6-Rezyklat im unbehandelten Zustand eine sehr geringe Zugscherfestigkeit aufweist, ist der Beschichtungseffekt noch ausgeprägter: 220 % Steigerung bei Acetylenbeschichtung statt 70 % bei frischem PA6.6, und sogar noch mehr nach der Wasserlagerung (280 % vs. 120 %).

Generell sind bei PA6.6 mit Glasfaser ähnliche Effekte nach der Modifizierung zu beobachten, wie für PA6.6 ohne Glasfaser. Die Effekte sind aber beim Rezyklat besonders ausgeprägt und generell sehr ähnlich zu denen des Neumaterials, allerdings mit einem abrupten Anstieg der Klebfestigkeiten nach der Lagerung in Wasser. Die Klebfestigkeiten für PA6.6-GF sind bei allen Behandlungen bei PA6.6 mit GF im Vergleich zu den Proben ohne GF höher: schon die Aktivierung der trockenen Proben führt zu einer Klebfestigkeitssteigerung von bis zu 140 % (95 % bei PA-6.6 ohne GF) bzw. 460 % bei PA6.6-R-GF (270 % bei PA6.6-R ohne GF) und Beschichtung mit Acetylen führt zu einer Klebfestigkeitssteigerung von bis zu 170 % (70 % ohne GF) bzw. 400 % beim Rezyklat (225 % bei PA6.6-R ohne GF). Ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Fällen mit PA6.6 ohne GF zeigt die Si-O-C-Beschichtung nur eine geringe Verbesserung der Klebfestigkeiten im trockenen Zustand (40 % bei PA6.6-GF und 180 % bei PA6.6-R-GF, die deutlich geringer ist als bei allen anderen Modifizierungsarten. Nach Wasserlagerung degradiert die Si-O-C-Beschichtung allerdings und die Klebfestigkeiten sind teilweise schlechter als im Ausgangszustand; auf eine genaue Analyse der Degradation der Grenzfläche wurde verzichtet, da die anderen Behandlungen einen größeren Erfolg aufwiesen.

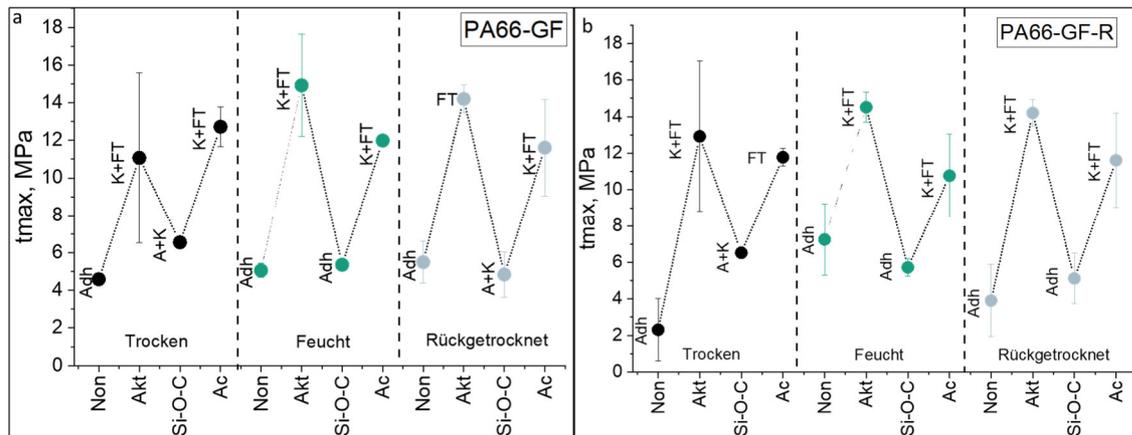


Abbildung 5-53: Die Abhängigkeit der Zugshearfestigkeiten von a. frischem und b. recyceltem PA6.6 mit Glasfaser nach unterschiedlichen Behandlungen und in verschiedenen Feuchtigkeitszuständen (trocken geklebt, feucht geklebt und feucht geklebt und 3 Wochen bei Normklima rückgetrocknet) mit und ohne a-C:H und Si-O-C Beschichtungen. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylenbeschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Die Aktivierung von nassem PA6.6-Rezyklat mit GF führt zu noch höheren Steigerungen von bis zu 500 % und die Acetylenbeschichtung zu einer Steigerung von bis zu 360 % bei den Klebfestigkeiten im Vergleich zum initialen trockenen Zustand und FT-Bruch (300 % und 280 % für PA6.6-R ohne GF). Diese Effekte können auch durch die hohe Präsenz von Glasfasern auf der Oberfläche erklärt werden, die eine höhere Affinität zu Modifikationen aufweisen. Generell zeigen Rezyklate nach der Plasmabehandlung ähnliche Festigkeiten wie die Neuware. Die Änderungen der Klebfestigkeiten bei allen Versuchen mit PA6.6 in % sind in Tabelle 5-4: Der Unterschied (Modifizierungseffekt in %) zwischen den Klebfestigkeiten für frisches und recyceltes PA6.6 mit und ohne Glasfaser nach unterschiedlichen Behandlungen bei unterschiedlichen Feuchtigkeitszuständen. zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Der Unterschied (Modifizierungseffekt in %) zwischen den Klebfestigkeiten für frisches und recyceltes PA6.6 mit und ohne Glasfaser nach unterschiedlichen Behandlungen bei unterschiedlichen Feuchtigkeitszuständen.

Modifizierungseffekt in %

	PA66	PA66-R	PA66-GF	PA66-GF-R
Initial - Acetylen	70	220	170	400
Initial - Acetylen (feucht)	120	280	160	360
Initial - Aktivierung	95	260	140	460
Initial - Aktivierung (feucht)	250	280	225	500
Initial - Initial (feucht)	170	120	10	150

Generell ist zu erkennen, dass bei Rezyklaten und hier insbesondere bei PA6.6-GF-R höhere Steigerungen auftreten, was auch durch sehr niedrige Ausgangswerte der unbehandelten Rezyklate zu erklären ist. Eine Wasserlagerung ohne zusätzliche Modifizierung führt in den meisten Fällen in der Regel zu einer Steigerung von über 100 % (bei PA6.6-GF-R bis zu 500 %). Allerdings ist der Nass-/Trockenunterschied bei der Acetylenbeschichtung geringer als bei der reinen Aktivierung.

Die Klebfestigkeiten sortiert nach Behandlungsart für unterschiedliche Materialien sind in Abbildung 5-54 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied nach der Modifizierung für PA6.6 mit und ohne GF zu erkennen, wobei die Klebfestigkeiten nach ähnlichen Modifizierungen bei Proben mit Glasfaser generell höhere Werte aufweisen. Man erkennt den „sinusförmigen“ Trend für Ausgangsmaterialien (ausgangstrocken und getrocknet), d.h. die Rezyklate weisen reproduzierbar geringere Klebfestigkeiten auf als entsprechende Frischmaterialien, auch wenn die Werte generell recht niedrig im Vergleich zu Frischmaterialien bleiben (2.17 ± 0.37 MPa PA6.6-R und 4.38 ± 2.18 MPa PA6.6-frisch und 2.31 ± 1.72 MPa PA6.6-R-GF und 4.59 ± 0.23 MPa PA6.6-GF-frisch). Nach der Aktivierung sind solche Unterschiede zwischen Frisch- und Rezyklat allerdings nicht mehr sichtbar, insbesondere aufgrund der großen Streuung in den Ergebnissen, vor allem im

trockenen Ausgangszustand. Beschichtete Proben zeigen dagegen geringere Schwankungen als nur die aktivierten.

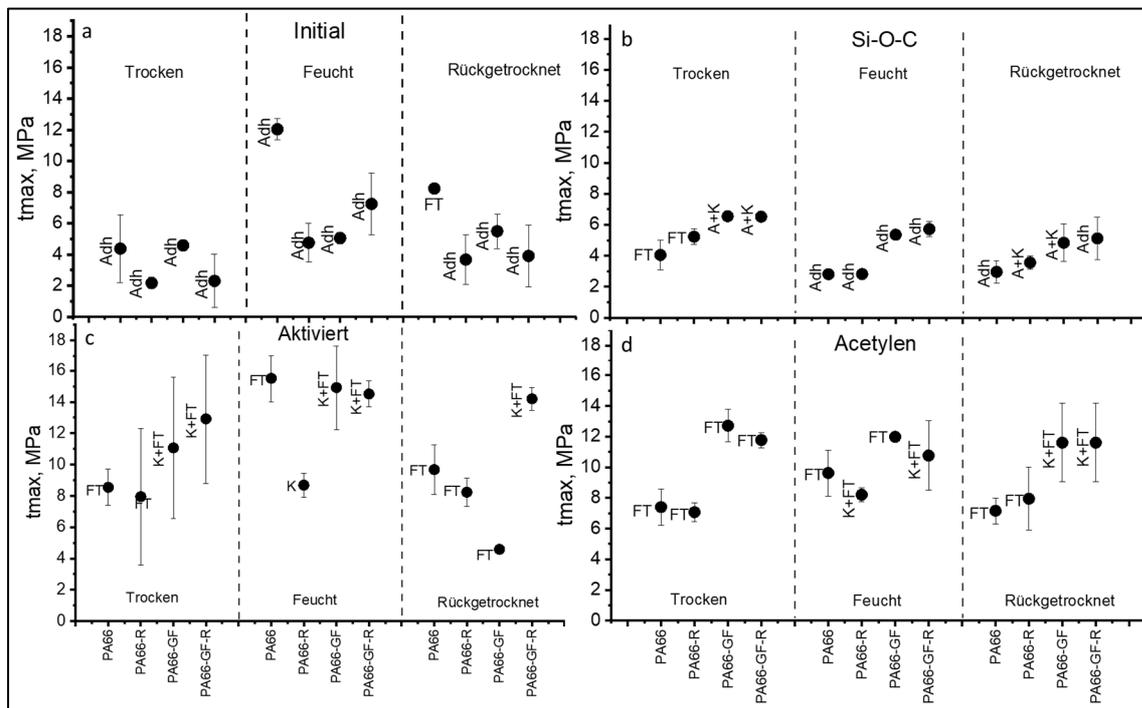


Abbildung 5-54: Die Abhängigkeit der Zugfestigkeiten von frischem und recyceltem PA6.6 mit und ohne Glasfaser nach unterschiedlichen Behandlungen und in verschiedenen Feuchtigkeitszuständen (trocken geklebt, feucht geklebt und feucht geklebt und 3 Wochen bei Normklima rückgetrocknet) gruppiert nach Art der Behandlung: a. nicht behandelte b. aktivierte und mit Si-O-C beschichtete c. aktivierte und d. aktivierte und mit a-C:H beschichtete Proben. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; HMDSO-Beschichtung mit 6 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 20 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 36 g/h Monomermenge; Acetylen-beschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Die Si-O-C-Beschichtung bringt allerdings nur eine geringe Verbesserung der Klebfestigkeiten, nach Wasserlagerung kommt es zu einer Verschlechterung mit rein adhäsivem Bruch. Die Acetylen-Beschichtung führt zu einer geringeren Steigerung der Klebfestigkeiten als die Aktivierung, jedoch mit deutlich geringeren Schwankungen und ebenfalls FT-Bruch. Auffällig ist, dass der Unterschied zwischen Rezyklat und Frischmaterial vor der Modifizierung sichtbar ist, nach der Beschichtung jedoch insbesondere im feuchten Ausgangszustand nicht mehr.

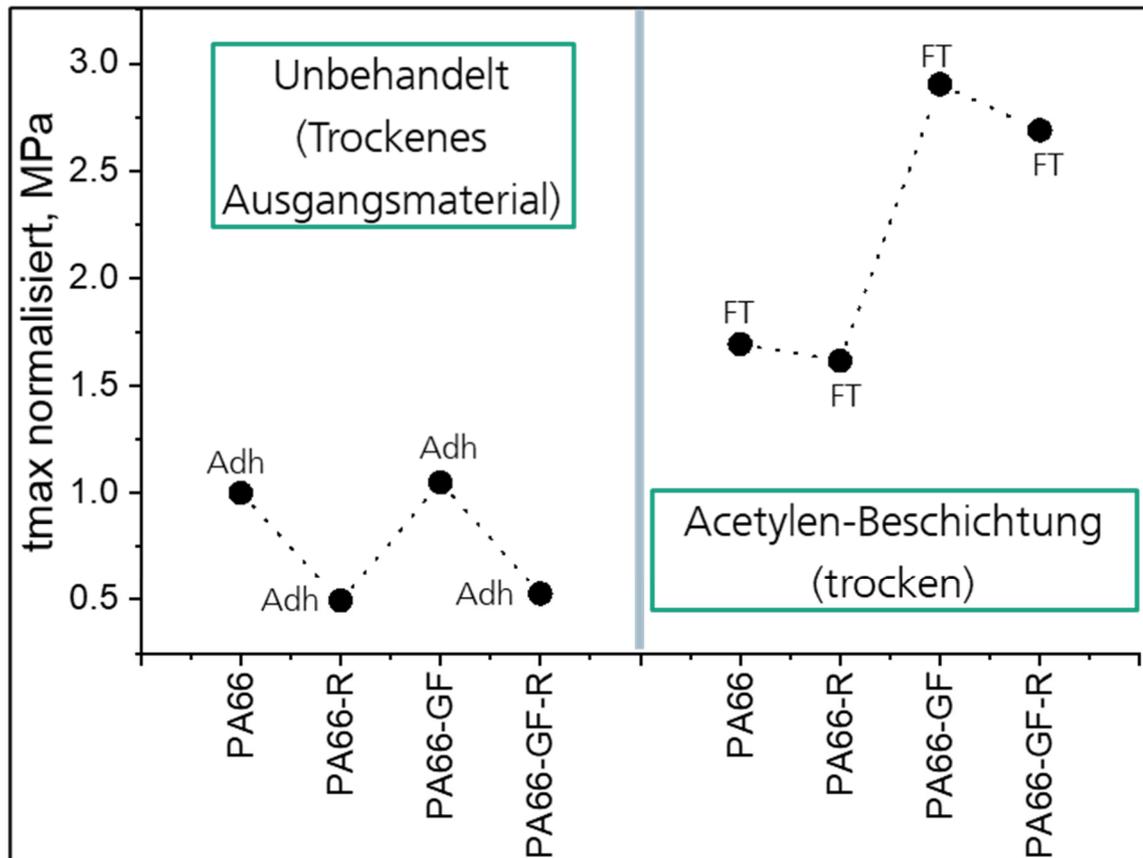


Abbildung 5-55: Die Klebfestigkeiten von frischem und recyceltem PA6.6 mit und ohne Glasfaser im trockenen Ausgangszustand (links) und im trockenen Zustand mit einer Acetylenbeschichtung (rechts) normiert auf die Klebfestigkeit von PA6.6 im trockenen Ausgangszustand. Aktivierung mit 6 mm Abstand, 10 mm Zeilenabstand, 10 m/min Verfahrensgeschwindigkeit; Acetylenbeschichtung mit 10 mm Abstand, 4 mm Zeilenabstand, 30 m/min Verfahrensgeschwindigkeit, 1 nL/min Monomermenge.

Um diesen Effekt genauer erkennen zu können, wurden in Abbildung 5-55 ausgewählte Klebfestigkeitswerte im unbehandelten trockenen initialen Zustand (links) und nach Acetylenbeschichtung (rechts), ebenfalls im trockenen Zustand, normiert auf PA6.6 im trockenen Ausgangszustand, dargestellt. Dabei sind deutliche Unterschiede zu erkennen: der Unterschied von ca. 50 % in den Klebfestigkeiten zwischen Frischmaterial und Rezyklat für beide Materialien mit und ohne GF vor der Modifizierung beträgt nach der Beschichtung 5 % für PA6.6 und PA6.6-R und 8 % für PA6.6-GF und PA6.6-R-GF. Daraus lässt sich schließen, dass die von Beginn dieses Projektes an gewünschte Oberflächennivellierung durch die positive Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften mittels organischer Beschichtung nachgewiesen werden kann und dass eine deutliche Adhäsionssteigerung

zusammen mit der Änderung des Bruchverhaltens vom reinen adhäsiven zum Fügebruch für nachfolgende Verklebungen erreicht wurde.

5.5 Handlungsempfehlungen zum Kleben und der ADP-Vorbehandlung von Rezyklaten

Rezyklate erfordern eine adaptierte Oberflächenbehandlung zur Kontinuität bei der Verwendung. Für eine schnelle und einfache Abschätzung einer Anpassung der ADP-Aktivierungsparameter wurden Wasserkontaktwinkelmessungen (vgl. Abbildung 5-56) sowie die Auswertung der polaren und dispersen OFE-Anteile evaluiert.

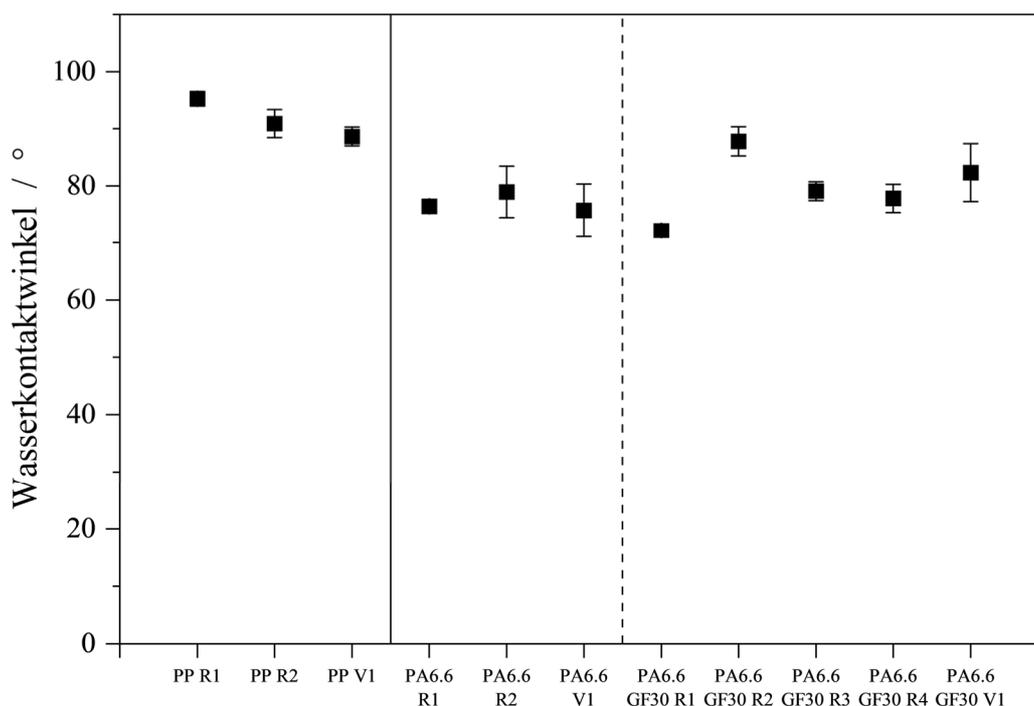


Abbildung 5-56: Wasserkontaktwinkel verschiedener PP- und PA6.6-Rezyklate und Neuwaren.

Da im Rahmen der Schwankungen nur geringe Unterschiede zwischen den Materialien erkennbar sind, können die Wasserkontaktwinkel nicht als alleinige Informationsgrundlage zur Anpassung der Aktivierungsparameter genutzt werden. Analog sind auch die Unterschiede hinsichtlich polarer und disperser OFE-Anteile nicht signifikant genug, um damit Aktivierungsparameter zielführend zu optimieren. Da die Verfahren auf Basis der Benetzung beruhen, sind zur Prozessoptimierung quantitative zerstörende Charakterisierungsverfahren zur Adhäsionsbewertung zu bevorzugen.

Aus den Untersuchungen zur ADP-Aktivierung und zum Kleben von Rezyklaten wurden folgende Punkte als Handlungsempfehlungen zum Kleben von Rezyklaten herausgearbeitet:

1. Eine (ADP-)Aktivierung der Rezyklate ist essenziell, da bei Klebungen des unbehandelten Rezyklats tendenziell geringere Festigkeiten im Vergleich zur Neuware vorliegen. Der Einfluss von Additiven, welche speziell in Rezyklaten Verwendung finden, konnte auszugsweise nachgewiesen werden.
2. Eine Anpassung der ADP-Aktivierungsparameter ist sinnvoll. Das Prozessfenster für Rezyklate ist breit, dennoch erweist sich eine intensivere Aktivierung im Vergleich zur Neuware häufig als vorteilhaft.
3. Eine ADP-Beschichtung kann bei der geeigneten Auswahl des Präkursors sehr vorteilhaft für die Adhäsionskräfte sein. Prinzipiell sind reaktive Schichtsysteme bzw. Systeme, die bei der internen Aushärtung der Schicht weniger zu hydrophobem Oberflächenverhalten neigen, als deutlich vorteilhaft anzusehen.

Bei Rezyklaten werden vermehrt Additive eingesetzt, um dem Kettenabbau entgegenzuwirken und die erneute Aufbereitung in Compoundier- und Formgebungsprozessen wie Spritzguss zu stabilisieren [17, 38–40]. Dadurch werden insbesondere auch thermische Stabilisatoren eingesetzt, welche auch Plasmaaktivierungen entgegenwirken können. Für eine detailliertere Betrachtung wäre das gezielte Abmischen und Untersuchen von spezifischen Additiven in veränderten Konzentrationen notwendig, was Teil zukünftiger Untersuchungen sein sollte. Bei dem Wechsel von Neuware auf ein Rezyklatmaterial sind aus diesem Grund Testklebungen zielführend. Insbesondere die Bruchbilder erwiesen sich im Rahmen des Projekts als aussagekräftig für die Klebeigenschaften der Rezyklate. Insgesamt konnten mit entsprechender ADP-Aktivierung/-Beschichtung auf Rezyklaten mit der Neuware vergleichbare Klebergebnisse erzielt werden. Hier muss allerdings beachtet werden, dass bei Erreichen einer ausreichenden Adhäsion die mechanische Festigkeit des Materials eine Grenze möglicher erzielter Festigkeiten darstellt. Rezyklate weisen teilweise geringere mechanische Festigkeiten als Neuware auf.

Übergreifend kann festgehalten werden, dass durch das Aufbringen einer ADP-Beschichtung in geeigneter Kombination mit dem verwendeten Klebstoff oft höhere Adhäsionskräfte als bei einer reinen Aktivierung allein erzielt werden können sowie eine Veränderung des Bruchbildes weg von einem rein adhäsivem Versagensbild erreicht werden kann.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde zunächst in einem Screening-Schritt erste Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften und Klebungen mit verschiedenen PP-, HDPE- und PA6.6-Rezyklaten durchgeführt. Materialien, die große Schwankungen der Materialfestigkeit oder eine besonders hohe bzw. niedrige Festigkeit aufwiesen, wurden für die Untersuchungen im weiteren Verlauf des Projekts ausgewählt.

Im Projektverlauf wurden die Auswirkungen einer ADP-Behandlung in verschiedenen Intensitäten (eingestellt über Behandlungsabstand-, -geschwindigkeit und Zyklenzahl auf die OFE und die Klebfestigkeit der Rezyklate und vergleichbarer Neuware untersucht. Die freie OFE, die über Randwinkelmessungen bestimmt wurde, wurde sowohl für PP als auch für PA6.6 durch die Aktivierung erhöht. Bei intensiver Vorbehandlung wurden Werte von ca. 65 bis 70 mN/m erreicht. Insbesondere für die PP-Rezyklate erwies sich eine intensive ADP-Aktivierung als vorteilhaft, zumal eine Überbehandlung, welche bei PP-Neuware durchaus üblich sein kann, nicht beobachtet wurde. Für PA6.6 wurde als weiterer Einflussfaktor die Feuchte variiert. Für die freie OFE ergab sich, dass bei einer Aktivierung mit geringer Behandlungsintensität und mit getrocknetem Material höhere OFE im Vergleich zu Material mit höherer Feuchte erreicht werden. Im Referenzzustand ohne Aktivierung und bei einer intensiven Aktivierung wurden im Rahmen der Schwankungen keine Unterschiede zwischen getrocknetem und feuchtem Material beobachtet.

Die Klebfestigkeit wurde in verschiedenen Klebversuchen anhand von Stumpfklebungen, Überlappungsklebungen und Schälversuchen sowohl mit 2K-Epoxid- und 2K-PU-Klebstoffen als auch mit Haftklebebändern geprüft. Referenzklebungen ohne Aktivierung zeigten generell geringere initiale Klebfestigkeiten für die Rezyklate im Vergleich zur Neuware. Für die PP-Rezyklate wurde durch die ADP-Aktivierung in Stumpfklebungen und Überlappungsklebungen mit dem 2K-Epoxid ein der Neuware vergleichbares Klebverhalten erreicht. Durch die ADP-Aktivierung wurde für die PP-Rezyklate eine Veränderung des Bruchverhaltens von einem Adhäsionsbruch zu einem Fügeteilbruch erreicht. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Rezyklate mitunter geringere mechanische Festigkeiten als vergleichbare Neuware aufweisen. Durch eine beschleunigte Alterung im Klimawechseltest veränderte sich das Bruchverhalten der Rezyklate ähnlich wie bei der Neuware wieder zu einem Adhäsionsversagen. Möglicherweise kommt es zur Migration von Additiven oder anderen Störstoffen an die Grenzfläche. Bei Untersuchungen mit einem nicht-additivierten PP-Rezyklat im Vergleich zu einem typischen additivierten PP-

Rezyklat wurden nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Materialien festgestellt. Tendenziell zeigte das nicht-additivierte Material leicht höhere Klebfestigkeiten. Hier wären weiterführende Untersuchungen zu einzelnen Additiven von Interesse, um adhäsionsmindernde Bestandteile identifizieren zu können. Für die PA6.6-Rezyklate wurde ermittelt, dass die Materialfeuchte auf die Klebeigenschaften von Rezyklat und Neuware in ähnlichem Maße je nach Klebstoffsystem einwirkt. Eine höhere Materialfeuchte zeigte sich bei CAT-Klebungen mit einem 2K-Epoxyd als nachteilig für die Klebfestigkeit. Bei Zugscherklebungen mit einem 1K-PU wurden hingegen bei höherer Materialfeuchte höhere Festigkeiten erreicht.

Die Klebfestigkeiten konnten durch die Beschichtung mit HMDSO und Acetylen deutlich gesteigert werden. In Versuchen mit HDPE wiesen Rezyklate tendenziell geringere Festigkeiten als Neuware auf, durch die Beschichtung konnten die nachgewiesenen Zugscherfestigkeiten jedoch bis zur Materialgrenze verbessert werden. Überraschenderweise tendieren die eingesetzten PP-Rezyklate dazu, in praktisch allen Experimenten höhere Festigkeiten als Neuware und FT-Bruch zu zeigen. Die Aktivierung der PP Proben führt zu einer 600- bzw. 1.000-prozentigen Erhöhung der Klebfestigkeiten zusammen mit einem FT-Bruch beim Rezyklat ausgehend von der unbehandelten Probe. Zusätzliche Beschichtungen führen zu einer weiteren Verbesserung der Festigkeit im Vergleich zum aktivierten Zustand (25 % bei PP-Frischmaterial und keine Verbesserung beim PP-Rezyklat). Nach der Klimalagerung sind die Acetylen-beschichteten Proben stabiler (max. 30 % Abbau der Klebfestigkeiten) und zeigen kohäsiveren Bruch als die Si-O-C-beschichteten Proben, die mehr als 40 % Abbau der Klebfestigkeiten aufweisen und adhäsiven Bruch, was die Acetylenbeschichtung auch unter ausgewählten exemplarischen Auslagerungsbedingungen als stabile Beschichtung unterstreicht.

In den Schälversuchen wurde gezeigt, dass kein signifikanter Unterschied zwischen PP-Substraten mit oder ohne Additive festzustellen ist und dass die Klebfestigkeiten durch eine ADP-Aktivierung oder Beschichtung gesteigert werden. Durch die Wärmelagerung wurde bei allen Proben eine Erhöhung der Klebfestigkeit erreicht.

Die auf PP und HDPE optimierten Beschichtungsparameter wurden erfolgreich auf die Versuche mit PA6.6 übertragen, womit auch die Auswirkung der Wasserlagerung auf die Oberflächeneigenschaften und Klebfestigkeiten von PA6.6 in verschiedenen Zuständen untersucht wurde. Nach der Wasserlagerung wurden immer höhere OFE erreicht, was bei

Rezyklat- und Frischmaterial vergleichbar und bei GF-haltigen Materialien etwas ausgeprägter war.

Die Klebfestigkeiten lassen sich durch die Beschichtung mit Acetylen im Vergleich zu nicht aktiviertem PA6.6 deutlich steigern. Insgesamt zeigte sich eine 95-prozentige Steigerung der Klebfestigkeiten nach der Aktivierung und eine 70-prozentige Steigerung bei der Acetylen-Beschichtung), was aber mit der Si-O-C-Beschichtung nicht der Fall war. Die Klebfestigkeiten aktivierter und Acetylen-beschichteter Proben verbesserten sich deutlich nach der Wasserlagerung (250 % Steigerung der Klebfestigkeiten nach der Aktivierung und 120 % bei der Acetylen-Beschichtung), wobei die Klebfestigkeiten der Si-O-C-beschichteten Proben sich verschlechterten (40 % Rückgang der Klebfestigkeiten). Auch nach dem anschließenden Trocknen im Raumklima für drei Wochen bleiben die Klebfestigkeiten auf einem höheren Niveau als im trockenen Zustand. Auch bei PA6.6-R waren die Effekte ähnlich wie bei PA6.6-Frischmaterial und der Beschichtungseffekt noch ausgeprägter: 220 % Steigerung bei Acetylenbeschichtung im trockenen Zustand und 280 % nach der Wasserlagerung.

Generell waren bei PA6.6 mit Glasfaser ähnliche, aber höhere Effekte nach der Modifizierung zu beobachten als bei dem PA6.6 ohne Glasfaser, mit besonders ausgeprägten Effekten bei den Rezyklaten, was auch durch sehr niedrige Ausgangswerte der unbehandelten Rezyklate zu erklären ist. Die Klebfestigkeiten für PA6.6-GF sind bei allen Behandlungen bei PA6.6 mit GF im Vergleich zu den Proben ohne GF höher: schon die Aktivierung der trockenen Proben führt zu einer Klebfestigkeitssteigerung von bis zu 140 % bzw. 460 % bei PA6.6-R-GF und Beschichtung mit Acetylen führt zu einer Klebfestigkeitssteigerung von bis zu 170 % bzw. 400 % beim Rezyklat. Ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Fällen mit PA6.6 ohne GF zeigt die Si-O-C-Beschichtung nur eine geringe Verbesserung der Klebfestigkeiten im trockenen Zustand, die nach Wasserlagerung weiter abnimmt.

Der Unterschied von ca. 50 % in den Klebfestigkeiten zwischen PA6.6 und PA6.6-R für beide Materialien mit und ohne GF vor der Modifizierung ist nach der Acetylen-Beschichtung stark vermindert und beinahe vernachlässigbar. Daraus lässt sich schließen, dass die gewünschte Oberflächennivellierung durch die positive Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften mittels organischer Beschichtung nachgewiesen werden konnte.

Rezyklate erfordern eine adaptierte Behandlung zur Kontinuität bei der Verwendung. Es ist nicht direkt möglich, über Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Prüfflüssigkeit

eine notwendige Anpassung der Parameter absolut genau abzuschätzen. Dennoch konnten Handlungsanweisungen für das Kleben von Rezyklaten formuliert werden.

Mit entsprechender ADP-Aktivierung/-beschichtung konnten somit die Klebfestigkeiten der Rezyklate optimiert werden, in Teilen bis zum Fügeteilbruch. Ansätze für weiterführende Untersuchungen ist die Ausweitung auf weitere Materialien und weitere Klebstoffe. Auch die Prüfung von spezifischen Additiven in definierten Konzentrationen könnte sich als zielführend erweisen, um speziell adhäsionsmindernde Zusätze zu identifizieren. Zudem identifizierte der pbA eine Detailbetrachtung der Materialströme und spätere Rezyklatengenerationen für zukünftige Untersuchungen. Während der Projektlaufzeit wurde ein Entwurf für eine neue EU-Verordnung veröffentlicht, der eine bindende Rezyklateinsatzquote von 25 % PCR in allen Neufahrzeugen ab 2030 [41] fordert. Dies unterstreicht die Relevanz und Aktualität weiterer Untersuchungen zu den Oberflächeneigenschaften von und Oberflächenprozessen mit Rezyklaten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission. "Ein anderer Umgang mit Kunststoffen." [Online.] Verfügbar: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e6f102e3-0bb9-11e8-966a-01aa75ed71a1/language-de>
- [2] European Commission. "A EUROPEAN STRATEGY FOR PLASTICS IN A CIRCULAR ECONOMY." Zugriff am: 11. August 2021. [Online.] Verfügbar: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/plastics-factsheet-industry_en.pdf
- [3] KfW Research, "Circular Economy als Schlüssel für nachhaltiges Wirtschaften und Ressourcensicherheit," *Fokus Volkswirtschaft*, Nr. 258, S. 1–5.
- [4] K. Regel, "„Das Problem liegt zwischen den Ohren“: Compoundeur QCP kämpft um Akzeptanz von Recyclingprodukten und plant weiteres Wachstum mit Re-Compounds als Neuware-Ersatz," *K-Profi*, Nr. 6, S. 4–7, 2017.
- [5] Nachrichten aus der Gütegemeinschaft, *Vorstand trifft Grundsatzentscheidung*. Bonn, 2020. Zugriff am: 8. April 2020.
- [6] David Schönmayr, "Kunststoffrecycling im Automotivsektor – Chance oder Illusion?," *13. Recy & DepoTech-Konferenz, Leoben*, 2016.
- [7] K-ZEITUNG. "PIAE-Kongress: Rezyklat im Interieur der Zukunft - K-ZEITUNG." Zugriff am: 6. August 2021. [Online.] Verfügbar: <https://www.k-zeitung.de/piae-kongress-rezyklat-im-interieur-der-zukunft/>
- [8] Automobilwoche. "Recycling im Autobau: Neuer Einsatz für alte Teile." Zugriff am: 6. August 2021. [Online.] Verfügbar: <https://www.automobilwoche.de/article/20150710/AGENTURMELDUNGEN/307109999/recycling-im-autobau-neuer-einsatz-fuer-alte-teile>
- [9] S. Luzuriaga, J. Kovářová und I. Fortelný, "Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability," *Polymer Degradation and Stability*, Jg. 91, Nr. 6, S. 1226–1232, 2006, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2005.09.004.
- [10] A. Jansson, K. Möller und T. Gevert, "Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties," *Polymer Degradation and Stability*, Jg. 82, Nr. 1, S. 37–46, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00160-5.

- [11] F. Vilaplana, A. Ribes-Greus und S. Karlsson, "Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation," *Polymer Degradation and Stability*, Jg. 91, Nr. 9, S. 2163–2170, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.01.007.
- [12] K. Hamad, M. Kaseem und F. Deri, "Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works," *Polymer Degradation and Stability*, Jg. 98, Nr. 12, S. 2801–2812, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025.
- [13] J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš und S. Nešpůrek, "The origin and role of structural inhomogeneities and impurities in material recycling of plastics," *Macromol. Symp.*, Jg. 135, Nr. 1, S. 247–263, 1998, doi: 10.1002/masy.19981350127.
- [14] R. Pfändner, "Improving the Quality of Recycled Materials: An Overview of Suitable Additives," *Kunststoffe International*, Jg. 105, Nr. 12, S. 41–44, 2015.
- [15] A. A. Basfar und K. M. Idriss Ali, "Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE)," *Polymer Degradation and Stability*, Jg. 91, Nr. 3, S. 437–443, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.027.
- [16] M. A. Tuasikal, O. Y. Alothman, M. Luqman, S. M. Al-Zahrani und M. Jawaid, "Influence of Natural and Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene Films," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Jg. 19, Nr. 3, S. 189–203, 2014, doi: 10.1080/1023666X.2014.877212.
- [17] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou und P. Purnell, "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling," *Journal of hazardous materials*, Jg. 344, S. 179–199, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014.
- [18] Z. Faix, "Use of a plasma pretreatment in order to enhance the adhesion of a subsequent second lacquer layer to be applied," EP0349749A1.
- [19] G. Fourche, "An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part II: Application to surface treatments," *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 35, Nr. 12, S. 968–975, 1995, doi: 10.1002/pen.760351203.
- [20] R. Wilken *et al.*, "Vorbehandlung von Kunststoffen," in *Kunststoffe erfolgreich kleben*, M. Doobe, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018, S. 45–121.

- [21] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli und L. Piergiovanni, "The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review," *Polymer*, Jg. 51, Nr. 16, S. 3591–3605, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.05.036.
- [22] M. Sachs, J. Schmidt, W. Peukert und K.-E. Wirth, "Treatment of polymer powders by combining an atmospheric plasma jet and a fluidized bed reactor," *Powder Technology*, Jg. 325, S. 490–497, 2018. doi: 10.1016/j.powtec.2017.11.016. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591017308859>
- [23] Y. Onyshchenko, "Atmospheric Pressure Plasma Jet for Multipurpose Plasma Activation of Polymeric Substrates," Ghent University, 2017.
- [24] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff und U. Lommatzsch, "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Jg. 24, Nr. 2, S. 171–177, 2004, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006.
- [25] E. Arikan, J. Holtmannspötter, F. Zimmer, T. Hofmann und H.-J. Gudladt, "The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding on polymers - Washability of chemical functionalization without reducing adhesion," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Jg. 95, S. 102409, 2019, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2019.102409.
- [26] G. Oberbossel, A. T. Güntner, L. Kündig, C. Roth und P. Rudolf von Rohr, "Polymer Powder Treatment in Atmospheric Pressure Plasma Circulating Fluidized Bed Reactor," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 12, Nr. 3, S. 285–292, 2015, doi: 10.1002/ppap.201400124.
- [27] G. Oberbossel, C. Probst, V. R. Giampietro und P. Rudolf von Rohr, "Plasma afterglow treatment of polymer powders: Process parameters, wettability improvement, and aging effects," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 14, Nr. 3, S. 1600144, 2017, doi: 10.1002/ppap.201600144.
- [28] S. Put, C. Bertels und A. Vanhulsel, "Atmospheric pressure plasma treatment of polymeric powders," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 234, S. 76–81, 2013. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.006. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213001618>

- [29] L.-A. O'Hare, S. Leadley und B. Parbhoo, "Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film," *Surf. Interface Anal.*, Jg. 33, Nr. 4, S. 335–342, 2002, doi: 10.1002/sia.1217.
- [30] R. M. France und R. D. Short, "Plasma treatment of polymers Effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly(styrene), low density poly(ethylene), poly(propylene) and poly(ethylene terephthalate)," *Faraday Trans.*, Jg. 93, Nr. 17, S. 3173–3178, 1997, doi: 10.1039/a702311a.
- [31] M. Pantoja, N. Encinas, J. Abenojar und M. A. Martínez, "Effect of tetraethoxysilane coating on the improvement of plasma treated polypropylene adhesion," *Applied Surface Science*, Jg. 280, S. 850–857, 2013. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.05.074. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213010015>
- [32] U. Lommatzsch und J. Ihde, "Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low-Adhesion Surfaces," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 6, Nr. 10, S. 642–648, 2009, doi: 10.1002/ppap.200900032.
- [33] C. Regula, J. Ihde, U. Lommatzsch und R. Wilken, "Corrosion protection of copper surfaces by an atmospheric pressure plasma jet treatment," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 205, S355-S358, 2011. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.126. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211003264>
- [34] D. K. Owens und R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 13, Nr. 8, S. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/APP.1969.070130815.
- [35] W. Rabel, "Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren," *Farbe und Lack*, Jg. 77, Nr. 10, S. 997–1005, 1971.
- [36] D. H. Kaelble, "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids," *The Journal of Adhesion*, Jg. 2, Nr. 2, S. 66–81, 1970, doi: 10.1080/0021846708544582.
- [37] J. Hinczica, M. Messiha, T. Koch, A. Frank und G. Pinter, "Influence of Recyclates on Mechanical Properties and Lifetime Performance of Polypropylene Materials,"

- Procedia Structural Integrity*, Jg. 42, S. 139–146, 2022, doi: 10.1016/j.prostr.2022.12.017.
- [38] H.-J. Jacobasch, K. Grundke, St. Schneider und F. Simon, "The influence of additives on the adhesion behaviour of thermoplastic materials used in the automotive industry," *Progress in Organic Coatings*, Jg. 26, 2-4, S. 131–143, 1995, doi: 10.1016/0300-9440(96)81582-7.
- [39] H. Luo, C. Liu, D. He, J. Sun, J. Li und X. Pan, "Effects of aging on environmental behavior of plastic additives: Migration, leaching, and ecotoxicity," *The Science of the total environment*, Early Access. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157951.
- [40] R.-D. Maier und M. Schiller, *Handbuch kunststoff additive*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2016.
- [41] Europäische Kommission, Hg., "Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on circularity requirements for vehicle design and on management of end-of-life vehicles, amending Regulations (EU) 2018/858 and 2019/1020 and repealing Directives 2000/53/EC and 2005/64/EC," Brüssel, Jul. 2023.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Nutzung von Kunststoffprodukten am Ende ihres Lebenszyklus in Europa [2].	1
Abbildung 5-1: Mittlere arithmetische S_a und mittlere quadratische Höhe S_q verschiedener PP- und PA6.6-Typen.....	19
Abbildung 5-2: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen.	20
Abbildung 5-3: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PA6.6-Typen.....	20
Abbildung 5-4: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen im Referenzzustand und nach ADP-Vorbehandlung (Behandlungsabstand: 8 mm, Behandlungsgeschwindigkeit: 9 m/min).....	21
Abbildung 5-5: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PP-Typen im Referenzzustand, direkt nach beschleunigter Alterung (2 Wochen, 80 °C) und nach dem Abwaschen der Proben mit Wasser bzw. Ethanol im Anschluss der beschleunigten Alterung.....	22
Abbildung 5-6: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil verschiedener PA6.6-Typen im Referenzzustand, direkt nach beschleunigter Alterung (2 Wochen, 80 °C) und nach dem Abwaschen der Proben mit Wasser bzw. Ethanol im Anschluss der beschleunigten Alterung.....	23
Abbildung 5-7: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PP-Materialien im Referenzzustand und aktiviert (ADP, 8 mm Behandlungsabstand, 9 m/min Behandlungsgeschwindigkeit), geklebt mit AD840.....	24
Abbildung 5-8: Bruchbilder von PP V1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840, links ist jeweils das Substrat und rechts die Stempelseite abgebildet. a) Referenz, SWAF. b) aktiviert (ADP, 8 mm Behandlungsabstand, 9 m/min Behandlungsgeschwindigkeit, CSF).....	24
Abbildung 5-9: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6-Materialien, geklebt mit AD840.....	25
Abbildung 5-10: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP V2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).....	26

Abbildung 5-11: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP R1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).	27
Abbildung 5-12: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PP R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen (v.o.n.u.).	28
Abbildung 5-13: Freie Oberflächenenergien verschiedener PA6.6-Typen nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).	30
Abbildung 5-14: Freie Oberflächenenergien verschiedener PA6.6 GF30-Typen nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).	30
Abbildung 5-15: Zugfestigkeit von CAT-Klebungen mit PP V2 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).	34
Abbildung 5-16: Zugfestigkeit von CAT-Klebungen mit PP R1 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).	35
Abbildung 5-17: Zugfestigkeit von CAT-Klebungen mit PP R2 und AD840 bei verschiedenen Behandlungsparametern der ADP-Aktivierung (v.o.n.u.: Behandlungsabstand, -geschwindigkeit und Anzahl der Zyklen).	35
Abbildung 5-18: Zugscherfestigkeit verschiedener PP-Materialien nach ADP-Aktivierung mit AD840 initial und nach beschleunigter Alterung für sechs Wochen in Anlehnung an PV1200.	36
Abbildung 5-19: Bruchbilder von PP R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840. a) initial, SF. b) nach beschleunigter Alterung für sechs Wochen in Anlehnung an PV1200, SWAF.	37
Abbildung 5-20: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PP-Typen mit DuploColl 101 HCR initial, nach 7 Tagen und nach 30 Tagen bei 80 °C. Ein Teil der Proben wurde mit ADP (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min) aktiviert.	38

- Abbildung 5-21: CAT-Zugfestigkeiten von zwei PP-Rezyklaten, eines in typischer Additivierung, eines nicht additiviert, im Referenzzustand und nach ADP-Aktivierung (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), geklebt mit AD840..... 39
- Abbildung 5-22: Bruchbilder von PP additiviert-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840. Oben ist jeweils die Stempelseite, unten das Substrat gezeigt. a) Referenz, AF. b) aktiviert (ADP, Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), AF/CSF. 39
- Abbildung 5-23: CAT-Zugfestigkeiten von zwei PP-Rezyklaten, eines in typischer Additivierung, eines nicht additiviert, im Referenzzustand und nach ADP-Aktivierung (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), geklebt mit DuploColl 101 HCR und initial, nach 7 und nach 30 Tagen bei 80 °C geprüft. 40
- Abbildung 5-24: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 V1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit). 41
- Abbildung 5-25: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6-Materialien, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet, Normklima, Wasserlagerung). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). 42
- Abbildung 5-26: CAT-Zugfestigkeit verschiedener PA6.6 GF30-Materialien, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet, Normklima, Wasserlagerung). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). 43
- Abbildung 5-27: Bruchbilder von PA6.6 R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff AD840. Links ist jeweils das Substrat, rechts die Stempelseite gezeigt. Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). a) getrocknet, Referenz, AF K. b) getrocknet, aktiviert, CSF. c) trocken, aktiviert, AF M./CSF. d) feucht, aktiviert, AF M. 44
- Abbildung 5-28: Zugscherfestigkeit von Klebungen mit verschiedenen PA6.6-Materialien mit dem Klebstoff Sikaflex 221 in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (Wasserlagerung und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). Die Prüfung der Klebungen erfolgte nach einer Lagerung von 7 bzw. 30 Tagen bei Normklima. 45

Abbildung 5-29: Bruchbilder von PA6.6 R1-Klebverbindungen mit dem Klebstoff Sikaflex. a) Referenz, feucht, Prüfung nach 7 Tagen, AF. b) aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min), feucht, Prüfung nach 30 Tagen, SCF.....	46
Abbildung 5-30: Zugscherfestigkeit von Klebungen mit verschiedenen PA6.6 GF30-Materialien mit dem Klebstoff Sikaflex 221 in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (Wasserlagerung und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (Behandlungsabstand 6 mm, -geschwindigkeit 10 m/min). Die Prüfung der Klebungen erfolgte nach einer Lagerung von 7 bzw. 30 Tagen bei Normklima.....	47
Abbildung 5-31: Wasserkontaktwinkel verschiedener PP- und PA6.6-Rezyklate und Neuwaren.	76
Abbildung 11-1: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 V1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).	92
Abbildung 11-2: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 R1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).....	92
Abbildung 11-3: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).	93
Abbildung 11-4: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 V1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).	93
Abbildung 11-5: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).....	94

Abbildung 11-6: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 R4 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).	94
Abbildung 11-7: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 R1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).	95
Abbildung 11-8: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 R2, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).	95
Abbildung 11-9: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 V1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).	96
Abbildung 11-10: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 R2, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).	96
Abbildung 11-11: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 R4, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).	97

9 Anhang

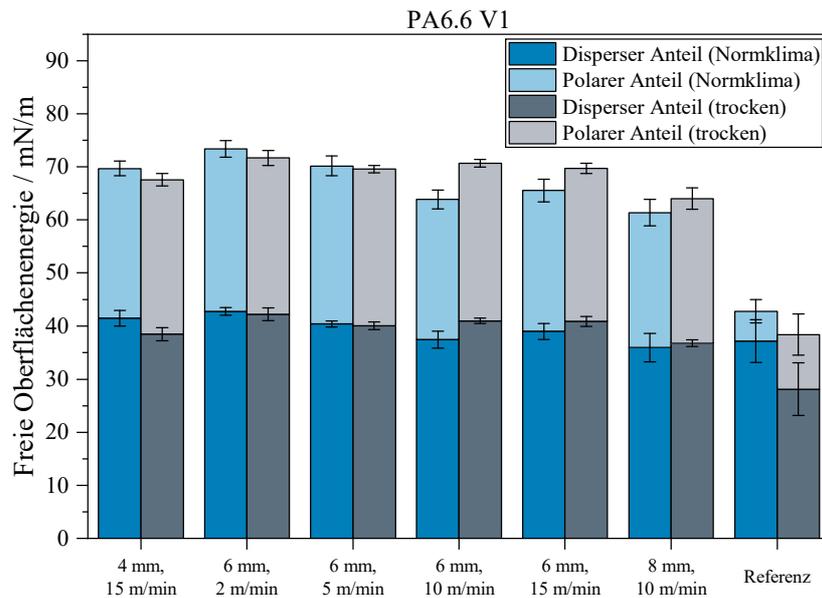


Abbildung 9-1: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 V1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).

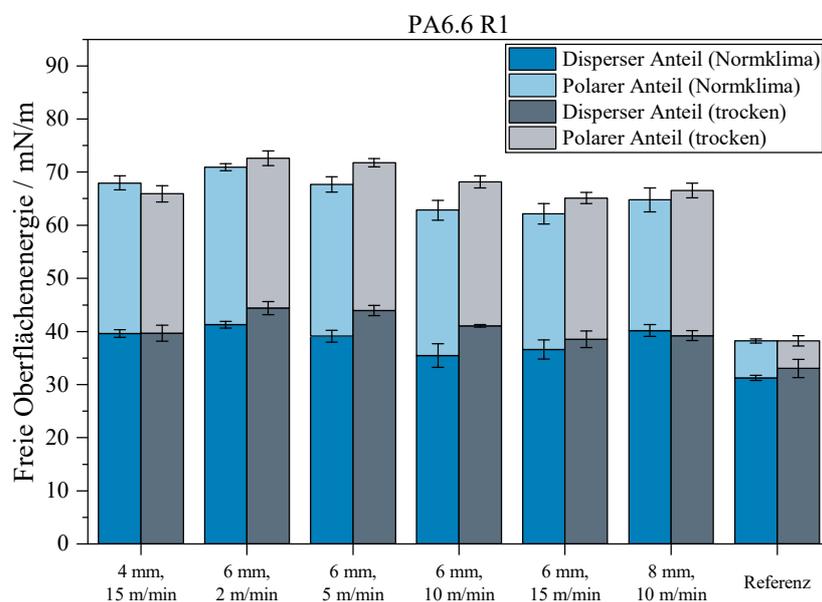


Abbildung 9-2: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 R1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).

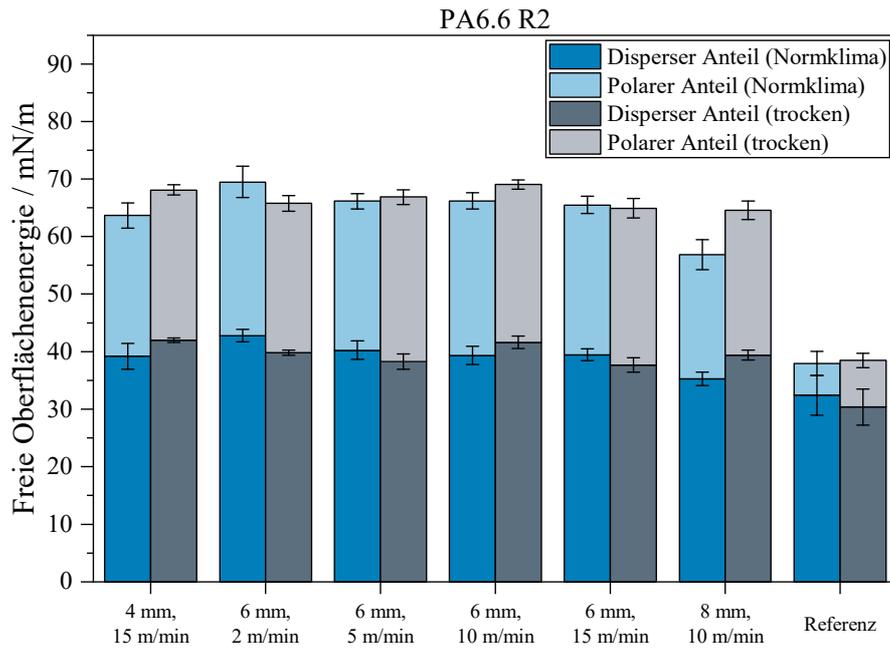


Abbildung 9-3: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).

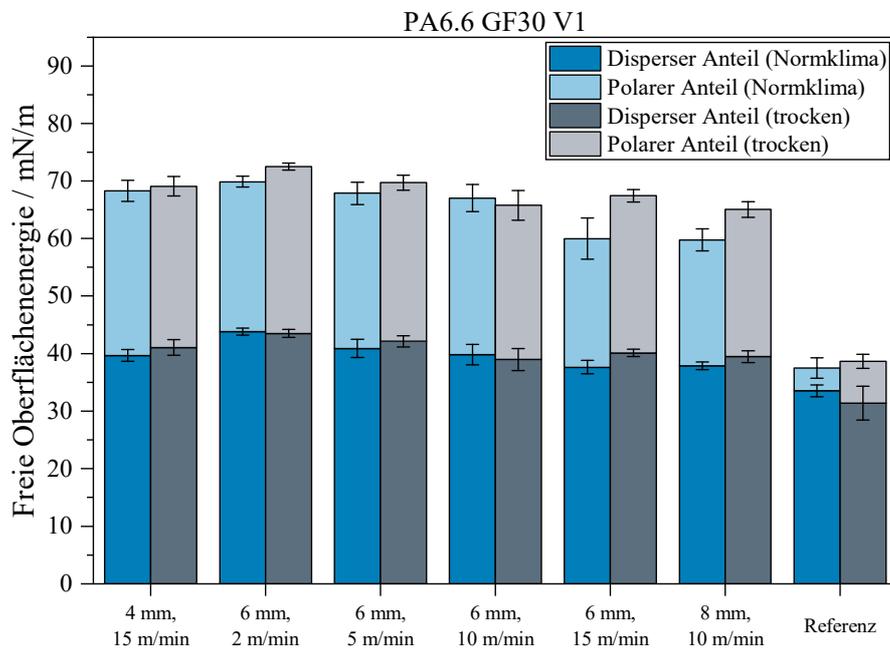


Abbildung 9-4: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 V1 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).

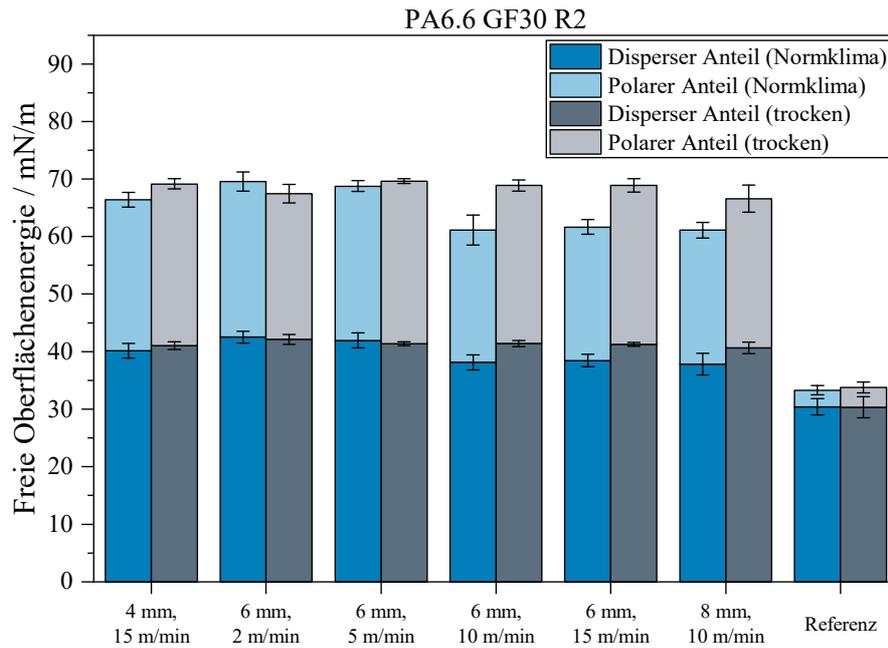


Abbildung 9-5: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 R2 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (ge-trocknet und nach Normklima-Lagerung).

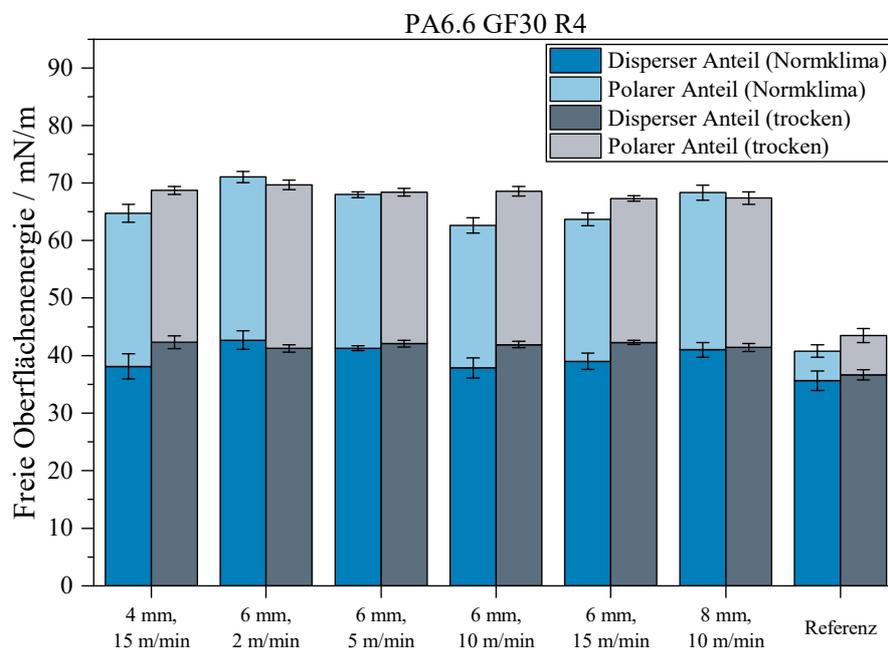


Abbildung 9-6: Freie Oberflächenenergien mit polarem und dispersem Anteil von PA6.6 GF30 R4 nach ADP-Aktivierung unter Variation von Behandlungsabstand und -geschwindigkeit (v.o.n.u.) in zwei verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und nach Normklima-Lagerung).

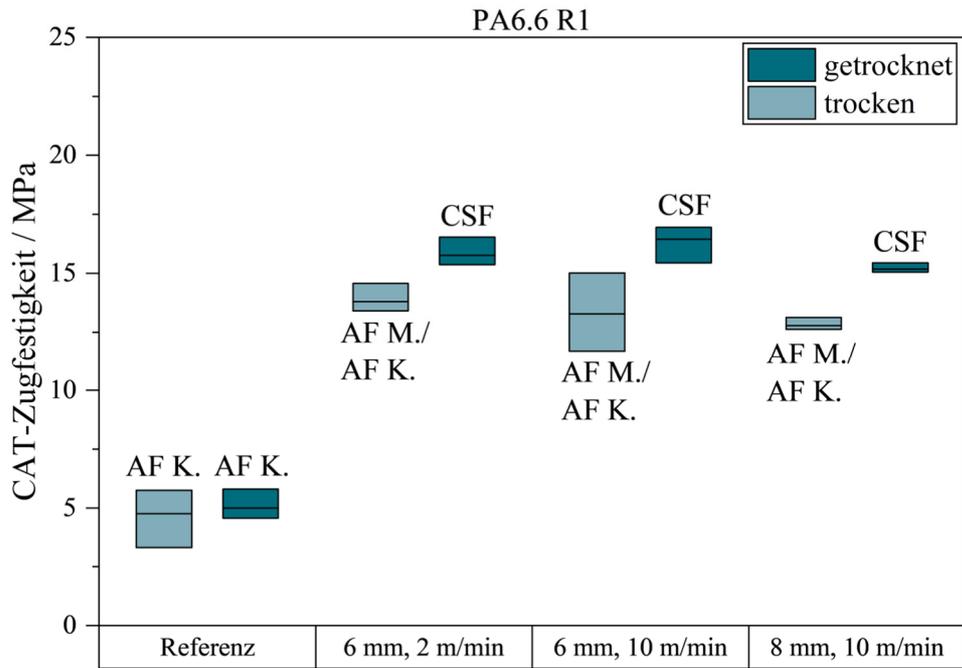


Abbildung 9-7: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 R1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).

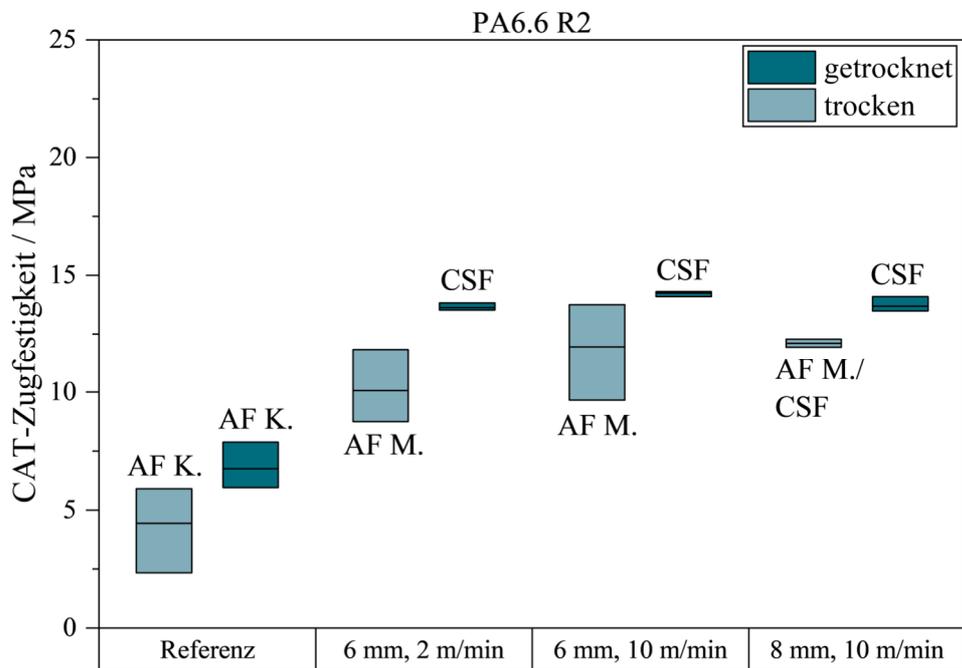


Abbildung 9-8: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 R2, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).

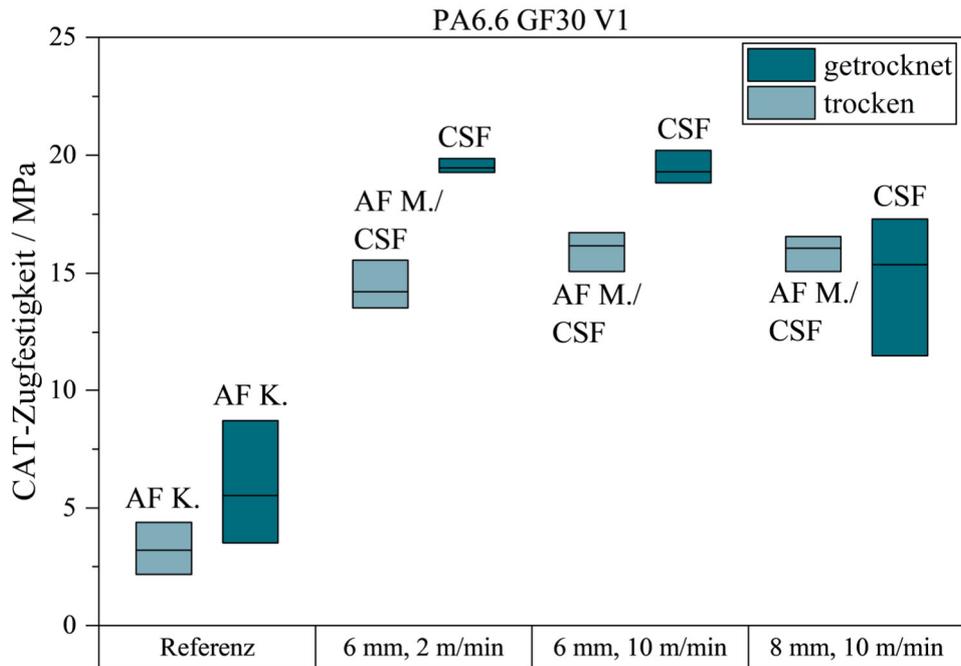


Abbildung 9-9: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 V1, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).

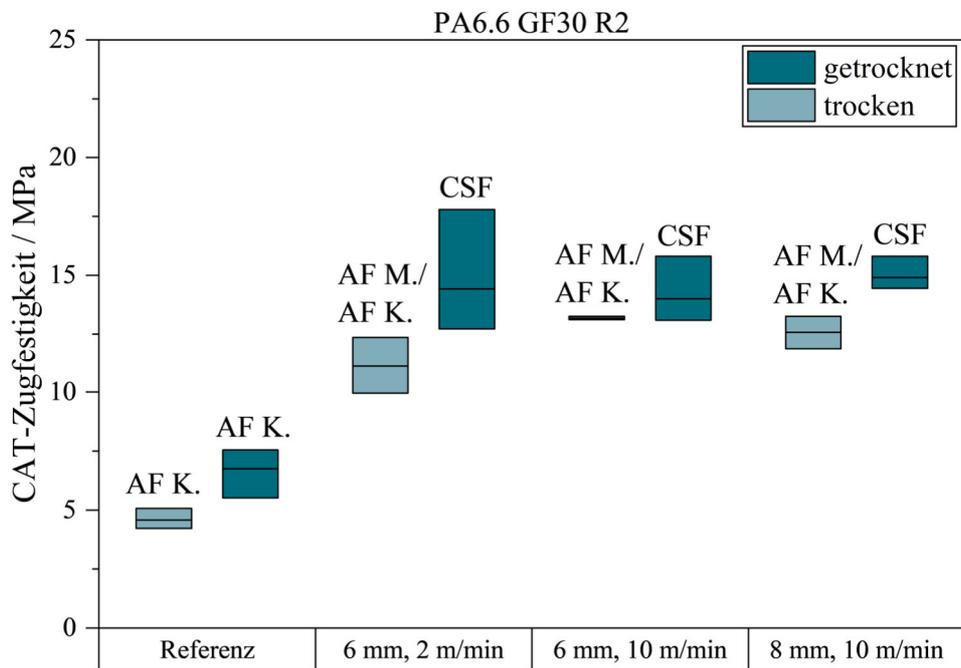


Abbildung 9-10: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 R2, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).

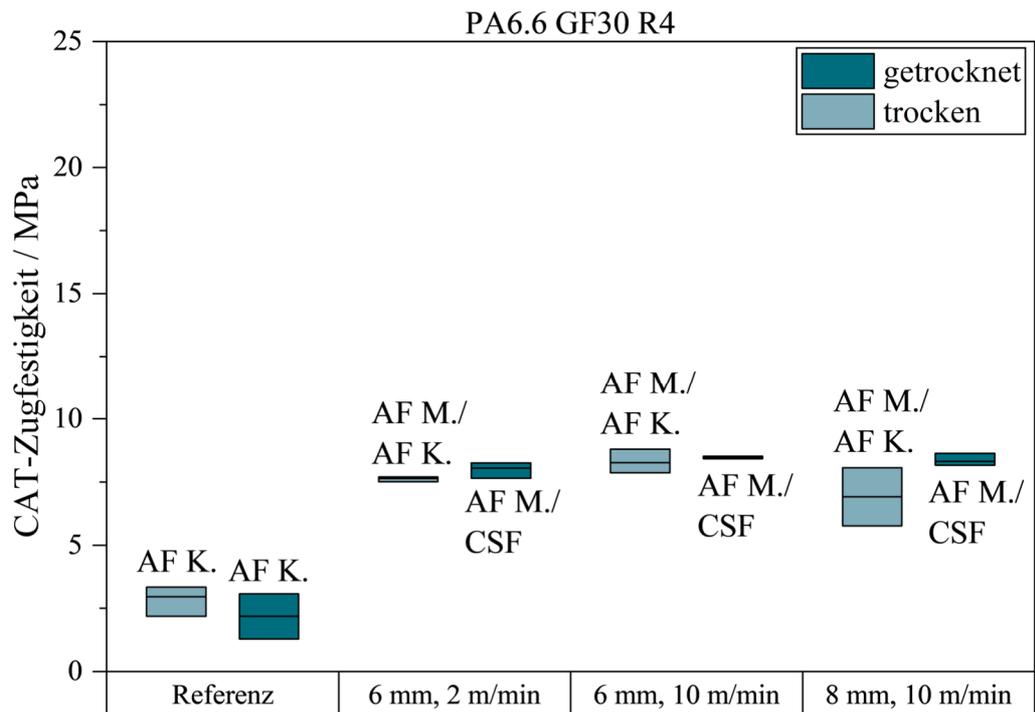


Abbildung 9-11: CAT-Zugfestigkeit von PA6.6 GF30 R4, geklebt mit AD840, in verschiedenen Feuchtezuständen (getrocknet und Normklima). Ein Teil der Proben wurde mit ADP aktiviert (v.l.n.r. Behandlungsabstand, -geschwindigkeit).