

Lackhaftung und Oberflächenstabilität bei thermoplastischen Olefinen und Einflüsse von Prozessen und Prüfverfahren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Martin Auerhammer
aus Sinzing

Regensburg, Mai 2021

Die vorgelegte Dissertation entstand im Zeitraum
von Januar 2018 bis Mai 2021
in Kooperation

des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie
Fakultät Chemie und Pharmazie
Universität Regensburg

und

des Fachbereichs Technologie Werkstoff und Verfahrensanalytik
der BMW Group.

Die Arbeit wurde angeleitet von Herrn Prof. Dr. Werner Kunz.

Das Promotionsgesuch wurde am 17.05.2021 eingereicht.

Regensburg, 17.05.2021

Ort, Datum

Martin Auerhammer

Promotionsausschuss

Das Kolloquium fand am 22.07.2021 statt.

- Vorsitz: Prof. Dr. Robert Wolf, Institut für Anorganische Chemie,
Universität Regensburg
- Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Kunz, Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie, Universität Regensburg
- Zweitgutachter: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik, Institut für Analytische Chemie,
Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg
- Drittprüfer: Prof. Dr. Alkwin Slenczka, Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie, Universität Regensburg

– „ *I did it my way!* “ –

Frank Sinatra, 1968

Für meine Frau Michèle

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Werner Kunz, der zu jeder Zeit hinter mir stand, mir Mut zugesprochen und mich in meinen Ideen bekräftigt hat.

Weiterhin danke ich der BMW AG und meinen ehemaligen Kollegen der TWA-Landshut, insbesondere meinen Betreuern Thomas und Stefan.

Danke auch an Kathrin und Erich, dass ihr mir stets den Rücken gestärkt habt.

Ein besonderer Dank geht an Jakob mit Team und an alle Auszubildenden der Ausbildungswerkstatt Landshut für die allzeit angenehme Zusammenarbeit trotz gelegentlichen Zeitdrucks.

Meine Arbeit wäre ohne die fachliche Unterstützung und die Bereitstellung zahlreicher Ressourcen nicht möglich gewesen. Deshalb geht mein Dank an die Lackiererei und den Spritzguss in Landshut, sowie die TWA in Dingolfing und München.

Ich danke der Firma Borealis für die Bereitstellung der Kunststoffsubstrate und im Besonderen Herrn Robert Gubo für die fachliche Unterstützung und den herzlichen Austausch.

Danke auch an Olaf und Rico für die schöne Zeit in Leipzig, wo ich wertvolle Erfahrungen zur Technik des Spritzgießens sammeln durfte.

Großer Dank geht an die Abschlussarbeitenden Tim, Isil, Florian und Thomas. Eure Geduld und tatkräftige Unterstützung haben mich sehr gefreut.

Ich danke meiner Familie und ganz besonders meiner Frau Michèle für den Rückhalt und die Rücksichtnahme gerade in schwierigen Phasen dieser Arbeit.

Vorwort

Bei der *BMW AG* wurden auf lackierten Exterieur-Bauteilen eines polypropylenbasierten Substrats sporadisch Lackablösungen nach Druckwasserstrahltest DST (DIN EN ISO 16925) beobachtet. Dabei trifft ein heißer Hochdruckwasserstrahl auf die angeritzte lackierte Probe, woraufhin das Ausmaß der Lackablösung beurteilt wird. Die Ausfälle zeigten keinerlei Systematik und konnten auch durch keine alternativen Lackprüfungen reproduziert werden. Charakteristisch am Schadensbild ist die Beteiligung des Substrats in Form oberflächennaher Ausrisse. Daher trat zunächst der betreffende 3-phasige Kunststoff, ein thermoplastisches Olefin (TPO) aus PP-Matrix, PP-PE-Elastomer und Talkum in den Mittelpunkt der Ursachensuche. Dieser wird im Spritzguss verarbeitet, gereinigt, aktiviert und schließlich lackiert. Es ist bekannt, dass der Spritzgussprozess besonders bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten durch Scherkräfte zu einer Schwächung der Oberfläche des entstehenden Kunststoff-Bauteils beitragen kann. Deshalb wurde zunächst versucht, die Spritzgussparameter zu optimieren und das Schadensbild zu minimieren, was jedoch erfolglos blieb.

Auch mit den entsprechenden Lacken hat man sich beschäftigt, weil darin enthaltene Lösemittel potenziell das Substrat quellen lassen und damit schwächen können. Mittels DST wurden je nach Lacktyp unterschiedliche Ausfallhäufigkeiten beobachtet, wobei auch dies keine Klärung herbeiführte.

Die streuenden DST-Ergebnisse erschweren Freigabeprozesse und verlangsamten Prozessoptimierungen. Dementsprechend wurde zur Aufklärung des Sachverhalts von der Abteilung *TI-342 der Technologie Werkstoff- und Verfahrensanalytik* im *BMW-Werk Landshut* ein Promotionsthema geschaffen.

Abstract

The steam-jet test SJT (DIN EN ISO 16925) is a well-established method for quality assurance of coated surfaces in the automotive industry. It is based on a hot, high-pressure water jet hitting the coated and scratched surface and measuring the extent of detached coating. Numerous influences have been found to degrade the comparability of this method. Wide dispersion of its results is observed on coated talc-filled thermoplastic olefins (TPO), which is associated with substrate involvement in the failure mode. This leads to difficulties in approvals and process optimizations.

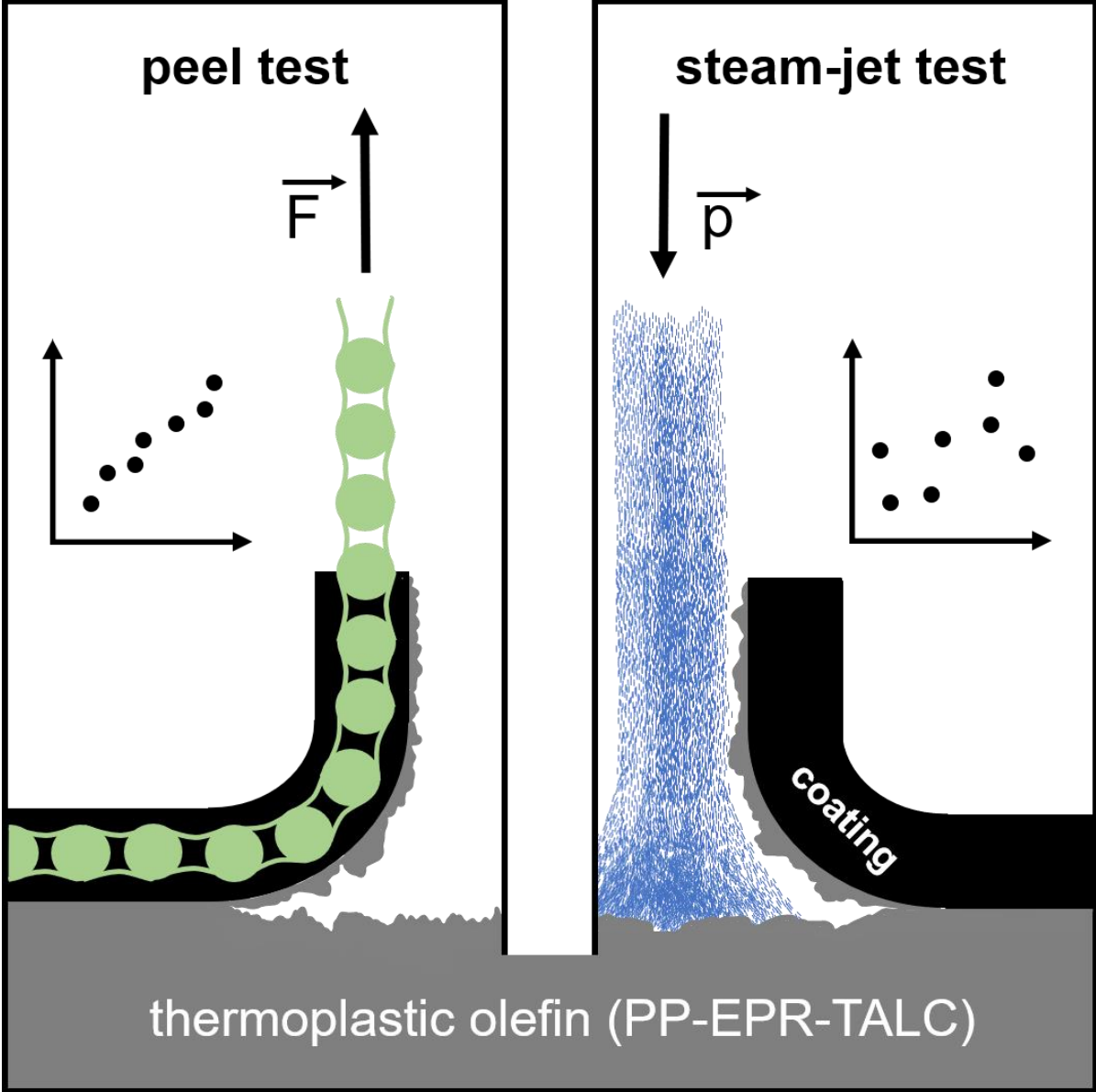
Neither an improved sampling plan on coated serial bumpers nor a study on the influence of the injection molding process (often discussed failure-reason) has led to any significant results, except for the confirmation of substantial scattering of the SJT. Validation of the SJT on different adhering coated TPO specimens showed that observed dispersion originates from the SJT itself. There are unpredictable effects on the scratched substrate-paint interface during SJT testing, which result from the complex composite being out of thermodynamic equilibrium.

Besides a rarely applied adhesion test, the peel test, was introduced and optimized to be performed in combination with fully automated industrial coating lines. The peel test, which uses a coating-embedded fabric that is peeled off, revealed that the delamination is entirely caused within the near-surface substrate region (up to $\cong 20 \mu\text{m}$ depth), since the adhesion force is higher than the cohesive strength of the substrate. Based on this, it can be shown that the talc flakes (part of substrate), due to their arrangement parallel to the surface, make a decisive contribution to the cohesive failure mode. Conventional approaches to investigate the bulk properties by mechanical analysis, such as tensile test or notched bar impact test, were not able to predict these results. Even with changed bulk behavior due to injection molding effects, the surface stability (of substrate) is nearly constant.

By investigating the surface treatment and various surface parameters, it was found that the flame treatment produces highly heterogenic activation patterns (oxidation) due to effects in the flame profile of the burner. This prolongs fabrication processes since the entire surface needs to be activated above a substrate-depending threshold oxygen concentration (here 5.7 atom%) to overcome the substrate stability.

The overall results obtained regarding characteristics of SJT on painted TPO, as well as the weakening effects of certain substrate components and inhomogeneous activation, promote awareness in the field of quality assurance of painted plastics.

Graphical Abstract



Zusammenfassung

Der Druckwasserstrahltest DST (DIN EN ISO 16925) ist eine etablierte Methode zur Qualitätssicherung lackierter Oberflächen im Automobilbereich. Dabei trifft ein heißer Hochdruck-Wasserstrahl auf die angeritzte Oberfläche, woraufhin das Ausmaß der Lackablösung bewertet wird. Seine Vergleichbarkeit wird jedoch durch zahlreiche Einflüsse erschwert, was insbesondere auf lackierte, Talkum-gefüllte thermoplastische Olefine (TPO) zutrifft. Die unsystematischen Ausfälle mit Substratbeteiligung am Versagensbild (Substratausrisse) führen zu Schwierigkeiten bei Freigabeprozessen und der Prozessoptimierung. Ein verbesserter Beprobungsplan und Untersuchungen zum Spritzgussprozess (oft diskutierte Ausfallursache) belegten zunächst lediglich die hohe Streuung der DST-Ergebnisse.

Die Validierung des DST an unterschiedlichen Haftungsqualitäten ergab, dass die beobachtete Streuung vom DST selbst herrührt. Während der Prüfung treten unvorhersehbare Effekte an der angeritzten Stelle auf, die auf den komplexen Substrat-Lack-Verbund zurückzuführen sind, der sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts befindet.

Daneben wurde ein selten angewandter Haftungstest, der Peeltest, im Hinblick auf den Einsatz in vollautomatischen Lackierstraßen, eingeführt und optimiert. Dieser nutzt ein in die Lackschicht eingebettetes Gewebe, das „peelend“ abgezogen wird. Der Peeltest ergab, dass die Ursache der Lackablösung ausschließlich im Substrat (bis 20 µm Tiefe) lokalisiert ist, da die Adhäsionskraft die kohäsive Festigkeit des Substrats übertrifft. Talkumplättchen (Bestandteil des Substrats) tragen durch ihre Anordnung parallel zur Oberfläche entscheidend zum kohäsiven Versagensmechanismus bei, was mechanische Bulk-Prüfungen wie Zugversuch oder Kerbschlagbiegeversuch nicht vorhersagen konnten.

Untersuchungen bezüglich Aktivierungsmethoden und Oberflächenparametern zeigten, dass die Beflammung (Oxidation) von TPO nicht homogen verläuft und dafür hauptsächlich Effekte im Flammenprofil des Brenners verantwortlich sind. Dies verlangsamt Prozesse, da das betrachtete Substrat ganzflächig bis über einen Sauerstoffschwellenwert von 5,7 Atom% auf der Oberfläche zu aktivieren ist.

Die erzielten Resultate in Bezug auf Charakteristika des DST auf lackiertem TPO und die schwächenden Effekte bestimmter Substratkomponenten und inhomogener Aktivierung führen zu einer Sensibilisierung im Bereich Qualitätssicherung lackierter Kunststoffe.

Abkürzungen

	Abkürzung	Bedeutung	Übersetzung / Erklärung
A	A, B, C, D	Schleifgrade: 180, 320, 400, 600	
	ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer	
	AFM	atomic force microscopy	Rasterkraftmikroskopie
B	AG	Anguss	
	B	beflammt	
C	BC	basecoat	Basislack
	CC	clearcoat	Klarlack
D	CPO	chlorierte Polyolefine (als Primer)	
	DSC	differential scanning calorimetry	Differentialthermoanalyse
E	DST	Druckwasserstrahltest	nach DIN EN ISO 16925
	EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk	
	EPR	Ethylen-Propylen-Rubber	
	ESTA	elektrostatisch unterstützte Hochrotationszerstäubung	
F	Fa	Firma	
	FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie	
G	GF	Glasfaser	
	GS	Gitterschnittprüfung	
H	HAR	high aspect ratio	großes Aspektverhältnis
	HPLC	high performance liquid chromatography	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
L	LM	Lösemittel	
	LMWOM	low molecular weight oxidized material	
M	MP	Messpunkt	
	MS	Massenspektrometrie	
	MyrAc	Myristinsäure	
N	NucAg	nucleating agent	Kristallisationsmittel
O	OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble	Oberflächenenergie-Modell
P	P	plasmaaktiviert	
	PA	Polyamid	
	PalmAc	Palmitinsäure	
	PAS	fotoakustisch	
	PE	Polyethylen	
	PET	Polyethylenterephthalat	
	PMMA	Polymethylmethacrylat	
	PP	Polypropylen	
	PS	Polystyrol	
	PUR	Polyurethan	
	PVC	Polyvinylchlorid	
R	RBSD	rutherford-backscattering-spectrometry-detector	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie-Detektor
	REM	Rasterelektronenmikroskopie	
	RT	Raumtemperatur	
S	SC	<i>SnowClean</i>	Reinigung mittels Trockeneisstrahlen
	SEM	Standardabweichung des Mittelwerts	
	SJT	steam-jet test	Englisch für DST
	SPU	Stichprobenumfang	

T	STF	Stoßfänger	
	TALC	Talkum	
	TFA	Trifluoressigsäure	
	TOF-SIMS	time of flight - secondary ion mass spectrometry	Sekundärionen- Flugzeitmassenspektrometrie
	TPO	thermoplastisches Olefin	
U	U	unbehandelt	
V	v. d. W.	van der Waals	
	VV	Vorversuch	
X	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Röntgenphotoelektronen- spektroskopie

Physikalische und mathematische Größen

	Symbol	Größe
A	A	Fläche
	a	Abzugsweg bei Peelttest
	A_{proj}	projizierte Querschnittsfläche des Formteils
B	b	Breite des Peelstreifens
C	$C.E.D.$	kohäsive Energiedichte
D	d	abgelöste Substratschichtdicke
E	E_b	Bindungsenergie
	E_{kin}	kinetische Energie
	E_{koh}	Kohäsionsenergie
	E_t	Zug-E-Modul
F	F	Kraft
	F_s	Schließkraft
G	G_0	Schwelladhäsionsenergie
	ΔG_{sol}	Änderung der Gibbschen Lösungsenthalpie
H	h_B	Entfernung bei Entladung im Luftspalt (nach Derjaguin)
	ΔH_{sol}	Änderung der Lösungsenthalpie
	ΔH_{vap}	Änderung der Verdampfungsenthalpie
P	p_{wi}	Werkzeuginnendruck
Q	q	elektrische Ladung
	\dot{Q}	Wärmestrom
R	r	Abstand
	R	Gaskonstante
	r'	Rauheitskoeffizient (Rauheitsparameter)
	R_a	Mittenrauwert (Rauheitsparameter)
S	S_a	Flächenrauheit (arithmetisches Mittel)
	S_p	größte Höhe der Fläche (Rauheitsparameter)
	S_q	Flächenrauheit (quadratisches Mittel)
	ΔS_{sol}	Änderung der Lösungsentropie
	S_v	größte Tiefe der Fläche (Rauheitsparameter)
T	ΔT	Unterkühlung; Temperaturdifferenz
	T_c	Kristallisationstemperatur
	T_g	Glasübergangstemperatur
	T_m	Massetemperatur
	T_m	Schmelztemperatur
	T_m^0	Gleichgewichtsschmelztemperatur
	T_s	Fließtemperatur
	T_w	Werkzeugtemperatur
U	U_{db}	Biegeenergie des Peelstreifens
	U_{dt}	plastische Dehnungsenergie des Peelstreifens
	U_{ext}	Peelenergie
	U_S	elastische Dehnungsenergie des Peelstreifens
V	v	spezifisches Volumen; molares Volumen
	v_b	Beflammgeschwindigkeit
	v_e	Einspritzgeschwindigkeit
	v_p	Plasmadüsengeschwindigkeit
W	W_a	Adhäsionsarbeit
	W_B	Bindungsenergie eines Verbunds (nach Derjaguin)

	WG_{max}	maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit
	W_k	Kerbschlagarbeit
X	x	Molenbruch
	X_c	Kristallisationsgrad
α	α	Wärmeübergangskoeffizient; Polarisierbarkeit
β	β	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ	γ	Oberflächenenergie
	γ_c	kritische Oberflächenenergie
	γ^d	disperser Anteil der Oberflächenenergie
	γ^p	polarer Anteil der Oberflächenenergie
δ	δ	Hildebrandscher Löslichkeitsparameter
ε	ε	relative Dielektrizitätskonstante; Dehnung
	ε_B	Bruchdehnung
ζ	ζ	Faktor zur Berücksichtigung viskoelastischer Eigenschaften
η	η	dynamische Viskosität
θ	Θ	Kontaktwinkel
	ϑ	Temperatur
	ϑ_F	Filmtemperatur
	ϑ_L	Lufttemperatur
μ	μ	Mittelwert; Dipolmoment
ν	ν	Frequenz
σ	σ	Standardabweichung, Spannung
	σ_0	Oberflächenladungsdichte
	σ_M	Zugfestigkeit
φ	Φ	Entformungsschräge; Austrittsarbeit
	Φ_c	Coulomb-Potential
	Φ_i	Induzierte-Dipol-Potential
	Φ_p	Dipol-Dipol-Potential

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Kunststoffe	5
2.1.1 Eigenschaften und Herstellung von Kunststoffen am Beispiel von Polypropylen-Compounds	6
2.1.2 Festkörperstruktur von Kunststoffen	9
2.1.3 Einfluss von Additiven	10
2.1.4 Aufbereitung und Verarbeitung.....	15
2.1.5 Verhalten von Thermoplasten in Verarbeitung und Anwendung.....	18
2.2 Kunststoffoberfläche und oberflächennahe Schichten	25
2.2.1 Unbehandelte PP-Compounds.....	26
2.2.2 Vorbehandelte PP-Compounds	30
2.3 Lackiertechnik	38
2.4 Schnittstelle: Lack-Substrat.....	46
2.4.1 Adhäsionstheorien.....	47
2.4.2 Wechselwirkungen am Verbund PP-EPR-TALC – PUR-Lack	58
2.4.2.1 Einflüsse der Substratseite.....	58
2.4.2.2 Einflüsse der Lackseite	61
2.5 Lack-Prüfverfahren.....	64
2.5.1 Qualitative Verfahren.....	64
2.5.1.1 Gitterschnittprüfung.....	64
2.5.1.2 Druckwasserstrahltest.....	66
2.5.2 (Semi)-quantitative Verfahren.....	68
2.5.2.1 Stirnabzugtest	68
2.5.2.2 Peeltest	69
3 Experimentalteil	72
3.1 Erfassung des Ausgangszustands	73
3.1.1 Probenherstellung	74
3.1.2 Beprobungsraster und Durchführung des DST.....	75
3.1.3 Ergebnisse und Diskussion	76

3.2	Spritzgusseinfluss auf Enthftungsvorgnge	79
3.2.1	Spritzgussprozess der Probenplatten	80
3.2.2	Lackierprozess und Probenvorbereitung	82
3.2.3	Ritzung und Druckwasserstrahltest	83
3.2.4	Ergebnisse und Diskussion	84
3.3	Überprüfung der Validität des Druckwasserstrahltests	86
3.3.1	Herstellung unterschiedlicher Lackhaftungsqualitäten	86
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	88
3.4	Untersuchung des DST auf beeinflussende Prüfparameter	92
3.4.1	Stabilität der Ritzform	92
3.4.2	Einfluss der Ritzgeometrie	95
3.4.3	Einfluss des Prüfers	99
3.4.4	Einfluss der Wassertemperatur	100
3.4.5	Diskussion	102
3.5	Entwicklung und Anwendung eines semiquantitativen Haftungstests	103
3.5.1	Entscheidungsfindung	103
3.5.2	Befähigung des Peeltests	104
3.5.3	Anwendung des Peeltests an variablen Haftungsqualitäten	110
3.5.4	Untersuchung des Sauerstoffgehalts der aktivierten Kunststoffoberfläche	115
3.5.5	Diskussion	118
3.6	Ortsaufgelöste Untersuchung der Kunststoffoberfläche und Prozesseinflüsse	120
3.6.1	Oberflächenmorphologie	122
3.6.2	Benetzbarkeit	127
3.6.3	Sauerstoffkonzentration	133
3.6.4	Additive	136
3.6.4.1	Methode und Durchführung	136
3.6.4.2	Ergebnisse und Diskussion	139
3.6.5	Haftung	141
3.6.6	Exkurs: Plasmaaktivierung	144
3.6.7	Diskussion	148

3.7	Einfluss der Substratzusammensetzung	150
3.7.1	Mechanische Charakterisierung der Compounds.....	152
3.7.1.1	Zugeigenschaften.....	152
3.7.1.2	Schlagzähigkeit.....	158
3.7.2	Haftungsprüfung durch Peelttest	162
3.7.3	Morphologie und Schadensbilder	166
3.7.4	Diskussion	172
4	Diskussion.....	174
5	Fazit.....	176
6	Abbildungsverzeichnis.....	177
7	Tabellenverzeichnis	194
8	Anhang.....	195
9	Literaturverzeichnis	250

1 Einleitung

Im Automobilbereich ist der Druckwasserstrahltest (DST) ein weit verbreitetes Verfahren zur Qualitätssicherung lackierter Oberflächen. Dabei trifft ein heißer Hochdruckwasserstrahl die angeritzte Lackoberfläche, woraufhin das Ausmaß der Lackablösung beurteilt wird. Die Vorteile des DST sind seine einfache Durchführbarkeit, geringe Kosten sowie ein hoher Praxisbezug. Die Relevanz dieses Tests begründet sich darin, dass ein Automobil im Alltagsgebrauch regelmäßig ähnlichen Belastungen durch vollautomatische Waschanlagen und manuellen Einsatz von Hochdruckreinigern ausgesetzt wird. Der DST ist in der Norm DIN EN ISO 16925 zur Prüfung von Beschichtungen gegen Druckwasserstrahl beschrieben [1]. Dennoch wurden mehrere Einflüsse bezüglich der Prüfbedingungen identifiziert, die die Vergleichbarkeit von DST-Ergebnissen erschweren.

Das *Fraunhofer IPA* in Stuttgart hat gezeigt, dass die Ausfallintensität des Lacks neben der Adhäsionskraft und weiterer fixer Prüfparameter wie Düsenabstand, Auftreffwinkel, Wasserdruck etc. von der Düsengeometrie, dem Druckprofil des Wasserstrahls, der Ritzqualität und dem Ritzgerät abhängt [2]. Sie nennen in Summe 13 Parameter [3]. Die Probenvorbereitung, welche das Anritzen und das Einlegen in die Prüfapparatur beinhaltet, wird in den meisten Fällen von Hand durchgeführt, was auch den Prüfer zu einem entscheidenden Einflussfaktor macht. Weder die Prüfnorm noch entsprechende Literatur liefern Informationen zum Stichprobenumfang und der Reproduzierbarkeit des DST, was eine signifikante Testung erschwert.

Durch die zunehmende Verwendung spritzgegossener Exterieur-Bauteile aus Kunststoff wird der DST nun auch auf diesen lackierten Oberflächen angewandt. Besonders verbreitet sind thermoplastische Olefine (TPO), da sie preisgünstig sind und die notwendigen Anforderungen in Bezug auf Sicherheit und Qualität erfüllen. Sie bestehen aus einer Polypropylen-Matrix (PP), die von elastischen Ethylen-Propylen-Rubber-Partikeln (EPR) durchsetzt ist. Meist wird ein Füllstoff wie Talkum (TALC) beigemischt, um die Stabilität zu steigern. [4] Im Gegensatz zu reinem PP zeigen PP-EPR-TALC-Materialien eine hohe Schlagzähigkeit auch unter 0 °C, was im Automobilumfeld eine essenzielle Eigenschaft ist [5].

Der wichtigste Unterschied zwischen beschichtetem Metall und Kunststoff ist die Ähnlichkeit des Lacks zum Kunststoffsubstrat. Ein Polyurethanlack (PUR), wie er in vorliegender Arbeit verwendet wird, ist schon aufgrund seiner organischen Zusammensetzung in seinen mechanischen Eigenschaften dem PP wesentlich näher

als z.B. dem Stahl. Dies hat Auswirkungen auf das Verhalten des Verbundes im DST. Bei lackiertem TPO ist es im Gegensatz zu lackiertem Metall beinahe unmöglich, beim Anritzen das Substrat (hier TPO) nicht zu beschädigen. Und selbst wenn dies gelingt, wird das Substrat durch die Deformationen der darüberliegenden Lackschicht Spannungen ausgesetzt.¹ Als Resultat entsteht ein komplexes System, welches schließlich mittels Hochdruckwasserstrahl geprüft wird. Eine weitere Besonderheit ist, dass das Substrat während des DST selbst verletzt werden kann, während sich die Lackschicht ablöst, sofern die Bindungskräfte zwischen Lack und Substrat groß genug sind. In diesem Fall bleibt eine aufgeraute Substratoberfläche zurück [4].

In der Praxis wird ein lackiertes TPO-Bauteil, z.B. ein Stoßfänger, an mehreren Positionen mittels DST geprüft. Üblich sind 20 Prüfstellen ([6], S. 111). Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse großen Schwankungen unterworfen sind, sowohl im Sinne der Häufigkeit als auch der räumlichen Verteilung der Ausfälle auf dem Bauteil. Neben nachvollziehbaren Ursachen wie mangelnder Vorbehandlung des Substrats oder Kontaminationen konnte bei einem Großteil der Bauteile kein eindeutiger kausaler Zusammenhang zwischen Lackablösungen im DST und Fertigungsprozessen gefunden werden. Dies erschwert insbesondere Freigabeprozesse, die sich auf fest definierte Ausfallraten beziehen.

Gemein ist den Ausfällen, dass es bei Lackablösung zu einer Aufrauhung der darunterliegenden Substratoberfläche kommt. Daraus lässt sich schließen, dass das Substrat selbst (wenn auch nicht ausschließlich) zum beobachteten Schadensbild beiträgt. Insbesondere der Spritzgussprozess steht im Verdacht, oberflächliche Substratschichten zu schwächen [7–10].

Die vorliegende Arbeit soll zur Aufklärung des beschriebenen Sachverhalts beitragen, indem sie den Einfluss von Fertigungsprozessen auf die Lackhaftung an TPOs untersucht. Daneben wird das Prüfverfahren DST in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Aussagekraft bewertet und als alternative Testmethode der Peeltest optimiert, eingeführt und angewandt. Dies ist begleitet von einer ortausgelösten Analyse der Oberflächenparameter Rauheit, Oberflächenenergie, Sauerstoffkonzentration, Additivverteilung sowie der Haftung. Abschließend werden die Mengenanteile der Substratkomponenten EPR und TALC bewusst variiert, um deren Beitrag zum Schadensbild zu eruieren.

¹ Auch Metalle spüren die Spannungen des angeritzten Lacks, jedoch spielen diese aufgrund der hohen Festigkeit von Metallen gegenüber dem Lack keine große Rolle.

2 Stand der Technik

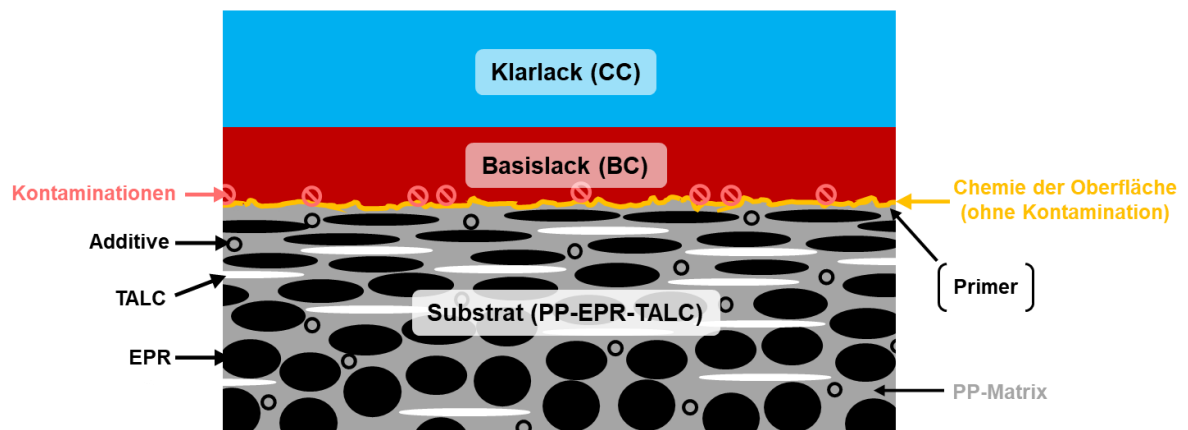


Abbildung 1: Querschnittsschema des Gesamtsystems: spritzgegossenes PP-EPR-TALC-Substrat mit 2-Schicht-Lackaufbau

Im Spritzguss hergestelltes und lackiertes PP-EPR-TALC-Substrat ist ein komplexes System, welches aus mehreren Komponenten bzw. Phasen besteht, die wiederum unterschiedlichen Prozessen ausgesetzt sind. PP steht für Polypropylen, EPR für Ethylen-Propylen-Rubber (ein Copolymer aus Ethylen und Propylen) und TALC für Talkum. Als Konsequenz ist von einer Vielzahl an Wechselwirkungen und Effekten auszugehen. Um dieses System zielgerichtet zu untersuchen, eignet sich eine Einteilung nach Bereichen. Dies ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Mit *Substrat* wird das zu beschichtende Material bezeichnet – hier PP-EPR-TALC. Dieser mehrphasige Kunststoff oder *Compound* besteht aus der *Polypropylen-Matrix* (grau), die von einigen μm großen *EPR*-Partikeln (schwarze Ellipsen) durchzogen ist. Der Füllstoff *Talkum* (TALC) ist als weiße, längliche Ellipsen stilisiert. Außerdem werden sogenannte *Additive* eingesetzt (*schwarze Kreise*). Das sind chemische Verbindungen, die die Prozesse erleichtern (z.B. Trennmittel) oder die Qualität des Endprodukts steigern (z.B. UV-Schutzmittel). Auch Farbstoffe gehören dazu.

Es fällt auf, dass in Richtung Oberfläche die *EPR*-Partikel flacher werden und die *Talkum*-Partikel parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies liegt am Fertigungsprozess des Substrats – dem Spritzguss (Details siehe Kapitel 2.1.4 und 2.1.5). Das Substrat erhält durch das formgebende Verfahren eine spezifische Morphologie in den oberflächennahen Schichten (orientierte Strukturen) und in der Oberfläche selbst (Oberflächenstruktur).

Neben der Struktur weist die Kunststoffoberfläche auch chemische Eigenschaften auf. Dieser Bereich heißt *Chemie der Oberfläche* (gelbe Linie). Dazu zählen alle

Verbindungen und funktionellen Gruppen, die sich auf der Oberfläche befinden. Davon ausgenommen sind *Kontaminationen* (rote Kreise), welche auf unsachgemäße Handhabung oder Produktionsfehler zurückzuführen sind.

Die *Chemie der Oberfläche* wird durch den Spritzgussprozess angelegt und anschließend durch Vorbehandlungen und weitere Prozesse modifiziert. In manchen Fällen folgt auf das *Substrat* eine *Primer*-Schicht, welche als Haftvermittler zur darüber liegenden Lackschicht dient. Am hier untersuchten System wird kein *Primer* eingesetzt (primerless-Lackierung). Die eigentliche Lackschicht besteht aus dem *Basislack*, auch basecoat (*BC*) genannt und dem *Klarlack*, auch clearcoat (*CC*) bezeichnet. Der *BC* liefert die Farbe, ist aber nur wenig widerstandsfähig. Der *CC* ist transparent und schützt den Basislack sowie den Kunststoff vor Umwelteinflüssen und mechanischer Beanspruchung.

2.1 Kunststoffe

„Kunststoffe sind synthetisch-organische Werkstoffe, die als wesentliche Bestandteile Makromoleküle enthalten.“ ([11], S. 30) Von Makromolekülen spricht man ab 1000 verbundenen Atomen. Aus dieser Definition geht hervor, dass ein Kunststoff in den meisten Fällen als Mischung unterschiedlicher Moleküle zu verstehen ist. Zum einen liegt bei einem Kunststoff aufgrund des Herstellungsprozesses keine einheitliche Molmasse pro Makromolekül vor. Man spricht von einer Molmassenverteilung, welche für denselben Kunststofftyp sehr unterschiedlich ausfallen kann. Zum anderen sind in technischen Kunststoffen Zusatzstoffe, sogenannte Additive, vorhanden, welche die Eigenschaften auf gewünschte Weise verändern. Häufig werden auch Begriffe wie *Polymer* oder *Polymermolekül* verwendet, welche jedoch eher auf die chemische Struktur als auf den Werkstoff Kunststoff abzielen. Polymere können als Rohstoffe zur Kunststoffherstellung angesehen werden. ([11], S. 30)

Zur Einteilung der Kunststoffe gibt es mehrere Kriterien in Bezug auf Struktur, Synthesart, Eigenschaften, Zusammensetzung und Anwendung. Strukturell lassen sich unvernetzte und vernetzte Typen unterscheiden. Ein unvernetzter Kunststoff ist bei Erwärmung plastisch verformbar und hält seine Form nach Abkühlung. Dieser Prozess ist beliebig oft wiederholbar. Er wird auch als *Thermoplast* bezeichnet. Vernetzte Kunststoffe härten bei der Formgebung irreversibel aus und erweichen bei erneuter Erwärmung nicht mehr. Diese Typen heißen, je nach „Starrheit“ der Vernetzung, *Duroplaste* oder *Elastomere*. Duroplaste sind spröde, wohingegen Elastomere elastisch verformbar sind.

Ein weiteres strukturelles Kriterium speziell der Thermoplaste ist die Kristallinität. Es sind amorphe und teilkristalline Typen bekannt ([11], S. 31). Details folgen in Kapitel 2.1.2 und 2.1.5.

Wie bereits erwähnt, sind Kunststoffe keine Reinstoffe, sondern Mischungen. Das bewusste Beimengen anderer Substanzen ist nicht auf Additive mit Anteilen < 5 % beschränkt, sondern wird mit sogenannten Füllstoffen bis über 50 % Anteil durchgeführt. Man spricht dann von Blends oder Compounds. Füllstoffe sind im Basispolymer unlöslich, nicht flüchtig und verändern sich im Einsatzbereich nicht. Füllstoffe dienen der Erzielung besonderer Eigenschaften oder der Verbilligung. Beispielweise erhöht der Zusatz von Fasern die Steifigkeit und Festigkeit des fertigen Formteils, wohingegen gummiartige Komponenten das Material elastischer machen.

Durch das Compoundieren lassen sich die vorteilhaften Eigenschaften mehrerer Polymere kombinieren. ([11], S. 89-96)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Bereich *Substrat* und soll einen Überblick der wichtigsten Eigenschaften und Anwendungen von Kunststoffen im Hinblick auf lackierte thermoplastische Olefine (TPO, Erklärung folgt) geben.

2.1.1 Eigenschaften und Herstellung von Kunststoffen am Beispiel von Polypropylen-Compounds

Bei dem hier verwendeten Kunststoff handelt es sich um einen Blend aus Polypropylen (PP) und Ethylen-Propylen-Rubber (EPR), dem Talkum (TALC) beigemischt ist. Er zählt zur Gruppe der thermoplastischen Olefine (TPO) oder Polyolefin-Elastomere. Die Namen beschreiben bereits, dass der Kunststoff aus Polyolefinen aufgebaut ist, elastische Eigenschaften besitzt und thermoplastisch verformbar ist. Ursprünglich verstand man darunter Blends aus PP und Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM). ([8], S. 667)

Der entscheidende Unterschied zwischen EPR und EPDM besteht darin, dass EPDM als vernetzende Komponente auch Diene enthält. EPR hingegen ist ein unvernetztes Block-Copolymer aus Ethylen und Propylen mit elastischen Eigenschaften.

Die Synthese der Grundkomponente PP erfolgt mittels radikalischer Kettenpolymerisation im Gasphasenprozess aus dem Monomer Propen. Dies geschieht bei Drücken von 1500-3500 bar unter Gegenwart von Spuren (10-80 ppm) an Sauerstoff oder Peroxiden. Als Reaktionsgefäße sind Rohrreaktoren oder Rührautoklaven verbreitet ([11], S. 223).

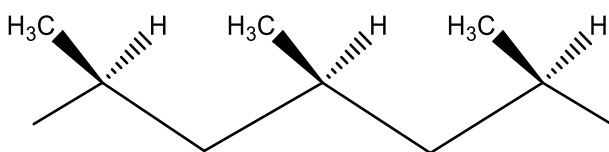


Abbildung 2: Strukturformel eines Ausschnitts der Polymerkette von isotaktischem Polypropylen

Zur Erzielung eines hohen kristallinen Anteils und damit verbunden ausreichend hoher Schmelzpunkte und Steifigkeiten ist die Taktizität des PPs von entscheidender Bedeutung.

Ziel ist ein hoher Grad an isotaktischem Polypropylen. Das bedeutet, dass alle Methylgruppen der Makromoleküle gleich ausgerichtet sind, bzw. alle Stereozentren gleiche Konfiguration besitzen (siehe Abbildung 2). Erreicht wird dies durch stereospezifische Polymerisation mit Hilfe metallorganischer Katalysatoren. Die ursprüngliche *Ziegler-Natta*-Methode war eine Niederdruck-Fällungspolymerisation, welche noch ca. 5 % ataktische Anteile enthielt. Durch Metallocene (Zirkonocene) lässt sich die Stereospezifität noch weiter erhöhen,

was Isotaxie-Indizes $> 98 \%$ ermöglicht. Die Katalyse kann sowohl homogen als auch heterogen ablaufen. ([11], S.240-241; [8], S. 461) Beim hier verwendeten PP wird der Katalysator als Partikel der Größe 30-60 μm zugesetzt und verbleibt im Endprodukt. EPR entsteht auf ähnlichem Weg, wobei als Monomer zusätzlich Ethen zur Verfügung steht. Aus beiden Edukten entsteht ein Block-Copolymer, d.h. die Monomere eines Typs sind immer in Blöcken angeordnet im Gegensatz zum statistischen Copolymer, wo die Monomere zufällig aneinandergereiht sind (siehe Abbildung 3).

Eine Steuerung des entstehenden Copolymerstyps ist durch Copolymerisationsparameter möglich. Sie geben die relativen Reaktivitäten der Monomeren an. Ein Block-Copolymer entsteht auf folgende Weise: Wird bevorzugt das gleiche Monomer erneut angelagert, bilden sich mit höherer Wahrscheinlichkeit homomonomere Ketten. Dies geschieht so lange, bis zufällig doch ein Fremdmonomer anknüpft, worauf sich dann bevorzugt eine Kette aus Fremdmonomeren bildet. Sind die Reaktivitäten beider Monomere gleich, entsteht ein statistisches Copolymer (sofern die Konzentrationen identisch sind). ([12], S. 381)



Abbildung 3: Schemen von Copolymeren; li: Statistisches Copolymer, re: Block-Copolymer (nach [13], S. 19)

PP und EPR werden in einem Extruder schließlich vermischt und mit weiteren Additiven und Füllstoffen, hier z.B. Talkum, compoundiert und schließlich granuliert. Am Beispiel von Polyethylen und Polypropylen lässt sich gut der Unterschied zwischen Compound (Blend) und Copolymer zeigen. Obwohl PP und PE zu den teilkristallinen Thermoplasten zählen, zeigt ihr Blend bei Mischungsverhältnissen zwischen 35/65 und 65/35 keine Schmelztemperatur – es ist ein Elastomer (100 % amorph). Das Copolymer hingegen weist, unabhängig vom Mischungsverhältnis, eine Schmelztemperatur auf. ([8], S. 51) Dies liegt an der physikalischen Vernetzung des Copolymers. Es bilden sich zwischen weitmaschigen Bereichen (Weichbereich) Verknüpfungsstellen in Form von kristallinen Bereichen (Hartbereich), sodass die für Elastomere typische Netzstruktur entsteht. Oberhalb der Schmelztemperatur verhält sich EPR wie ein klassischer Thermoplast. ([11], S. 211) Es wird deutlich, dass im Bereich der PP-Compounds ein breites Spektrum an Materialeigenschaften abgedeckt werden kann. Mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Kristallinität, Sphärolithstruktur (siehe Kapitel 2.1.2) und Mischungsverhältnisse im Blend oder Copolymer sind in weiten Grenzen variierbar.

Die Steifigkeit und Festigkeit von PP liegt zwischen PE und ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) oder PA (Polyamid). PP zeigt nur minimale Wasseraufnahme und ist bis 120 °C beständig gegen wässrige Lösungen von Säuren, Laugen und Salzen. Hochkristalline Varianten sind auch gegen polare Lösungsmittel inert. Unpolare Kohlenwasserstoffe quellen PP. Für den Außeneinsatz ohne Beschichtung sind UV-Schutz-Additive notwendig. ([8], S. 463-464)

Speziell PP-EPR besitzt eine hohe Steifigkeit und bis -40 °C erhöhte Schlagzähigkeit, welche besonders im Automobilssektor geschätzt wird, da diese Eigenschaft das Splittern bei Unfällen verhindert. ([8], S. 469-470; [5])

Abbildung 4 gibt einen Überblick über einige mechanische und physikalische Charakteristika der großen Kunststoffklassen. Mit zunehmender Steifigkeit nimmt die mikrobrownsche Bewegung (thermisch ausgelöste Bewegung von Kettensegmenten) ab.

Die zunehmende plastische Verformbarkeit setzt mehr makrobrownsche Beweglichkeit (thermisch ausgelöste Bewegung von ganzen Makromolekülen) voraus.

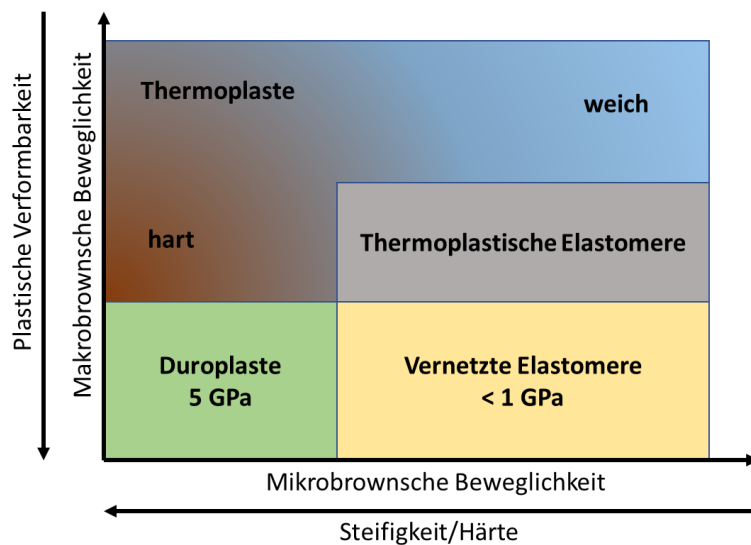


Abbildung 4: Übersicht der Kunststoffklassen mit Angabe üblicher Zugfestigkeiten in GPa (nach [8], S. 42)

2.1.2 Festkörperstruktur von Kunststoffen

Die räumliche Anordnung einer Polymerkette heißt Sekundärstruktur. Durch die freie Drehbarkeit um die C–C-Bindungsachse sind verschiedene Anordnungen möglich. Um einen Zustand hoher Entropie zu erreichen, wird das Molekül die Struktur einer geradlinigen Kette verlassen und sich zusammenknäueln. Dieser Effekt tritt vor allem in Lösungen und Schmelzen auf. Bei niedrigen Temperaturen nehmen die Nebervalenzkräfte zu. Dann sind auch geordnete Strukturen wie Helices oder parallele Zickzack-Ketten möglich (siehe Abbildung 5). ([11], S. 76-80)

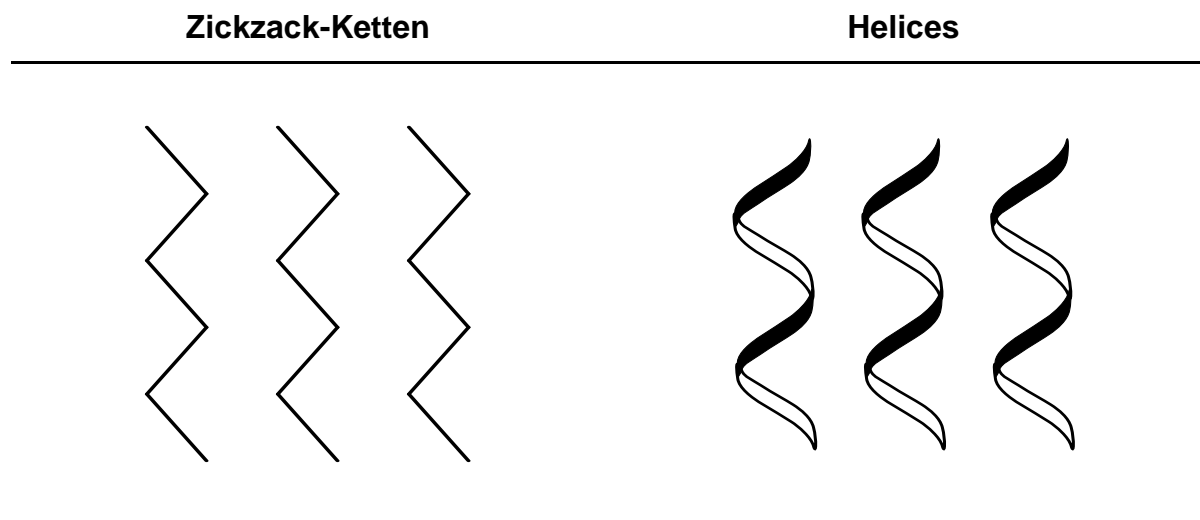


Abbildung 5: Mögliche Makrokonformationen eines Polymers (nach [11], S. 77)

Die Art der gebildeten Konformation hängt von der Geometrie der Polymerkette ab, die durch Taktizität, Verzweigungsgrad und Symmetrie beeinflusst wird. Isotaktisches PP bildet aus sterischen Gründen eine 3_1 -Helix, d.h. drei Monomere bilden eine Helixwindung. ([11], S. 76-80)

Unter Tertiärstruktur versteht man die Anordnung mehrerer Polymerketten zueinander. Bleibt der Zustand hoher Entropie erhalten, erstarren die Makromoleküle ungeordnet. Dann entstehen als Tertiärstruktur in den Grenzfällen entweder aneinandergelagerte statistische Knäuel oder eine sogenannte Spaghettistruktur, wo sich mehrere Polymerketten ineinander verschlingen. Dieser Zustand wird als amorph bezeichnet.

Auch eine Kristallbildung ist möglich, wenngleich dieser Prozess nie zu einer vollständig geordneten Struktur führt. In dieser Teilkristallinität wechseln sich amorphe mit kristallinen Bereichen ab. Für die Beschreibung solcher Strukturen gibt es mehrere Modelle. Bei regulärer Faltung bilden die Polymerketten Kristalllamellen (Kristallite). Diese Kristalllamellen wiederum falten sich harmonikaartig zu dickeren

Lamellen (ca. 10 nm Dicke) zusammen. Längere Verzweigungen und comonomerhaltige Segmente ragen aus den Kristalliten heraus, da diese die Kristallstruktur stören würden und bilden amorphe Domänen. Diese können aber auch als sogenannte tie-Moleküle mehrere Kristallite miteinander verbinden. Aus den Lamellen entstehen zentralsymmetrische Überstrukturen – die Sphärolithe. Sie wachsen kugelförmig aus der Schmelze, wobei die Lamellen radial und die Polymerketten demnach tangential angeordnet sind. Sphärolithe erreichen Durchmesser von 0,05 bis 1 mm (vgl. Abbildung 6). ([11], S. 76-80)

Der Anteil an kristalliner Phase wird nicht nur vom Polymer selbst beeinflusst. Auch Additive und Verarbeitungsbedingungen beeinflussen diesen und auch weitere Eigenschaften des Kunststoffes (siehe Kapitel 2.1.3 bis 2.1.5). ([11], S. 76-80).

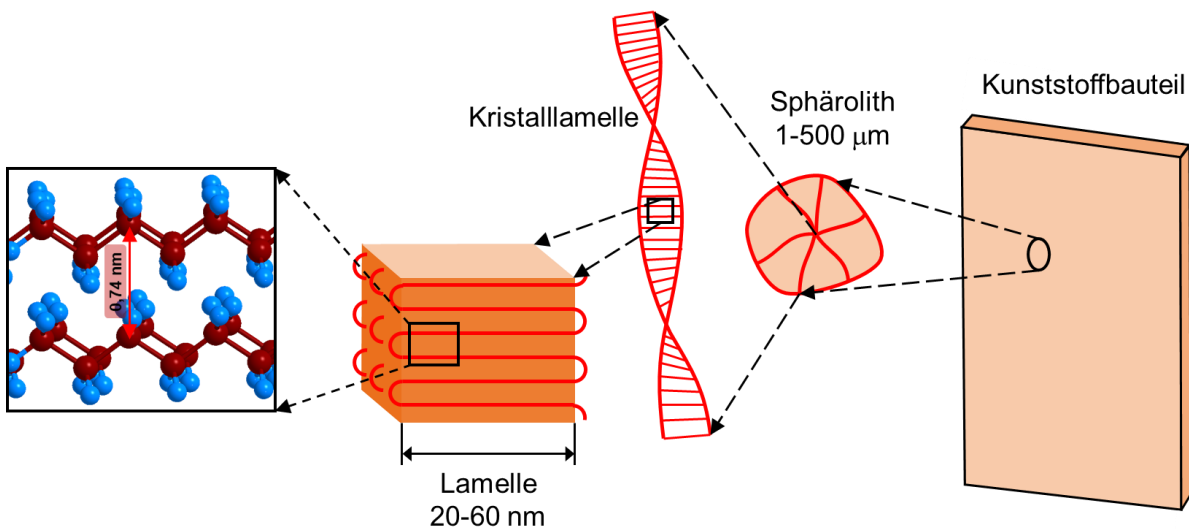


Abbildung 6: Strukturelemente eines teilkristallinen Thermoplasten (nach [8], S. 38)

2.1.3 Einfluss von Additiven

Wie bereits erwähnt, werden technische Kunststoffe nur selten als reine Polymere eingesetzt. Im Rahmen der Compoundierung können Gleitmittel, Antiblockmittel, Trennmittel, Stabilisatoren, Antistatika, leitfähige Zusatzstoffe, Flammschutzmittel, Farbmittel, Schlagzähmodifizierer, Weichmacher, Haftvermittler, Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Treibmittel beigemischt werden. Auch Reste von Synthese-Hilfsstoffen wie z.B. Katalysatoren oder Emulgatoren bleiben, gewollt oder ungewollt, im Kunststoff zurück und modifizieren dessen Eigenschaften.

Die Wirksamkeit der Additive hängt stark von der Löslichkeit im eingesetzten Polymer ab. Additive zusammen mit auftretenden Temperaturen beeinflussen in erster Linie die chemische Struktur und Kristallinität der Polymere.

Beim Einsatz von Additiven gilt es zu beachten, dass häufig synergistische Effekte sowie ungewollte Reaktionen untereinander möglich sind. Auch sicherheitstechnische und toxikologische Aspekte spielen eine wichtige Rolle. Außerdem muss neben den Eigenschaften des Bulk-Materials auch die entstehende Oberfläche betrachtet werden. Auf einige für diese Arbeit relevanten Additive wird nachfolgend eingegangen. ([8], S. 723-737)

Trenn- und Gleitmittel

Vor allem dann, wenn die Oberfläche lackiert werden soll, muss den Trenn- und Gleitmitteln besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, da diese in ihrer Funktion auch auf den Bereich *Chemie der Oberfläche* (siehe Abbildung 1) einwirken. Gleitmittel reduzieren die Schmelzviskosität der Formmasse (innere Wirkung) und wirken als Schmiermittel zwischen Metallwandung der Spritzgussform und der Schmelze (äußere Wirkung). Dafür reichen bereits < 0,5 % Massenanteil aus. Meist handelt es sich, wie auch in dieser Arbeit, um Fette oder Fettsäuren. Je nach Polarität des Gleitmittels wird sich dieses eher im Kunststoff lösen und als inneres Gleitmittel wirken oder sich abscheiden und eine äußere Wirkung entfalten. Als Trennmittel werden Stoffe bezeichnet, die in das Formwerkzeug eingesprüht werden. Sie wirken als externes Schmiermittel und sind chemisch den Gleitmitteln gleichzusetzen. ([8], S. 723-737)

Farbmittel

Farbmittel können sowohl unlösliche Pigmente als auch lösliche Farbstoffe sein. Das PP-EPR-TALC dieser Arbeit ist mit dem Pigment Industrieruß schwarz eingefärbt. Als farbige Pigmente werden azo- oder polycyclische Pigmente eingesetzt. Wichtig bei Farbmitteln sind deren Licht- und Thermostabilität sowie die Wetterechtheit. Sie beeinflussen auch die Fließ-, Härtings- und elektrischen Eigenschaften des Kunststoffs. So erhöht Industrieruß die elektrische Leitfähigkeit. Auch die Verträglichkeit zum Polymer muss gegeben sein, ansonsten besteht die Gefahr der Abscheidung, was wiederum die Oberfläche beeinträchtigt.

Haupteinfluss auf den Farbeindruck haben die Pigmentgröße und deren Verteilung. Je kleiner die Pigmente umso kräftiger die Farbe. Zu beachten ist, dass einige Kunststoffe, z.B. Harze, selbst nicht lichtstabil sind und unter Lichteinwirkung vergilben. Dies führt zu einem Nachdunkeln, insbesondere bei hellen Farben. Da pulvrige Substanzen, wie Pigmente, schwer zu dispergieren sind, werden Kunststoffe mit sogenannten Masterbatches eingefärbt. Masterbatches sind

Pigmentkonzentrate, welche neben dem Pigment auch Bindemittel und Weichmacher enthalten und sich dadurch (im Idealfall) homogen in der Polymerschmelze verteilen. ([8], S. 723-737)

Schlagzähmodifizierer

Ein wichtiger Schlagzähmodifizierer oder Flexibilisator wurde bereits mehrfach genannt, nämlich das Ethylen-Propylen-Copolymer EPR. Ziel von Schlagzähmodifizierern ist das Fördern gummielastischer Eigenschaften. Dies geschieht entweder durch Compoundieren mit unvernetzten (z.B. EPR) oder vernetzten (z.B. EPDM) Elastomerpartikeln, die als „Weichphase“ eingearbeitet werden, oder durch Aufpfropfen elastomerer Sequenzen auf das Ausgangspolymer. ([8], S. 663-669)

Schlagzähigkeit beschreibt die Eigenschaft eines Materials, Schlagenergie (kinetische Energie) in Verformungsenergie umzuwandeln. Sie wird mit Hilfe eines Schlagpendels ermittelt, welches mit definierter kinetischer Energie die Kunststoffprobe durchschlägt. Der Verlust an Pendelenergie nach dem Schlag beschreibt die vom Kunststoff aufgenommene Energie und ist ein Maß für die Schlagzähigkeit. Die Schlagzähigkeit kann bei einem hohen Anteil an Schlagzähmodifizierern so hoch werden, dass der Probekörper nicht mehr vollständig durchlagen wird. Im Gegenzug nehmen sehr spröde Werkstoffe kaum Energie auf und brechen sofort. Um Vergleichbarkeit sicherzustellen, wurde dazu unter anderem die Norm DIN EN ISO 179-1 entwickelt (Details siehe Kapitel 3.7).

([13], S. 115-117; [8], S. 95-97)

Haftvermittler

Haftvermittler erzeugen Bindungen zwischen organischer Polymermatrix und anorganischen Zusatzstoffen. Sie enthalten hydrolysierbare Gruppen zur Bindung an das anorganische Material und organofunktionelle Gruppen zur Bindung an das Polymer. Der anorganische Zuschlagstoff kann auch bereits vor der Compoundierung mit einem Haftvermittler, z.B. Stearaten „gecoated“ werden. ([8], S. 738-739) Dies ist z.B. bei Talkum möglich und verbessert sowohl die Dispergierung, als auch die mechanischen Eigenschaften des Compounds [14, 15]. Beim hier verwendeten Material kommt unmodifiziertes Talkum zum Einsatz. Insbesondere beim Recycling oder der Compoundierung schwer verträglicher Komponenten führen Haftvermittler wie Vinylchlorid-Copolymerisate zu einer homogenen Struktur. ([8], S. 738-739)

Nukleierungsmittel

Um die Kristallisation gezielt zu steuern, werden Nukleierungsmittel eingesetzt. Die Kristallinität und die Struktur der Kristalle bzw. Sphärolithe bestimmen wesentlich die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes. Nukleierungsmittel oder Keimbildner bewirken eine schnellere Erstarrung der Schmelze durch eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe sowie eine verringerte Sphärolithgröße und eine höhere Kristallinität. Unlösliche Füllstoffe wie das Silikat Talkum mit Teilchengrößen von ca. 3 µm wirken bereits bei 0,5 % Anteil als Keimbildner. Sogenannte „Clarifier“ sind lösliche Keimbildner, welche die Nukleierungsdichte so weit erhöhen, dass transparente Kunststoffe entstehen. ([8], S. 742) Feinsphärolithische Strukturen wirken sich günstig auf die Festigkeit des Kunststoffes aus und ermöglichen E-Moduln bis 2400 MPa. ([11], S. 241)

Füllstoffe

Ab einer Zudosierung von 5 % spricht man nicht mehr von Additiven, sondern von Füllstoffen. Sie dienen zum einen der Kostenreduktion, verbessern aber auch die Verarbeitbarkeit und die Eigenschaften des Kunststoffes. Ein sehr wichtiger Aspekt ist auch die Verringerung der Wärmeausdehnung, was zu verbesserter Maßhaltigkeit der Bauteile führt. Faserförmige Füllstoffe erhöhen insbesondere die Festigkeit. Entscheidend ist neben den mechanischen Eigenschaften das Aspektverhältnis (1/d) – das Verhältnis von Länge (und Breite) zu Dicke sowie die Korngröße und deren Verteilung. Füllstoffe erfüllen in meist auch eine Additivfunktion. So dient Aluminiumtrihydrat auch als Flammschutzmittel. Ruß wirkt als Farbmittel, ist in der Reifenproduktion aber auch ein Füllstoff. Ruß, Calciumcarbonat und Talkum sind die mengenmäßig bedeutendsten Füllstoffe. Ein Überblick wichtiger Füllstoffe und deren Einfluss ist in Tabelle 1 dargestellt. Wie man sieht, verbessert Talkum die meisten gelisteten Eigenschaften, im Gegensatz zu den anderen Füllstoffen.

Talkum mit der chemischen Zusammensetzung $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$ ist ein Schichtsilikat, welches faserig und plättchenförmig vorkommt. Eingesetzt werden nur plättchenförmige Strukturen. Talkum bildet Schichten aus Siliciumoxid mit Zwischenschichten aus Magnesiumoxid und -hydroxid, wodurch es gute Gleiteigenschaften besitzt und mit einer *Mohs*-Härte von 1 ([16], S. 8) sehr weich ist. Im Handel befindet sich fein gemahlene Talkum mit Teilchendurchmessern zwischen 1 und 15 µm. Bei Polyolefinen wird es bis zu einem Anteil von 75 % eingearbeitet.

Stand der Technik

Tabelle 1: Einfluss von Füllstoffen auf Eigenschaften des Kunststoffes (nach [8], S. 747)

	Glasfaser	Talkum	Calciumcarbonat	Ruß
Zugfestigkeit	++	0		
Druckfestigkeit	+	+	+	
E-Modul	++	+	+	+
Schlagzähigkeit	- +	-	- +	+
Reduzierte thermische Ausdehnung	+	+		
Bessere Wärmeleitfähigkeit		+	+	+
Elektrische Leitfähigkeit				+
Wärmebeständigkeit		+		+
Chemische Beständigkeit		0		
Besseres Abriebverhalten		+		
Extrusionsgeschwindigkeit	- +			
Verbilligung	+	+	++	
	faserförmig	plättchen-förmig	kugelförmig	
++ starke Wirkung, + schwache Wirkung, 0 ohne Wirkung, - negative Wirkung				

Wie erwähnt, wirkt Talkum auch als Keimbildner und erhöht E-Modul und Biegefestigkeit bei Reduktion der Schlagzähigkeit (vgl. Tabelle 1). Das Aspektverhältnis (bei Plättchen: Verhältnis von Breite zu Dicke) liegt zwischen 5 und 10, wobei sogenanntes HAR-Talkum (high aspect ratio-talc) auch 100 erreichen kann. Talkum ist wegen seiner verstärkenden Wirkung der wichtigste Füllstoff für PP-Compounds. ([8], S. 744-757)

Tabelle 2 stellt zwei Talkum-verstärkte Typen (PP-T 20, PP-T 40; Zahl steht für den prozentualen Anteil) mit anderen PP-Compounds gegenüber. Gut erkennbar sind u.a. der verringerte Längenausdehnungskoeffizient sowie der erhöhte E-Modul gegenüber den unverstärkten Typen. Glasfasern (PP-GF30) erhöhen durch ihr größeres Aspektverhältnis den E-Modul noch weiter.

Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener PP-Compounds (nach [8], S. 465)

Eigenschaft	Einheit	PP-H Homo- polymer	PP-R Random- polymer	PP/EPDM	PP-T20 Talkum	PP-T40 Talkum	PP-GF30 Glasfaser
Dichte	g/ml	0,90 - 0,915	0,895 - 0,90	0,89 - 0,92	1,04 - 1,06	1,21 - 2,24	1,12 - 1,14
E-Modul	MPa	1300 - 1800	600 - 1200	500 - 1200	2200 - 2800	3500 - 4500	5200 - 6000
Streckspannung	MPa	25 - 40	18 - 30	10 - 25	32 - 38	30 - 35	-
Bruchdehnung	%	> 50	> 50	> 50	> 20	4 - 10	-
Schmelz- temperatur	°C	162 - 168	135 - 155	160 - 168	162 - 168	162 - 168	162 - 168
Längen- ausdehnungs- koeffizient (23-55 °C)	10 ⁻⁵ /K	12 - 15	12 - 15	15 - 18	10 - 11	8 - 9	7

2.1.4 Aufbereitung und Verarbeitung

Auf dem Weg vom synthetisierten Polymer zum fertigen Kunststoffbauteil erfolgt als erster Schritt die Aufbereitung. Darunter versteht man die Herstellung eines verarbeitbaren Materials mit gewünschten Eigenschaften – meist in Granulat-Form. Dieses Verfahren wurde bereits mehrfach mit dem Begriff Compoundieren beschrieben und beinhaltet das Beimischen von Additiven und Füllstoffen (siehe Kapitel 2.1.3). Auch das Konditionieren, z.B. die Trocknung des Granulats zählt zur Aufbereitung.

Beim Mischen lässt sich zwischen distributivem und dispersivem Mischen unterscheiden. Durch Dispergieren wird ein Stoff in kleinere Partikel zerteilt. Erst wenn die Partikelgröße klein genug ist, kann durch distributives Mischen eine gleichmäßige Verteilung in der Matrix erfolgen. Auch die Homogenisierung von Kuhmilch basiert auf diesem Prinzip.

Für den Misch- oder Compoundiervorgang stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Neben Walzen und Kneten (Batch-Verfahren) werden häufig sogenannte Schneckenextruder eingesetzt, da diese kontinuierlich arbeiten. Sie bestehen aus einer Schnecke, welche die Formmasse vorantreibt und dadurch vermischt. Einschneckenmaschinen haben eine sehr schlechte Mischwirkung, weshalb fast ausschließlich Doppelschneckenextruder zum Einsatz kommen. Die beiden Schnecken drehen sich, je nach Bauweise, gleichlaufend oder gegenlaufend. Zudem unterscheidet man auch noch nach Art des Eingriffs, ob die Schneckenelemente ineinandergreifen oder nicht. Je nach Material und Ziel werden verschiedene Schneckenformen eingesetzt. Es gibt fördernde, dispergierende, gegenfördernde und distributive Schneckenelemente. Der Vorteil von bspw. ineinandergreifenden, dichtkämmenden Schnecken ist deren selbstreinigende Eigenschaft. So entstehen keine Totgebiete, wo sich Altmaterial ablagern kann.

Zur Compoundierung wird das Grundmaterial in den Einzug gefördert und plastifiziert. Zuschlagstoffe werden entweder dort bereits mitdosiert, oder sie gelangen über eine Seitenöffnung in den Extruder. Es erfolgt Mischung und nach Bedarf Entgasung durch Anlegen eines Vakuums.

Die Schmelze wird schließlich in Strängen ausgetragen und granuliert. Die Granulierung kann im Kalt- oder Warmabschlag erfolgen. Beim Kaltabschlag durchläuft der Kunststoffstrang ein Wasserbad, erstarrt und wird dann in kleine Teile geschnitten. Beim Warmabschlag wird die Schmelze durch eine Lochplatte

extrudiert, wo ein rotierendes Messer die noch weiche Masse zerteilt. Kühlung erfolgt danach z.B. im Wasserbad. ([17], S. 99-110)

Das Formen eines geometrisch definierten Körpers aus einem ungeformten Stoff wird als Urformen bezeichnet. Zum Urformen von Kunststoff gibt es zahlreiche Verfahren. Besonders bekannt sind die Extrusion, bei der ein längliches Halbzeug (Rohr, Profil, Folie) entsteht, oder das Spritzgießen, bei dem ein 3-dimensionales Bauteil in hoher Stückzahl kostengünstig produziert wird. Da ausschließlich der Spritzguss in vorliegender Arbeit zur Anwendung kommt, wird auch nur auf dieses Verfahren näher eingegangen.

Thermoplast-Schmelzen zeigen sehr hohe Viskositäten von $\eta \cong 10000$ Poise (zum Vergleich: Wasser $\eta = 0,01$ Poise bei 20 °C). Ein freies Fließen ist hier kaum mehr möglich, wodurch sehr hohe Drücke bis zu einigen 100 bar zur Verarbeitung notwendig sind. Das Kunststoffgranulat muss zunächst aufgeschmolzen werden, was durch Reibung der Schnecke und Wärmeleitung über den temperierten Zylinder geschieht. Das Werkzeug (Spritzgussform) schließt sich (Schritt 1) und durch Vorschub der Schnecke wird ein vorgegebenes Volumen an Material in das Werkzeug eingespritzt (Schritt 2). Das Werkzeug wird durch ein Thermostat auf einer festgelegten Temperatur gehalten. Die Schmelze kühlt im Werkzeug ab, erstarrt und schwindet. Der Schwindungsvorgang wird durch die sogenannte Nachdruckphase bestmöglich kompensiert (Schritt 3). Dabei wird für eine bestimmte Zeit ein definierter Druck gehalten, sodass während der Schwindung Schmelze nachfließen kann. Danach fährt das Aggregat zurück (Schritt 4). Beim Dosieren (Schritt 5) wird im Raum vor der Schnecke wieder genug Schmelze für den nächsten Zyklus erzeugt. Währenddessen kühlt das Bauteil weiter ab. Im letzten Schritt (Schritt 6) öffnet sich das Werkzeug und das fertige Formteil wird ausgeworfen.

Diese Schritte werden bei jedem Spritzgussprozess durchlaufen und von der Regeleinheit der Spritzgussmaschine gesteuert. Verbunden mit diesen 6 Prozessschritten sind mehrere Prozessparameter, die Einfluss auf die Eigenschaften des entstehenden Bauteils haben. Auf die wichtigsten wird später noch eingegangen. Die einzelnen Elemente der Spritzgussmaschine sind in Abbildung 8 zu sehen. Um einen Eindruck der einzelnen Phasen und deren zeitlichem Anteil zu bekommen, sind diese in Abbildung 7 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Kühlzeit einen erheblichen Teil des Gesamtzyklus ausmacht. Diese ist proportional zum Quadrat der Bauteilwanddicke. ([17], S. 144-176) Daher versucht man bei einer wirtschaftlichen Produktion Bauteile möglichst dünnwandig herzustellen.

Um dennoch ähnliche mechanische Eigenschaften, v.a. in Bezug auf Steifigkeit zu erhalten, wird dem Kunststoff mehr Füllstoff beigemischt, was aber zu Lasten anderer Eigenschaften geht (siehe Kapitel 3.7.2). Natürlich spielen auch die Temperaturdifferenz zwischen Formmasse und Werkzeug, sowie die entsprechenden Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten bei der Kühlzeit eine Rolle.

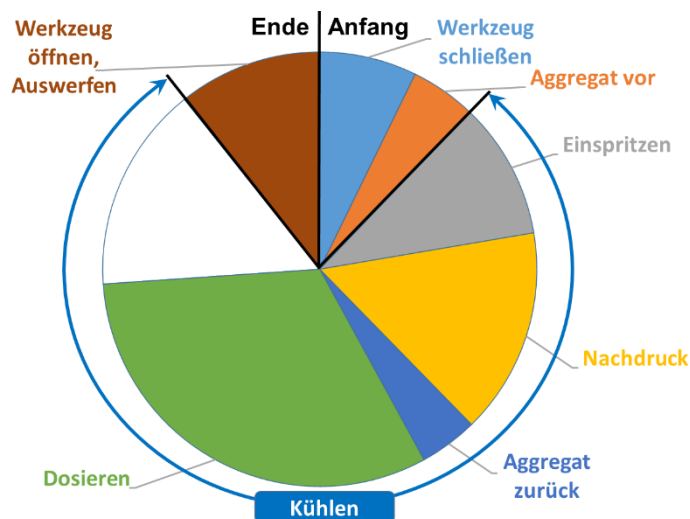


Abbildung 7: Spritzgießzyklus (nach [17], S. 146)

Eine Spritzgießmaschine ist aus folgenden Elementen aufgebaut (siehe Abbildung 8):

Das *Maschinenbett* beherbergt das *Plastifizieraggregat* mit *Schnecke* und die *Schließeinheit*. Die *Schließeinheit* öffnet und schließt das *Spritzgusswerkzeug*, welches selbst nicht Teil der Spritzgießmaschine ist, aber zur Ausformung des Bauteils benötigt

wird. Spritzgießmaschinen sind universell einsetzbar. Dagegen sind die Werkzeuge Unikate, welche speziell angefertigt werden. Meist werden die beweglichen Komponenten wie Schnecke oder Schließeinheit hydraulisch angetrieben. Zur Einstellung der Werkzeugtemperatur ist ein *Temperieraggregat* vorhanden, welches Öl oder Wasser durch das Werkzeug pumpt. Die *Steuerung* regelt den gesamten Spritzgießzyklus.

Die wichtigste Kenngröße einer Spritzgießmaschine ist deren Schließkraft F_S . Diese begrenzt die maximal mögliche Bauteilgröße, denn es gilt:

$$F_S > p_{wi,max} \cdot A_{proj} \quad (1)$$

wobei $p_{wi,max}$ den maximalen Werkzeuginnendruck und A_{proj} die Richtung Aufspannplatte projizierte Querschnittsfläche des Formteils darstellt. Die eingespritzte Schmelze hat die Tendenz, das Werkzeug auseinander zu drücken. Dies muss durch Gegenhalt der Schließkraft verhindert werden. Handelsübliche Maschinen erreichen Einspritzdrücke zwischen 1500 und 2500 bar, bei Schließkräften zwischen 10^2 und 10^5 kN. Der Schneckendurchmesser der Plastifiziereinheit beträgt 20 bis 200 mm. Dementsprechend gehen die geometrischen Abmessungen von 1 m bis 25 m Länge und mehr bei einem Gewicht von bis zu mehreren 100 t. ([17], S. 144-176)

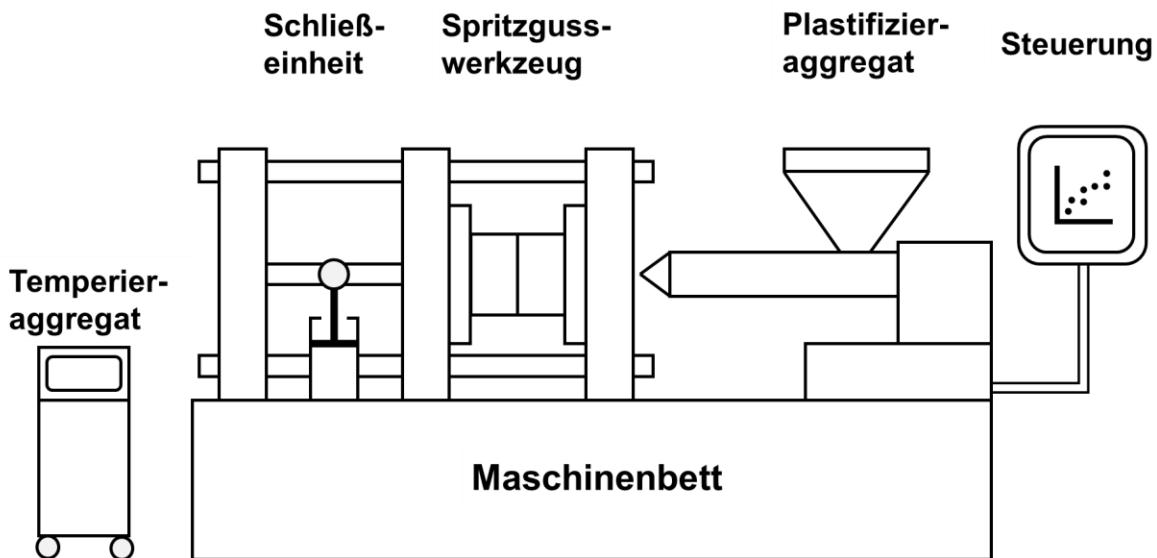


Abbildung 8: Aufbau einer Spritzgießmaschine (nach [17], S. 147)

Um Bauteile im Spritzguss mit gleichbleibender Qualität herzustellen, ist das Einhalten bestimmter Prozessparameter unerlässlich, da sich diese auf die Eigenschaften des Bauteils auswirken. Insbesondere bei Compounds ändert der Spritzgießprozess selbst irreversibel die Struktur des Kunststoffes, da beispielsweise während der Plastifizierung und Einspritzung die Schmelze hoher mechanischer und thermischer Belastung ausgesetzt ist (Details siehe Kapitel 2.1.5). Dabei spielen die Massetemperatur T_m und die Einspritzgeschwindigkeit v_e [ml/s] eine wichtige Rolle. Beim Erstarrungsvorgang ist die Werkzeugtemperatur T_w und auch der Nachdruck p_n von Bedeutung, da diese Parameter die innere Struktur (Kristallite) und die Form des Bauteils (Schwindung) beeinflussen. ([17], S. 144-176)

2.1.5 Verhalten von Thermoplasten in Verarbeitung und Anwendung

Die „inneren Eigenschaften“ von Kunststoffen werden in vielfältiger Weise durch thermische und mechanische Prozesse geprägt. Dabei kommen in Frage:

- Eigenspannung
- Orientierung
- Kristallinität und Struktur der Kristallite
- Molekularer Aufbau
- Struktur der Zuschlagstoffe

Diese *lokalen inneren Eigenschaften* werden von den *Prozessrandbedingungen* (Formteilgeometrie, Kunststoffart, ...) sowie den *variablen Prozessparametern* (Massetemperatur, Nachdruck, ...), welche im vorherigen Kapitel bereits erwähnt

wurden, geformt und bestimmen die *Formteilmerkmale* des fertigen Bauteils (siehe Abbildung 9). Man spricht von lokalen Eigenschaften, da der Spritzguss ein gerichteter Prozess ist, welcher zwangsläufig zu lokalen Eigenschaftsunterschieden führt.

Eigenspannungen entstehen immer dann, wenn lokale Volumenänderungen auftreten. Der Effekt ist umso größer, je heterogener die Temperaturverteilung, je schneller die Abkühlgeschwindigkeit, je höher der Wärmeausdehnungskoeffizient und je höher der E-Modul des Werkstoffs ist.

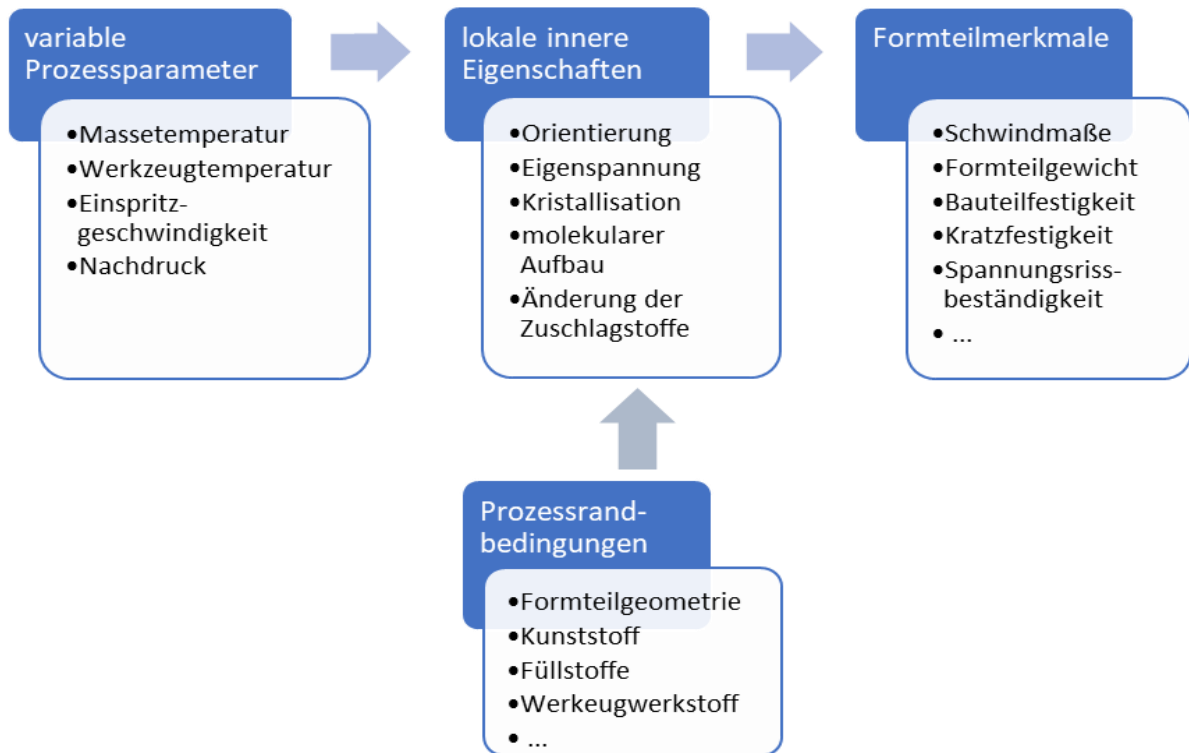


Abbildung 9: Einflussfaktoren auf die inneren Eigenschaften eines Spritzgussbauteils (nach [8], S. 46)

In Abbildung 10 ist ein Schichtmodell zur Beschreibung von Abkühlspannungen dargestellt. Im oberen Bild herrscht ein Temperaturabfall vom warmen Kern (Seele) zum kalten Rand. Wären alle Schichten frei beweglich, kontrahieren bei Abkühlung die zentralen Schichten mehr als die Randschichten (Bild mittig). In der Realität schwindet das Bauteil auf ganzer Breite, sodass zentral Zugspannung und Richtung Rand Druckspannung vorherrscht. Eigenspannungen stellen, wie äußere Spannungen, eine mechanische Beanspruchung dar, welche die Festigkeit des Werkstoffs beeinträchtigt (in erster Näherung erfolgt Schwächung). ([8], S. 45-51)

Tempern, ein Prozess, bei dem das Material bis knapp unter den Schmelzpunkt erwärmt und dann langsam abgekühlt wird, baut Eigenspannungen ab. Bei spröden Werkstoffen können Eigenspannungen zu Spannungsrisen bereits bei geringer äußerer Last führen. Schwindung und Verzug sind Anzeichen, dass sich

Spannungen im Bauteil aufgebaut haben. Auch wenn dieser Effekt bei PP-Compounds ebenfalls auftritt, neigen diese, aufgrund ihrer zähen Eigenschaften, kaum zu Spannungsrissen. ([8], S. 45-51)

Spannungen können durch sogenannte Isochromaten sichtbar gemacht werden. Das sind farbige Lichtbrechungen, welche bei Durchlichtmikroskopie unter polarisiertem Licht auftreten. Isochromaten entstehen, wenn es zu lokalen Orientierungen der Moleküle kommt, z.B. durch Spannungen oder Fließvorgänge (Spritzguss). ([18], S. 104)

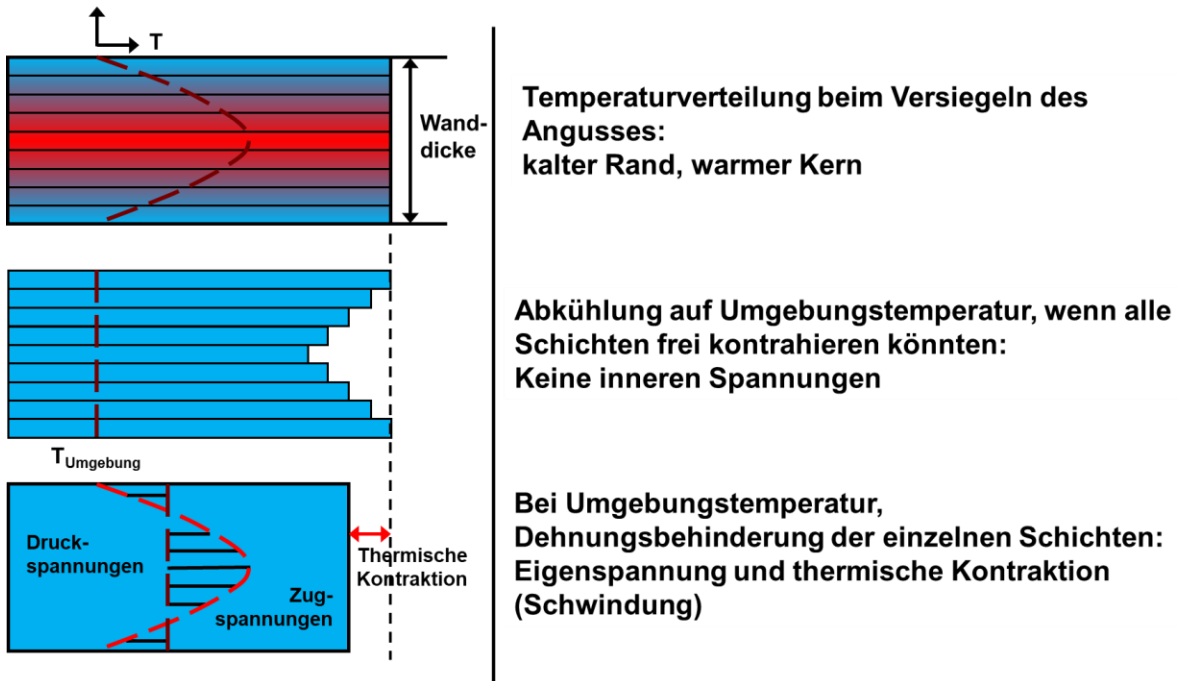


Abbildung 10: Schichtmodell zur Erklärung von Abkühlspannungen an Spritzgussbauteilen (nach, [8], S. 46)

In einer ruhenden Kunststoffschmelze liegen die Polymermoleküle in einem ungeordneten Zustand vor (mit Ausnahme von Flüssigkristallen). Sobald diese bewegt wird, können sich die Moleküle ausrichten. Dies ist für den Spritzgießprozess in Abbildung 11 beispielhaft dargestellt. Das Geschwindigkeitsprofil führt dazu, dass geknäulte Molekülketten, aber auch flexible und plastische Bestandteile (wie z.B. EPR) in die Länge gezogen werden. Das geschieht umso stärker, je näher sie sich an der Werkzeugwand befinden. Feste Partikel, wie Talkum, richten sich lediglich parallel zur Fließrichtung aus, sofern sie ein Aspektverhältnis $\neq 1$ besitzen. Dieser Prozess wird Scherung genannt. Im Zentrum des Bauteils tritt keine Orientierung auf, da dort auch keine Scherung vorherrscht.

Auch Dehnung führt zu orientierten Strukturen, z.B. beim Blasformen von PET-Getränkeflaschen. ([8] S. 45-51) Der Scher-Effekt geht so weit, dass Polymerketten reißen und sich dadurch die Molmassenverteilung des Kunststoffs ändert. Ähnliches wurde auch für steigende Verweilzeiten (bis 60 s) einer Polypropylen-Schmelze bei hohen Temperaturen (230 °C) beobachtet. [19]

Durch die Brownsche Molekularbewegung relaxieren lokale Orientierungen in der Schmelze schnell. Je nach Abkühlgeschwindigkeit wird mehr oder weniger an Orientierung

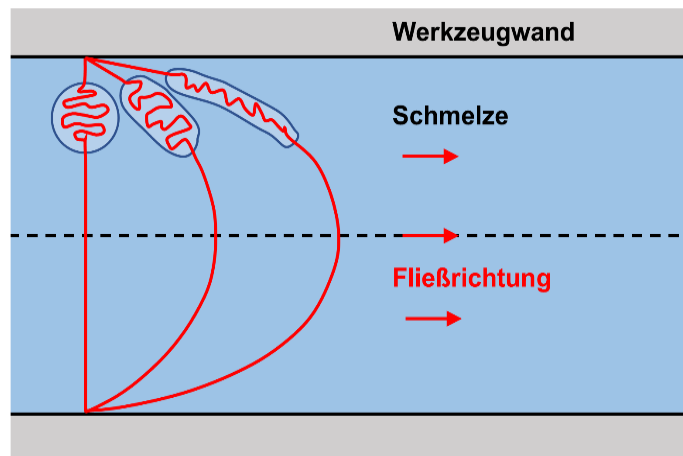


Abbildung 11: Entstehung der Molekülorientierung beim Spritzgießprozess (nach [8], S. 48)

„eingefroren“. Einfluss auf die Orientierung haben Massetemperatur, Fließfrontgeschwindigkeit, Größe der Scherströmung, Erstarrungsverhalten der Schmelze, Werkzeugtemperatur und Wanddicke.

Hohe Einspritzgeschwindigkeiten führen z.B. zu einer starken Orientierung der Schmelze während des Einspritzens. Allerdings verweilt die Schmelze länger bei hoher Temperatur im Werkzeug, sodass die Relaxation begünstigt ist und das erstarrte Bauteil wenig Orientierung aufweist. Niedrige Massetemperaturen, kalte Werkzeuge und geringe Wanddicken erzeugen die stärksten dauerhaften Orientierungen. Bei Raumtemperatur relaxieren eingefrorene Orientierungen kaum mehr. Dennoch kann beim Einsatz unter erhöhten Temperaturen, ähnlich dem Tempern (knapp unterhalb des Schmelzpunkts), ein Nachschwinden auftreten. Orientierung bedeutet Anisotropie der Eigenschaften, d.h. dass Kenngrößen abhängig von der Ausrichtung der Probe sind.

Bei teilkristallinen Thermoplasten wie PP beeinflusst die Kristallinität in Struktur und Ausmaß die inneren Eigenschaften. Je höher der Kristallisationsgrad X_c , umso steifer und fester, aber auch spröder wird das Bauteil. Da kristallisierte Strukturen weniger Raum einnehmen als amorphe, nimmt die Dichte mit steigender Kristallinität zu. Je feiner die Kristallite umso eher ergeben sich transparente Kunststoffe.

Neben Nukleierungsmitteln (siehe Kapitel 2.1.3) und der chemischen Struktur des Polymers legt auch die Verarbeitung die Kristallinität fest. Je höher die Abkühlgeschwindigkeit, umso weniger Zeit bleibt den Molekülen, sich in Kristallen anzuordnen

und umso feinkristalliner wird das fertige Bauteil. Bei langen Verweilzeiten und hoher Temperatur entstehen hohe Kristallisationsgrade und große Sphärolithe. Dies passiert z.B. im Inneren dickwandiger Teile beim Spritzgießen. Am Rand tritt der gegenteilige Effekt auf. Als Folge entsteht ein tiefenabhängiger Kristallisationsgrad. ([8], S. 45-51)

Die orientierende Wirkung eines Prozesses kann auch Hand in Hand mit der Kristallisation verlaufen. Werden teilkristalline Thermoplaste verstreckt, werden die Blöcke aus Kristall-Lamellen gelöst und zu Mikrofibrillen mit ca. 20 nm Durchmesser umgeordnet. Gleichzeitig dehnen sich die amorphen Bereiche (siehe Abbildung 12). Durch diese Dehnungskristallisation erhöht sich der kristalline Anteil. ([11], S. 79-81)

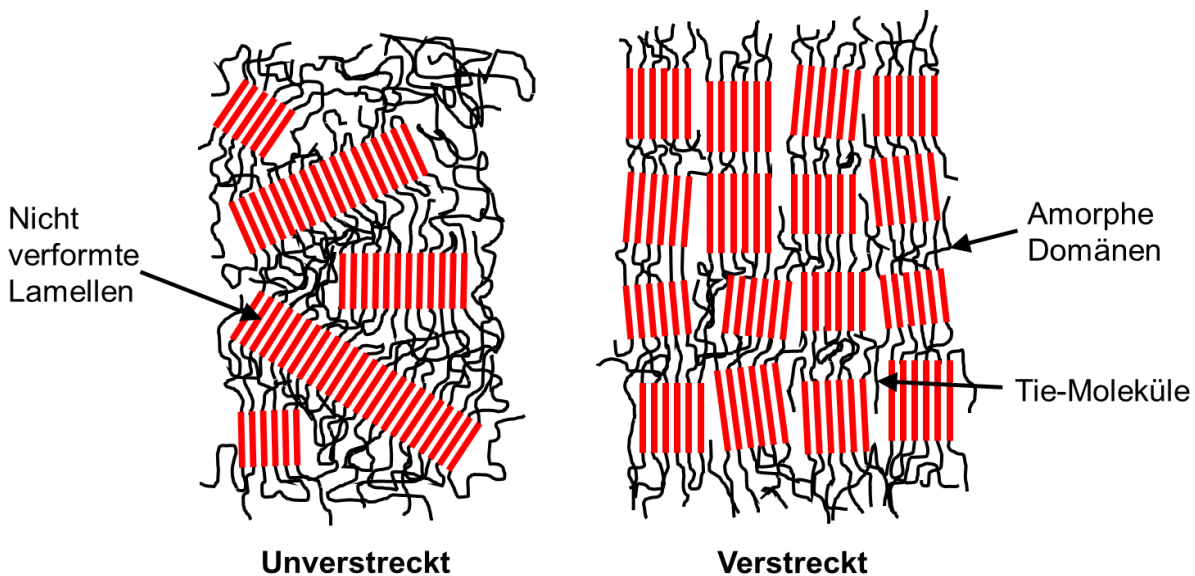


Abbildung 12: Bildung von Mikrofibrillen durch Verstrecken eines teilkristallinen Thermoplasten (nach [11], S. 79)

Kunststoffe kristallisieren nur, wenn sie, zumindest teilweise, regelmäßige Strukturen besitzen. Das heißt, sie sollten linear gebaute Makromoleküle mit wenig, oder wenig sperrigen Seitenketten enthalten. Falls Seitenketten vorhanden sind, begünstigt Isotaktizität die Kristallisation (z.B. bei isotaktischem PP). Die Kristallinitätsgrade X_c bleiben dennoch stets weit unter 100 %.

Bei Kunststoffen ist der Effekt der unterkühlten Schmelze stark ausgeprägt, was an der kinetischen Hemmung liegt, aus ungeordneten langen Polymerketten geordnete Kristalle zu bilden. Für die Unterkühlung ΔT gilt:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (2)$$

Dabei stellt T_m^0 die Gleichgewichtsschmelztemperatur eines theoretischen perfekten Kristalls und T_c die Kristallisationstemperatur dar. T_c wird durch differential scanning calorimetry (DSC) bestimmt und kennzeichnet die Temperatur, bei der beim

Abkühlen der Schmelze maximaler exothermer Energiefluss stattfindet (siehe Abbildung 13). ([20], S. 680)

Fujiyama et al. haben in ihren Versuchen an PP mit $T_m = 170\text{ °C}$ (Schmelzbereich 120 °C - 180 °C) herausgefunden, dass selbst bei 225 °C noch Kristallisationskeime nachweisbar waren. [7] Bis zu dieser Temperatur wirkt PP noch selbst als Nukleierungsmittel, was sich wiederum auf die Kristallisationstemperatur auswirkt. Die thermische Vorgeschichte hat bei Polymeren einen starken Einfluss auf deren Endstruktur.

Es wurde bereits mehrfach auf den strukturellen Unterschied zwischen kristallinen und amorphen Phasen hingewiesen. Kristalline Materialien zeigen als Reinstoff einen festen Schmelzpunkt. Da Polymere aus einer Verteilung unterschiedlich langer Molekülketten bestehen, bildet sich kein Schmelzpunkt aus, sondern man spricht vom Schmelzbereich. Die Temperatur, bei der während der Aufheizung in der DSC ein Maximum an endothermer Energie fließt, wird als Schmelzpunkt T_m bezeichnet.

Bei rein amorphen Kunststoffen wie z.B. Polystyrol (PS) sollte es keinen Schmelzpunkt geben, da keine schmelzbaren Kristallite vorliegen. Diese Stoffe verhalten sich wie Gläser. Die Größenordnung der größten geordneten Struktur ist im Bereich einer C-C-Bindung (ca. 154 pm).

Da dies deutlich unterhalb der Wellenlänge des

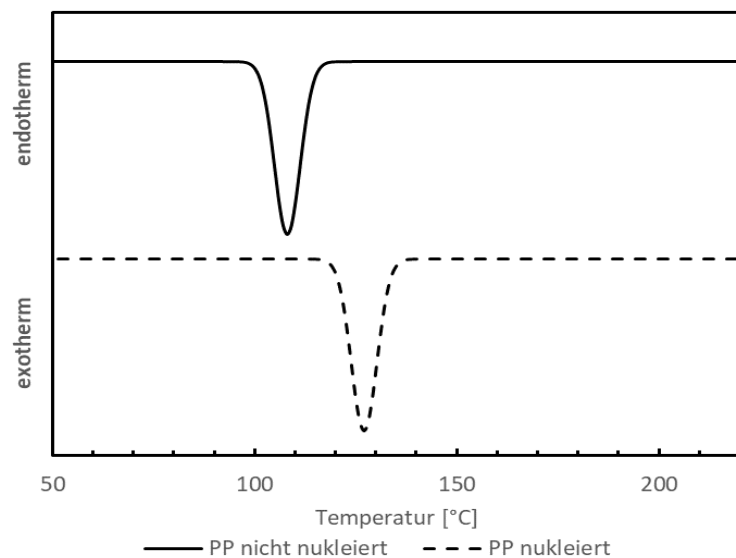


Abbildung 13: Bestimmung der Kristallisationstemperatur von nukleiertem und nicht nukleiertem PP mittels Abkühlkurven (10 °C/min); Basislinien verschoben (nach [20], S. 690)

sichtbaren Lichts liegt, sind amorphe Thermoplaste meist transparent.

Doch auch Polystyrol (PS) zeigt bei 110 °C eine Abnahme des Schubmoduls (Maß für die Verformung aufgrund einer Scherkraft) von ca. 10^3 auf 10 MPa . Diese Temperatur wird als Glasübergangstemperatur T_g oder Glastemperatur bezeichnet. Unterhalb T_g verhält sich PS wie ein viskoelastischer Festkörper. Darüber erreicht es den entropieelastischen Bereich. Hier wird die Mechanik des Kunststoffes neben der Änderung von Bindungswinkeln und Molekülabständen vom Streben eines Zustands hoher Entropie bestimmt, d.h. die Makromoleküle setzen

einer Veränderung ihrer ungeordneten Struktur einen äußeren Widerstand entgegen. Ab der Fließtemperatur T_s wird der Kunststoff fließfähig und verhält sich wie eine Schmelze. ([8], S. 34-36)

Bei teilkristallinen Kunststoffen bezieht sich der Glasübergang immer auf den amorphen Anteil, also z.B. bei PP mit $X_c = 60\%$ auf die 40% nicht-kristalline Phase. In Tabelle 3 sind Kenngrößen einiger wichtiger teilkristalliner Thermoplaste aufgelistet. WG_{max} ist die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Interessant ist vor allem, dass die Temperatur im Anwendungsfall bei PET unterhalb T_g liegt, während PP und PE oberhalb ihres T_g eingesetzt werden. Dies hängt immer mit den gewünschten Eigenschaften zusammen.

Tabelle 3: Kenngrößen teilkristalliner Thermoplaste (nach [20], S. 681)

Kunststoff	T_g [°C]	T_m [°C]	T_m^0 [°C]	T_c [°C]	ΔT [°C]	X_c [%]	WG_{max} [nm/s]
PE	-80	130	141	110	31	80	$8,30 \cdot 10^4$
PA 66	50	265	280	225	55	30	$2,00 \cdot 10^4$
PA 6	50	225	260	165	95	30	$2,50 \cdot 10^3$
i-PP	-17	165	187	110	77	60	$3,30 \cdot 10^2$
PET	80	265	280	200	80	50	$1,70 \cdot 10^2$

Aus thermodynamischer Sicht ähnelt die Glasübergangstemperatur T_g einer Umwandlung zweiter Ordnung, was sich durch Diskontinuitäten bei Wärmekapazität, Ausdehnungskoeffizient und spezifischem Volumen argumentieren lässt. Dennoch ist es keine echte thermodynamische Umwandlung, da kein Gleichgewicht zu beiden Seiten der Glasübergangstemperatur besteht. Zur Definition der Glasübergangstemperatur nutzt man, neben dem Schubmodul, die Eigenschaft, dass sich das spezifische Volumen oberhalb und unterhalb der

Glasübergangstemperatur mit der Temperatur annähernd linear ändert (siehe Abbildung 14). Bei einer Abkühlung durch den Glasübergang ändert sich laut Neutronenkleinwinkelstreuung die Tertiär- und Sekundärstruktur nicht. Vielmehr frieren Ketten-segmente ein, was sich vermutlich durch kooperative trans-gauche-Umwandlungen äußert. ([21], S. 452-454)

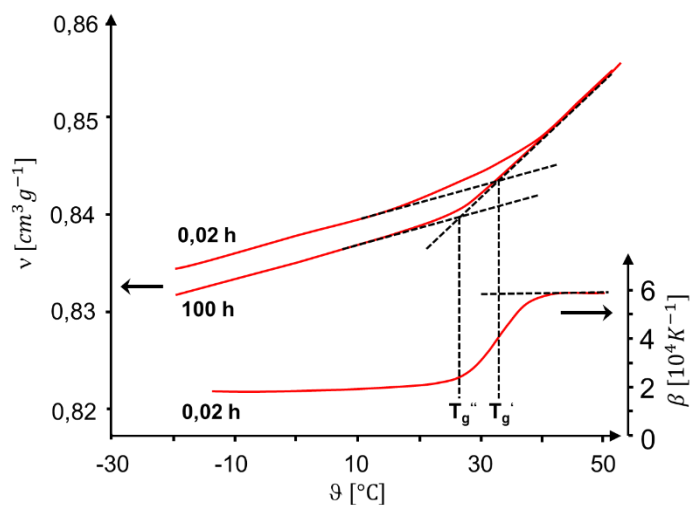


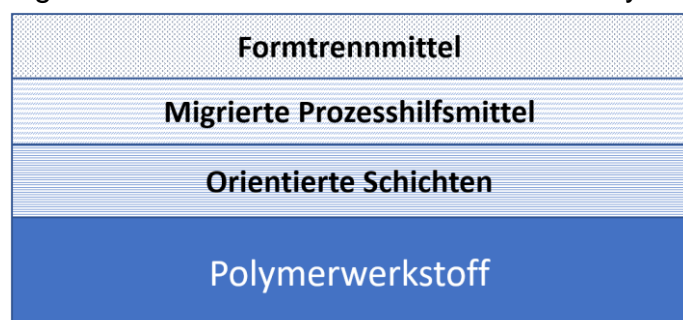
Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens v und des Ausdehnungskoeffizienten β eines auf -20 °C abgeschreckten Polyvinylacetates (amorpher Thermoplast), der $0,02\text{ h}$ (T_g') bzw. 100 h (T_g'') getempert wurde. (nach [21], S. 452)

2.2 Kunststoffoberfläche und oberflächennahe Schichten

Die Grenzfläche kondensierter Materie, welche in Kontakt mit anderer Materie steht, wird als Oberfläche bezeichnet. ([22], S. 586) Die Kunststoffoberfläche entsteht beim Spritzguss durch Abformung der Werkzeugfläche. In erster Linie muss die Werkzeugoberfläche so beschaffen sein, dass sich das Formteil beim Auswerfen lösen kann. Dabei spielt sowohl die Oberflächenstruktur als auch die sogenannte Entformungsschräge eine wichtige Rolle. Die Entformungsschräge ist der Winkel zwischen Werkzeuginnenfläche und der Öffnungsrichtung des Werkzeugs. Bei einer planen Platte wäre dieser Winkel 90° , und eine Entformung ist leicht möglich. Bei kleineren Winkeln, z.B. bei einem Hohlkegel kann es passieren, dass sich das Formteil während des Abkühlprozesses durch Schwindung auf das Werkzeug aufpresst und dadurch nicht mehr entformbar ist. Je rauer die Werkzeugoberfläche, umso größer muss die Entformungsschräge sein. Dies ist auch plausibel, denn eine sehr raue Oberfläche bietet dem Kunststoff viele Verankerungsmöglichkeiten. Übliche Mittenrauwerte R_a und Entformungsschrägen φ liegen bei $0,4 \mu\text{m} < R_a < 18 \mu\text{m}$ bzw. $0,5^\circ < \varphi < 7^\circ$. ([8], S. 159-160)

Aus rein entformungstechnischen Gründen wäre demnach eine sehr glatte Werkzeugoberfläche erstrebenswert. Aus ästhetischen oder praktischen Gründen ist dies aber nicht immer umsetzbar. Zum einen sind strukturierte Oberflächen oft gewünscht und optisch ansprechender, zum anderen erfordern Beschichtungen eine gewisse Rauheit, um die Oberfläche besser zu benetzen und optimal zu haften.

Die Volumeneigenschaften (Bulk) eines Kunststoffs entsprechen meist nicht denen der Oberfläche. Die Ursachen hierfür liegen im Herstellungs- bzw. Verarbeitungsverfahren (siehe Kapitel 2.1.5) und an der Zusammensetzung technischer Kunststoffe. Sie enthalten niedermolekulare Bestandteile wie Oligomere, Additive (Fette) oder Reste von Lösungsmitteln. Ist deren Löslichkeit im Bulk-Polymer schlecht, können sie an die Oberfläche migrieren und dort wie eine Trennschicht wirken. Eine technische Kunststoffoberfläche lässt sich durch ein 4-Schicht-Modell beschreiben.



Dieses ist in Abbildung 15 dargestellt.

Abbildung 15: Schema einer durch Spritzguss erzeugten, technischen Kunststoffoberfläche im Querschnitt (nach [23], S. 25)

Auf den Bulk-Polymerwerkstoff folgen *orientierte Schichten*, welche durch Scherung und das Fließprofil der Schmelze entstanden sind (vgl. Abbildung 11). *Migrierte Prozesshilfsmittel* sind z.B. Gleitmittel, welche dem Kunststoff beigemischt wurden, um die Entformung zu erleichtern. Das Formtrennmittel ist schließlich das externe Gleitmittel, welches die Wandung des Spritzgusswerkzeugs benetzt und z.T. auf das Formteil übertragen wird. ([23], S. 24-26)

Die Oberfläche eines Kunststoffs ist demnach nicht als isolierte Schicht einer bestimmten Molekülart zu betrachten, sondern eher als ein Gefüge verschiedener Komponenten. Streng genommen spricht man auch nicht von einer Oberfläche, sondern von einer Grenzflächenschicht, da es einen 1-1,5 nm breiten Übergangsbereich von Bulk zu Gasphase gibt. Dort führt z.B. bei Polymeren die verminderte Zahl an möglicher Makrokonformationen, welche die Polymerelemente einnehmen können, zu einem entropischen Beitrag zur Oberflächenenergie. ([21], S. 269)

Dieses Kapitel widmet sich der Kunststoffoberfläche, also dem Bereich: *Chemie der Oberfläche*. Zunächst wird die unbehandelte Oberfläche von PP-Compounds betrachtet und auf deren oberflächennahen Aufbau eingegangen, welcher insbesondere zum Verständnis der Schnittstelle Lack-Substrat in Kapitel 2.4 essenziell ist. Im zweiten Teil liegt der Schwerpunkt auf den Vorbehandlungsverfahren und der daraus resultierenden modifizierten Kunststoffoberfläche.

2.2.1 Unbehandelte PP-Compounds

In Kapitel 2.1.5 wurde bereits die orientierende Wirkung des Spritzgießens auf Moleküle und Füllstoffe beschrieben. Direkt an der Werkzeugwand tritt aber noch ein anderer Effekt auf, welcher die Oberflächenstruktur des Kunststoffs betrifft. Der Temperaturgradient ist dort so hoch, dass die schnelle Erstarrung einer Orientierung der Moleküle wieder entgegenwirkt. Bei Polyamid führt dies z.B. zu einer optisch amorphen (transparenten) Schicht von ca. 50 µm Dicke, bevor sich Sphärolithe bilden, welche mit zunehmender Tiefe an Größe zunehmen. ([8], S. 47-51) Optisch amorph bedeutet aber lediglich, dass die Größenordnung der maximalen Orientierung kleiner ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Es kann dennoch zu sehr feinkristallinen Strukturen kommen, welche optisch nicht in Erscheinung treten. Bei mehrphasigen Kunststoffen wie PP-EPR-TALC Compounds führen die oben beschriebenen Prozesse zu komplexen Tiefenprofilen und Oberflächenstrukturen, welche mit verschiedenen Methoden erforscht wurden.

Nachfolgend wird der aktuelle Wissenstand, ausgehend von makroskopischen Beobachtungen bis hin zur molekularen Ebene, erläutert.

Spritzgegossene PP-Compounds zeigen eine klare „Skin-Core-Struktur“, welche im Dünnschnitt unter polarisiertem Licht sichtbar wird. Es bildet sich eine bis zu einige 100 μm dicke orientierte Scher-Schicht an der Oberfläche. Die Dicke dieser Schicht hängt von den Prozessparametern und der Rheologie des Kunststoffes ab und wurde von Fujiyama et al. bereits 1977, allerdings an reinem PP, festgestellt.

Bei höherer Massetemperatur wird die Schicht dünner, da der Schmelze mehr Zeit zur Relaxation bleibt. [9] Bei sehr heißer Schmelze (280 $^{\circ}\text{C}$) ist die Schicht nur noch 0,05 mm dick [10], was auch für Talkum gefülltes PP bei 320 $^{\circ}\text{C}$ Massetemperatur gilt [24].

Auch thermoplastische Olefine (TPO), welche zusätzlich die Weichkomponente EPR bzw. EPDM enthalten, bilden diese Morphologie aus. [25, 26] Die Sichtbarkeit von Core und Skin hängt von der Transparenz des verwendeten Materials ab. In dieser Arbeit kommt mit Industrieruß eingefärbtes Material zum Einsatz, weshalb diese Struktur nur sehr schwach erkennbar ist (vgl. Kapitel 3.7.3)

Neben den doppelbrechenden Eigenschaften sind Talkum und EPR Indikatoren für Orientierungen innerhalb des Compounds. Denn diese werden durch Fließprozesse oder Spannungen ausgerichtet und/oder verformt. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass die Talkumplättchen zum einen wesentlich größer sind als die EPR-Partikel (einige 10 μm gegenüber einige μm) und zum anderen Talkum nicht verformbar ist. Talkum richtet sich durch sein hohes Aspektverhältnis parallel zur Flussrichtung aus. [27] Dieser Effekt ist größtenteils gewünscht, da sich dadurch die versteifende Wirkung entfaltet. [28] EPR wird beim Spritzguss durch Scherkräfte stark deformiert. [29] Karger-Kocsis et al. untersuchen spritzgegossenes PP/EPDM und beobachten, dass sich bis ca. 50 μm Tiefe (je nach Prozessparametern) aus den sonst kugelförmigen EPDM-Partikeln elongierte Strukturen mit Aspektverhältnissen von 5 bis 30 bilden. Bei EPDM höherer Viskosität ist der Effekt mit einem Aspektverhältnis von maximal 13 weniger stark ausgeprägt. [26] Diese Erkenntnis spiegelt sich auch in Abbildung 1 zu Beginn des Kapitels 2 wider.

Pennington et al. und Kiland et al. (2000) führen fourier transformed infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) an PP-EPR-TALC durch und entdecken Anreicherungen bestimmter Komponenten in spezifischen Tiefen. In 0-3 μm Tiefe dominiert reines PP mit Talkum, worauf in 3-6 μm der EPR Anteil steigt. Zwischen 6 μm und 9 μm wird die Talkumkonzentration maximal und ab 9 μm tritt

vermehrt wieder EPR und PP auf. [30] Pennington et al. postulieren den in Abbildung 16 gezeigten Aufbau, welcher sich nur teilweise mit den Erkenntnissen von Kiland et al. (2000) deckt. Sie argumentieren, dass sich die reine PP-Schicht aufgrund der guten Benetzbarkeit von EPR durch PP ausbildet (Details zur Oberfläche folgen). [31] Als transkristalliner Bereich darunter wird eine Schicht beschrieben, in der PP aufgrund der hohen Scherraten nicht optimal auskristallisieren kann. In tieferen Schichten ab 10 µm ist die Scherung geringer, sodass sich größere Kristalle und Sphärolithe bilden können [32].

Stegge et al. entdecken in den obersten 6 µm rein amorphes PP [33]. Ernst et al. Können zeigen, dass die Oberfläche von TPOs von n-Hexan nicht angegriffen wird [4]. Da EPR von n-Hexan gelöst wird, ist dies ein starkes Argument dafür, dass zumindest keine hohen EPR-Konzentrationen an der Oberfläche vorhanden sind.

Weitere gesichtete Literatur beschreibt die obigen Sachverhalte in ähnlicher Weise, wobei die Vergleichbarkeit der Ergebnisse oft durch unterschiedliche Materialzusammensetzungen und Prozessparameter erschwert wird. [7, 34–38] Auffallend ist, dass die beschriebenen Erkenntnisse fast ausschließlich auf empirischer Forschung beruhen.

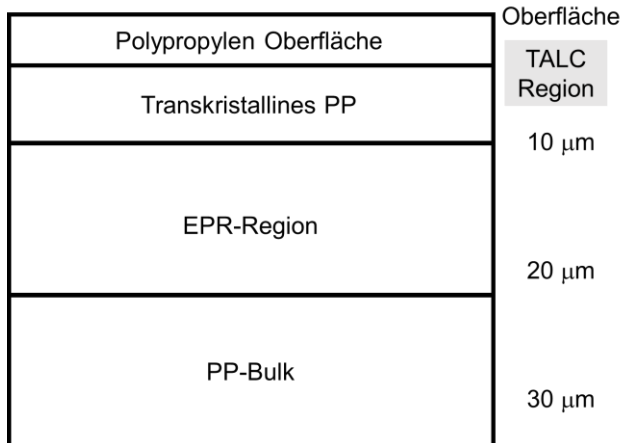


Abbildung 16: Schichtaufbau von spritzgegossenem TPO nach Pennington et al. [31]

Nachdem nun der Schichtaufbau von TPOs geklärt ist, wird auf die Eigenschaften der Oberfläche selbst eingegangen. Die bisher dargestellte Morphologie legt nahe, dass sich bei PP-EPR-TALC-Compounds im Spritzguss immer eine reine PP-Schicht als oberflächliche Lage aufbaut.

Tomasetti et al. untersuchen besagte Oberflächen (ohne Talkum) mit TOF-SIMS, AFM und REM und finden eine PP-Schicht vor, welche teilweise von EPR „Ausblühungen“ bedeckt ist. Vor allem das AFM lieferte durch Materialkontrast der E-Moduln diese Erkenntnis. [39]

Für den Füllstoff Talkum gibt es in der Literatur keine Angaben, ob dieser an der Oberfläche präsent ist (vgl. Oberflächenuntersuchungen unter Kapitel 3.5.3). Die molekulare Struktur der Oberfläche untersuchen Fujiyama et al. anhand reinem PP mittels Röntgenbeugung. Dabei beobachten sie sowohl lange, in Flussrichtung

orientierte Strukturen, als auch kurze ungeordnete Elemente. Sie schlagen deshalb eine Shish-Kebab-Struktur (Schaschlik-Struktur) an der Oberfläche vor, welche für das Bulk-Material bereits bekannt ist. Darin bilden sich lange plane Lamellen, ähnlich den Fibrillen in Abbildung 12, welche parallel zur Flussrichtung ausgerichtet sind (Shish). Diese sind umgeben von Lamellenblöcken (Kebab). [34] (siehe Abbildung 17).

Granlund et al. entdecken, dass die Kristalllamellen von PP mit Talkum entweder parallel oder senkrecht zur Flussrichtung ausgerichtet sind, was eine sehr ähnliche Struktur darstellt. [35] Auch wenn in der Literatur mehrfach von einer oberflächlichen reinen PP Lage bei PP-EPR-TALC gesprochen wird, ist nicht davon auszugehen, dass sich die Oberflächenstruktur dieser Blends identisch zu PP verhält. Hinzukommt,

dass lt. Tomasetti et al. offensichtlich auch geringe Mengen an EPR-Auflage vorhanden sind [39], welche die Struktur des PPs stören können. In Bezug auf Beschichtungsvorgänge interessiert bei Oberflächen häufig noch die sogenannte Oberflächenenergie. Für PP liegt diese bei ca. 30 mJ/m^2 [40]. Zum Vergleich zeigt Glas eine Oberflächenenergie von über 73 mJ/m^2 ([23], S. 24). PP-Oberflächen müssen modifiziert bzw. aktiviert werden, um für Lacke ausreichend benetzbar zu sein. Dies ist Thema des nächsten Kapitels.

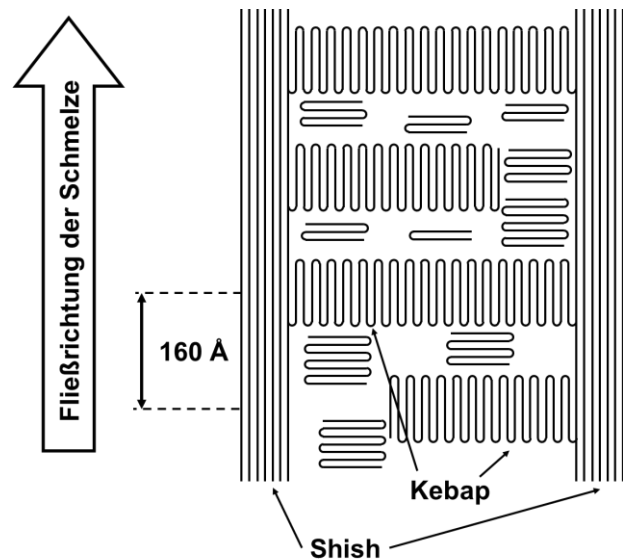


Abbildung 17: Shish-Kebab Struktur einer spritzgegossenen PP-Oberfläche nach Fujiyama et al. [34]

2.2.2 Vorbehandelte PP-Compounds

Unter Vorbehandlung versteht man im Beschichtungsumfeld Verfahren, welche die Substratoberfläche für einen optimalen Beschichtungsprozess vorbereiten. Technische Kunststoffoberflächen sind schon aufgrund des Handlings unter „normalen“ Umgebungsbedingungen (ungefilterte Raumluft, Staub, Feuchtigkeit) niemals chemisch rein. Außerdem erzeugen die Fertigungsverfahren Rückstände auf der Oberfläche, sei es gewollt z.B. durch Gleitmittel oder ungewollt z.B. durch Schmierstoffe oder Abrieb der Maschinen. Daher ist in allen Fällen, wo es gilt, Beschichtungen aufzutragen, die Reinigung der Oberfläche zwingend erforderlich. Bei Kunststoffen kommt erschwerend hinzu, dass sie durch ihre niedrige Oberflächenenergie ohnehin kaum Haftfestigkeit zu Beschichtungen aufbauen können.

Eine weit verbreitete Methode zur Reinigung ist *PowerWash*. Dabei werden die Kunststoffteile in mehreren Zonen mit wässrigen Detergenzlösungen und entmineralisiertem Wasser automatisiert abgespritzt und anschließend getrocknet. Nachteile sind die unzureichende Entfernung von Wasser aus Mulden der Bauteile und die mögliche Verschleppung von Detergenzien in andere Spülzonen. Außerdem entsteht Abwasser. ([6], S. 49)

Als Alternative wird vermehrt eine Reinigung mittels festen Kohlendioxids eingesetzt. Diese Methode wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet und als *SnowClean* bezeichnet. Trockeneis reinigt durch eine Kombination aus Impulsübertragung, Sublimationsimpuls, Thermospannungen und Lösemittelwirkung. ([6], S. 49)

Die CO₂ Partikel treffen mit annähernd Schallgeschwindigkeit und einer Temperatur von -78,5 °C auf die Bauteiloberfläche. Der hohe Impuls entfernt mechanisch anhaftenden Schmutz.

Gleichzeitig führt die niedrige Temperatur durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Schmutz und Substrat zu Spannungen, welche den Abtrag erleichtern. Die spontane Ausdehnung während der Sublimation führt zu einer Absprengung bereits

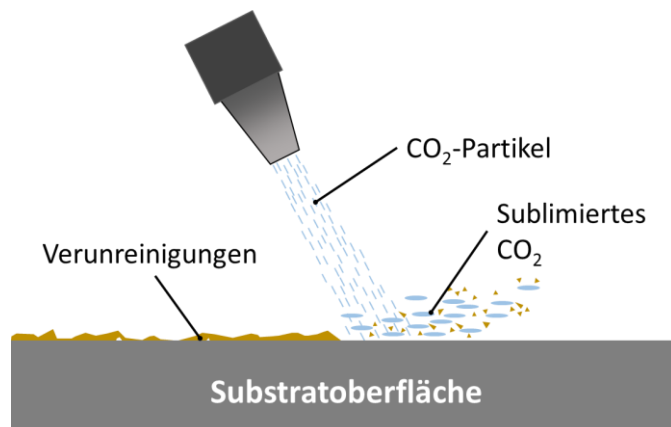


Abbildung 18: Prinzip der Trockeneisreinigung (SnowClean „SC“) (nach [41], S. 20)

geloockerter Verschmutzungen. Auf die Lösemittelwirkung wird noch eingegangen. Abbildung 18 zeigt schematisch das Prinzip der Trockeneisreinigung. ([41], S. 19-22)

Das Bestrahlen mittels vorgeformter reiskorngroßer Pellets hat sich aufgrund des hohen Arbeitsaufwandes zur Erzeugung der Pellets und deren stark abrasiver Eigenschaften, welche die Substratoberfläche schädigen, nicht durchgesetzt. Stattdessen wird die sogenannte Schneestrahntechnik eingesetzt, wobei flüssiges CO₂ durch adiabatische Expansion in einer Düse abkühlt und feste Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 200 µm bildet. Die Partikelgröße kann durch Variation der Düse und des Förderdrucks beeinflusst werden. Je nach Anwendung werden Punktdüsen oder Flachstrahldüsen verwendet. Die Trockeneisreinigung eignet sich für verschiedenste Oberflächen und hat den großen Vorteil, dass das Reinigungsmittel effektiv verdunstet. Trennmittel, Fingerabdrücke, Staub etc. sollen rückstandsfrei entfernt werden. ([41], S. 19-22)

Die Analyse der Schadensbilder in Kapitel 3.4.2 zeigt allerdings, dass dies für Fingerabdrücke nicht uneingeschränkt gilt (vgl. Abbildung 82). Wegmann et al. beobachten, dass sich die Additivauflagemenge (größtenteils Gleitmittel) nach *SnowClean*-Behandlung von Polypropylen kaum verändert [42].

Durch die geringe Härte der erzeugten Partikel lassen sich auch feinstrukturierte Oberflächen schonend reinigen. In der Praxis wird die CO₂-Düse meist von einem Roboter in festem Abstand von der Oberfläche entlanggeführt. Bei größeren Oberflächen (und auch in dieser Arbeit) kommen Düsenarrays zum Einsatz. Wird aus der Atmosphäre gewonnenes CO₂ verwendet, ist das Verfahren umweltneutral und es fällt neben dem abgetragenen Schmutz kein weiter Abfall an. Durch die hohe Schallemission muss stets eine schallisolierte Einhausung vorhanden sein. Auch aufgrund der großen Mengen an emittiertem gasförmigen CO₂ ist zum Schutz der Betreiber ein abgeschlossenes und überwachtes System empfehlenswert.

Die zu reinigenden Teile werden während des Prozesses starken Kräften ausgesetzt, wodurch eine stabile Fixierung notwendig ist. Die CO₂-Reinigung hat sich inzwischen in vielen Industriebranchen z.B. Automobil,- Elektronik- und Luftfahrtindustrie sowie Druckereien etabliert. ([41], S. 19-22)

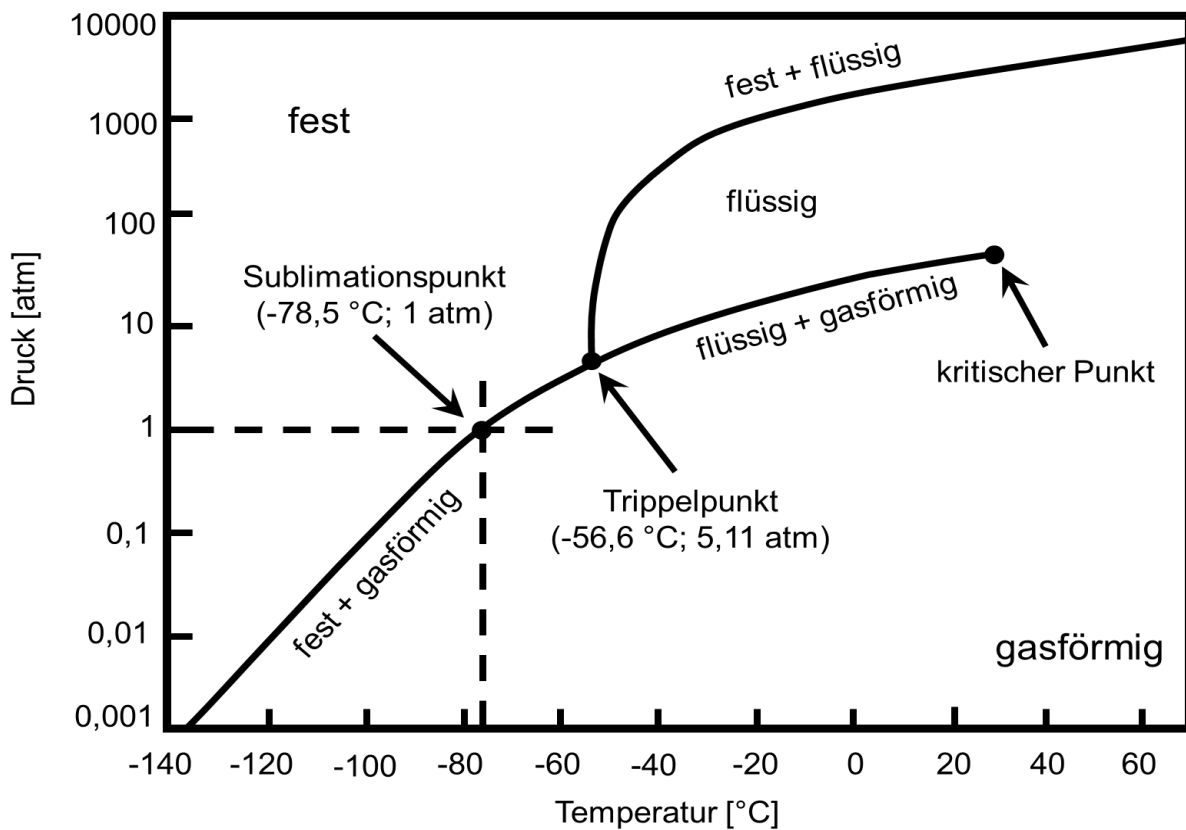


Abbildung 19: Phasendiagramm von Kohlendioxid (nach [43], S. 79)

Zuvor wurde auch die Lösemittelwirkung von CO₂ erwähnt, welche besonders im Zusammenhang mit organischen Verunreinigungen z.B. Fetten eine wichtige Rolle spielt. Flüssiges CO₂ ist ein hervorragendes Lösungsmittel sowohl für polare als auch für unpolare Kohlenwasserstoffe. Betrachtet man das Phasendiagramm von CO₂ (Abbildung 19), so fällt auf, dass ein flüssiger Zustand unter Normaldruck (1 Atm) nicht möglich ist. Unter -78,5 °C wird es fest und darüber ist es gasförmig. Erst bei höherem Druck wird es flüssig. Diese Aussagen beziehen sich aber auf das thermodynamische Gleichgewicht.

In der Praxis treffen die Trockeneispartikel mit hoher Geschwindigkeit die Oberfläche. Der dabei auftretende Druck übertrifft bei weitem den Druck von 5,11 atm am Tripelpunkt, wo die Phasen fest, flüssig und gasförmig gleichzeitig vorliegen. Der CO₂-Partikel wird also beim Aufprall zunächst flüssig und wirkt dann als Lösungsmittel für organische Verschmutzungen. Diese werden angelöst und anschließend durch Sublimationsdruck entfernt. Aufgrund der kurzen Kontaktzeit sind zur Entfernung derartiger Verschmutzungen allerdings deutlich längere Reinigungszeiten notwendig. ([43], S. 77-81)

PP-Compounds besitzen durch ihre unpolaren Makromoleküle auch unpolare Oberflächen mit geringer Oberflächenenergie. Aktivierungsverfahren sorgen dafür,

dass eine bessere Verbindung (chemisch, mechanisch, physikalisch) zum Beschichtungsstoff entsteht. Auch wenn noch nicht vollständig verstanden ist, welche Voraussetzungen eine Kunststoffoberfläche erfüllen muss, um optimale Haftung sicherzustellen, beruhen die Verfahren auf einer Veränderung der Oberflächenmorphologie und -chemie. ([6], S. 49-50) Details zum Verbund Substrat-Lack werden in Kapitel 2.4 erläutert.

Zur Aktivierung haben sich geographisch sehr unterschiedliche Verfahren durchgesetzt. Außerhalb Europas finden chemische Oxidation mittels Chromschwefelsäure oder Fluor, sowie photochemische Verfahren Anwendung. In den USA werden chlorierte Polyolefine (CPO) als Haftvermittler (Primer) eingesetzt. In Europa dominieren Methoden auf Basis aktivierter Gase, sei es durch Plasma (kalt und warm) oder durch Flamme. Schon in den 30er Jahren kam die Beflammung zur Vorbehandlung von Kunststoffen zum Einsatz. Vorteil der Beflammung ist die einfache Integrierbarkeit in automatisierte Produktionsanlagen. In der Literatur wird von „vergleichsweise reproduzierbaren Aktivierungsergebnissen“ und einer aktiven Zone der Flamme von bis zu 100 mm, welche auch die Aktivierung gekrümmter und strukturierter Oberflächen ermöglicht, gesprochen ([6], S. 51). Diese Aussagen werden zusammen mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Kapitel 3.6 diskutiert.

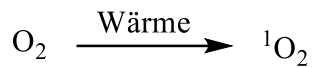
Die Temperatur der Gasflamme beträgt bis zu 1800 °C und führt während der Kontaktzeit auf dem Substrat zu thermischer- und plasmachemischer Oxidation. Gleichzeitig wird Schmutz verbrannt. Mechanische und optische Eigenschaften bleiben weitestgehend erhalten, hängen aber entscheidend von den Beflammparametern ab. Die Oberflächenenergie γ steigt bei PP von ca. 29 mJ/m² auf ca. 55 mJ/m² an. Häufig wird die Oberflächenenergie als Qualitätskriterium der Aktivierung angesehen. XPS-Messungen zeigen jedoch, dass die Sauerstoffkonzentration auf PP besser mit der Größe „Haftung“ korreliert (vgl. Kapitel 3.5).

Die Beflammung erfolgt meist vollautomatisch mittels robotergeführter Brenner, die das Bauteil in festgelegten Trajektorien abfahren. Die Aktivierung hängt ab von Brennertyp, Art des Gases, Mischungsverhältnis Gas/Luft, Gasstromgeschwindigkeit, Abstand Brenner-Oberfläche und Brennergeschwindigkeit (Beflammgeschwindigkeit). Üblicherweise wird Propan, Butan oder Methan eingesetzt. Zur stöchiometrischen Verbrennung von Propan ist ein Volumenverhältnis Gas/Luft von 1:24 erforderlich. Bei Methan beträgt es 1:10. In der Praxis wird davon aber häufig abgewichen. ([6], S. 51-54)

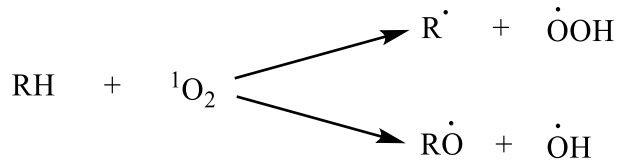
Die Beflammgeschwindigkeit variiert in einem weiten Bereich von < 1 m/min bis > 1 m/s. Um ein Maximum an Sauerstoff auf der Oberfläche zu erzeugen und gleichzeitig eine geringe Taktzeit zu erreichen, ist eine feine Abstimmung der Beflammparameter nötig. ([6], S. 51-54) Wie sich in späteren Versuchen zeigt, ist das Erreichen dieses Maximums aber nicht immer erforderlich oder sogar von Nachteil (vgl. Kapitel 3.5).

Nachdem nun die verfahrenstechnischen Aspekte der Beflammung geklärt wurden, sollen nachfolgend detaillierter die chemischen Reaktionen erläutert werden, welche auf der PP-Oberfläche auftreten. Zum Verständnis muss zunächst geklärt werden, welche Prozesse in einer Gasflamme ablaufen und welche Spezies vorliegen.

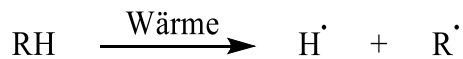
Der reaktionsträge Triplett-Sauerstoff O_2 geht durch Energieaufnahme in den Singulett-Sauerstoff 1O_2 über:



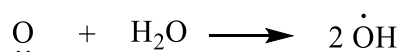
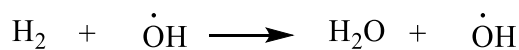
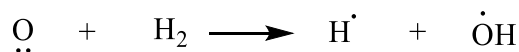
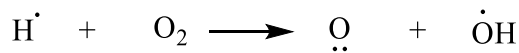
Dieser abstrahiert ein Wasserstoffatom vom Brennstoff R-H, wobei ein Hydroperoxid-Radikal oder ein Hydroxid-Radikal entsteht:



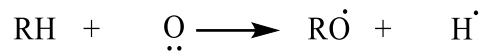
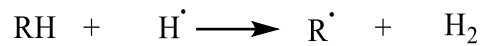
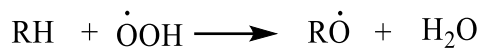
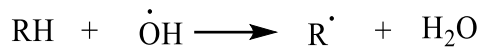
Bei Temperaturen über 400 °C bilden sich zusätzlich Wasserstoffradikale:



Diese erzeugen zusammen mit den Hydroperoxid- und Hydroxid-Radikalen in Folgereaktionen weitere Radikale:



Diese Radikale reagieren mit dem Brennstoff RH zu einer Vielzahl an Radikalen beispielsweise nach folgenden Reaktionen:



Dabei entsteht Wasserstoff, Wasser sowie Alkene und Alkine, die sich durch Eliminierung bilden. Auch vollständige Oxidation zu CO₂ tritt auf. [44]

Kurz erwähnt sei noch der Aufbau einer Flamme. Er beginnt mit der reduktiven Zone, welche blau gefärbt ist. Sie ist der kälteste Bereich der Flamme. Dort treten lediglich Wasserstoffradikale auf, welche mit Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff reagieren und diese reduzieren. In der oxidativen Zone treten die höchsten Temperaturen auf und der Radikalgehalt nimmt zu. Diese Zone eignet sich zur Oxidation von Oberflächen wie PP. Je nach Mischungsverhältnis Gas/Luft ist dieser Bereich bei Gasmangel eher transparent bis violett gefärbt (angeregte CH-Radikale) oder grünlich bis gelb (angeregte C₂-Moleküle) bei Gasüberschuss. [44]

Die Aktivierung von PP erfolgt am ehesten am tertiären C-Atom, da sich dieses Radikal aufgrund der höchsten Stabilität auch am leichtesten bildet. Dies geschieht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms bei 1700 bis 1900 °C. Das tertiäre Polymerradikal reagiert mit Sauerstoff zu einem Peroxoradikal, welches durch Wasserstoffaufnahme zu einem Hydroperoxid weiterreagiert. Das Hydroperoxid ist nicht stabil. Es spaltet ein Hydroxid-Radikal ab und reagiert dann weiter zum Alkohol durch Abstraktion eines Wasserstoffradikals. Oder es bildet sich ein Keton unter Abspaltung der Polymerkette (siehe Abbildung 20). [44, 45]

Neben den beschriebenen Reaktionen sind noch weitere möglich, welche zu einer Vielzahl an chemischen Verbindungen auf der Oberfläche aktivierter Kunststoffe führen. [44] Als maximal erreichbare Sauerstoffkonzentration für beflammtes PP sind in der Literatur ca. 18 % zu finden. [46]

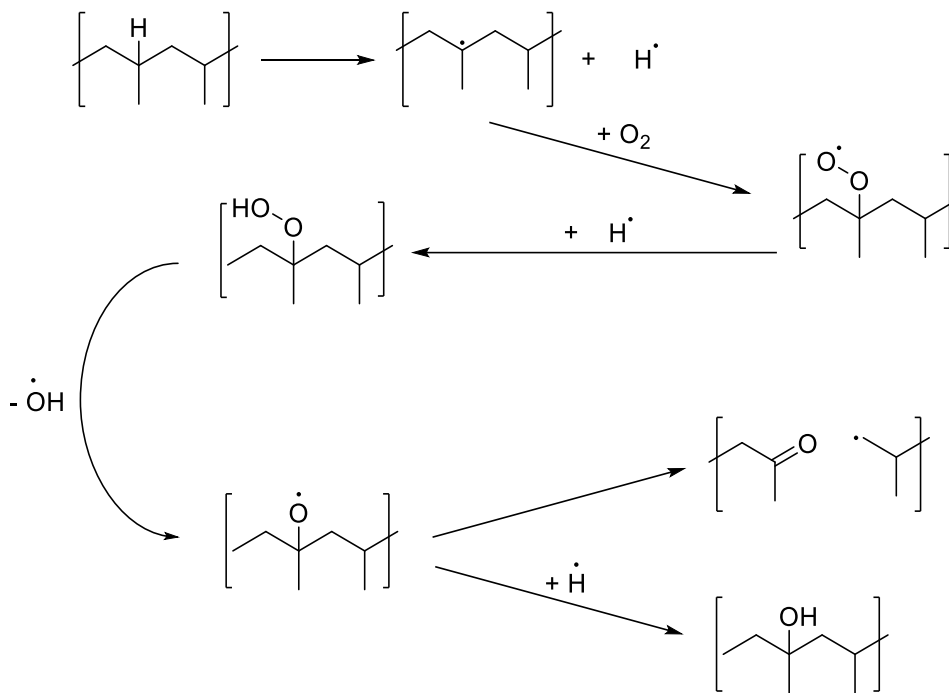


Abbildung 20: Mögliche Reaktion von Polypropylen zu Alkohol und Keton während des Beflammprozesses (nach [45])

In der Literatur sind noch weitere spezielle Effekte auf aktivierten PP-Oberflächen beschrieben. In Bezug auf die Kristallinität von Polypropylen gibt es Hinweise, dass amorphes PP leichter oxidierbar ist als kristallines. Auf dieser Grundlage wird die Heterogenität beflammter PP-Oberflächen argumentiert. [44] Diesbezüglich ist zu sagen, dass Ernst et al. Versuche an PP-Compounds mit unterschiedlichem EPR-Gehalt durchgeführt haben. EPR ist fast 100 % amorph und chemisch PP sehr ähnlich. Dennoch beobachten sie keinen Einfluss des EPR-Gehalts auf den Sauerstoffgehalt der Oberfläche. [4] Auch wenn es sich nicht um identische Materialien handelt, ist die Wissenslage hierzu nicht eindeutig. Auch Versuche innerhalb dieser Arbeit zeigen, dass der Einfluss der Flamme selbst entscheidender zu sein scheint (vgl. Kapitel 3.6).

Farris et al. Stellen fest, dass es durchaus zu morphologischen Veränderungen der PP-Oberfläche beim Beflammen kommt. Die Oberfläche wird in gewisser Weise geglättet, wobei sich die Rauheitswerte kaum verändern. [40] Garbassi et al. können für PP mittels TOF-SIMS zeigen, dass OH-Gruppen bei intensiverer Beflammung zu Carbonylgruppen übergehen. Sie nennen als Schichtdicke der Oxidation 10-20 nm. Dies erklärt auch, warum sie mittels FTIR keine oxidierten Komponenten vorfinden konnten, da FTIR Absorptionen bis in einige µm Tiefe misst. [47]

Hirlinger et al. finden auf beflamtem PP Hydroxyl-, Carbonyl-, und Carboxylgruppen. Sie postulieren ein „Abtauchen“ funktioneller Gruppen, wodurch sich die

Aktivierung über die Zeit abbauen soll. [46] Auch Baur et al. geben dies an. ([8], S. 378) Versuche in dieser Arbeit zeigen diesen Effekt nicht (vgl. Kapitel 3.6.3). Zur Unterscheidung der einzelnen Sauerstofffunktionalitäten wird häufig der C1s-Peak des XPS-Spektrums verwendet. Die Aussagekraft dieser Methode ist jedoch gering, da unterschiedliche Bindungszustände aufgrund verschiedener chemischer Umgebungen ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen können. Dies trifft z.B. für Alkohole und Ether zu.

Pijpers et al. nutzen deshalb die Eigenschaft eines Ketons, in seiner Enol-Form mit Brom zu reagieren, um diese Funktionalität zu markieren. Sie stellen fest, dass ca. 1/5 der gemessenen Sauerstoffkonzentration als Keton vorliegt. Nebenbei bemerken sie, dass die Bromkonzentration mit steigender Messzeit der XPS abnimmt, was sie auf photolytische Spaltung der C-Br-Bindung durch die eingesetzte Röntgenstrahlung zurückführen. [45]

Generell ist festzustellen, dass der Beflammprozess eine Kaskade unterschiedlichster Reaktionen auslöst, sodass eine Vielzahl oxidierter Komponenten entsteht.

Da als alternative Aktivierungsmethode in dieser Arbeit auch Atmosphärendruckplasma zur Anwendung kommt, die Oberflächeneffekte aber sehr ähnlich der Beflammung sind, soll diese Methode nur kurz angesprochen werden. Als Plasma bezeichnet man ionisiertes Gas. Dies entsteht durch Wärme, Anlegen hochfrequenter elektrischer Felder oder elektrische Entladung. Neben den Ionen sind im Plasma auch Moleküle, Atome, Radikale und angeregte Spezies enthalten. Als Prozessgas wird in der Regel Druckluft verwendet, welches durch eine Düse strömt, die das entsprechende hochfrequente Feld oder die elektrische Entladung beinhaltet. Der austretende Plasmastrahl aktiviert hauptsächlich durch seine aktiven Spezies. ([41], S. 45-54)

Durch das Bombardement mit Ionen wird auch ein abtragender Effekt erreicht, welcher zur Aufräuhung der Oberfläche führt. [48] Dies ist ein wichtiger Unterschied zur Beflammung. Mit Plasma erreicht man auf PP Sauerstoffkonzentrationen bis ca. 20 % bei einer Aktivierungstiefe von ca. 10 nm [38], was dem Beflammprozess sehr ähnlich ist. Laut Hilt et al. bildet sich durch Corona-Behandlung (Aktivierung mittels elektrischer Entladung) von PP sogenanntes „low-molecular weight oxidized material“ LMWOM, welches aus Abbauprodukten des Kunststoffs besteht. Dieses kann als Trennschicht zur Beschichtung wirken. [49, 50]

2.3 Lackiertechnik

Kunststoffe sind durch ihre geringe Dichte und der gezielt steuerbaren Eigenschaften wie Zähigkeit, Festigkeit und Form im Automobilbau sehr beliebt. Insbesondere thermoplastische Olefine (TPO) werden intensiv eingesetzt und machen inzwischen über 20 kg am Exterieur des Fahrzeugs aus. Wegen der Ästhetik erfolgt eine Lackierung der Bauteile im gewünschten Farbton. Aus genannten Gründen erfordert die Lackierung von TPO ein Verständnis von Material, Vorbehandlung und Lackiertechnik gleichermaßen.

Methoden zur Bewertung des komplexen Gesamtsystems „lackiertes TPO“ in Bezug auf Lackhaftung sind nicht unumstritten, weshalb diesen auch ein größerer Umfang im experimentellen Teil der Arbeit gewidmet wird (siehe Kapitel 3.3 bis 3.5). ([41], S. 119-120) Zunächst werden in diesem Kapitel Lackkomponenten, der Lackaufbau und speziell Polyurethanlacke erklärt. Abschließend erfolgt eine Betrachtung der Applikationskonzepte.

Lacksysteme lassen sich zunächst durch ihren Anwendungsbereich unterscheiden. Systeme für Metall eignen sich z.B. nicht automatisch auch für Kunststoffe, da Bindungsmechanismen, Materialeigenschaften und mögliche Verarbeitungsbedingungen nicht identisch sind. Je nach Funktion des Lacks gibt es drei Kategorien, die in Tabelle 4 dargestellt sind.

Tabelle 4: Kategorien der Lacksysteme (nach [41], S. 121)

Grundlack	Zwischenlack	Decklack
Haftvermittler (Primer) Grundierung Füller	Basislack	Klarlack Einschicht- oder Mehrschichtlack

Der Grundlack weist gute Verträglichkeit zum Substrat auf und erzeugt gleichzeitig eine optimal lackierbare Oberfläche. Viele Kunststoffe lassen sich nicht ohne Zwischenschritte lackieren, da ihre Oberflächenenergie zu gering ist. Hier kommen als lackierbare Lösung Haftvermittler oder Grundierungen zum Einsatz (z.B. chlorierte Polyolefine, siehe Kapitel 2.2.2). Zum Ausgleich von Oberflächenfehlern (Kratzer, Dellen) eignen sich festkörperreiche Füller, welche eine glatte Oberfläche schaffen. Der Zwischenlack bildet die effektgebende Schicht, sei es allein durch Farbwirkung oder durch weitere Mechanismen wie Metallic-Look. Er wird auch als Basislack bezeichnet und kann in bestimmten Fällen ohne Grundlack eingesetzt werden, wenn die Substratoberfläche durch Aktivierung vorbehandelt wird (für TPO siehe Kapitel 2.2.2). Ein Basislack muss stets mit einem Decklack

kombiniert werden, da er selbst keine ausreichende Oberflächenqualität liefert. Decklacke stellen die letzte Schicht zur Umgebung dar. Dabei wird zwischen Klarlack und Ein- bzw. Mehrschichtlack unterschieden. Der Klarlack bildet einen transparenten Überzug, der den Basislack vor chemischen und physikalischen Einflüssen schützt, sowie optische und haptische Anforderungen erfüllt.

Einschichtlacke kombinieren sämtliche Eigenschaften der aufgeführten Kategorien in einem Produkt. Mehrschichtlacke kommen bei speziellen optischen Effekten zum Einsatz, wo nur ein sehr enger Schichtdickenbereich zur gewünschten Wirkung führt. Man spricht auch von der funktionellen Schichtdicke. Besonders Perlglanz-Pigmente sind hier zu nennen. Höhere Schichtdicken führen dort während des Abtrocknens zu Verwirbelungen der Effektpigmente und stören den optischen Eindruck. ([41], S. 120-124)

Die Abfolge der einzelnen Lackschichten wird als Lackaufbau bezeichnet. In dieser Arbeit erfolgt ein 2-Schicht-Aufbau nach dem Schema in Abbildung 21. Durch die Aktivierung des Substrates PP-EPR-TALC mittels Beflammung erfolgt direkt der Basislackauftrag mit einer Schichtdicke von ca. 20 μm und darauf der Klarlack mit ca. 30 μm Dicke. Ohne Aktivierung kommt meist der 3-Schicht-Aufbau zum Einsatz. Dabei ist zwischen Substrat und Basislack noch eine Primer-Schicht von 10 bis 15 μm Dicke vorhanden. 4-Schicht-Aufbauten können vorkommen, wenn zusätzlich zum 3-Schicht-Aufbau der Basislack z.B. einen speziell gefärbten Untergrund benötigt, um optisch optimal zu wirken (z.B. bei sehr hellen Farben, um ein Durchscheinen des dunklen Untergrunds zu verhindern). ([41], S. 120-124)

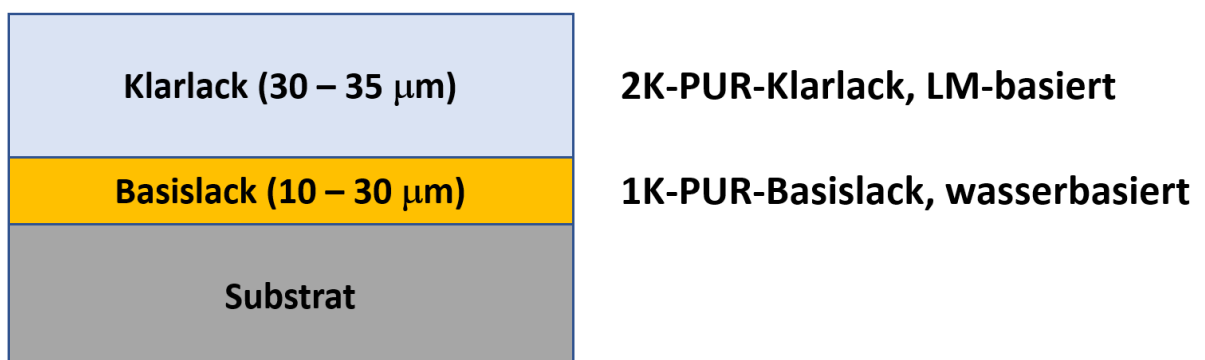


Abbildung 21: 2-schichtiger Lackaufbau, wie in vorliegender Arbeit verwendet (nach [41], S. 123)

Bei der Zusammensetzung der Lacksysteme kommen hunderte von Komponenten zum Einsatz, welche nach empirischen und theoretischen Erkenntnissen kombiniert werden, um eine für das Anwendungsproblem optimale Formulierung zu erhalten. Die Lacktechnologie ist ein eigener Wissenschaftsbereich. Da insbesondere Rezepturen der Geheimhaltung unterliegen und der Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem

Substrat beruht, wird nur auf einzelne und für diese Arbeit relevante Aspekte eingegangen.

Der Lack an sich stellt lediglich ein Zwischenprodukt dar. Erst nach Applikation, Trocknung und Härtung nach definierten Prozessen erfolgt die Beurteilung des hergestellten Produkts, gefolgt von Optimierungsschleifen. Als Rohstoffgruppen lassen sich Bindemittel, Lösemittel, Pigmente/Farb- und Effektmittel sowie Additive unterscheiden.

Bindemittel sind die bedeutendsten Bestandteile einer Lackrezeptur. Sie bestimmen die Lackfilmeigenschaften, das Trocknungs- und Vernetzungsverhalten, die Beständigkeit sowie die Haftung auf dem Untergrund. Sie werden oft auch als Filmbildner bezeichnet. Industriell kommen im Kunststoffumfeld Acrylate, Polyurethane (PUR), Melamine und Polyester zum Einsatz. Je nach Verteilungstyp spricht man von Harzen, wenn das Bindemittel im Lösemittel gelöst ist, oder von Dispersionen, wenn es in Form feinstverteilter Partikel als heterogenes System vorliegt.

Erst Lösemittel erzeugen aus den Bindemitteln verarbeitbare Flüssigkeiten, also Lacke. Bindemittel sollen einen stabilen Film erzeugen und besitzen deshalb hohe Molmassen und daher auch hohe Viskositäten. Lösemittel beeinflussen auch Verarbeitungseigenschaften wie Verlauf, Entgasung, Aufschwimmverhalten von Pigmenten und Trocknung. Auch beim Anquellen des Substrates zur Erzeugung einer besseren Haftung sollen Lösemittel beteiligt sein (Details siehe Kapitel 2.4.2.2). Lösemittel besitzen in der Regel hohe Dampfdrücke, um nach der Applikation zu verdunsten. Bei einigen speziellen 2-Komponenten (2K) Systemen, wo Stammlack und Härter erst kurz vor Anwendung gemischt werden, nimmt auch das Lösemittel selbst am Härtungsprozess teil.

Pigmente, Farbstoffe und Effektmittel dienen zum einen dekorativen Zwecken, zum anderen schützen sie das Substrat vor Bewitterung. Sie erzeugen leitfähige Schichten, welche für manche Folgeprozesse nötig sind. Wie auch bei den Kunststoffadditiven beschrieben, sind Pigmente unlösliche Feststoffe, welche lichtecht und deshalb zur Außenanwendung geeignet sind. Farbstoffe lösen sich im Lack, verblassen aber durch Lichteinwirkung. Effektmittel können Metallpartikel aus Aluminiumbronze oder beschichtetem Eisenglimmer sein, welche Metallic- oder Perlglanz-Effekte erzeugen.

Additive machen 0,1 bis 2 % der Gesamtrezeptur aus und beeinflussen spezifische Eigenschaften des Lacks. Die gängigsten sind: Entschäumer, Netz- und

Dispergieradditive, Verlaufsmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Weichmacher, Trockenstoffe, Hautverhinderer sowie Lichtschutzmittel. Die meisten Namen beinhalten bereits ihre Funktion. Dispergieradditive verhindern z.B., dass sich Lackkomponenten trennen (z.B. Pigmente). Nur mit ihrer Hilfe wird der Lack lagerfähig. Entschäumer verhindern Bläschen während des Lackierprozesses, um eine homogene Schicht zu erzeugen. Lichtschutzmittel zusammen mit den Pigmenten sorgen für Farbechtheit und dauerhaften Licht- und Bewitterungsschutz.

Um zu verstehen, wie eine Lackschicht entsteht, wird der Filmbildungsprozess betrachtet. Die Filmbildung basiert auf physikalischer Verdunstung des Lösemittels und/oder chemischer Härtung. Der Verdunstungsprozess ist in Abbildung 22 dargestellt. Kurz nach Auftrag des Lacks sind das Bindemittel und sonstige Komponenten des Lacks durch das Lösemittel (LM) dispergiert (links). Verdunstet das LM, nähern sich die restlichen Komponenten an und der Film kontrahiert (mittig). Schließlich verschmelzen die Bindemittel miteinander (rechts). Dieser Prozess nennt sich Koaleszierung. ([41], S. 124-127) Die chemische Vernetzung läuft entweder parallel ab oder wird durch Wärmezufuhr anschließend forciert.

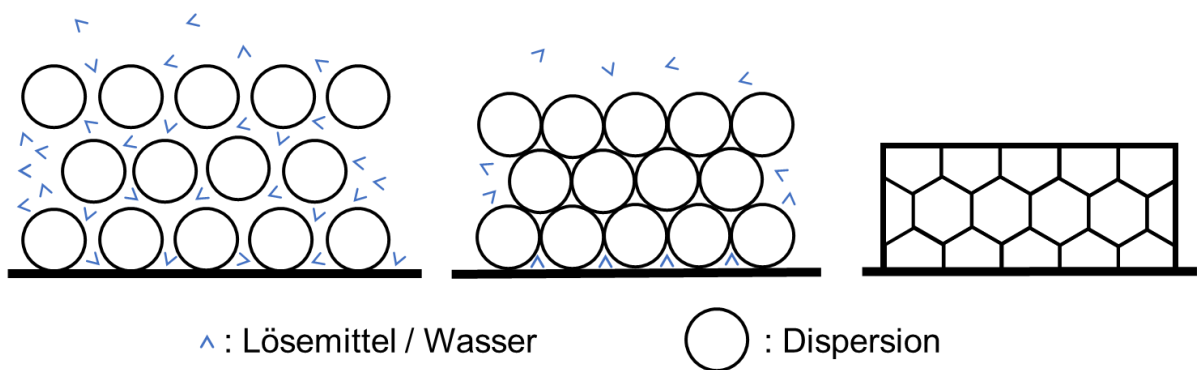


Abbildung 22: Filmbildungsprozess (nach [41], S. 128)

Da in vorliegender Arbeit ausschließlich Polyurethanlacke zum Einsatz kommen, wird auf diesen speziellen und verbreiteten Typ genauer eingegangen. Bei 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken (2K-PUR-Lacken) wird kurz vor Applikation der Stammlack mit dem Härter gemischt, worauf sofort der Aushärteprozess beginnt. Der Stammlack enthält Dialkohole, der Härter Diisocyanate und es kommt zur Polyaddition (siehe Abbildung 23). ([41], S. 128)

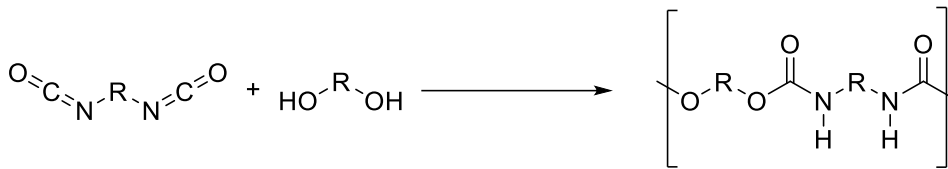


Abbildung 23: Polyurethanbildung aus Diisocyanat li. und Dialkohol re. (nach [41], S. 128)

Daneben kommen auch höherfunktionale Isocyanate und Polyole zum Einsatz, sodass ein vernetztes Polymer entstehen kann. Die Isocyanatgruppe zeigt noch weitere Reaktionen, welche in Abbildung 24 zusammengefasst sind. Bedeutend ist vor allem die Reaktion mit Wasser, wodurch eine Carbamidsäure entsteht. Diese reagiert mit einer zweiten Isocyanat-Gruppe unter Abspaltung von CO₂ zu einer Harnstoffgruppe. Auf diese Weise entsteht auch der bekannte PUR-Schaum. ([51], S. 88-89)

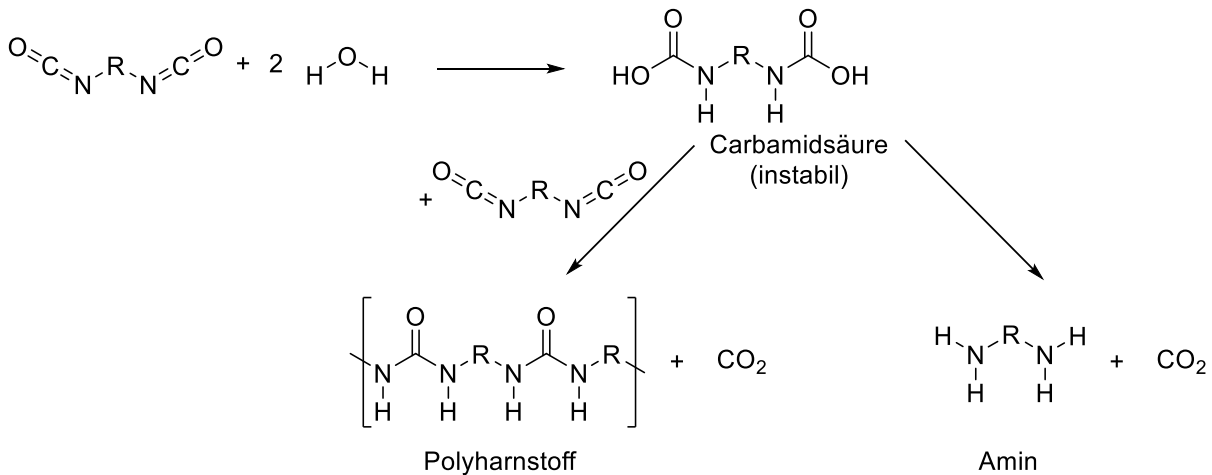


Abbildung 24: Reaktionen der Isocyanat-Gruppe (nach [51], S. 89)

Neben den 2K-PUR-Lacken werden auch 1K-PUR-Lacke verwendet. In vorliegender Arbeit ist der wasserbasierte Basislack von genau diesem Typ. Da Wasser zu oben genannten Effekten führt, werden wasserbasierte PUR-Lacke als Dispersion von bereits vorhandenen Polyurethanen in modifizierter Form hergestellt. Diese enthalten neben der Urethan-Gruppe auch andere Funktionen wie Carboxylgruppen, welche entweder frei vorliegen oder mit Diisocyanat zu einem gemischten Anhydrid reagiert haben (siehe Abbildung 25). Die ionischen Gruppen dienen der Stabilisierung durch elektrostatische Abstoßung. Im Polymermolekül in Abbildung 25 erfolgt dies durch Anionen, weshalb man von anionisch stabilisierter Dispersion spricht. Auch kationische Stabilisierungen durch Ammonium-Funktionen sind möglich). Die Aushärtung erfolgt dann rein physikalisch durch Verdunstung des LM. ([51], S. 89-93)

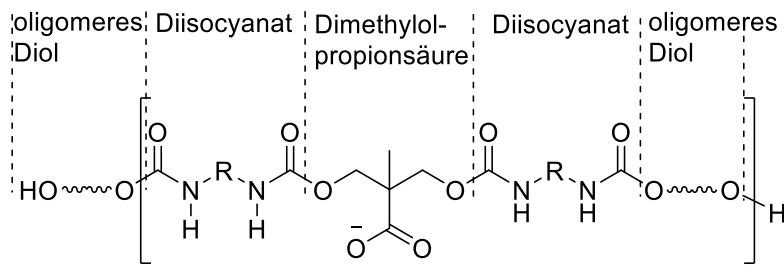


Abbildung 25: Modifiziertes Polyurethan Makromolekül (nach [51], S. 93)

Im Automobilbau wird häufig noch eine chemische Vernetzung erzeugt. Da Wasser auch hier störend wirkt, werden geblockte Polyisocyanate eingesetzt (siehe Abbildung 26). Erst ab einer bestimmten Temperatur während der Trocknung wird die Schutzgruppe abgespalten und die chemische Härtung beginnt. Aufgrund der hohen Abspaltungstemperatur jenseits 100 °C ist diese Methode für Kunststoffe aber in der Regel ungeeignet. ([51], S. 89-93)

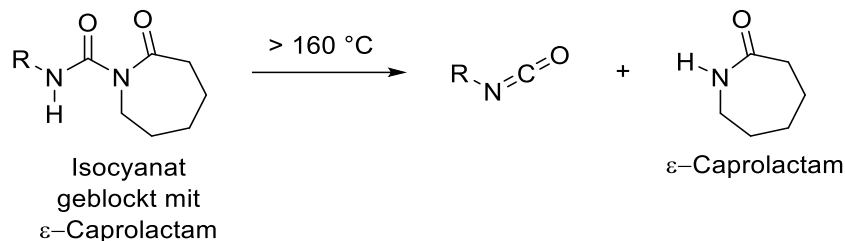


Abbildung 26: Mit ϵ -Caprolactam geblocktes Isocyanat zerfällt zu freiem Isocyanat (nach [51], S. 91)

Weitere Bindemittel basieren auf der Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Dialkoholen zu Polyestern oder auch auf Polymerisation von Acrylsäureestern zu Polyacrylsäureester. ([41], S. 128-130)

Wie bereits erwähnt, unterliegen die Rezepturen des 1K- und 2K-PUR-Lacks dieser Arbeit der Geheimhaltung. Um trotzdem eine Vorstellung der Komponenten dieser Lacktypen zu bekommen, sind in Tabelle 5 drei Beispielrezepturen eines 2K-Klarlacks mit abnehmender Elastizität von A nach C aufgeführt.

Die Applikation des Lacks erfolgt industriell durch Zerstäubung. Flüssigkeiten lassen sich pneumatisch, hydraulisch, elektrostatisch oder durch Rotation zerstäuben. Lange Zeit war das pneumatische Zerstäuben mit Druckluft zwischen 3 und 6 bar Stand der Technik bei Kunststofflackierungen. Nachteil ist der geringe Auftragswirkungsgrad von 20 bis 40 %. Inzwischen wird zusätzlich die elektrostatisch unterstützte Hochrotationszerstäubung (ESTA) eingesetzt. Eine schnell drehende Glocke (bis 60.000 min⁻¹) zerstäubt den Lack in sehr feine Tröpfchen. Gleichzeitig liegt an der Glocke eine Hochspannung zwischen 80 und 90 kV, sodass die Tröpfchen aufgeladen werden und sich entlang der Feldlinien zum geerdeten Bauteil bewegen. Voraussetzung ist ein leitfähiges Substrat. Auf diese Weise werden

Auftragungswirkungsgrade > 70 % erzielt. Der große Vorteil ist, dass auch Bereiche lackiert werden, die verdeckt sind, da sich die geladenen Tröpfchen in gekrümmten Bahnen bewegen. Diesen Effekt nennt man „Hinterspritzen“.

Tabelle 5: Beispielrezepturen für lösemittelbasierte 2K-PUR-Klarlacke zur Kunststofflackierung mit abnehmender Elastizität von A nach C; unten: Erklärungen zu den Positionen (nach [6], S. 86)

Position	Rohstoff	Rezeptur Gew.-% A	Rezeptur Gew.-% B	Rezeptur Gew.-% B
Komponente 1				
1	Polyester	29,1	25,9	19,4
2	Polyacrylat	11,9	15,9	23,8
3	Verlauf- und Slipadditiv, 10 %ig in Butylacetat	0,5	0,5	0,5
4	Katalysator 1 %ig in Butylacetat	1	1	1
5	HALS 10 %ig in 1-Methoxypropylacetat-2	4,9	4,9	4,9
6	UV-Absorber 10 %ig in 1-Methoxypropylacetat-2	2,5	2,5	2,5
7	1-Methoxypropylacetat-2	12	11,7	11,1
8	Solventnaphtha 100	12	11,7	11,1
9	Diacetonalkohol	6	5,8	5,5
Summe		79,9	79,9	79,8
Komponente 2				
10	Aliphatisches Polyisocyanat	20,1	20,1	20,2
Summe		100	100	100

Position 1: *Desmophen 670*, 80 %ig in Butylacetat, *Bayer*

Position 2: *Desmophen A 365*, 65 %ig, *Bayer*

Position 3: *Baysilone Lackadditiv OL17*, *OMG Borchers GmbH*

Position 4: Dibutylzinn-dilaurat

Position 5: Hindered Amine Light Stabilizers (sterisch gehinderte Amine als UV-Schutz): *Tinuvin 292*, *Ciba Spezialitätenchemie*

Position 6: *Tinuvin 1130*, *Ciba Spezialitätenchemie*

Position 10: *Desmodur N 3390*, *Bayer*

Durch pneumatische Lackierung wird das notwendige Lackvolumen bzw. die Schichtdicke aufgetragen. Eine Kombination beider Methoden bietet sich daher an. Neben der manuellen Applikation kommen in Großlackieranlagen meist Lackierroboter zum Einsatz. ([51], S. 98-103)

Nach einer kurzen Abdunstphase von ca. 10 min bei Raumtemperatur erfolgt die industrielle Trocknung meist in Durchlauföfen mit Umluft-Trocknung für max. 1 h. Der Wärmestrom \dot{Q} der über die Fläche A bei einer Lufttemperatur von ϑ_L und einer Filmtemperatur von ϑ_F an das Bauteil übertragen wird, berechnet sich mit dem Wärmeübergangskoeffizienten α nach:

$$\dot{Q} = \alpha A (\vartheta_L - \vartheta_F) = \alpha A \Delta T \quad (3)$$

\dot{Q} ist also proportional zu α und zur Temperaturdifferenz ΔT zwischen Luft und Film. α steigt, wenn die Strömungsgrenzschicht zwischen Luft und Oberfläche dünner wird

und sich schneller bewegt. Dadurch werden Lösemittel auch schneller von der Oberfläche durch Verdunstung entfernt und die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Lackschicht nimmt zu. Eine intensive Oberflächentrocknung kann aber auch zu Hautbildung führen, wenn Lösemittel nicht schnell genug nachdiffundieren. Die Obergrenze der Strömungsgeschwindigkeit wird meist experimentell bestimmt. Üblich sind bis zu 15 m/s. Durchlaufrockner sind in mehrere Zonen unterteilt, welche individuell gesteuert werden können. Dadurch sind auf das jeweilige System zugeschnittene „Ofenkurven“ möglich. ([51], S. 347-349)

2.4 Schnittstelle: Lack-Substrat

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Wechselwirkungen an der Schnittstelle Lack-Substrat. Zunächst wird geklärt, welche Anforderungen an eine Beschichtung zu stellen und welche Versagensarten möglich sind. Ausgehend von allgemeinen Adhäsionstheorien werden im Anschluss die relevanten Aspekte für das betrachtete System *lackiertes PP-EPR-TALC* näher diskutiert. Es wird aufgezeigt, wie sich die zuvor beschriebenen Eigenschaften von Substrat und Lack auf den Verbund auswirken und welche Schwachstellen zu erwarten sind.

An eine Beschichtung werden folgende Anforderungen gestellt:

- Haftung
- Mechanische Beständigkeit
- Chemische Beständigkeit
- Optisches Erscheinungsbild

Diese Anforderungen sollen auch erfüllt werden, wenn die entsprechenden Prozesse in einem tolerierbaren Prozessfenster schwanken. Dies spiegelt die Robustheit der entsprechenden Lackiermethode, aber auch der Produktionsmethode des Formteils wider (z.B. Spritzguss). Aber nicht nur initial nach Produktion, sondern auch nach verschiedenen Belastungsarten wie Alterung, Bewitterung, Klimawechsel, Abrieb etc. muss die Beschichtung ihre gewünschten Eigenschaften behalten. Da sich diese Arbeit speziell mit dem Aspekt *Haftung* beschäftigt, ist es zielführend, zunächst die möglichen Versagensarten bei Haftungsprüfungen aufzuzeigen.

Man spricht von *adhäsivem Versagen*, wenn die Trennebene mit der Grenzfläche zweier Materialien zusammenfällt. Tritt das Versagen z.B. zwischen Substrat und der darauffolgenden Lackschicht auf, wird dies als Delamination bezeichnet. Aber auch zwischen einzelnen Lackschichten kann adhäsives Versagen auftreten. Adhäsives Versagen ist ein Kennzeichen mangelnder Haftung.

Kohäsives Versagen in der Beschichtung liegt vor, wenn die Trennebene innerhalb der Beschichtung liegt, oder mehrere Lackschichten kreuzt. Hier sind die Kohäsionskräfte innerhalb des Lacks geringer als die Haftungskräfte und die Kohäsionskräfte im Substrat. Ist die Trennebene noch tiefer, dann liegt sie im Substrat und *kohäsives Versagen im Substrat* wird beobachtet. Die Festigkeit des Substrates ist demnach geringer als die Haftungskraft und die Festigkeit sämtlicher Lackschichten.

Abbildung 27 zeigt schematisch die einzelnen Fälle von a) bis c). Zur Unterscheidung der Versagensbilder eignet sich die Mikroskopie, z.B. durch Betrachtung der

Bruchflächen in Bezug auf Substrat- oder Lackreste. In vielen Fällen treten mehrere Versagensarten nebeneinander auf, was die Ursachenfindung erschwert. ([6] S. 104-106)

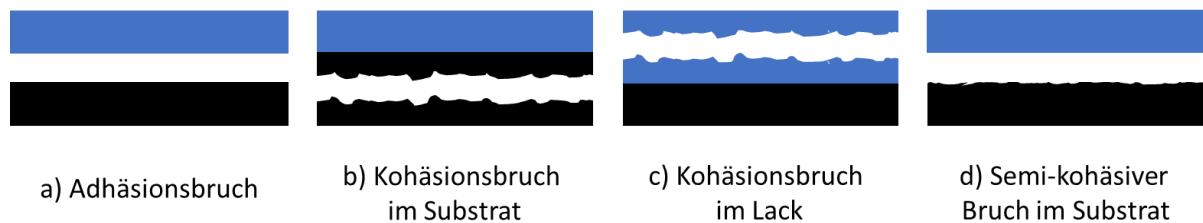


Abbildung 27: Versagensarten bei Haftungsprüfungen an beschichteten Kunststoffen (nach [6], S. 106 außer d); Lack: blau, Substrat: schwarz

Bei Versuchen dieser Arbeit hat sich noch ein weiteres Schadensbild herausgestellt, welches als *semi-kohäsives Versagen* zwischen Substrat und Lack oder auch als Substrataufrauung bezeichnet wird (Abbildung 27: d). Dabei wird die Substratoberfläche zwar angegriffen und aufgeraut, aber keine komplette Substratschicht abgelöst. Rein definitionsgemäß handelt es sich dabei auch um *kohäsives Versagen im Substrat*. In der Literatur wird hier auch nicht weiter differenziert. Dennoch ist diese Unterscheidung, zumindest auf dem hier betrachteten Substrat PP-EPR-TALC, sinnvoll, was in Kapitel 3.3.2 und 3.5.3 deutlich wird.

2.4.1 Adhäsionstheorien

Bei der Untersuchung von Adhäsionsphänomenen treffen mehrere Wissenschaften zusammen. Die Oberflächenphysik oder surface science ist nötig, um Oberflächen zu charakterisieren und Unterschiede zum Bulk-Verhalten zu verstehen. Die Polymerwissenschaft ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Zum einen, da in dieser Arbeit beide Bindungspartner Polymermischungen darstellen (Substrat und Lack) und zum anderen ganz allgemein, Verbindungen zweier Materialien meist durch organische Klebstoffe auf Polymerbasis zusammengehalten werden. Thermodynamik und Kinetik liefern Beiträge, um Oberflächenenergie und Adsorptionsprozesse zu beschreiben. Die Chemie tritt vor allem bei der Betrachtung kovalent angebundener Systeme ins Zentrum. Zur Ermittlung der Adhäsionskräfte sind schließlich Prüfmethode der Materialwissenschaften unabdingbar.

Ziel der Adhäsionsforschung ist es, Adhäsionskräfte zu verstehen und bestenfalls vorherzusagen. Leider gibt es aufgrund der Komplexität und Vielfältigkeit von Verbunden nach wie vor keine allumfassende Theorie der Adhäsion. Stattdessen sind mehrere Konzepte bekannt, die für spezifische Phänomene angewandt werden, um sie zu verstehen. In diesem Abschnitt werden einige dieser Konzepte vorgestellt,

welche auf fundamentalen Kräften, mechanischen Prinzipien und der Benetzung beruhen. Da die Adhäsionsforschung ihren Ursprung in der Klebetechnik hat, wird in den folgenden Abschnitten sowohl von Klebstoff als auch von Lack gesprochen, wobei die Phänomene identisch sind. Das Verständnis der Adhäsionstheorien hilft, die Hauptursachen von Haftungsproblemen einzugrenzen. ([52] S. 145-146)

Elektrostatistische Theorie

Unter elektrostatischer Theorie werden sämtliche Effekte zusammengefasst, welche durch die Wechselwirkung elektrischer Ladungen entstehen. Im einfachsten Fall ist es dies das Coulomb-Potential Φ_c zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand r mit ϵ als relativer Dielektrizitätskonstante für das gilt:

$$\Phi_c = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon r} \quad (4)$$

Das Potential ist hier indirekt proportional zum Abstand r und hält z.B. ionische Gitter wie NaCl zusammen.

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Elemente weisen viele Moleküle eine inhomogene Ladungsverteilung auf. Es kommt zu Ladungsschwerpunkten und somit zum Dipolmoment μ , welches sich als Produkt aus Ladung und Abstand der Ladungen berechnet. Der Dipol μ_1 kann mit einem anderen Dipol μ_2 in der Entfernung r wechselwirken, wobei auch die Winkelstellung der beiden Dipole zueinander eine Rolle spielt. Ohne auf die konkrete Berechnung einzugehen, ist das Dipol-Dipol-Potential Φ_p indirekt proportional zur dritten Potenz des Abstandes.

Induzierte Dipole entstehen, wenn ein Dipol μ_1 die Elektronenverteilung eines nahen Moleküls mit der Polarisierbarkeit α_2 beeinflusst und dadurch ein neuer Dipol entsteht. Für das Induzierte-Dipol-Potential Φ_i , welches indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes r ist, gilt:

$$\Phi_i = \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6} \quad (5)$$

Ein sehr ähnliches Verhalten gilt für die London-Dispersion. Darunter versteht man auch die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung. Sie tritt auf, wenn sich in einem Molekül zufällig oder durch äußere Einwirkung ein spontaner Dipol ausbildet. Dieser Dipol induziert in benachbarten Molekülen weitere Dipole, wodurch anziehende Kräfte entstehen. Das van-der-Waals-Potential verringert sich mit der

sechsten Potenz des Abstandes und hängt von molekularen Größen sowie der Polarisierbarkeit ab. ([52], S. 85-92)

Derjaguin hat 1955 die Theorie eingeführt, dass Adhäsionseffekte durch Elektrostatik erklärbar wären. Er beschreibt, dass es an der Grenzfläche zu einer Elektronenverschiebung vom elektropositiven zum elektronegativen Element kommt. Die Arbeit, die nötig ist, um diese geladenen Flächen wieder zu trennen, entspricht der Bindungsenergie W_B und berechnet sich nach:

$$W_B = 2 \pi \sigma_0^2 h_B \quad (6)$$

Dabei ist σ_0 die Oberflächenladungsdichte und h_B die Entfernung, bei der es im Luftspalt bei Trennung der Flächen zu einer elektrischen Entladung kommt. Er führte dazu Peeltests auf Glas zur Ermittlung von W_B durch. Beim Peelttest in dieser Form wird ein flexibler Streifen definierter Breite auf die Oberfläche aufgeklebt, in einer speziellen Vorrichtung „peelend“ abgezogen und die Kraft erfasst. Wie sich später auch in eigenen Versuchen zeigt, geht jedoch ein erheblicher Teil der aufgewandten Energie in die plastische Verformung des abgelösten Peelstreifens und des Klebstoffs. Dies kann auch auf mikroskopischer Ebene passieren. Aus diesem Grund kam seine Arbeit in Verruf. Eine entscheidende Erkenntnis bleibt dennoch: Die Arbeit zum Brechen verklebter Verbindungen beinhaltet immer einen Anteil zur plastischen Deformation beteiligter Komponenten.

Es gibt weitere Arbeiten z.B. von Dickinson et al. (1994), die zeigen, dass die elektrostatische Theorie ihre Berechtigung hat. Sie stellen fest, dass beim Lösen von Verklebungen elektrische Entladungen auftreten. Smith und Horn (1989-1993) weisen nach, dass es tatsächlich zu einem Ladungsaustausch in bestimmten Schichtmineralien kommt. ([52], S. 146-149)

Die Säure-Base-Interaktion wird häufig als eigenständige Adhäsionstheorie angesehen, ist aber der elektrostatischen Theorie sehr ähnlich und wird hier der Vollständigkeit halber aufgeführt. Fowkes konnte 1982 zeigen, dass mit steigender Basizität der Oberfläche die Adhäsionsarbeit eines sauren Klebstoffs zunimmt (und umgekehrt). Auch beobachtet man, dass auf basischen Oberflächen wie Glas saure Beschichtungen gut haften. Als Fazit dieser Theorie lässt sich festhalten, dass ein Klebstoff möglichst das entgegengesetzte Säure-Base-Verhalten besitzen sollte, wie die Oberfläche. ([52], S. 163-165)

Diffusionstheorie

Wenn zwei Materialien ineinander löslich sind, bildet sich an deren Kontaktfläche eine Interphase aus, in der die Eigenschaften des einen Materials kontinuierlich in die des anderen Materials übergehen. Dieser Effekt stellt den Idealfall der Adhäsion dar, denn in einem solchen Verbund gibt es keine Diskontinuität.

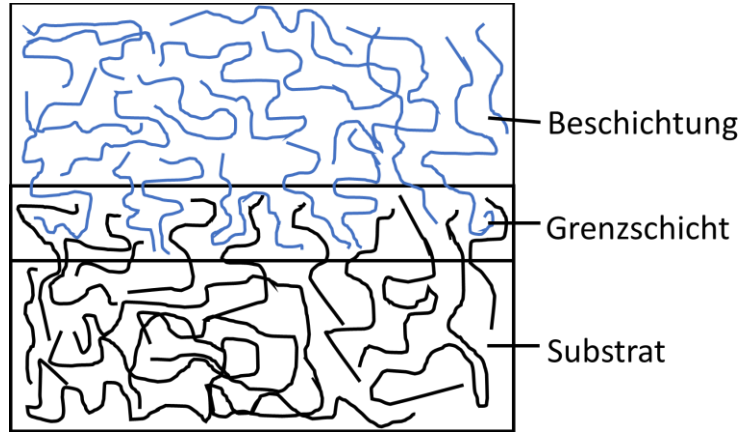


Abbildung 28: Diffusionstheorie bei Polymeren (nach [6], S. 109)

Der Klebstoff stellt normalerweise eine Schwachstelle dar, da es während seiner Aushärtung zu Spannungen an den Grenzflächen kommt. ([52], S. 149-155) Der Effekt der Interdiffusion ist in Abbildung 28 dargestellt. Theoretisch und experimentell kann man zeigen, dass sich zwischen zwei Polymeren eine Grenzschicht von 1 bis 100 nm Dicke ausbildet. ([6], S. 109)

Hildebrand entwickelte im Rahmen seiner Dissertation 1955 eine Theorie, die auf der Kohäsionsenergie E_{koh} beruht, um die Löslichkeit verschiedener Komponenten vorherzusagen. Für E_{koh} gilt:

$$E_{koh} = \Delta H_{vap} - RT \tag{7}$$

ΔH_{vap} ist die Verdampfungsenthalpie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Kohäsionsenergie ist demnach die Verdampfungsenthalpie abzüglich der Volumenarbeit und entspricht der Energie, die benötigt wird, um alle Moleküle eines Verbunds zu trennen. Bezieht man diese Größe noch auf das molare Volumen v erhält man die kohäsive Energiedichte $C.E.D.$ nach:

$$C.E.D. = \frac{E_{koh}}{v} \tag{8}$$

Der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter δ entspricht der Wurzel aus der kohäsiven Energiedichte:

$$\delta = \sqrt{C.E.D.} \tag{9}$$

Finden in einer Lösung keine spezifischen chemischen Interaktionen statt, dann berechnet sich die Änderung der Enthalpie der Lösung ΔH_{sol} zweier Komponenten mit den Molenbrüchen x_1 und x_2 und den Löslichkeitsparametern δ_1 und δ_2 nach:

$$\Delta H_{sol} = x_1 x_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10)$$

Diese Gleichung verwundert zunächst, da sie keine exothermen Lösungen vorsieht, denn ΔH_{sol} ist stets ≥ 0 . Aber wie bereits angesprochen, werden chemische Interaktionen in dieser Theorie nicht berücksichtigt. Ob sich spontan eine Lösung ausbildet, hängt vom Vorzeichen der Änderung der Gibbschen freien Enthalpie bei Lösungsbildung ΔG_{sol} ab und wird folgendermaßen berechnet:

$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T \Delta S_{sol} \quad (11)$$

ΔS_{sol} entspricht der Entropieänderung bei Lösungsbildung. Nur wenn ΔG_{sol} negativ wird, bildet sich eine Lösung aus. Daher muss $T \Delta S_{sol}$ größer als ΔH_{sol} werden. Für kleine Moleküle ist die Entropieänderung bei Mischung stets positiv und auch groß, da es in der Mischung deutlich mehr mögliche Mikrozustände gibt. Bei Makromolekülen nimmt diese Änderung ab, da sie durch ihre Größe und sterischen Hinderungen deutlich weniger Zustände einnehmen können. Daher lösen sich Makromoleküle nur schwer ineinander. Im besten Fall besitzen sie sehr ähnliche Löslichkeitsparameter, wodurch ΔH_{sol} fast 0 wird und dadurch bereits eine geringe Entropieänderung zur Lösungsbildung führt.

Iyengar und Erickson führten Peeltests an Verklebungen zweier PET-Streifen mit verschiedenen Klebstoffen durch, welche verschiedene Löslichkeitsparameter aufweisen. Für PET ist der Löslichkeitsparameter ca. 10,3. Es zeigt sich ein Maximum der Peelkraft, als der Klebstoff genau diesen Wert erreicht

(vgl. Abbildung 29). ([52], S. 149-155)

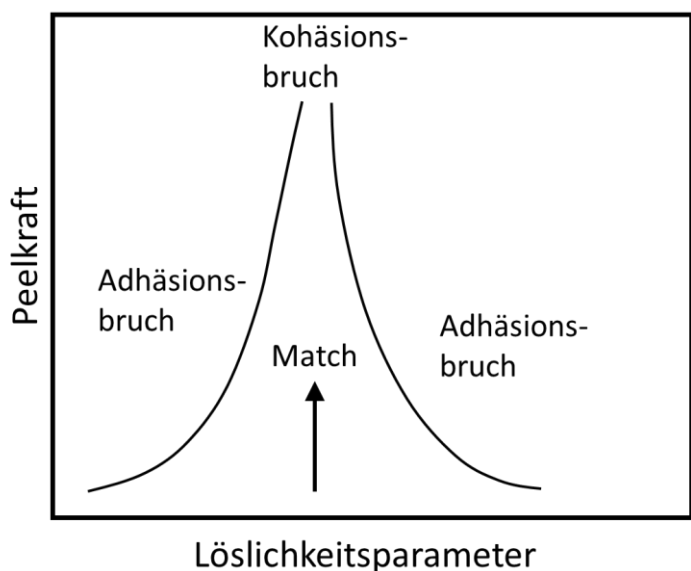


Abbildung 29: Peelkraft gegen Hildebrand-Löslichkeitsparameter des Klebstoffs (nach Iyengar und Erickson; [52], S. 151)

Die Diffusionstheorie führt z.B. bei der Verklebung von PVC mittels Tetrahydrofuran und Toluol zu sehr starken Verbindungen. Beide Lösemittel lösen PVC, sodass sich die Molekülketten ineinander vermischen können. Nach Verdunstung derselben ist die Verklebung erfolgt. Oft enthalten diese Klebstoffe auch selbst noch PVC.

Eine weitere Anwendung betrifft das Verbinden verschiedener Polymere, welche nicht miteinander mischbar sind, mit Hilfe von Block-Copolymeren (vgl. Kapitel 2.1.1). Beispielsweise verbinden sich PMMA (Polymethylmethacrylat) und PS (Polystyrol) unter Hitze und Druck kaum. Fügt man eine wenige nm dicke Zwischenschicht eines Copolymers beider Komponenten ein, so erhöht sich die Adhäsion drastisch. Grund ist, dass im Copolymer beide Polymere löslich sind und sich dadurch, von beiden Polymeren ausgehend, zwei Interdiffusionsschichten zum Copolymer ausbilden. ([52], S. 152-155)

Mechanische Theorie

Wird ein Klebstoff oder Lack auf ein planes und glattes Substrat aufgetragen und versucht man diese Verbindung zu trennen, dann wird sich der Versagenspfad in der Grenzfläche ausbreiten (siehe Abbildung 30). Liegt aber eine zerklüftete Substratoberfläche vor, wo sich der Lack in alle Täler verteilen kann, ist eine gerichtete Rissausbreitung nicht mehr möglich (siehe Abbildung 31). Um die Verbindung zu trennen, muss plastische Verformung von Lack oder Substrat erfolgen (solange keine Komponente bricht). Füllt der Lack eine komplette Pore des Substrats aus, spricht man von Verankerung. Diese kann ebenfalls nur durch plastische Verformung gelöst werden, was zu einer höheren Adhäsionsenergie führt. Außerdem führt auch die größere Kontaktfläche rauher Substrate zu einer stärkeren Wechselwirkung mit Lack oder Klebstoff. Denn alle beschriebenen Adhäsionstheorien skalieren mit der Größe der Oberfläche.

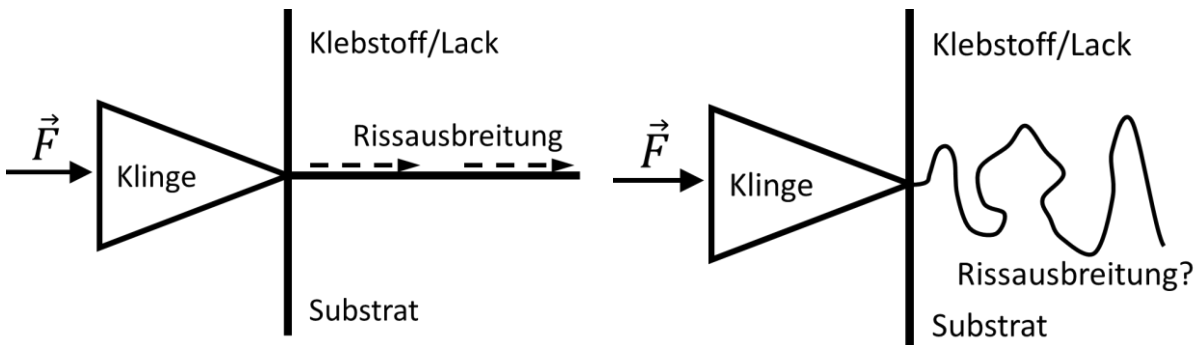


Abbildung 30: Rissausbreitung bei geometrisch planem Interface zwischen Substrat und Lack (nach [52], S. 156)
Abbildung 31: Geometrisch gewundenes Interface zwischen Substrat und Lack (nach [52], S. 156)

Arrowsmith konnte den Einfluss der Oberflächenrauheit auf Adhäsionskräfte 1970 anhand von Verklebungen auf unterschiedlich strukturierten Kupferoberflächen zeigen. Allerdings ist nicht offensichtlich, dass ein Lack sämtliche Poren des Substrats komplett ausfüllt. Deshalb haben sich Packham und Poiseulle mit der Benetzung poröser Materialien durch Polymere auseinandergesetzt. Sie finden heraus, dass ein Polymer umso weiter ins Material eindringt, je kleiner die Poren sind (im Verhältnis zum Porendurchmesser). Dabei spielen aber auch die Viskosität, sowie die Benetzbarkeit eine wichtige Rolle.

In Bezug auf die Oberflächenstruktur von Verklebungen lässt sich also festhalten, dass eine feinporige Struktur für eine tiefe Verankerung förderlich ist, der Klebstoff oder Lack aber auch dünnflüssig genug sein muss, um diese Poren zu benetzen. ([52], S. 155-159)

Benetzbarkeit

Eine optimale Verklebung setzt innigen Kontakt von Klebstoff und Oberfläche voraus. Wie bereits erklärt, ist die Benetzbarkeit der Oberfläche hierfür eine wichtige Voraussetzung. Abbildung 32 zeigt nochmal zusammengefasst, wie die Benetzung für einen guten Kontakt der Bindungspartner sorgt. Gleichzeitig sind aber auch Lücken (vgl. Kapitel „Mechanisches Verankern“) und Kontaminationen zu erkennen, welche die innige Verbindung stören.

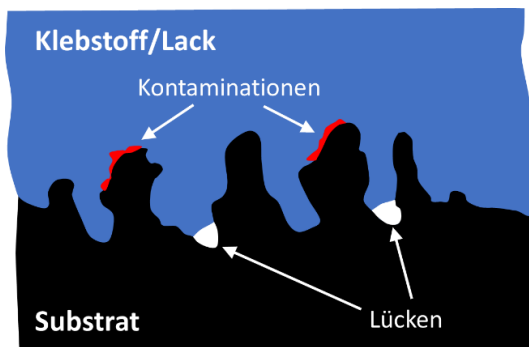


Abbildung 32: Schema einer realen Verklebung im Querschnitt (nach [52], S. 160)

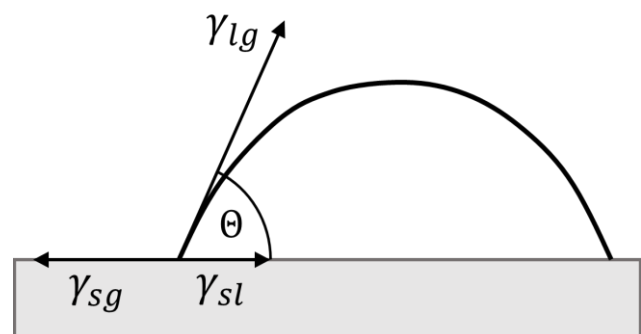


Abbildung 33: Kontaktwinkelmodell nach Young (nach [6], S. 34)

Das Benetzungsverhalten wird meist mittels Kontaktwinkelmessung untersucht. Dabei wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine feste Oberfläche aufgebracht und der Randwinkel Θ zwischen Oberfläche und Tropfenkontur gemessen (siehe Abbildung 33). Je kleiner der Kontaktwinkel Θ umso besser benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche. Von Benetzung spricht man bei $\Theta < 90^\circ$. Der sich bildende Kontaktwinkel steht nach Young im Zusammenhang mit den Oberflächenenergien γ_{ij} (Grenzflächenspannungen) zwischen den einzelnen Grenzflächen:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \Theta \quad (12)$$

Der Kontaktwinkel Θ wird klein und die Benetzung steigt, wenn die Oberflächenenergie der festen Oberfläche γ_{sg} groß und die der Flüssigkeit γ_{lg} klein ist. Das Benetzungsmodell nach Young gilt nur für glatte Oberflächen, welche homogen sind und durch die Flüssigkeit nicht angegriffen werden.

Bei Beschichtungsproblemen interessiert häufig die maximale Oberflächenenergie, die der Beschichtungsstoff aufweisen darf, um die Oberfläche noch vollständig zu benetzen. Sie wird als kritische Oberflächenenergie γ_c bezeichnet. Man erhält sie durch Auftragung von γ_{lg} gegen $\cos \Theta$ und Extrapolation bis $\cos \Theta = 1$ (vollständige Spreitung). Dazu sind mehrere Flüssigkeiten mit bekannter γ_{lg} nötig. In der Praxis erfolgt eine grobe Abschätzung der Oberflächenenergie durch Testtinten, welche auf die zu prüfende Oberfläche aufgebracht werden.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass sich die Oberflächenenergie in einen polaren (γ^p) und einen dispersen Anteil (γ^d) aufteilt, aus denen sie sich additiv zusammensetzt. Der polare Anteil beinhaltet sämtliche Effekte durch Wechselwirkung stationärer Ladungen. Der disperse Anteil berücksichtigt die London-Kraft. Details zur Methode Kontaktwinkelmessung folgen im Experimentalteil.

Heute gilt es als allgemein akzeptiert, dass eine einwandfreie Benetzung unabdingbar für eine gute Haftung ist. Dupré setzte im 19. Jahrhundert die Adhäsionsarbeit W_a in Zusammenhang mit den Oberflächenenergien der Benetzungspartner:

$$W_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (13)$$

Setzt man diese Gleichung in die Young-Gleichung ein, erhält man:

$$W_a = \gamma_{lg} (1 + \cos \Theta) \quad (14)$$

Daraus wird deutlich, dass durch kleine Kontaktwinkel die Haftung erhöht werden kann. Auch wenn sich diese These in der Praxis häufig bestätigt, konnte bisher keine durchgehende Korrelation zwischen Benetzbarkeit und Haftung gefunden werden. Auch eine Berechnung der Haftfestigkeit oder Adhäsionsarbeit aus energetischen Größen der Grenzflächen ist bisher nicht gelungen. Dies liegt vermutlich an der Vielzahl auftretender Kräfte und Effekte, wie in diesem Kapitel ersichtlich ist. ([6], S. 34-36)

Kovalente Bindung

Die stärkste Verbindung entsteht, wenn das Substrat mit Lack oder Klebstoff eine chemische Bindung eingeht. Dies wird ersichtlich, wenn man die Bindungsenergie berechnet, welche in einem Quadratmeter kovalent gebundener Flächen aus Kohlenstoff steckt. Die Bindungsenergie einer C-C-Einfachbindung beträgt $345 \text{ kJ/mol} / N_A = 5,73 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ([53], S. 119). Geht man von einem Flächenbedarf von 5 \AA^2 pro Bindung aus ([52], S. 166), erhält man eine Oberflächenenergie von $11,5 \text{ J/m}^2$. Vergleicht man diesen Wert mit der Oberflächenenergie von Polypropylen mit 30 mJ/m^2 [40], erkennt man die Wirkung der kovalenten Bindung.

Aus diesem Grund wurde intensive Forschung zum Thema kovalentes Kleben betrieben. Dennoch bemerkte man, dass auch ohne chemische Bindung starke Verklebungen möglich sind. So berechnete Fowkes 1964, dass alleine durch van-der-Waals-Kräfte (dispersive Kräfte) zwischen Stahl und Polyethylen eine Festigkeit von 1082 MPa erreicht werden kann, was im Bereich der Zugfestigkeit von Stahl und jenseits jeglicher experimenteller Verklebung liegt.

Daran wird erneut deutlich, dass berechnete Adhäsionsenergien und -kräfte das experimentelle Ergebnis kaum widerspiegeln. Außerdem zeigt sich, dass chemische Bindungen zwar förderlich, aber nicht zwingend notwendig für eine hochfeste Verklebung sind. ([52], S. 166-170) Wie später noch zu sehen ist, spielt die kovalente Bindung für die Lackierung von PP-EPR-TALC mittels PUR-Lack dennoch eine wichtige Rolle.

Schwach gebundene Schicht (weak boundary layer)

Als schwach gebundene Schicht wird im weitesten Sinne alles bezeichnet, was als Zwischenschicht im Verbund Substrat-Lack zu einer Schwachstelle führt. Dies können oberflächliche Kontaminationen von z.B. Fetten sein oder Einschlüsse in der oberflächlichen Kunststoffschicht. Bikermans Theorie von 1961 geht noch weiter und lautet wie folgt:

Bei einer intakten Verklebung bricht der Verbund entweder im Substrat oder im Klebstoff, je nachdem welches Material schwächer ist. Die Ursache hierfür liegt in Material mit geringer kohäsiver Festigkeit, welches an der Schnittstelle vorhanden ist (weak boundary layer).

Es bleibt außer Frage, dass eine schwache Schicht zu einem Versagen der Verklebung führen kann. Die Theorie von Bikerman wird jedoch auch in vielen Fällen angewandt, wo eine andere schlüssige Erklärung fehlt. Außerdem können

Mangipudi, Tirrell und Pocius 1994 zeigen, dass auch bei guten Verklebungen ein Versagen direkt an der Schnittstelle (ohne kohäsives Brechen) auftritt. ([52], S. 175) Auch für lackierte PP-EPR-TALC-Materialien ist diese Theorie verbreitet, worauf noch eingegangen wird. [49, 50] Zusammenfassend kann die weak boundary layer-Theorie als die Berücksichtigung intrinsischer Schwachstellen des Klebeverbundes betrachtet werden.

Verbindung von theoretischer und praktischer Adhäsionsenergie

Mehrmals wurde schon angesprochen, dass eine große Diskrepanz zwischen berechneten Adhäsionsenergien oder -kräften und praktischer Adhäsion im Experiment besteht. Ein Gedankenexperiment stellt dieses Problem anschaulich dar: Man stelle sich den ausgehärteten Klebstoff zwischen zwei verklebten Flächen als eine Lage gekochter Spaghetti vor. Die Spaghetti können aneinander kleben und sich verwickeln. Bilden die Spaghetti keine Wechselwirkung zu den Flächen aus, ist die Adhäsionsarbeit 0. Nun nimmt man an, die Spaghetti sind z.T. an die Flächen gebunden, wobei die Bindungskraft geringer oder gleich der Wechselwirkung der Spaghetti untereinander ist. Zieht man die verklebten Flächen auseinander, wird mechanische Energie verbraucht, um die Spaghetti zu entwirren und zu dehnen. Erst wenn einige Spaghetti bis an die Zerreißgrenze gedehnt sind, beginnt die eigentliche Prüfung der Haftung. Bis dahin wurde aber bereits Energie verbraucht. Die mechanische Energie, welche vor dem Versagen der Verklebung aufgebracht werden muss, skaliert mit der Bindungsenergie der Spaghetti an den Flächen. Adhäsion lässt sich also steigern, indem der Klebstoff mehr mechanische Energie aufnehmen kann.

Für ein komplett sprödes Material gilt, dass die Arbeit W_B zum Brechen des Materials genau der Adhäsionsarbeit W_A entspricht, da keine Verformung auftritt. Das ist das Minimum an Arbeit, welche verrichtet werden muss. Sind andere energieverbrauchenden Vorgänge möglich, nimmt W_B zu. Dieser Zusammenhang wird von Ahagon und Gent folgendermaßen formuliert:

$$W_B = W_A + f(W_A) \zeta \quad (15)$$

Darin wirkt eine unbekannte Funktion f auf die Adhäsionsarbeit, welche die anderweitig verbrauchte Energie in Klebstoff oder Substrat beschreibt. Der Faktor ζ berücksichtigt viskoelastische Eigenschaften der Verbundmaterialien. Diese Gleichung beschreibt allgemein, dass die gemessene Arbeit zum Brechen

einer Verbindung W_B zwar von der reinen Adhäsionsarbeit W_A abhängt, aber auch die genauen Belastungsgeometrien und Eigenschaften der Materialien entscheidend sind.

In Versuchen mit Peeltests zeigen Gent und Schultz, dass z.B. die gemessene Arbeit W_B mit zunehmender Peelgeschwindigkeit zunimmt. Andrews und Kinloch führen Zugscherversuche an Verklebungen durch und analysieren die Rissausbreitungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Bruchkräften. Diese Versuche sind dennoch weit von einer quantitativen experimentellen Bestätigung der Theorie von Ahagon und Gent entfernt. Es wurden noch weitere Experimente diesbezüglich durchgeführt, wobei die Hauptidee darin besteht, dass man nicht von Adhäsionsarbeit W_A sprechen sollte, sondern eher von einer Schwelladhäsionsenergie G_0 , welche sich auf den konkret betrachteten Verbund bezieht:

$$W_B = G_0 + f(G_0) \zeta \quad (16)$$

Ziel der Adhäsionsforschung ist es, G_0 , f und ζ zu bestimmen, um daraus die tatsächliche Bindungsarbeit W_B zu berechnen. ([52], S. 170-174)

Folgende Kriterien lassen sich für einen gut haftenden Verbund festhalten:

- Lack oder Klebstoff sollte im Substrat löslich sein (Diffusionstheorie)
- Lack oder Klebstoff muss Substrat benetzen (Benetzbarkeit)
- Substratoberfläche sollte eine Mikromorphologie zur Verankerung aufweisen (Mechanische Theorie)
- Schwach gebundene Schichten sollten entfernt werden (weak-boundary-layer-Theorie)
- Klebstoff oder Lack müssen niedrigviskos sein, um auch tiefe Poren des Substrats zu benetzen (Benetzbarkeit und mechanische Theorie)
- kovalente Bindungen sollten ermöglicht werden

Die experimentell ermittelte Arbeit zum Brechen von Verbunden hängt von der Schwelladhäsionsenergie G_0 ab, welche durch eine Funktion f und einen Faktor ζ moduliert wird, die die realen Versuchsbedingungen und die Art des Energieverbrauchs in Verformungsprozesse widerspiegelt. ([52], S. 176)

2.4.2 Wechselwirkungen am Verbund PP-EPR-TALC – PUR-Lack

Nachdem die allgemeinen Theorien der Adhäsion bekannt sind, soll nun auf deren Relevanz für das in dieser Arbeit betrachtete System *PUR-lackiertes TPO* eingegangen werden. Es lassen sich fünf Einflussfelder definieren: *Substratmaterial*, *Substratverarbeitung*, *Oberflächenvorbehandlung*, *Beschichtungsmaterial* und *Beschichtungsprozess* (inkl. Trocknung). Da sich viele Phänomene über mehrere Einflussfelder erstrecken, wird hier lediglich zwischen Substrateffekten (inkl. *Chemie der Oberfläche*) und Lackeffekten unterschieden. Die Darstellung der Effekte des Substrats folgt, soweit möglich, dem Tiefenprofil technischer Kunststoffe. Für den Lack erfolgt die Unterteilung nach mikroskopischen und makroskopischen Aspekten.

2.4.2.1 Einflüsse der Substratseite

In Kapitel 2.1 wurde ausführlich auf die Bestandteile technischer Kunststoffe eingegangen, welche sich unter den Begriffen Basispolymer, Füllstoffe und Additive zusammenfassen lassen. Auch deren Einfluss zusammen mit den Verarbeitungsbedingungen auf die späteren Eigenschaften des Bauteils wurde besprochen.

Additive, insbesondere Gleitmittel (intern wie extern), werden bei Enthaftungsproblemen meistens als erstes ins Auge gefasst. Denn diese dienen gerade dazu, dass das Bauteil keine zu große Haftung zum Spritzgusswerkzeug aufbaut. Tatsächlich sind sie auch auf der Kunststoffoberfläche vorhanden und werden auch durch *SnowClean*-Reinigung nicht entfernt [42]

Ryntz et al. und Hilt et al. postulieren, dass diese Additive als *weak-boundary-layer* auf TPOs wirken und es dadurch zu Lackablösungen kommt [50, 54, 55]. Wilke et al. und Jacobasch et al. weisen nach, dass es bei PP auch zu nachträglicher Migration von Additiven, begünstigt durch Temperatur (z.B. durch Beflammprozess) oder Lösemittel (z.B. aus Lack) kommen kann [56, 57].

Eine ähnliche Wirkung wird sogenanntem *low-molecular weight oxidized material* (LMWOM) zugesprochen. Hilt et al. finden auf plasmabehandeltem PP niedermolekulare Abbauprodukte von PP und stellen deutliche Haftungsprobleme beim Bedrucken fest [49, 50].

Wie bereits beschrieben, zeigen Littek et al., dass bereits der Spritzgussprozess zu Kettenbrüchen und Polymerabbau führt [19]. Es ist plausibel, dass sich die erzeugten kompakten Moleküle aufgrund mangelnder Löslichkeit auf der Kunststoffoberfläche ansammeln.

Seit den 30er Jahren ist bekannt, dass die Beflammung von PP-Compounds zu einer verbesserten Lackhaftung führt. ([6], S. 51) Die erzeugten Spezies wurden bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Ernst et al. zeigen, dass eine direkte Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt der Oberfläche und der Lackhaftung besteht. [4]

Hirlinger et al. weisen eine hohe Wechselwirkung der oxidierten PP-Oberfläche mit Klebstoffen nach und erreichen bereits bei 3 % Sauerstoffgehalt so hohe Klebekräfte, dass sie die kohäsive Festigkeit des Substrats übertreffen. [46]

Nihlstrand et al. untersuchen plasmabehandeltes, lackiertes PP-EPDM Material und vertreten die These, dass ein hoher Anteil an Dien (EPDM enthält im Gegensatz zu EPR als vernetzende Komponente Diene) den Kettenabbau des PPs vermindert, da Dien bevorzugt oxidiert wird. Dieser Effekt soll zu einer geringeren Ausprägung einer LMWOM-Schicht führen. [58] Auch wenn im Material dieser Arbeit kein Dien vorhanden ist, ist es denkbar, dass je nach Oberflächenzusammensetzung eine variable Menge an Spaltprodukten entsteht, die die Haftung beeinflussen kann. Details zur Anbindung des PUR-Lacks an die oxidierte Oberfläche folgen unter Kapitel 2.4.2.2.

Zum Einfluss der Rauheit der PP-EPR-TALC-Oberfläche gibt es kaum Literatur. Lawniczak et al. berichten über verminderte Haftung bei steigender Rauheit. [59] Die Rauheit an sich scheint auch ein zu „einfacher“ Parameter zur Vorhersage guter Haftungseigenschaften zu sein, denn sie berücksichtigt lediglich die maximalen Höhen und Tiefen der Oberfläche (mit Ausnahme des Rauheitskoeffizienten). Viel entscheidender ist nach Kapitel 2.4.1 *Mechanische Theorie* die Mikrostruktur der Oberfläche im Sinne feiner Poren. Es sei aber angemerkt, dass die Aktivierung (Beflammung, Plasma) feine Oberflächenstrukturen leicht zerstören kann (vgl. [40] und Kapitel 3.6.1), wodurch die mechanische Wechselwirkung erschwert wird.

Der Spritzgussprozess erzeugt durch Scherung bekanntermaßen orientierte Strukturen in den oberflächlichen Schichten des Kunststoffes. Ryntz et al. untersuchen lackiertes spritzgegossenes TPO und beobachteten mittels Polarisationsmikroskopie, dass angussnah eine gescherte Schicht von 57 μm Dicke und angussfern von 119 μm Dicke auftritt. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Kunststoffschmelze am Anguss noch heiß und niedrigviskos ist, und zäher und kühler wird, je weiter sie in das Werkzeug fließt. Dieser Effekt geht einher mit einer höheren Mikroeindringhärte und besserer Lackhaftung angussnah im Vergleich zur angussfernen Position [54]. Sie führen diese Effekte auf unterschiedliche Quellbarkeit durch Lösemittel des Lacks zurück (Details unter Kapitel 2.4.2.2).

Fujiyama et al. entdecken an spritzgegossenem PP, dass die Zugfestigkeit der gescherten Schicht höher ist als die des Kerns [34].

Es gilt als erwiesen, dass der Spritzgussprozess ein anisotropes Material erzeugt, dessen Eigenschaften sowohl tiefenabhängig als auch abhängig von der Entfernung vom Anguss variieren. Inwieweit diese Eigenschaftsunterschiede signifikant für Haftungsvorgänge sind, hängt von vielen Faktoren ab, in Bezug auf Materialien, Prüfmethode und Prozessen, und kann nicht allgemein beantwortet werden. Dies wird im Experimenterteil deutlich.

Talkum wird in Plättchenform als Füllstoff dem PP-EPR beigemischt und dient in erster Linie der Versteifung des Bauteils und der Verringerung von Schwindungseffekten bei Temperaturschwankungen. Talkum richtet sich durch die Strömungseffekte während des Spritzgusses parallel zur Oberfläche aus. [34] Es wirkt dadurch verstärkend in Bezug auf Biegekräfte, d.h. der E-Modul steigt [14]. Ein höheres Aspektverhältnis ist dabei vorteilhafter als ein höherer Anteil [28]. Diese mechanische Größe bezieht sich jedoch auf eine reine Biegebelastung senkrecht zur Talkumorientierung oder auf Zugbelastung parallel dazu. Für Haftungsvorgänge interessiert vielmehr die Zugfestigkeit senkrecht zur Oberfläche. Dazu liegen zum jetzigen Zeitpunkt keine Erkenntnisse vor.

Talkum als Mineral bildet kaum Wechselwirkung zum Polymer PP aus. Daher sollte für die Festigkeit senkrecht zur Oberfläche ein deutlicher Abfall bei steigendem Talkumgehalt zu erwarten sein. Versuche dahingehend sind in Kapitel 3.7 zu finden.

EPR erhöht die Schlagzähigkeit von PP und wirkt als Weichphase im Compound. Aus mechanischen Prüfungen ist bekannt, dass durch EPR die Reißdehnung (Dehnung in %, bei der der Zugstab reißt) zunimmt, da sich das amorphe EPR wesentlich weiter dehnen lässt als das teilkristalline PP. Gleichzeitig nimmt die Zugfestigkeit in Versuchen bis 12 % EPR-Gehalt zu und fällt erst danach ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass EPR zunächst als Rissverhinderer wirkt, was dem Effekt der Schlagzähigkeit entspricht. Erst wenn mehr als 12 % EPR vorhanden ist, wird der Compound insgesamt schwächer und die Zugfestigkeit sinkt. [25].

Die EPR-Partikel werden durch den Spritzgussprozess in den Randschichten in die Länge gezogen und stark deformiert, was die These aufkommen lässt, dass diese gescherten Partikel eine Schwachstelle darstellen können.

Kim et al. untersuchen diesen Effekt mit Peeltests, können aber keine Schwächung durch EPR feststellen. [29] Bei EPR gilt es zwei Effekte zu unterscheiden:

Zum einen soll EPR laut Tomasetti et al. die Lackhaftung zur Oberfläche verbessern, wobei die genauen Mechanismen noch nicht bekannt sind. [39] Wilke et al. nennen als Haupteffekt die Quellung des EPR, wodurch eine Verankerung des Lacks möglich wird. Zum anderen wirkt die Weichphase EPR auch als Schwachstelle im Substratverbund, welche durch Lösemittel geschwächt werden kann (identischer Mechanismus zum Quellen). [6] Dies bestätigen auch Kobayashi et al. [60]

2.4.2.2 Einflüsse der Lackseite

Bei Beschreibung der Adhäsionstheorien wurde klar, dass auch der Lack oder Klebstoff für eine gute Haftung bestimmte Voraussetzungen erfüllen muss. Die betrifft für PUR-lackiertes TPO vor allem die Aspekte kovalente Bindung, elektrostatische Wechselwirkung und Interdiffusion bzw. Quellung. Daneben müssen für den Lack noch weitere Bedingungen gegeben sein, die aber für jede Lackieraufgabe gelten, wie: Benetzung des Substrats, passende Schichtdicke, Einhalten der Verarbeitungsbedingungen etc.

PUR-Lacke besitzen durch die Isocyanatfunktion die Möglichkeit zur chemischen Bindung an OH-Gruppen der oxidierten TPO-Oberfläche (siehe Abbildung 34). [6, 57] Aber auch elektrostatische Effekte wie Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung und v. d. W.-Kräfte tragen zur Haftung bei. ([6], S. 52)

Als nachgewiesen gilt, dass die Haftung mit steigender Sauerstoffkonzentration, zumindest über einen begrenzten Bereich, zunimmt. [4, 46, 47] Dieser Effekt wird auch in eigenen Versuchen nachgewiesen (siehe Kapitel 3.5.3) und deutet darauf hin, dass kovalente Bindungen und elektrostatische Wechselwirkungen einen entscheidenden Anteil der gesamten Adhäsionsenergie ausmachen.

Härter mit Isocyanatgruppe

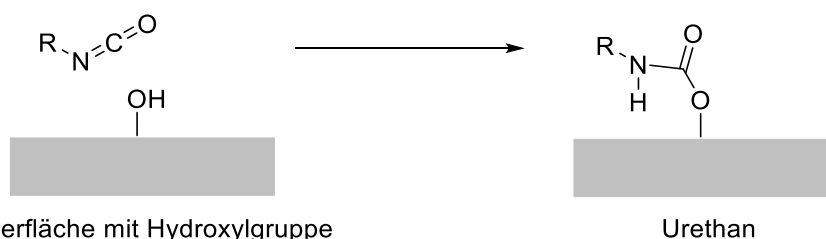


Abbildung 34: Kovalente Bindung der Isocyanatgruppe an eine OH-Gruppe der aktivierten Kunststoffoberfläche (nach [6], S. 108)

Die Interdiffusionstheorie an TPO lässt sich in zwei Bereiche aufteilen: Zum einen sollen Haftvermittler wie CPO (chlorierte Polyolefine), aber auch Lackkomponenten in das Substrat eindringen und dort zu einer Verankerung führen, was ein erwünschter Effekt ist. Zum anderen quellen Lösemittel des Lacks das

Substrat an und führen dadurch zu einer Aufräuhung der Oberfläche und zu Schwachstellen im Substratverbund.

Clemens et al. beobachten, dass CPO keine tiefe Penetration ($> 1 \mu\text{m}$) in das Substrat TPO zeigt, aber in den Basislack vordringt. [61] Deng et al. weisen eine Interdiffusionsschicht von einigen 10 nm Dicke im Substrat TPO nach. Ein vollkommen anderes Ergebnis erhalten Ryntz et al. mit einer Schichtdicke von 7-14 μm , welche sie durch fluoreszenzmarkiertes CPO nachweisen. [54] Dabei ist anzumerken, dass CPO basierte Haftvermittler noch zusätzliche Komponenten wie Lösemittel enthalten, welche quellend wirken und dadurch die Diffusion in das Substrat stark beeinflussen. Insbesondere die hohe mittlere Molmasse von CPO um 15.000 Dalton lässt eine deutlich geringere Diffusionsneigung erwarten und zeigt, dass hier weitere Effekte diffusionsbegünstigend wirken (Quellung).

Ryntz et al. beschreiben auch, dass es bei CPO um die Abwägung zweier Prozesse geht: CPO mit hohem Chlorgehalt erzeugt starke Wechselwirkung zum Lack, wohingegen ein geringer Chlorgehalt zu einer besseren Löslichkeit im unpolaren Substrat TPO führt. Auch dies erklärt die z.T. sehr unterschiedlichen Penetrationstiefen. [54]

In Bezug auf Lackierung ohne Haftvermittler, also ohne CPO, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, gibt es bisher keine Erkenntnisse, inwieweit Lackkomponenten ähnliche Diffusionseffekte zeigen. Es ist aber stark davon auszugehen. Denn für bestimmte Lösemittel, die auch in Lackformulierungen vorkommen, wurde eine quellende Wirkung bei TPO und PP/EPDM nachgewiesen. So zeigen Wilke et al., dass Xylol nach 1 h Einwirkzeit bei 80 °C eine Gewichtszunahme von 35 % bei PP/EPDM verursacht und bei RT innerhalb von 24 h immerhin noch 15 %. Nach 30 min dringt Xylol ca. 800 μm in das Substrat ein und schwächt das Material in Bezug auf Härte um Faktor 4, wobei selbst nach 3 Monaten Lagerung der Ausgangszustand noch nicht erreicht ist. Auch Butylacetat, welches ein Standardlösemittel für Lacke ist, zeigt ähnliche Effekte in abgeschwächter Form.

Als ausgesprochen hilfreich zur Bewertung der Quellneigung haben sich die Hansen-Löslichkeitsparameter erwiesen. Diese stellen, wie die beschriebenen Hildebrand-Parameter, ein Konzept zur Vorhersage von Löslichkeiten dar. Hansen berücksichtigt dabei dispersive und polare Wechselwirkung sowie Wasserstoffbrückenbindung. [6, 62]

In Bezug auf TPO zeigen Ma et al., dass Xylol die EPR-Partikel anquillt.

Die EPR-Partikel in Oberflächennähe sind durch den Scherprozess normalerweise stark abgeflacht. Das Aufquellen führt zu einer lokalen Anhebung der Oberfläche, sodass eine „hügelige“ Morphologie der TPO-Oberfläche entsteht. [63]

Auch Ryntz et al. untersuchen die Quellbarkeit von TPO und legen Materialproben für 30 min bei 25 °C in verschiedenen Lösemitteln ein. Das Ergebnis zeigt Abbildung 35. Ryntz et al. folgern daraus, dass in Lacken Lösemittel mit einer hohen Verdunstungsrate eingesetzt werden sollten, da im Substrat verbleibendes Lösemittel eine Schicht geringer Festigkeit bildet und es dadurch zu kohäsivem Versagen kommt. [32] Dies setzt aber voraus, dass die Lackformulierung derartige Lösemittel zulässt und dadurch keine Verarbeitungs- und Qualitätsprobleme entstehen.

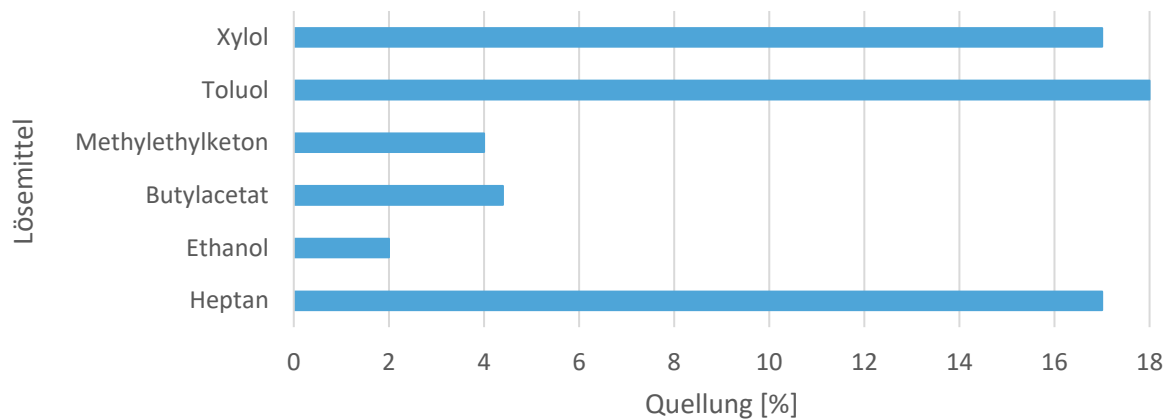


Abbildung 35: Quellung von TPO durch unterschiedliche Lösemittel nach 30 min bei 25 °C (nach [54])

2.5 Lack-Prüfverfahren

Wie bereits deutlich wurde, ist die Messung spezifischer Wechselwirkungen zwischen Beschichtung und Substrat kaum möglich. Dennoch können Haftungsprüfungen den makroskopischen Effekt der Haftfestigkeit oder Verbundfestigkeit als Summe sämtlicher adhäsiver Mechanismen darstellen.

Die DIN EN 971-1 definiert die Haftfestigkeit als die Gesamtheit der Bindungskräfte zwischen der Beschichtung und ihrem Untergrund. Die erhaltenen Werte der Haftfestigkeit unterscheiden sich je nach Prüfmethode. Es wird zwischen qualitativen und quantitativen Verfahren unterschieden, die nachfolgend dargestellt sind. ([6], S. 109) Eine präzise Erklärung der Methoden erfolgt bei der entsprechenden Anwendung im Experimententeil.

Aus Sicht des Autors sollte statt von quantitativen eher von semi-quantitativen Methoden gesprochen werden, da andernfalls der Eindruck entsteht, man könne die Haftung in Form eines Absolutwertes ausdrücken.

2.5.1 Qualitative Verfahren

Qualitative Verfahren zur Haftungsprüfung lassen sich auch unter dem Begriff „Gebrauchsprüfverfahren“ zusammenfassen. Sie sind sehr nah an realen Belastungen orientiert und helfen bei der Entscheidung, ob der Lack diesen Belastungen standhält oder nicht. Die beiden häufigsten Methoden sind die Gitterschnittprüfung GS (DIN EN ISO 2409) und der Druckwasserstrahltest DST (DIN EN ISO 16925). ([6], S. 109)

2.5.1.1 Gitterschnittprüfung

Für die Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 wird in die Beschichtung ein rechtwinkliges Gitter aus Ritzspuren eingebracht. Bei Lackschichtdicken $< 60 \mu\text{m}$ betragen die Abstände der Ritze auf Kunststoffen 1 mm (trifft für diese Arbeit zu). Es müssen 6 Ritze senkrecht und 6 Ritze waagrecht erzeugt werden, welche ein Gitter aus 25 Quadraten à 1 mm x 1 mm ergeben. Ein Werkzeug, welches diese Anforderungen erfüllt, ist in Abbildung 36 zu sehen. Die beiden äußeren Klingen in 2 mm Abstand heißen Führungsschneiden und dienen der einfacheren Handhabung. Auch die Klingensform ist in der Norm definiert.

Abbildung 37 zeigt das Schnittbild, welches sich bei korrekter Anwendung ergibt. Bereits bei Applikation der Ritze kann es zu Lackabplatzungen kommen, insbesondere wenn der Lack spröde ist. Für diesen Fall erfolgt direkt die Bewertung

des Schadensbildes anhand von Vergleichsbildern der Norm. Ein Gitterschnittkennwert 0 steht für keine Ablösung und ein Kennwert von 5 für über 65 % abgeplatzte Lackfläche. Je nach Vereinbarung kann zusätzlich ein spezifiziertes Klebeband auf die geritzte und mit Bürste gesäuberte Fläche aufgebracht werden. Dieses wird dann innerhalb von 0,5 s bis 1,0 s in einem Winkel von 60° mit gleichmäßiger Geschwindigkeit abgezogen. Auch eine wiederholte Durchführung des Klebebandabzugs ist zulässig. Danach erfolgt die Beurteilung analog. Es wird an mindestens drei Stellen geprüft. Die DIN EN ISO 2409 weist darauf hin, dass die Gitterschnittprüfung nicht als Verfahren zur Messung der Haftfestigkeit anzusehen ist. [1, 6]

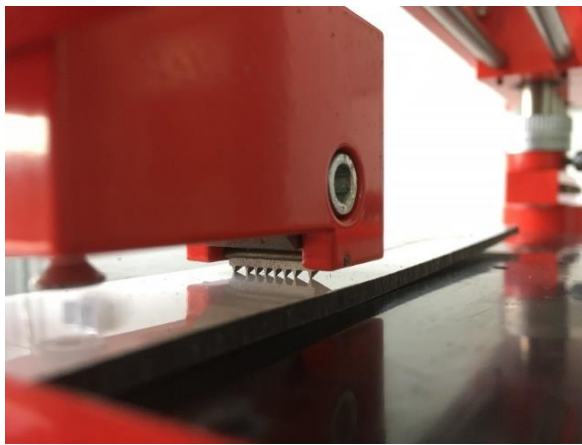


Abbildung 36: Gitterschnittwerkzeug auf Lackoberfläche zur Durchführung der Gitterschnittprüfung

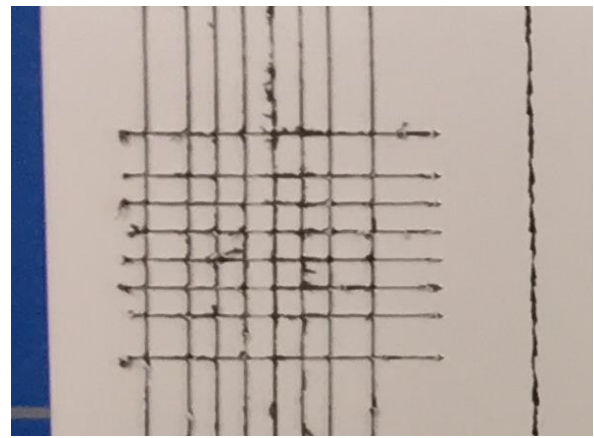


Abbildung 37: Gitterschnitt auf lackiertem PP-EPR-TALC-Material; Ritzabstand: außen: 2 mm, innen: 1 mm

Trotz Normierung variiert die Durchführung des Gitterschnitts stark. Die Anzahl der Schnitte, der Schneidenabstand, der Klingentyp und die Klebekraft des Klebebands sind nur einige Parameter. In der Praxis treten oft gekrümmte Flächen auf. Die Norm erlaubt jedoch nur Prüfung an planen Flächen. ([41], S. 520-524) Das *Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA* ermittelt 2013 als Haupteinfluss für unterschiedliche Ausfallbilder die Haftkraft des Klebebands. [64]

Die Stärke der Gitterschnittprüfung ist ihre sehr einfache Anwendbarkeit und die Praxisnähe. Was aber den Nachteil mit sich bringt, dass ihre Ergebnisse als rein qualitativ zu betrachten sind.

2.5.1.2 Druckwasserstrahltest

Der Druckwasserstrahltest (auch Dampfstrahltest) wird in der Norm DIN EN ISO 16925 als „Prüfung der Beständigkeit von Beschichtungen gegen Druckwasserstrahl“ bezeichnet. Auch dieses Verfahren ist, wie die Norm bereits beschreibt, ein sehr praxisnahes Prüfverfahren

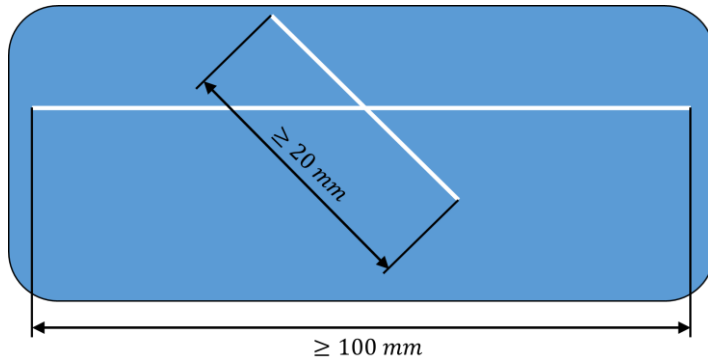


Abbildung 38: Ritzschema des Andreaskreuzes zur Durchführung des Druckwasserstrahltests DIN EN ISO 16925 (nach [1])

und rein qualitativ. Der Druckwasserstrahltest ist vor allem im Automobilbereich verbreitet. Er simuliert die Beanspruchung einer beschädigten Lackoberfläche durch einen heißen Hochdruckwasserstrahl, wie sie auch in Waschanlagen vorkommt.

Um den Lack vorzuschädigen, wird ein sogenanntes Andreaskreuz eingeritzt (siehe Abbildung 38). Die Probe wird anschließend in einer Prüfkammer befestigt, die die gesamte Technik zur Erzeugung des heißen Hochdruckwasserstrahls beinhaltet. Der austretende Wasserstrahl wird durch eine spezielle Düsenform aufgeweitet und ist so ausgerichtet, dass das Strahlprofil den langen Ritz aus Abbildung 38 trifft. Die Norm gibt drei bevorzugte Prüfparametersätze an, die in Tabelle 6 zu sehen sind. In dieser Arbeit wird Verfahren C verwendet. Als Strahlmittel sollte demineralisiertes Wasser eingesetzt werden. [1]

Tabelle 6: Prüfparameter für Druckwasserstrahltest nach DIN EN ISO 16925 [1]

Prüfverfahren	Wassertemperatur [°C]	Auftreffwinkel [°]	Düsenabstand [mm]	Durchfluss [l/min]	Dauer [s]
A	60 ± 2	90 ± 2	100 ± 1	11,3 ± 0,2	30 ± 1
B	60 ± 2	90 ± 2	100 ± 1	11,3 ± 0,2	60 ± 1
C*	60 ± 2	90 ± 2	130 ± 1	11,3 ± 0,2	60 ± 1

* verwendet

Zur Bewertung gibt die Norm Vergleichsbilder mit Kennwerten von 0 (keine Lackablösung) bis 5 (großflächige Ablösung) an. Zusätzlich kann die maximal abgelöste Breite, ausgehend vom Ritz, erfasst werden. Auch die Bestimmung der abgelösten Fläche ist nach Norm zulässig. Sofern beurteilbar, muss die Trennebene der Enthftung angegeben werden, also das entsprechende Schadensbild nach Kapitel 2.4. [1]

Zur Ritzapplikation sind Cuttermesser sowie Ritzstichel nach *Sikkens* oder nach *van Laar* geeignet (Details unter Kapitel 3.4), wobei die Eindringtiefe in das Substrat so gering wie möglich gehalten werden sollte. Vor Prüfung müssen die Proben

mindestens 7 Tage bei Raumtemperatur lagern. Die Kalibrierung des Druckwasserstrahlgerätes hat in Bezug auf folgende Parameter zu erfolgen: Wassertemperatur, Durchfluss, Dauer, Strahlbild. Das Strahlbild wird mit Hilfe eines Polystyrol-Hartschaumstoffblocks bewertet. Der Block wird identisch zur Probe eingelegt und mit Verfahren B (Tabelle 6) bestrahlt, wodurch der Wasserstrahl einen Graben definierter Breite, Länge und Tiefe in das Material fräst. Die Länge muss (75 ± 5) mm und die Breite (8 ± 1) mm betragen. Visuell wird die Homogenität in Bezug auf Tiefe und Geradlinigkeit des Grabens beurteilt. [1]

Vor Einführung der Norm DIN EN ISO 16925 wurden bis zu 15 verschiedene Spezifikationen des Druckwasserstrahltests (DST) angewandt. ([6], S. 111) Hier hat die Norm in Bezug auf die Durchführung des Tests einen praktikablen Rahmen geschaffen. Dennoch bleibt es ein qualitatives Verfahren, welches die Widerstandsfähigkeit des Lacks gegenüber einem heißen Hochdruckwasserstrahl beurteilt. Die Klärung der Aussagekraft des DST in Bezug auf die Beurteilung der Haftfestigkeit von Lack auf TPO stellt ein zentrales Element dieser Arbeit dar und wird in den Kapiteln 3.3 bis 3.5 behandelt.

Das *Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA* nennt über 13 Prüfparameter, welche sich auf das Ergebnis des Druckwasserstrahltests auswirken, darunter sind u.a. Düsengeometrie, Druckprofil des Strahls, Probenausrichtung, Ritzqualität und Ritzgerät [2, 3]. Da die Ritzapplikation meist manuell durchgeführt wird, ergeben sich prüferabhängig starke Unterschiede in der Ritztiefe. Auch eine Mindeststichprobengröße nennt die Norm nicht. Verbreitet ist $n = 20$ ([6], S. 111).

Die Herausforderung des DST auf lackiertem Kunststoff wie TPO ist, dass der Lack in seinen mechanischen Eigenschaften dem Kunststoff deutlich ähnlicher ist als bspw. Metall. Dies führt beim Ritzen und unter Belastung des DST zu komplexen Effekten, welche schwer vorhersehbar sind. Einige dieser Effekte werden in Kapitel 3.4 untersucht.

2.5.2 (Semi)-quantitative Verfahren

Die nachfolgend beschriebenen Verfahren sind weiter von der Praxis entfernt und aufwändiger in Durchführung sowie Auswertung. Sie liefern aber im Gegenzug (semi)-quantitative Werte zur Beurteilung der Haftfestigkeit. Wie bereits einführend erwähnt, sollte nicht von „rein“ quantitativen Methoden zur Ermittlung der Größe „Haftung“ gesprochen werden. Denn die Haftung ist eine aus vielen Wechselwirkungen zusammengesetzte Größe. Je nach Prüfmethode tragen unterschiedliche Wechselwirkungen mehr oder weniger zur gemessenen Haftkraft bei.

Zu den häufigsten Haftungsprüfverfahren für Lacke zählen der Stirnabzugtest und der Peeltest (Rollenschälversuch). Auch wenn in dieser Arbeit nur der Peeltest durchgeführt wird, soll zunächst kurz der Stirnabzugtest vorgestellt werden, um den Entscheidungsweg zum konkret angewandten Verfahren nachvollziehen zu können (siehe Kapitel 3.5.1). Den vorgestellten Verfahren ist gemein, dass sie die Kraft erfassen, welche zum Ablösen eines Flächenteils der Beschichtung nötig ist.

2.5.2.1 Stirnabzugtest

Der Stirnabzugtest ist in der Norm DIN EN ISO 4626 beschrieben als „Prüfverfahren zur Abschätzung der Haftfestigkeit einer einschichtigen Beschichtung oder eines Mehrschichtsystems aus Lacken, (...) durch Messung der minimalen Zugspannung, die erforderlich ist, um die Beschichtung senkrecht vom Untergrund abzutrennen oder abzureißen“.

Dazu wird ein Prüfstempel auf die Oberfläche aufgeklebt (siehe Abbildung 39). Eine Zugprüfmaschine zieht mit definierter Geschwindigkeit den Prüfstempel senkrecht ab und erfasst die notwendige Kraft. Diese Kraft, bezogen auf die Querschnittsfläche des Stempels, ergibt nach DIN EN 13494 die Haftzugfestigkeit in N/mm^2 (= MPa) und entspricht der Bruchspannung der Beschichtung. Das Versagensbild muss zusätzlich erfasst werden.

Um kohäsive Brüche im Klebstoff zu vermeiden, sollte dieser eine höhere kohäsive Festigkeit besitzen als alle anderen Materialien im Verbund. Um adhäsives Versagen zwischen Klebstoff und Stempel sowie zwischen Klebstoff und oberster Beschichtung

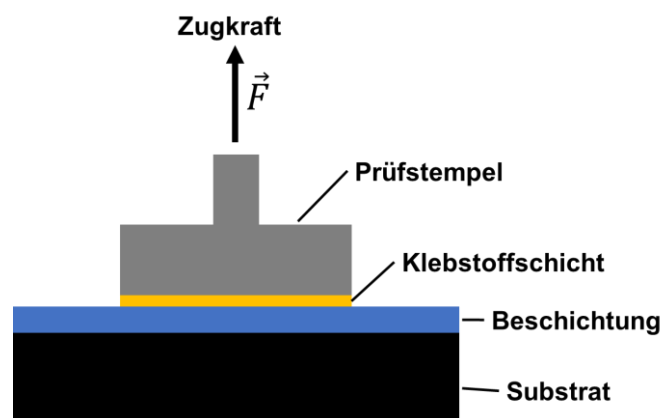


Abbildung 39: Schema des Stirnabzugtests nach DIN EN ISO 4626 (nach [6], S. 112)

zu vermeiden, muss auch die Haftfestigkeit des Klebstoffs ausreichend hoch sein. Umliegendes Material außerhalb des Prüfstempels kann auch mittels Fräsen entfernt werden, um die geprüfte Fläche besser von der restlichen Fläche abzugrenzen. ([6], S. 111-112)

2.5.2.2 Peeltest

Der Peeltest wird in der DIN SPEC 91063 als eine Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Beschichtungen beschrieben, ist aber selbst nicht normiert. Dabei wird ein Streifen des Beschichtungsfilms der Breite b unter einem Winkel von 90° mittels einer Zug-

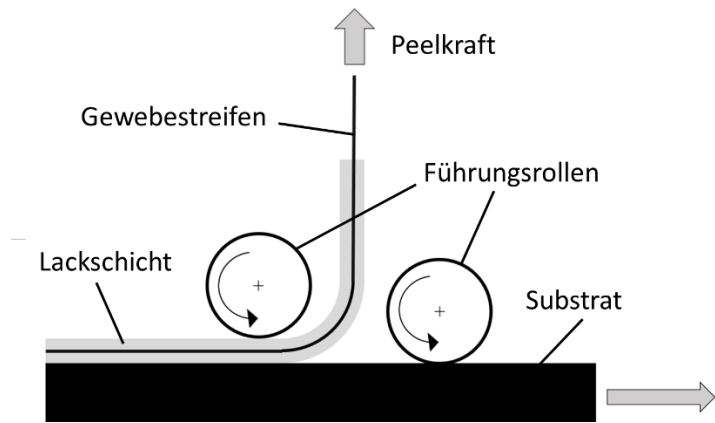


Abbildung 40: Schema zum Versuchsaufbau des Peeltests

prüfmaschine vom Untergrund abgezogen und die Kraft F sowie der Abzugsweg a erfasst. Da die Beschichtung selbst oft nicht reißfest genug ist, um sie direkt abzuziehen, wird in die Beschichtung ein Textilgewebe eingebettet. Dadurch entsteht ein loses Ende, an welchem gezogen werden kann. [6, 65] Neben dem 90° -Peeltest ist auch die 180° -Methode bekannt ([66], S. 150).

Als Versuchsvorrichtung dient der Aufbau des *Rollenschälversuchs* (siehe Abbildung 40), welcher in der DIN EN 1464 beschrieben ist. Dort geht es aber um die Prüfung von Verklebungen zwischen starrem und flexiblem Füge teil und nicht um Beschichtungen. [67]

Die gemessene Abzugskraft F wird auf die Streifenbreite b bezogen und ist zu ihr direkt proportional. [6, 67] Gleichzeitig stellt F/b auch die Abzugsarbeit W pro Fläche A dar, was leicht ersichtlich wird, wenn der Bruch mit dem Abzugsweg a erweitert wird ([6], S. 113):

$$\frac{F}{b} = \frac{F \cdot a}{b \cdot a} = \frac{W}{A} \quad (17)$$

Die DIN SPEC 91063 schlägt als Probenbreite 15 mm vor, wobei aus Gründen effektiver Ausnutzung der Probenfläche in dieser Arbeit 20 mm verwendet werden. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min bei einem Abzugsweg von mindestens 100 mm. Aus dem Weg-Kraft-Diagramm wird schließlich eine mittlere

Abzugskraft bestimmt und die Versagensart notiert. Der Stichprobenumfang ist $n = 6$ (Norm: $n \geq 5$). [65]

Mit dem Wissenshintergrund aus Kapitel 2.4 zur Schnittstelle Lack-Substrat und den Adhäsionstheorien wird klar, dass das Einbringen eines Gewebes in die Lackschicht die Abzugsarbeit beeinflussen wird. Die abgezogene Schicht wird dicker und damit auch steifer. Kinloch et al. beschäftigen sich 1994 ausführlich mit den Effekten des Peeltests. Die reine Adhäsionsenergie G [J/m^2] wird beschrieben als:

$$G = \frac{1}{b} \left(\frac{dU_{ext}}{da} - \frac{dU_S}{da} - \frac{dU_{dt}}{da} - \frac{dU_{db}}{da} \right) \quad (18)$$

Dabei ist dU_{ext} die aufgebrauchte Arbeit während des Peeltests, dU_S die gespeicherte Dehnungsenergie im abgelösten Peelstreifen, dU_{dt} die verbrauchte Energie durch plastische Dehnung des Peelstreifens und dU_{db} die durch Biegung des Peelstreifens an der Peelfront verbrauchte Energie. Gelingt es, alle Einzelenergien zu bestimmen, lässt sich die Größe G berechnen, welche dann unabhängig von der Prüfgeometrie

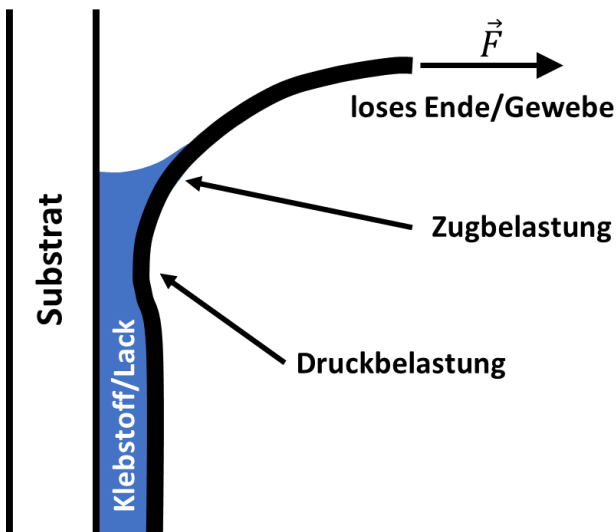


Abbildung 41: Geometrie der Peelfront im Querschnitt nach Spies und Kaelble ([52], S. 79)

oder den Prüfparametern ist. [68]

Spies und Kaelble wenden das Konzept der Balkenbiegung auf elastischem Untergrund auf den Peelvorgang an und können die Kontur, welcher der abgezogene Peelstreifen im Übergangsbereich an der Peelfront folgt, mathematisch beschreiben. Überraschenderweise handelt es sich um eine gedämpfte Wellenfunktion, deren Wellenlänge von den Eigenschaften der

Verbundmaterialien abhängt (siehe Abbildung 41). Direkt an der Peelfront kommt es daher sogar zu einer Druckbelastung. Dieser Effekt lässt sich auch experimentell bei drucksensitiven Klebebändern beobachten, welche sich beim Abziehen durch diesen Effekt noch fester an den Untergrund binden. ([52], S. 75-81)

Auch wenn der Peeltest in der Adhäsionsforschung durchaus bekannt ist, wie in Kapitel 2.4 deutlich wurde, ist seine Anwendung im Lackierumfeld sehr selten. Nihilstrand et al. untersuchen mit Hilfe des Peeltest den Einfluss von Comomeren [69] und Plasmabehandlung [58] bei PP- und TPO-Substraten auf die Lackhaftung.

Lawniczak et al. führen Versuche zu chlorierten Polyolefinen (CPO) als Haftvermittler durch. [59] Auch Clemens et al. wenden den Peeltest in diesem Bereich an. [61] Farris et al. nutzen die Kalorimetrie, um Deformationsenergien während des Peelens zu ermitteln. [70] Kobayashi et al. nutzen einen 180°-Peeltest um die oberflächennahe Struktur von PP/EPDM zu untersuchen. [60]

Details zur Probevorbereitung und Durchführung des Peeltest folgen in Kapitel 3.5.

3 Experimentaltteil

Der Experimentaltteil gibt weitgehend chronologisch die durchgeführten Versuche und gewonnenen Erkenntnisse wieder. Die Vorstellung und Diskussion der einzelnen Themen erfolgt kapitelweise. Verwendete Methoden, welche in Kapitel 2 noch nicht hinreichend erklärt wurden, werden erläutert. Jedes Kapitel beginnt mit einer Arbeitshypothese, welche auf Grundlage bisheriger Erkenntnisse und Literatur verfasst ist.

Die Kernfrage vorliegender Arbeit lautet:

Warum treten beim Druckwasserstrahltest auf lackiertem PP-EPR-TALC stark streuende und räumlich unsystematische Ausfälle in Form semi-kohäsiver Lackablösungen auf?

Zur Beantwortung dieser Frage wird zunächst der Ausgangszustand erfasst, welcher einen deutlichen Hinweis auf die Beteiligung des Substrats am Versagensmechanismus liefert. Dementsprechend widmet sich diese Arbeit größtenteils dem Substrat bzw. dessen Oberfläche. Anschließend erfolgt die Untersuchung des Spritzgusseinflusses, da dortige Prozesse wie Scherung zu den beobachteten Versagensbildern führen können. Im Laufe der Versuche stellt sich die Frage nach der Zuverlässigkeit des Druckwasserstrahltests am betrachteten System. Dieser wird daraufhin in Bezug auf Validität geprüft und mit der Alternativmethode Peeltest verglichen, die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt und optimiert wird. Um die Auswirkung der einzelnen Produktionsprozesse auf die Kunststoffoberfläche besser zu verstehen, wird diese anhand verschiedener Oberflächenparameter ortsaufgelöst charakterisiert. Der letzte Versuchsblock befasst sich mit dem Einfluss einzelner Kunststoffkomponenten auf mechanische Kenngrößen und der Haftfestigkeit des Lacks unter Zuhilfenahme des Peeltests.

3.1 Erfassung des Ausgangszustands

Üblicherweise wird an spritzgegossenen lackierten Bauteilen zur Qualitätskontrolle an mehreren Stellen der Druckwasserstrahltest DST (und andere Tests) durchgeführt. Im vorliegenden Fall sind es z.B. 20 Prüfstellen an einem Stoßfänger. Im Rahmen dieser Prüfungen traten sporadisch Lackablösungen auf, welche keine räumliche (bauteilbezogene) oder zeitliche Systematik aufwiesen. Auch die Anzahl der Ausfälle pro Bauteil ist nicht konstant. Lediglich das Versagensbild ist größtenteils identisch und entspricht einem semi-kohäsiven Versagen (siehe Kapitel 2.4). Es kommt zu einer Aufrauung des Substrats bei Ablösung des Lacks mit nur geringfügiger Ablösung von Substrat.

Dazu ist anzumerken, dass das Beprobungsraster zwar Probenpositionen vorsieht, diese aber von Hand und ohne Schablone auf das Bauteil übertragen werden. Dies führt zu Abweichungen von ca. ± 5 cm in Bezug auf die Prüfstelle. Um diesen Effekt als Ursache für das nicht vorhandene Ausfallmuster auszuschließen, wird eine Schablone angefertigt, welche es ermöglicht, Prüfstellen auf ± 5 mm festzulegen.

Hypothese 3.1

Sollten Fertigungsprozesse des lackierten Spritzgussbauteils zu einer räumlich heterogenen Haftungskraft führen, sollte sich diese als Ausfallmuster im DST zeigen. Da Spritzguss, Vorbehandlung und Lackierung weitgehend symmetrische Prozesse sind, wäre ein symmetrisches Ausfallbild ein deutliches Indiz für deren Beteiligung.

3.1.1 Probenherstellung

Zur Prüfung auf ein Ausfallmuster dienen vier identische Stoßfänger mit uni weiß-Lackierung im 2-Schicht-Aufbau (PUR-Basislack und PUR-Klarlack) aus der Serienproduktion, welche vor Prüfung mind. 7 d unter Normklima gelagert wurden. Abbildung 42 zeigt die einzelnen Prozesse, welche bis zum fertigen, lackierten Bauteil durchlaufen werden.



Abbildung 42: Prozessablauf zum lackierten Spritzgussbauteil

Auf die genauen Prozessparameter kann nicht eingegangen werden, da diese der Geheimhaltung unterliegen. Im weiteren Verlauf ab Kapitel 3.2 erfolgen die Experimente auf spritzgegossenen Versuchsplatten – dort sind auch konkrete Parameter genannt. Das verwendete PP-EPR-TALC-Substrat ist ein kommerzielles Material und stammt von der Firma *Borealis*. Alle Versuche bis einschließlich Kapitel 3.6 werden mit diesem Material, bezeichnet als *Mat09*, durchgeführt. Seine Kennwerte sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Kennwerte des verwendeten kommerziellen PP-EPR-TALC-Materials *Mat09* der Firma *Borealis*

Parameter	Wert	Einheit
Dichte	980	kg/m ³
Melt Flow Rate (MFR) (230 °C; 2,16 kg)	14	g/10min
E-Modul (2 mm/min)	1500	MPa
Zugfestigkeit (50 mm/min)	18	MPa
Charpy Schlagzähigkeit, gekerbt (23 °C)	65	kJ/m ²
Charpy Schlagzähigkeit, gekerbt (-20 °C)	12	kJ/m ²
Schmelzbereich	130-170	°C
Zündtemperatur	> 320	°C
EPR-Gehalt	13	%
Talkum-Gehalt	13	%

3.1.2 Beprobungsraster und Durchführung des DST

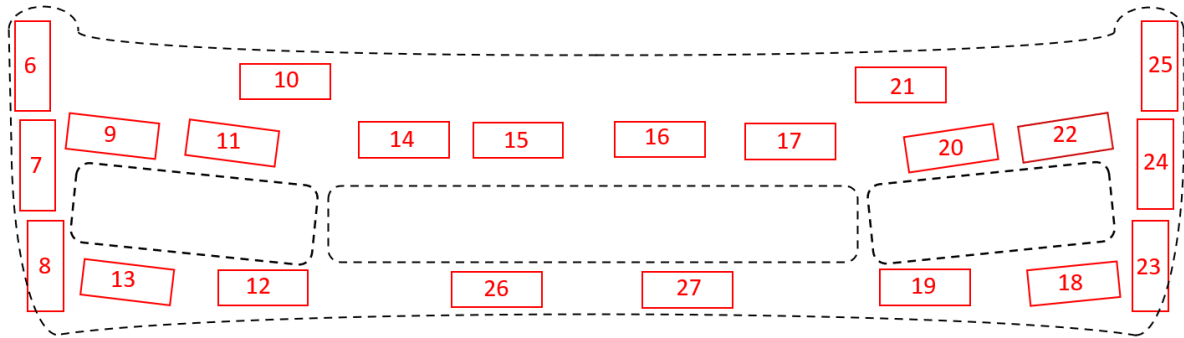


Abbildung 43: Vereinfachtes Schema des Beprobungsrasters für den Druckwasserstrahltest DST an einem Stoßfänger (STF); aus Geheimhaltungsgründen sind Konturen und Positionen leicht verändert

Ein vereinfachtes Schema des Beprobungsrasters zeigt Abbildung 43. Dieses beinhaltet im Gegensatz zur regulären Prüfung zwei zusätzliche Prüfstellen mit Nr. 26 und Nr. 27 (insgesamt 22 Stellen). Die Nummerierung beginnt bei 6, da die ersten 5 Nummern für andere Prüfungen reserviert sind. Mit Ausnahme der zusätzlichen Prüfstellen 26 und 27 verhalten sich die restlichen symmetrisch, d.h. z.B. 6 und 25 oder 7 und 24 usw.

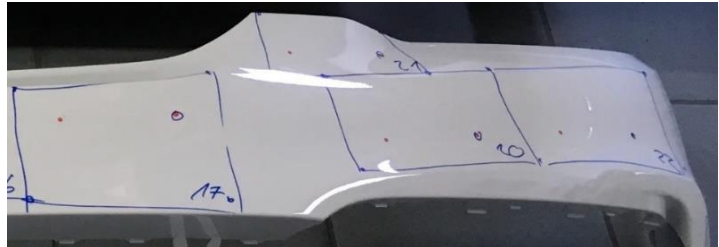


Abbildung 44: Markierte Beprobungsstellen 17, 20, 21 und 22 der rechten Seite eines STFs

Durch die Schablone werden die Positionen auf das Bauteil übertragen (siehe Abbildung 44). Ein roter Punkt, sowie ein blau umrandeter roter Punkt markieren Ritzanfang bzw. Ritzende. Diese Orientierungshilfe wird benutzt, damit alle Proben in identischer Ausrichtung geritzt und in das Druckwasserstrahlgerät eingelegt werden. Alle Markierungen verhalten sich symmetrisch in Bezug auf den Stoßfänger.



Abbildung 45: Ritzten des Andreas-Kreuzes mittels Cuttermesser von Hand



Abbildung 46: Druckwasserstrahltest in Aktion

Die Einzelproben werden mittels Bandsäge großzügig ausgeschnitten (blaue Linien in Abbildung 44) und anschließend nach Norm DIN EN ISO 16025 von Hand mittels Cutter-Messer mit einem Andreas-Kreuz angeritzt (siehe Abbildung 45; vgl. Kapitel 2.5.1.2).

Die präparierte Probe wird in das Druckwasserstrahlgerät (*Walter Cleaning Systems* mit Düse *PMEG 2506-1*), mit dem umrandeten roten Punkt zum Prüfer gerichtet, eingelegt. Ein Laser hilft bei der Ausrichtung des Ritzes in Relation zum aufgeweiteten Wasserstrahl. Die Prüfung dauert nach Methode C der Norm 60 s (siehe Abbildung 46). Die Proben werden anschließend mit einem Tuch abgetrocknet und auf Lackablösungen hin begutachtet.

Hinweis: Das Druckwasserstrahlgerät wird prüftäglich nach Normvorgaben kalibriert.

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Exemplarisch zeigt Abbildung 47 eine Probe des Stoßfängers mit einer Lackablösung von maximal 4 mm Breite (gerundet), ausgehend vom langen Ritz. Die Auswertung sämtlicher Proben der vier Stoßfänger ist in Abbildung 48 dargestellt. Ein symmetrisches Verhalten für die Positionen 6 bis 25 ist nicht erkennbar. Links kommt es zu mehr Ausfällen als rechts. An den Positionen 8 und 13 fallen 3 von 4 Stoßfängern aus. Ein eindeutiges Ausfallbild ist aber dennoch nicht erkennbar. Es ist denkbar, dass Effekte vorhanden sind, welche die beobachteten Ausfälle begünstigen. Die Streuung ist aber zu groß, um eine eindeutige Aussage zu treffen. Die Ergebnisse spiegeln die bereits vorherrschende Erkenntnis wider, dass es kein klares Ausfallmuster gibt.

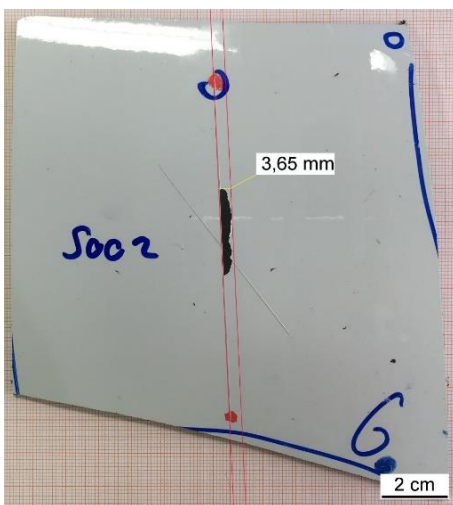


Abbildung 47: Ausfall mit gerundet 4 mm maximaler Ausfallbreite an Probe 6 des STF 002

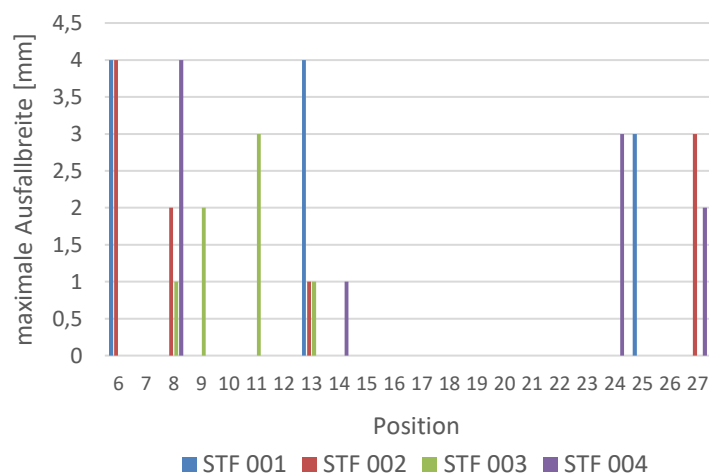


Abbildung 48: maximale Ausfallbreiten nach DST für 4 identische Stoßfänger uni-weiß lackiert

Als Schadensbild wird semi-kohäsives Versagen im Substrat beobachtet. Das Substrat unter dem abgelösten Lack ist größtenteils aufgeraut, aber nicht flächig entfernt. Zum Teil ist das Substrat auch noch unbeschädigt (adhäsives Versagen). In Abbildung 49 ist die Substratoberfläche eines solchen Übergangsbereichs dargestellt. Der Lack bindet offensichtlich an der Substratoberfläche so fest, dass er bei mechanischer Ablösung Teile des PP-EPR TALC-Materials an der Oberfläche mitreißt. Es entstehen feine Polymerfahnen, welche den Eindruck einer rauen Oberfläche ergeben. In Abbildung 50 ist ein Querschnitt am Übergangsbereich zwischen abgelöster und intakter Lackschicht nach DST zu sehen. Dort, wo der Lack etwas absteht, ist die Substratablösung gut erkennbar. Weiter links ist das Substrat größtenteils intakt.

Versuche mit dem Ziel, Oberflächeneigenschaften zu finden, welche zu den unterschiedlichen Versagensbildern führen, scheitern daran, dass die jetzt offenliegende Substratschicht nicht mehr den Zustand wie im Verbund besitzt. Denn durch Ablösung der Lackschicht wird das Substrat irreversibel verändert.

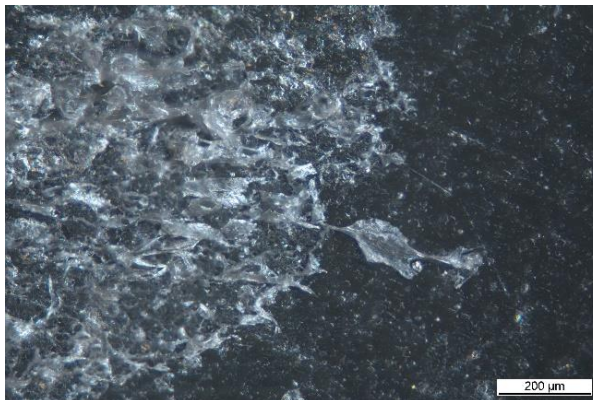


Abbildung 49: Substratoberfläche nach DST des lackierten Bauteils; li: semi-kohäsives Versagen im Substrat; re: adhäsives Versagen

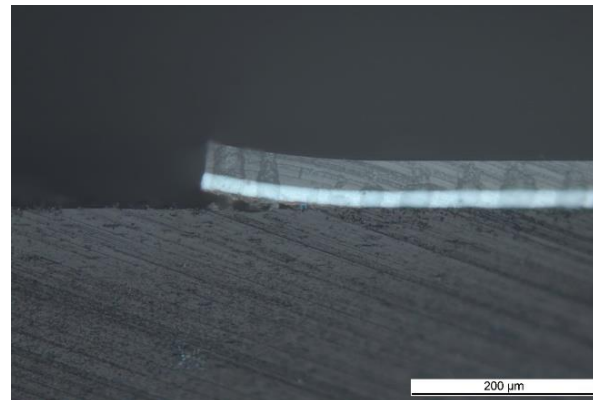


Abbildung 50: Querschnitt im Übergangsbereich: Intakte Lackschicht (re.); abgelöste Lackschicht nach DST (li.); semi-kohäsives Versagen im Substrat mit geringfügiger Substratablösung; weiße Schicht: Basislack; graue Schicht darüber: Klarlack; untere Bildhälfte: Substrat

Außerdem zeigt sich, wie bereits aus Abbildung 48 hervorgeht, dass die Ausfälle nicht immer an der gleichen Stelle passieren. Sollten also tatsächlich Bereiche geringer Haftung vorhanden sein, dann treten diese, nach bisherigem Kenntnisstand, immer an unterschiedlichen Positionen auf und sind nicht reproduzierbar. Möglich ist auch, dass die Haftungsunterschiede zu gering sind, oder der DST keine ausreichende Sensitivität verfügt, um diese nachzuweisen.

Die Erforschung eines kausalen Zusammenhangs aus Oberflächeneigenschaften und Lackhaftung ist auf die beschriebene Weise mittels Druckwasserstrahltest an Realbauteilen nicht zielführend.

Bezugnehmend auf Hypothese 3.1 ist zu sagen, dass mittels DST kein Ausfallmuster nachzuweisen ist. Die bereits vor dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass auch bei sehr hohen Stichprobenumfängen (SPU) von $n > 100$, wenn auch ohne ein exaktes Prüfraster, kein Ausfallmuster zu erkennen ist. Daher erscheint auch eine erneute Durchführung mit größerem SPU als nicht praktikabel. Ein Einfluss von Prozessparametern ist dennoch nicht auszuschließen, wenngleich der Effekt auf den geprüften Realbauteilen offensichtlich sehr gering bzw. mit bestehender Methode nicht nachweisbar ist. Das Schadensbild des semi-kohäsiven Versagens ist aber ein deutliches Indiz dafür, dass das Substrat eine wichtige Rolle für die auftretenden Lackablösungen nach DST spielt. Da der Spritzgussprozess einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Substrats hat (siehe Kapitel 2.1.5), soll dieser als nächstes untersucht werden.

3.2 Spritzgusseinfluss auf Enthftungsvorgnge

Werden Bauteile im Spritzgussprozess hergestellt, dann flieft die heiBe Kunststoffschmelze, je nach Position im Bauteil, in verschiedenen Richtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und kühlt sich gleichzeitig ab. Diese Effekte beeinflussen die Morphologie und damit auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs. Wie in Kapitel 2.4.2.1 bereits beschrieben wurde, kann die Scherung der oberflächlichen Kunststoffschicht zu einer Schwächung des Materials beitragen und zum beobachteten Schadensbild führen. Auch auf die unter Kapitel 3.1 geprüften Realbauteile treffen diese Effekte zu. Da die Eigenschaftsunterschiede dort aber zu keinen erkennbaren Haftungsunterschieden geführt haben, wird anhand von spritzgegossenen Probepplatten versucht, gezielt Lackablösungen zu provozieren. Es ist bekannt, dass insbesondere kalte Massetemperaturen (hohe Viskositäten) und hohe Einspritzgeschwindigkeiten stark orientierte und damit gescherte Oberflächenschichten erzeugen (vgl. Kapitel 2.2.1).

Hypothese 3.2

Der Spritzgussprozess beeinflusst die Oberflächenmorphologie des Kunststoffs und schwächt bei extremen Prozessbedingungen die Festigkeit der oberflächlichen Schichten durch Scherung. Diese Schwächung sollte sich insbesondere bei hoher Einspritzgeschwindigkeit und niedriger Massetemperatur in Form von semi-kohäsiven oder rein kohäsiven Lackablösungen nach DST zeigen.

3.2.1 Spritzgussprozess der Probenplatten



Abbildung 51: Blick in das geöffnete Spritzgusswerkzeug mit fertiger Probenplatte inklusive Anguss

Der Spritzguss der Probenplatten erfolgt an einer Spritzgussmaschine des Typs *Krauss Maffei KM150-700-220CZ Multinject*. Als Material dient *Mat09*, wie in Kapitel 3.1. In Abbildung 51 ist das geöffnete Spritzgusswerkzeug und eine fertige Probenplatte zu sehen. Das längliche Kunststoffteil, das rechts noch an der Platte hängt, wird als Anguss bezeichnet. Der Anguss dient der Verteilung der Schmelze, damit diese das Bauteil in gewünschter Weise füllt. In diesem Fall handelt es sich um einen sogenannten Filmanguss. Die Schmelze

füllt dabei zunächst eine Verteilkammer, welche über die ganze Plattenbreite reicht. Diese Kammer weist einen schmalen Austrittsschlitz auf, durch den die Schmelze als Film in das Werkzeug einströmt. Dadurch bildet sich eine möglichst parallele Fließfront, was wiederum zu einer möglichst einheitlichen Morphologie über die gesamte Plattenbreite führt.

In Abbildung 52 ist der Fließfrontverlauf während des Füllvorgangs gut nachzuvollziehen. Vor allem zu Beginn der Füllung (1) ist die Fließfront noch deutlich konvex. Das hat zwei Gründe: Zum einen kühlt die Schmelze an den Rändern links und rechts schneller ab, da es dort zu einer Wärmeabfuhr nach oben, unten und zu einer Seite kommt. Zum anderen nimmt der Druck der Schmelze mit Abstand zur Einstromstelle ab. Diesen Effekt kann auch der Filmanguss nicht vollständig verhindern. Wie sich in Kapitel 3.7.1 zeigt, ist der Unterschied der mechanischen Eigenschaften über die Plattenbreite auch nachweisbar. Mit zunehmender Füllung nimmt die Konvexität der Fließfront aber deutlich ab (2-5).

Der Verfahrensablauf aus Abbildung 52 heißt Füllstudie und dient neben der Untersuchung der Fließfront in erster Linie dem Finden des korrekten Dosiervolumens. Dieses wird so lange erhöht, bis sich beim Wiegen der Platten Massenkonstanz einstellt. Ohne Anguss beträgt die Masse der Platte ca. 150 g bei Abmaßen von 196 mm x 246 mm x 3 mm.



Abbildung 52: Füllstudie der Probenplatten, Anguss oben

Die Innenfläche des Spritzgusswerkzeugs, welche aus Stahl besteht, weist einen Schleifgrad von 320 auf, was nahe am Serienprozess ist. Diese Oberflächenstruktur wird als Negativabdruck auf die Probenplatten übertragen. Dies ist von Belang, da im weiteren Verlauf dieser Arbeit auch der Einfluss des Schleifgrads untersucht wird.

Wie angesprochen, soll die Materialoberfläche bewusst durch eine hohe Einspritzgeschwindigkeit und eine niedrige Massetemperatur starker Scherung ausgesetzt werden. Dies sollte zu einer Schwächung der obersten Substratschicht und damit zum Versagen der lackierten Oberfläche nach DST führen.

In Tabelle 8 sind die verwendeten Spritzgussparameter zusammengefasst. Es wird zum einen mit „kalter“ Masse (180 °C; knapp über Schmelzpunkt) und zum anderen mit „heißer“ Masse (280 °C, Verarbeitungsmaximum) mit Einspritzgeschwindigkeiten zwischen 40 ml/s (niedriger als Serienbedingungen) und 589 ml/s (Maschinenmaximum) dosiert. Die Werkzeugtemperatur beträgt 40 °C und orientiert sich am Serienprozess. Der Anguss der Platte wird, in noch warmem Zustand, mittels Cuttermesser entfernt. Anschließend erfolgt die Beschriftung mit aufsteigender Nummer auf der nicht zu lackierenden Seite.

Beim Auswurf der Platten wird darauf geachtet, dass die Oberflächen mit keinen weiteren Maschinenteilen oder mit bloßen Fingern in Berührung kommen, da z.B. Fett die Lackhaftung beeinträchtigen würde. Das Handling erfolgt daher mit Nitril-Handschuhen und die Lagerung in staubgeschützten Behältern unter Normklima.

Tabelle 8: Spritzgussparameter zur Provozierung von Lackablösungen; Nachdruck konstant bei $p_n = 200$ bar

Massetemperatur [°C]	Einspritzgeschwindigkeit [ml/s]	Werkzeugtemperatur [°C]
	40	
180	80	40
280	160	
	589	

3.2.2 Lackierprozess und Probenvorbereitung



Abbildung 53: Lackier-Skid bestückt mit unlackierten Probenplatten

Zur Lackierung werden die Platten an einem Lackiergestell, genannt Lackier-Skid, einzeln befestigt (siehe Abbildung 53). Der Skid weist auf jeder Seite drei Reihen à 7 Befestigungen auf. Er durchfährt anschließend sämtliche vollautomatischen Prozesse (siehe Abbildung 42), beginnend mit der *SnowClean*-Reinigung, über die Beflammung bis zur Lackierung

(Basislack und Klarlack) mit Trocknung. Die Prozessparameter orientieren sich an Serienparametern. Die Reinigung erfolgt, indem ein Industrieroboter nacheinander die Plattenreihen von links nach rechts und umgekehrt mit einem Düsenarray, aus dem Trockeneisstrahlen austreten, abfährt. Die Beflammung geschieht in ähnlicher Weise, nur dass der Roboter einen Gasbrenner mit einer Länge, die in etwa der Plattenhöhe entspricht, trägt. Dadurch aktiviert der Brenner die Platte auf ganzer Höhe in einem Durchgang. Der Brenner fährt jede Plattenreihe mit konstantem Abstand und konstanter Geschwindigkeit **zwei Mal** ab (von links nach rechts und von rechts nach links). Dadurch wird ein höherer Aktivierungsgrad erreicht. Tabelle 9 fasst die Beflammparameter zusammen.

Tabelle 9: Beflammparameter für Spritzgussversuche

Brennerabstand [mm]	Beflammgeschwindigkeit [mm/s]	Luft/Gas Verhältnis V/V	Aktivierungen pro Platte
80-100	800	8-9	2

Der Lackauftrag erfolgt durch elektrostatische und pneumatische Lackierung sowohl für den Basislack (BC), als auch für den Klarlack (CC). Beide Lacktypen trocknen nacheinander bei 90 °C. Die Schichtdicken betragen für den BC (22 ± 2) μm und für den CC (34 ± 3) μm (siehe Tabelle A2). Nach mindestens 7 d Lagerzeit (dient der vollständigen Aushärtung des Lacks) wird jede lackierte Probepatte in 7 Einzelproben zersägt (siehe Abbildung 54 und Abbildung 55). Pro Parametersatz im Spritzguss werden 3 Platten mittels DST geprüft, was zu einem Stichprobenumfang von $n = 3 \cdot 7 = 21$ führt.



Abbildung 54: Lackierte Probenplatte mit Beschriftung der Teilproben für DST vor dem Sägen, Plattenmaße: 196 mm x 246 mm x 3 mm

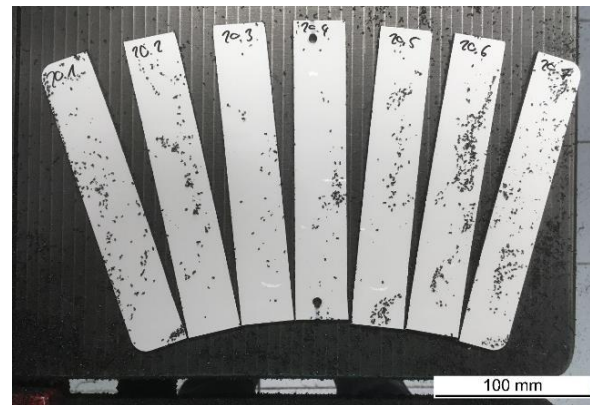


Abbildung 55: Zugeschnittene Einzelproben direkt nach dem Sägen zur Testung mittels DST, Streifenbreite ca. 34 mm

3.2.3 Ritzung und Druckwasserstrahltest

Ritzung und Druckwasserstrahltest erfolgen analog wie in Kapitel 3.1.2, wobei zur Sicherstellung einer konstanten Ritztiefe statt der Handritzung auf das Ritzgerät *MTV Scratchmaster 3000* (siehe Abbildung 56) zurückgegriffen wird. Dieses ermöglicht bei Verwendung des Cuttermessers die Applikation von Ritzen mit $(108 \pm 8) \mu\text{m}$ Ritztiefe (siehe Tabelle A1). Die Ritztiefe von ca. $100 \mu\text{m}$ wurde gewählt, um die gesamte Lackschicht sicher auf ganzer Länge zu durchtrennen, gleichzeitig aber auch das Substrat nicht unnötig weit mitzuschädigen. Die Ritztiefe wird über Abstandshalter eingestellt (siehe Abbildung 57).

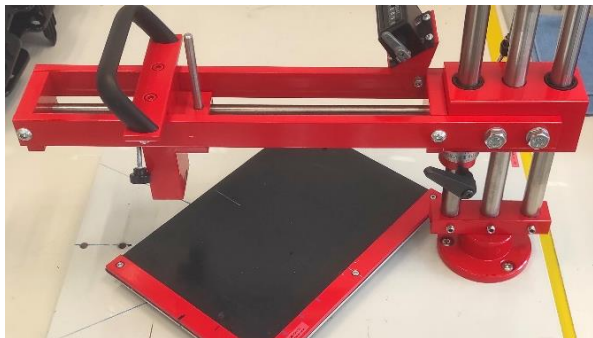


Abbildung 56: Scratchmaster 3000 von mtv zur Applikation von Ritzen definierter Tiefe

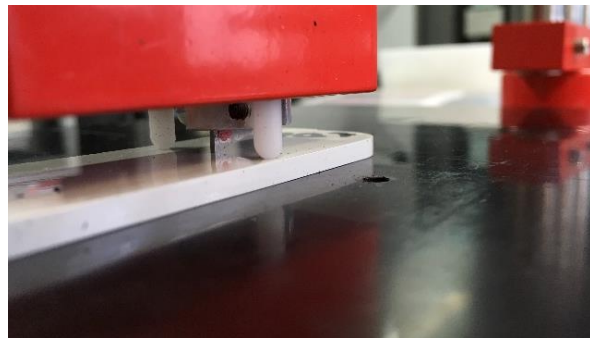


Abbildung 57: Detailaufnahme von Klinge und Abstandshaltern vor Ritzung einer Probe

Wichtig zu erwähnen ist, dass trotz Abstandshaltern die Ritztiefe, besonders bei weichen Materialien, schwanken kann. Dies hängt mit der Anpresskraft der Ritzeinheit zusammen. Die Abstandshalter können sich leicht in das Material eindrücken, sodass auch die Klinge tiefer eindringt. Um diesen Effekt zu minimieren, wird die Ritzeinheit beim Ritzten durch den Prüfer lediglich horizontalen Kräften ausgesetzt. Auf der Probenplatte lastet nur das Eigengewicht der Ritzeinheit. Der schwarze Griff am Gerät (Abbildung 55) verleitet dazu, zusätzlich Druck nach unten auszuüben, was zu vermeiden ist.

3.2.4 Ergebnisse und Diskussion

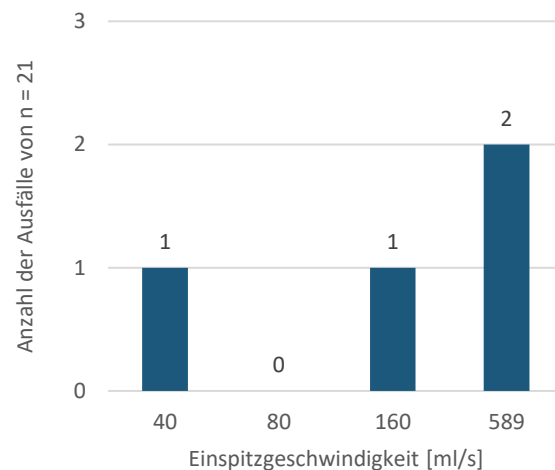
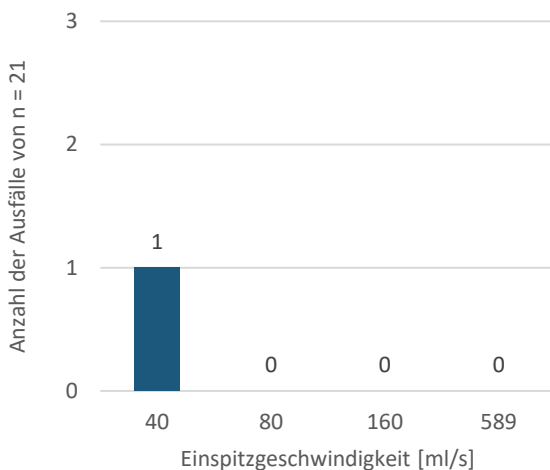


Abbildung 58: Anzahl der Ausfälle nach DST; $n = 21$; $T_m = 183 \text{ °C}$; $T_w = 40 \text{ °C}$, $p_n = 200 \text{ bar}$
 Abbildung 59: Anzahl der Ausfälle nach DST; $n = 21$; $T_m = 280 \text{ °C}$; $T_w = 40 \text{ °C}$, $p_n = 200 \text{ bar}$

In Abbildung 58 bzw. Abbildung 59 sind die DST-Ergebnisse für die „kalte“ Masse ($T_m = 183 \text{ °C}$) bzw. die „heiße“ Masse ($T_m = 280 \text{ °C}$) bei unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten v_e dargestellt. Dabei ist die Anzahl der Ausfälle (Lackablösungen $\geq 1 \text{ mm}$ zählen als Ausfall) zu sehen. Die Einzeldaten zu den Ausfallbreiten befinden sich im Anhang Tabelle A3 und Tabelle A4.

Insgesamt ist die Ausfallhäufigkeit mit Werten zwischen 0/21 und 2/21 sehr gering, was nicht zu erwarten war. Dadurch ist auch keine Aussage zu Trends der Ausfallhäufigkeit bzgl. T_m und v_e möglich. Dass bei 280 °C Massetemperatur mehr Ausfälle auftreten als bei 183 °C ist nicht signifikant. Gleiches gilt für den Trend bei 280 °C mit mehr Ausfällen bei hoher Einspritzgeschwindigkeit.

Da selbst bei diesen massiven Änderungen der Spritzgussparameter kein Trend in Bezug auf die Ausfallhäufigkeit nach DST zu verzeichnen ist, erklärt sich auch, warum unter Kapitel 3.1 an Realbauteilen kein Ausfallmuster erkennbar war. Gleichzeitig stellen sich zwei Fragen:

Ist der Einfluss von Spritzgussparametern auf die Verbundfestigkeit Lack-Substrat an PP-EPR-TALC tatsächlich nicht signifikant?

Wie valide ist der Druckwasserstrahltest zur Beurteilung der Verbundfestigkeit Lack-Substrat an PP-EPR-TALC?

Bei der Druckwasserstrahlprüfung hat sich neben dem typischen Ausfallbild (siehe Abbildung 62) mit semi-kohäsivem Versagen im Substrat auch ein anderer Effekt gezeigt. Bei einigen Proben, die keine Lackablösung aufweisen, schließt sich der applizierte Ritz. In Abbildung 60 ist eine geritzte Probe vor, und in Abbildung 61

die gleiche Probe nach DST gezeigt. Der Ritz bleibt zwar noch sichtbar, ist aber taktil kaum mehr fühlbar. Ähnliches konnte auch bei Realbauteilen beobachtet werden. Es ist plausibel, dass durch die hohe Wassertemperatur von 60 °C und den Druck, der von oben auf die Ritzflanken trifft, sich dieser schließen kann. Dieser Effekt wirkt aber genau dem entgegen, was der Druckwasserstrahltest bewirken soll: Eine mechanische Beanspruchung des Lacks, um seine Widerstandsfähigkeit zu prüfen. Es kommt offenbar auf sehr geringe Unterschiede der Ritzgeometrie an, welche selbst bei Verwendung des Ritzgeräts nicht vermeidbar sind.

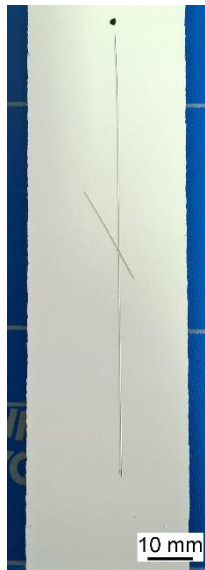


Abbildung 60: Angeritzte
Beispielprobe vor DST

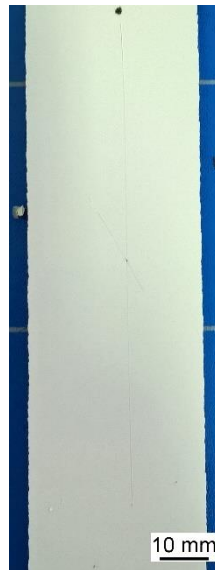


Abbildung 61: Angeritzte
Beispielprobe nach DST; kein
Ausfall; Verschließung des Ritzes



Abbildung 62: Beispielprobe nach
DST; Ausfall: semi-kohäsiv,
maximale Ausfallbreite: 5 mm

Diese Beobachtung liefert einen Hinweis, dass das Prüfverfahren DST an sich das Prüfergebnis beeinflussen kann. Kapitel 3.4 beschäftigt sich nochmal ausführlich mit dem Einfluss verschiedener Prüfparameter auf das Ergebnis des DST. Somit rückt die Frage nach der Validität des DST in den Mittelpunkt des folgenden Kapitels 3.3.

3.3 Überprüfung der Validität des Druckwasserstrahltests

Die bisherigen Versuche auf Grundlage des Druckwasserstrahltests aus Kapitel 3.1 und 3.2 konnten keine erwarteten Trends in Bezug auf Spritzgusseinflüsse nachweisen. In Kapitel 3.2 zeigen sich Effekte, bei denen es sogar zu einer Verringerung des applizierten Schadens (Ritz) durch den DST kommt. Als Fazit lässt sich folgende Hypothese aufstellen:

Hypothese 3.3

Der DST ist zur sensitiven Differenzierung von Lackhaftungsqualitäten auf PP-EPR-TALC bei moderatem Stichprobenumfang ungeeignet. Diese Eigenschaft sollte sich bei der Prüfung von drei unterschiedlich stark „haftenden“ Substrat-Lack-Verbunden zeigen.

3.3.1 Herstellung unterschiedlicher Lackhaftungsqualitäten

Ernst et al. [4] und Farris et al. [40] zeigen, dass durch Variation der Beflammgeschwindigkeit die Aktivierung und damit die Haftung zum Lack auf PP-EPR-TALC Material beeinflusst werden kann. Dies ist auch plausibel, da mit zunehmender Beflammgeschwindigkeit die Kontaktzeit der Flamme mit dem Substrat abnimmt und dadurch auch weniger Energiefluss Richtung Oberfläche auftritt. Die Adhäsion des Lacks durch polare Wechselwirkung oder kovalente Bindung wird durch einen geringeren Anteil an oxidierte Oberfläche verringert. Erfahrungen aus dem praktischen Laborbetrieb vor Durchführung dieser Arbeit haben ergeben, dass mangelnde Aktivierung zu großflächigen Lackablösungen und geringer Haftung führt. Mit der Methode der variablen Beflammung werden drei unterschiedlich stark aktivierte Substrate hergestellt, welche nach üblichem Prozess (siehe Kapitel 3.2.2) lackiert werden. Der Nachweis, dass tatsächlich unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen auf der Kunststoffoberfläche vorhanden sind, erfolgt in Kapitel 3.5.4. Als Proben dienen identische Platten wie in Kapitel 3.2 aus *Mat09*. Der Spritzgussprozess wird jedoch bei konstanten Parametern durchgeführt (siehe Tabelle 10), welche sich am Serienprozess orientieren.

Tabelle 10: Spritzgussparameter für Probepplatten aus *Mat09* zur Validierung des DST; T_m : Massetemperatur; v_e : Einspritzgeschwindigkeit; T_w : Werkzeugtemperatur; p_n : Nachdruck

T_m [°C]	v_e [ml/s]	T_w [°C]	p_n [bar]
220	80	40	200

Die Probenplatten durchlaufen den gesamten Lackierprozess wie unter Kapitel 3.2.2 beschrieben. Bei der Aktivierung werden jedoch drei unterschiedliche Beflammgeschwindigkeiten verwendet: 800 mm/s (nahe Serie), 1200 mm/s und 1500 mm/s. Dadurch entstehen drei Probentypen, bezeichnet mit B800, B1200 und B1500. Die Parameter der Aktivierung sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Die weitere Probenpräparation und Testung mittels DST verläuft analog zu Kapitel 3.2.2 und 3.2.3. Lediglich der Stichprobenumfang erhöht sich auf $n = 28$ (4 Platten à 7 Einzelproben), um eine bessere Aussagekraft zu erreichen.

Tabelle 11: Beflammparameter für Probenplatten zur Validierung des DST

Brennerabstand [mm]	Beflammgeschwindigkeit [mm/s]	Luft/Gas Verhältnis V/V	Aktivierungen pro Platte
80-100	800	8-9	2
	1200		
	1500		

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

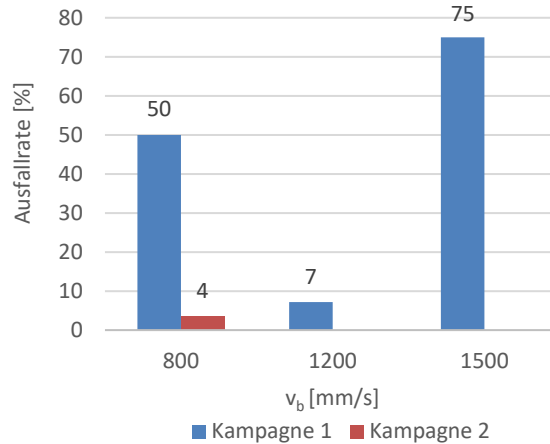
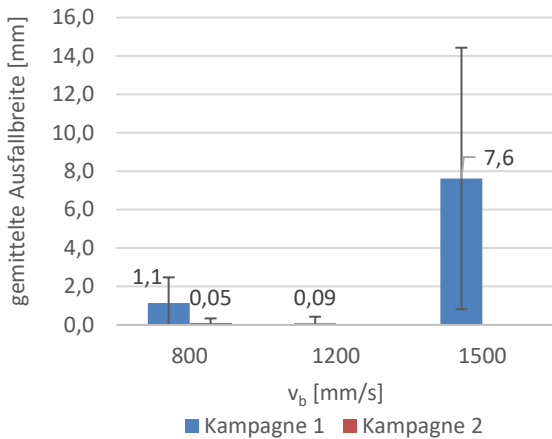


Abbildung 63: Gemittelte Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$; $\mu \pm \sigma$ ²
 Abbildung 64: Ausfallraten nach DST mit Cutterklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$ ²

In Abbildung 63 sind die gemittelten Ausfallbreiten nach DST für alle Beflammgeschwindigkeiten v_b bei $n = 28$ dargestellt. Für $v_b = 800$ mm/s sind zwei Prüfkampagnen mit identisch produzierten Proben vorhanden, um einen Eindruck der Reproduzierbarkeit des DST zu erhalten. Die Einzeldaten der Ausfallbreiten befinden sich in Abbildung A1 bis Abbildung A4 des Anhangs.

Es fällt auf, dass die Standardabweichung σ einen ähnlichen Wert besitzt, wie der zugehörige Mittelwert μ , was auf eine entsprechend hohe Streuung der Einzelwerte hindeutet. Damit liegen die relativen Standardabweichungen der Ausfallbreite zwischen 89 % für „B1500“ und 529 % für „B800 Kampagne 2“. Dies wird auch deutlich, wenn man die Daten der beiden Kampagnen 1 und 2 der B800-Proben analysiert: Es ergeben sich Werte von $(1,1 \pm 1,3)$ mm bzw. $(0,05 \pm 0,3)$ mm, obwohl es sich um gleich „haftende“ Proben handelt. Für B1200 beträgt die mittlere Ausfallbreite $(0,09 \pm 0,3)$ mm.

Auf Grundlage vorhandener Daten lässt sich keine Aussage bezüglich Haftung für die Aktivierungsstufen B800 und B1200 treffen. Ausschließlich B1500 lässt sich mit $(7,6 \pm 6,8)$ mm als signifikant schwächer haftend identifizieren.

Eine andere Art der Auswertung identischer Versuchsdaten erfolgt in Abbildung 64, worin die Ausfallraten (Ausfallbreiten ≥ 1 mm zählen als Ausfall) aufgetragen sind. Das Ergebnis dieser Darstellung ist ähnlich dem bereits Beschriebenen: B1500 lassen sich als Proben schwächster Haftung identifizieren (Ausfallrate: 75 %).

² Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71]

Allerdings ist der Unterschied hier zu Kampagne 1 von B800 (50 %) deutlich geringer als bei Auswertung der Ausfallbreite. Innerhalb der beiden Kampagnen zeigt sich, dass Kampagne 1 eine 12,5 mal so hohe Ausfallrate aufweist wie Kampagne 2.

Eine Bewertung zwischen B800 und B1200 ist auch aus dieser Darstellung nicht möglich. In Kapitel 3.4 wird unter anderem diese Versuchsreihe wiederholt, jedoch unter Verwendung eines anderen Ritzwerkzeugs, um zu prüfen, inwieweit davon die Aussagekraft des DST abhängt.

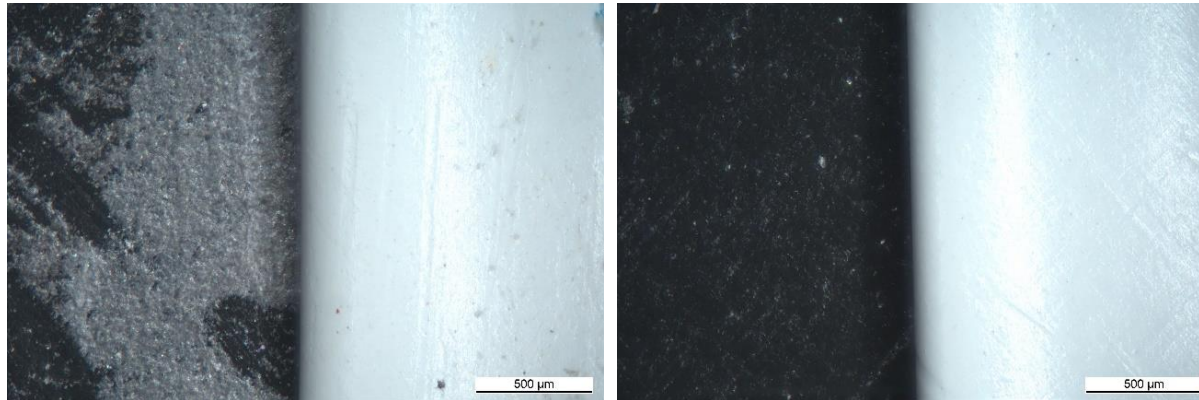


Abbildung 65: linke Hälfte: semi-kohäsives Versagen (Substrataufrauung) zwischen Basislack und Substrat nach DST; rechte Hälfte: umgeklappte Lackschicht

Abbildung 66: linke Hälfte: adhäsives Versagen zwischen Basislack und Substrat nach DST; rechte Hälfte: umgeklappte Lackschicht

Neben den beschriebenen Parametern ist die Analyse des Versagensbildes von entscheidender Bedeutung, um auf die Ursache der Enthftung zu schließen. Für die Proben B800 und B1200 liegt semi-kohäsives Versagen im Substrat vor. Das bedeutet, dass das Substrat bei Ablösung der Lackschicht mitgeschädigt wird, sich aber keine vollständige Substratschicht ablöst. In Abbildung 65 ist dieses Schadensbild in Draufsicht dargestellt. Die abgelöste weiße Lackschicht hängt in diesem Fall noch teilweise an der Probe, sodass diese nach rechts umgeklappt wurde, um auch die Lackunterseite zu begutachten. In der linken Bildhälfte erkennt man stark aufgeraute, gräuliche Bereiche, welche die Substratoberfläche nach semi-kohäsivem Versagen darstellen. Die schwach aufgerauten schwarzen Bereiche gehen bereits in den Versagensmechanismus des adhäsiven Versagens über.

Das nahe Beieinanderliegen dieser beiden Schadensbilder ist typisch für den DST auf lackiertem PP-EPR-TALC. Umso schwieriger ist es, die tatsächliche Ursache für das Versagen zu finden. Die stark aufgerauten Bereiche deuten auf Gründe im oberflächennahen Substrat-Bulk hin, die schwach aufgerauten bis glatten Bereiche lassen eher mangelnde Adhäsion zur Oberfläche vermuten. Deutlich erkennbar ist aber, dass auf der Unterseite der Lackschicht kaum schwarzes Substrat anhaftet. Dies wäre nur bei rein kohäsivem Versagen der Fall.

Für B1500 dominiert adhäsives Versagen, was in Abbildung 66 in analoger Weise dargestellt ist. Das Substrat bleibt größtenteils unbeschädigt und an der Unterseite der abgelösten Lackschicht ist keinerlei Substrat vorhanden.

Abbildung 67 zeigt einen Querschnitt des Übergangsbereichs zwischen semi-kohäsivem Versagen (mittig) und adhäsivem Versagen (rechts) nach DST. Dort, wo sich die Lackschicht gerade vom Substrat trennt, werden Bereiche des Substrats mit angehoben und bilden dann die aufgeraute Oberfläche aus Abbildung 65. Weiter rechts ist die Substratoberfläche intakt und die Lackschicht hat sich adhäsiv gelöst.

Es wurde bereits angesprochen, dass die Streuung der Ausfallbreite sehr groß ist und im Bereich ihres Mittelwerts selbst liegt. Besonders auffallend ist dieser Effekt bei den B1500-Proben, die die geringste Haftung aufweisen und, belegt durch das adhäsive Versagensbild, zu schwach aktiviert sind. Abbildung 68 zeigt die Schäden an drei Proben nach DST. Kommt es bei der mittleren und rechten Probe zu Ablösungen > 12 mm (ausgehend vom Ritz), so bleibt die linke Probe intakt und suggeriert ausreichende Haftung. Hier wird wiederum der Effekt der Ritzschließung beobachtet. Die Effekte, die am Ritz auftreten, beeinflussen offensichtlich massiv das Ausfallbild. Es stellt sich dennoch die Frage, ob tatsächlich innerhalb einer Probenplatte unterschiedlich haftende Domänen vorhanden sind.

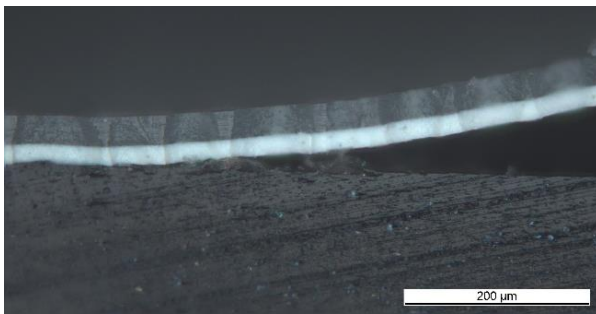


Abbildung 67: Querschnitt durch Übergangsbereich zwischen adhäsivem Versagen (rechts) und semi-kohäsivem Versagen (links) nach DST; weiß: Basislackschicht; darüber Klarlackschicht; darunter Substrat

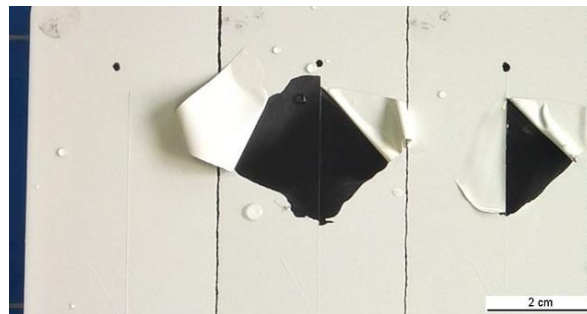


Abbildung 68: Mitte und rechts: flächiges adhäsives Versagen nach DST auf B1500-Proben; links: kein Ausfall mit Tendenz zur Ritzschließung auf B1500-Probe

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der DST keine Aussage zu den Haftungsqualitäten B800 und B1200 zulässt. Das semi-kohäsive Schadensbild weist auf Einflüsse des Substrat-Bulks und seiner Oberfläche hin. Ähnliches beobachteten auch Ernst et al. [4]. Nur B1500 wurde vom DST eindeutig als Proben geringster Haftung identifiziert, was auch durch das adhäsive Versagen bekräftigt wird. Die Aktivierung ist in diesem Fall zu gering, um ausreichend Bindungskräfte zum Lack auszubilden.

Zwischenfazit

Es bleibt zu untersuchen, inwieweit der Druckwasserstrahltest das tatsächliche Haftungsgeschehen widerspiegeln kann. Dazu ist eine alternative Prüfmethode zur Testung der Haftfestigkeit notwendig – dies behandelt Kapitel 3.5. Außerdem muss ein besseres Verständnis zu Effekten und Prozessen des DST hergestellt werden, um die Grenzen der Methode zu erkennen (Kapitel 3.4). Es muss zudem überprüft werden, wie homogen haftungsbeeinflussende Parameter auf der Oberfläche verteilt sind und wie diese durch Prozesse modifiziert werden (Kapitel 3.6). Zuletzt in Kapitel 3.7 stehen die Substratkomponenten im Mittelpunkt und inwieweit diese am semi-kohäsiven Versagensbild beteiligt sind.

3.4 Untersuchung des DST auf beeinflussende Prüfparameter

Das *Fraunhofer IPA* Stuttgart hat über 13 Prüfparameter identifiziert, die das Ergebnis des Druckwasserstrahltests beeinflussen [2, 3]. Manche davon, wie beispielsweise der Wasserdruck oder der Düsenabstand, sind ohne Weiteres einzuhalten. Andere, wie Ritzform und Probenausrichtung relativ zur Düse, erfordern größeren Aufwand. Die DIN EN ISO 16025 gestattet zudem das Anritzen von Hand, was auch die prüfende Person selbst zum Einflussfaktor macht. Zusammen mit der beobachteten hohen Streubreite der DST-Ergebnisse trotz maschinenunterstützter Ritzung lässt sich Hypothese 3.4 formulieren:

Hypothese 3.4

Der DST weist auf lackiertem PP-EPR-TALC eine große Streuung der Ausfallbreite auf ($\mu \cong \sigma$). Der beobachtete Effekt der Ritzschließung deutet auf Mechanismen des Prüfverfahrens hin, welche die Ausfalltendenz massiv beeinträchtigen. Es ist denkbar, dass sich auch weitere Prüfparameter (willkürlich oder unwillkürlich) auf das Ergebnis und die Aussagekraft des DST auswirken.

3.4.1 Stabilität der Ritzform

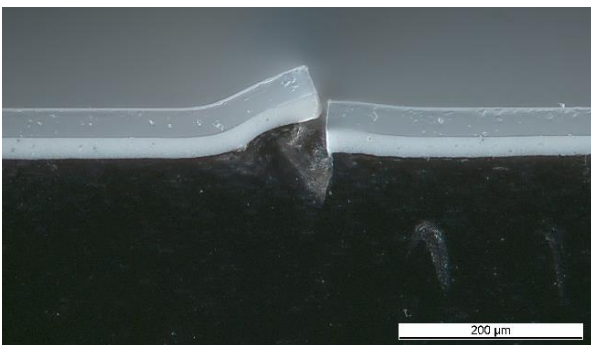


Abbildung 69: Querschnitt durch Ritz vor DST ³

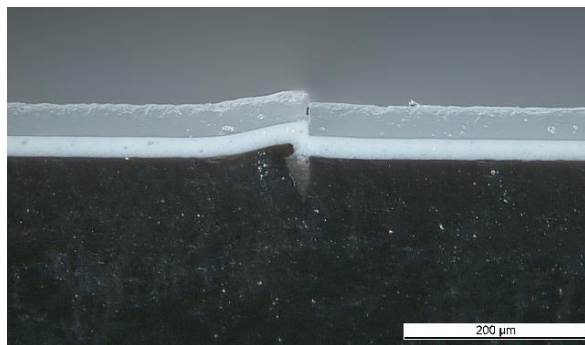


Abbildung 70: Querschnitt durch Ritz nach DST, kein Ausfall ³

Wie angesprochen, wurden die Ritzungen auf Probelplatten stets unter Zuhilfenahme einer Ritzvorrichtung durchgeführt, die eine konstante Ritztiefe (bis 300 µm Tiefe: $\sigma \leq 15 \mu\text{m}$; siehe Tabelle A1) ermöglicht. Dennoch ist das Verhalten des Ritzes unter DST-Bedingungen nicht vorhersehbar.

Abbildung 69 und Abbildung 70 zeigen Querschnitte durch einen Ritz vor, bzw. nach DST. In diesem Fall kam es zu keiner Lackablösung. Stattdessen schließt sich der Ritz. Dieser Effekt ist auch für den Prüfer optisch erkennbar, da der Ritz annähernd unsichtbar wird. Bei Überstreichen des Ritzes mit dem Finger spürt man diesen kaum

³ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71]

mehr. Erklärbar ist dieses Phänomen dadurch, dass der heiße Wasserstrahl von oben Druck und Wärme auf den Ritz und das umliegende Material überträgt. Überwiegt der Druck, der auf die Flanken des Ritztes wirkt, gegenüber dem Druck im Inneren des Ritzes, so schließt er sich. Die Wärme (60 °C) führt gleichzeitig zur Erweichung des Substrats und erleichtert diesen Vorgang.

Da die Flanken des Ritzes eine deutlich größere Fläche ausmachen als der Ritzspalt, ist davon auszugehen, dass dieser Prozess sehr häufig auftritt. Dazu ist noch zu sagen, dass die stetige Wärmezufuhr über die 60 s Prüfdauer auch von einer Substrat- und Lackschwächung begleitet ist, die dann dennoch zu einem Ausfall führen kann (Details zum Temperatureinfluss siehe Kapitel 3.4.4).

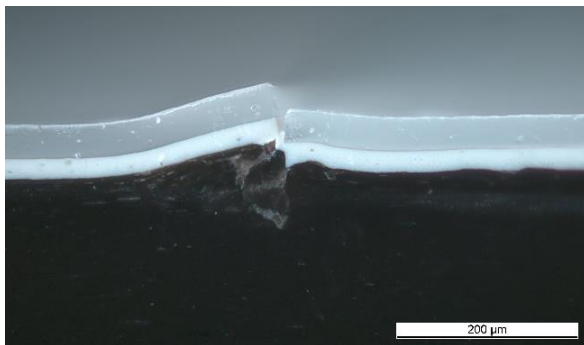


Abbildung 71: Querschnitt durch Ritz vor DST ⁴

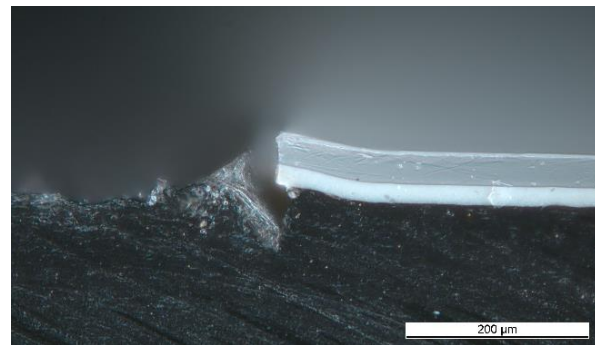


Abbildung 72: Querschnitt durch Ritz nach DST, Ausfall (semi-kohäsiver Bruch) ⁴

In Abbildung 71 und Abbildung 72 ist ein Fall gezeigt, wo es zu Lackablösung nach DST gekommen ist (semi-kohäsiver Bruch). Hier sind aus einem unbekanntem Grund die öffnenden Kräfte größer als die schließenden. Und das, obwohl die Ritzform aus optischer Sicht noch eher zum Verschließen neigt als diejenige in Abbildung 69.

Diese Betrachtung zeigt, dass während des DST im Ritzbereich komplexe Prozesse ablaufen, die von kleinsten Veränderungen der Geometrien abhängen. Dadurch ist auch bei fester Ritztiefe die Streuung der Ergebnisse hoch.

Das Phänomen der Ritzschließung lässt sich auch ohne mechanische Einwirkung bei Raumtemperatur beobachten. In Abbildung 73 ist das zeitliche Verhalten der Ritzbreite von 4 Ritzen über eine Lagerzeit von 30 d dargestellt. Die Ritzbreite ist mikroskopisch in Draufsicht sofort nach Ritzung, nach 2 d und nach 30 d bestimmt. Die Ritzbreite verringert sich innerhalb von zwei Tagen um einen Faktor von ca. 1,5. Nach 30 d verengen sich drei von vier Ritzen noch weiter. Die Ursache hierfür liegt in mechanischen Spannungen des Substrats, welche durch das Ritzen erzeugt werden. Sichtbar wird dies unter polarisiertem Durchlicht in Abbildung 74.

⁴ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71]

Experimententeil

Die Farben an den Ritzflanken zeigen an, dass das Material dort unter Spannung steht. Es ist durch den Ritzprozess zur Seite verdrängt. Bei Temperaturen oberhalb T_g kann der Kunststoff wieder relaxieren. Dies ist bei Raumtemperatur sowohl für PP ($-17\text{ °C} < T_g < 0\text{ °C}$ [20], S. 681, [36]) als auch für EPR ($T_g \cong -50\text{ °C}$, [36, 72]) erfüllt. Es fällt in Abbildung 73 auch auf, dass die Ritzbreiten generell nicht identisch sind. Dies mag daran liegen, dass noch andere Effekte, wie z.B. die Ritzgeschwindigkeit, eine Rolle spielen. Denn je schneller die Verformung erfolgt, umso elastischer verhält sich der Kunststoff.

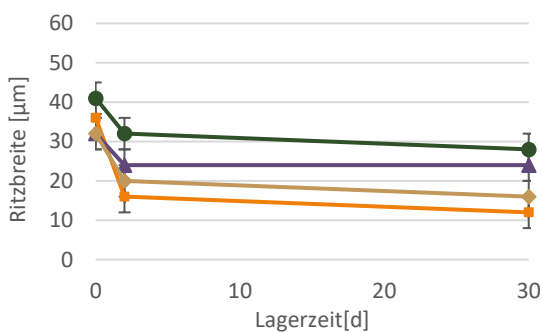


Abbildung 73: Verhalten der Ritzbreiten 4 angeritzter Proben während Lagerung bei RT bis 30 d⁵

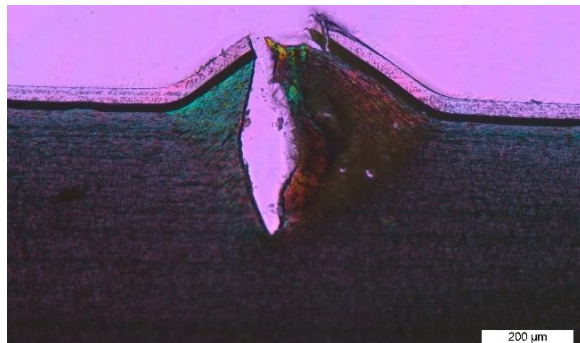


Abbildung 74: Querschnitt durch Ritz mit 300 μm Tiefe (10 μm Dünnschnitt) unter Durchlicht bei polarisiertem Licht; oberste transparente Schicht: Klarlack; darunterliegende Schicht: Basislack; darunterliegend: Substrat⁵

Es wird deutlich, dass angeritzte lackierte thermoplastische Olefine ein komplexes System darstellen, dessen Verhalten während des Druckwasserstrahltests kaum vorhersagbar ist. Mikroskopische Änderungen der Geometrien haben drastische Auswirkungen auf das Ergebnis.

Die Schwierigkeit besteht im Kern darin, dass es sich um ein System außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts handelt. Bereits die angeritzte Probe steht am Ritzort unter Spannung und relaxiert schon vor der Testung. Während des DST beschleunigt sich die Relaxation durch die zunehmende Probentemperatur (Wassertemperatur: 60 °C), was aber auch mit einer Schwächung der Festigkeit einher geht. Gleichzeitig kommen durch die Mechanik des Wasserstrahls Ritz-öffnende und Ritz-schließende Kräfte hinzu.

Dies führt im Gesamten zu einer geringen Reproduzierbarkeit des DST, was sich insbesondere an der Standardabweichung der Ausfallbreite zeigt. Die folgenden Ausführungen bestätigen das beschriebene Bild.

⁵ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71].

3.4.2 Einfluss der Ritzgeometrie

Die Norm DIN EN ISO 16025 erlaubt zum Anritzen neben der Cutterklinge auch die Verwendung der Sikkensklinge. Dabei handelt es sich um ein 1 mm breites Hartmetallplättchen, welches einen rechteckigen Graben als Ritz hinterlässt (siehe Abbildung 77: „100 µm Sikkens“). Zur Ritztiefe gibt die Norm vor, dass diese gerade die Lackschicht durchdringen soll, sodass das Substrat möglichst wenig geschädigt wird. Bei Ritzung von Hand ohne Tiefeneinstellung ist dies nahezu unmöglich. Die Ritztiefe und auch die genaue Ritzform wird von Prüfer zu Prüfer variieren. Deshalb soll nachfolgend untersucht werden, inwiefern die Ritzgeometrie Einfluss auf das Ausfallverhalten nach DST hat.

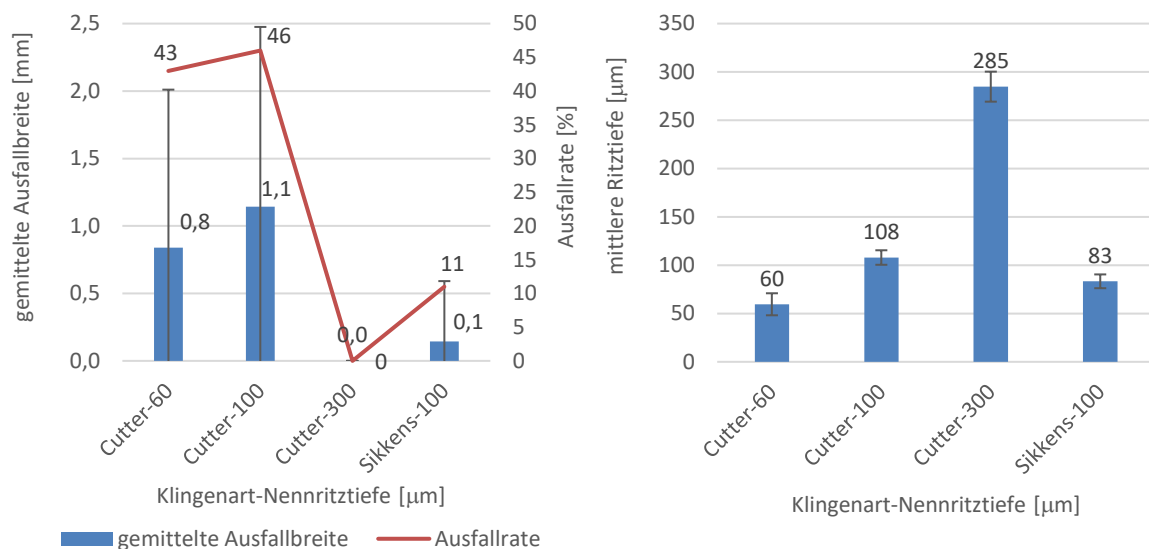


Abbildung 75: Ausfallbreiten und Ausfallraten je Klinge und Ritztiefe nach DST; $n = 28$; B800-Proben; $\mu \pm \sigma$
 Abbildung 76: mittlere Ritztiefe je Klinge und Ritztiefe nach DST; $n = 16$; B800-Proben; $\mu \pm \sigma$

Abbildung 75 zeigt die Ausfallbreiten und Ausfallraten nach DST für die Cutterklinge bei Ritztiefen von 60 µm, 100 µm und 300 µm und für die Sikkensklinge bei 100 µm Ritztiefe an B800-Proben (Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A5). Die Ritze sind mittels *Scratchmaster 3000* appliziert. Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen Ritztiefe und Ausfallneigung feststellen. Auffallend ist die Ausfallrate von 0 % bei 300 µm. Man hätte erwarten können, dass eine tiefere Schädigung zu deutlich mehr Ausfällen führt – gegenteiliges ist der Fall. Die Sikkens-Ritzung weist mit 11 % die geringste Ausfallrate auf. Im Rahmen der Statistik lassen sich dennoch keine validen Aussagen zu Einflüssen der Ritztiefe und Klingenart treffen. Abbildung 76 zeigt die tatsächlichen Ritztiefen, bestimmt durch Querschnitte unter Mikroskop anhand einer Stichprobe von $n = 16$ (Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A1).

Abbildung 77 zeigt exemplarisch vier dieser Querschnitte. Versucht man aus den Bildern einen Zusammenhang zu den Ausfällen herzustellen, dann fällt auf, dass bei 60 μm und 100 μm (Cutter) die Lackschicht selbst ohne größere Substratmenge vor allem links vorsteht. Es ist denkbar, dass dadurch der Wasserstrahl gezielt seine Kraft an der Schnittstelle zwischen Lack und Substrat entfalten kann, was zu den beobachteten hohen Ausfallraten führt. Bei 300 μm sind Substrat und Lack so weit zur Seite verdrängt, dass die Hauptangriffsfläche fast ausschließlich das Substrat ist. Dadurch ist die Belastung am Interface Lack-Substrat gering. Diese Beobachtungen sollten zunächst aber rein als Indizien betrachtet werden.

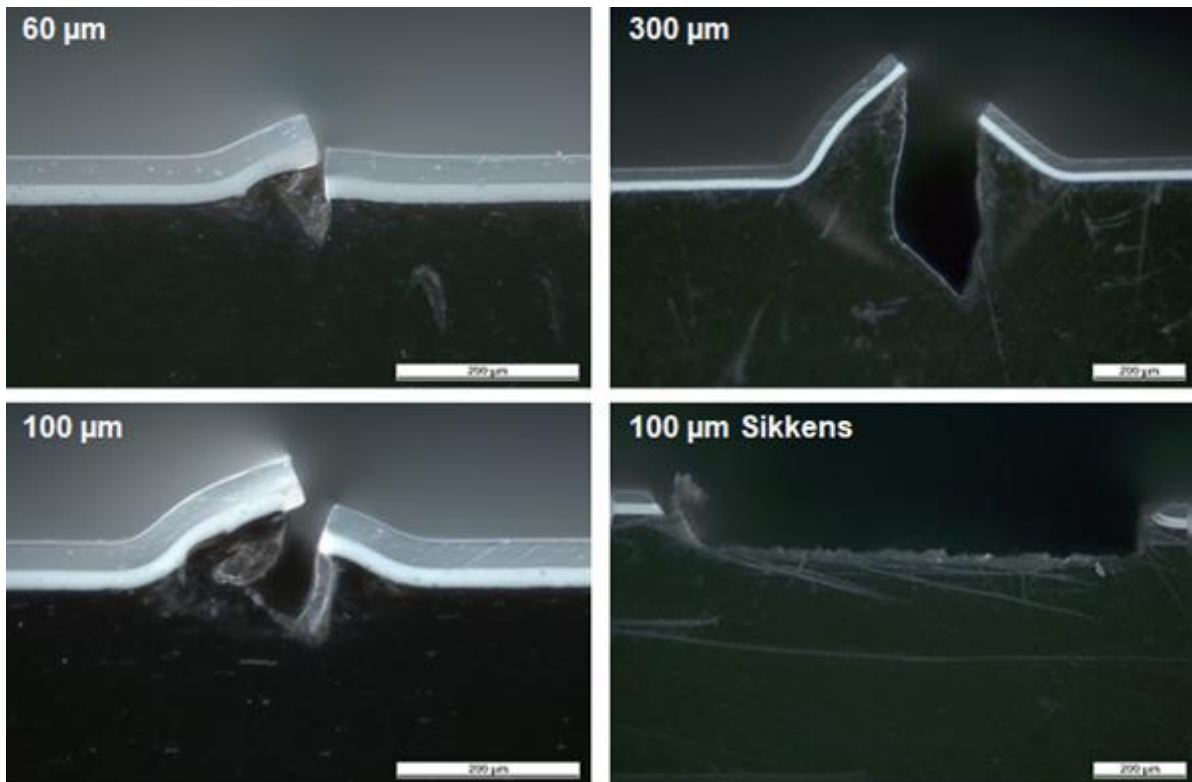


Abbildung 77: Querschnitte durch 3 Cutter-Ritze mit Nenn-Ritztiefen von 60 μm bis 300 μm und einem Sikkens-Ritz mit 100 μm Nenn-Tiefe

Mit Hilfe der Sikkens Klinge werden die Versuche aus Kapitel 3.3 wiederholt, um auch diese Ritzmethoden in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Aussagekraft zu bewerten. Der gesamte Versuchsablauf ist ansonsten analog. Da beim Sikkens-Ritz Substrat und Lack entfernt werden, ist eine Ritzschließung hier nicht möglich. Auch die Ritzgeometrie bleibt während Lagerung und während des Prüfvorgangs größtenteils konstant, da kein Material verdrängt wird. Deshalb ist zu erwarten, dass die ermittelten Ergebnisse eine höhere Reproduzierbarkeit aufweisen.

Abbildung 78 zeigt die gemittelten Ausfallbreiten für die unterschiedlich aktivierten Proben B800, B1200 und B1500. Für $v_b = 800 \text{ mm/s}$ ist eine zweite Kampagne aufgeführt (Einzeldaten: siehe Anhang Abbildung A5 bis Abbildung A8).

Die Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der Cutter-Ritzung (vgl. Abbildung 63). Auch hier gilt: $\mu \cong \sigma$. B1500 wird mit $(5,8 \pm 5,6)$ mm als schwächste Haftung identifiziert. Zwischen B800 und B1200 lässt sich keine Aussage treffen, auch wenn für B1200 keinerlei Ausfall beobachtet wird. Die Ausfallraten in Abbildung 79 liefern ein ähnliches Bild. Vergleicht man Kampagne 1 und 2 für B800, sind sowohl Ausfallbreiten als auch Ausfallraten ähnlicher als bei der Cutter-Ritzung (vgl. Abbildung 63 und Abbildung 64). Auch wenn diese Beobachtung durch das Fehlen des Ritzschluss-Effekts bei der Sikkens-Ritzung plausibel ist, reicht die Erkenntnis nicht aus, um von einer höheren Reproduzierbarkeit der Sikkens Ritzung zu sprechen.

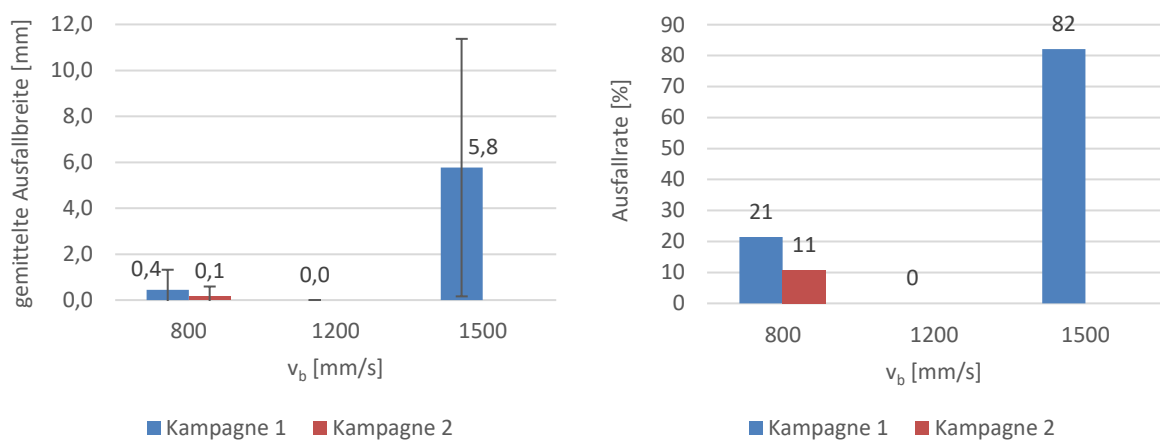


Abbildung 78: Gemittelte Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklunge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$; $\mu \pm \sigma$ ⁶
 Abbildung 79: Ausfallraten nach DST mit Sikkensklunge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$ ⁶

Bisher ist es noch nicht eindeutig gelungen, einer bestimmten Ritzform eine höhere Ausfallwahrscheinlichkeit beim DST zuzuschreiben. Die Indizien weisen darauf hin, dass die Angreifbarkeit der Schnittstelle zwischen Lack und Substrat eine Rolle spielt. Die Querschnitte in Abbildung 77 haben gezeigt, dass ein schmaler Hohlraum zwischen Lackschicht und Substrat Ausfälle fördert. Es muss eine Art „Tasche“ zwischen Lack und Substrat entstehen, wo der Wasserstrahl eindringt und die Lackschicht abhebt.

Um diesen Effekt zu forcieren, werden 4 Proben bewusst in einem Winkel von ca. 45° angeritzt und dem DST ausgesetzt. Abbildung 80 zeigt die Proben. Der 45°-Ritz nach DST ist mit „45°“ beschriftet. Alle Proben zeigen semi-kohäsives Versagen. Bei Wiederholung des DST in regulärer Durchführung (senkrechte 90°-Ritzung mit Markierung „90°“) tritt kein Ausfall auf. Auch eine zweite Wiederholung („✓“-Markierung) zeigt keine Lackablösung.

⁶ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71].

Ein „verkipptes“ Ritzen erweist sich als deutlich ausfallfördernd. Der Ausfall geschieht dabei auf der Seite, die die „Tasche“ bildet. Auch wenn diese Betrachtung einen Extremfall darstellt, den kein Prüfer verursacht, so wird dennoch deutlich, dass die Ritzform die Ergebnisse der Druckwasserstrahlprüfung entscheidend beeinflusst.

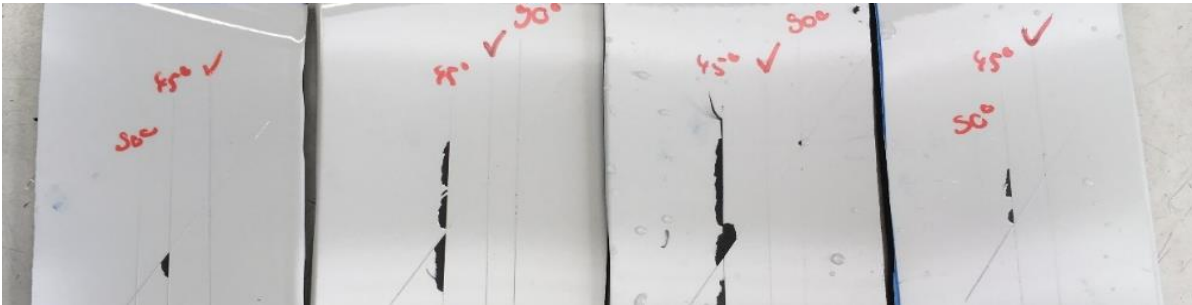


Abbildung 80: Vergleich der Auswirkung einer seitlich verkippten Ritzung (45°-Markierung) und zwei korrekt durchgeführter Ritzungen (mit 90° und ✓ markiert) nach DST

Dass die Form der Vorschädigung sogar die Versagensebene verändern kann, zeigt Abbildung 81. Dort wurde eine lackierte Probe mit mehreren parallelen Ritzen versehen und dem DST ausgesetzt. Der Ausfall zeigt Bereiche mit bekanntem semi-kohäsivem Versagen (Substrataufrauung ohne Substratablösung). Aber auch ein rein kohäsives Schadensbild ist zu erkennen: Das schwarze Substrat wird flächig, mitsamt Lack abgelöst. Diese Versuche zeigen zudem auf, dass die *SnowClean*-Reinigung Fette, wie sie von einem Fingerabdruck herrühren, nicht vollständig entfernen kann (siehe Abbildung 82). Deutlich lassen sich die schwarzen Bereiche adhäsiven Versagens erkennen. Dort hat das Fett dazu geführt, dass die Aktivierung der Oberfläche (Oxidation durch Beflammung) nicht ausreichend erfolgt ist. Dadurch wird die Haftung verringert und die Lackschicht löst sich ab. Zwischen den Papillarleisten findet semi-kohäsives Versagen statt, da dort kein Fett vorhanden war und die Aktivierung ihre Wirkung entfalten konnte.



Abbildung 81: Übergangsbereich zwischen semi-kohäsivem und rein kohäsivem Versagen im Substrat nach DST mit mehreren parallelen Ritzen (abweichend zu DIN EN ISO 16025)

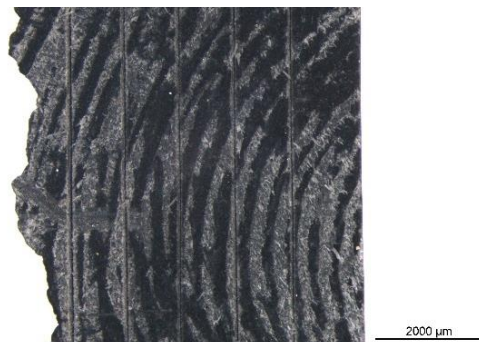


Abbildung 82: Substrat Draufsicht nach Versagen durch DST mit mehreren parallelen Ritzen (abweichend zu DIN EN ISO 16025); Schadensbild zeigt die Versagensarten semi-kohäsiver Bruch (gräulich) und adhäsiver Bruch (schwarz) verursacht durch Kontamination mit Fingerabdruck.

3.4.3 Einfluss des Prüfers

In der Praxis erfolgt die Ritzung für den DST meist manuell und ohne Tiefenbegrenzung. Daher ergeben sich, je nach Prüfer, unterschiedliche Ritzformen, welche auch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. In Abbildung 83 sind exemplarisch die Ritzbilder von 4 verschiedenen Prüfern dargestellt. Dabei handelt es sich bei Prüfer 1 und 2 um Laien und bei Prüfer 3 und 4 um Profis. Ohne auf die Details der Ritzformen einzugehen, zeigen sich deutliche Unterschiede. Insbesondere die Ritztiefen variieren stark zwischen ca. 285 μm für die Laien und ca. 125 μm für die Profis (siehe Abbildung 85, Einzeldaten: Anhang Tabelle A7).

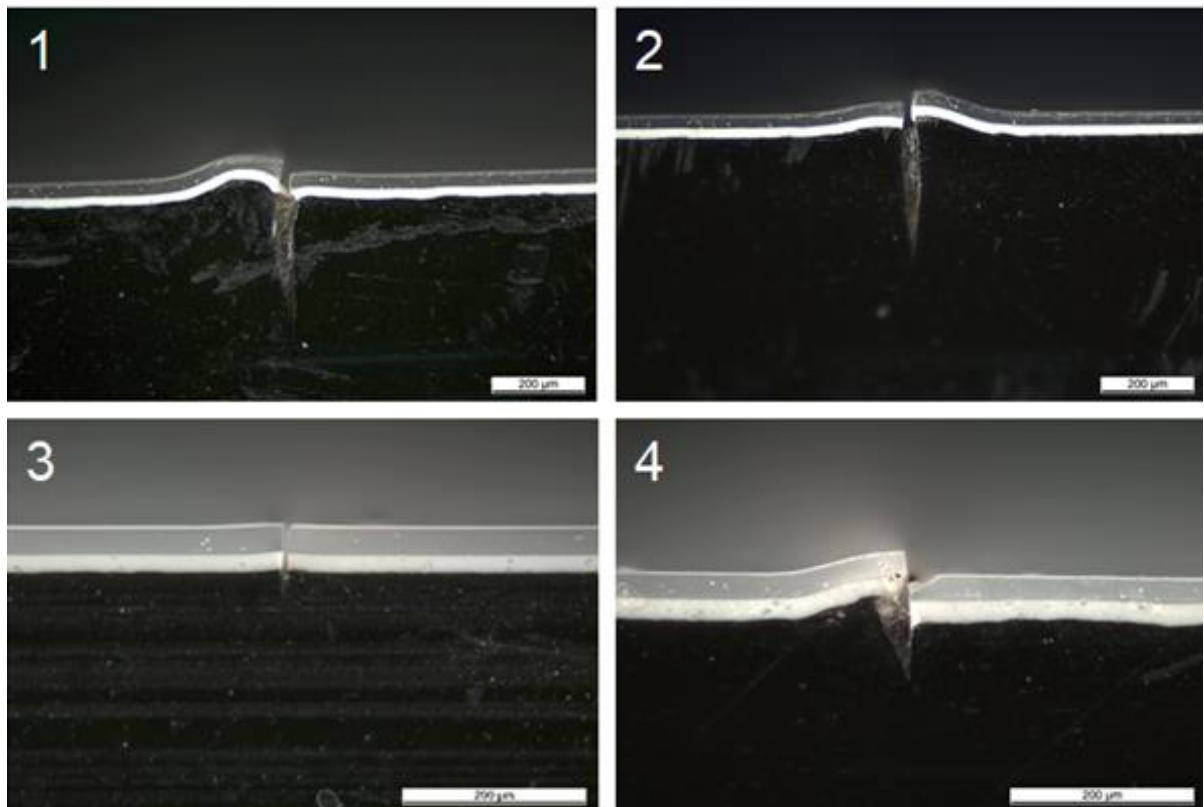


Abbildung 83: Querschnitt durch 4 exemplarische Ritze der Prüfer 1 bis 4 bei Durchführung mittels Cuttermesser von Hand und ohne Ritztiefeinstellung; Prüfer 1-2: Laien; Prüfer 3-4: Profis

Die Ausfallbreiten und Ausfallraten sind in Abbildung 84 dargestellt. Hier ist erneut keine Korrelation zur Ritztiefe erkennbar. Vielmehr ist erneut die Geometrie des Ritzes entscheidend. Besonders bei Prüfer 4 ist die „Tasche“ zwischen Lack und Substrat gut erkennbar, was zu Ausfällen führt. Bei Prüfer 1 ist dies nicht eindeutig erkennbar, wobei ein Querschnitt nicht die Geometrie des gesamten Ritzes widerspiegeln kann. In jedem Fall ist es eindrücklich, dass sowohl die beiden Laien (1 und 2), als auch die beiden Profis (3 und 4) jeweils einmal 0 % und einmal 29 % bzw. 71 % Ausfallraten erzeugt haben.

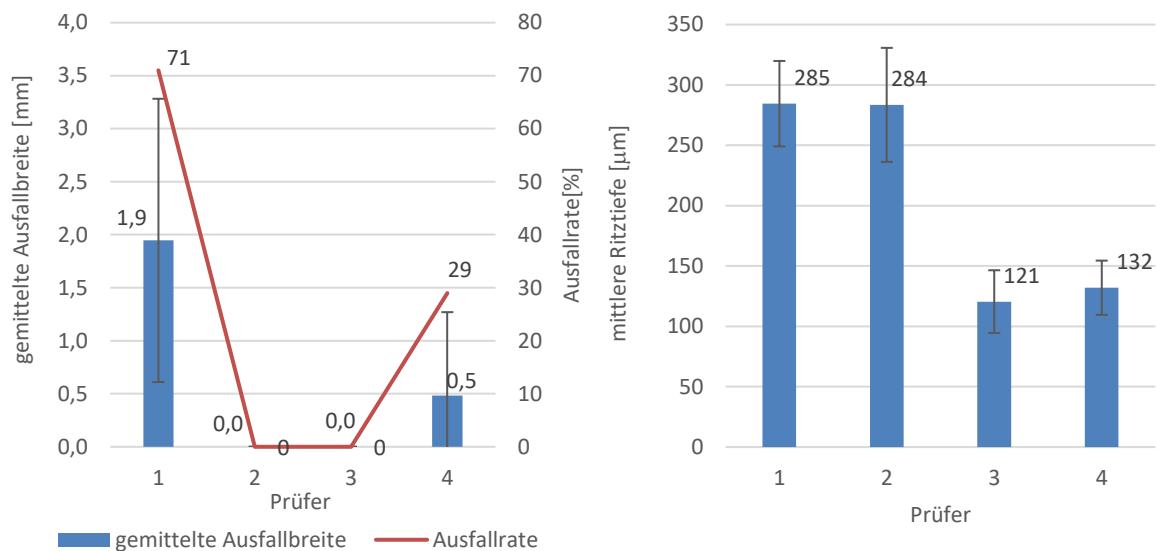


Abbildung 84: Gemittelte Ausfallbreiten und Ausfallraten je Prüfer nach DST mit Cutterklinge; Cutterklinge; $n = 4$; B800-Proben $n = 28$; B800-Proben

3.4.4 Einfluss der Wassertemperatur

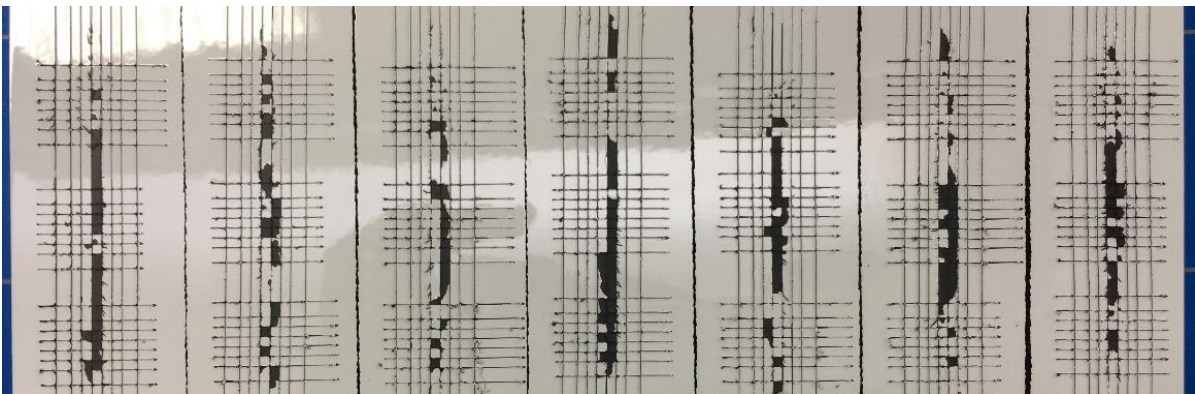


Abbildung 86: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) bei 60° C Wassertemperatur; sehr starker Ausfall; weitere Daten: siehe Anhang Abbildung A9 bis Abbildung A16

Wie bereits angesprochen, kommt es während des DST zu einer Erwärmung der Probe durch den 60 °C heißen Wasserstrahl. Um zu untersuchen, inwiefern thermische Effekte für das Ausfallverhalten beim DST eine Rolle spielen, werden Tests bei unterschiedlichen Wassertemperaturen durchgeführt. Die bisherigen Versuche zum DST haben gezeigt, dass offensichtlich sehr große Stichprobenumfänge SPU ($n \gg 28$) nötig sind, um eine Aussage zu treffen. Und auch dieses Vorgehen ist nur dann erfolgreich, wenn es zu Ausfällen kommt, die verglichen werden können.

Um mit geringem Aufwand den Effekt eines großen SPUs zu erzielen, wird versucht, auf einer Probe mehrere Ritzungen anzubringen, welche dann gleichzeitig getestet werden. Dies gelingt mittels des Gitterschnittwerkzeugs (siehe Kapitel 2.5.1.1). Abbildung 86 zeigt 7 Proben, welche auf beschriebene Weise geritzt und dem DST

bei 60 °C Wassertemperatur ausgesetzt wurden. Die abgelösten Flächenbereiche sind vermessen und mit der gesamten, vom Wasserstrahl getroffenen Fläche ins Verhältnis gesetzt. Aus diesen Daten entstand das Diagramm in Abbildung 87. Die Bilder aller Proben befinden sich im Anhang: Abbildung A9 bis Abbildung A16. Der Temperatureinfluss lässt sich gut verfolgen. Erst ab ca. 40 °C Wassertemperatur treten vermehrt Lackablösungen auf. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass das Substrat am Schadensbild beteiligt sein muss, da die hohe Temperatur zur Ermüdung von PP und EPR führt.

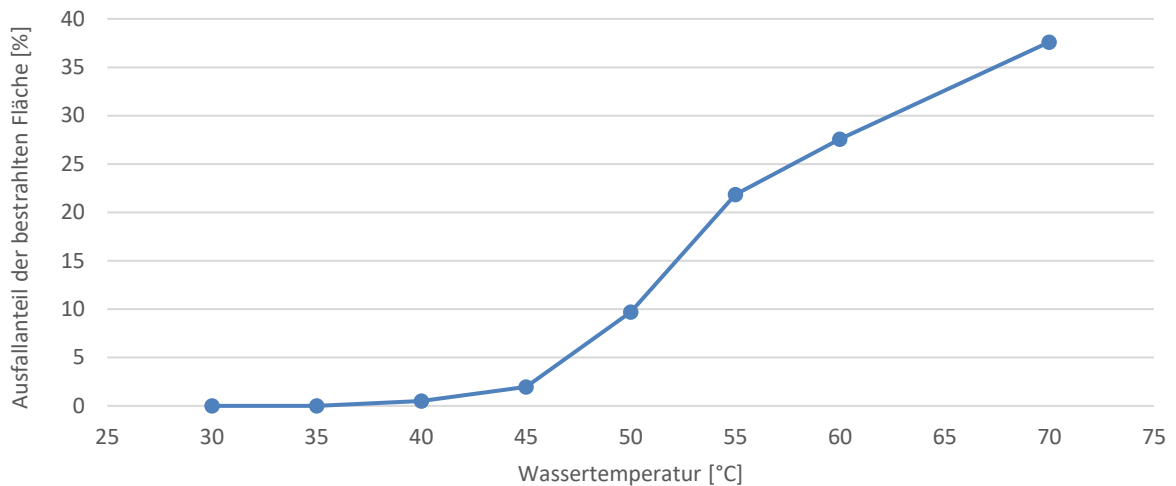


Abbildung 87: Ausfallanteil der bestrahlten Fläche nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) bei variabler Wassertemperatur nach Daten aus Anhang Abbildung A9 bis Abbildung A16

3.4.5 Diskussion

Es hat sich gezeigt, dass das Ergebnis des Druckwasserstrahltests auf lackiertem PP-EPR-TALC von einer Vielzahl an Effekten des Prüfverfahrens selbst beeinflusst wird. Geht man von optimalen Bedingungen aus, d.h. das Prüfgerät arbeitet konstant und die Probenpositionierung ist immer identisch, so bleibt als Haupteinflussfaktor die Ritzung. Da selbst bei Verwendung eines Ritzgeräts mit Tiefeneinstellung unterschiedliche Ausfallbreiten und -raten erhalten wurden, ist davon auszugehen, dass es auf minimale Unterschiede der Ritzform ankommt. Insbesondere die Gestalt des Übergangsbereichs zwischen Lack und Substrat ist hier zu nennen. Die Betrachtung der Ergebnisse verschiedener Prüfer untermauert diese These. Außerdem wird deutlich, dass es beim DST nicht nur auf die mechanische Belastung ankommt, sondern auch die thermische Schwächung des Substrats Ausfälle fördert. Der Druckwasserstrahltest führt bei der Prüfung lackierter thermoplastischer Olefine zu Effekten, welche oft nicht vorhersagbar sind, gleichzeitig aber über das Ausfallbild entscheiden.

Es ist daher nochmal wichtig zu betonen, wie die Norm DIN EN ISO 16025 den Druckwasserstrahltest einordnet: Nämlich als Prüfverfahren zur Beurteilung der Beständigkeit von Beschichtungen gegen die Einwirkung eines Druckwasserstrahls [1]. Als Haftungsprüfverfahren hat der DST an PP-EPR-TALC deutliche Schwächen gezeigt, welche es erforderlich machen, nach alternativen Testmethoden zu suchen.

3.5 Entwicklung und Anwendung eines semiquantitativen Haftungstests

Die bisherigen Erkenntnisse zeigen, dass zunächst ein valider Lackhaftungstest entwickelt werden muss, um gesicherte Aussagen zur Haftkraft zu treffen. Die DST-Ergebnisse liefern nur Richtwerte und müssen mit einer Alternativmethode gegengeprüft werden. Hypothese 3.5 fasst das Ziel dieses Kapitels zusammen:

Hypothese 3.5

Die Ergebnisse des Druckwasserstrahltests auf lackiertem PP-EPR-TALC weisen eine hohe Streubreite auf ($\mu \cong \sigma$) und ermöglichen daher keine valide Aussage zur Lackhaftung, insbesondere für stärker aktivierte Proben (B800 und B1200). Um sicherzustellen, dass die beobachtete Streuung nicht von der Probe selbst herrührt, ist eine alternative Prüfmethode zur Absicherung erforderlich. Dabei sollte die Mechanik des Prüfmechanismus möglichst nah an der DST-Methode sein, um Vergleichbarkeit zu erreichen. Gleichzeitig sollte die Methode auch bei einem Probenumfang von $n \ll 20$ (gängiger DST-Probenumfang) valide Daten liefern, um semi-quantitativ, d.h. vergleichend die Lackhaftung zu prüfen. Mit einem solchen Test sollte sich schließlich auch der Einfluss von Prozessen und Materialien auf Haftungsparameter nachvollziehen lassen.

3.5.1 Entscheidungsfindung

In Kapitel 2.5.2 wurden als mögliche semiquantitative Methoden zur Bestimmung der Haftfestigkeit der Stirnabzugtest und der Peeltest genannt. Sie werden in der DIN SPEC 91063 als „Prüfungen mit mechanischer Schichtbeanspruchung“ gelistet. Es sind noch weitere Verfahren aufgeführt, welche durch Probendeformation, Schlag (z.B. Steinschlagtest) oder Ritz (z.B. Gitterschnittprüfung vgl. Kapitel 2.5.1.1) eine Aussage zur Haftkraft liefern sollen. [65]

Betrachtet man den Mechanismus des Druckwasserstrahltests, so fällt auf, dass der Wasserstrahl eine Art abschälende Wirkung auf die Lackschicht ausübt (vgl. Kapitel 3.4). Der Wasserdruck greift an der Stelle am meisten an, wo der Lack bereits minimal abgelöst ist, woraufhin sich der Schaden weiter ausbreitet.

Damit kommt der Peeltest diesem Beanspruchungsmuster sehr nahe. Auch dort wird der Lack an einem losen Ende kontinuierlich abgezogen. Als Nachteil lässt sich anführen, dass ein Gewebe in die Lackschicht eingebettet werden muss, das den

Gesamtverbund Lack-Substrat verändert. Da es in dieser Arbeit um vergleichende Prüfungen geht und die Probenpräparation konstant bleibt, sollte die Methode dennoch aussagekräftig sein. Ein großer Vorteil ist, dass eine physikalisch messbare Größe, nämlich die Abzugskraft oder Peelkraft, erfasst wird. Des Weiteren wird die Haftfestigkeit über den gesamten Abzugsweg bestimmt, was örtliche Haftungsunterschiede aufzeigt (siehe auch: Kapitel 3.6.5).

Der Stirnabzugtest liefert auch Kraftwerte, ist jedoch von seiner Mechanik dem DST nicht ähnlich. Es handelt sich um eine reine Zugbelastung auf ganzer Stempelfläche. Diese veränderte Beanspruchungsform führt auch zu anderen Versagensbildern. So zeigt Seibold, dass auf ähnlichen lackierten Materialien (PP-EPR-TALC) sehr tiefe Substratausrisse (ca. 1 mm tief) auftreten. Ein oberflächennahes Brechen, wie dies beim DST der Fall ist, ist nicht zu beobachten. [73]

Daran zeigt sich erneut, dass die Größe „Haftung“ nicht ohne weiteres quantifizierbar ist, obwohl man intuitiv genau dies dem Stirnabzugtest zusprechen würde. Nachteilig am Stirnabzugtest ist, dass ein Klebstoff verwendet wird, dessen Einfluss auf die Lackschicht erst geprüft werden muss.

Die Entscheidung fällt auf den Peeltest, da dieser bereits erfolgreich in einer früheren Arbeit angewendet wurde, dem DST ähnlich ist und eine großflächige Prüfung ermöglicht.

3.5.2 Befähigung des Peeltests

Die wichtigste Fragestellung auf dem Weg zur Anwendung des Peeltests lautet: Welches Gewebe eignet sich zur Einbettung in die Lackschicht?

Im Beschichtungsumfeld gibt es nur wenig publizierte Arbeiten, die den Peeltest verwenden. Darunter sind zu nennen: Bennung und Scott [74], Clemens et al. [61] und Kobayashi et al. [60]. Sie liefern aber keine Details zur Methode. Auch die DIN SPEC 91063 nennt keine konkreten Materialien.

Lawniczak et al. verwenden ein Polyestergewebe [59], Nihlstrand et al. ebenso und sie geben eine Maschenweite von 71 μm an [58, 69]. Ein weiteres Kriterium ergibt sich aus der Tatsache, dass das Gewebe aus Sicht seiner Dicke komplett in die Lackschicht passen muss.

Die in dieser Arbeit verwendete Gesamtschichtdicke des Lacks beträgt $55 \pm 4 \mu\text{m}$ (vgl. Tabelle A2). Da das Gewebe beim Einbetten Lack verdrängt, sollten auch geringfügig dickere Gewebetypen einsetzbar sein. Es werden 8 verschiedene Gewebetypen, bezeichnet mit *Gewebe01* bis *Gewebe08* aus PET (Polyester) und PA

(Polyamid) der Firma *SAFAR* ausgewählt. Die Maschenweite liegt zwischen 40 μm und 190 μm bei Dicken zwischen 38 μm und 65 μm . Alle Gewebedaten befinden sich in Tabelle A8 des Anhangs.

Als nächstes muss geklärt werden, auf welche Art das Gewebe in die Lackschicht eingebettet wird. Auch dazu gibt es in der Literatur kaum Hinweise. Aus Bildern von Bennung und Scott lässt sich ableiten, dass diese das Gewebe mit Lack überstreichen [74]. Dies kommt nicht in Frage, da die Prüfung an seriennahen Bauteilen erfolgen soll, welche sprühlackiert werden. Auch das Auftragen zusätzlicher Lackschichten (z.B. aus Klarlack) soll vermieden werden.

Als erster Versuch in Form des *Vorversuchs1 (VV1)* werden Gewebezuschnitte von 70 mm x 210 mm und Probenplatten aus *Mat09* (analog zu bisherigen Versuchen) verwendet. Die Prozesse zu Lackierung und Plattenfertigung sind identisch zu Kapitel 3.2.2 und 3.3.1. Das Gewebe wird direkt auf den noch feuchten Basislack aufgebracht. Dies erfolgt von Hand und sehr behutsam:

Dazu formt man aus dem Gewebestreifen eine Lasche, die man langsam an die lackierte Oberfläche annähert. Sobald die Lasche in Kontakt mit der Lackschicht kommt, bettet sich das Gewebe durch Kapillarkräfte von selbst ein. Die Einbettfront bewegt sich fort, sobald man weiter Gewebe nachgibt. Dieser Vorgang wird fortgesetzt, bis der gesamte Gewebestreifen eingebettet ist. Am Ende des Anhangs befindet sich eine ausführliche Arbeitsanweisung zur Durchführung des Peeltests, welche noch weitere Details enthält.

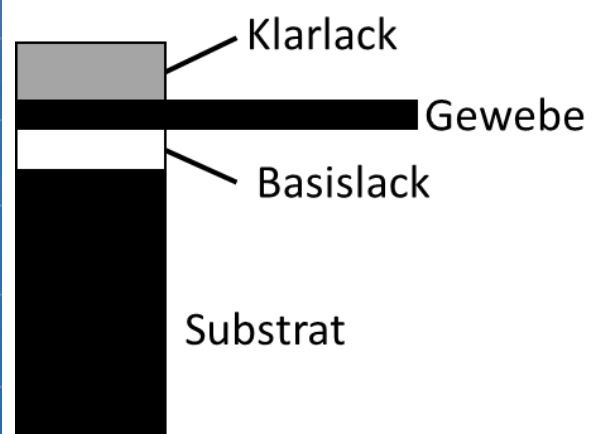


Abbildung 88: Gewebe03; *SEFAR PETEX 07-64/45*; PET; Dicke: 45 μm ; eingebettet in Lackschicht der Probenplatte

Abbildung 89: Querschnitt-Schema des optimal eingebetteten Gewebes in der Lackschicht

Die mit Gewebe bestückten Platten durchlaufen anschließend den Basislacktrockner und schließlich noch den Klarlackauftrag inkl. Trockner. Abbildung 88 zeigt eine fertige Probenplatte mit *Gewebe03* der Dicke 45 μm aus PET. In Abbildung 89 ist

schematisch dargestellt, wie das Gewebe im Optimalfall eingebettet ist.

Ein Hinweis darauf, dass der Einbettprozess hier erfolgreich war, ist die optisch homogene Erscheinung der Lackoberfläche im Gewebebereich. Lediglich an der oberen Gewebekante erkennt man geringfügige Fehler der Einbettung. Streicht man mit dem Finger über die Geweberänder, spürt man kaum einen Unterschied zur normalen Lackoberfläche. Unter dem Mikroskop lässt sich in Draufsicht noch das Gewebe erkennen, obwohl es komplett von Klarlack benetzt wurde (vgl. Abbildung 90 li.). Im Querschnitt erkennt man deutlich die angeschnittenen Gewebefasern sowie die Lage des Gewebes zwischen Basislack (weiß) und Klarlack (transparent) (vgl. Abbildung 90 re.).

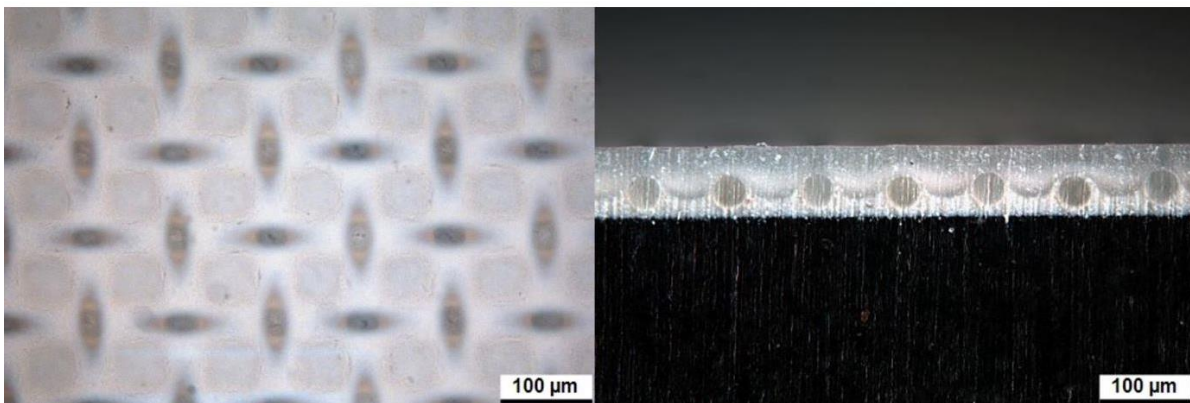


Abbildung 90: li: Draufsicht auf korrekt eingebettetes Gewebe03, i.O.-Bereich; re: Querschnitt

Abbildung 91 zeigt ein Beispiel, wo die Einbettung nicht funktioniert hat. Hier ist zum einen das Gewebe zu dick, sodass Garn an der Oberfläche hervorragt (Abbildung 91 re.). Zum anderen hat sich der Basislack unterhalb der Knotenpunkte des Gewebes zusammengezogen. Dadurch scheint das schwarze Substrat durch die Maschen hindurch (Abbildung 91 li.). Makroskopisch wirkt dieser Bereich gräulich statt weiß.

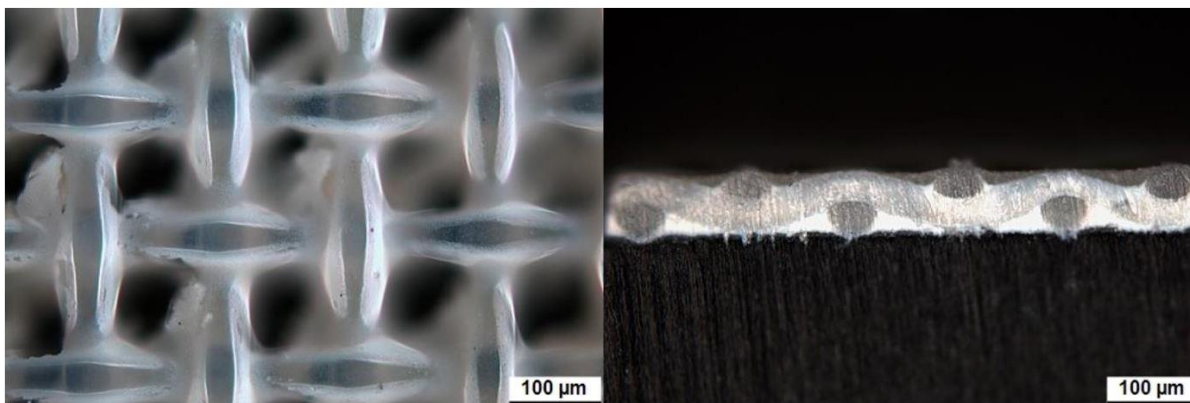


Abbildung 91: li: Draufsicht auf mangelhaft eingebettetes Gewebe bei Benetzungsstörung des Basislacks, n.i.O.-Bereich; re: Querschnitt

Das vorstehende Gewebe lässt sich auch erfühlen: Beim Überstreichen mit dem Fingernagel entsteht ein hoher Ton. Sollten solche Bereiche auftreten, werden diese als *nicht in Ordnung* oder *n.i.O.* bezeichnet und nicht zur Prüfung verwendet. Die sorgfältige Gewebeauswahl sowie der Einbettzeitpunkt spielen hier eine wichtige Rolle. Bilder aller eingebetteter Gewebetypen befinden sich im Anhang: Abbildung A17 bis Abbildung A24.

Neben dem Einbettvorgang spielt auch das Abziehverhalten eine wichtige Rolle. Insbesondere die mechanische Zugfestigkeit des Gewebes muss ausreichend groß sein, um die Lackschicht erfolgreich abzuschälen. Aus den Probenplatten werden mit Hilfe einer Schlagschere Streifen à 20 mm Breite herausgeschnitten. Dadurch erhält man aus einem 70 mm breiten Gewebestreifen maximal 3 Einzelproben. Es ist entscheidend, die Peelproben möglichst parallel zur Faserrichtung zu schneiden, da es sonst leicht zu einem seitlichen Einreißen während der Prüfung kommen kann.



Abbildung 92: Zugprüfmaschine mit Rollenschälvorrichtung bei Durchführung des Peeltests

Abbildung 93: Peeltest einer Probe in Aktion

Die Prüfung erfolgt mit einer Zugprüfmaschine (ZwickRoell 1445) und einer Rollenschälvorrichtung (siehe Abbildung 92). Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min (angelehnt an DIN EN 1464 *Rollenschälversuch* [67]) bei einem Abzugsweg von 110 mm. Während des Abschälens unter einem Winkel von 90° gleitet die Probe von Rollen geführt nach links (in Abbildung 93). Der Prüfvorgang stoppt nach 110 mm Abzugsweg, sodass die abgezogene Lackschicht mit Gewebe noch am rechten Probenende befestigt bleibt.

Auf diese Weise entsteht ein Weg-Kraft-Diagramm wie es in Abbildung 94 zu erkennen ist. Es sind die Kraftverläufe dreier Proben dargestellt, welche nach Abbildung 95 aus der Probenplatte entnommen wurden. Innerhalb der ersten 10 mm kommt es zu Kraftspitzen, da sich die Probe dort ausrichtet und das gesamte

Prüfsystem zunächst in einen Gleichgewichtszustand kommen muss. Dieses Verhalten wird in der Literatur mit dem Begriff *Anreißkraft* beschrieben ([75], S. 253). Danach entstehen in diesem Fall weitestgehend konstante Kraftverläufe für alle Proben. Für Probe 3.3 fällt ab 50 mm die Kraft spontan bis auf 0 ab. Grund dafür ist, dass die Probe zu kurz war und sich daher ab diesem Punkt der Lack/Gewebe-Streifen komplett von der Probe gelöst hat (exakt bei 73 mm). Dennoch ist eine Auswertung des Kraftverlaufs vor dieser Störung möglich, was der rote Kasten in Abbildung 94 beschreibt. Folgender Hinweis gilt allgemein:

Kommt es während des Peeltests zu Kraftveränderungen, die sich eindeutig auf die Probengeometrie oder unzureichende Einbettung (*n.i.O.*-Bereiche) zurückführen lassen, so werden diese Bereiche der Weg-Kraft-Kurve nicht ausgewertet. Die Aussagekraft der *i.O.*-Bereiche bleibt davon unberührt.

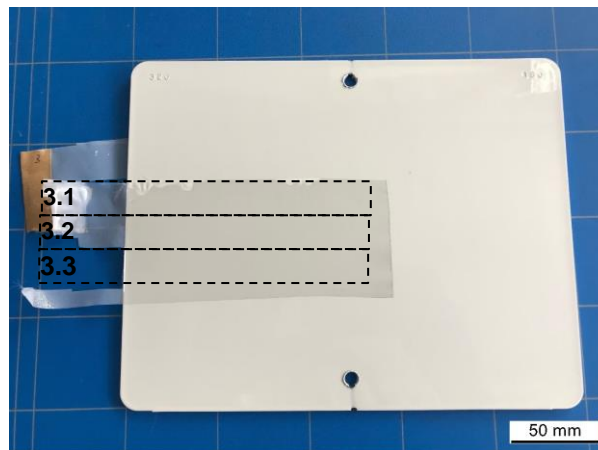
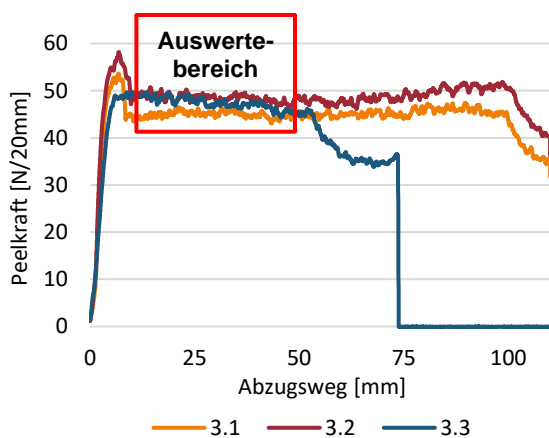


Abbildung 94: Weg-Kraft-Diagramm für drei Peeltests mit Gewebe03, Probe 3.3. weist geringere Länge auf, sodass bei 73 mm Abzugsweg die Probe zu Ende ist und das Gewebe komplett abgelöst wird; roter Kasten: Auswertebereich

Abbildung 95: Darstellung der Probenplatte mit eingebettetem Gewebe03 und Markierung der drei Einzelproben für Peeltest (gestrichelte Kästen)

Abbildung 96 zeigt die über den Auswertebereich gemittelten Peelkräfte der drei Proben. Ihre Beträge liegen zwischen $(45,0 \pm 0,7)$ N/20mm und $(48,5 \pm 0,8)$ N/20mm. Auch wenn der SPU mit $n = 3$ noch gering ist, zeigt sich eine geringere Streuung als beim Druckwasserstrahltest (vgl. Kapitel 3.3). Die Standardabweichung liegt hier für die Einzelbestimmung bei unter 2 % und für den Mittelwert der drei Prüfungen bei < 4 %. Im anschließenden Kapitel 3.5.3 bestätigt sich diese Aussage auch für $n = 6$.

Als Schadensbild wird ganzflächiger Substratbruch mit kompletter Ablösung von Substrat beobachtet (siehe Abbildung 97). Details dazu folgen unter Kapitel 3.5.3.

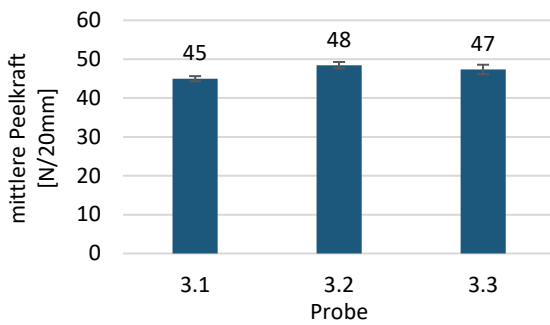


Abbildung 96: Mittlere Peelkräfte der Proben 3.1. bis 3.2 im Auswertebereich von Abbildung 94; $\mu \pm \sigma$



Abbildung 97: Ganzflächiger Substratbruch nach Peelttest erkennbar an der grauen Bruchfläche der abgezogenen weißen Lackschicht (nach rechts umgeklappt), die mit schwarzem Substrat überzogen ist

Auch die Gewebetypen 2 (PET, Dicke: 38 μm) und 6 (PA, Dicke: 50 μm) erweisen sich als geeignet. Die Entscheidung gegen *Gewebe02* fällt aufgrund der geringen Dicke von 38 μm und der Gefahr des Reißens und gegen *Gewebe06* mangels der Verwendung des Materials Polyamid in der Literatur (siehe Kapitelanfang).

Die restlichen Gewebetypen weisen entweder Einbettprobleme wegen zu großer Gewebedicke auf oder zeigen Benetzungsstörungen (siehe Abbildung A17 bis Abbildung A24). In Abbildung 98 ist beispielhaft der Weg-Kraft-Verlauf dreier Proben mit *Gewebe01* gezeigt. Durch Laschenbildung des Gewebes (siehe Abbildung 99) fällt die Peelkraft temporär ab. Flächige Benetzungsstörungen (gräuliche Bereiche auf Gewebe in Abbildung 99) führen gleichzeitig zu unterschiedlichen Abzugskräften und verhindern die Vergleichbarkeit.

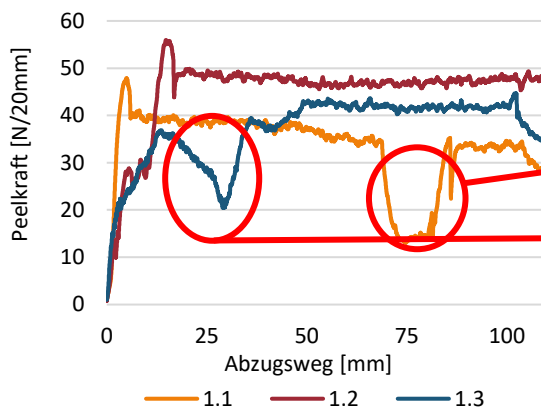


Abbildung 98: Weg-Kraft Diagramm für drei Peelttests mit *Gewebe01* und Markierung der n.i.O.-Bereiche

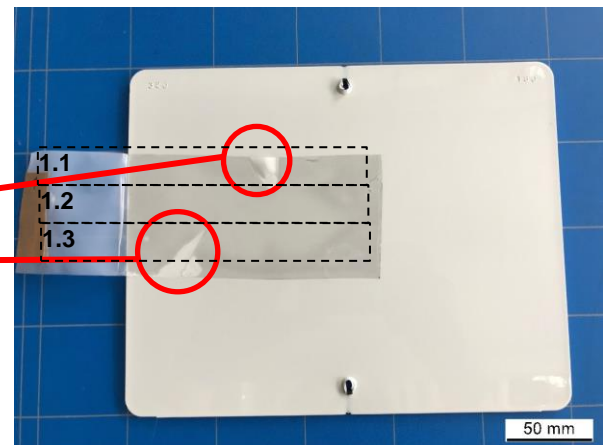


Abbildung 99: Darstellung der Probenplatte mit eingebettetem *Gewebe01* und Markierung der drei Einzelproben für den Peelttest (gestrichelte Kästen) und n.i.O.-Bereichen (rot) durch „Laschenbildung“

Im *Vorversuch 2 (VV2)* ist der Auflegezeitpunkt des Gewebes verändert und dieses auf den **trockenen** Basislack aufgebracht. Es zeigte sich, dass dadurch das Gewebe zu oberflächlich (ausschließlich im Klarlack) eingebettet ist und beim Abziehen nur Teile des Klarlacks entfernt werden. Die Haftung auf Substratebene kann dadurch

nicht beurteilt werden. Einige Abbildungen zur Veranschaulichung des Sachverhalts finden sich im Anhang unter Abbildung A25 bis Abbildung A27.

Es bleibt festzuhalten, dass der Peelttest in der Art des *Vorversuchs 1* mit *Gewebe03* (PET, Dicke: 45 μm) geeignet ist, das analysierte System „lackiertes PP-EPR-TALC“ auf die Größe *Haftungskraft* hin zu untersuchen. Die Gewebeauflage erfolgt auf den feuchten Basislack. Alle weiteren Peelttests geschehen in der beschriebenen Weise, weshalb auf Nennung des Gewebetyps und des Einbettzeitpunkts im weiteren Verlauf weitgehend verzichtet wird.

3.5.3 Anwendung des Peelttests an variablen Haftungsqualitäten

Da sich die Anwendbarkeit des Peelttest bestätigt hat, soll dessen Validität anhand der Prüfung verschiedener Haftungsqualitäten untersucht werden. Das Vorgehen erfolgt analog zu den Versuchen in Kapitel 3.3 zur Überprüfung des Druckwasserstrahltests. Die Aktivierung und damit die Haftung wird durch Variation der Beflammgeschwindigkeit erreicht.

In Kapitel 3.3 hat sich mittels DST gezeigt, dass bei $v_b = 1500 \text{ mm/s}$ (B1500-Proben) die Aktivierung so gering ist, dass keine Substratbeteiligung am Schadensbild mehr auftritt (rein adhäsives Versagen). Bei $v_b = 1200 \text{ mm/s}$ lässt sich semi-kohäsives Versagen beobachten.

Das bedeutet, dass es einen Übergangsbereich geben muss, in dem das eine Schadensbild in das andere übergeht. Um diesen Bereich zu charakterisieren, wird die Beflammgeschwindigkeit v_b dort in kleineren Intervallen verändert. Außerdem soll der Effekt einer „Überaktivierung“ betrachtet werden, indem v_b bis auf 400 mm/s verringert wird (bisher $v_b \geq 800 \text{ mm/s}$). Um die Aktivierung zu quantifizieren, wird der Sauerstoffgehalt der aktivierten Oberfläche mittels X-ray-photoelectron-spectroscopy (XPS) bestimmt (siehe Kapitel 3.5.4).

Abbildung 100 zeigt das Verhalten der Peelkraft bei unterschiedlichen Beflammgeschwindigkeiten bei einem SPU von $n = 6$. Probenvorbereitung und Durchführung erfolgen analog Kapitel 3.5.2.

Die relativen Standardabweichungen der einzelnen Stichproben liegen zwischen 2 % für B800 und 32 % für B1500. Innerhalb der Einzelbestimmungen (siehe Anhang: Tabelle A8) treten Streuungen zwischen 1 % bei B400 & B800 und 43 % bei B1500 auf. Im Vergleich zu den Daten des DST (vgl. Kapitel 3.3) liefert der Peelttest eine valide Aussage zum Verhalten der Haftungskraft. Bis $v_b = 1200 \text{ mm/s}$ ist die Peelkraft annähernd konstant bei Werten zwischen 42 und 45 N/20mm, wobei ein leichter

Trend zu höheren Abzugskräften bei höherer Beflammgeschwindigkeit (bis 1200 mm/s) zu beobachten ist. Inwiefern dies signifikant ist, wird in Kapitel 3.6.5 diskutiert.

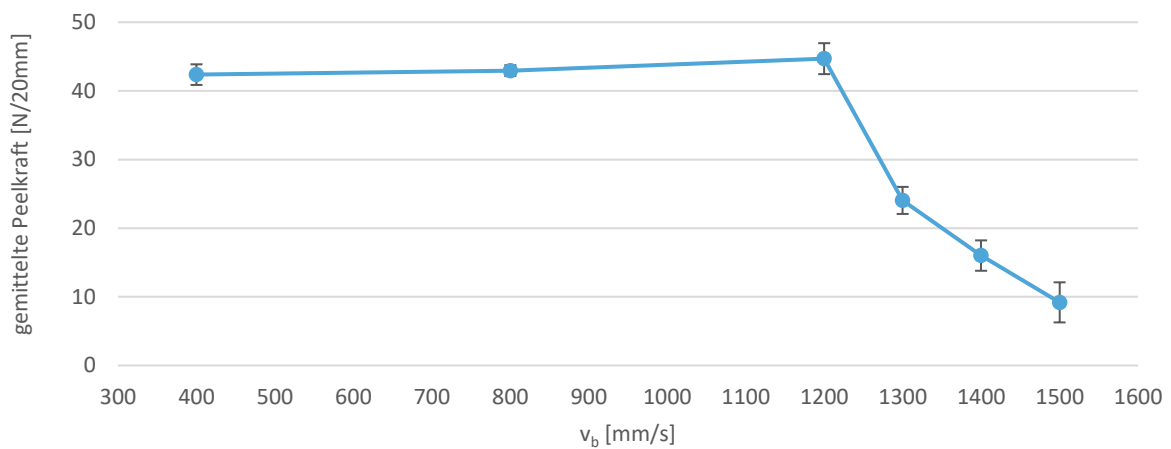


Abbildung 100: Gemittelte Peelkräfte für verschiedene Beflammgeschwindigkeiten v_b , $n = 6$, $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A9

Das Schadensbild zeigt sich bis einschließlich $v_b = 1200$ mm/s als ganzflächiger Substratbruch, wie er auch in VV1 (Kapitel 3.5.2, Abbildung 97) auftrat. Bis dahin übersteigt die Haftungskraft die kohäsive Festigkeit des Substrats.

Die Anbindung des Lacks an die Kunststoffoberfläche ist so stark, dass beim Abziehen der Lackschicht eine dünne Kunststoffschicht (ca. 20 μm dick) mit abgelöst wird. Offenbar gibt es einen bestimmten Schwellenwert der Aktivierung (repräsentiert durch eine Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche, siehe Kapitel 3.5.4), der bei $v_b = 1200$ mm/s gerade noch erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Aktivierung durch langsamere Beflammung wirkt sich nicht signifikant auf die Haftungskraft aus, da das schwächste Glied im Gesamtverbund das Substrat ist.

Erfolgt die Beflammung mit $v_b > 1200$ mm/s, nimmt die Peelkraft stetig ab und sinkt bis auf (9 ± 3) N/20mm bei 1500 mm/s. Der aus den Ergebnissen des DST (Kapitel 3.3) vermutete Übergangsbereich ist, wie erwartet, vorhanden.

Verbunden mit der Abnahme der Peelkraft ist auch eine Veränderung des Schadensbildes. Dabei entsteht zunächst eine Mischform aus kohäsivem und semi-kohäsivem Versagen (siehe Abbildung 101). Dort ist die Substratoberfläche auf ganzer Fläche aufgeraut, jedoch kommt es nur teilweise zu Substratablösungen. Es folgt das rein semi-kohäsive Bild in Abbildung 102 mit Substrataufrauung, aber ohne Substratablösung und schließlich das adhäsive Versagen mit intakter Substratoberfläche (Abbildung 103).

Auffallend ist, dass bei $v_b > 1200$ mm/s nicht jede Aktivierungsstufe ein einheitliches Schadensbild zeigt. Dort wird sowohl semi-kohäsives Versagen als auch adhäsives Versagen bei identisch aktivierten Proben beobachtet, wobei sich die Häufigkeit der adhäsiven Brüche bis $v_b = 1500$ mm/s erhöht. Dies erklärt auch die größeren Standardabweichungen dieser Stichproben. Variierende Schadensbilder können ein Hinweis auf inhomogene Aktivierung sein, weshalb eine orts aufgelöste Analyse der Probenoberfläche notwendig ist (siehe Kapitel 3.6). Eine Gegenüberstellung zu den Ergebnissen des DST aus den Kapiteln 3.3 und 3.4 erfolgt in der Diskussion (Kapitel 3.5.5).



Abbildung 101: Übergangsbereich zwischen kohäsivem und semi-kohäsivem Bruch nach Peelttest, erkennbar an der Aufrauung der Substratoberfläche und an den teilweise vorhandenen Substratresten an der abgezogenen Lackunterseite (rechte Bildhälfte)

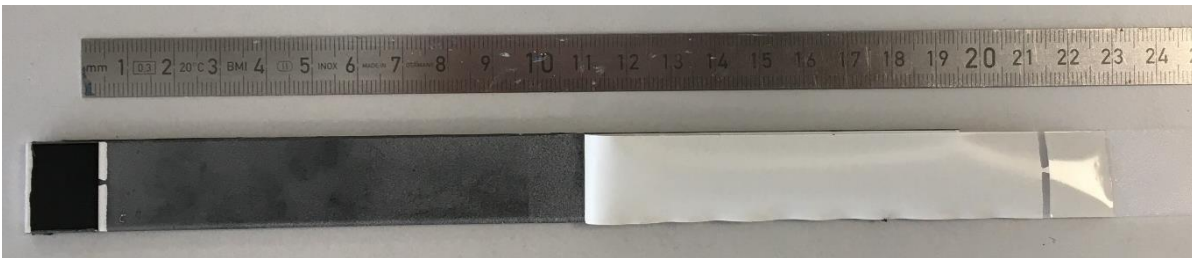


Abbildung 102: Semi-kohäsiver Bruch nach Peelttest, erkennbar an der Aufrauung der Substratoberfläche in der linken Bildhälfte und am Fehlen von Substrat an der abgezogenen Lackunterseite (rechte Bildhälfte)



Abbildung 103: Adhäsives Versagen nach Peelttest, erkennbar an der intakten Substratoberfläche (linke Bildhälfte) ohne Aufrauung

Der Literaturvergleich der erzielten Peelkräfte zeigt zumindest größenordnungsmäßig eine Übereinstimmung mit den Daten von Nihlstrand et al., die $(0,1-55)$ N/15mm = $(0,1-73)$ N/20mm für spritzgegossenes lackiertes TPO bestimmen [38, 69].

Eine mikroskopische Analyse der Versagensbilder in Draufsicht ist in Abbildung 104 und Abbildung 105 zu sehen. Deutlich erkennbar ist die Ablösung der Substratschicht als graue Anhaftung auf der Unterseite der abgezogenen Lackschicht nach kohäsivem Versagen im Substrat. Bei adhäsivem Versagen (Abbildung 105) löst sich die Lackschicht ab, ohne das Substrat zu beschädigen. Die Haftung des Lacks zur Kunststoffoberfläche ist hier so gering, dass die Integrität der Oberfläche komplett erhalten bleibt. Im Querschnitt lässt sich auch erkennen, bis in welche Tiefe das

Substrat je nach Versagensart verletzt wird. Abbildung 106 zeigt ein Aufreißen der Kunststoffoberfläche bis in ca. 22 μm Tiefe nach Substratbruch, wohingegen nach adhäsivem Versagen keine Substratbeschädigung eintritt (Abbildung 105).

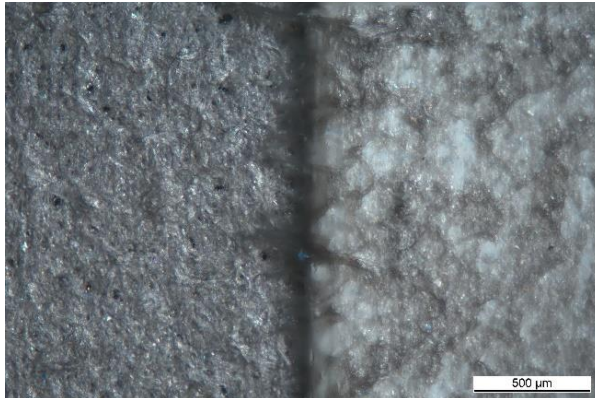


Abbildung 104: Draufsicht auf kohäsives Versagensbild innerhalb des Substrats nach Peeltest; abgezogene Lackschicht nach rechts umgeklappt, um anhaftende Substratreste zu zeigen ⁷

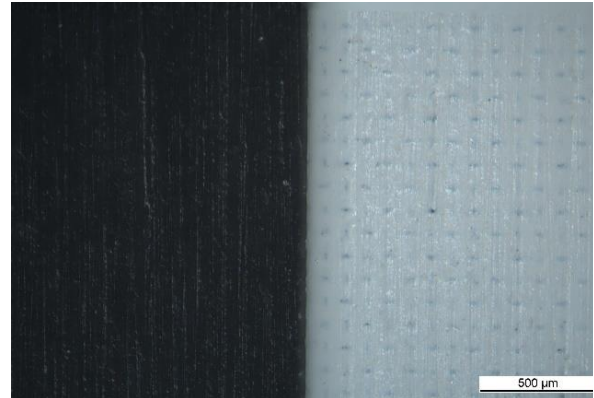


Abbildung 105: Draufsicht auf adhäsives Versagensbild zwischen Substrat und Lack nach Peeltest; abgezogene Lackschicht (weiß) nach rechts umgeklappt ⁷

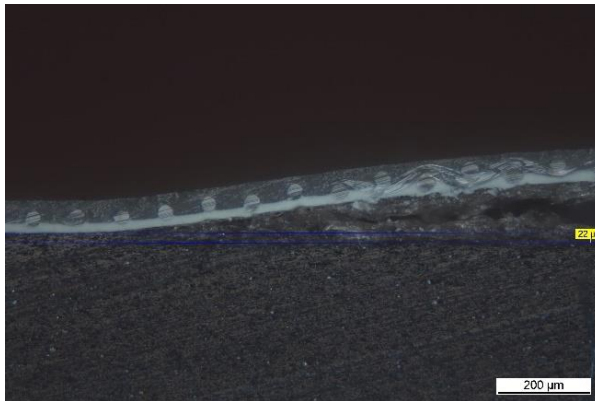


Abbildung 106: Querschnitt durch die Peelfront bei kohäsivem Versagen (Substratbruch) nach Peeltest; die Substratoberfläche wird hier bis in 22 μm Tiefe verletzt

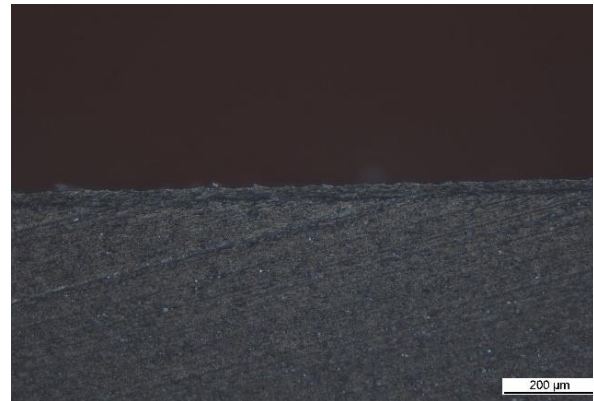


Abbildung 107: Querschnitt durch Substrat nach Peeltest mit adhäsivem Versagen; Substratoberfläche unbeschädigt

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche mit Hilfe eines rutherfordbackscattering-spectrometry-detektors (RBSD) zeigt in Abbildung 108 durch Materialkontrast deutlich Talkumplättchen, die in der Bruchfläche offen liegen. Auch lichtmikroskopisch lassen sich die Talkumplättchen darstellen (Abbildung 109), wobei diese nicht so deutlich erkennbar sind. Wie bereits in Kapitel 2.4.2.1 beschrieben, richten sich die Talkumplättchen beim Spritzguss parallel zur Fließrichtung aus. Die gemachten Beobachtungen spiegeln dieses Verhalten wider. Talkum liegt in der betrachteten Schichttiefe (ca. 20 μm) auf die beschriebene Weise ausgerichtet vor. Das Offenliegen des Talkums zeugt von der geringen Wechselwirkung des Minerals mit der Matrix PP-EPR. Aufgrund der geringen

⁷ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71].

Experimentaltteil

Wechselwirkung, zusammen mit der oberflächenparallelen Ausrichtung, ist davon auszugehen, dass Talkum maßgeblich an der Schwächung des Substrats und der Begünstigung des Versagensbildes Substratbruch beteiligt ist.

Entsprechende Untersuchungen folgen in Kapitel 3.7. Im Vergleich zur Bruchfläche ist auf der unlackierten Substratoberfläche lichtmikroskopisch kein Talkum erkennbar (Abbildung 110). Bei REM-Aufnahmen zeigen sich teilweise schuppenartige Strukturen, die auf Talkum hindeuten, aber von PP-EPR bedeckt sind (Abbildung 111).

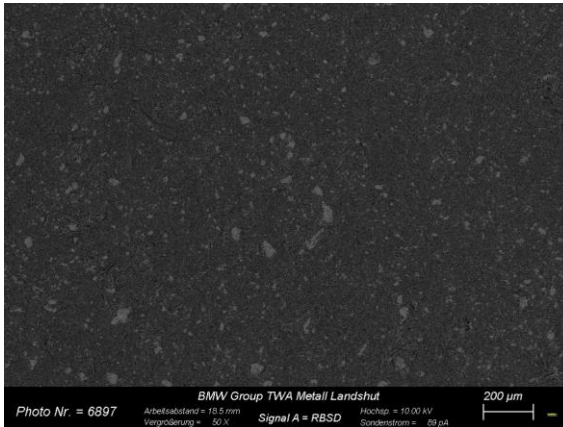


Abbildung 108: REM-RBSD-Aufnahme der Substratoberfläche in Draufsicht nach Peelttest mit kohäsiivem Versagen; Materialkontrast zeigt Talkumplättchen (hellgrau) die sich gegen die dunkelgraue Matrix (PP-EPR) abheben

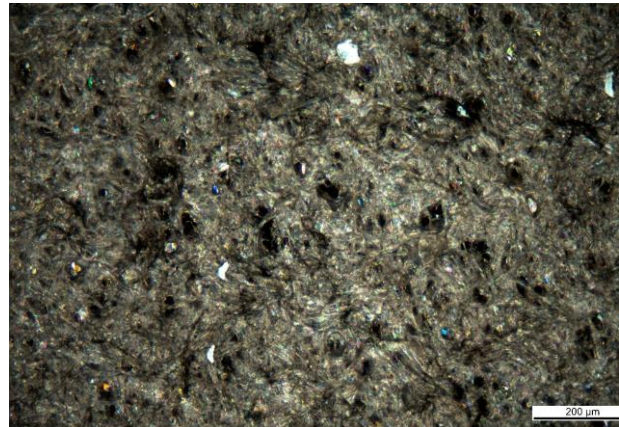


Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme der Substratoberfläche in Draufsicht nach Peelttest mit kohäsiivem Versagen; Talkumplättchen sind als helle, weiße Bereiche erkennbar

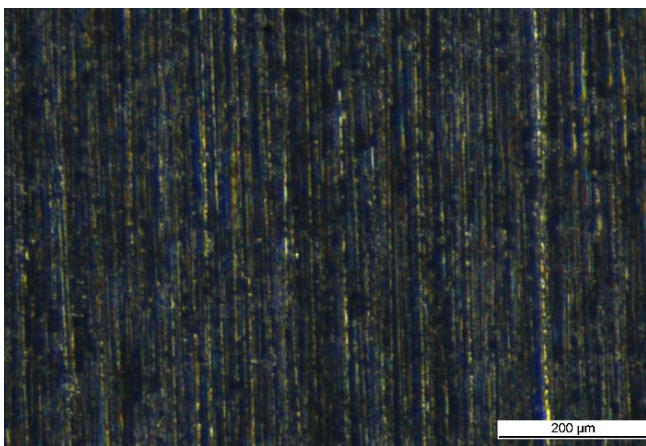


Abbildung 110: Lichtmikroskopische Aufnahme der unlackierten Substratoberfläche in Draufsicht; Parallele Strukturen stellen Negativabdruck der geschliffenen Oberfläche des Spritzgusswerkzeugs dar

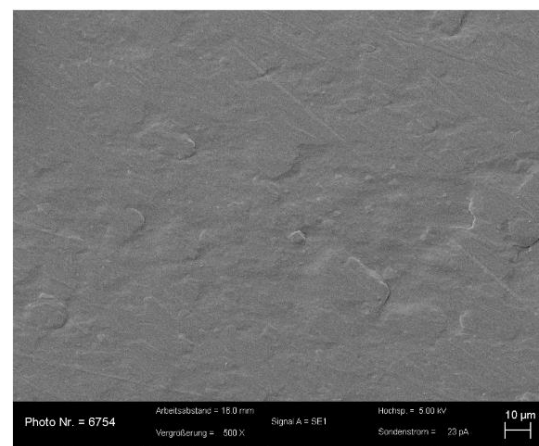


Abbildung 111: REM-Aufnahme der unlackierten Substratoberfläche in Draufsicht; schuppenartige Strukturen deuten auf oberflächlich liegendes Talkum hin

3.5.4 Untersuchung des Sauerstoffgehalts der aktivierten Kunststoffoberfläche

Um nachzuweisen, dass die variierte Beflammgeschwindigkeit tatsächlich zu unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen auf der Substratoberfläche führt, werden XPS-Messungen (X-ray-photoelectron-spectroscopy) durchgeführt. Dazu werden direkt nach der Vorbehandlung (unbehandelt: „U“, *SnowClean*-gereinigt: „SC“, beflammt: „B“) Probenplatten aus dem Prozess entnommen. Die Probennahme erfolgt pro Vorbehandlung an zwei Platten verteilt über die gesamte Fläche. Dieses Vorgehen dient einem möglichst repräsentativen Ergebnis. Mit Hilfe eines U-förmigen Stechbeitels werden insgesamt 12 linsenförmige Einzelproben mit den Abmaßen von ca. 5 mm x 10 mm ausgeschnitten (siehe Abbildung 112). Der Stechbeitel berührt dabei nur die Probenaußenkanten, wodurch die oben liegende Oberfläche nicht berührt wird. Die Probenpositionen unterliegen einem einheitlichen Beprobungsraster, auf das in Kapitel 3.6 genauer eingegangen wird.

XPS ist ein weit verbreitetes und sehr oberflächensensitives Verfahren zur Untersuchung von Festkörpern. Ca. 99,9999 % des detektierten Signals stammen aus maximal 10 nm Tiefe. Das Messprinzip beruht auf dem Fotoeffekt:

$$h \cdot \nu = E_b + E_{kin} + \Phi \quad (19)$$

Ein Photon der Energie $h\nu$ kann von einem Elektron des zu untersuchenden Materials absorbiert werden. Überschreitet die Energie des Photons die Bindungsenergie E_b des Elektrons, so verlässt es sein Orbital mit dem Energieüberschuss. Um aus der Oberfläche des Probenmaterials auszutreten ist noch die Austrittsarbeit Φ nötig (Übergang von Fermi-Niveau zu Vakuum-Niveau), sodass das Elektron schließlich mit der kinetischen Energie E_{kin} detektiert wird. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für den Bindungszustand, zu dem das Elektron beiträgt. Sind die restlichen Energien bekannt, wird E_b bestimmt und mit Literaturdaten verglichen. Dies gibt Aufschluss über vorhandene Elemente und Verbindungen. ([66], S. 71-75)

Die Messung geschieht mit dem Gerät *5000 VersaProbe II (Ulvac PHI)*, das mit einer Aluminium $K\alpha$ -Röntgenquelle (1486,8 eV) mit 15 kV ausgestattet ist. Die Atomkonzentration von Sauerstoff wird durch die Signale $C1s$ 279 eV-297 eV (Kohlenstoff) und $O1s$ 524 eV-542 eV (Sauerstoff) bestimmt. Andere Elemente werden nicht detektiert.

Experimententeil

In Abbildung 113 ist ein XPS-Spektrum der unbeflammten PP-EPR-TALC-Oberfläche mit den beschriebenen Signalen dargestellt. Die Peakflächen werden durch eine Software in ein Elementverhältnis in der Einheit [Atom%] umgerechnet.

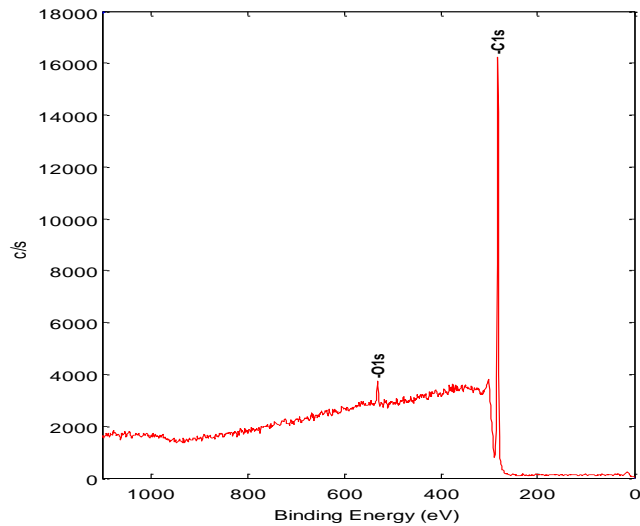


Abbildung 112: PP-EPR-TALC-Proben auf Probenteller zur XPS-Messung; weiße Markierungen dienen der Probenorientierung

Abbildung 113: XPS-Spektrum der unbeflammten PP-EPR-TALC-Oberfläche mit C1s-Signal und O1s-Signal

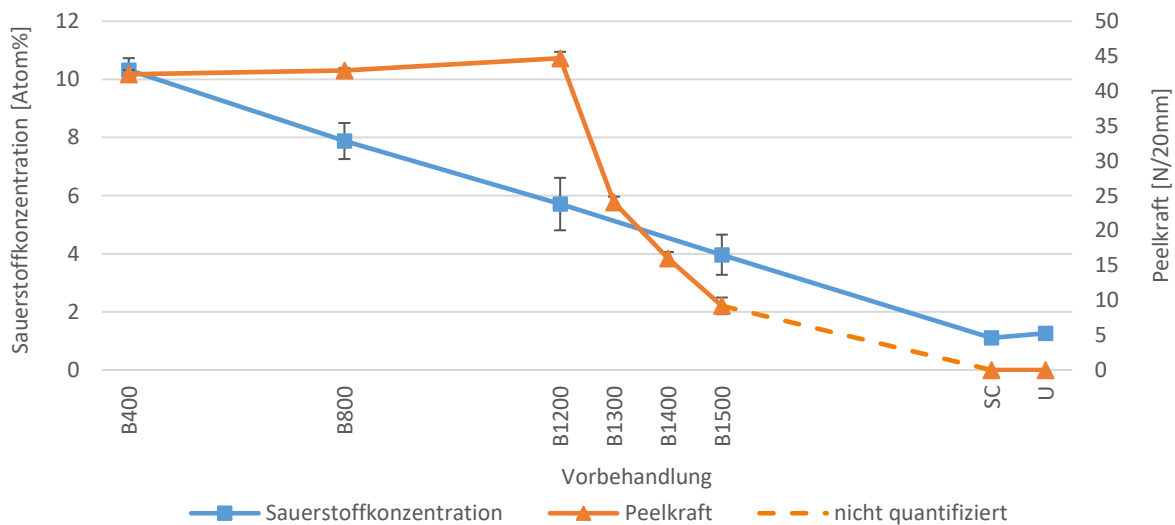


Abbildung 114: Mittlere Sauerstoffkonzentrationen ($n = 12$) und Peelkräfte ($n = 6$) nach unterschiedlicher Vorbehandlung; B400 bis B1500: Beflammstufen; „SC“: SnowClean-Reinigung; „U“: unbehandelt; $\sigma \pm SEM$ ⁸ Peelkräfte für SC und U = 0, da Lack diese Oberflächen nicht benetzt; Übergangsbereich B1500-SC nicht quantifiziert, da technisch keine höhere Beflammgeschwindigkeit umsetzbar
Einzeldaten siehe Anhang: Peelkräfte: Tabelle A9, Sauerstoffkonzentrationen: Tabelle A18 bis Tabelle A23

Abbildung 114 zeigt das Verhalten der gemittelten Sauerstoffkonzentrationen und Peelkräfte in einem Diagramm. Für die SC- und U-Proben können keine Peelkräfte ermittelt werden, da der Lack diese Oberflächen nicht benetzt. Folglich wurde sie auf den Wert 0 gesetzt. Des Weiteren ist technisch keine Beflammgeschwindigkeit von

⁸ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71].

$v_b > 1500$ mm/s umsetzbar, weshalb auch dort keine Quantifizierung erfolgt ist.

Erwartungsgemäß führt eine höhere Beflammgeschwindigkeit zu einer niedrigeren Sauerstoffkonzentration, da die geringere Kontaktzeit der Flamme zu weniger Oxidation führt. Dabei treten Werte zwischen 10,3 Atom% für B400 und 4 Atom% für B1500 auf. Auffallend ist die große Streuung der Einzelmessungen (vgl. Anhang: Tabelle A18 bis Tabelle A23). Nur durch eine Mittelwertbildung über 12 Werte und der Verwendung der Standardabweichung des Mittelwerts (SEM) lassen sich die einzelnen Aktivierungsstufen differenzieren. Bei der niedrigsten Beflammgeschwindigkeit B400 verringert sich die Streuung, da es dort offensichtlich zu einem Sättigungseffekt der Oxidation kommt. Bei höheren Geschwindigkeiten entstehen starke Heterogenitäten.

Die Ursachen sind vielfältig: Die schnelle Bewegung des Brenners verursacht Turbulenzen in der Flamme, die eine homogene Aktivierung behindern. Des Weiteren ist das Flammenprofil in sich nicht homogen. Es treten lokale Temperaturunterschiede auf (vgl. Kapitel 3.6.1). Auch ist die Kunststoffoberfläche nicht komplett plan, sondern weist Berge und Täler auf. Eine Aktivierung führt zu Unterschieden in der Sauerstoffkonzentration im Maßstab dieser Struktur.

Die gereinigten (SC) und unbehandelten (U) Substratoberflächen zeigen Konzentrationen zwischen 1,1 und 1,3 Atom% an Sauerstoff, was größtenteils auf thermische Oxidation durch den Spritzgussprozess zurückzuführen ist. (vgl. [20], S. 916)

In Abbildung 114 ist gut erkennbar, dass sich die Peelkraft erst ab einer Sauerstoffkonzentration $< 5,7$ Atom% verringert. Dies ist die Konzentration, die sich im Mittel bei $v_b = 1200$ mm/s ergibt. Höhere Konzentrationen sind zwar möglich (Einzelmessungen bis 12 Atom%), führen aber zu keiner verbesserten Haftungskraft, da das Substrat bereits bei 5,7 Atom% zum schwächsten Glied im Gesamtverbund wird. Wie angesprochen konnte das Verhalten oberhalb B1500 bzw. unterhalb 4 Atom% Sauerstoff aus technischen Gründen nicht untersucht werden. Fest steht, dass bei ca. 1 Atom% der unbehandelten bzw. *SnowClean*-gereinigten Substratoberfläche die Benetzung durch Lack nicht mehr gegeben ist, wodurch eine Peelkraft von 0 angenommen wird.

Die erreichten Sauerstoffkonzentrationen im Bereich zwischen 4 Atom% und 10 Atom% liegen etwas unter denen von Ernst et al. (3-13 Atom% [4]) und Farris et al. (14 Atom% [70]), bewegen sich aber in einem plausiblen Rahmen.

3.5.5 Diskussion

Der Peelttest hat sich als ein geeignetes Mittel zur semi-quantitativen Bestimmung der Lackhaftung herausgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Sauerstoffkonzentrationen $\geq 5,7$ Atom%, was einer Beflammgeschwindigkeit ≤ 1200 mm/s entspricht, reiner Substratbruch auftritt. Das bedeutet, dass die Ursache für Lackablösungen bei ausreichender Aktivierung ausschließlich im Substrat-Bulk zu suchen ist. Die Analyse des Schadensbildes zeigt offenliegende Talkumplättchen in der Bruchebene, was einen Hinweis auf den schwächenden Charakter dieses Füllstoffs darstellt.

Erst bei Sauerstoffkonzentrationen von 4 Atom% (bei $v_b = 1500$ mm/s) und weniger tritt adhäsives Versagen auf und Oberflächeneffekte spielen wieder eine Rolle. Auffallend ist die große Streuung der Sauerstoffkonzentration, die auf eine Inhomogenität der Aktivierung hindeutet.

Ein Vergleich der Ergebnisse des DST aus Kapiteln 3.3.2 und 3.4.2 mit denen des Peelttest aus den Kapiteln 3.5.3 in Abbildung 115 zeigt folgendes:

Mittels DST ist es nicht möglich, eine

Aussage zu den Haftungsqualitäten B800 und B1200 zu treffen. Gleichzeitig deutete das semi-kohäsive Versagensbild auf Beteiligung des Substrat-Bulks als auch auf die Beteiligung dessen Oberfläche hin. Der Peelttest zeigt eindeutig, dass die Proben B800 und B1200 in Bezug auf die Lackhaftung annähernd identisch sind. Gleichzeitig belegt das Schadensbild des reinen Substratbruchs, dass hierbei keine Oberflächeneffekte beteiligt sind, sondern der Substrat-Bulk.

Hypothese 3.5 verlangte nach einer absichernden Methode, um zu klären, ob die variierenden Ergebnisse des DST (aus Kapitel 3.3) tatsächlich unterschiedlich haftende Proben widerspiegeln (insbesondere bei B800 und B1200), oder ob es sich um einen reinen Streueffekt der Testmethode selbst handelt.

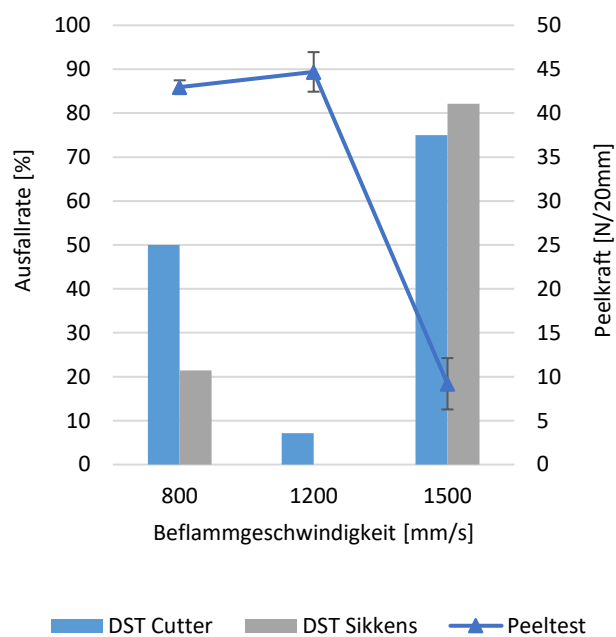


Abbildung 115: Vergleich von DST (Ausfallrate) und Peelttest an lackiertem PP-EPR-TALC; Datengrundlage: Kapitel 3.3.2, 3.4.2 und 3.5.3 ⁹

⁹ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71]

Vor dem Hintergrund der Erkenntnisse aus den Peeltests, zusammen mit den Untersuchungen beeinflussender Prüfparameter des DST (Kapitel 3.4) lässt sich folgendes feststellen:

Die beobachteten variierenden DST-Ausfallbreiten für die Proben B800 und B1200 in Kapitel 3.3 sind ausschließlich auf die Prüfmethode DST selbst zurückzuführen. Somit dürfen DST-Ergebnisse von lackierten PP-EPR-TALC-Materialien lediglich als Anhaltspunkt zur Haftungsbeurteilung verwendet werden.

3.6 Ortsaufgelöste Untersuchung der Kunststoffoberfläche und Prozesseinflüsse

Die durchgeführten Versuche auf Grundlage von Peeltest und XPS haben gezeigt, dass zum einen bei identischer Aktivierung (Beflammung) und auf derselben Probenplatte verschiedene Schadensbilder beobachtet werden (insbesondere bei hohen Beflammgeschwindigkeiten > 1200 mm/s) und zum anderen die Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche einer hohen Streuung unterliegt. Diese Erkenntnisse legen nahe, dass es durch die unterschiedlichen Fertigungsprozesse zu einer heterogenen Veränderung der Oberflächenparameter kommt. Daher widmet sich dieses Kapitel der ortsaufgelösten Oberflächencharakterisierung mit verschiedenen Methoden, um Einflüsse der Prozesse (vor allem der Beflammung) besser zu verstehen. Hypothese 3.6 fasst den Sachverhalt nochmal zusammen.

Hypothese 3.6

Sämtliche Prozesse, ausgehend vom Spritzguss bis hin zur Lackierung, beeinflussen die Oberflächenparameter in mehr oder weniger heterogener Weise. Diese Heterogenität sollte sich durch verschiedene Methoden der Oberflächencharakterisierung nachweisen lassen. Dadurch entsteht ein besseres Verständnis zu Einflüssen der Fertigungsprozesse auf die Lackhaftung des fertigen Bauteils.

Da es im Kern dieser Arbeit um das Thema Lackhaftung geht und diese mit der Methode Peeltest ausschließlich auf makroskopischer Ebene (cm bis mm-Maßstab) ortsaufgelöst beurteilt werden kann, wird ein grobes Beprobungsraster geschaffen, welches zum einen fähig ist, lokale Trends zu erkennen, aber gleichzeitig kein zu hohes Probenaufkommen erzeugt.

Abbildung 116 und Abbildung 117 zeigen schematisch die 6 Beprobungsstellen der Platten-Vorderseite bzw. der Platten-Rückseite, gekennzeichnet durch Kreuze. Da einige Analysemethoden größere Flächen benötigen, ist jede Beprobungsstelle von einer gleichnamigen Beprobungsfläche umgeben (blaue Rahmen). Die Beprobungsstellen sind in Form kleiner graviertter Punkte (ca. 0,5 mm Durchmesser) direkt in das Spritzgusswerkzeug eingebracht und bilden sich auf der Probenoberfläche ab (siehe Abbildung 119). Dadurch ist sichergestellt, dass Analysen an immer derselben Stelle erfolgen. Die Beprobungsstellen werden nach

ihrer Höhe in die *Positionen* 1 (oben), 2 (mittig) und 3 (unten) eingeteilt. Der Anguss ist dabei nach unten ausgerichtet. Zur Unterscheidung der Punkte auf der linken bzw. rechten Plattenhälfte dienen Buchstaben von A bis D, deren Bedeutung im folgenden Absatz erklärt wird.

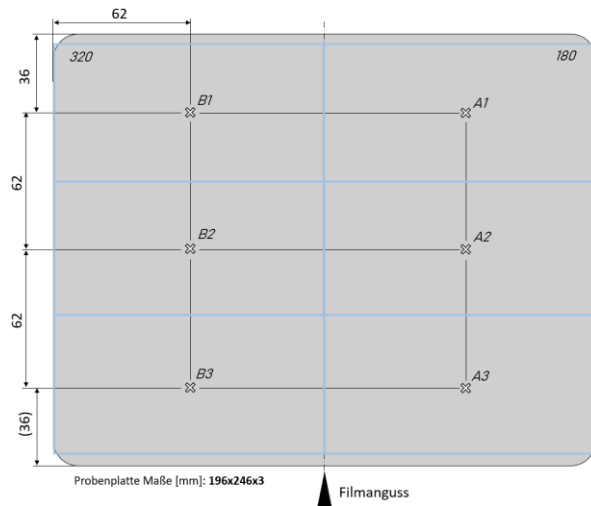


Abbildung 116: Schema der Probenplatten-Vorderseite mit Beprobungsstellen und entsprechenden Beprobungsflächen (blaue Rahmen) für Schleifgrad 320: B1-B3 und für Schleifgrad 180: A1-A3

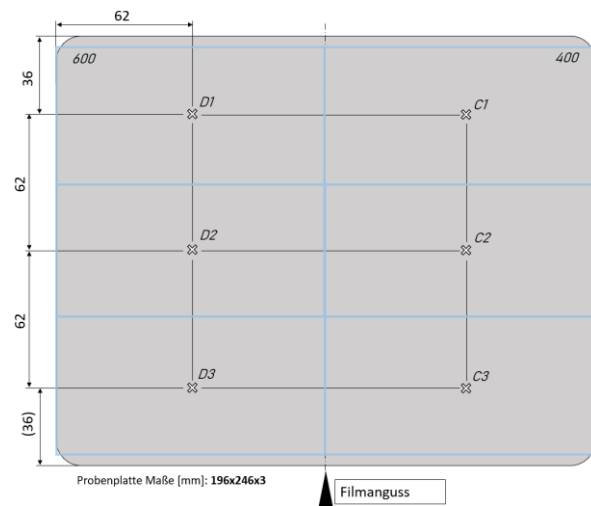


Abbildung 117: Schema der Probenplatten-Rückseite mit Beprobungsstellen und entsprechenden Beprobungsflächen (blaue Rahmen) für Schleifgrad 600: D1-D3 und für Schleifgrad 400: C1-C3



Abbildung 118: Probenplatte mit den Schleifgraden 600 = D (li.) und 400 = C (re.)

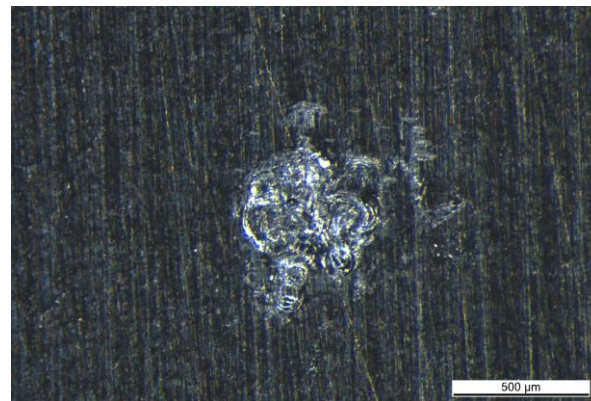


Abbildung 119: Lichtmikroskopische Aufnahme der Markierung zur Beprobungsstelle C3 auf der Probenplatte aus Abbildung 118

Ein häufig diskutiertes Thema ist der optimale Schleifgrad des Spritzgusswerkzeugs in Bezug auf Entformbarkeit, Benetzbarkeit, Aktivierbarkeit und Haftung. Wie in Kapitel 2.2 bereits angesprochen, bildet sich die Oberflächenstruktur des Spritzgusswerkzeugs als Negativabdruck auf das Bauteil ab. Je gröber die Körnung, mit der das Spritzgusswerkzeug angeschliffen wurde, umso gröber und rauer ist auch die Substratoberfläche strukturiert. In den bisherigen Versuchen lag der Schleifgrad bei 320 (seriennah). Für die weiteren Versuche wird das Spritzgusswerkzeug mit 4 unterschiedlichen Schleifgraden präpariert, nämlich 180, 320, 400 und 600.

Dazu wird die Plattenoberfläche parallel zur kurzen Seite in zwei Hälften aufgeteilt.

Sowohl die Vorder- als auch die Rückseite der Probeplatte erhalten dann zwei Schleifgrade. Zur besseren Erkennbarkeit wird der Schleifgrad auch als Nummer spiegelverkehrt in die Werkzeugoberfläche eingeschlagen, sodass dieser auf der Probenplatte lesbar ist (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117). Die Buchstaben vor den Positionsnummern stehen für die einzelnen Schleifgrade: A: 180, B: 320, C: 400 und D: 600. Abbildung 118 zeigt ein Foto der DC-Seite der Probeplatte. Bei entsprechender Beleuchtung lassen sich die Schleifgrade 600 (li: hoher Glanzgrad) und 400 (re: niedriger Glanzgrad) auch mit bloßem Auge unterscheiden. Die Markierungen der Beprobungsstellen sind zu klein, um sie auf diesem Foto zu erkennen.

Da der Spritzgussprozess symmetrisch verläuft (siehe Abbildung 52), ist sichergestellt, dass alle vier Oberflächenquadranten der Probeplatte (A, B, C und D), mit Ausnahme der Oberflächenstruktur, identische mechanische und strukturelle Eigenschaften aufweisen. Somit ist die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse gegeben.

Hinweis: Der Einfachheit halber wird im weiteren Text oft vom Schleifgrad der Substratoberfläche gesprochen, auch wenn damit der Abdruck der geschliffenen Oberfläche des Spritzgusswerkzeugs gemeint ist.

3.6.1 Oberflächenmorphologie

In diesem Kapitel soll die Veränderung der Oberflächenmorphologie untersucht werden. Dazu werden 3D-Profile an den einzelnen Beprobungsstellen aufgenommen. Dies gelingt mit Hilfe der Fokusvariation-Mikroskopie:

Man nutzt den Effekt, dass ein Mikroskop immer nur eine bestimmte Ebene scharf abbilden kann. Je höher die Vergrößerung, umso geringer wird die Tiefenschärfe. Ein Fokusvariation-Mikroskop nutzt einen beweglichen Kollimator, um diese Schärfenebene zu verschieben und nimmt dabei laufend Bilder auf. Jedem Bildpunkt wird anschließend ein Schärfemaß zugeordnet, welches widerspiegelt, wie nah dieser Punkt der Schärfenebene war. Eine Überlagerung sämtlicher Daten der Schärfenebenen erzeugt dann das 3D-Bild. Mit Hilfe eines beweglichen Probenstisches lassen sich auch größere Bereiche vermessen. [76]

Für die nachfolgenden Versuche dient das Gerät *Infinite Focus* von ALICONA. Pro Beprobungsstelle wird eine Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ analysiert. Idealerweise müsste die komplette Probeoberfläche vermessen werden, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Aber bereits bei der besagten Fläche liegt die

Messzeit bei 6 min pro Messpunkt. Wie sich in den späteren Ergebnissen zeigt, wurde hier ein guter Kompromiss aus Messzeit und Aussagekraft gefunden.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei Rauheitsmessungen ist die Grenzwelligkeit, die hier auf 800 μm (Erfahrungswert) eingestellt wurde. Sie berücksichtigt die Grundwelligkeit der Oberfläche und stellt sicher, dass beispielsweise größere Wölbungen der Oberfläche ignoriert werden.

Zur Charakterisierung der Rauheit sind mehrere Parameter bekannt, die sich aus dem 3D-Profil der Oberfläche ableiten lassen. Gebräuchlich ist der Flächenrauheitswert S_a , der den arithmetischen Mittelwert der Höhen der Messfläche darstellt. Auch der Rauheitskoeffizient r' (Gesamtoberfläche / geometrisch auf eine Ebene projizierte Oberfläche) ist verbreitet und bietet die Möglichkeit, Kontaktwinkel um den Rauheitseinfluss zu korrigieren (siehe Kapitel 3.6.2).

Zunächst ist zu prüfen, ob die unterschiedlichen Schleifgrade des Spritzgusswerkzeugs tatsächlich zu einer messbaren Änderung der Rauheit der Substratoberfläche führen. Abbildung 120 zeigt die ermittelten Rauheitswerte an den einzelnen Beprobungsstellen anhand von drei vermessenen Probenplatten ($n = 3$). Die S_a -Werte liegen zwischen 0,73 μm und 0,19 μm und zeigen eine Abnahme bei zunehmenden Schleifgraden (feinere Körnung), was auch plausibel ist. Am deutlichsten ist der Unterschied zwischen A und B, wobei bei A die hohe Streuung der Werte zwischen 0,49 μm und 0,73 μm auffällt. Dieser Effekt ist dadurch erklärbar, dass eine gröbere Oberflächenstruktur auch eine größere Messfläche erfordert, um repräsentative Aussagen zu treffen. Für Schleifgrad 180 (A) ist die Messfläche von 250.000 μm^2 offensichtlich noch zu klein. Dennoch bestätigt sich die Eignung der Methode und auch die Erzeugung unterschiedlicher Rauheiten.

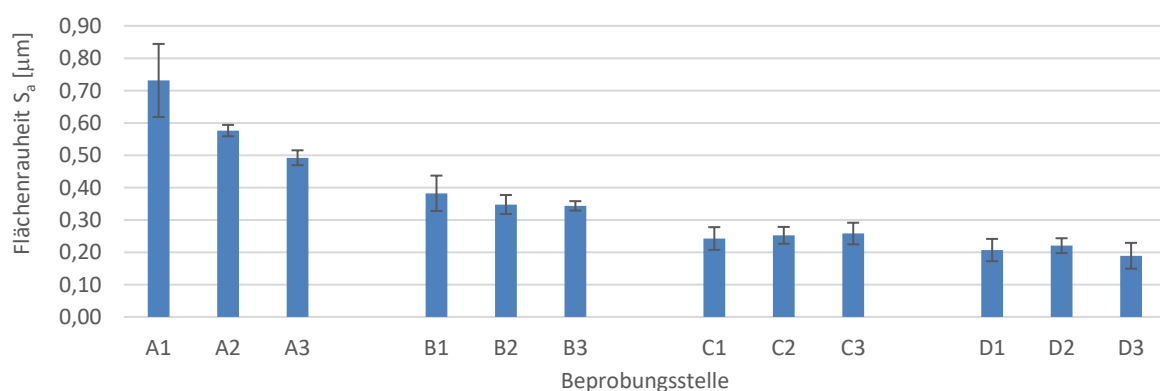


Abbildung 120: Flächenrauheit S_a an den einzelnen Beprobungsstellen der Probenplatte; ermittelt durch Fokusvariation-Mikroskopie bei einer Messfläche von je 500 x 500 μm^2 ; Grenzwelligkeit: 800 μm ; Mittelwertbildung über drei Platten ($n = 3$); jeder Buchstabe entspricht einem Schleifgrad: A: 180, B: 320, C: 400, D: 600; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A10

In Kapitel 2.2.2 wurde beschrieben, dass Farris et al. bei ihren Untersuchungen an beflamtem PP morphologische Veränderungen der Oberfläche feststellen. Sie beobachten die Entstehung gröberer Strukturen im μm -Bereich nach der Beflammung, jedoch wirkte sich dies kaum auf die Rauheitswerte aus. Für ihre Versuche nutzen sie drei Probenotypen mit den Rauheiten $0,06 \mu\text{m}$, $0,6 \mu\text{m}$ und $1,34 \mu\text{m}$ (ermittelt mit AFM), was den hier verwendeten Rauheiten sehr nahe kommt. Die niedrigste Rauheit steigt nach der Beflammung auf $0,098 \mu\text{m}$ an, die restlichen zwei bleiben annähernd konstant, wobei eine hohe Streuung auffällt. Möglicherweise tritt hier ein ähnliches Problem auf wie bei Schleifgrad A (siehe Abbildung 120). Denn Farris et al. nutzen lediglich eine Messfläche von $95 \times 95 \mu\text{m}^2$, was für repräsentative Aussagen sehr klein ist. [40]

Da sich eine Veränderung der Oberflächenstruktur insbesondere auf die Benetzung auswirkt und die Wissenslage nicht eindeutig ist, soll dieser Sachverhalt nachfolgend geklärt werden.

Abbildung 121 zeigt, wie sich die Flächenrauheit S_a der unbehandelten Substratoberfläche (U) mit langsamer werdender Beflammgeschwindigkeit (B800 bis B400) verhält. Dabei sind die Schleifgrade B, C und D dargestellt. Es fällt keine signifikante Veränderung der Rauheit auf. Auch die Analyse weiterer Rauheitsparameter (siehe Anhang: Abbildung A28 bis Abbildung A31) zeigt keine Trends.

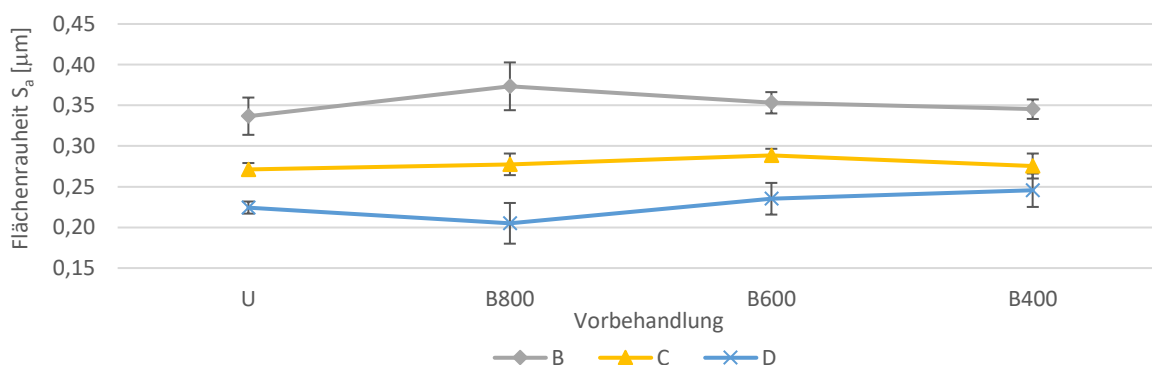


Abbildung 121: Einfluss der Vorbehandlung auf die Flächenrauheit S_a für die Schleifgrade: 320 = B, 400 = C, 600 = D; $n = 3$; $\mu \pm \sigma$; Diagramme für weitere Rauheitsparameter: siehe Anhang Abbildung A28 bis Abbildung A31

Abbildung 122 zeigt beispielhaft einige Oberflächenrelief-Aufnahmen (obere Reihe) und Tiefenprofile (untere Reihe) der durchgeführten Messungen an der Beprobungsstelle A2 bei unterschiedlicher Aktivierung. Bis B600 lassen sich die Schleifspuren, die vom Spritzgusswerkzeug geprägt wurden, noch gut erkennen. Bei B400 sind diese deutlich abgeschwächt. Damit erkennt man, dass die

Beflammung die Oberflächenstruktur tatsächlich verändert, was sich am deutlichsten am „Verblässen“ der gerichteten Schleifspuren zeigt. Diese optisch gut wahrnehmbare Veränderung spiegelt sich jedoch nicht in den Rauheitsparametern wider. Das kann damit zusammenhängen, dass der beobachtete Effekt durch andere „aufrauende“ Effekte, wie sie Farris et al. beschreiben, kompensiert wird. Bei höheren Beflammgeschwindigkeiten ($v_b > 800$ mm/s) ist optisch keine Oberflächenveränderung nachweisbar.

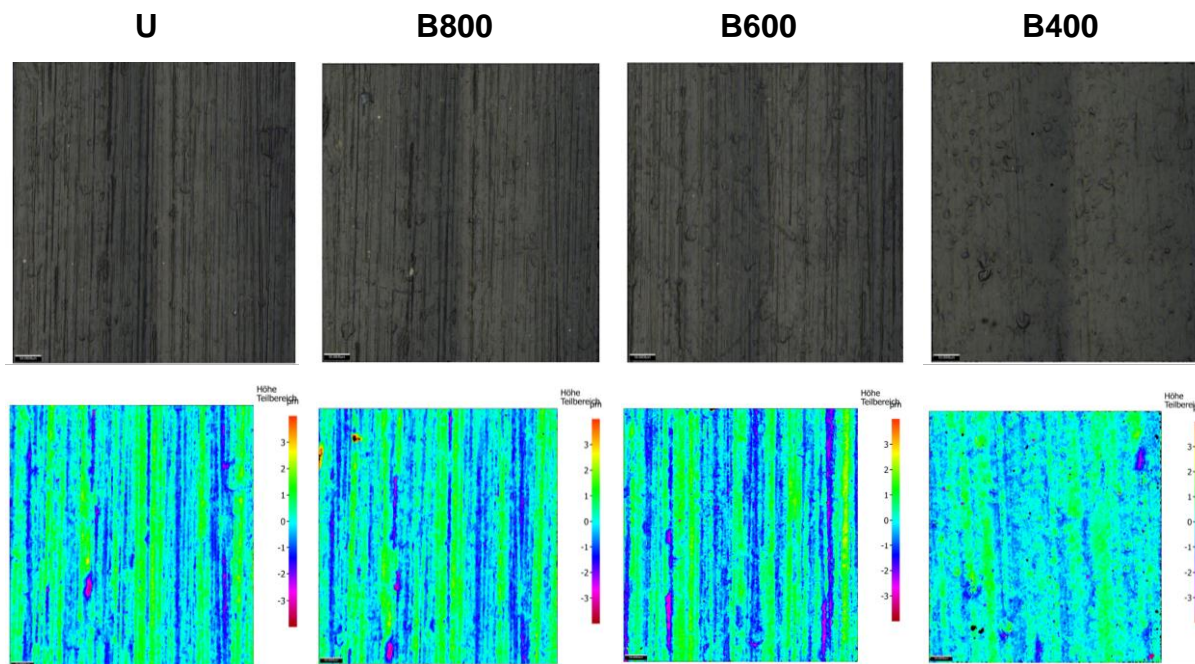


Abbildung 122: Oberflächenrelief-Aufnahmen (obere Reihe) und Tiefenprofile (untere Reihe) der Substratoberfläche an der Beprobungsstelle A2 bei unterschiedlicher Vorbehandlung; Messbereich: $500 \times 500 \mu\text{m}^2$; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender Geschwindigkeit in mm/s

In Bezug auf Oberflächenveränderungen fällt noch ein weiteres Phänomen nach dem Beflammen auf. Es ist ein deutliches Streifenmuster auf den Probenplatten erkennbar, das sich auch auf der benachbarten Platte (im Lackier-Skid benachbart, vgl. Kapitel 3.2.2) fortsetzt (siehe Abbildung 123). Dieses fällt umso stärker aus, je langsamer die Platte beflammt wurde. Optisch lassen sich glänzende Streifen (S), wo die Schleifspuren des Spritzgusswerkzeugs noch erkennbar sind, von matten Streifen (M) ohne Schleifspuren unterscheiden. Lichtmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Streifen in Abbildung 125 nahe der Position 3 belegen ähnliche Effekte wie in Abbildung 122. Die Struktur hat sich in den matten Bereichen (M) vollkommen verändert. Die Oberfläche wurde so stark angeschmolzen, dass keinerlei Schleifspuren mehr erkennbar sind. Vor allem im unteren Plattenbereich bei Messpunkt 3 tritt das Streifenmuster deutlich hervor (siehe Abbildung 123).

Der Grund liegt darin, dass das Flammenprofil des Brenners nicht homogen ist.

Es gibt heißere und kältere Bereiche, die sich im mm- bis cm-Abstand abwechseln. Bewegt sich der Brenner dann über die Plattenoberfläche wie in Abbildung 123 schematisch dargestellt, bildet sich das Flammenprofil als Streifenmuster auf der Platte ab. Insgesamt scheint die Flamme im unteren Plattenbereich heißer zu sein, da dort ein stärkeres Aufschmelzen der Oberfläche beobachtet wird. XPS-Analysen nach Sauerstoff auf den Streifen der B400-Proben zeigen kaum einen Unterschied in der Atomkonzentration. Sie liegt auf S sowie M bei ca. 12,5 Atom% Sauerstoff (siehe Abbildung 124). Dies könnte daran liegen, dass ein Sättigungseffekt auftritt. Das heißt, dass die Oberfläche bereits bei 12,5 Atom% Sauerstoff maximal oxidiert ist und daraufhin zu schmelzen beginnt. Diese These wird auch durch die Ergebnisse von Ernst et al. bekräftigt, die maximal 13 Atom% Sauerstoff auf TPO erreichen [4]. Auch spätere Versuche zur Benetzbarkeit (Kapitel 3.6.2) und zur Sauerstoffverteilung (Kapitel 3.6.3) geben den beobachteten Trend wieder.

Auch wenn die Heterogenität der Beflammung in Form des Streifenmusters und des Anschmelzens der Substratoberfläche nur auf den B400- und B600-Proben optisch deutlich erkennbar ist, muss dennoch davon ausgegangen werden, dass auch bei höheren Beflammgeschwindigkeiten lokale Unterschiede der Aktivierung auftreten.

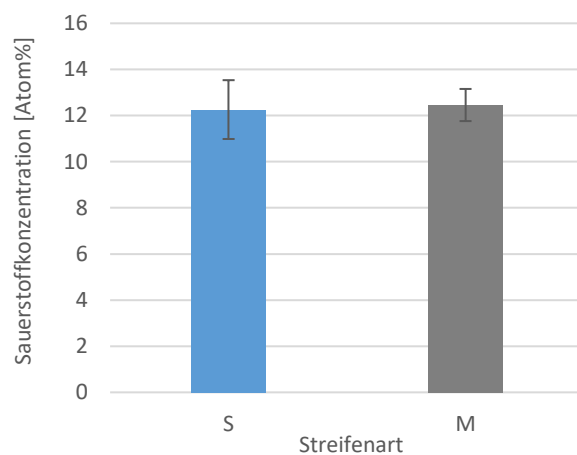
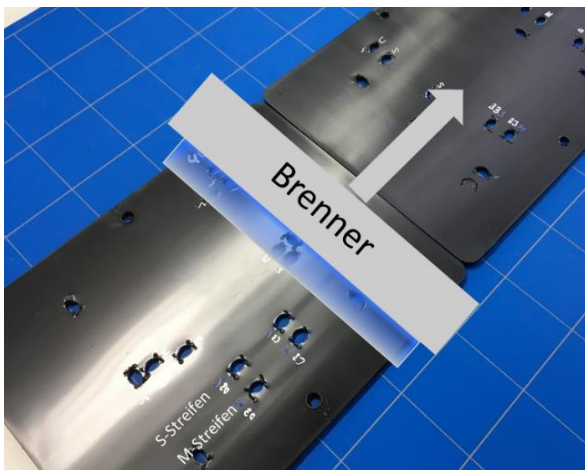


Abbildung 123: Streifenmuster (von rechts oben nach links unten) auf einer beflamten Probenplatte (B400) mit Stanzlöchern nach Probennahme für XPS-Messungen; Muster setzt sich auf benachbarter Platte (im Skid) fort; Schema des Beflambrenners mit Bewegungsrichtung eingezeichnet

Abbildung 124: Sauerstoffkonzentration an den unterschiedlichen Streifentypen S und M der Probenplatte B400 aus Abbildung 123; $n = 6$; $\mu \pm \sigma$

Um sicher auszuschließen, dass das beobachtete Streifenmuster im unteren Plattenbereich nicht von inneren Eigenschaften der Platte selbst herrührt (z.B. strukturelle Unterschiede der Substratoberfläche durch gerichteten Spritzgussprozess), werden die Beflammversuche wiederholt, jedoch die Orientierung der Platte im Lackier-Skid (vgl. Abbildung 53) um 180° gedreht.

Die Angussseite zeigt dann nach oben. In allen anderen Versuchen ist die Angussseite stets unten. Auch der *SnowClean*-Prozess steht kurzzeitig im Verdacht, das Streifenmuster zu beeinflussen, worauf Versuche ohne Reinigung durchgeführt werden. Als Endergebnis steht fest, dass ausschließlich die Beflammung das Muster erzeugt und auch die Plattenausrichtung darauf keinen Einfluss hat.

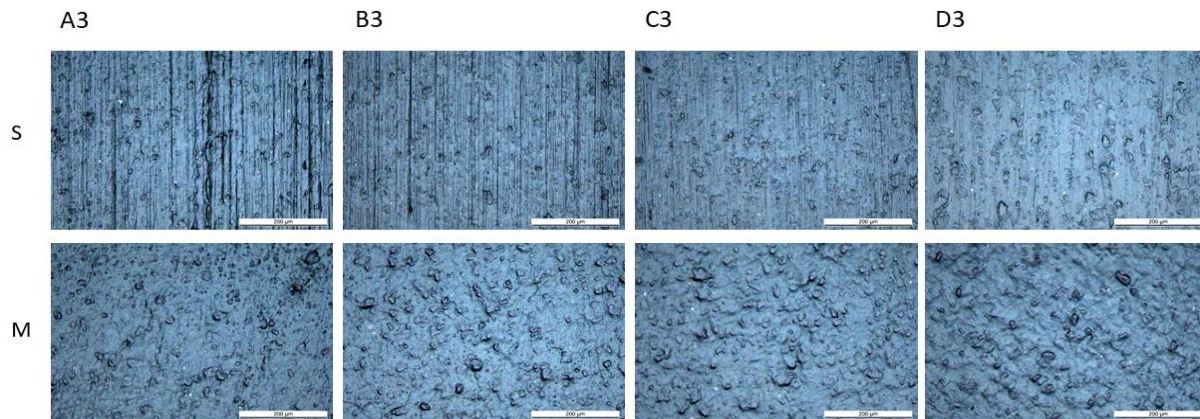


Abbildung 125: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Bildbreite: 600 µm) der verschiedenen Bereiche des Streifenmusters ähnlich dem aus Abbildung 123 nahe der Beprobungsstellen A3 bis D3; S: glänzende Bereiche, Schleifspuren des Spritzgusswerkzeugs noch erkennbar; M: matte Bereiche, Schleifspuren nicht mehr erkennbar

3.6.2 Benetzbarkeit

Kapitel 2.4.1 hat im Rahmen der Adhäsionstheorien bereits einen Einblick in das Thema Benetzbarkeit gegeben und aufgezeigt, dass nach Young ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel Θ (einer Flüssigkeit mit einem Festkörper) und den einzelnen Grenzflächenenergien γ_{sg} , γ_{sl} , und γ_{lg} besteht. Die Young-Gleichung lautet:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \Theta \quad (20)$$

Um die freie Oberflächenenergie γ_{sg} zu bestimmen, ist neben dem Kontaktwinkel Θ auch die Grenzflächenspannung γ_{sl} und die Oberflächenspannung γ_{lg} nötig. Die Oberflächenspannung γ_{lg} ist für die meisten Flüssigkeiten tabelliert. Um γ_{sl} zu beschreiben, gibt es verschiedene Modelle. Für diese Arbeit wird das Modell nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) verwendet. Darin wird sowohl dem Festkörper als auch der Flüssigkeit ein dispersiver und ein polarer Anteil an der Oberflächenenergie zugeschrieben, aus denen sie sich additiv zusammensetzt (vgl. Kapitel 2.4.1). Wird nun mit zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten, deren dispersiver und polarer Anteil der Oberflächenenergie bekannt ist, der Kontaktwinkel Θ bestimmt, so lässt sich die freie Oberflächenenergie γ_{sg} berechnen. ([41], S. 4-7)

Zur Analyse der Oberflächenenergie wird der *Drop Shape Analyzer DSA100* der Firma *KRÜSS* verwendet. Als Testflüssigkeiten dienen Wasser und Diiodmethan. Die Messung erfolgt dynamisch bei liegendem Tropfen im Labor unter Normklima. Das bedeutet, dass der aufgebraachte Tropfen von 1 µL-Volumen mit einem Volumenstrom von 0,2 µL/s auf ein Volumen von 2,5 µL vergrößert wird. Währenddessen ermittelt die Software 14-mal den Fortschrittswinkel (Kontaktwinkel). Diese Methode hat gegenüber der statischen Messung (Tropfen in Ruhe) den Vorteil, dass mit einem Messdurchgang bereits eine Mehrfachbestimmung ($n = 14$) erfolgt. Durch das Fortschreiten des Wassertropfens über eine bestimmte Fläche fallen auch etwaige lokale Rauheitsunterschiede nicht so stark ins Gewicht. Bei Vorversuchen mit statischen Messungen erwies sich dieser Effekt vor allem bei niedrigem Schleifgrad (rauer Oberfläche) als großer Einflussfaktor auf den Kontaktwinkel.

Der Rauheitseinfluss auf den Kontaktwinkel lässt sich auch quantitativ beschreiben, wenn man den Rauheitskoeffizienten r' kennt. Er beschreibt das Verhältnis der realen Oberfläche zur projizierten Oberfläche und ist daher stets > 1 :

Man stelle sich einen liegenden Tropfen bestimmter Dimension vor. Ist die Unterlage absolut plan ($r' = 1$), so benetzt er genau die Auflagefläche. Wird die Fläche rau und zerklüftet ($r > 1$), so benetzt die Flüssigkeit nun mehr als nur die Auflagefläche, da sie in die Täler eindringt. Auf diese Effekte reagiert der Tropfen unterschiedlich. Benetzt die Flüssigkeit die glatte Oberfläche ($\Theta < 90^\circ$), so führt eine Aufrauhung zu einer noch besseren Benetzung und Θ wird noch kleiner. Im umgekehrten Fall, wenn keine Benetzung vorliegt ($\Theta > 90^\circ$), wird der Tropfen bei Aufrauhung mit noch mehr „unbenetzbarer“ Fläche konfrontiert und vergrößert den Kontaktwinkel noch weiter. Der Rauheitskoeffizient r' ist dann der Quotient aus den Cosinus-Werten von Θ_{rau} und Θ_{glatt} :

$$r' = \frac{\cos \Theta_{rau}}{\cos \Theta_{glatt}} \quad (21)$$

Der Kontaktwinkel auf glatter Oberfläche lässt sich nach diesem Zusammenhang aus der Messung des realen Kontaktwinkels auf der rauen Oberfläche bestimmen. ([21], S. 272-273; [77, 78]) Wie sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels zeigt, ist dies für die hier durchgeführten Versuche aber nicht gelungen.

Zunächst erfolgt die Bestimmung der Oberflächenenergie an den Grenzen des Prozessfensters der Vorbehandlung für die Schleifgrade 180 (A) und 320 (B)

(siehe Abbildung 126), um einen Eindruck des Wertebereichs zu erhalten.

Gut erkennbar ist der Trend der sinkenden Oberflächenenergie bei zunehmender Beflammgeschwindigkeit, ausgehend von (27 ± 5) mN/m bei B400 und endend bei einem Minimum von $(13,65 \pm 2)$ mN/m nach SnowClean-Reinigung (ohne Beflammung). Damit einher geht eine Zunahme der Kontaktwinkel für Wasser und Diiodmethan. Θ_{Wasser} liegt im gesamten Prozessfenster über 90° , was zeigt, dass die PP-EPR-TALC-Oberfläche trotz Beflammung schlecht benetzbar ist.

Faris et al. erreichen auf beflamtem PP bis zu $\gamma = 43$ mN/m ($\Theta_{Wasser} = 68^\circ$), bei $\gamma = 28-32$ mN/m für die unbehandelte Oberfläche. Ihr maximaler Sauerstoffgehalt liegt mit 14 Atom% auch deutlich über dem, der unter Kapitel 3.5.4 erreicht wurde (10,3 Atom%) [40]. In Fachbüchern nennen Wilke et al. bis zu 55 mN/m ([6], S. 51) und Lake 39 mN/m ([41], S. 6).

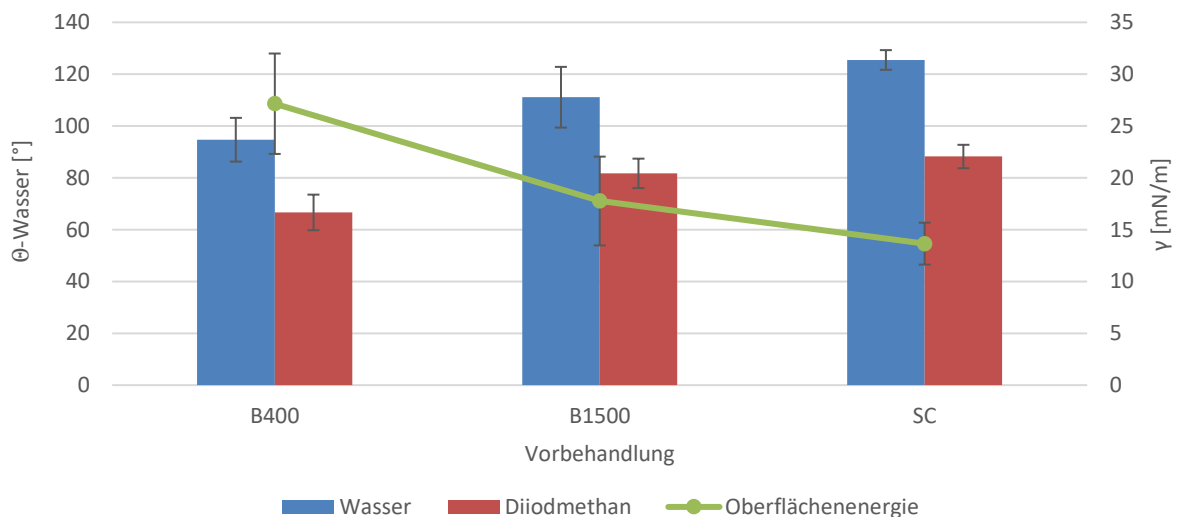


Abbildung 126: Kontaktwinkel Θ -Wasser und Oberflächenenergien γ der Substratoberfläche nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400$ mm/s (B400) und $v_b = 1500$ mm/s (B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); Mittelwertbildung über alle Beprobungsstellen der Plattenvorderseite (A1-A3 und B1-B3, siehe Abbildung 116); $n = 6$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A11

Es ist denkbar, dass durch noch langsamere Beflammgeschwindigkeit oder geringeren Brennerabstand ähnlich hohe Werte zu erreichen sind. Allerdings hat Kapitel 3.6.1 gezeigt, dass mit $v_b < 800$ mm/s bereits die Substratoberfläche schmilzt, was zur Folge hat, dass sich besonders Bauteilkanten verformen können und zu hohem Ausschuss in der Serienproduktion führen. Gleichzeitig ist durch die Schwäche des Substrats eine derart hohe Oberflächenenergie auch nicht erforderlich (siehe Kapitel 3.5.3). Generell ist die Streuung als größtes Problem der Kontaktwinkelmessung zu nennen. Dies wird auch an den Standardabweichungen in Abbildung 126 und den folgenden Diagrammen deutlich.

Experimentaltteil

Im nächsten Schritt wird die räumliche Verteilung der Benetzbarkeit auf der Probenplatte untersucht. Abbildung 127 zeigt das Verhalten von Θ -Wasser an den drei Messpositionen 1, 2 und 3 (vgl. Abbildung 116 und Abbildung 117) bei unterschiedlicher Vorbehandlung. Neben dem analogen Trend wie in Abbildung 126 fällt auf, dass an Position 3 durchgängig, bis auf B400, die höchste Benetzbarkeit erreicht wird und im Gegensatz an Position 1 immer die niedrigste. Position 2 bleibt im Bereich dazwischen. Auch wenn sich die Standardabweichungen überschneiden, ist der übergreifende Effekt auffallend. Die Abweichung bei B400 an Position 1 kann am beschriebenen Sättigungseffekt (vgl. Abbildung 124) liegen, wodurch sich die Heterogenität verringert, kann aber auch statistischer Natur sein. Zusammen mit den Erkenntnissen der Rauheitsuntersuchungen lässt sich festhalten, dass die Benetzbarkeit einen zunehmenden Gradienten von Position 1 zu Position 3 aufweist. Die Analyse der Sauerstoffkonzentration wird Ähnliches zeigen (siehe Kapitel 3.6.3).

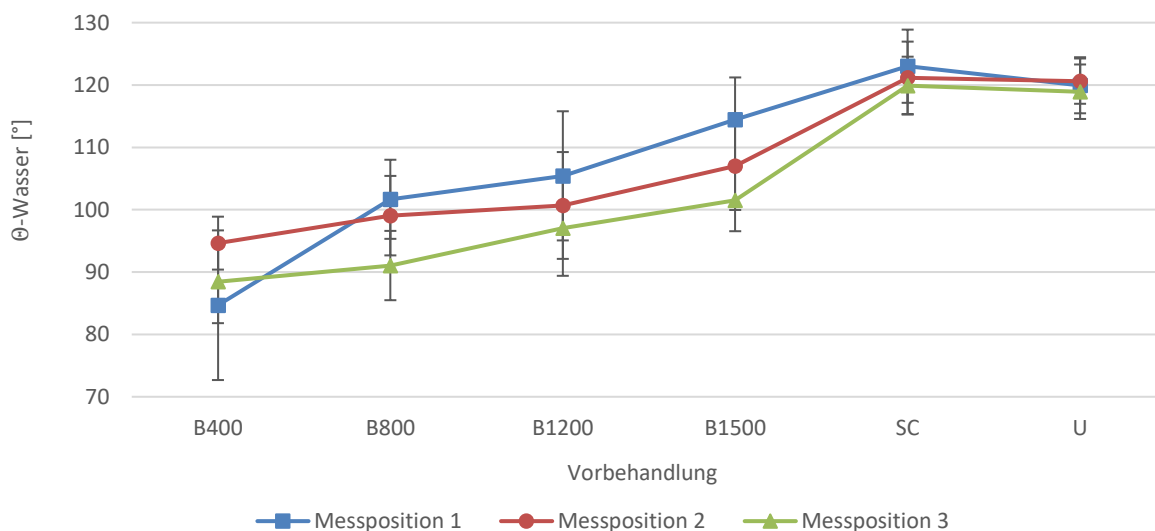


Abbildung 127: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung jeweils über die vier Schleifgrade (180, 320, 400, 600) der Messpositionen 1, 2 oder 3 (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A12 bis Tabelle A17

Eingangs wurde erwähnt, dass die Oberflächenrauheit die Benetzbarkeit beeinflusst. Dieser Trend konnte auch nachgewiesen werden (siehe Abbildung 128). Am eindeutigsten gelingt dies für die unbeflammten SC- und U-Proben, da sich dort die Standardabweichungen am wenigsten überschneiden. Bei SC steigt der Kontaktwinkel ausgehend von ca. 116° bei Schleifgrad 600 auf 128° bei Schleifgrad 180 an. Dies ist plausibel, da die schlecht benetzbare Substratoberfläche durch Aufrauhung noch schlechter benetzbar wird. Innerhalb der beflamten Proben führt erneut die Streuung zu erheblichen Abweichungen.

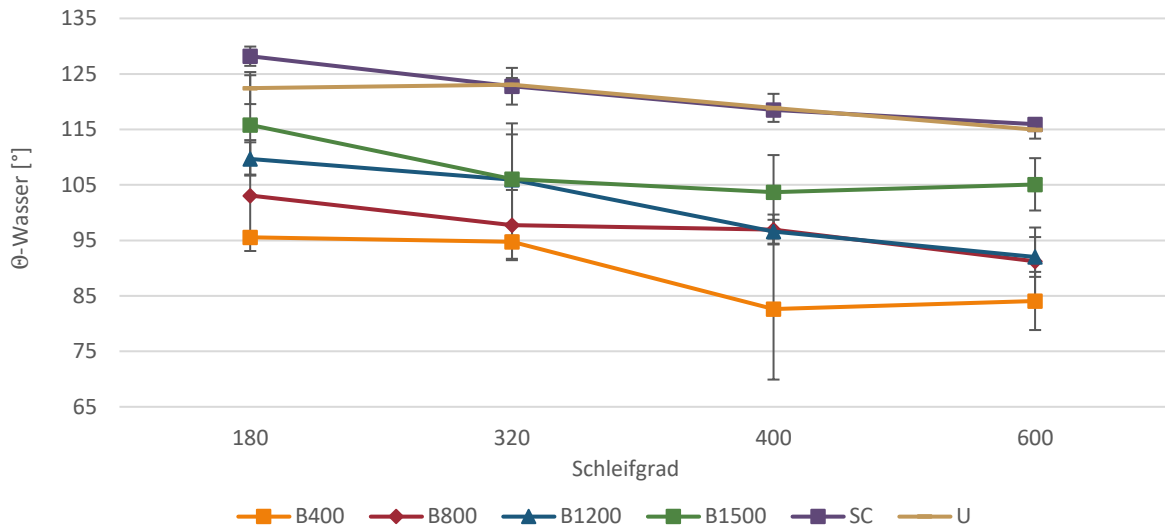


Abbildung 128: Kontaktwinkel θ -Wasser der Substratoberfläche bei unterschiedlichen Schleifgraden; Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen des entsprechenden Schleifgrads (A1-A3 für 180, B1-B3 für 320, C1-C3 für 400, D1-D3 für 600; siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 3$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A12 bis Tabelle A17

In Abbildung 129 wird beispielhaft versucht, die für B800 erhaltenen Kontaktwinkel (experimentell) nach Gleichung (21) um den Rauheitseinfluss zu korrigieren und damit den entsprechenden Kontaktwinkel der glatten Oberfläche zu erhalten. Dieser Wert sollte unabhängig vom Schleifgrad und konstant sein. Als Rauheitsdaten dienen die r^z -Werte der Rauheitsmessungen aus Kapitel 3.6.1 (Anhang: Abbildung A28 bis Abbildung A31).

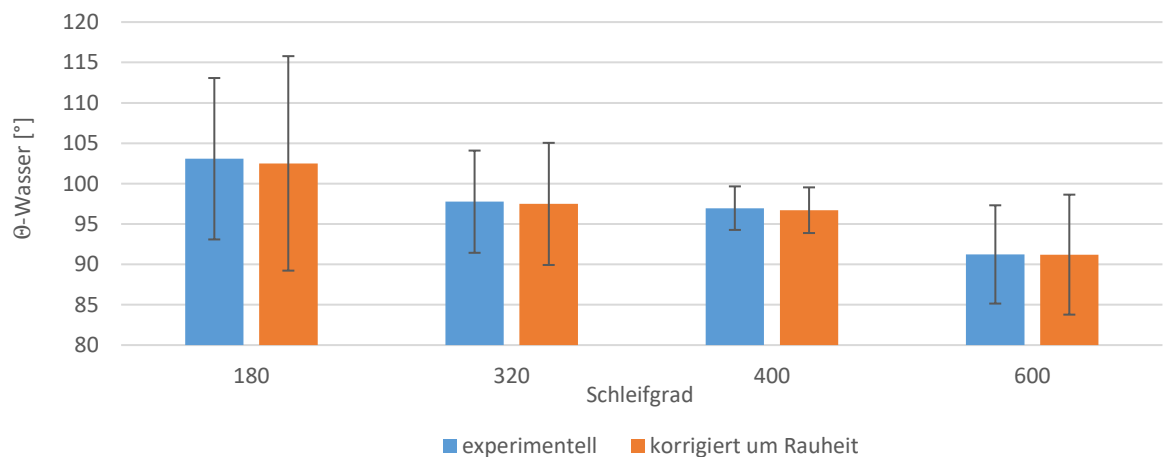


Abbildung 129: Experimentelle und um Rauheit korrigierte (nach Gleichung (21)) Kontaktwinkel θ -Wasser der Substratoberfläche bei unterschiedlichen Schleifgraden; Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s, Datengrundlage: Kontaktwinkel: Anhang Tabelle A13, Rauheit: Abbildung A28 bis Abbildung A31

Für die Schleifgrade 180 bis 400 ergibt die Berechnung eine Verringerung des Kontaktwinkels um ca. $0,5^\circ$. In Bezug auf den beobachteten Unterschied von $> 10^\circ$ zwischen Schleifgrad 180 und 600 ist diese Korrektur größenordnungsmäßig nicht realistisch. Auch wenn die Standardabweichungen hoch sind, ist der erwartete

Rauheitseinfluss vorhanden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Rauheit der Substratoberfläche durch die Rauheitsmessung massiv unterschätzt wird. Dies kann an der optischen Messtechnik liegen, welche verdeckte Bereiche (Poren, Vorsprünge) nicht erfassen kann. Auch das Auflösungsvermögen könnte eine Rolle spielen, wobei dieses mit 20 nm bereits sehr hoch ist.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Heterogenität der Aktivierung durch Kontaktwinkelmessungen erneut bestätigt wurde. Ein hoher Schleifgrad (glatte Oberfläche) wirkt sich günstig auf die Benetzbarkeit durch wässrige Komponenten aus.

3.6.3 Sauerstoffkonzentration

In Kapitel 3.5.4 hat sich gezeigt, dass die Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche mit steigender Beflammgeschwindigkeit sinkt. Auf der unbehandelten Oberfläche ist die Sauerstoffkonzentration minimal. In Abbildung 130 ist eine Differenzierung der Messdaten in Bezug auf die Messpositionen 1 bis 3 (vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116) erfolgt.

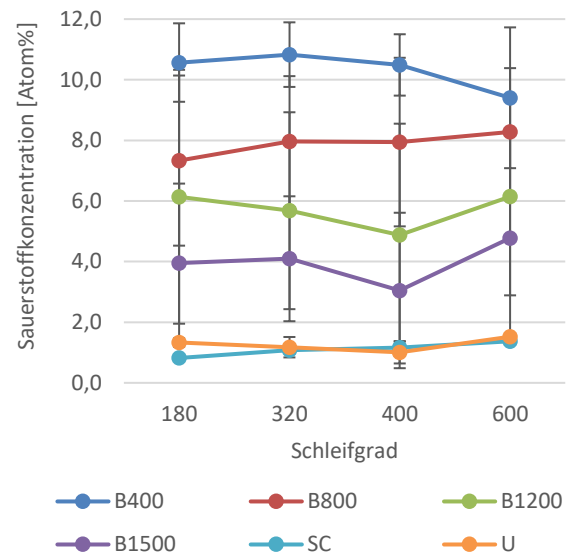
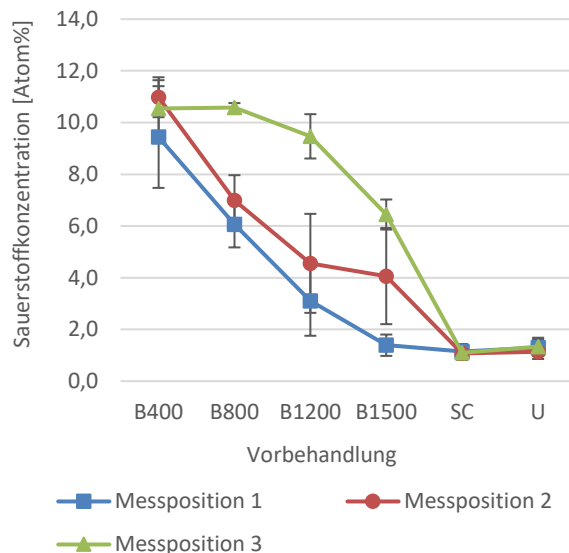


Abbildung 130: Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung jeweils über die vier Schleifgrade (180, 320, 400, 600) der Messpositionen 1, 2 oder 3 (siehe Abbildung 117 und Abbildung 116); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23

Abbildung 131: Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) bei verschiedenen Schleifgraden nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen des entsprechenden Schleifgrads: A1-A3 für 180, B1-B3 für 320, C1-C3 für 400, D1-D3 für 600 (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23

Das Ergebnis ist ähnlich dem der Kontaktwinkelmessungen (vgl. Abbildung 127). Die Sauerstoffkonzentrationen nehmen von Position 3 zu 1 ab. Jedoch sticht Position 3 zwischen B800 und B1200 mit besonders hohen Werten zwischen 9,5 und 10,6 Atom% im Vergleich zu den Positionen 1 und 2 hervor. Dort scheint ein Sättigungseffekt bereits bei B800 einzutreten, der dann bei B400 alle Positionen erreicht (die gesamte Platte).

Die Erkenntnisse aus Rauheitsmessungen, Kontaktwinkelbestimmungen und XPS-Messungen zeigen in Übereinstimmung, dass der Beflammprozess in hohem Maße inhomogen verläuft. Besonders in der Nähe der Serienparameter (B800-B1200) kommt es zu Unterschieden des Sauerstoffgehalts um einen Faktor von bis zu 3. Dies liegt in erster Linie im Flammenprofil des Brenners begründet, welches an Position 3 weiter herausragt als bei den anderen Positionen (dies ist auch

optisch erkennbar, allerdings als Foto schwer darstellbar). Zusätzlich zu diesem „globalen“ Effekt im cm-Bereich kommt es zu weiteren Heterogenitäten, die durch Hitzeunterschiede im mm-Bereich entstehen. Sie treten bei niedriger Beflammgeschwindigkeit als sichtbares Streifenmuster hervor (vgl. Abbildung 123). Bei geringerer Aktivierung ist kein Streifenmuster erkennbar, jedoch zeigt die große Streuung der Sauerstoffkonzentrationen (vgl. Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23), dass auch dort die Beflammung nicht homogen verläuft. Turbulenzen und Oberflächenrelief wirken als zusätzliche Einflüsse.

Bei zu lackierenden Oberflächen müssen diese Phänomene aber nicht zwangsläufig ein Problem darstellen. Sofern der substratabhängige Schwellenwert der Sauerstoffkonzentration überschritten wird, ist die Haftungskraft höher als die kohäsive Kraft des Substrates und ein adhäsives Versagen des Lacks wird verhindert. Zur Prozessoptimierung ist es dennoch empfehlenswert, an einem Brennertyp zu arbeiten, der ein möglichst gleichmäßiges Flammbild erzeugt. Dadurch können Taktzeiten erhöht werden, was zu Kostenreduzierung führt. Denn wie Abbildung 130 zeigt, wären bereits bei B1200 über 9 Atom% Sauerstoff möglich, was für das hier verwendete Substrat ausreichend ist (vgl. Kapitel 3.5).

Aufgrund der beschriebenen heterogenen Eigenschaften der Beflammung ist es nicht gelungen, Rückschlüsse auf die lokale Aktivierbarkeit der Substratoberfläche zu ziehen. Diese könnte sich aus strukturellen Unterschieden der Kunststoffoberfläche (Kristallinität, Additivaufgabemenge, Abbauprodukte etc.), die aus dem gerichteten Spritzgussprozess resultieren, ergeben. Unter Kapitel 3.6.6 liefert die Plasmaaktivierung Hinweise, dass tatsächlich geringe Einflüsse vorhanden sind.

Ähnlich zu den Resultaten von Farris et al. [40] zeigt sich kein signifikanter Einfluss des Schleifgrads und damit der Oberflächenrauheit auf die Sauerstoffkonzentration (siehe Abbildung 131). Abweichungen liegen in der großen Standardabweichung begründet. Zusammen mit den gewonnenen Daten aus Kapitel 3.6.2 lässt sich der Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Kontaktwinkel auch grafisch darstellen, der sich annähernd linear zeigt (siehe Abbildung 132). Um eine Differenzierung zu erreichen, wird ein Stichprobenumfang von $n = 12$ unter Verwendung der Standardabweichung des Mittelwerts (SEM) verwendet.

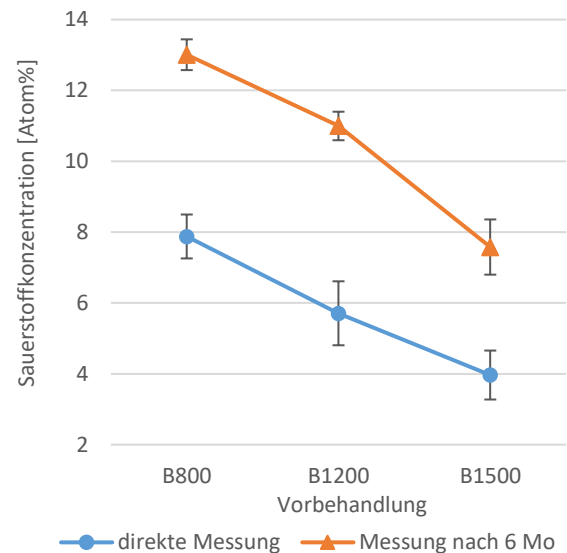
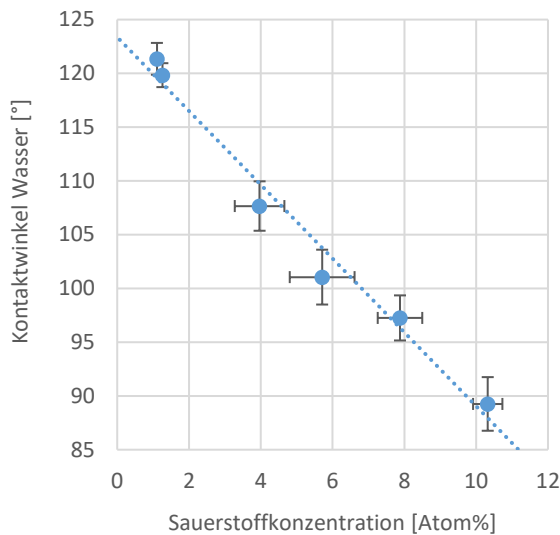


Abbildung 132: Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Sauerstoffkonzentration auf der Substratoberfläche, Mittelwertbildung über alle 12 Beprobungsstellen; $n = 12$; $\mu \pm \text{SEM}$; Datengrundlage: Anhang: Sauerstoff: Tabelle A18 bis Tabelle A23, Kontaktwinkel: Tabelle A12 bis Tabelle A17

Abbildung 133: Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) gegen Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800\text{-}1500 \text{ mm/s}$ (B800-B1500); Messung direkt nach Aktivierung und nach 6 Mo Lagerzeit; $n = 12$; $\mu \pm \text{SEM}$; Datengrundlage: Anhang: Tabelle A18 bis Tabelle A23 (direkte Messung) und Tabelle A24 (nach 6 Mo)

Hirlinger et al. [46] und Baur et al. ([8], S. 378) postulieren ein „Abtauchen“ funktioneller Gruppen nach der Beflammung von PP, wodurch sich die Aktivierung über die Zeit abbauen soll. Versuche zur Benetzbarkeit zeigen bei bis zu 30 d staubgeschützter Lagerung unter Normklima keine signifikante Veränderung des Kontaktwinkels von Wasser. XPS-Messungen nach 6 Mo Lagerung weisen einen gegenteiligen Effekt auf (siehe Abbildung 133). Die Sauerstoffkonzentration hat sich für B800-B1500 um ca. 4 Atom%-Punkte erhöht. Die Ursache für diesen Effekt ist unklar. Es ist denkbar, dass interne Gleitmittel (Fettsäuren) an die Oberfläche migrieren und einen höheren Sauerstoffgehalt erzeugen. Dies wird auch von Jacobasch et al. beschrieben [57]. Auch Adsorbate wie Wasser oder andere Bestandteile der Umgebungsluft könnten sich an der aktivierten Oberfläche anreichern oder mit ihren funktionellen Gruppen Bindungen eingehen. Derartige Phänomene sind in der Literatur aber nicht beschrieben. Um die Fragestellung des „Abtauchens“ endgültig aufzuklären, müssen Adsorptionsprozesse verhindert werden, was nur durch Lagerung im Ultrahochvakuum größtenteils vermieden wird. Gleichzeitig sollten die Proben keine internen Gleitmittel enthalten, um auch diesen Effekt auszuschließen.

3.6.4 Additive

Kunststoffadditive sind eine häufig diskutierte Enthaftungsursache bei lackierten PP-Materialien. Insbesondere interne Gleitmittel (meist Fettsäuren und Fette) migrieren während des Spritzgussprozesses an die Bauteiloberfläche und erleichtern dadurch die Entformung aus dem Spritzgusswerkzeug (vgl. Kapitel 2.1.3). Es ist naheliegend, dass diese die Lackhaftung massiv beeinträchtigen, wenn sie in hohen Konzentrationen an der Oberfläche vorliegen und durch Reinigung oder Beflammung nicht entfernt, bzw. abgebaut werden.

Das *IPA Fraunhofer* in Stuttgart hat verschiedene PP-Blends mit ca. 1 % internem Gleitmittel untersucht und festgestellt, dass die *SnowClean*-Reinigung kaum Entfernungswirkung für diese Additive zeigt. Nur die *PowerWash*-Methode (vgl. Kapitel 2.2.2) reduziert deren Konzentration maßgeblich. [42]

Additive kommen als Enthaftungsursache nur in Betracht, sofern das Schadensbild ein adhäsives Versagen der Lackschicht zeigt. In Bezug auf die vorliegende Arbeit ist anzumerken, dass dies nur bei der höchsten Beflammgeschwindigkeit auftritt, was in erster Linie auf die mangelnde Aktivierung zurückzuführen ist. Dennoch ist davon auszugehen, dass die räumliche Verteilung der Additive auf der Substratoberfläche durch den gerichteten Spritzgussprozess nicht homogen ist und dieser Effekt v.a. bei der Entwicklung neuer Substrate von Interesse sein kann. Zudem gibt es in der Literatur kaum Erkenntnisse auf diesem Gebiet. Schwerpunkt der folgenden Versuche ist es, die Effektivität der *SnowClean*-Reinigung zu beurteilen und Konzentrationsunterschiede der Additive bezüglich der Entfernung von der Angussposition der Probenplatte zu untersuchen.

3.6.4.1 Methode und Durchführung

Aus Extraktionsversuchen am Substratgranulat mittels Methanol und Spuren von Trifluoressigsäure (TFA) ist bekannt, dass das verwendete Substrat als Gleitmittel Myristinsäure und Palmitinsäure enthält. Ob es sich dabei um reine Fettsäuren oder deren Salze handelt, konnte die Analytik nicht zeigen.

Die Bestimmung der Additive soll durch lokales Abwaschen der Substratoberfläche und anschließender Flüssigchromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS) erfolgen. Um sicherzustellen, dass sich im verwendeten Lösungsmittel sowohl die Fettsäure als auch ihre Salze vollständig und schnell lösen, werden zwei Löslichkeitsversuche durchgeführt:

In getrennten Gefäßen werden jeweils 20 mg Natriummyristat und 20 mg

Natriumpalmitat in 20 ml Methanol vorgelegt. Nach 30 min sind die Feststoffe vollständig gelöst. Bei Zutropfen von 2 Tr. TFA (um die Salze zu protonieren und die Fettsäuren zu erzeugen) erfolgte erwartungsgemäß keine sichtbare Reaktion – beide Fettsäuren bleiben in Lösung.

In einem zweiten Versuch wird direkt 20 ml Methanol mit 5 Tr. TFA vorgelegt und 20 mg Natriummyristat bzw. Natriumpalmitat zugegeben, worauf diese sofort in Lösung gehen.

Folglich wird als Abspüllösung die Lösung aus Versuch 2 verwendet. Diese entspricht Methanol mit 12,5 ml/L TFA. Für die nachfolgenden Versuche sind Nitrilhandschuhe zu tragen, um eine Kontamination mit Fett der Haut zu vermeiden.

Um während des Abspülprozesses ausschließlich die gewünschte Beprobungsfläche zu benetzen, wird die Probenplatte zunächst in 3 gleich große Streifen à 53 mm Breite geschnitten (siehe Abbildung 134). Der obere und untere Rand (ca. 15 mm) wird entfernt, da dort Beschriftungen vorhanden sind, die die Analytik verfälschen würden. Die beim Schneiden unten liegende Seite der Platte wird, zwecks möglicher Kontaminationen, nicht beprobt. Auf den einzelnen Streifen wird am linken und rechten Rand jeweils die Bezeichnung der Beprobungsfläche eingeritzt (A1-A2, B1-B3, C1-C3, D1-D3). Mittels eines Cuttermessers erfolgt parallel zu den kurzen Seiten eine Einritzung (ca. 1 mm tief) jeweils 110 mm vom Rand entfernt. Dadurch lassen sich die Probenstreifen falten, wie es in Abbildung 135 zu sehen ist. Die Beprobungsflächen mit einem Flächeninhalt von $53 \times 110 \text{ mm}^2$ zeigen dann nach außen.

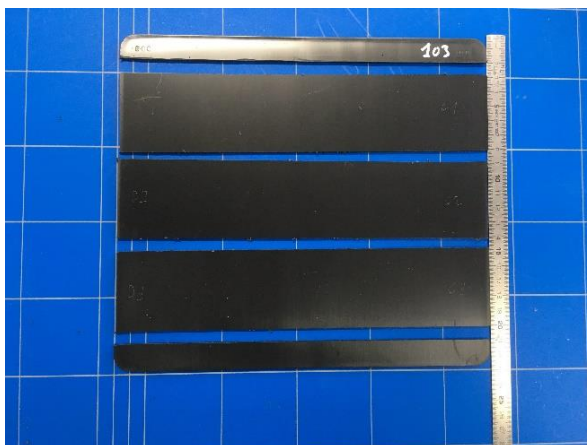


Abbildung 134: CD-Seite der Probenplatte zersägt in drei Einzelproben für Additivanalytik der Oberfläche an den Beprobungsflächen C1-C3 (rechte Hälfte) und D1 D3 (linke Hälfte); oberer und unterer Randbereich wird verworfen

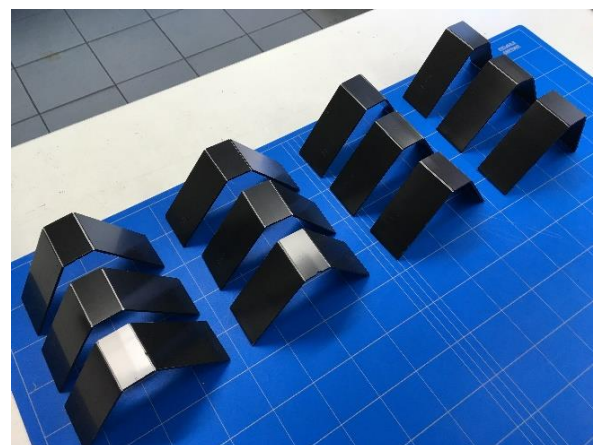


Abbildung 135: Gefaltete Einzelproben für Additivanalytik; Beprobungsflächen zeigen nach außen

Experimentaltteil

Der Ablauf des Abspülprozesses hat Einfluss auf die extrahierte Analytmenge. Um diesen Vorgang möglichst reproduzierbar zu gestalten, werden die einzelnen Probenflächen für 60 s in 25 ml des Lösungsmittels getaucht (siehe Abbildung 136). Der Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels ist mit 25 ml Volumen im verwendeten

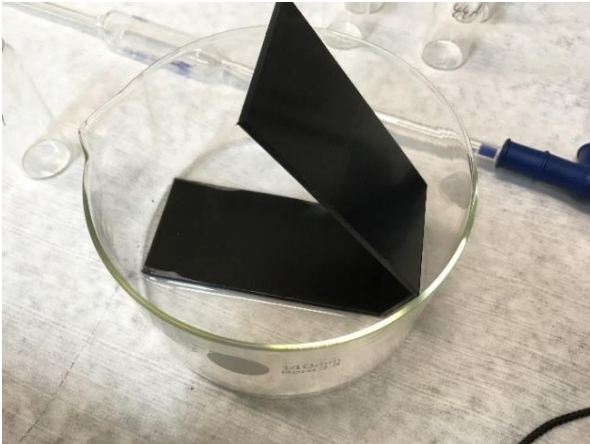


Abbildung 136: Gefaltete Einzelprobe während des Einwirkvorgangs

Gefäß gerade so hoch, dass nur die unten liegende Fläche benetzt wird. Die Lösung wird anschließend durch Überblasen mit Stickstoff (Gerät: *Turbovap*) bei 40 °C innerhalb von 3 h bis zur Trockene eingengt, mit 1 ml Lösungsmittel aufgenommen und in ein 1,5 ml LC-Vial überführt. Die Messung erfolgt mittels HPLC-MS und stellt eine rein vergleichende Analytik dar

(keine Quantifizierung). Als zusätzliche Komponente ist das Phosphat 2,2'-methylenebis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat aufgefallen, welches einen Keimbildner (nucleating agent) für PP darstellt (vgl. [20], S. 703).

3.6.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 137 zeigt die Zählraten des Massenspektrometers (MS-counts) an den drei Positionen der unbehandelten Probenplatte. Position 3 liegt dabei in Angussnähe (Eintritt der Kunststoffschmelze) und Position 1 am weitesten vom Anguss entfernt. Für alle drei Analyten ist jeweils auch ein Blindwert mit angegeben. Zur Bestimmung des Blindwerts wurden alle Versuchsprozesse, mit Ausnahme des Einlegens der Probe, analog zu den Realproben durchgeführt.

Hinweis zu den Zählraten:

Die Zählraten dürfen nur zwischen identischen Komponenten verglichen werden, da die Response-Faktoren der einzelnen Substanzen unterschiedlich sind.

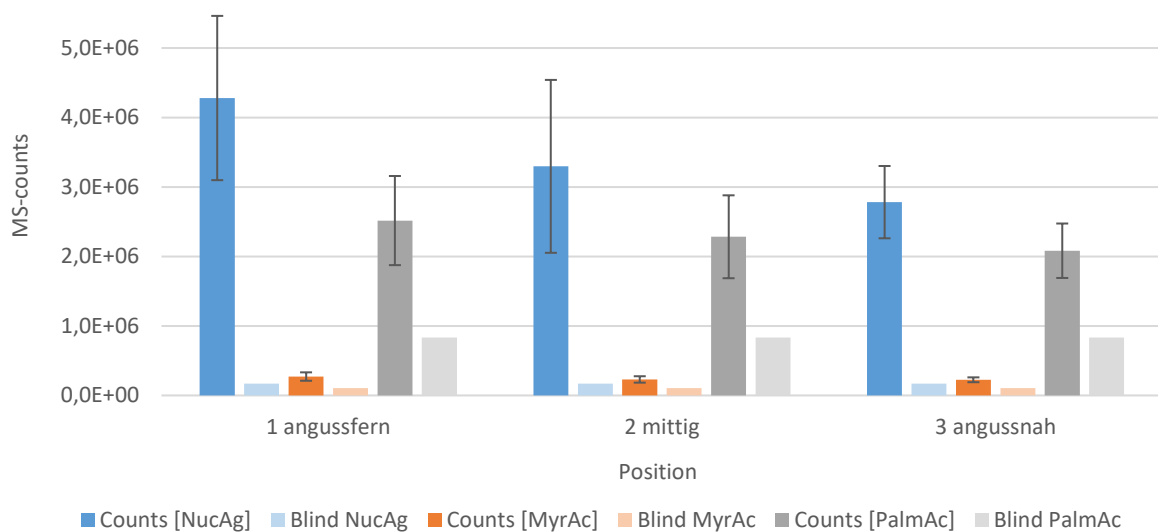


Abbildung 137: Verteilung der Additive 2,2´methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (NucAg), Myristinsäure (MyrAc) und Palmitinsäure (PalmAc) über die Positionen 1, 2 und 3 der **unbehandelten** Substratoberfläche anhand MS-Counts nach Abspülversuch; Blindwerte mit angegeben (Blind), Mittelwertbildung über jeweils 4 Beprobungsflächen der entsprechenden Position; $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A25

Es fällt auf, dass sämtliche detektierten Komponenten auch im Blindwert erscheinen, wobei Palmitinsäure die höchste Zählrate zeigt. Der Grund dafür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an den verwendeten Laborgeräten (Spritzen, Filter, Verschlusskappen), die z.T. ebenfalls aus Polypropylen bestehen und offensichtlich ähnliche Additive enthalten. Die räumliche Verteilung ist für die beiden Fettsäuren im Rahmen der Standardabweichung weitgehend homogen mit einem leichten Trend zu höheren Konzentrationen je angussferner die Position ist. Für den Keimbildner (NucAg) tritt der Trend deutlicher hervor. Der Grund hierfür ist unbekannt. Eine mögliche Ursache kann die höhere Abkühlgeschwindigkeit der angussfernen Masse sein. Denn diese fließt am weitesten an der noch kalten Werkzeugoberfläche vorbei.

Experimentaltteil

Nach *SnowClean*-Reinigung zeigt sich in Abbildung 138 eine Signalabnahme um ca. 30 % für die Fettsäuren. Generell wirkt die Reinigung hier homogenisierend, denn sämtliche Komponenten sind über die Positionen 1 bis 3 gleich verteilt.

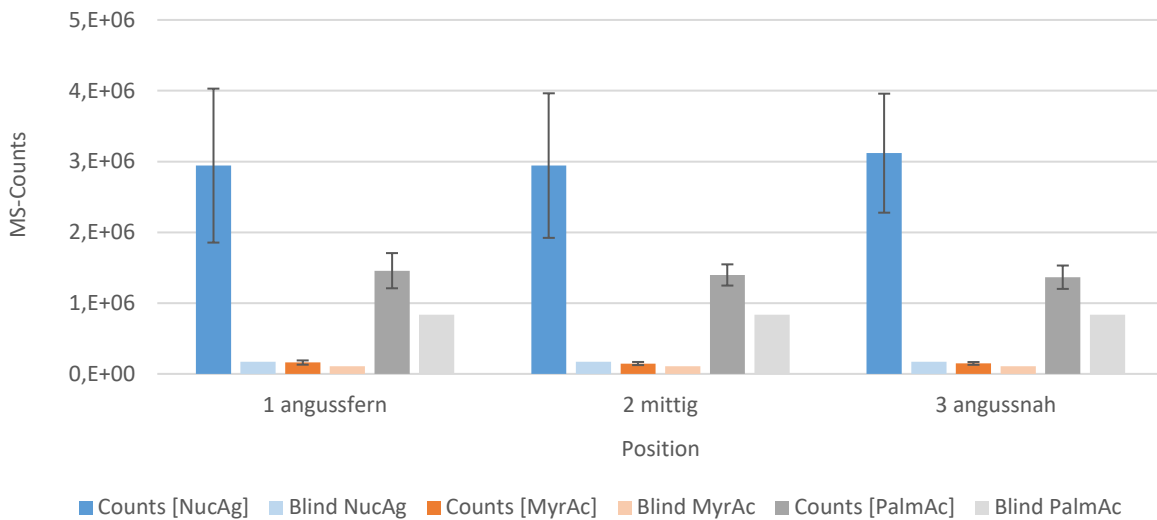


Abbildung 138: Verteilung der Additive 2,2'-methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (NucAg), Myristinsäure (MyrAc) und Palmitinsäure (PalmAc) über die Positionen 1, 2 und 3 der **SnowClean-gereinigten** Substratoberfläche anhand MS-Counts nach Abspülversuch; Blindwerte (Blind) mit angegeben, Mittelwertbildung über jeweils 4 Beprobungsflächen der entsprechenden Position; $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A25

Aufgrund der hohen auftretenden Standardabweichungen der Zählraten und des geringen Stichprobenumfangs von $n = 4$ sollten die aufgeführten Ergebnisse nur als Indizien verstanden werden und bedürfen weiterer Absicherung. Es ist plausibel, dass es durch den gerichteten Spritzgussprozess neben den strukturellen Unterschieden, wie sie von Ryntz et al. bereits anhand der Mikroeingringhärte beschrieben werden [54], auch zu Unterschieden in den Oberflächenkonzentrationen bestimmter Stoffe kommt. Ein signifikanter Einfluss auf die Haftung hat sich aber in dieser Arbeit nicht gezeigt.

3.6.5 Haftung

In diesem Kapitel wird die Haftung des Lacks auf den Probenplatten orts aufgelöst untersucht. Dazu dienen dieselben Beprobungsflächen wie in Kapitel 3.6.4 bei Bestimmung der Additive. Abbildung 139 zeigt ein Schema, das die Lage der drei 50 mm breiten Gewebestreifen auf der B-Seite (Schleifgrad: 320) der Probeplatte darstellt. Aus diesen werden jeweils maximal zwei Peelstreifen à 20 mm Breite entnommen (schwarze Rahmen). In Abbildung 140 ist eine fertig lackierte Probenplatte mit ordnungsgemäß eingebetteten Gewebestreifen zu sehen, bei der die Substratoberfläche durch Beflammung mit $v_b = 1400$ mm/s (B1400) aktiviert wurde. Der gesamte Prüfablauf ist analog zu Kapitel 3.5.

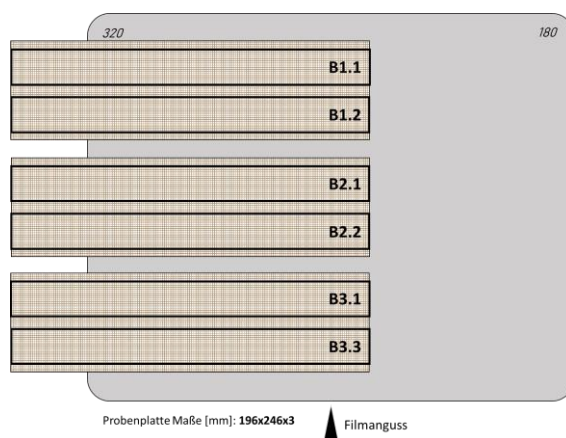


Abbildung 139: Schema der Probenplatte mit den drei aufgelegten Gewebestreifen à 50 mm Breite auf der B-Seite (Schleifgrad 320); An jeder Beprobungsfläche (1 bis 3) lassen sich maximal zwei Peelproben à 20 mm Breite (schwarze Rahmen) entnehmen.

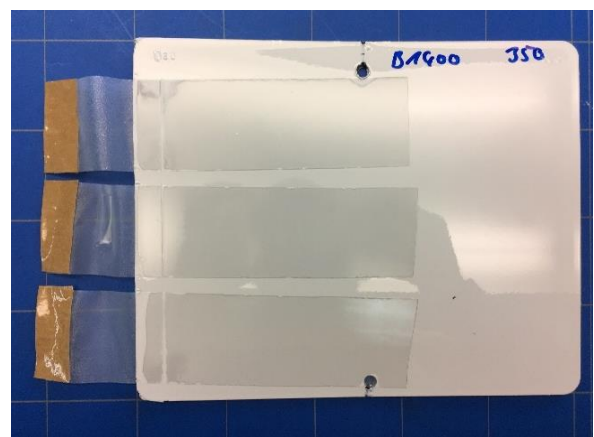


Abbildung 140: Lackierte Probenplatte mit den drei eingebetteten Gewebestreifen; Einbettung größtenteils in Ordnung; Randbereiche der Gewebe zeigen leichte Benetzungsstörungen und werden bei der Präparation der Peelstreifen abgetrennt.

Abbildung 141 gibt das Verhalten der Peelkräfte für die drei Positionen (B1 bis B3) über den gesamten Aktivierungsbereich wieder. Neben dem bekannten Trend der abnehmenden Peelkräfte ab B1200 (vgl. Kapitel 3.5.3) fällt die Differenzierung der Positionen bei $v_b > 1200$ mm/s auf. Position 3 zeigt dort eine um ca. 15 N/20mm höhere Peelkraft als Position 2. Die Kraft an Position 1 liegt nochmal 5-7 N/20mm unterhalb der von Position 2. Dabei geht das Schadensbild des reinen Substratbruchs sukzessive in ein semi-kohäsives (< 30 N/20mm) und schließlich adhäsives (< 10 N/20mm) Versagen über (Schadensbilder: vgl. Kapitel 3.5.3, Abbildung 101 bis Abbildung 103). Die Heterogenität der Beflammung wirkt sich erst signifikant auf die Haftung aus, sobald der Schwellenwert der Sauerstoffkonzentration für das entsprechende Substrat (hier ca. 5,7 Atom% bei B1200, vgl. Kapitel 3.5.4) unterschritten wird. Dann stellt die Schnittstelle Substrat-Lack die schwächste Stelle im Gesamtverbund dar und es kommt zu Lackablösungen entweder mit teilweiser Substratbeteiligung (Aufrauung,

semi-kohäsiver Bruch), oder in Form der reinen Delamination.

Auf die Veränderungen im Bereich B400-B1200 wird nachfolgend noch eingegangen. Zunächst ist in Abbildung 142 dargestellt, wie sich der Schleifgrad der Substratoberfläche auf die Peelkraft bei seriennaher Beflammung (B800) auswirkt. Im Rahmen der Unsicherheiten ist kein signifikanter Einfluss feststellbar, was auch plausibel ist, da dort 100% Substratbruch auftritt. Die Oberflächenstruktur spielt in diesem Fall keine Rolle. Bei geringerer Aktivierung ist nach der Adhäsionstheorie „mechanisches Verankern“ (vgl. Kapitel 2.4.1) davon auszugehen, dass ein niedrigerer Schleifgrad (größere Rauheit) zu besserer Adhäsion führt.

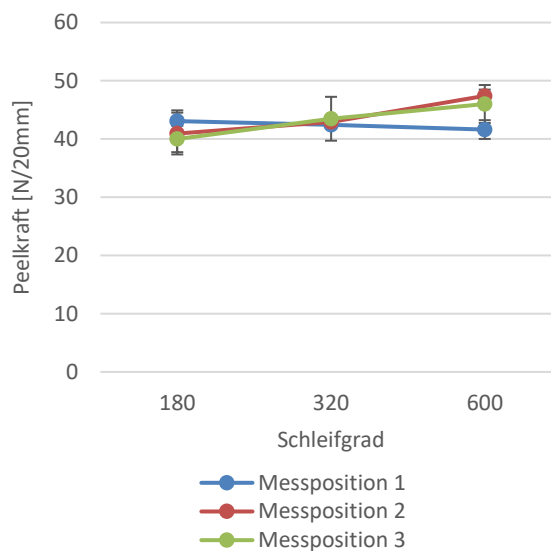
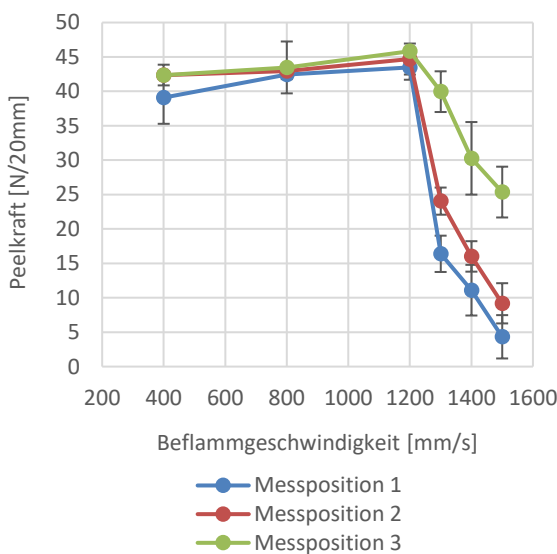


Abbildung 141: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Messpositionen nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400\text{-}1500$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A26 bis Tabelle A33

Abbildung 142: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Messpositionen bei unterschiedlichen Schleifgraden nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A26 bis Tabelle A33

Zwischen B400 und B1200 fällt in Abbildung 141 noch der leichte Trend einer zunehmenden Abzugskraft auf, dessen Aussagekraft aufgrund der Standardabweichungen aber gering ist. Wie angesprochen, ist das Schadensbild in diesem Bereich einheitlich Substratbruch, was auch die ähnlichen Abzugskräfte erklärt. Eine Analyse der abgelösten Substratschichtdicke in Abbildung 143 anhand einer Stichprobe von $n = 6$ zeigt, dass sich bei B400 mit ca. $14 \mu\text{m}$ weniger Substrat ablöst als bei B800 und B1200 mit ca. $20 \mu\text{m}$. In Abbildung 144 ist eine Beispielaufnahme des Querschnitts durch die Peelfront einer B400-Probe zu sehen. Der hohe Energieeintrag bei niedriger Beflammgeschwindigkeit verschiebt die Versagensebene im Substrat um ca. $6 \mu\text{m}$ in Richtung Oberfläche. Die genaue Ursache für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Hinweise dazu geben

Hirlinger et al., die die Spaltung der Polymerketten durch den Beflammprozess bei PP nachweisen [46]. Dies betrifft aber hauptsächlich die direkte Substratoberfläche und erklärt nicht, warum eine Schwächung des Substrats in der Tiefe erfolgt. Jacobasch et al. beobachteten an TPO (PP-EPR), dass interne Gleitmittel durch Beflammung an die Oberfläche migrieren [57]. Möglicherweise erzeugen diese eine Art „schwache Schicht“ (weak boundary layer, vgl. Kapitel 2.4.1) in 14 μm Tiefe. Aufgrund der Beobachtung des Aufschmelzens der Substratoberfläche (vgl. Kapitel 3.6.1) ist es am ehesten denkbar, dass eine ca. 14 μm dicke oxidierte und geschwächte „Schmelzschicht“ entsteht, die an die tieferen Substratschichten nicht mehr ausreichend angebunden ist und sich beim Peelttest ablöst. Bei höherer Beflammgeschwindigkeit (ab B800) treten kaum mehr Schmelzeffekte auf, wodurch das Substrat tiefer ausreißt.

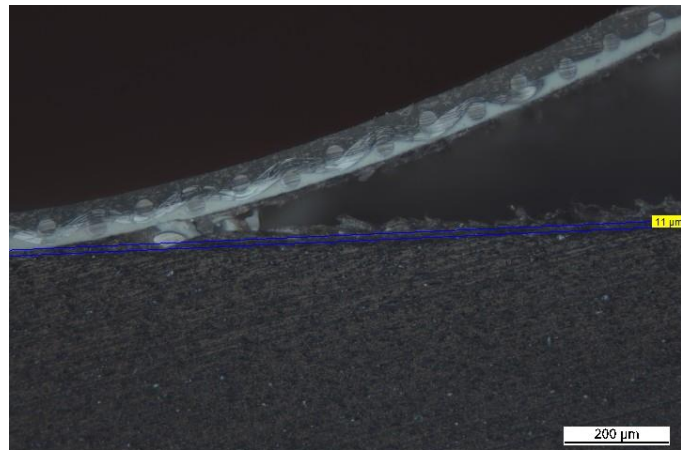
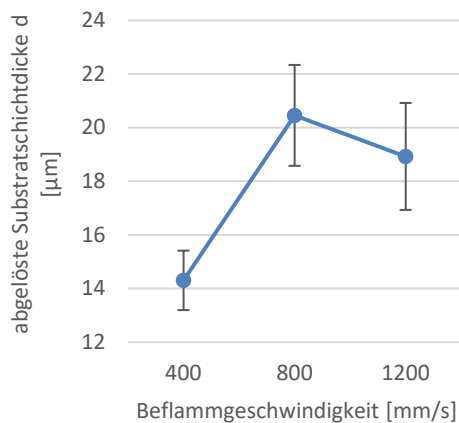


Abbildung 143: Abgelöste Substratschichtdicke nach Peelttest bei $v_b = 400\text{-}1200 \text{ mm/s}$; $n = 5$; $\mu \pm \text{SEM}$; Einzeldaten siehe Anhang Tabelle A34 ¹⁰

Abbildung 144: Querschnitt durch B400-Peelprobe an der Peelfront mit Vermessung der abgelösten Substratschichtdicke: $d = 11 \mu\text{m}$ ¹⁰

¹⁰ Publiziert in *Polymer Testing* 97 (2021) 107145 [71].

3.6.6 Exkurs: Plasmaaktivierung

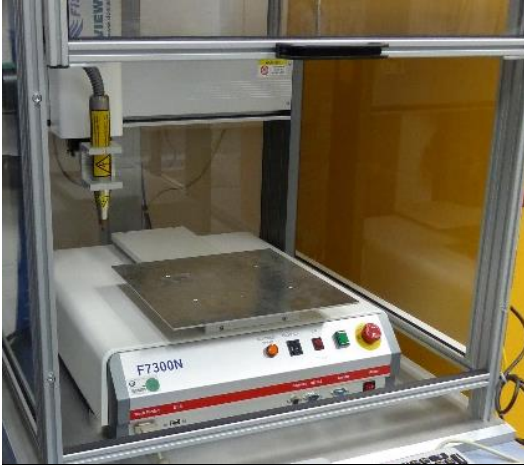


Abbildung 145: Atmosphärendruck-Plasmaanlage PlasmaBeam F7300N der Fa Diener zur Vorbehandlung von Oberflächen

Die orts aufgelöste Untersuchung der Substratoberfläche hat gezeigt, dass die Aktivierungsmethode Beflammen keinen homogenen Energieeintrag ermöglicht. Dies äußert sich in einer heterogenen Struktur in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration (vgl. Kapitel 3.6.3) und die Oberflächenmorphologie (vgl. Kapitel 3.6.1), mit Folgeeffekten für die Haftung (vgl. Kapitel 3.6.5) und die Benetzbarkeit (vgl. Kapitel 3.6.2). Ziel dieses Kapitels ist

die Untersuchung der Alternativmethode Plasmaaktivierung, wie sie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt wurde. Der Schwerpunkt liegt auf den Aspekten Homogenität und Effektivität. Eine weitere Fragestellung, die sich mit einer homogenen Aktivierungsmethode beantworten lässt, lautet:

Ist die Aktivierbarkeit der Oberfläche spritzgegossener PP-EPR-TALC-Bauteile auf der gesamten Fläche konstant, oder gibt es Einflüsse durch den gerichteten Spritzgussprozess?

Dazu wird die AB-Seite der Probenplatten mit der Atmosphärendruck-Plasmaanlage PlasmaBeam F7300N der Firma Diener (siehe Abbildung 145) vorbehandelt. Kernstück des Geräts ist eine Plasmadüse mit 3 mm Öffnung, aus der das Plasma mit einer Temperatur von ca. 200 °C (gemessen beim Arbeitsabstand von 15,7 mm) austritt. Als Prozessgas dient Umgebungsluft. Der Anguss (im Bereich der Messposition 3) der Probenplatten ist stets Richtung Bedienfeld der Anlage ausgerichtet. Der Plasmastrahl beginnt mit der Aktivierung im Bereich des Messpunkts B1 (links oben). Er bewegt sich anschließend nach rechts Richtung A1 und wandert dann mäanderförmig mit der Geschwindigkeit v_p weiter Richtung A3 und B3.

Nach der Aktivierung fällt optisch eine starke Mattierung der Substratoberfläche auf, die sich bei geringerer Plasmageschwindigkeit verstärkt. Mikroskopisch zeigt sich in Abbildung 146, dass die Schleifspuren (die vom Spritzgusswerkzeug auf die Oberfläche übertragen wurden) bei $v_p < 200$ mm/s nicht mehr sichtbar sind und die Oberfläche zunehmend grobkörnig erscheint. Hier kommt es zu einer starken morphologischen Veränderung, sei es durch Aufschmelzen oder Abtrag.

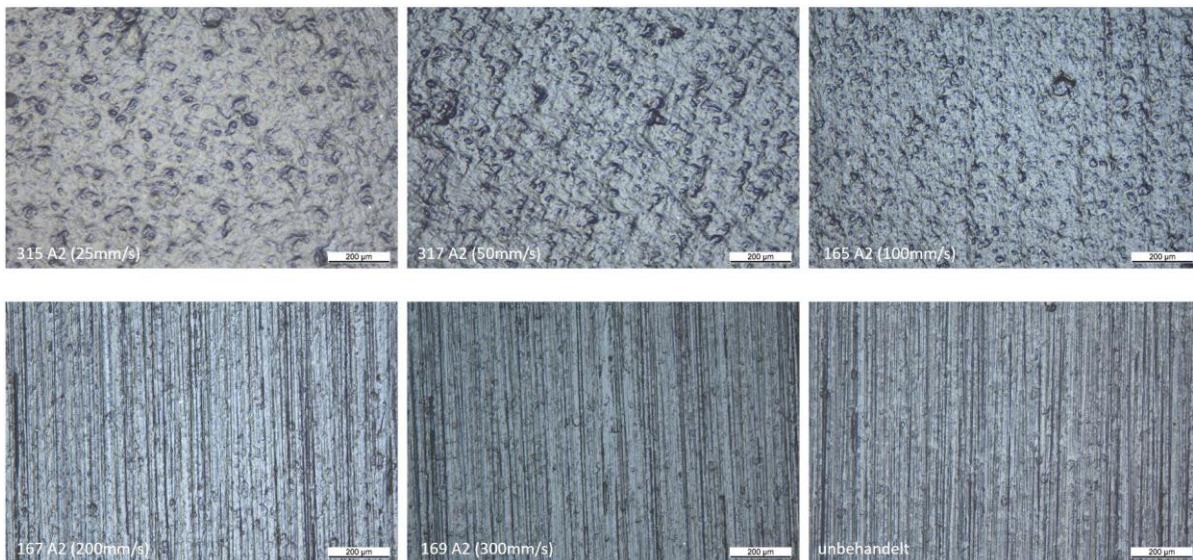


Abbildung 146: Lichtmikroskopische Draufsicht-Aufnahmen (Bildbreite: 1,3 mm) am Messpunkt A2 (vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116) zum Einfluss der Geschwindigkeit der Plasmadüse auf die Oberflächenstruktur des Substrats; von unten rechts nach oben links: abnehmende Düsendeschwindigkeit und damit zunehmender Energieeintrag

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts erfolgt analog zu Kapitel 3.6.3, wobei nur die Messpunkte A und B untersucht wurden. In Abbildung 147 ist die Sauerstoffkonzentration (gemittelt über alle Messpunkte: A1-A3 und B1-B3) gegen die Aktivierungsgeschwindigkeit (25-600 mm/s) aufgetragen. Es fällt auf, dass der Sauerstoffgehalt im Prozessfenster von P600 bis P100 von (7 ± 2) Atom% auf $(9,6 \pm 0,4)$ Atom% ansteigt und schließlich wieder bis auf $(7,2 \pm 0,2)$ Atom% bei P25 abfällt. Hier treten offensichtlich mindestens 2 Effekte mit gegenteiliger Wirkung auf, die in einem Aktivierungsmaximum resultieren. Die oxidierende Wirkung des Plasmas beruht auf demselben Prinzip, wie das der Flamme (vgl. Kapitel 2.2.2). Je geringer die Geschwindigkeit und je länger die Kontaktzeit, umso mehr Oxidation findet statt.

Plasma besitzt aber auch abrasive Eigenschaften. Durch die reaktiven Spezies werden Bindungen gebrochen und organische Stoffe in die Gasphase überführt. Der entstehende Materialabtrag führt zur reinigenden Wirkung und wird auch zum sogenannten „Plasmaätzen“ genutzt. ([41], S. 50-51)

Die beiden beschriebenen Phänomene treten parallel auf: Oxidation und Abtragung. In diesem Anwendungsfall beträgt die optimale Aktivierungsgeschwindigkeit 100 mm/s, womit eine ähnlich hohe Sauerstoffkonzentration erreicht wird, wie bei der Beflammung.

Vergleicht man die Fehlerbalken der Sauerstoffkonzentrationen von Plasma (Abbildung 147) und Flamme (Abbildung 148), so zeigt sich, dass diese für die Plasmaaktivierung maximal 24% und für die Beflammung maximal 57% des

Experimentaltteil

Mittelwerts μ betragen. Man kann die Homogenität der Plasmaaktivierung in vorliegenden Versuchen mit mehr als doppelt so gut bezeichnen als die der Beflammung. Der Hauptgrund ist mit Sicherheit der sehr geringe Arbeitsabstand von 15,7 mm im Gegensatz zur Beflammung mit 80-100 mm. Dadurch treten kaum Turbulenzen auf. Gleichzeitig ist der Plasmastrahl sehr stabil und unempfindlicher gegenüber Luftzug.

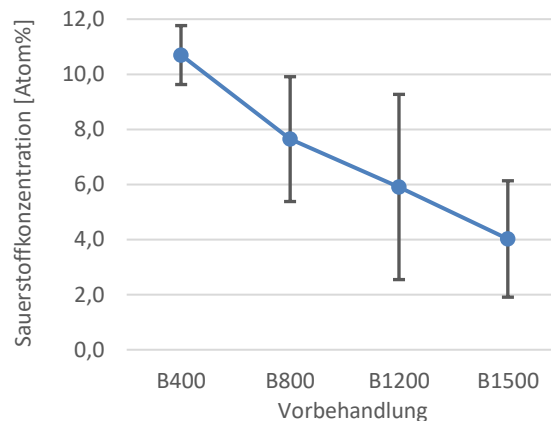
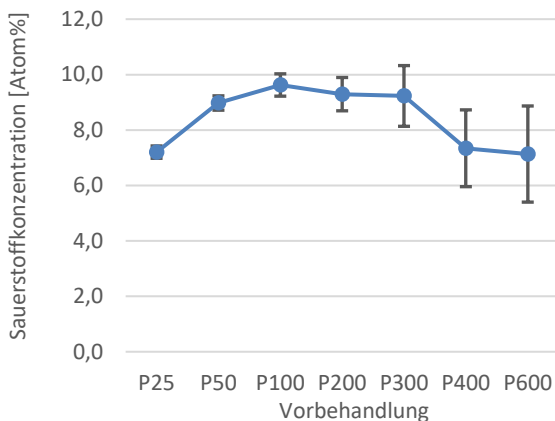


Abbildung 147: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung; gemittelt über alle Messpunkte der AB-Plattenseite ($n = 6$, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); Zahl nach „P“ gibt die Geschwindigkeit der Plasmadüse in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A35 bis Tabelle A41

Abbildung 148: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Beflammung; gemittelt über alle Messpunkte der AB-Plattenseite ($n = 6$, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); Zahl nach „B“ gibt die Beflammgeschwindigkeit in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23

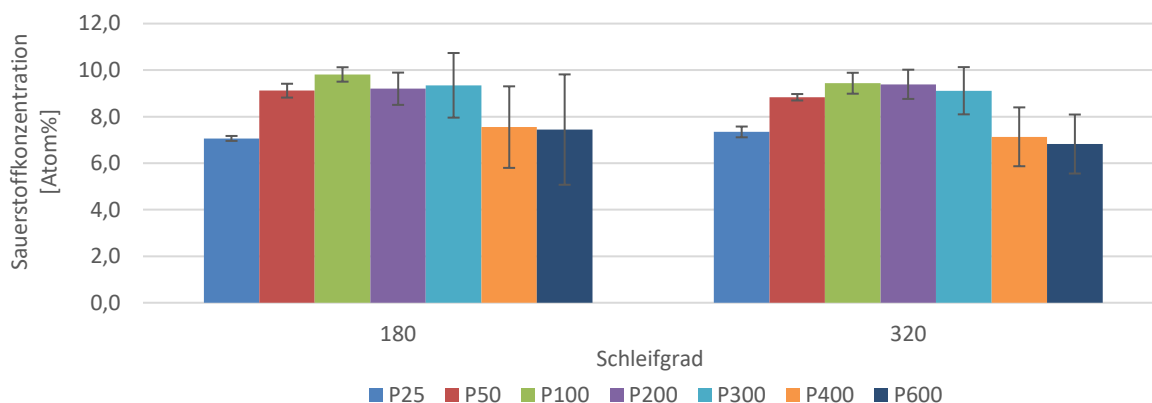


Abbildung 149: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung; gemittelt über alle Messpunkte des entsprechenden Schleifgrads: A1 A3 für 180 und B1-B3 für 320 ($n = 3$); vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116; Zahl nach „P“ gibt die Geschwindigkeit der Plasmadüse in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A35 bis Tabelle A41

Abbildung 149 zeigt, dass es, analog zur Beflammung, keinen Einfluss des Schleifgrads der Substratoberfläche auf die Aktivierbarkeit gibt.

Es ist noch anzumerken, dass auch bei der Plasmaaktivierung ein geringer Unterschied der Sauerstoffkonzentration zwischen den Positionen 1 bis 3 feststellbar ist, der mit steigender Plasmageschwindigkeit zunimmt (siehe Fehlerbalken in Abbildung 147). Ursache dafür ist, dass sich die Plasmadüse über den

Prozessverlauf aufheizt. Dadurch nimmt die Intensität der Aktivierung mit der Zeit zu. Bei der bisherigen Plattenausrichtung bedeutet dies, dass an Position 1 (wo die Aktivierung beginnt) niedrigere Sauerstoffkonzentrationen detektiert wurden als an Position 3 (wo die Aktivierung endet). Besonders anhand von Tabelle A39 bis Tabelle A41 des Anhangs lässt sich dieser Trend gut nachvollziehen.

Ein weiteres Ziel der homogenen Aktiviermethode Plasma war es, mögliche Unterschiede in der Aktivierbarkeit der Substratoberfläche zu detektieren. Diese wären dann in erster Linie auf den Spritzgussprozess zurückzuführen.

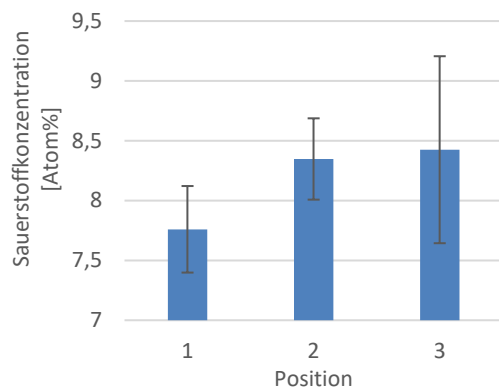


Abbildung 150: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung an den Positionen 1 bis 3 (A-Seite) bei $v_p = 300 \text{ mm/s}$; Mittelwertbildung über vier Plattenausrichtungen zur Kompensation des Aktivierungsgradienten (Aufheizung der Plasmadüse während Prozess); $n = 4$; $\sigma \pm \text{SEM}$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A42

Dazu muss die Auswirkung des Aufheizeffekts kompensiert werden. Zu diesem Zweck wird die Probenplatte in vier Aktivierungsversuchen jeweils um 90° gedreht (Anguss oben, Anguss rechts, Anguss unten, Anguss links). Eine Mittelwertbildung der Sauerstoffkonzentration über die vier Ausrichtungen ($n = 4$) liefert dann Aufschluss über Effekte, die von der Ausrichtung der Platte (in Bezug auf das Plasmagerät) unabhängig sind (siehe Abbildung 150).

Im Rahmen der Standardabweichung des Mittelwerts (SEM) ist kein eindeutiger Trend nachweisbar. Es scheint eine leichte Zunahme der Aktivierbarkeit von Position 1 (angussfern) zu Position 3 (angussnah) zu geben, jedoch ist der auftretende Unterschied von im Mittel weniger als 1 Atom% Sauerstoff zu gering, um aussagekräftig zu sein. Sollten derartige Phänomene tatsächlich auftreten, wird deren Einfluss auf die Lackhaftung als gering eingestuft. Auch liefert keiner der bisherigen oder folgenden Versuche Erkenntnisse, die auf die Relevanz des beschriebenen Effekts hindeuten.

Die Plasmaaktivierung ermöglicht im Gegensatz zur Beflammung eine homogenere Aktivierung auf PP-EPR-TALC-Oberflächen und erreicht mit ca. 10 Atom% Sauerstoff ähnliche Werte, wie die Beflammung. Das sehr enge Prozessfenster in Bezug auf Abstand und Geschwindigkeit macht die Anwendbarkeit von Plasma bei gekrümmten 3D-Bauteilen allerdings schwierig. Die Beflammung erlaubt hier mehr Flexibilität und hat sich daher für lackierte PP-Compounds durchgesetzt.

3.6.7 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Substratoberfläche von PP-EPR-TALC auf die Parameter Rauheit (Morphologie), Benetzbarkeit, Sauerstoffgehalt, Additivverteilung und Lackhaftung hin orts aufgelöst untersucht und die Plasmaaktivierung vorgestellt. Insgesamt ist festzustellen, dass die beobachtete Heterogenität in allen Oberflächenparametern, mit Ausnahme der Additivverteilung, auf den Beflammprozess zurückzuführen ist. Diese wirkt sich aber erst bei Unterschreiten eines substratspezifischen Grenzwerts der Sauerstoffkonzentration von ca. 5,7 Atom% (vgl. Kapitel 3.5.4) auf die Lackhaftung aus. Denn bis dahin ist die Haftkraft größer als die kohäsive Kraft des Substrats. Bei geringeren Konzentrationen nimmt der kohäsive Anteil am Bruchbild ab, wohingegen der adhäsive Anteil zunimmt. Auch der Kontaktwinkel von Wasser oder die Oberflächenenergie eignen sich prinzipiell zur Überprüfung der Aktivierung. Jedoch wird deren Ergebnis stark von der Oberflächenmorphologie beeinflusst, was bei der Sauerstoffbestimmung mittels XPS nicht der Fall ist. Da sich der Grenzwert der Sauerstoffkonzentration aus den (oberflächennahen) mechanischen Eigenschaften des verwendeten Substrats ergibt (Überschreiten der oberflächennahen kohäsiven Kräfte durch adhäsive Kräfte), eignet sich die Methode XPS auf PP-EPR-TALC-Materialien besser.

In Bezug auf den Spritzgussprozess spricht nichts dagegen, den Schleifgrad des Spritzgusswerkzeugs zu erhöhen, um eine bessere Entformbarkeit zu erreichen. Gleichzeitig steigt durch die glattere Oberfläche die Benetzbarkeit des grundlegend schlecht benetzbaren aktivierten PP-EPR-TALC-Substrats. Zunächst sind die beobachteten Effekte aber an realen 3D-Bauteilen zu prüfen.

Die Beflammung erweist sich als ein schwer steuerbarer Prozess, wobei ein Großteil der Streuung durch die Flammgeometrie bedingt ist. Insbesondere die ungleichmäßige Hitzeverteilung über die Brennerlänge ist hier zu nennen. Diese führt zu über- bzw. unteraktivierten Bereichen, was sich im Extremfall am lokalen Aufschmelzen der Substratoberfläche zeigt. Optimierungen der Brennerform bewirken hier eine gleichmäßigere Aktivierung und simultan eine Prozessbeschleunigung, da der Sauerstoffschwellenwert ganzflächig schneller erreicht wird.

Der Aspekt der Additive, insbesondere der Gleitmittel, hat sich für das hier verwendete Material als irrelevant erwiesen. Es können zwar schwache Trends in Bezug auf den Abstand vom Angussbereich festgestellt werden, jedoch zeigen sich

keine nachweisbaren Auswirkungen auf die Lackhaftung. Dennoch ist davon auszugehen, dass hohe Konzentrationen an Gleitmittel, besonders bei der Produktentwicklung, die Lackhaftung beeinflussen können. Dies resultiert aber in einem rein adhäsiven Versagensbild.

Schließlich hat sich die Plasmavorbehandlung als geeignete Methode zur homogenen Aktivierung von PP-EPR-TALC herausgestellt. Sie zeigt auf, dass die lokale Aktivierbarkeit des Substrats nicht signifikant vom Abstand zum Angussbereich abhängt.

3.7 Einfluss der Substratzusammensetzung

Bisherige Versuche haben gezeigt, dass die Adhäsionskraft des Lacks auf der ausreichend aktivierten PP-EPR-TALC-Oberfläche die kohäsive Festigkeit des Substrats übersteigt. Als Hauptursache für diese Schwächung werden in den Kapiteln 3.1 und 3.2 die Scherkräfte an der Oberfläche, ausgehend vom Spritzgussprozess, diskutiert und mittels DST untersucht. Dies führte zu keiner gesicherten Aussage. Am meisten betroffen vom Scherprozess sind die Komponenten EPR und Talkum (Dehnung bzw. Ausrichtung). Sollten diese zur Schwächung des Substrats signifikant beitragen, so müssten sich Konzentrationserhöhungen dieser Anteile auf die gemessene Peelkraft (sofern reiner Substratbruch erfolgt) und die mechanischen Eigenschaften des Substrats „schwächend“ auswirken. Dies führt zu folgender Hypothese:

Hypothese 3.7

Der Substratbruch an spritzgegossenem PP-EPR-TALC-Material nach Peelttest wird durch die Komponenten EPR und TALC begünstigt. Insbesondere die Analyse der Schadensbilder nach Peelttest in Kapitel 3.5.3 zeigte, dass die Talkumplättchen an den Bruchflächen offen liegen und, wie erwartet, parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Untersuchungen an Compounds mit unterschiedlichen Gehalten der beiden Füllstoffe sollten deren Einfluss aufzeigen.

Von der Firma *Borealis* werden 6 Versuchsmaterialien zur Verfügung gestellt. Die Herstellung und Compoundierung erfolgte in 20 kg Chargen. Tabelle 12 zeigt die Zusammensetzung der einzelnen Substrate für die Komponenten Talkum (TALC) und EPR. Sie unterscheiden sich ansonsten nicht von dem bisherigen kommerziellen Material *Mat09*. Da jedoch die Herstellungsprozesse der Versuchsmaterialien aufgrund der geringen Chargengröße an anderen Anlagen durchgeführt wurden, ist eine Vergleichbarkeit zu *Mat09* nicht gesichert. Daher ist mit *Mat01* auch ein Vergleichsmaterial vorhanden, welches dieselben Füllstoffgehalte besitzt wie *Mat09*. Für die EPR-Versuchsreihe sind demnach vier (0-21 %) und für die TALC-Versuchsreihe drei (9-19 %) Substrate vorhanden. Diese Konzentrationsbereiche spiegeln auch den üblichen Anwendungsbereich der einzelnen Komponenten im kommerziellen Einsatz wider.

Tabelle 12: Überblick über die Zusammensetzungen der PP-EPR-TALC-Versuchsmaterialien Mat01-Mat06; Mat09 ist ein kommerzielles Substrat, das in den bisherigen Versuchen Verwendung fand; Bezugsquelle: Fa. Borealis

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis
Mat01	13	13	Versuchsmaterial
Mat02	0	13	Versuchsmaterial
Mat03	7	13	Versuchsmaterial
Mat04	21	13	Versuchsmaterial
Mat05	13	9	Versuchsmaterial
Mat06	13	19	Versuchsmaterial
Mat09	13	13	kommerzielles Material

Aus den einzelnen Materialien werden Probenplatten analog zu Kapitel 3.2.1 im Spritzgussprozess hergestellt. Die Parameter sind mit denen aus Kapitel 3.3.1 identisch und nochmal in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13: Spritzgussparameter für Probenplatten zur Klärung des Substrateinflusses; T_m : Massetemperatur; v_e : Einspritzgeschwindigkeit; T_w : Werkzeugtemperatur; p_n : Nachdruck

T_m [°C]	v_e [ml/s]	T_w [°C]	p_n [bar]
220	80	40	200

Die Füllstoffe EPR und Talkum beeinflussen die Mechanik des Compounds, was auch deren Zweck ist. Zwei wichtige Kenngrößen sind die Zugfestigkeit, sowie die Schlagzähigkeit, welche in Kapitel 3.7.1 noch erläutert werden. Für deren Bestimmung ist, abweichend zur bisherigen Dicke von 3 mm, laut DIN-Normen eine Probendicke von 4 mm erforderlich [79–81]. Daher werden für die mechanische Charakterisierung in Kapitel 3.7.1 separate Probenplatten mit einer Plattendicke von 4 mm hergestellt, wobei das identische Spritzgusswerkzeug zum Einsatz kommt. Dieses ermöglicht eine Variation der Plattendicke. Die Spritzgussparameter bleiben unverändert.

3.7.1 Mechanische Charakterisierung der Compounds

Wie bereits angesprochen, werden die einzelnen Materialien auf Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit hin untersucht, um mögliche Korrelationen zum Enthftungsverhalten des Lacks bei Substratbruch nach Peelttest festzustellen. Beide Kennwerte werden durch normierte Verfahren erhoben und erfordern spezifische Probengeometrien. Ziel der nachfolgenden Prüfungen ist es, ein möglichst repräsentatives Ergebnis für das untersuchte Substrat zu erhalten, um Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zu bestätigen und literaturbekannte Trends zu überprüfen. Daher werden die Prüflinge so entnommen, dass ihre zu erwartenden mechanischen Eigenschaften möglichst identisch sind. Dies geschieht in erster Linie in Hinblick auf die Flussrichtung der Fließfront beim Spritzgussprozess. Details folgen bei den entsprechenden Methoden.

3.7.1.1 Zugeigenschaften

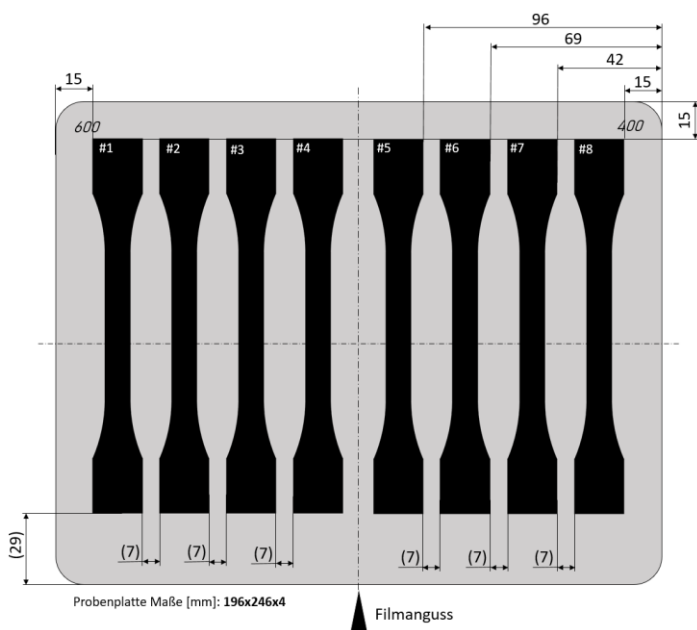


Abbildung 151: Entnahmeschema für 8 Zugproben des Typs A2 nach DIN EN ISO 20753 à 152 mm x 20 mm x 4 mm aus der Probenplatte

Durch den Zugversuch oder auch Kurzzeit-Zugversuch wird der Zusammenhang zwischen Spannung σ [N/m² = MPa] und Dehnung ε [%] des entsprechenden Materials ermittelt ([8], S. 86). Als Probekörper dienen in dieser Arbeit Zugstäbe des Typs A2 gemäß DIN EN ISO 20753 [82], welche durch eine Stanze entnommen werden. Abbildung 151 zeigt das

Entnahmeschema für 8 Zugproben aus einer Probenplatte. Die Prüflinge liegen alle parallel zur Flussrichtung der Kunststoffschmelze, wodurch deren Eigenschaften sehr ähnlich sein sollten. Die Zugprüfung wird nach den Normen DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79] durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 50 mm/min. Als Zugprüfmaschine dient das Gerät Z100 der Firma ZwickRoell. Die Dehnung wird taktil mit Hilfe des Extensometers MultiXtens von ZwickRoell erfasst.

Um die Spannung zu ermitteln, wird die Zugkraft durch den Anfangsquerschnitt des Probenkörpers dividiert. Aus dem Dehnungs-Spannungs-Diagramm lassen sich mehrere Parameter ableiten. Relevant sind insbesondere die Streckspannung σ_M (Spannungsmaximum \triangleq Zugfestigkeit), der Zug-E-Modul E_t (Steigung zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung) sowie die Bruchdehnung ε_b (Dehnung bei Probenbruch) ([8], S. 86-87). Der Stichprobenumfang beträgt zunächst $n = 8$, wird aber nach einem Vorversuch auf $n = 12$ erhöht.

Bei der ersten Durchführung des Zugversuchs trat ein unerwarteter Effekt auf: In Abbildung 152 sind die Werte der Bruchdehnung aller Materialien für die 8 Prüfstellen dargestellt. Die roten Messpunkte stellen die Mittelwerte über alle Materialien dar. Es zeigt sich deutlich, dass an den Positionen 1, 2 und 7, 8 bis zu doppelt so große Bruchdehnungen ermittelt werden, als an den Positionen 3-6. Das bedeutet, dass die Proben im Randbereich der Platte erst wesentlich später (bei höherer Dehnung) brechen als die Proben im Zentrum. Besonders bei hohem EPR-Gehalt wie bei *Mat01* und *Mat09* mit 13 % bzw. 21 % tritt der Effekt hervor.

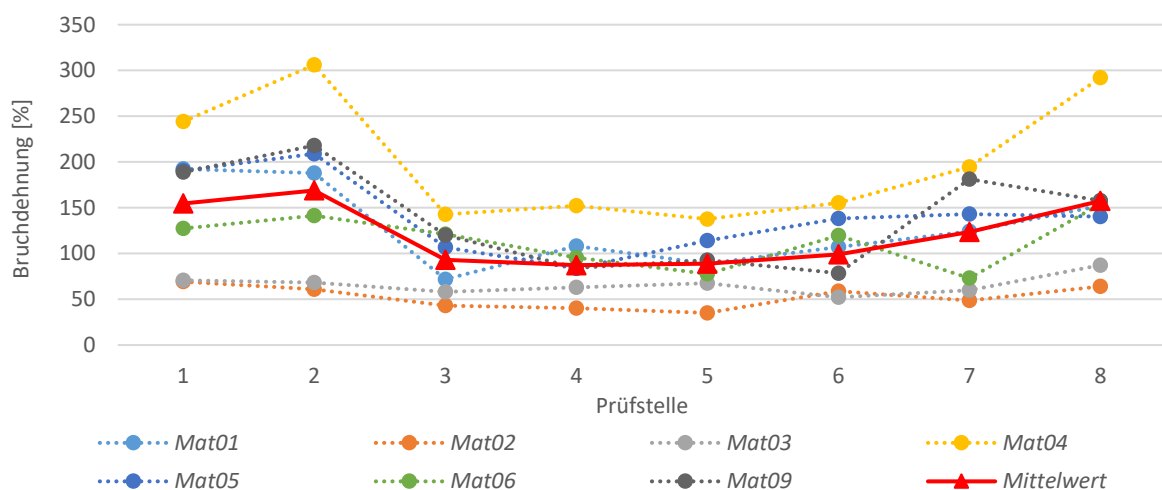


Abbildung 152: Bruchdehnung ε_b über die Prüfstellen 1-8 (vgl. Abbildung 151) der 7 Substrate (vgl. Tabelle 12) ermittelt durch Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfungsgeschwindigkeit: 50 mm/min); rote Dreiecke: Mittelwert über alle Materialien; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49

Abbildung 153 zeigt Querschnitte durch die Versagenszonen von *Mat01* an den einzelnen Prüfstellen. Es ist gut erkennbar, dass sich das Bruchbild stark unterscheidet. An den Plattenrändern (Proben 1, 2 und 7, 8) bilden sich oberflächennahe lange Kunststoffflaschen, die sich sehr weit dehnen lassen, bevor sie reißen. Im mittleren Plattenbereich (3-6) ist diese „Laschenbildung“ wesentlich geringer ausgeprägt, was auch zu einer geringeren Bruchdehnung führt. Pfeile deuten an, wo die erste Rissentstehung passiert, nämlich in der Seele der Spritzgussplatte.

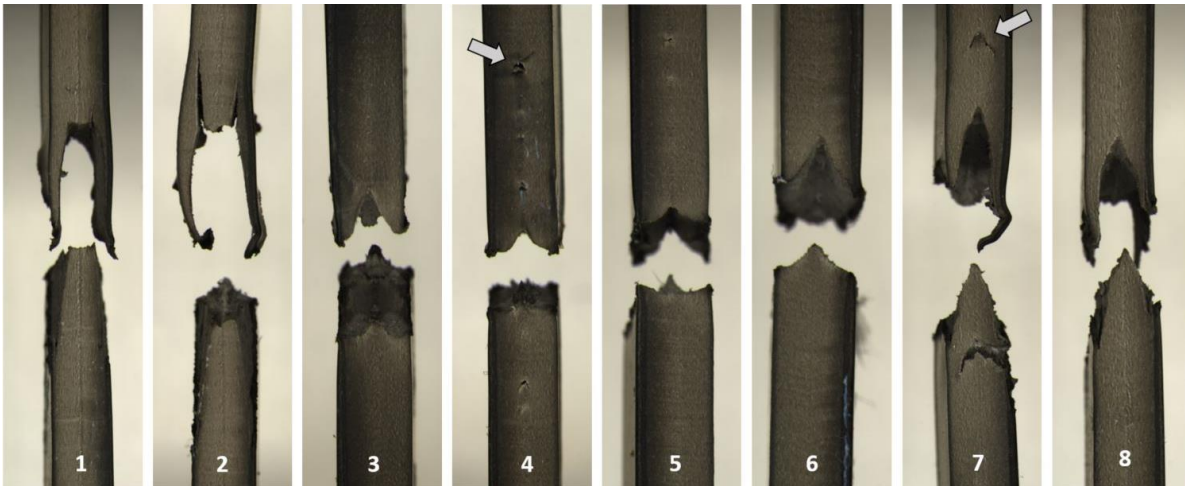


Abbildung 153: Querschnitte durch die Versagenszonen der Zugstäbe nach Zugprüfung von Mat01 an den Prüfstellen 1-8 (nach Abbildung 151); mittige Rissentstehung ist markiert

Offensichtlich weisen die einzelnen Proben doch Unterschiede in ihren mechanischen Eigenschaften auf. Zunächst zeigt das oberflächennahe Substrat (bis ca. 1 mm Tiefe) eine größere Dehnbarkeit als das Kernmaterial, was wiederum im Randbereich der Probenplatte am stärksten in Erscheinung tritt.

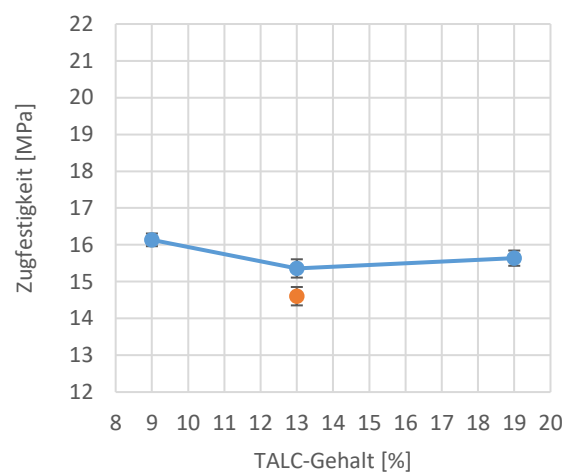
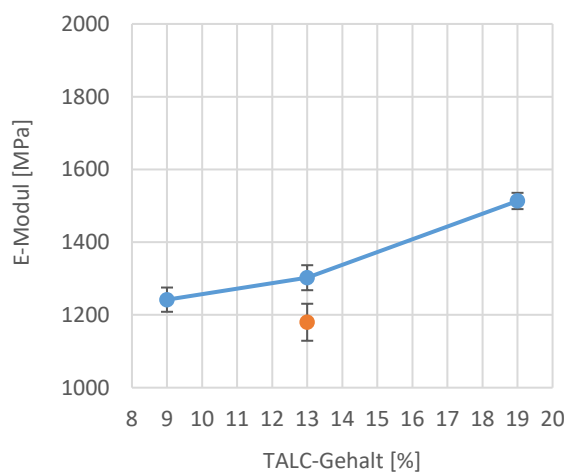
Polymere sind dann gut dehnbar bzw. streckbar, wenn sie einen hohen amorphen Anteil besitzen (vgl. Kapitel 2.1.5). Dieser wird durch hohe Abkühlraten begünstigt, was besonders an der Oberfläche des Spritzgussbauteils der Fall ist – so weit ist die Beobachtung in Bezug auf unterschiedlich dehbare „Schichten“ plausibel.

Ein weiterer Effekt, der bezüglich der Substrateigenschaften unterschätzt wurde, betrifft möglicherweise die Wärmeabfuhr beim Spritzguss: Im mittleren Bereich der Probenplatte erfolgt die Wärmeabfuhr über die oben und unten liegende Werkzeughälfte, also über zwei Flächen. An den Plattenrändern wird Wärme zusätzlich zur Seite abgegeben, was wiederum zu einer höheren Abkühlrate führt. Dies könnte das Phänomen der größeren Dehnbarkeit an den Positionen 1, 2 und 7, 8 erklären. Zur endgültigen Aufklärung müsste der amorphe Anteil tiefenabhängig und über die Plattenfläche verteilt untersucht werden, was aber nicht Teil dieser Arbeit ist. Diese Theorie deckt sich teilweise mit den Erkenntnissen von Stegge et al., die in den obersten 6 μm von spritzgegossenem PP-EPR vermehrt amorphes PP detektieren [33], wenngleich die hier betrachteten Effekte bis in 1 mm Tiefe auftreten. Ein weiterer Einfluss geht von der Orientierung der Talkumplättchen aus, da diese in der Seele des Spritzgussbauteils nicht mehr durchgängig parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die Diskussion dazu ist unter Kapitel 3.7.3 zu finden.

Interessant am beobachteten Phänomen ist, dass sich in diesen Versuchen zum ersten Mal in dieser Arbeit deutlich die mechanische Anisotropie spritzgegossener

Materialien zeigt. Insbesondere die Ergebnisse des Peeltests (mit Substratbruch) in Kapitel 3.7.2 sollten klären, ob diese Effekte die Oberflächenfestigkeit des Substrats und damit die Lackhaftung signifikant beeinflussen. Damit wird eine Fragestellung aufgegriffen, die bereits in Kapitel 3.2 diskutiert wurde – nämlich die Relevanz des Spritzgusseinflusses bei Enthftungsvorgängen (Details siehe Kapitel 3.7.2).

Als Folge dieses Vorversuchs dienen zur weiteren Analyse lediglich die Proben 3-6. Gleichzeitig werden nun drei Probeplatten verwendet, um einen SPU von $n = 12$ zu erreichen.



● Versuchssubstrate ● kommerzielles Substrat

● Versuchssubstrate ● kommerzielles Substrat

Abbildung 154: Verhalten des E-Moduls bei variablem Talkum-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten ($n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49

Abbildung 155: Verhalten der Zugfestigkeit bei variablem Talkum-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten ($n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49

In Abbildung 154 ist das Verhalten des E-Moduls (Elastizität) bei steigendem Talkumgehalt dargestellt. Für die Versuchssubstrate steigt dieser von ca. 1250 MPa (9% TALC) auf ca. 1500 MPa (19% TALC) an, was ein literaturbekannter und gewollter Effekt ist (vgl. Tabelle 1). Talkum wirkt durch seine Plättchenform versteifend. Das kommerzielle Substrat Mat09 weicht mit ca. 1180 MPa vom Versuchssubstrat identischer Zusammensetzung mit 1300 MPa ab und erreicht nicht die Spezifikation von 1500 MPa (vgl. Tabelle 7).

Ein naheliegender Grund für die Abweichung des E-Moduls von Mat09 von der Spezifikation ist die Präparation der Prüflinge. Beim Substrathersteller werden die Zugstäbe direkt mit einem passenden Spritzgusswerkzeug gefertigt. Dadurch ist die Oberfläche unverletzt. In dieser Arbeit erfolgt die Probenpräparation durch Stanzen,

wodurch eine Schädigung des Materials an den Stanzrändern auftritt. Die Diskrepanz zwischen Versuchssubstrat und kommerziellen Substrat bei 13% TALC muss an einer unterschiedlichen Mikrostruktur liegen. Details dazu finden sich bei der Analyse der Morphologie unter Kapitel 3.7.3. In der Literatur werden für reines PP E-Moduln zwischen 1100 MPa und 1300-MPa angegeben ([83], S. 121; [8], S. 800).

Auch die Zugfestigkeit von *Mat09* erreicht mit 14,6 MPa nicht ganz die des Versuchssubstrats *Mat01* mit 15,4 MPa (siehe Abbildung 155) und auch nicht die der Spezifikation von 18 MPa (vgl. Tabelle 7). Generell beeinflusst Talkum die Zugfestigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich kaum, was literaturbekannt ist (vgl. Tabelle 1). Der Literaturwert für reines PP liegt hier bei 21 MPa bis 37 MPa ([83], S. 121; [8], S. 800).

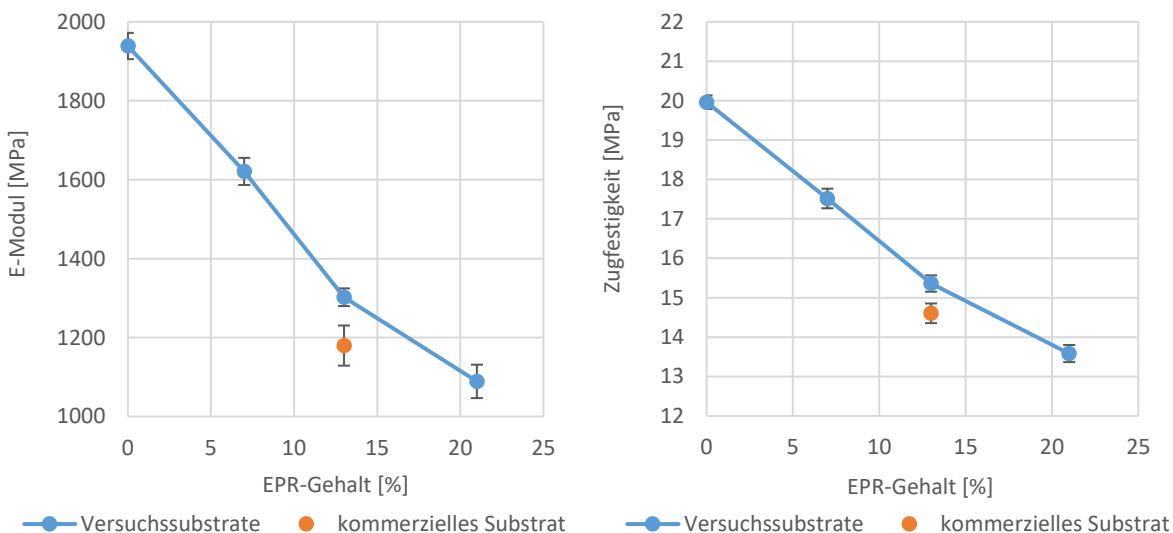


Abbildung 156: Verhalten des E-Moduls bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate *Mat01*, *Mat02*, *Mat03*, *Mat04* und des kommerziellen Substrats *Mat09*; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten ($n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49

Abbildung 157: Verhalten der Zugfestigkeit bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate *Mat01*, *Mat02*, *Mat03*, *Mat04* und des kommerziellen Substrats *Mat09*; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten ($n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49

Auch für die EPR-Reihe können bekannte Trends reproduziert werden (siehe Abbildung 156). Durch eine Zunahme der EPR-Konzentration sinkt der E-Modul von ca. 1900 MPa bei 0% EPR auf ca. 1100 MPa bei 21% EPR. Das Substrat wird durch einen höheren Anteil der Weichphase EPR „weicher“ und plastischer (vgl. Kapitel 2.1.3). Aus identischen Gründen nimmt auch die Zugfestigkeit von ca. 20 MPa (0% EPR) auf ca. 13,5 MPa (21% EPR) ab (siehe Abbildung 157).

In Abbildung 158 sind beispielhaft Spannungs-Dehnungs-Kurven für alle vier EPR-Konzentrationen zu sehen. Sie zeigen anschaulich die Abnahme der Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Zunahme der Bruchdehnung, wenn der EPR-Gehalt steigt. In einem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 159 ist auch das Verhalten des E-Moduls anhand der abnehmenden Steigung bis 1 % Dehnung (wenn der EPR-Gehalt steigt), gut zu verfolgen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Zugeigenschaften der vorhandenen Substrate eindeutig und deutlich zu unterscheiden sind. Insbesondere eine Erhöhung des EPR-Anteils von 0 % auf 21 % (bei 13 % Talkum) reduziert den E-Modul um 44 % und die Zugfestigkeit um 33 %. Talkum führt vor allem zu einem um 25 % höheren E-Modul, wenn die Konzentration von 9 % auf 19 % steigt (bei 13 % EPR).

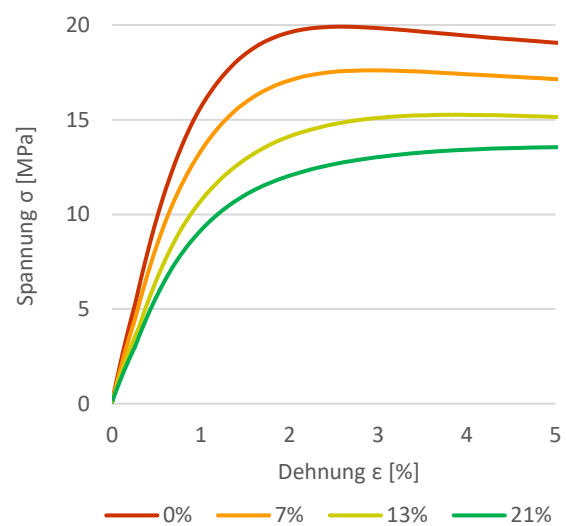
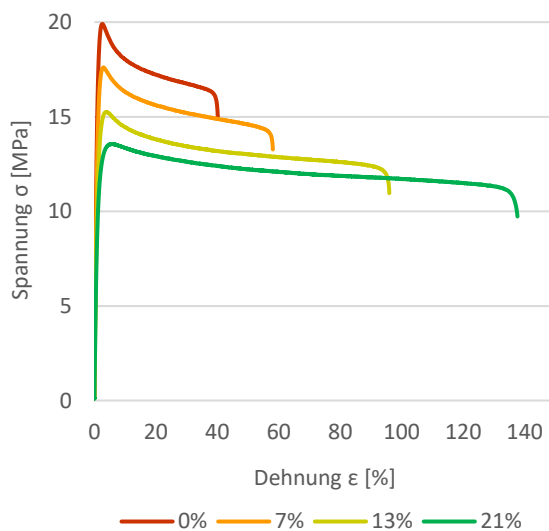


Abbildung 158: Beispiele von Dehnungs-Spannungs-Kurven der Zugprüfung bei vier unterschiedlichen EPR-Gehalten (0 %, 7 %, 13 %, 21 %) und konstantem TALC-Gehalt von 13 %; geprüfte Substrate: Mat01, Mat02, Mat03, Mat04

Abbildung 159: Detailausschnitt der Dehnungs-Spannungs-Kurven aus Abbildung 158 zur Veranschaulichung der zunehmenden Steigung (zunehmender E-Modul) bis 1 % Dehnung bei sinkendem EPR-Gehalt (21 %, 13 %, 7 %, 0 %) und konstantem TALC-Gehalt von 13 %

3.7.1.2 Schlagzähigkeit

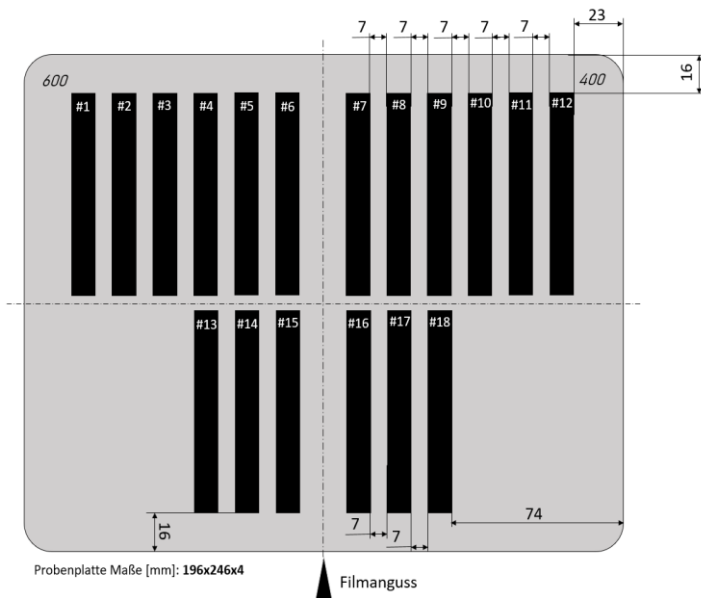


Abbildung 160: Entnahmeschema für 18 Kerbschlagproben (DIN EN ISO 179-1) à 80 mm x 10 mm x 4 mm aus der Probenplatte

Die Schlagzähigkeit wird durch den Kerbschlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 179-1 bestimmt [81]. Dieser basiert darauf, dass ein stabförmiger Probekörper, der an beiden Enden gestützt ist, von einem Schlagpendel definierter Energie durchschlagen wird. Um den Bruchvorgang reproduzierbarer zu gestalten, erfolgt eine Kerbung des Prüflings auf der

schlagabgewandten Seite. Der Energieverlust des Pendels dividiert durch die durchschlagene Querschnittsfläche ergibt die Schlagzähigkeit W_k in $[\text{kJ}/\text{m}^2]$. ([8], S. 95-97)

Die Präparation der 18 Probekörper mit den Maßen 80 mm x 10 mm x 4 mm geschieht durch Wasserstrahlschneiden nach dem Entnahmeschema in Abbildung 160. Verwendung für Versuche finden ausschließlich die Proben 1 bis 12 – die Verbleibenden dienen als Reserve. Auf einer der beiden langen Schnittflächen der Probekörper (80 mm x 4 mm) wird mittig eine Kerbe von 2 mm Tiefe, einem Kerbwinkel von 45° und einem Kerbgrundradius von 0,25 mm (entspricht Kerbart A der DIN EN ISO 179-1) durch ein spezielles Sägeblatt zerspanend eingebracht (siehe Abbildung 161 rechts).

Der Probekörper wird in ein sogenanntes Pendelschlagwerk Typ *HIT 50P* des Herstellers *ZwickRoell* eingelegt und von einem Pendelhammer, der auf die schmale Probenseite trifft, durchschlagen. Die Schlagenergie des Pendels muss an die Werkstoffeigenschaften angepasst sein, damit zum einen die Probe sicher durchschlagen wird, zum anderen aber auch ein deutlich messbarer Energieverlust des Pendels auftritt. Die Norm gibt vor, dass die Kerbschlagarbeit 10 % bis 80 % der Pendelenergie kurz vor dem Durchschlagen betragen muss [81]. Für die folgenden Versuche, die sowohl bei Raumtemperatur (23°C) als auch bei -25°C durchgeführt werden, finden die Pendel in Tabelle 14 Verwendung. Der SPU beträgt $n = 12$.

Tabelle 14: Schlagpendel zur Durchführung der Kerbschlagprüfung (DIN EN ISO 179-1) für die einzelnen TPO-Materialien

Pendelenergie [J]	Pendelmasse [kg]	Pendelgeschwindigkeit bei Probenkontakt [m/s]	Geprüfte Materialnummer	
			bei RT	Bei -25°C
0,5	0,1188	2,900		2
1	0,2377	2,900	2	1, 3, 5, 6, 9
2	0,4754	2,900		4
4	0,9508	2,900	1, 3, 4, 5, 6, 9	

In Abbildung 161 links und mittig sind beispielhaft zwei Versagensmechanismen dargestellt, die in den Versuchen auftreten. Zum einen ein Scharnierbruch (links) und zum anderen ein Komplettbruch (rechts). Laut DIN EN ISO 179-1 sind beide Bruchbilder zur Datenverwertung zulässig, da das Material die maximal mögliche Verformungsenergie aufgenommen hat (bis es gebrochen ist). Der Scharnierbruch wird auch toleriert, da lediglich ein dünnes „Polymer-Häutchen“ die beiden Probenhälften zusammenhält, welches nur noch einen vernachlässigbaren Betrag an Restenergie aufnehmen könnte.

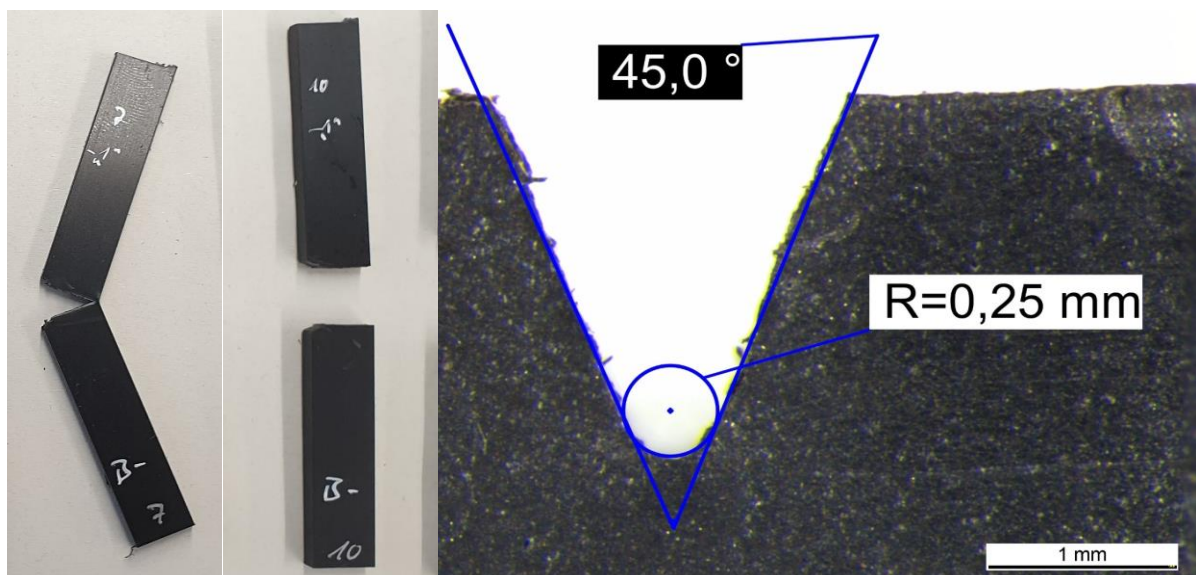


Abbildung 161: links: Kerbschlagprobe nach Prüfung mit Scharnierbruch; mittig: Kerbschlagprobe nach Prüfung mit Komplettbruch; rechts: lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts durch die Kerbung des Prüflings (vor Prüfung) mit Vermessung des Kerbwinkels (45°) und des Kerbgrundradius ($0,25\text{ mm}$) (nach DIN EN ISO 179-1 [81])

Abbildung 162 gibt das Verhalten der Kerbschlagarbeit der einzelnen Materialien bei variablem EPR-Gehalt und konstantem Talkum-Gehalt von 13 % wieder. Es ist eine Versuchsreihe bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ und eine weitere bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Hier stimmt der ermittelte Wert von 64 kJ/m^2 bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ für *Mat09* sehr gut mit der Spezifikation von 65 kJ/m^2 (vgl. Tabelle 7) überein. Für das Versuchsmaterial *Mat01* mit identischer Zusammensetzung wurde bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ ein sehr ähnlicher Wert von ca. 60 kJ/m^2 ermittelt. Zum Vergleich liegt die Kerbschlagarbeit bei reinem PP bei ca. 10 kJ/m^2 und bei dem sehr spröden Kunststoff Polystyrol bei $2,8\text{ kJ/m}^2$ ([83], S. 154).

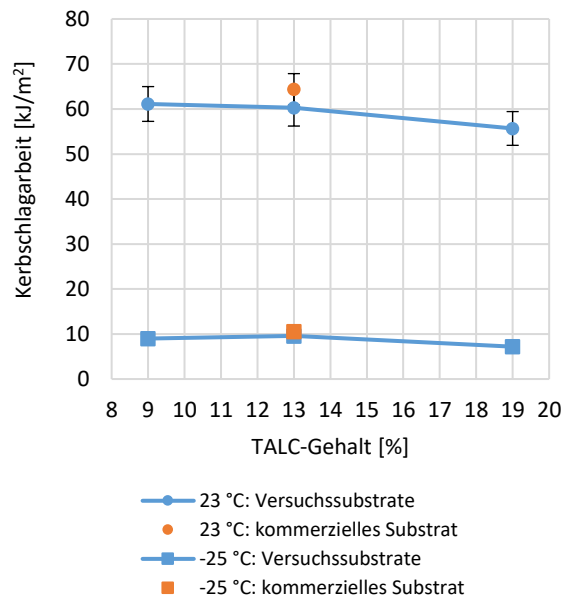
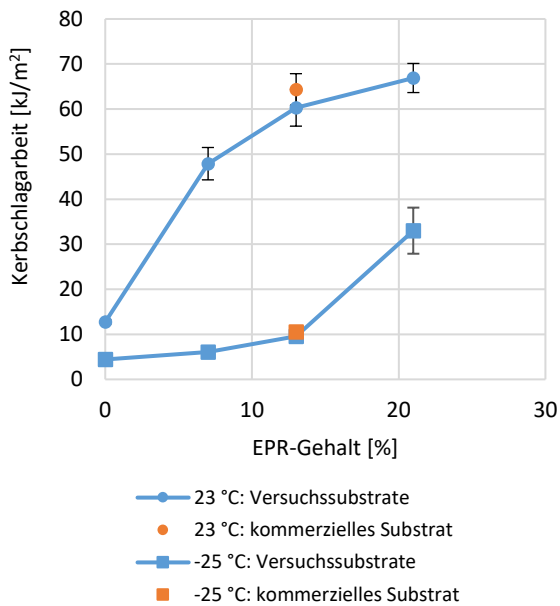


Abbildung 162: Verhalten der Kerbschlagarbeit bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Prüfung bei 23 °C und -25 °C; Daten aus Kerbschlagprüfung (DIN EN 179-1) der Versuchssubstrate Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 1-12 (nach Abbildung 160, n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A50 bis Tabelle A63

Abbildung 163: Verhalten der Kerbschlagarbeit bei variablem TALC-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Prüfung bei 23 °C und -25 °C; Daten aus Kerbschlagprüfung (DIN EN 179-1) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 1-12 (nach Abbildung 160, n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A50 bis Tabelle A63

Wie erwartet, nimmt die Kerbschlagarbeit bzw. die Schlagzähigkeit mit steigendem EPR-Gehalt zu (vgl. Kapitel 2.1.3). Dies gilt sowohl bei Raumtemperatur (RT), als auch bei -25 °C, denn EPR besitzt eine Glasübergangstemperatur von ca. -50 °C [36, 72] wohingegen der T_g von PP zwischen 0 und -17 °C liegt ([36], [20], S.681). Besonders auffallend ist, dass bei RT bereits durch Zugabe von 7 % EPR sich die Schlagzähigkeit des Compounds von 13 kJ/m² auf 48 kJ/m² fast vervierfacht. Bei weiterer Zugabe von EPR wird der Kurvenverlauf bis 21 % EPR flacher und scheint ein Plateau anzustreben.

Diese Effekte werden von Grellmann et al. folgendermaßen erklärt: Bis 5 % EPR-Gehalt ist der Teilchenabstand zwischen den EPR-Partikeln so groß, dass keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen ihnen möglich sind. Die PP-Matrix bleibt eigenschaftsdominierend. Erhöht sich der EPR-Gehalt weiter, entsteht bei Belastung eine Verstreckung der Matrixstege (aus PP) und die zähigkeitsverbessernde Wirkung des EPR kommt zum Tragen. Schließlich werden die Matrixstege immer „fließfähiger“ und ein Plateau bei 20-30 % EPR wird erreicht. ([84], S. 255)

Da für diese Arbeit nur Material mit 0 % und 7 % EPR zur Verfügung steht, kann das Verhalten im Übergang nicht untersucht werden. Mit Ausnahme dieses Bereichs ist der Kurvenverlauf bei RT in Abbildung 162 plausibel.

Bei -25 °C führt erst ein höherer EPR-Gehalt von $\geq 13\%$ zu einem deutlichen Zuwachs der Schlagzähigkeit von 6 kJ/m^2 bei 7% auf bis zu 33 kJ/m^2 bei 21% . Dies ist auch mittels der Matrixstege aus PP erklärbar, die bei $< 0\text{ °C}$ ($\cong T_g$ von PP) steifer sind als bei RT, was wiederum einen höheren EPR-Gehalt erfordert, um die Mechanik zu beeinflussen.

Talkum verringert im untersuchten Konzentrationsbereich von 9% bis 19% die Schlagzähigkeit nur leicht. Durch Beimengung dieser Hart-Komponente nimmt die Kerbschlagarbeit bei RT von 61 kJ/m^2 bei 9% TALC auf 56 kJ/m^2 bei 19% TALC ab. Bei -25 °C verhält sich das Material analog bei Werten zwischen 9 kJ/m^2 bei 9% TALC und 7 kJ/m^2 bei 19% TALC. Auch diese Beobachtungen sind literaturbekannt (vgl. Tabelle 1 und [8], S. 750).

Die Schlagzähigkeit der verwendeten PP-EPR-TALC-Compounds lässt sich durch den Kerbschlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 179-1 eindeutig unterscheiden. Dabei führt die Weichkomponente EPR zu einer Vervierfachung der Kerbschlagarbeit, wenn ihr Anteil von 0% auf 21% erhöht wird (bei 13% Talkum). Talkum beeinflusst die Schlagzähigkeit kaum (bei 13% EPR). Einflüsse der Probenposition, wie sie unter Kapitel 3.7.1.1 bei der Bruchdehnung auftraten, konnten nicht beobachtet werden.

3.7.2 Haftungsprüfung durch Peeltest

Ziel der Bestimmung mechanischer Substratparameter war es, mögliche Zusammenhänge zum kohäsiven Enthaftungsverhalten des Lacks herzustellen. Denn bei diesem Versagensbild wird die Abzugskraft beim Peeltest ausschließlich von den oberflächennahen mechanischen Eigenschaften des Substrats bestimmt. Voraussetzung dafür ist, dass die Haftungskraft des Lacks ausreichend hoch ist und es auch zum gewollten Substratbruch kommt. Für das bisherige kommerzielle Substrat *Mat09* (13 % EPR, 13 % TALC) hat sich dafür ein Sauerstoffschwellenwert der Substratoberfläche von 5,7 Atom% gezeigt (vgl. Kapitel 3.5.4), der bei einer Beflammgeschwindigkeit von $v_b = 1200$ mm/s erreicht wird. Die mechanischen Tests ergeben, dass insbesondere bei Verringerung des EPR- oder TALC-Anteils die Zugfestigkeit steigt (vgl. Kapitel 3.7.1.1). Somit ist davon auszugehen, dass für diese „festeren“ Substrate ein höherer Sauerstoffschwellenwert gilt. Daher wird eine Stufe langsamer beflammt, nämlich mit $v_b = 800$ mm/s (B800).

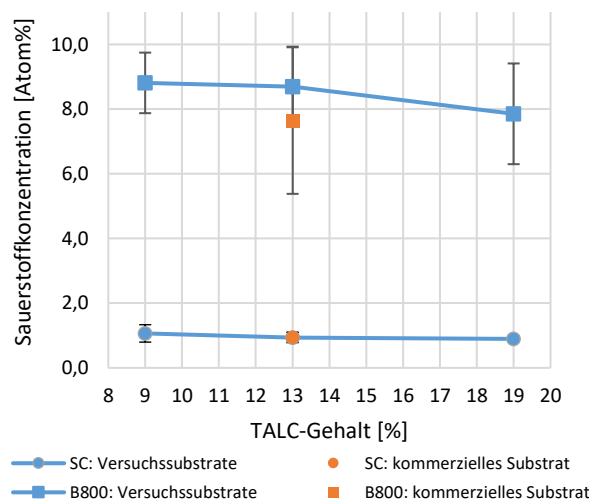
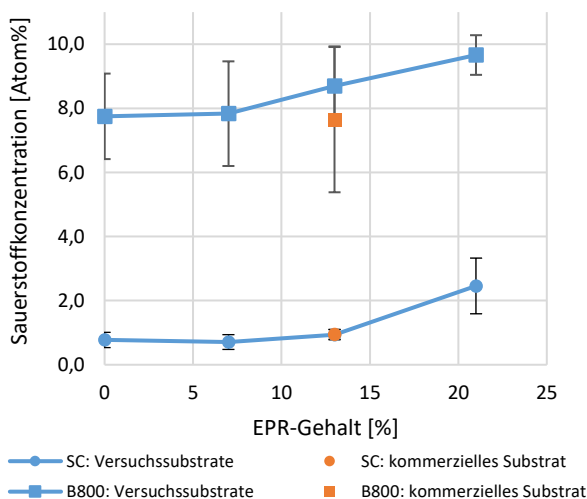


Abbildung 164: Verhalten der Sauerstoffkonzentration nach Reinigung (SC) und Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13%; Daten aus XPS-Analyse der Versuchssubstrate *Mat01*, *Mat02*, *Mat03*, *Mat04* und des kommerziellen Substrats *Mat09*; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen der AB-Plattenseite (nach Abbildung 116, $n = 6$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A64 bis Tabelle A70

Abbildung 165: Verhalten der Sauerstoffkonzentration nach Reinigung (SC) und Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) bei variablem TALC Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13%; Daten aus XPS-Analyse der Versuchssubstrate *Mat01*, *Mat05*, *Mat06* und des kommerziellen Substrats *Mat09*; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen der AB-Plattenseite (nach Abbildung 116, $n = 6$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A64 bis Tabelle A70

Abbildung 164 zeigt das Verhalten der Sauerstoffkonzentration bei steigendem EPR-Gehalt (13 % TALC) nach *SnowClean*-Reinigung (SC) und nach Beflammen (B800). Die Durchführung der XPS-Messungen erfolgt analog zu Kapitel 3.5.4, wobei nur die 6 Beprobungsstellen der AB-Plattenseite vermessen werden (vgl. Abbildung 116), da der Peeltest ausschließlich auf der B-Plattenhälfte eingesetzt wird.

Bis 7 % EPR bleibt die Sauerstoffkonzentration nach SC bei ca. 0,8 Atom% und nach B800 bei ca. 8 Atom%. Steigt der EPR-Gehalt weiter, nimmt die Sauerstoffkonzentration in beiden Kurven zu und erreicht bei 21 % EPR über 2 Atom% nach SC bzw. fast 10 Atom% nach Beflammung. Ein möglicher Grund ist, dass amorphes EPR leichter oxidierbar ist als das teilkristalline PP. Hinweise dazu geben Farris et al [44]. Dadurch entsteht bereits beim Spritzguss ein höherer Oxidationsgrad auf der Oberfläche, der sich auch nach der Reinigung (SC) zeigt. Dementsprechend werden auch nach der Beflammung bis zu 2 Atom%-Punkte höhere Sauerstoffkonzentrationen detektiert. Nichtsdestotrotz liegen die erhaltenen Sauerstoffkonzentrationen nach Beflammung mit 8-10 Atom% sehr nahe am Wert des kommerziellen Substrats aus Kapitel 3.5.4 mit 8 Atom% und damit deutlich oberhalb des Schwellenwerts von 5,7 Atom%. Ein Aufschmelzen der Oberfläche ist nicht zu beobachten.

Aus Abbildung 165 geht hervor, dass der Talkumanteil kaum Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche hat. Das bedeutet zum einen, dass kaum Talkum an der Oberfläche vorhanden ist und zum anderen der detektierte Sauerstoff allein vom Polymer selbst (Abbau-/Oxidationsprodukten) oder von Additiven stammt.

Der Lackierprozess zur Herstellung der Peelproben erfolgt analog zu Kapitel 3.2.2. Der Peelttest wird wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben durchgeführt. Eine Differenzierung nach Beprobungsflächen erfolgt nicht. Sofern das Schadensbild identisch ist (hier: einheitlich Substratbruch), wird ein Mittelwert aus 10 bis 12 Proben gebildet. Zunächst wird nochmal auf eine Fragestellung Bezug genommen, die sich in Kapitel 3.7.1.1 ergeben hat. Dort wurde beobachtet, dass am Plattenrand bis zu doppelt so große Bruchdehnungen auftraten wie in der Plattenmitte. Hier zeigt sich die Anisotropie der Probenplatte, verursacht durch den Spritzgussprozess (vgl. Abbildung 152). Es stellt sich die Frage, ob sich diese Heterogenität der mechanischen Eigenschaften auch bei Überprüfung der Oberflächenfestigkeit des Substrats zeigt (Peelttest mit Substratbruch). Der Abzug des Peelstreifens erfolgt von Plattenrand zu Plattenmitte. Somit sollte im Weg-Kraft-Diagramm ein Trend erkennbar sein. Abbildung 166 zeigt ein Diagramm des Materials *Mat01*. Die Peelkraft bleibt, mit Ausnahme der ersten 10 mm, annähernd konstant bei ca. 43 N/20mm. Alle anderen Substrate verhalten sich ähnlich. Die mittels Peelttest geprüfte Eigenschaft des Substrats steht in keinem Zusammenhang mit einer variablen Bruchdehnung innerhalb eines Bauteils.

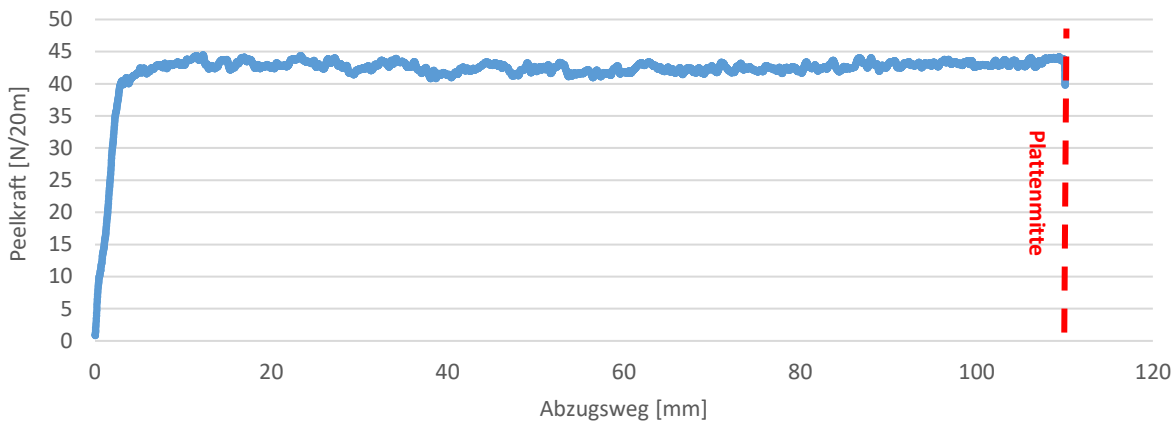


Abbildung 166: Abzugsweg-Peelkraft-Diagramm einer Peelprobe der Plattenseite B (Schleifgrad des Substrats: 320) aus Material Mat01 mit 13 % TALC und 13 % EPR; Beflammung: $v_b = 800$ mm/s; zur Probenorientierung siehe Abbildung 139; Abzug erfolgt stets maximal bis zur Plattenmitte (gestrichelte Linie), Schadensbild: Substratbruch

Die nachgewiesene Inhomogenität der Probenplatte in Form unterschiedlicher Bruchdehnungen wird sich bei jedem Spritzgussbauteil in einer mehr oder weniger ausgeprägten Form zeigen. Offensichtlich wirkt sich dieser „makroskopische“ Effekt aber nicht auf die kohäsive Festigkeit der obersten 20 μm (Größenordnung der abgelöste Substratschichtdicke) aus. Es zeigt sich, dass das Abschälen einer oberflächlichen Schicht nicht direkt mit mechanischen Tests an Bulk-Material verglichen werden kann und Heterogenitäten im Bulk nicht zwangsläufig den gesamten Materialquerschnitt betreffen.

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass vor allem EPR bei Substratbrüchen eine wichtige Rolle spielt. So sollen die gescherten und weichen Partikel an der Substratoberfläche eine Schwachstelle darstellen (vgl. Kapitel 2.4.2.1).

In Abbildung 167 ist die Peelkraft bei Substratbruch gegen den EPR-Gehalt aufgetragen (Talkumgehalt konstant bei 13 %). Die Peelkraft nimmt ausgehend von 34 N/20mm bei 0 % EPR bis 46 N/20mm bei 21 % EPR stetig zu. Das kommerzielle Substrat weicht nicht vom Versuchssubstrat ab. Dieser Trend ist überraschend, da man eher einen „erweichenden“ Effekt des EPR erwartet hätte. Georg Michler beschreibt in einem Kapitel zu „High-Impact Rubber-Modified Polymers“, dass der „Rubber“ EPR als Rissverhinderer wirkt. Dies macht seine Wirkung in schlagzähen Compounds aus (vgl. Kapitel 3.7.1.2). Breitet sich ein Riss in der PP-Matrix aus, so stoppt er zunächst am EPR-Partikel und breitet sich erst verzögert weiter aus. ([85], S. 350-371) Ein ähnlicher Mechanismus könnte auch beim Peelttest zum Tragen kommen, da dort das Material stetig weiter eingerissen wird. Unklar ist, wie sich der Kurvenverlauf bei noch höheren EPR-Gehalten entwickelt. Wobei diese Betrachtung für Konstruktionsanwendungen uninteressant ist.

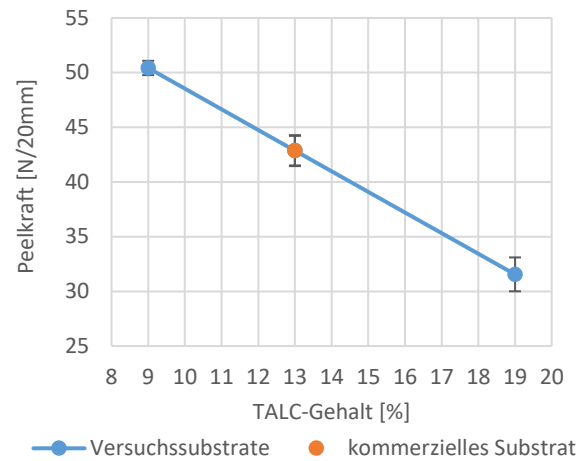
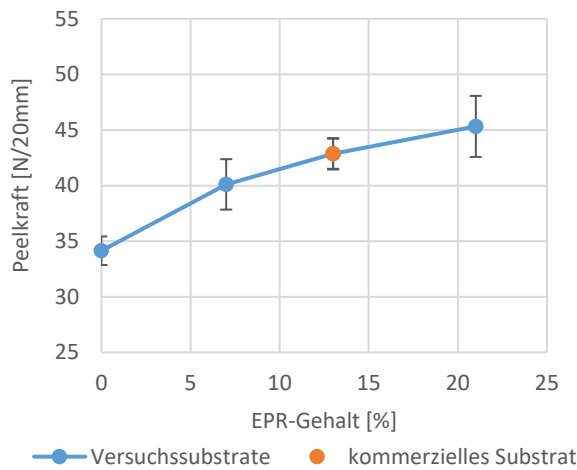


Abbildung 167: Verhalten der Peelkraft bei variablem EPR Gehalt mit konstantem TALC Gehalt von 13 %; Daten aus Peelttest an den Versuchssubstraten Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und dem kommerziellen Substrat Mat09; Mittelwertbildung über die Beprobungsflächen der Plattenseite B (nach Abbildung 116 und Abbildung 139); $n = 10-12$; $\mu \pm \sigma$; Schadensbild: Substratbruch; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A71 bis Tabelle A77

Abbildung 168: Verhalten der Peelkraft bei variablem TALC Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Peelttest an den Versuchssubstraten Mat01, Mat05, Mat06 und dem kommerziellen Substrat Mat09; Mittelwertbildung über die Beprobungsflächen der Plattenseite B (nach Abbildung 116 und Abbildung 139); $n = 10-12$; $\mu \pm \sigma$; Schadensbild: Substratbruch; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A71 bis Tabelle A77

Noch deutlicher ist der Einfluss des Talkums. Hierzu wurde bereits in Kapitel 3.5.3 festgestellt, dass an der Bruchfläche nach Peelttest Talkumplättchen offen liegen und parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, was eine schwächende Wirkung vermuten lässt. Tatsächlich zeigt Abbildung 168, dass die Peelkraft linear von 50 N/20mm bei 7 % TALC auf 32 N/20mm bei 19 % TALC abfällt. Dies entspricht einer Abnahme der Oberflächenfestigkeit des Substrats von 36 %. Die Talkumplättchen bilden kaum Bindungskräfte zu PP aus und liegen parallel zur Oberfläche. Dadurch erreicht das Substrat bei Zug senkrecht zur Oberfläche nur eine geringe Festigkeit. Die Zugprüfung zeigte hier kaum einen Einfluss, da die Belastungsrichtung parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Die Zunahme an Talkum in der Bruchebene ist auch mikroskopisch nachweisbar (siehe Kapitel 3.7.3).

Es bleibt festzuhalten, dass Talkum den deutlichsten Einfluss auf die Oberflächenfestigkeit von TPO hat. Es führt zu einer oberflächennahen Schwächung, die jedoch im Bulk-Material mechanisch nicht nachweisbar ist. In Bezug auf EPR verhält sich die Peelkraft ähnlich wie die Schlagzähigkeit. Beide Größen steigen bei zunehmendem EPR-Gehalt. Ob dieser Zusammenhang kausal ist, lässt sich nicht endgültig sagen. Offensichtlich verursacht der Peelttest eine gemischte Belastungsform, die weder einer reinen Zugbelastung noch einer reinen Schlagbelastung entspricht. Erwiesenermaßen ersetzt bei TPOs keine der beschriebenen Bulk-Prüfungen die selektive Testung der oberflächennahen Strukturen.

3.7.3 Morphologie und Schadensbilder

In diesem Kapitel wird auf einige charakteristische morphologische Beobachtungen eingegangen und, wo möglich, eine Beziehung zu den Resultaten der Prüfungen in den vorhergehenden Kapiteln 3.7.1 und 3.7.2 hergestellt.

Zunächst soll ein Bild der Scherwirkung des Spritzgussprozesses dargelegt werden, da diese Eigenschaft in der Literatur als maßgebend für Enthftungsvorgänge innerhalb des Substrats angesehen wird.

In Abbildung 169 sind beispielhaft Kryo-Querschnitte (-100 °C) des Materials *Mat06* (13 % TALC, 19 % EPR) in verschiedenen Tiefen dargestellt. Alle anderen Materialien liefern ein ähnliches Bild. Die Fließrichtung im Spritzguss verläuft von oben nach unten. Die EPR-Partikel sind durch 24-stündiges Anlösen mit n-Heptan als Hohlräume sichtbar. Talkum ist als aufgehellte, graue und längliche Struktur zu erkennen. Im Bild „0 µm“ in Abbildung 169, welches die obersten 20 µm des Tiefenprofils zeigt, ist bis 2 µm kaum EPR erkennbar. Geht man tiefer, erscheint es in stark gestreckter Form. Die Talkumplättchen und ihre Ausrichtung parallel zur Oberfläche sind gut erkennbar. Bei 50 µm Tiefe treten die EPR-Partikel als längliche, gescherte Strukturen in Erscheinung, wobei ihre Form bei Tiefen >150 µm wieder kompakter und kugelförmiger wird. Geht man noch tiefer, lässt sich an den EPR-Partikeln keine Orientierung mehr erkennen. Anhand einer Großfeldaufnahme im Zentrum des Bauteils bei 1500 µm (Seele) lässt sich mit Hilfe der hellen Talkumplättchen gut das Fließverhalten der Schmelze nachvollziehen. Talkum bleibt annähernd bis zur Seele parallel zur Oberfläche orientiert. EPR hingegen weist nur bis ca. 150-300 µm eine deutliche Orientierung auf.

Dieser Versuch macht deutlich, dass sich der Begriff „orientierte Schicht“ immer auf bestimmte Strukturen und Eigenschaften beziehen muss. Fujiyama et al. nutzen Polarisationsmikroskopie an Dünnschnitten und ermittelten an TALC-gefülltem PP eine Schichtdicke von 0,7 bis 0,05 µm, abhängig von den Prozessbedingungen des Spritzgusses [27] (vgl. Kapitel 2.4.2). Die gleichen Forscher untersuchen auch Kristalllamellen von PP direkt an der Oberfläche, die nur einige nm dick sind [34]. Pennington et al. sowie Kiland et al. verwenden die Methode fourier transformed infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS), um den Schichtaufbau und die tiefenabhängige Anreicherung z.B. von Talkum in Tiefen bis ca. 15 µm zu untersuchen [30, 31, 37].

Die Kristallinität betreffend finden Nihlstrand et al., dass bei TPOs bis 200 nm Tiefe

ein höherer amorpher Anteil nachweisbar ist als bei 800 nm. [58] Das deckt sich mit dem Sachverhalt, dass beim Spritzguss an der Werkzeugwand sehr hohe Abkühlraten vorherrschen, die zu amorphen Strukturen führen (vgl. Kapitel 2.1.5). Erst in größerer Tiefe wirkt der orientierende Effekt der fließenden Schmelze.

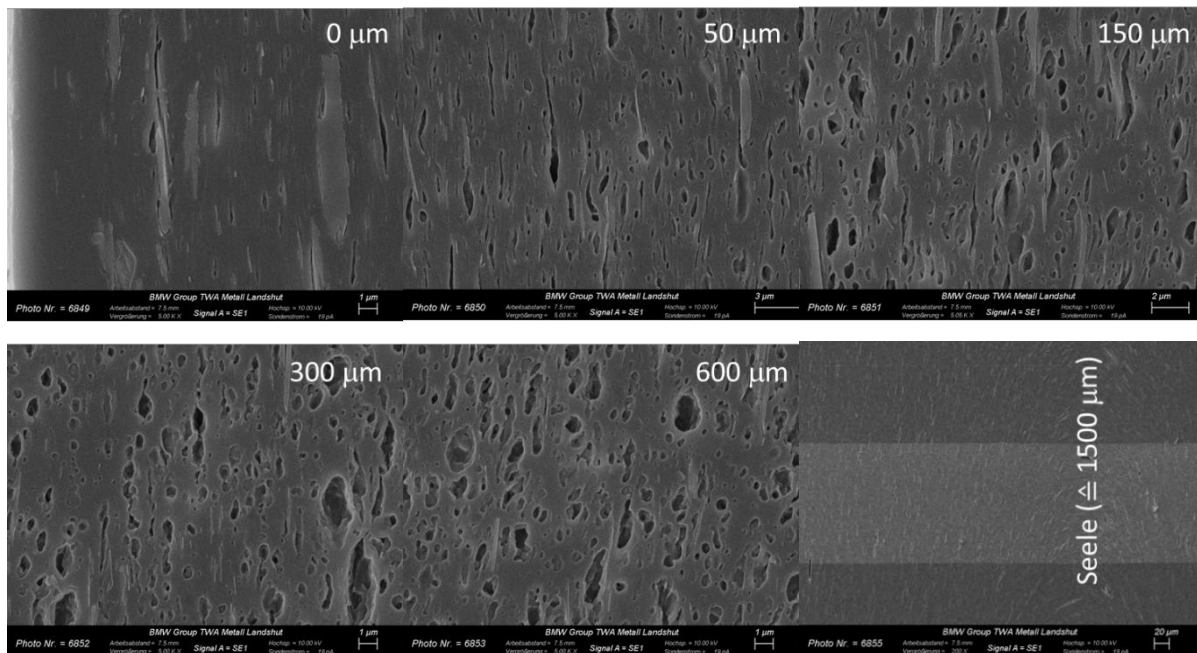


Abbildung 169: REM-Aufnahmen (Bildbreite: 20 µm; bei „Seele“: 500 µm) von Kryo-Querschnitten (-100 °C) in angegebenen Tiefen des Materials Mat06 (13 % TALC, 19 % EPR); Oberfläche stets nach links orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; 24 h Anlösen der Probe mit n-Heptan macht ehemalige EPR-Partikel als Hohlräume sichtbar; Talkum als längliche Strukturen erkennbar

Abbildung 170 zeigt den Versuch, die orientierte Schicht, ähnlich wie Fujiyama et al., durch Polarisationsmikroskopie nachzuweisen. Dazu werden mittels Mikrotom Dünnschnitte von 10 µm Dicke erzeugt. Mangels Transmission, verursacht durch den zugesetzten Farbstoff Ruß, ist eine eindeutige Beurteilung kaum möglich. Es lässt sich optisch ein ca. 350 µm breiter hellerer Bereich feststellen, der auf die gescherte Struktur hindeuten kann. Rein größenordnungsmäßig würde dieses Ergebnis zur Analyse der EPR-Partikelform passen (bis 150-300 µm länglich geschert, vgl. Abbildung 169).

Das Tiefenprofil an TPO ergibt, dass die EPR-Partikel schon in ca. 300 µm Tiefe ihre orientierte Struktur verlieren, wohingegen Talkum bis in die Seele des Spritzgussbauteils orientiert bleibt. Es ist davon auszugehen, dass durch veränderte Spritzgussparameter dieser Effekt in Grenzen beeinflusst werden kann. Besonders auffallend ist aber die Ausrichtung der Talkumplättchen bis in große Tiefen, da sich diese als Hauptursache für Lackablösung mit Substratbruch erwiesen hat (vgl. Kapitel 3.7.2).

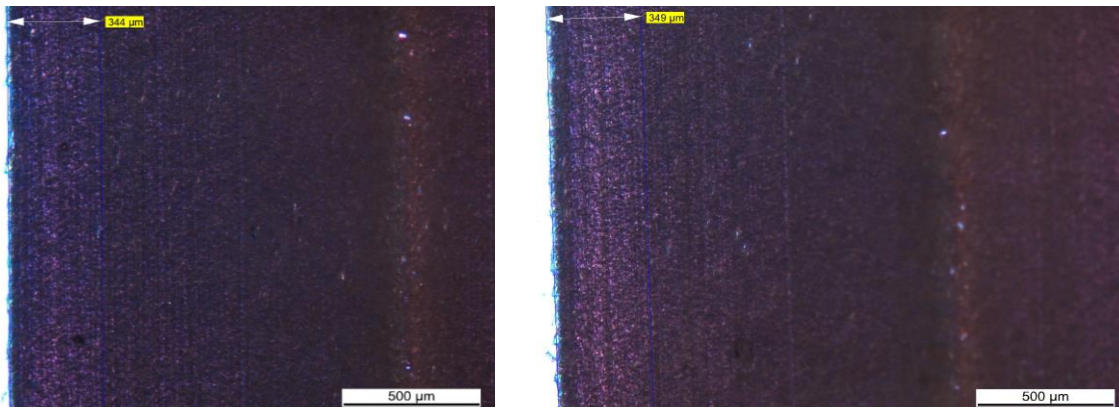


Abbildung 170: Versuch der lichtmikroskopischen Darstellung der gescherten Schicht (Beschriftung: 344 μm bzw. 349 μm): Durchlicht-Polarisationsaufnahmen zweier Dünnschnitte (10 μm) im Querschnitt an Material Mat06; Oberfläche stets nach links orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; mangels ausreichender Transmission ist die Scherschicht nicht eindeutig zuzuordnen

Der Literaturvergleich zeigt, dass einzelne Erkenntnisse bestätigt werden konnten, so z.B. eine rein „erscheinende“ PP-Schicht von ca. 2 μm Dicke an der Oberfläche (vgl. [4, 26]) sowie die allgemein bekannte Scherstruktur in spritzgegossenem TPO (vgl. [86]). Was den Begriff „orientierte Schicht“ betrifft, gibt es offensichtlich, je nach Fachwissenschaft, sehr unterschiedliche Auffassungen.

Nach Kapitel 3.7.1 besitzt das kommerzielle Material *Mat09* gegenüber dem Versuchsmaterial *Mat01* eine um ca. 5 % geringere Zugfestigkeit und eine um 6 % höhere Schlagzähigkeit (bei 23 °C), obwohl diese identische Materialzusammensetzungen aufweisen. Beim Peelttest hingegen ist keine signifikante Abweichung feststellbar (vgl. Kapitel 3.7.2). Daraus ist zu schließen, dass sich die beiden Substrate strukturell unterscheiden müssen.

Abbildung 171 zeigt Kryo-Querschnitte der Materialien an der Oberfläche (0 μm) und im Zentrum des Bauteils (1500 μm). Generell fällt auf, dass die EPR-Partikelgröße bei *Mat09* deutlich geringer ist als bei *Mat01*. Dies verändert vor allem das Bild an der Oberfläche, wo bei *Mat09* nur sehr feine langgestreckte Partikel zu sehen sind. Labee et al. stellen fest, dass die Zugfestigkeit von TPO mit steigender EPR-Partikelgröße zunimmt [87], wohingegen die Schlagzähigkeit nach Stricker et al. abnimmt [88]. *Mat01* erreicht möglicherweise durch die größeren EPR-Partikel eine höhere Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Reduzierung der Schlagzähigkeit. Auf die Oberflächenfestigkeit des Substrats wirkt sich dieser Unterschied aber, nach den Ergebnissen in Abbildung 167 (Peelttest), nicht aus.

Diese Erkenntnisse bestätigen erneut zum einen, dass bei spritzgegossenem TPO nicht direkt von Bulk-Eigenschaften auf oberflächennahe Eigenschaften geschlossen werden kann, und zum anderen der Peelttest eine Mischbelastung am Substrat erzeugt.

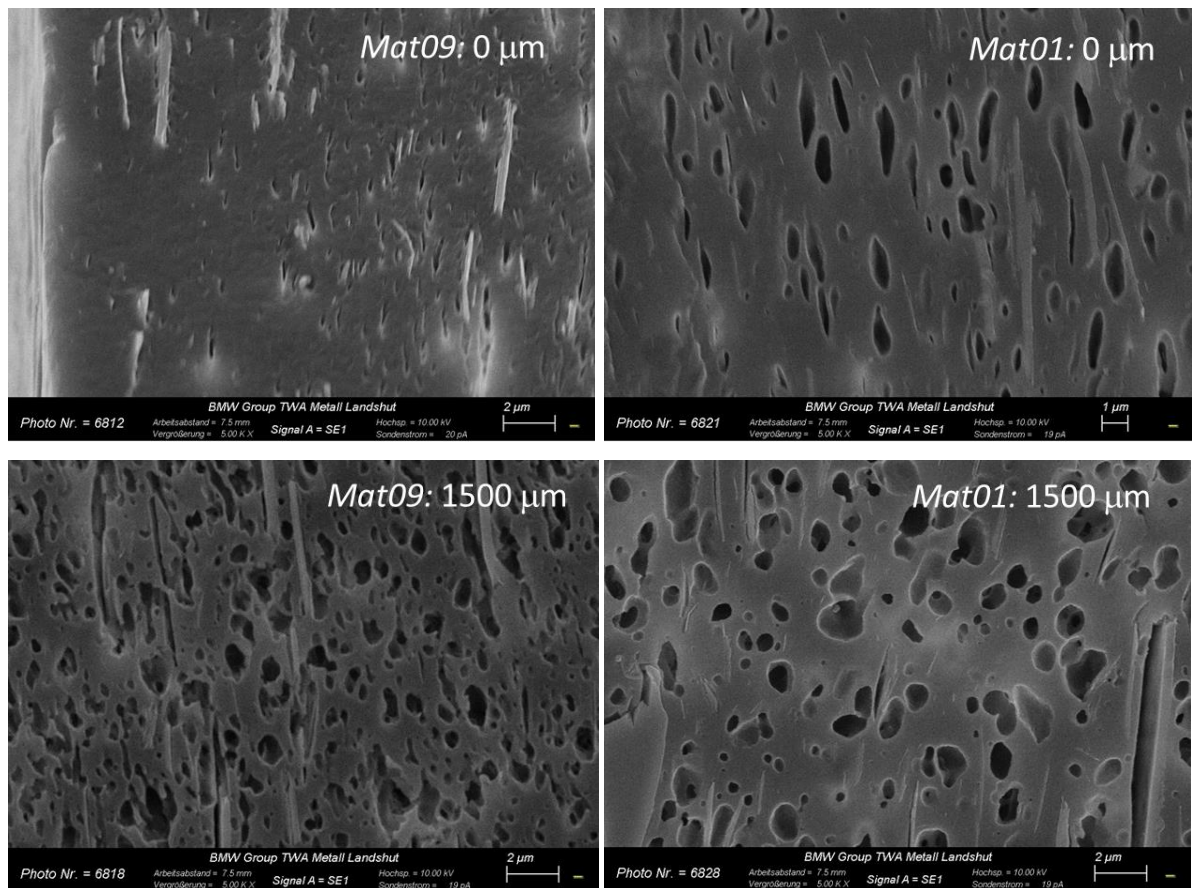


Abbildung 171: REM-Aufnahmen von Kryo-Querschnitten (-100 °C) des Versuchsmaterials Mat01 und des kommerziellen Materials Mat09 oberflächennah und bei 1500 μm Tiefe; beide Materialien enthalten identische EPR- und TALC-Konzentrationen (13 % EPR, 13 % TALC) Oberfläche stets nach links orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; 24 h Anlösen der Probe mit Heptan macht ehemalige EPR-Partikel als Hohlräume sichtbar; Talkum als längliche Strukturen erkennbar

Der Füllstoff Talkum hat sich bisher als entscheidender Einflussfaktor zur Schwächung der Festigkeit der Substratoberfläche herausgestellt. Insbesondere die Ausrichtung der Talkumplättchen parallel zur Oberfläche spielt eine wichtige Rolle. Aufnahmen der Bruchfläche auf Substratseite nach Peelttest in Abbildung 172 bis Abbildung 174 zeigen, dass bei zunehmendem Talkum-Gehalt des Substrats auch mehr Talkum in der Bruchfläche zu erkennen ist.

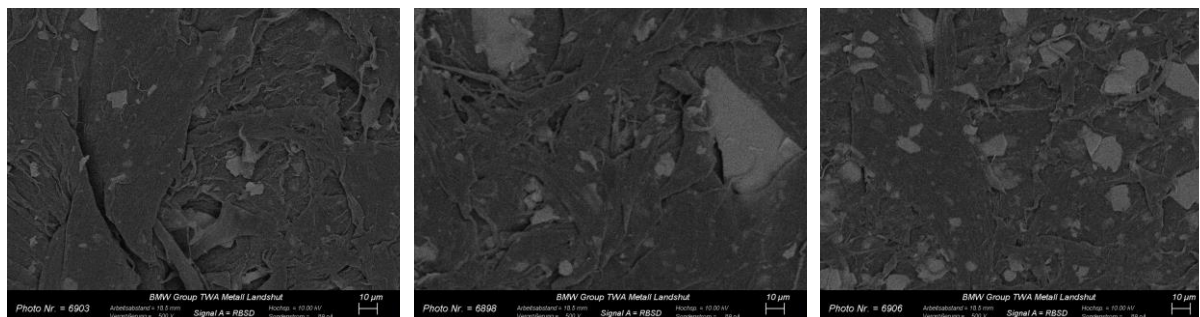


Abbildung 172: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 μm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat05: 9 % Talkum, 13 % EPR

Abbildung 173: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 μm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat01: 13 % Talkum, 13 % EPR

Abbildung 174: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 μm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat06: 19 % Talkum, 13 % EPR

Experimentaltteil

Die geringe Wechselwirkung zwischen Talkum und PP-Matrix ist das Kernproblem. Um diese zu verstärken, kann die Talkumboberfläche modifiziert werden [89, 90]. Velasco et al. verwenden dazu Silane und vergleichen die mechanischen Eigenschaften von PP, das mit vorbehandeltem und unbehandeltem Talkum compoundingiert war. Sie erreichen durch Vorbehandlung eine Steigerung der Zugfestigkeit um 30 % bei 15 % Talkumanteil, wohingegen die Schlagzähigkeit größtenteils unverändert bleibt. [90] Ob sich die Silan-Modifikation von Talkum auch günstig auf die Oberflächenfestigkeit auswirken würde, lässt sich zwar vermuten, aus diesen Untersuchungen aber nicht ableiten.

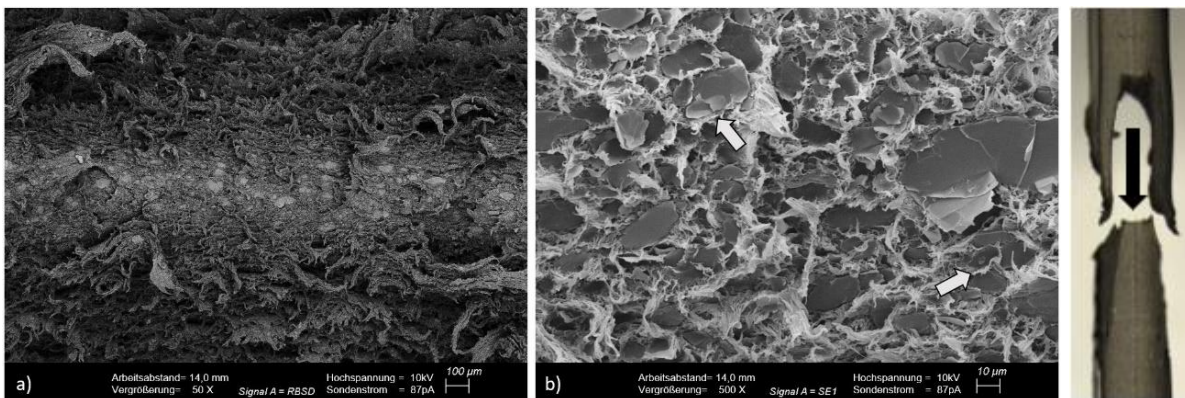


Abbildung 175: REM-RBSD-Aufnahmen der Bruchfläche in Draufsicht nach Zugversuch von Mat06; rechts: Illustration zur Aufnahmeorientierung; links: Übersicht; mittig: Detailaufnahme im Bereich der Seele des Bauteils (Zentrum) mit Markierung einiger Talkumplättchen

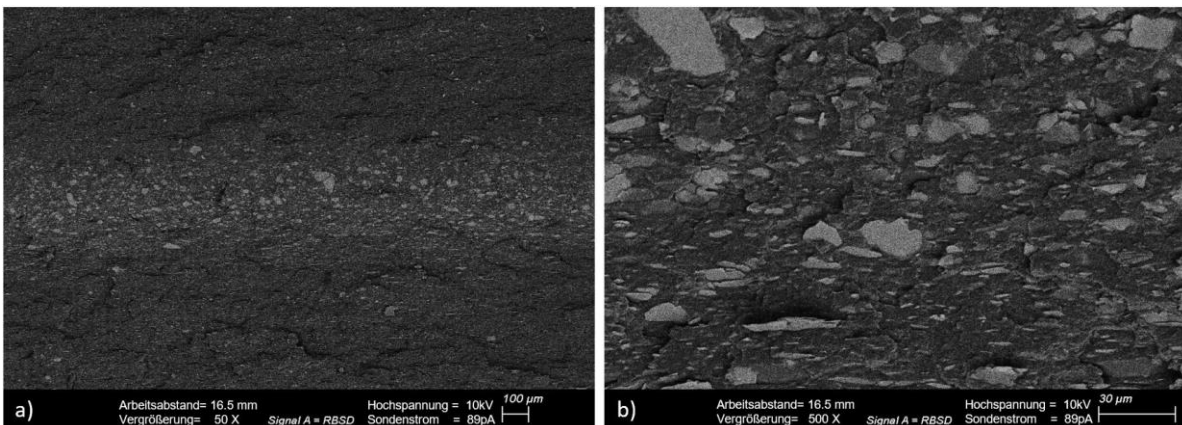


Abbildung 176: REM-RBSD-Aufnahmen in Draufsicht der Bruchfläche nach Kerbschlagversuch von Mat06; links: Übersicht; rechts: Detailaufnahme im Bereich der Seele des Bauteils (Zentrum) mit deutlich sichtbaren Talkumplättchen

Interessant ist, dass die Talkum-Orientierung auch im Bulk zu nachweisbaren Effekten führt. So zeigt die Bruchfläche nach Zugversuch nahe der Bauteilseele offen liegendes Talkum (siehe Abbildung 175 mittig). Die Bruchfläche ist hier eher glatt, wohingegen weiter außen Polymerfahnen zu erkennen sind (siehe Abbildung 175 links). Die charakteristische Bruchgeometrie, wie sie in Abbildung 175 rechts nochmal dargestellt ist, geht demnach nicht allein auf

unterschiedliche Polymerstrukturen zurück (mehr amorphe und dehnbare Anteile in den oberflächennahen Schichten, vgl. Kapitel 3.7.1.1), sondern wird auch durch die Talkum-Orientierung gefördert: Mittig reißt das Material früher, da dort ein größerer Anteil an Talkumplättchen senkrecht zur Zugrichtung im Zugversuch steht, als abseits der Seele (vgl. Abbildung 169: Struktur nahe Seele). Auch die Bruchflächen nach Kerbschlagversuch in Abbildung 176 zeigen die beschriebene Struktur.

3.7.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Komponenten EPR und Talkum auf mechanische Kenngrößen von thermoplastischen Olefinen untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Frage:

Lässt sich die Tendenz zur Lackablösung in Form des Versagensbildes *Substratbruch* durch mechanische Bulk-Prüfungen vorhersagen?

Wie erwartet verringert EPR Zugfestigkeit sowie E-Modul bei gleichzeitiger Steigerung der Schlagzähigkeit. Talkum beeinflusst Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit kaum, steigert aber den E-Modul.

In Bezug auf die Lackhaftung konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung der unterschiedlichen Substrate mit einer Beflammgeschwindigkeit von 800 mm/s zu Sauerstoffkonzentrationen zwischen 8 und 10 Atom% führt, was nah am bisherigen Wert von 8 Atom% liegt. Wie die Resultate des Peeltests gezeigt haben, ist dieser Aktivierungsgrad ausreichend, um durchgängig das Schadensbild Substratbruch zu erzielen. Das bedeutet, dass die Adhäsionskräfte des Lacks bei allen Materialien die kohäsiven Kräfte des Substrats übertreffen. Daher stellen die durchgeführten Peeltests eine Prüfung der Oberflächenfestigkeit des Substrats dar.

Sie zeigen, dass EPR, entgegen der Erwartung, sogar die Oberflächenfestigkeit steigert. Dieser Effekt könnte durch die rissverzögernde Wirkung des EPRs erklärt werden. Talkum hingegen führt zwischen 9 % und 19 % Gehalt zu einer Abnahme der Peelkraft um 36 %. Als entscheidend hat sich besonders die Ausrichtung der Talkumplättchen parallel zur Oberfläche herausgestellt. Die geringe Wechselwirkung des Talkums zur PP-Matrix führt dazu, dass das oberflächennahe Substrat bei senkrechter Zugbelastung (beim Peeltest) geschwächt ist. Die Talkumplättchen wirken dann wie flächige Fehlstellen.

Durch Bulk-Prüfungen lässt sich dieses lokale Phänomen nicht vorhersagen, da dort über den gesamten Querschnitt getestet wird. Dennoch zeigt sich auch bei der Zugprüfung, dass die Talkumorientierung das Bruchbild beeinflusst. Der Prüfling reißt zuerst in der Seele, da dort mehr Talkum senkrecht zur Zugrichtung ausgerichtet ist (neben weiteren Gründen wie z.B. unterschiedliche Kristallinitätsgrade).

Morphologisch wurde festgestellt, dass sich die Orientierung der Talkum- und EPR-Partikel im Tiefenprofil unterscheidet. Talkum ist annähernd bis zu Seele (hier 1500 μm) in Flussrichtung (parallel zur Oberfläche) ausgerichtet. EPR weist bereits bei 300 μm Tiefe keine Vorzugsrichtung mehr auf.

Durch Veränderung der Spritzgussparameter lässt sich die Strukturierung von EPR beeinflussen ([8], S. 45-51; [25, 26]). Es ist aber zu erwarten, dass Talkum durch sein großes Aspektverhältnis auch bis in große Tiefen immer in Flussrichtung orientiert bleibt. Eine Stärkung des oberflächennahen Substrats durch Optimierung des Spritzgussprozesses scheint daher bei Talkum-gefülltem TPO als unwahrscheinlich, sollte aber noch durch Versuche eruiert werden.

Es ist entscheidend zu erwähnen, dass die durchgeführten Versuche mittels Peeltest die Lackhaftung bei Raumtemperatur bewerten und das Verhalten im Druckwasserstrahltest davon abweichen kann. Dies liegt zum einen an der Temperaturkomponente, die der DST mitbringt (Wassertemperatur: 60 °C; vgl. Kapitel 3.4.4) und zum anderen an den unterschiedlichen Prüfgeometrien. Dementsprechend könnte EPR im Prüfverfahren DST auch zu einer schwächenden Komponente werden. Für einen Methodenvergleich muss der DST auf TPOs aber reproduzierbar durchzuführen sein, was momentan laut Kapitel 3.3 und 3.4 nicht gegeben ist.

Für den Fall des Talkums erzeugt aber auch der Druckwasserstrahltests in der Laborpraxis auf lackiertem „Dünwandmaterial“ außergewöhnlich viele Ausfälle. Dieser spezielle TPO-Compound enthält besonders hohe Konzentrationen an Talkum (> 30 %), um steife Bauteile bei geringer Wandstärke (< 2 mm) zu fertigen. Vorteil ist die höhere Abkühlrate im Spritzguss, die unmittelbar mit einer Prozessbeschleunigung verbunden ist (vgl. Kapitel 2.1.4). Im Gegenzug kommt es bei diesem lackierten Substrat, bedingt durch Talkum, gehäuft zu Substratbrüchen. Bei Entwicklung derartiger Materialien gilt es neben den mechanischen Bulk-Eigenschaften ganz besonders auf die Oberflächenfestigkeit zu achten, insbesondere, wenn ein Lackauftrag vorgesehen ist. Die Fragestellung richtet sich dann nicht mehr primär auf die Adhäsion, sondern auf die tiefenaufgelösten mechanischen Eigenschaften des Substrats.

4 Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Ursachen für Lackablösungen an lackiertem, spritzgegossenem, thermoplastischem Olefin (TPO) nach Druckwasserstrahltest (DIN EN ISO 16925) aufzuklären. Kernaspekte sind die große Streuung der DST-Ergebnisse (zeitlich, räumlich) sowie der Beitrag des Substrats am Schadensbild.

Erste Versuche zeigen, dass auch ein präziser Beprobungsplan an den geprüften Bauteilen (Stoßfängern) keine Verringerung der Streuung der DST-Ergebnisse bewirkt und weiterhin keine Hotspots nachweisbar sind. Im Schadensbild ist bei Lackablösung aufgerautes Substrat zu beobachten, was auf mangelnde Substratfestigkeit als eine mögliche Ursache schließen lässt.

Die zweite Hypothese, dass der Spritzgussprozess durch seine scherende Wirkung auf die Substratschmelze (vor allem an der Oberfläche) schwächend wirkt und dadurch Lackablösungen fördert, konnte durch den DST nicht nachgewiesen werden. Die darauffolgende Validierung des DST an verschiedenen Lackhaftungsqualitäten (auf TPO) belegt eine hohe intrinsische Streuung des Prüfverfahrens: Die Standardabweichungen der Stichproben ($n=28$) sind ähnlich groß wie ihre Mittelwerte. Untersuchungen zeigen unterschiedliche Prozesse an der angeritzten Lackschicht während des DST, die auf Einflüsse durch Ritzform, Prüfer und Wassertemperatur hindeuten. Hauptproblem ist die Prüfung eines Systems außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, wodurch infinitesimale Änderungen am angeritzten Substrat-Lack-Verbund über das Ablösen oder Standhalten des Lacks entscheiden.

Um den Parameter „Haftung“ und mögliche Prozesseinflüsse signifikant zu bestimmen, ist eine bestenfalls quantitative und reproduzierbare Methode notwendig. Der Peeltest, der ein in die Lackschicht eingebettetes Polyestergewebe als loses Ende für abschälende Zugversuche nutzt, hat sich nach einigen Vorversuchen für diese Zwecke bewährt. Durch ihn gelingt mittels eines eindeutigen Schadensbildes der Nachweis, dass das Substrat die schwächste Stelle des Gesamtverbunds darstellt. Das durch Beflammung aktivierte TPO-Substrat baut bis 5,7 Atom% Sauerstoff (Schwellenwert auf der Oberfläche) derart starke Adhäsionskräfte zur Lackschicht auf, dass diese die kohäsive Festigkeit des Substrats übertreffen. Die gemessene Abzugskraft durch Peeltest bleibt dann bis über 10 Atom% Sauerstoff annähernd konstant. Unter 5,7 Atom% Sauerstoff geht das Bruchbild nach

und nach in ein adhäsives Versagen über.

Darauffolgende Versuche beschäftigten sich hauptsächlich mit der Homogenität der Substrat- und Lackoberfläche im Hinblick auf verschiedene Oberflächeneigenschaften wie Morphologie, Benetzbarkeit, Sauerstoffgehalt, Kunststoffadditive und Haftung. Dabei stellt sich die Beflammung als eine stark heterogene Aktivierungsmethode dar, was in erster Linie auf ein ungleichmäßiges Flammenprofil zurückzuführen ist. Eine Optimierung der Brennerform würde hier zu einer schnelleren ganzflächigen Erreichung der nötigen Sauerstoffkonzentration führen und den Prozess beschleunigen.

Einflüsse des Spritzgussprozesses in Bezug auf die Aktivierbarkeit der TPO-Oberfläche können weder mittels Beflammung noch mittels homogener Plasma-Aktivierung nachgewiesen werden.

Die Erkenntnis, dass die beobachteten Lackablösungen bei ausreichender Aktivierung von mangelnder Festigkeit der Substratoberfläche herrühren, führt zum Ziel, das Substrat und seine Komponenten zu untersuchen. Es zeigt sich, dass vor allem die Talkumplättchen (TALC) durch ihre parallele Ausrichtung zur Oberfläche die Oberflächenfestigkeit um bis zu 36 % verringern und mechanische Bulk-Prüfungen diesen Trend nicht vorhersagen können. EPR, das im Verdacht stand, Ausfälle zu fördern, wirkt sich bis zu 21 % sogar günstig auf die Oberflächenfestigkeit aus.

5 Fazit

Das Prüfverfahren Druckwasserstrahltest (DST) hat seine Berechtigung als praxisnaher Test zur Sicherstellung der Widerstandsfähigkeit von Beschichtungen. Davon zu unterscheiden ist seine Verwendung als Lackhaftungstest.

Im Falle des Substrats TPO bzw. PP-EPR-TALC zeigen sich diesbezüglich deutliche Schwächen. Insbesondere bei guter Haftung (Sauerstoffschwellenwert der Aktivierung überschritten) fällt die große Streuung der Ergebnisse auf ($\mu \cong \sigma$). Dies lässt sich auf ein unvorhersehbares Verhalten des angeritzten Gesamtverbunds Lack-Substrat während der Testung zurückführen. Es ist zu erwarten, dass Modifikationen der Probenpräparation bspw. im Sinne einer Automatisierung zu verbesserter Reproduzierbarkeit führen. Dennoch wird dadurch ein reiner Haftungstest, wie der Peeltest, nicht ersetzt. Nachteilig ist anzuführen, dass der Peeltest im industriellen Umfeld aufwendiger in der Durchführung und momentan kein Standard ist. Auch in der gesichteten Literatur wird er nur selten eingesetzt.

Aus Sicht des Autors schließt der Peeltest die Lücke zwischen praxisnahen Tests wie Gitterschnittprüfung oder DST und hochwissenschaftlichen Verfahren auf Basis von Rasterkraftmikroskopie. Er liefert als ergänzende Methode semi-quantitative und anwendungsnahe Haftungsdaten von Beschichtungen und ermöglicht, wie im Fall dieser Arbeit, bei geringem Stichprobenumfang ($n < 6$) zuverlässige Aussagen.

Die gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf Charakteristika des DST auf lackiertem TPO und die schwächenden Effekte bestimmter Substratkomponenten und inhomogener Aktivierung fördern eine Sensibilisierung im Bereich Qualitätssicherung lackierter Kunststoffe.

Einen ersten Eindruck zur Häufigkeit des betrachteten Schadensbildes im Feld liefert eine kleine Studie an 91 gebrauchten Fahrzeugen (Laufleistung < 30.000 km) mit Lackschäden im Rahmen dieser Arbeit. Alle diese Fahrzeuge weisen als Vorschädigung Steinschläge an den Stoßfängern vorne oder hinten auf. Bei keinem der Fahrzeuge kann zusätzliche Lackablösung durch Waschprozesse des Kunden festgestellt werden. Auch wenn diese Stichprobe nicht ausreichend groß ist, wird deutlich, dass die Belastungen der Laborprüfung im Alltagsgebrauch des Fahrzeugs kaum auftreten.

Es bleibt demnach die Frage zu klären, welche Anforderungen an das lackierte Bauteil zu stellen sind und wie diese zuverlässig überprüft werden. Dazu sind umfangreiche Feldstudien und validierte Prüfverfahren nötig.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Querschnittschema des Gesamtsystems: spritzgegossenes PP-EPR-TALC-Substrat mit 2-Schicht-Lackaufbau	3
Abbildung 2: Strukturformel eines Ausschnitts der Polymerkette von isotaktischem Polypropylen	6
Abbildung 3: Schemen von Copolymeren; li: Statistisches Copolymer, re: Block-Copolymer (nach [13], S. 19).....	7
Abbildung 4: Übersicht der Kunststoffklassen mit Angabe üblicher Zugfestigkeiten in GPa (nach [8], S. 42).....	8
Abbildung 5: Mögliche Makrokonformationen eines Polymers (nach [11], S. 77)	9
Abbildung 6: Strukturelemente eines teilkristallinen Thermoplasten (nach [8], S. 38).....	10
Abbildung 7: Spritzgießzyklus (nach [17], S. 146).....	17
Abbildung 8: Aufbau einer Spritzgießmaschine (nach [17], S. 147)	18
Abbildung 9: Einflussfaktoren auf die inneren Eigenschaften eines Spritzgussbauteils (nach [8], S. 46).....	19
Abbildung 10: Schichtmodell zur Erklärung von Abkühlspannungen an Spritzgussbauteilen (nach, [8], S. 46).....	20
Abbildung 11: Entstehung der Molekülorientierung beim Spritzgießprozess (nach [8], S. 48).....	21
Abbildung 12: Bildung von Mikrofibrillen durch Verstrecken eines teilkristallinen Thermoplasten (nach [11], S. 79)	22
Abbildung 13: Bestimmung der Kristallisationstemperatur von nukleiertem und nicht nukleiertem PP mittels Abkühlkurven (10 °C/min); Basislinien verschoben (nach [20], S. 690)	23
Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens v und des Ausdehnungskoeffizienten β eines auf -20 °C abgeschreckten Polyvinylacetates (amorpher Thermoplast), der 0,02 h (T_g') bzw. 100 h (T_g'') getempert wurde. (nach [21], S. 452).....	24
Abbildung 15: Schema einer durch Spritzguss erzeugten, technischen Kunststoffoberfläche im Querschnitt (nach [23], S. 25)	25
Abbildung 16: Schichtaufbau von spritzgegossenem TPO nach Pennington et al. [31].....	28

Abbildung 17: Shish-Kebab Struktur einer spritzgegossenen PP-Oberfläche nach Fujiyama et al. [34].....	29
Abbildung 18: Prinzip der Trockeneisreinigung (SnowClean „SC“) (nach [41], S. 20)	30
Abbildung 19: Phasendiagramm von Kohlendioxid (nach [43], S. 79)	32
Abbildung 20: Mögliche Reaktion von Polypropylen zu Alkohol und Keton während des Beflammprozesses (nach [45])	36
Abbildung 21: 2-schichtiger Lackaufbau, wie in vorliegender Arbeit verwendet (nach [41], S. 123)	39
Abbildung 22: Filmbildungsprozess (nach [41], S. 128)	41
Abbildung 23: Polyurethanbildung aus Diisocyanat li. und Dialkohol re. (nach [41], S. 128)	42
Abbildung 24: Reaktionen der Isocyanat-Gruppe (nach [51], S. 89).....	42
Abbildung 25: Modifiziertes Polyurethan Makromolekül (nach [51], S. 93)	43
Abbildung 26: Mit ϵ -Caprolactam geblocktes Isocyanat zerfällt zu freiem Isocyanat (nach [51], S. 91)	43
Abbildung 27: Versagensarten bei Haftungsprüfungen an beschichteten Kunststoffen (nach [6], S. 106 außer d); Lack: blau, Substrat: schwarz.....	47
Abbildung 28: Diffusionstheorie bei Polymeren (nach [6], S. 109)	50
Abbildung 29: Peelkraft gegen Hildebrand-Löslichkeitsparameter des Klebstoffs (nach Iyengar und Erickson; [52], S. 151)	51
Abbildung 30: Rissausbreitung bei geometrisch planem Interface zwischen Substrat und Lack (nach [52], S. 156).....	52
Abbildung 31: Geometrisch gewundenes Interface zwischen Substrat und Lack (nach [52], S. 156)	52
Abbildung 32: Schema einer realen Verklebung im Querschnitt (nach [52], S. 160)	53
Abbildung 33: Kontaktwinkelmodell nach Young (nach [6], S. 34).....	53
Abbildung 34: Kovalente Bindung der Isocyanatgruppe an eine OH-Gruppe der aktivierten Kunststoffoberfläche (nach [6], S. 108).....	61
Abbildung 35: Quellung von TPO durch unterschiedliche Lösemittel nach 30 min bei 25 °C (nach [54])	63
Abbildung 36: Gitterschnittwerkzeug auf Lackoberfläche zur Durchführung der Gitterschnittprüfung.....	65

Abbildung 37: Gitterschnitt auf lackiertem PP-EPR-TALC-Material; Ritzabstand: außen: 2 mm, innen: 1 mm.....	65
Abbildung 38: Ritzschema des Andreaskreuzes zur Durchführung des Druckwasserstrahltests DIN EN ISO 16925 (nach [1])	66
Abbildung 39: Schema des Stirnabzugtests nach DIN EN ISO 4626 (nach [6], S. 112).....	68
Abbildung 40: Schema zum Versuchsaufbau des Peeltests	69
Abbildung 41: Geometrie der Peelfront im Querschnitt nach Spies und Kaelble ([52], S. 79).....	70
Abbildung 42: Prozessablauf zum lackierten Spritzgussbauteil	74
Abbildung 43: Vereinfachtes Schema des Beprobungsrasters für den Druckwasserstrahltest DST an einem Stoßfänger (STF); aus Geheimhaltungsgründen sind Konturen und Positionen leicht verändert	75
Abbildung 44: Markierte Beprobungsstellen 17, 20, 21 und 22 der rechten Seite eines STFs	75
Abbildung 45: Ritzen des Andreas-Kreuzes mittels Cuttermesser von Hand.....	75
Abbildung 46: Druckwasserstrahltest in Aktion	75
Abbildung 47: Ausfall mit gerundet 4 mm maximaler Ausfallbreite an Probe 6 des STF 002.....	76
Abbildung 48: maximale Ausfallbreiten nach DST für 4 identische Stoßfänger uni-weiß lackiert.....	76
Abbildung 49: Substratoberfläche nach DST des lackierten Bauteils; li: semi- kohäsives Versagen im Substrat; re: adhäsives Versagen.....	77
Abbildung 50: Querschnitt im Übergangsbereich: Intakte Lackschicht (re.); abgelöste Lackschicht nach DST (li.); semi-kohäsives Versagen im Substrat mit geringfügiger Substratablösung; weiße Schicht: Basislack; graue Schicht darüber: Klarlack; untere Bildhälfte: Substrat.....	77
Abbildung 51: Blick in das geöffnete Spritzgusswerkzeug mit fertiger Probenplatte inklusive Anguss	80
Abbildung 52: Füllstudie der Probenplatten, Anguss oben.....	81
Abbildung 53: Lackier-Skid bestückt mit unlackierten Probenplatten	82
Abbildung 54: Lackierte Probenplatte mit Beschriftung der Teilproben für DST vor dem Sägen, Plattenmaße: 196 mm x 246 mm x 3 mm.....	83

Abbildung 55: Zugesechnittene Einzelproben direkt nach dem Sägen zur Testung mittels DST, Streifenbreite ca. 34 mm.....	83
Abbildung 56: Scratchmaster 3000 von mtv zur Applikation von Ritzen definierter Tiefe	83
Abbildung 57: Detailaufnahme von Klinge und Abstandshaltern vor Ritzung einer Probe	83
Abbildung 58: Anzahl der Ausfälle nach DST; $n = 21$; $T_m = 183 \text{ °C}$; $T_w = 40 \text{ °C}$, $p_n = 200 \text{ bar}$	84
Abbildung 59: Anzahl der Ausfälle nach DST; $n = 21$; $T_m = 280 \text{ °C}$; $T_w = 40 \text{ °C}$, $p_n = 200 \text{ bar}$	84
Abbildung 60: Angeritzte Beispielprobe vor DST	85
Abbildung 61: Angeritzte Beispielprobe nach DST; kein Ausfall; Verschließung des Ritzes	85
Abbildung 62: Beispielprobe nach DST; Ausfall: semi-kohäsiv, maximale Ausfallbreite: 5 mm	85
Abbildung 63: Gemittelte Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$; $\mu \pm \sigma$	88
Abbildung 64: Ausfallraten nach DST mit Cutterklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; $n = 28$ ²	88
Abbildung 65: linke Hälfte: semi-kohäsives Versagen (Substrataufrauung) zwischen Basislack und Substrat nach DST; rechte Hälfte: umgeklappte Lackschicht.....	89
Abbildung 66: linke Hälfte: adhäsives Versagen zwischen Basislack und Substrat nach DST; rechte Hälfte: umgeklappte Lackschicht	89
Abbildung 67: Querschnitt durch Übergangsbereich zwischen adhäsivem Versagen (rechts) und semi-kohäsivem Versagen (links) nach DST; weiß: Basislackschicht; darüber Klarlackschicht; darunter Substrat.....	90
Abbildung 68: Mitte und rechts: flächiges adhäsives Versagen nach DST auf B1500-Proben; links: kein Ausfall mit Tendenz zur Ritzschließung auf B1500-Probe	90
Abbildung 69: Querschnitt durch Ritz vor DST	92
Abbildung 70: Querschnitt durch Ritz nach DST, kein Ausfall ³	92
Abbildung 71: Querschnitt durch Ritz vor DST	93
Abbildung 72: Querschnitt durch Ritz nach DST, Ausfall (semi-kohäsiver Bruch)	

4	93
Abbildung 73: Verhalten der Ritzbreiten 4 angeritzter Proben während Lagerung bei RT bis 30 d	94
Abbildung 74: Querschnitt durch Ritz mit 300 µm Tiefe (10 µm Dünnschnitt) unter Durchlicht bei polarisiertem Licht; oberste transparente Schicht: Klarlack; darunterliegende Schicht: Basislack; darunterliegend: Substrat ⁵	94
Abbildung 75: Ausfallbreiten und Ausfallraten je Ritztiefe und Klinge nach DST; n = 28; B800-Proben; $\mu \pm \sigma$	95
Abbildung 76: mittlere Ritztiefe je Klinge und Nennritztiefe; n = 16; B800-Proben; $\mu \pm \sigma$	95
Abbildung 77: Querschnitte durch 3 Cutter-Ritze mit Nenn-Ritztiefen von 60 µm bis 300 µm und einem Sikkens-Ritz mit 100 µm Nenn-Tiefe.....	96
Abbildung 78: Gemittelte Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; n = 28; $\mu \pm \sigma$	97
Abbildung 79: Ausfallraten nach DST mit Sikkensklinge für drei Beflammgeschwindigkeiten v_b ; n = 28 ⁶	97
Abbildung 80: Vergleich der Auswirkung einer seitlich verkippten Ritzung (45°-Markierung) und zwei korrekt durchgeführter Ritzungen (mit 90° und ✓ markiert) nach DST.....	98
Abbildung 81: Übergangsbereich zwischen semi-kohäsivem und rein kohäsivem Versagen im Substrat nach DST mit mehreren parallelen Ritzen (abweichend zu DIN EN ISO 16025).....	98
Abbildung 82: Substrat Draufsicht nach Versagen durch DST mit mehreren parallelen Ritzen (abweichend zu DIN EN ISO 16025); Schadensbild zeigt die Versagensarten semi-kohäsiver Bruch (gräulich) und adhäsiver Bruch (schwarz) verursacht durch Kontamination mit Fingerabdruck.....	98
Abbildung 83: Querschnitt durch 4 exemplarische Ritze der Prüfer 1 bis 4 bei Durchführung mittels Cuttermesser von Hand und ohne Ritztiefeinstellung; Prüfer 1-2: Laien; Prüfer 3-4: Profis.....	99
Abbildung 84: Gemittelte Ausfallbreiten und Ausfallraten je Prüfer nach DST mit Cutterklinge; n = 28; B800-Proben	100
Abbildung 85: Mittlere Ritztiefe je Prüfer für DST mit Cutterklinge; n = 4;	

B800-Proben.....	100
Abbildung 86: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) bei 60° C Wassertemperatur; sehr starker Ausfall; weitere Daten: siehe Anhang Abbildung A9 bis Abbildung A16.....	100
Abbildung 87: Ausfallanteil der bestrahlten Fläche nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) bei variabler Wassertemperatur nach Daten aus Anhang Abbildung A9 bis Abbildung A16.....	101
Abbildung 88: Gewebe03; SEFAR PETEX 07-64/45; PET; Dicke: 45 µm; eingebettet in Lackschicht der Probenplatte	105
Abbildung 89: Querschnitt-Schema des optimal eingebetteten Gewebes in der Lackschicht	105
Abbildung 90: li: Draufsicht auf korrekt eingebettetes Gewebe03, i.O.-Bereich; re: Querschnitt	106
Abbildung 91: li: Draufsicht auf mangelhaft eingebettetes Gewebe bei Benetzungsstörung des Basislacks, n.i.O.-Bereich; re: Querschnitt.....	106
Abbildung 92: Zugprüfmaschine mit Rollenschäl-vorrichtung bei Durchführung des Peeltests	107
Abbildung 93: Peeltest einer Probe in Aktion.....	107
Abbildung 94: Weg-Kraft-Diagramm für drei Peeltests mit Gewebe03, Probe 3.3. weist geringere Länge auf, sodass bei 73 mm Abzugsweg die Probe zu Ende ist und das Gewebe komplett abgelöst wird; roter Kasten: Auswertebereich.....	108
Abbildung 95: Darstellung der Probenplatte mit eingebettetem Gewebe03 und Markierung der drei Einzelproben für Peeltest (gestrichelte Kästen).....	108
Abbildung 96: Mittlere Peelkräfte der Proben 3.1. bis 3.2 im Auswertebereich von Abbildung 94; $\mu \pm \sigma$	109
Abbildung 97: Ganzflächiger Substratbruch nach Peeltest erkennbar an der grauen Bruchfläche der abgezogenen weißen Lackschicht (nach rechts umgeklappt), die mit schwarzem Substrat überzogen ist	109
Abbildung 98: Weg-Kraft Diagramm für drei Peeltests mit Gewebe01 und Markierung der n.i.O.-Bereiche	109

Abbildung 99: Darstellung der Probenplatte mit eingebettetem Gewebe01 und Markierung der drei Einzelproben für den Peeltest (gestrichelte Kästen) und n.i.O.-Bereichen (rot) durch „Laschenbildung“	109
Abbildung 100: Gemittelte Peelkräfte für verschiedene Beflammgeschwindigkeiten v_b , $n = 6$, $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A9	111
Abbildung 101: Übergangsbereich zwischen kohäsivem und semi-kohäsivem Bruch nach Peeltest, erkennbar an der Aufrauung der Substratoberfläche und an den teilweise vorhandenen Substratresten an der abgezogenen Lackunterseite (rechte Bildhälfte)	112
Abbildung 102: Semi-kohäsiver Bruch nach Peeltest, erkennbar an der Aufrauung der Substratoberfläche in der linken Bildhälfte und am Fehlen von Substrat an der abgezogenen Lackunterseite (rechte Bildhälfte)	112
Abbildung 103: Adhäsives Versagen nach Peeltest, erkennbar an der intakten Substratoberfläche (linke Bildhälfte) ohne Aufrauung.....	112
Abbildung 104: Draufsicht auf kohäsives Versagensbild innerhalb des Substrats nach Peeltest; abgezogene Lackschicht nach rechts umgeklappt, um anhaftende Substratreste zu zeigen	113
Abbildung 105: Draufsicht auf adhäsives Versagensbild zwischen Substrat und Lack nach Peeltest; abgezogene Lackschicht (weiß) nach rechts umgeklappt ⁷	113
Abbildung 106: Querschnitt durch die Peelfront bei kohäsivem Versagen (Substratbruch) nach Peeltest; die Substratoberfläche wird hier bis in 22 μm Tiefe verletzt.....	113
Abbildung 107: Querschnitt durch Substrat nach Peeltest mit adhäsivem Versagen; Substratoberfläche unbeschädigt.....	113
Abbildung 108: REM-RBSD-Aufnahme der Substratoberfläche in Draufsicht nach Peeltest mit kohäsivem Versagen; Materialkontrast zeigt Talkumplättchen (hellgrau) die sich gegen die dunkelgraue Matrix (PP-EPR) abheben.....	114
Abbildung 109: Lichtmikroskopische Aufnahme der Substratoberfläche in Draufsicht nach Peeltest mit kohäsivem Versagen; Talkumplättchen sind als helle, weiße Bereiche erkennbar.....	114

Abbildung 110: Lichtmikroskopische Aufnahme der unlackierten Substratoberfläche in Draufsicht; Parallele Strukturen stellen Negativabdruck der geschliffenen Oberfläche des Spritzgusswerkzeugs dar.....	114
Abbildung 111: REM-Aufnahme der unlackierten Substratoberfläche in Draufsicht; schuppenartige Strukturen deuten auf oberflächlich liegendes Talkum hin	114
Abbildung 112: PP-EPR-TALC-Proben auf Probenteller zur XPS-Messung; weiße Markierungen dienen der Probenorientierung	116
Abbildung 113: XPS-Spektrum der unbeflammten PP-EPR-TALC-Oberfläche mit C1s-Signal und O1s-Signal	116
Abbildung 114: Mittlere Sauerstoffkonzentrationen ($n = 12$) und Peelkräfte ($n = 6$) nach unterschiedlicher Vorbehandlung; B400 bis B1500: Beflammstufen; „SC“: SnowClean-Reinigung; „U“: unbehandelt; $\sigma \pm \text{SEM}$	116
Abbildung 115: Vergleich von DST (Ausfallrate) und Peeltest an lackiertem PP-EPR-TALC; Datengrundlage: Kapitel 3.3.2, 3.4.2 und 3.5.3 ..	118
Abbildung 116: Schema der Probenplatten-Vorderseite mit Beprobungsstellen und entsprechenden Beprobungsflächen (blaue Rahmen) für Schleifgrad 320: B1-B3 und für Schleifgrad 180: A1-A3	121
Abbildung 117: Schema der Probenplatten-Rückseite mit Beprobungsstellen und entsprechenden Beprobungsflächen (blaue Rahmen) für Schleifgrad 600: D1-D3 und für Schleifgrad 400: C1-C3.....	121
Abbildung 118: Probenplatte mit den Schleifgraden 600 = D (li.) und 400 = C (re.)	121
Abbildung 119: Lichtmikroskopische Aufnahme der Markierung zur Beprobungsstelle C3 auf der Probenplatte aus Abbildung 118.....	121
Abbildung 120: Flächenrauheit S_a an den einzelnen Beprobungsstellen der Probenplatte; ermittelt durch Fokusvariation-Mikroskopie bei einer Messfläche von je $500 \times 500 \mu\text{m}^2$; Grenzwelligkeit: $800 \mu\text{m}$; Mittelwertbildung über drei Platten ($n = 3$); jeder Buchstabe entspricht einem Schleifgrad: A: 180, B: 320, C: 400, D: 600; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A10	123
Abbildung 121: Einfluss der Vorbehandlung auf die Flächenrauheit S_a für die	

- Schleifgrade: 320 = B, 400 = C, 600 = D; $n = 3$; $\mu \pm \sigma$;
 Diagramme für weitere Rauheitsparameter: siehe Anhang
 Abbildung A28 bis Abbildung A31 124
- Abbildung 122: Oberflächenrelief-Aufnahmen (obere Reihe) und Tiefenprofile
 (untere Reihe) der Substratoberfläche an der Beprobungsstelle
 A2 bei unterschiedlicher Vorbehandlung; Messbereich:
 500 x 500 μm^2 ; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender
 Geschwindigkeit in mm/s..... 125
- Abbildung 123: Streifenmuster (von rechts oben nach links unten) auf einer
 beflamnten Probenplatte (B400) mit Stanzlöchern nach
 Probennahme für XPS-Messungen; Muster setzt sich auf
 benachbarter Platte (im Skid) fort; Schema des Beflambrenners
 mit Bewegungsrichtung eingezeichnet 126
- Abbildung 124: Sauerstoffkonzentration an den unterschiedlichen Streifentypen
 S und M der Probenplatte B400 aus Abbildung 123; $n = 6$; $\mu \pm \sigma$.. 126
- Abbildung 125: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Bildbreite: 600 μm) der
 verschiedenen Bereiche des Streifenmusters ähnlich dem aus
 Abbildung 123 nahe der Beprobungsstellen A3 bis D3;
 S: glänzende Bereiche, Schleifspuren des Spritzgusswerkzeugs
 noch erkennbar; M: matte Bereiche, Schleifspuren nicht mehr
 erkennbar 127
- Abbildung 126: Kontaktwinkel Θ -Wasser und Oberflächenenergien γ der
 Substratoberfläche nach Vorbehandlung durch Beflammung mit
 $v_b = 400$ mm/s (B400) und $v_b = 1500$ mm/s (B1500) sowie
 SnowClean-Reinigung (SC); Mittelwertbildung über alle
 Beprobungsstellen der Plattenvorderseite (A1-A3 und B1-B3,
 siehe Abbildung 116); $n = 6$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang
 Tabelle A11 129
- Abbildung 127: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach
 Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400$ -1500 mm/s
 (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U:
 unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung jeweils über die vier
 Schleifgrade (180, 320, 400, 600) der Messpositionen 1, 2 oder 3
 (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$;

	Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A12 bis Tabelle A17.....	130
Abbildung 128:	Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche bei unterschiedlichen Schleifgraden; Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen des entsprechenden Schleifgrads (A1-A3 für 180, B1-B3 für 320, C1-C3 für 400, D1-D3 für 600; siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 3$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A12 bis Tabelle A17	131
Abbildung 129:	Experimentelle und um Rauheit korrigierte (nach Gleichung (21)) Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche bei unterschiedlichen Schleifgraden; Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s, Datengrundlage: Kontaktwinkel: Anhang Tabelle A13, Rauheit: Abbildung A28 bis Abbildung A31.....	131
Abbildung 130:	Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung jeweils über die vier Schleifgrade (180, 320, 400, 600) der Messpositionen 1, 2 oder 3 (siehe Abbildung 117 und Abbildung 116); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23.....	133
Abbildung 131:	Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) bei verschiedenen Schleifgraden nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s (B400-B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC); U: unbehandelte Oberfläche; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen des entsprechenden Schleifgrads: A1-A3 für 180, B1-B3 für 320, C1-C3 für 400, D1-D3 für 600 (siehe Abbildung 116 und Abbildung 117); $n = 4$; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23	133
Abbildung 132:	Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Sauerstoffkonzentration auf der Substratoberfläche,	

	Mittelwertbildung über alle 12 Beprobungsstellen; n = 12; $\mu \pm \text{SEM}$; Datengrundlage: Anhang: Sauerstoff: Tabelle A18 bis Tabelle A23, Kontaktwinkel: Tabelle A12 bis Tabelle A17.....	135
Abbildung 133:	Sauerstoffkonzentration der Substratoberfläche (XPS) gegen Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800\text{-}1500$ mm/s (B800-B1500); Messung direkt nach Aktivierung und nach 6 Mo Lagerzeit; n = 12; $\mu \pm \text{SEM}$; Datengrundlage: Anhang: Tabelle A18 bis Tabelle A23 (direkte Messung) und Tabelle A24 (nach 6 Mo)	135
Abbildung 134:	CD-Seite der Probenplatte zersägt in drei Einzelproben für Additivanalytik der Oberfläche an den Beprobungsflächen C1-C3 (rechte Hälfte) und D1 D3 (linke Hälfte); oberer und unterer Randbereich wird verworfen.....	137
Abbildung 135:	Gefaltete Einzelproben für Additivanalytik; Beprobungsflächen zeigen nach außen	137
Abbildung 136:	Gefaltete Einzelprobe während des Einwirkvorgangs	138
Abbildung 137:	Verteilung der Additive 2,2´methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (NucAg), Myristinsäure (MyrAc) und Palmitinsäure (PalmAc) über die Positionen 1, 2 und 3 der unbehandelten Substratoberfläche anhand MS-Counts nach Abspülversuch; Blindwerte mit angegeben (Blind), Mittelwertbildung über jeweils 4 Beprobungsflächen der entsprechenden Position; n = 4; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A25	139
Abbildung 138:	Verteilung der Additive 2,2´methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (NucAg), Myristinsäure (MyrAc) und Palmitinsäure (PalmAc) über die Positionen 1, 2 und 3 der SnowClean-gereinigten Substratoberfläche anhand MS-Counts nach Abspülversuch; Blindwerte (Blind) mit angegeben, Mittelwertbildung über jeweils 4 Beprobungsflächen der entsprechenden Position; n = 4; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A25	140
Abbildung 139:	Schema der Probenplatte mit den drei aufgelegten Gewebestreifen à 50 mm Breite auf der B-Seite (Schleifgrad 320);	

An jeder Beprobungsfläche (1 bis 3) lassen sich maximal zwei Peelproben à 20 mm Breite (schwarze Rahmen) entnehmen..... 141

Abbildung 140: Lackierte Probenplatte mit den drei eingebetteten Gewebestreifen; Einbettung größtenteils in Ordnung; Randbereiche der Gewebe zeigen leichte Benetzungsstörungen und werden bei der Präparation der Peelstreifen abgetrennt..... 141

Abbildung 141: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Messpositionen nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400-1500$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A26 bis Tabelle A33 142

Abbildung 142: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Messpositionen bei unterschiedlichen Schleifgraden nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A26 bis Tabelle A33..... 142

Abbildung 143: Abgelöste Substrat-schichtdicke nach Peeltest bei $v_b = 400-1200$ mm/s; $n = 5$; $\mu \pm SEM$; Einzeldaten siehe Anhang Tabelle A34 143

Abbildung 144: Querschnitt durch B400-Peelprobe an der Peelfront mit Vermessung der abgelösten Substratschichtdicke: $d = 11 \mu\text{m}^{10}$.. 143

Abbildung 145: Atmosphärendruck-Plasmaanlage PlasmaBeam F7300N der Fa Diener zur Vorbehandlung von Oberflächen 144

Abbildung 146: Lichtmikroskopische Draufsicht-Aufnahmen (Bildbreite: 1,3 mm) am Messpunkt A2 (vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116) zum Einfluss der Geschwindigkeit der Plasmadüse auf die Oberflächenstruktur des Substrats; von unten rechts nach oben links: abnehmende Düsendeschwindigkeit und damit zunehmender Energieeintrag..... 145

Abbildung 147: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung; gemittelt über alle Messpunkte der AB-Plattenseite ($n = 6$, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); Zahl nach „P“ gibt die Geschwindigkeit der Plasmadüse in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A35 bis Tabelle A41.. 146

Abbildung 148: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach

Beflammung; gemittelt über alle Messpunkte der AB-Plattenseite (n = 6, vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116); Zahl nach „B“ gibt die Beflammgeschwindigkeit in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A18 bis Tabelle A23	146
Abbildung 149: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung; gemittelt über alle Messpunkte des entsprechenden Schleifgrads: A1 A3 für 180 und B1-B3 für 320 (n = 3); vgl. Abbildung 117 und Abbildung 116; Zahl nach „P“ gibt die Geschwindigkeit der Plasmadüse in mm/s wieder; $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A35 bis Tabelle A41.....	146
Abbildung 150: Sauerstoffkonzentrationen der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung an den Positionen 1 bis 3 (A-Seite) bei $v_p = 300$ mm/s; Mittelwertbildung über vier Plattenausrichtungen zur Kompensation des Aktivierungsgradienten (Aufheizung der Plasmadüse während Prozess); n = 4; $\sigma \pm SEM$; Einzeldaten: Anhang Tabelle A42.....	147
Abbildung 151: Entnahmeschema für 8 Zugproben des Typs A2 nach DIN EN ISO 20753 à 152 mm x 20 mm x 4 mm aus der Probenplatte.....	152
Abbildung 152: Bruchdehnung ϵ_b über die Prüfstellen 1-8 (vgl. Abbildung 151) der 7 Substrate (vgl. Tabelle 12) ermittelt durch Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min); rote Dreiecke: Mittelwert über alle Materialien; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49	153
Abbildung 153: Querschnitte durch die Versagenszonen der Zugstäbe nach Zugprüfung von Mat01 an den Prüfstellen 1-8 (nach Abbildung 151); mittige Rissentstehung ist markiert.....	154
Abbildung 154: Verhalten des E-Moduls bei variablem Talkum-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten (n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49	155

Abbildung 155: Verhalten der Zugfestigkeit bei variablem Talkum-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten (n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49..... 155

Abbildung 156: Verhalten des E-Moduls bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten (n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49..... 156

Abbildung 157: Verhalten der Zugfestigkeit bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Daten aus Zugprüfung (DIN EN ISO 527-1 und 2, Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min) der Versuchssubstrate Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 3-6 (nach Abbildung 151) von 3 Versuchsplatten (n = 12); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A43 bis Tabelle A49..... 156

Abbildung 158: Beispiele von Dehnungs-Spannungs-Kurven der Zugprüfung bei vier unterschiedlichen EPR-Gehalten (0 %, 7 %, 13 %, 21 %) und konstantem TALC-Gehalt von 13 %; geprüfte Substrate: Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 157

Abbildung 159: Detailausschnitt der Dehnungs-Spannungs-Kurven aus Abbildung 158 zur Veranschaulichung der zunehmenden Steigung (zunehmender E-Modul) bis 1 % Dehnung bei sinkendem EPR-Gehalt (21 %, 13 %, 7 %, 0 %) und konstantem TALC-Gehalt von 13 % 157

Abbildung 160: Entnahmeschema für 18 Kerbschlagproben (DIN EN ISO 179-1) à 80 mm x 10 mm x 4 mm aus der

Probenplatte	158
Abbildung 161: links: Kerbschlagprobe nach Prüfung mit Scharnierbruch; mittig: Kerbschlagprobe nach Prüfung mit Komplettbruch; rechts: lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts durch die Kerbung des Prüflings (vor Prüfung) mit Vermessung des Kerbwinkels (45°) und des Kerbgrundradius (0,25 mm) (nach DIN EN ISO 179-1 [81]).....	159
Abbildung 162: Verhalten der Kerbschlagarbeit bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Prüfung bei 23 °C und -25 °C; Daten aus Kerbschlagprüfung (DIN EN 179-1) der Versuchssubstrate Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 1-12 (nach Abbildung 160, $n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A50 bis Tabelle A63.....	160
Abbildung 163: Verhalten der Kerbschlagarbeit bei variablem TALC-Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Prüfung bei 23 °C und -25 °C; Daten aus Kerbschlagprüfung (DIN EN 179-1) der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Prüfstellen 1-12 (nach Abbildung 160, $n = 12$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A50 bis Tabelle A63.....	160
Abbildung 164: Verhalten der Sauerstoffkonzentration nach Reinigung (SC) und Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) bei variablem EPR-Gehalt mit konstantem TALC-Gehalt von 13 %; Daten aus XPS-Analyse der Versuchssubstrate Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die Beprobungsstellen der AB-Plattenseite (nach Abbildung 116, $n = 6$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A64 bis Tabelle A70	162
Abbildung 165: Verhalten der Sauerstoffkonzentration nach Reinigung (SC) und Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) bei variablem TALC Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus XPS-Analyse der Versuchssubstrate Mat01, Mat05, Mat06 und des kommerziellen Substrats Mat09; Mittelwertbildung über die	

- Beprobungsstellen der AB-Plattenseite (nach Abbildung 116, $n = 6$); $\mu \pm \sigma$; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A64 bis Tabelle A70..... 162
- Abbildung 166: Abzugsweg-Peelkraft-Diagramm einer Peelprobe der Plattenseite B (Schleifgrad des Substrats: 320) aus Material Mat01 mit 13 % TALC und 13 % EPR; Beflammung: $v_b = 800$ mm/s; zur Probenorientierung siehe Abbildung 139; Abzug erfolgt stets maximal bis zur Plattenmitte (gestrichelte Linie), Schadensbild: Substratbruch 164
- Abbildung 167: Verhalten der Peelkraft bei variablem EPR Gehalt mit konstantem TALC Gehalt von 13 %; Daten aus Peeltest an den Versuchssubstraten Mat01, Mat02, Mat03, Mat04 und dem kommerziellen Substrat Mat09; Mittelwertbildung über die Beprobungsflächen der Plattenseite B (nach Abbildung 116 und Abbildung 139); $n = 10-12$; $\mu \pm \sigma$; Schadensbild: Substratbruch; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A71 bis Tabelle A77..... 165
- Abbildung 168: Verhalten der Peelkraft bei variablem TALC Gehalt mit konstantem EPR-Gehalt von 13 %; Daten aus Peeltest an den Versuchssubstraten Mat01, Mat05, Mat06 und dem kommerziellen Substrat Mat09; Mittelwertbildung über die Beprobungsflächen der Plattenseite B (nach Abbildung 116 und Abbildung 139); $n = 10-12$; $\mu \pm \sigma$; Schadensbild: Substratbruch; Einzeldaten: siehe Anhang Tabelle A71 bis Tabelle A77..... 165
- Abbildung 169: REM-Aufnahmen (Bildbreite: 20 μm ; bei „Seele“: 500 μm) von Kryo-Querschnitten (-100 °C) in angegebenen Tiefen des Materials Mat06 (13 % TALC, 19 % EPR); Oberfläche stets nach links orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; 24 h Anlösen der Probe mit n-Heptan macht ehemalige EPR-Partikel als Hohlräume sichtbar; Talkum als längliche Strukturen erkennbar 167
- Abbildung 170: Versuch der lichtmikroskopischen Darstellung der gescherten Schicht (Beschriftung: 344 μm bzw. 349 μm): Durchlicht-Polarisationsaufnahmen zweier Dünnschnitte (10 μm) im Querschnitt an Material Mat06; Oberfläche stets nach links

- orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; mangels ausreichender Transmission ist die Scherschicht nicht eindeutig zuzuordnen 168
- Abbildung 171: REM-Aufnahmen von Kryo-Querschnitten (-100 °C) des Versuchsmaterials Mat01 und des kommerziellen Materials Mat09 oberflächennah und bei 1500 µm Tiefe; beide Materialien enthalten identische EPR- und TALC-Konzentrationen (13 % EPR, 13 % TALC) Oberfläche stets nach links orientiert; Flussrichtung im Spritzguss von oben nach unten; 24 h Anlösen der Probe mit Heptan macht ehemalige EPR-Partikel als Hohlräume sichtbar; Talkum als längliche Strukturen erkennbar ... 169
- Abbildung 172: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 µm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat05: 9 % Talkum, 13 % EPR 169
- Abbildung 173: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 µm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat01: 13 % Talkum, 13 % EPR 169
- Abbildung 174: REM-RBSD-Aufnahme (Bildbreite: 220 µm) der Bruchfläche des Substrats in Draufsicht nach Peelttest (Substratbruch); Mat06: 19 % Talkum, 13 % EPR 169
- Abbildung 175: REM-RBSD-Aufnahmen der Bruchfläche in Draufsicht nach Zugversuch von Mat06; rechts: Illustration zur Aufnahmeorientierung; links: Übersicht; mittig: Detailaufnahme im Bereich der Seele des Bauteils (Zentrum) mit Markierung einiger Talkumplättchen 170
- Abbildung 176: REM-RBSD-Aufnahmen in Draufsicht der Bruchfläche nach Kerbschlagversuch von Mat06; links: Übersicht; rechts: Detailaufnahme im Bereich der Seele des Bauteils (Zentrum) mit deutlich sichtbaren Talkumplättchen 170

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einfluss von Füllstoffen auf Eigenschaften des Kunststoffs (nach [8], S. 747).....	14
Tabelle 2: Eigenschaften verschiedener PP-Compounds (nach [8], S. 465)	14
Tabelle 3: Kenngrößen teilkristalliner Thermoplaste (nach [20], S. 681)	24
Tabelle 4: Kategorien der Lacksysteme (nach [41], S. 121)	38
Tabelle 5: Beispielrezepturen für lösemittelbasierte 2K-PUR-Klarlacke zur Kunststofflackierung mit abnehmender Elastizität von A nach C; unten: Erklärungen zu den Positionen (nach [6], S. 86)	44
Tabelle 6: Prüfparameter für Druckwasserstrahltest nach DIN EN ISO 16925 [1].....	66
Tabelle 7: Kennwerte des verwendeten kommerziellen PP-EPR-TALC-Materials Mat09 der Firma Borealis.....	74
Tabelle 8: Spritzgussparameter zur Provozierung von Lackablösungen; Nachdruck konstant bei $p_n = 200$ bar	81
Tabelle 9: Beflammparameter für Spritzgussversuche	82
Tabelle 10: Spritzgussparameter für Probenplatten aus Mat09 zur Validierung des DST; T_m : Massetemperatur; v_e : Einspritzgeschwindigkeit; T_w : Werkzeugtemperatur; p_n : Nachdruck	86
Tabelle 11: Beflammparameter für Probenplatten zur Validierung des DST.....	87
Tabelle 12: Überblick über die Zusammensetzungen der PP-EPR-TALC-Versuchsmaterialien Mat01-Mat06; Mat09 ist ein kommerzielles Substrat, das in den bisherigen Versuchen Verwendung fand; Bezugsquelle: Fa. Borealis	151
Tabelle 13: Spritzgussparameter für Probenplatten zur Klärung des Substrateinflusses; T_m : Massetemperatur; v_e : Einspritzgeschwindigkeit; T_w : Werkzeugtemperatur; p_n : Nachdruck.....	151
Tabelle 14: Schlagpendel zur Durchführung der Kerbschlagprüfung (DIN EN ISO 179-1) für die einzelnen TPO-Materialien	159

8 Anhang

Tabelle A1: Ritztiefen für Cutter- und Sikkens-Klinge (mtv Scratchmaster 3000) bestimmt durch Querschnitte unter Lichtmikroskop; $n = 16$

Klinge	Nenn- tiefe [μm]	Ist-Tiefe [μm]																μ [μm]	σ [μm]
		60	63	55	57	62	69	67	66	51	40	43	40	55	67	74	74		
Cutter	60	63	55	57	62	69	67	66	51	40	43	40	55	67	74	74	70	60	11
Cutter	100	116	116	116	102	116	109	109	109	102	102	102	110	108	101	91	118	108	8
Cutter	300	280	260	285	260	274	287	280	265	317	288	288	288	284	305	294	301	285	15
Sikkens	100	74	73	73	78	90	80	90	74	86	88	95	89	85	85	83	90	83	7

Tabelle A2: Schichtdicken des Lacks bestimmt durch Querschnitte unter Lichtmikroskop; $n = 15$

Probennummer	Dicke gesamt [mm]	Dicke BC [mm]	Dicke CC [mm]
1	58	23	35
2	56	22	34
3	56	20	36
4	55	20	35
5	54	23	31
6	61	21	40
7	52	21	31
8	53	22	31
9	57	20	37
10	53	22	31
11	50	19	31
12	50	20	30
13	55	22	33
14	65	27	38
15	57	23	34
μ [mm]	55	22	34
σ [mm]	4	2	3

Anhang

Tabelle A3: Maximale Ausfallbreiten nach DST für verschiedene Einspritzgeschwindigkeiten; $n = 21$, $T_m = 183\text{ °C}$, $T_w = 40\text{ °C}$, $p_n = 200\text{ bar}$

Maximale Ausfallbreite [mm] bei Einspritzgeschwindigkeit:				
Probennummer	40 ml/s	80 ml/s	160 ml/s	589 ml/s
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	3	0	0	0
15	0	0	0	0
16	0	0	0	0
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0
21	0	0	0	0

Tabelle A4: Maximale Ausfallbreiten nach DST für verschiedene Einspritzgeschwindigkeiten; $n = 21$, $T_m = 280\text{ °C}$, $T_w = 40\text{ °C}$, $p_n = 200\text{ bar}$

Maximale Ausfallbreite [mm] bei Einspritzgeschwindigkeit:				
Probennummer	40 ml/s	80 ml/s	160 ml/s	589 ml/s
1	0	0	5	0
2	1	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	3
5	0	0	0	3
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	0	0
16	0	0	0	0
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0
21	0	0	0	0

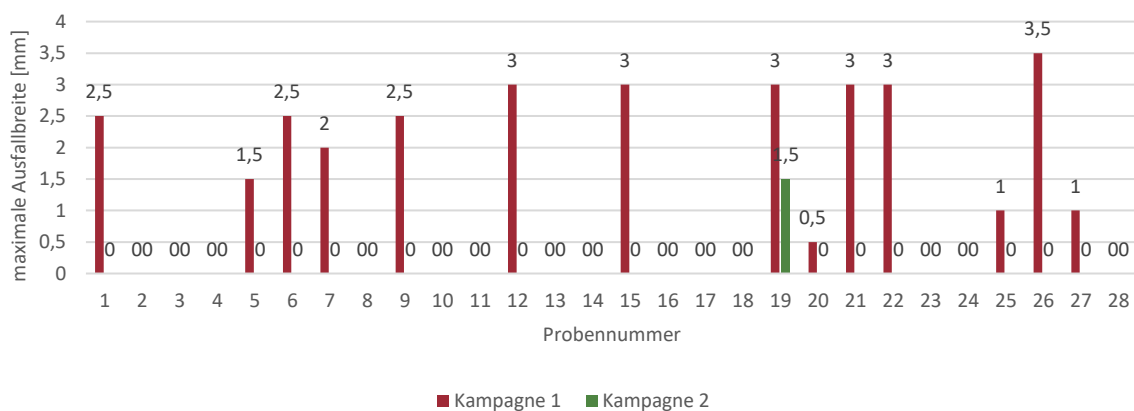


Abbildung A1: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge für 2 Kampagnen à n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800$ mm/s

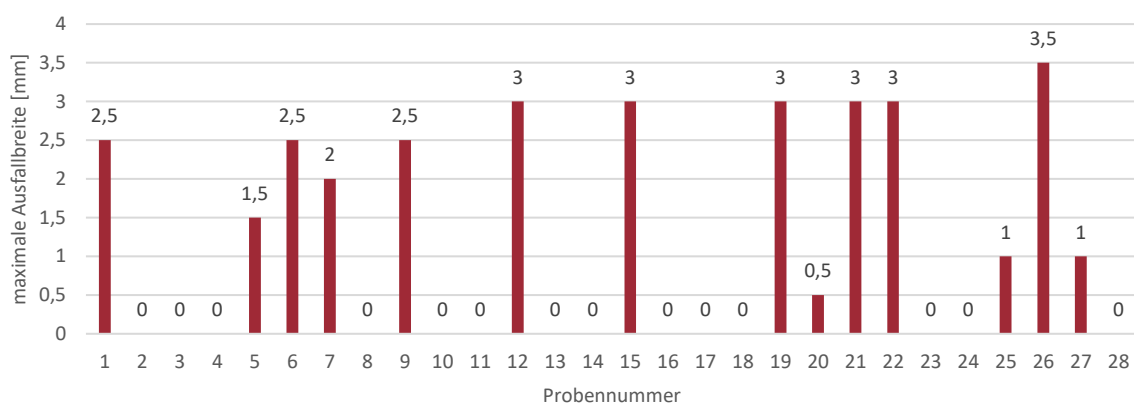


Abbildung A2: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge; n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800$ mm/s

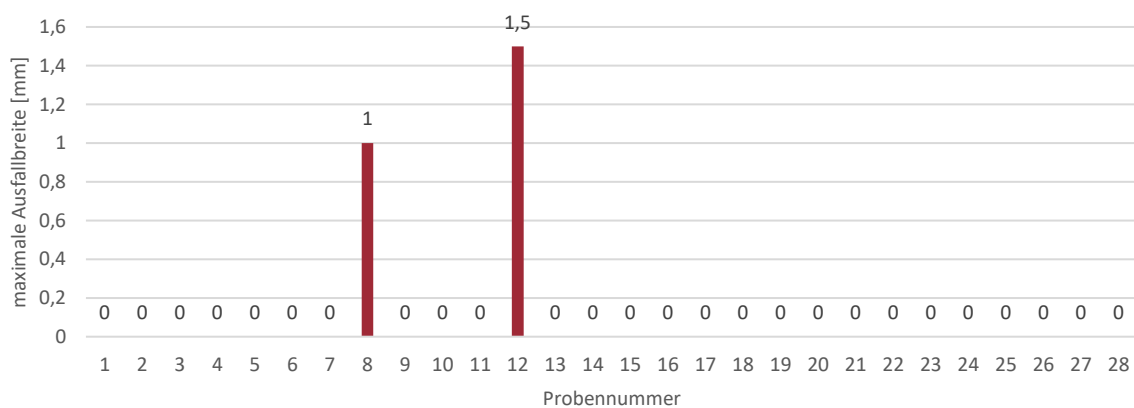


Abbildung A3: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge; n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 1200$ mm/s

Anhang

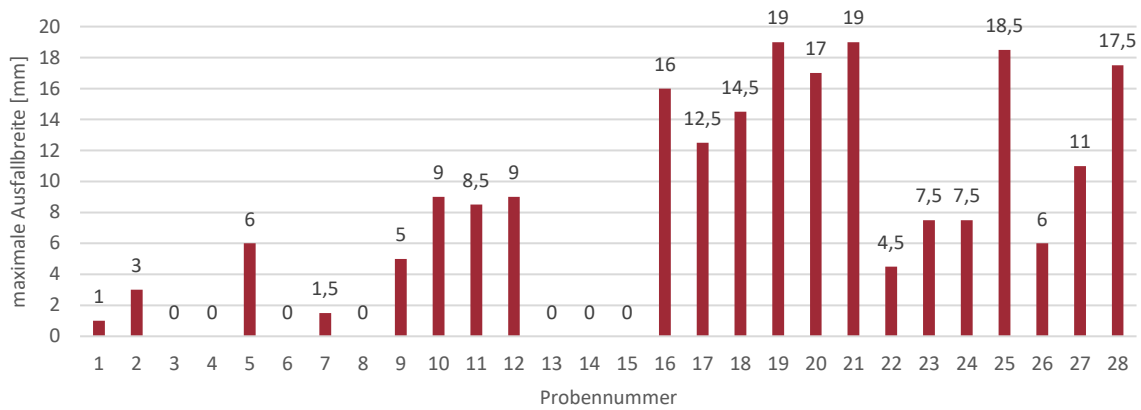


Abbildung A4: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklinge; $n = 28$; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 1500 \text{ mm/s}$

Tabelle A5: Maximale Ausfallbreiten nach DST bei unterschiedlichen Ritztiefen und Klingentypen; $n = 28$; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800 \text{ mm/s}$

Probennummer	maximale Ausfallbreiten [mm] für aufgeführte Ritztiefen und Klingentypen			
	Cutter 60 mm	Cutter 100 mm	Cutter 300 mm	Sikkens 100 mm
1	0	2,5	0	0
2	0	0	0	0
3	1,5	0	0	0
4	3	0	0	0
5	0	1,5	0	0
6	0,5	2,5	0	0
7	3	2	0	0
8	0	0	0	0
9	3,5	2,5	0	0
10	2	0	0	1
11	0	0	0	0
12	2	3	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	3	0	0
16	0	0	0	0
17	2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	2	3	0	1
20	0	0,5	0	0
21	0	3	0	0
22	0	3	0	0
23	0	0	0	0
24	0	0	0	2
25	0	1	0	0
26	0	3,5	0	0
27	2	1	0	0
28	0	0	0	0

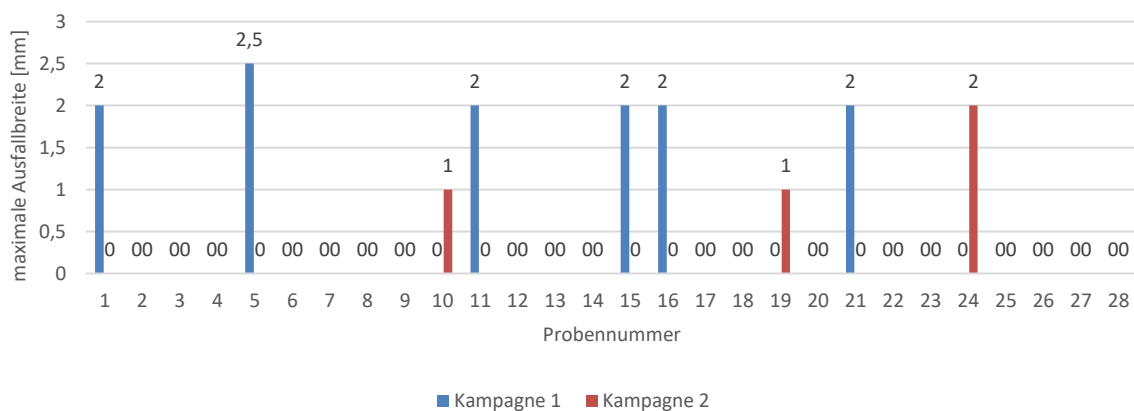


Abbildung A5: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklinge für 2 Kampagnen à n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800$ mm/s

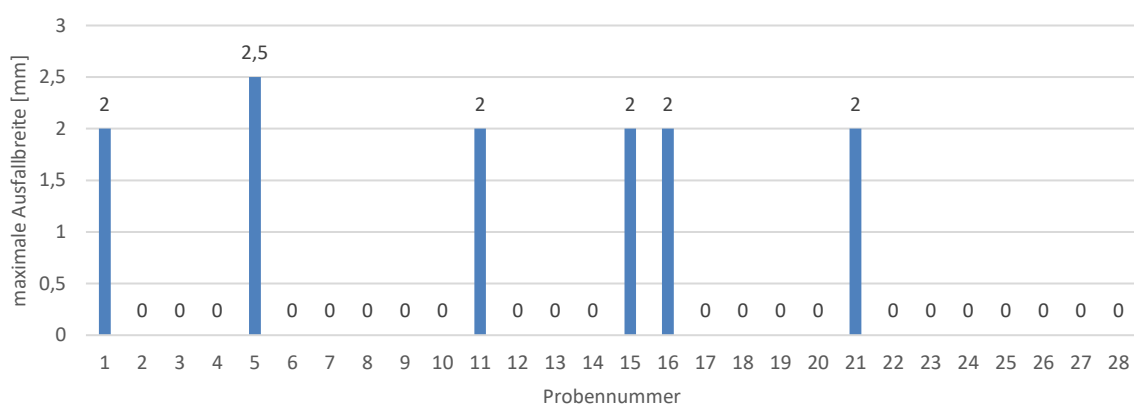


Abbildung A6: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklinge; n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800$ mm/s

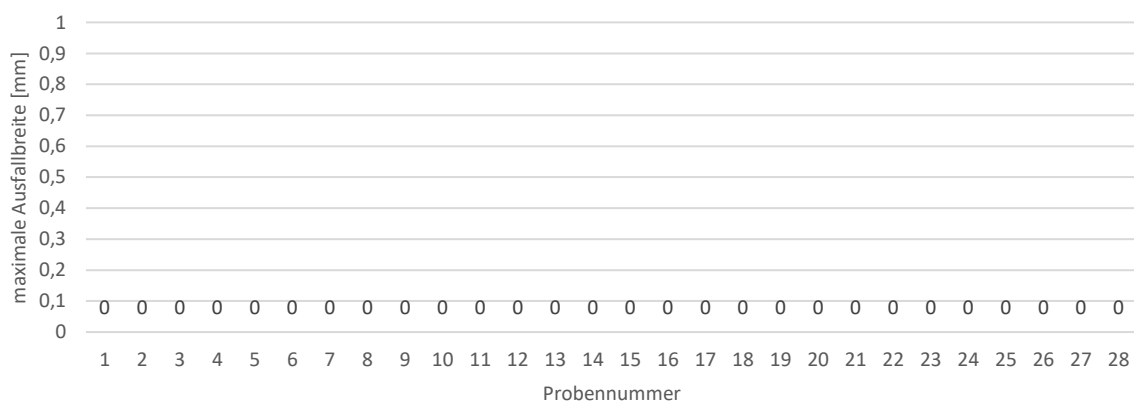


Abbildung A7: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklinge; n = 28; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 1200$ mm/s

Anhang

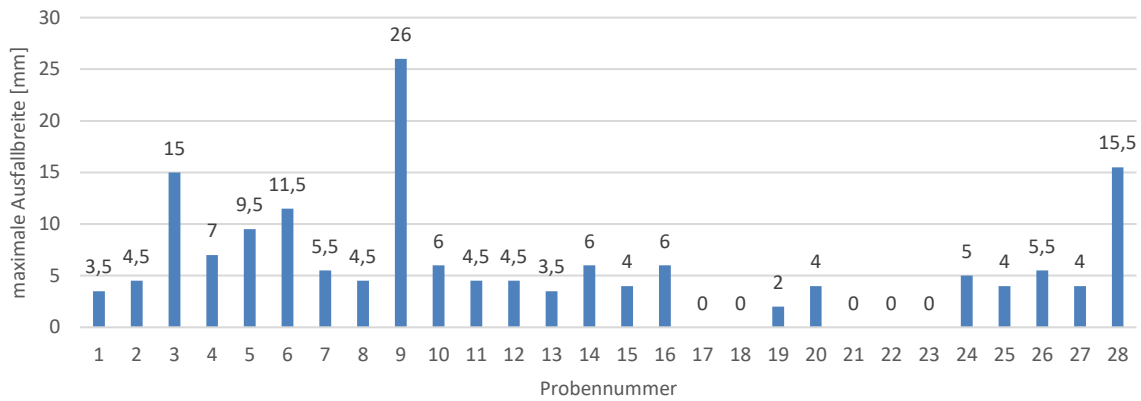


Abbildung A8: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Sikkensklunge; $n = 28$; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 1500$ mm/s

Tabelle A6: Maximale Ausfallbreiten nach DST mit Cutterklunge von 4 verschiedenen Prüfern; $n = 28$; Beflammgeschwindigkeit $v_b = 800$ mm/s

Probennummer	maximale Ausfallbreiten [mm] für Prüfer 1 - 4			
	1	2	3	4
1	0	0	0	0,5
2	0	0	0	0
3	3	0	0	1
4	2,5	0	0	2
5	0	0	0	0
6	0	0	0	2,5
7	0	0	0	0
8	3	0	0	1
9	0	0	0	0
10	3	0	0	0
11	3,5	0	0	0
12	2,5	0	0	0
13	2,5	0	0	2,5
14	3	0	0	0
15	2	0	0	0
16	2,5	0	0	0
17	3	0	0	1,5
18	3	0	0	0
19	0	0	0	0
20	3	0	0	0
21	3,5	0	0	0
22	3	0	0	0
23	1	0	0	0
24	3,5	0	0	0,5
25	3	0	0	0
26	0,5	0	0	1
27	1,5	0	0	0
28	2	0	0	1

Tabelle A7: Ritztiefen der Prüfer 1 bis 4 Anhand einer Stichprobe mit Umfang $n = 4$ (Cutterklinge ohne Tiefenbegrenzung)

Prüfer	Ritztiefen [mm]			
	1	2	3	4
1	314	308	291	225
2	214	266	326	328
3	140	77	141	124
4	159	118	103	148

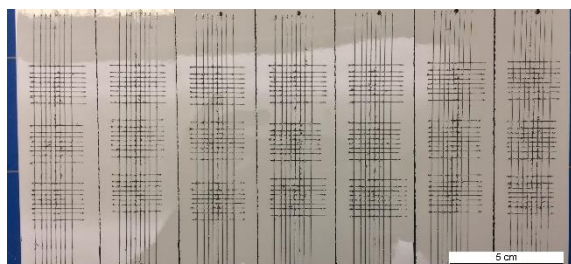


Abbildung A9: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 30° C Wassertemperatur, kein Ausfall

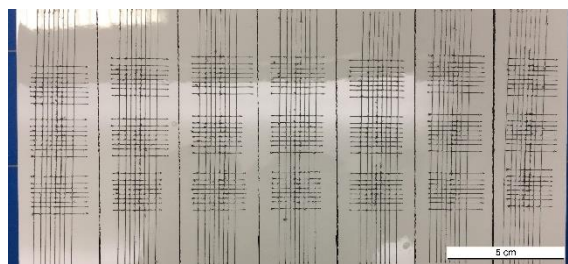


Abbildung A10: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 35° C Wassertemperatur, kein Ausfall

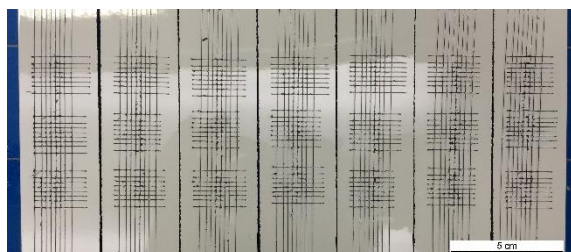


Abbildung A11: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 40° C Wassertemperatur, kaum Ausfall

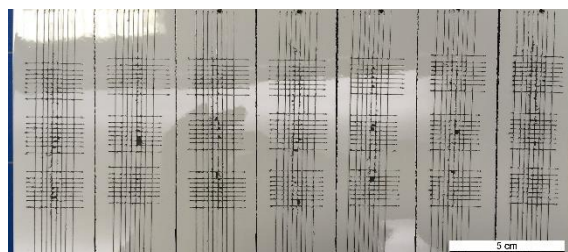


Abbildung A12: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 45° C Wassertemperatur, beginnender Ausfall

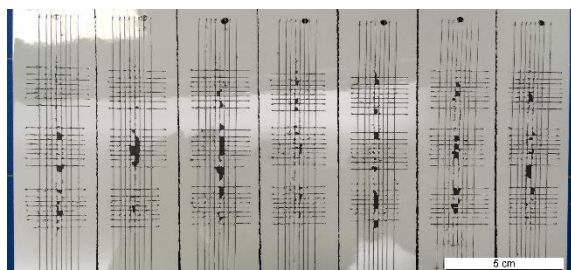


Abbildung A13: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 50° C Wassertemperatur, beginnender Ausfall

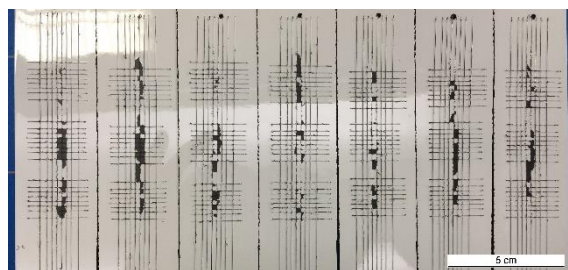


Abbildung A14: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 55° C Wassertemperatur, starker Ausfall

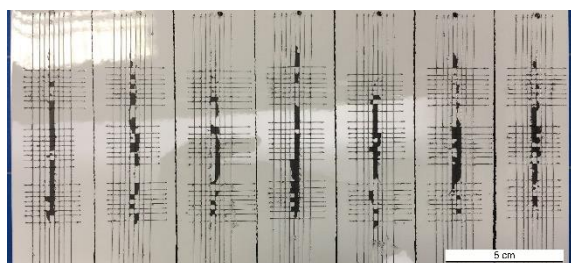


Abbildung A15: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 60° C Wassertemperatur, sehr starker Ausfall

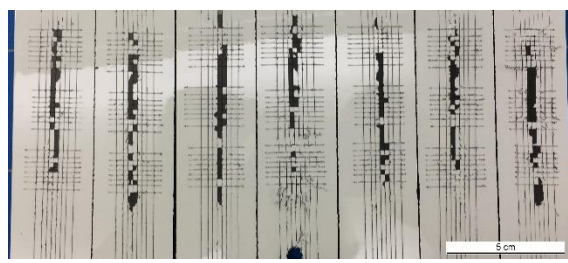


Abbildung A16: Schadensbild nach Gitterschnitt-DST (abweichend zu DIN EN ISO 16025) mit 45° C Wassertemperatur, sehr starker Ausfall

Anhang

Tabelle A8: Gewebetypen für Vorversuche VV1 und VV2, *: ausgewähltes Gewebe für alle weiteren Versuche

#	Bezeichnung	Material	Dicke [µm]	Flächengewicht [g/m ²]	Maschenweite [µm]	Garndurchmesser [µm]	Offene Fläche [%]
01	SEFAR PETEX 07-73/40	PET	65	30	73 (+5/-5)	43	39,5
02	SEFAR MEDIFAB 07-40/40	PET	38	21	40 (+3/-3)	24	40
03*	SEFAR PETEX 07-64/45	PET	45	20	64 (+4/-4)	32	44,5
04	SEFAR PETEX 07-105/52	PET	63	25	105 (+6/-6)	42	52
05	SEFAR PETEX 07-190/70 600-1250 M	PET	65	16	190 (+15/-15)	37	70
06	SEFAR NITEX 03-41/31 230-270 M	PA 6.6.	50	25	41 (+3/-3)	33	31
07	SEFAR NITEX 03-50/31	PA 6.6.	60	30	50 (+4/-4)	40	31
08	SEFAR NITEX 03-64/45	PA 6.6.	50	19	64 (+4/-4)	33	44,5



Abbildung A17: VV1: Gewebe01; SEFAR PETEX 07-73/40; PET; Dicke: 65 µm



Abbildung A18: VV1: Gewebe02; SEFAR MEDIFAB 07-40/40; PET; Dicke: 38 µm



Abbildung A19: VV1: Gewebe03; SEFAR PETEX 07-64/45; PET; Dicke: 45 µm



Abbildung A20: VV1: Gewebe04; SEFAR PETEX 07-105/52; PET; Dicke: 63 µm



Abbildung A21: VV1: Gewebe05; SEFAR PETEX 07-190/70 600-1250 M; PET; Dicke: 65 µm

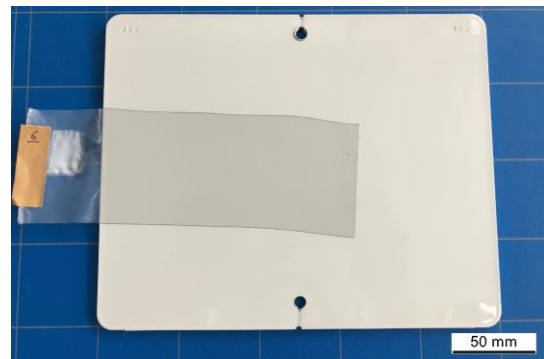


Abbildung A22: VV1: Gewebe06; SEFAR NITEX 03-41/31 230-270 M; PA; Dicke: 50 µm



Abbildung A23: VV1: Gewebe07; SEFAR NITEX 03-50/31; PA; Dicke: 60 µm



Abbildung A24: VV1: Gewebe08; SEFAR NITEX 03-64/45; PA; Dicke: 50 µm

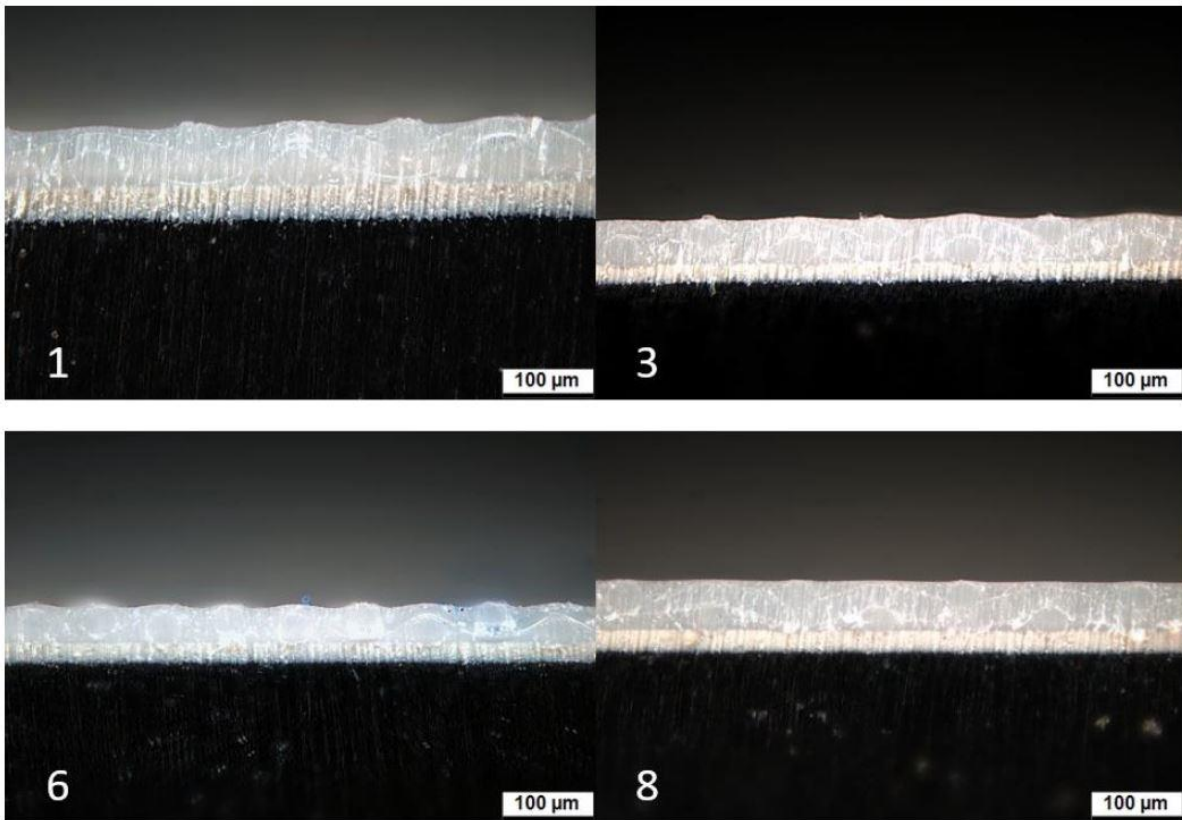


Abbildung A25: Querschnitte der eingebetteten Gewebe 1, 3, 6 und 8 bei Auflegen auf trockenen Basislack (VV2); vorstehendes Garn weist auf eine unzureichende Einbettiefe hin

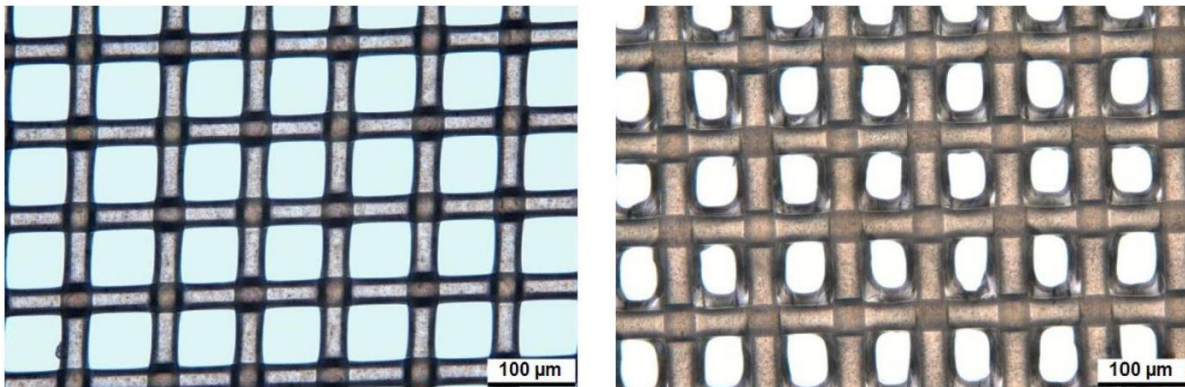


Abbildung A26: Gewebe 3 in Draufsicht; li: vor Einbettung; re: nach Abzug bei unzureichender Einbettiefe (VV2); mit Klarlack benetztes Gewebe hat sich von Basislack getrennt, Querschnitt siehe Abbildung A27

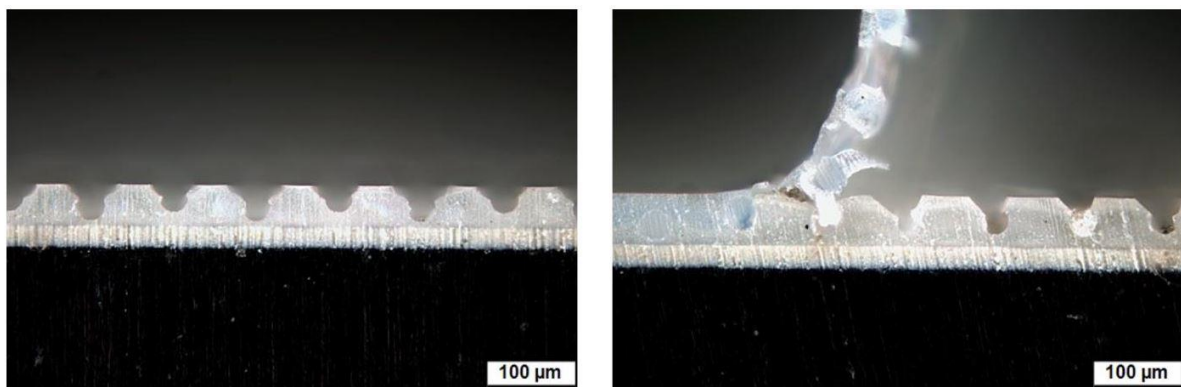


Abbildung A27: Gewebeaussriss von Gewebe 3 durch unzureichende Einbettiefe (VV2: Auflegen auf trockenen Basislack)

Tabelle A9: Peelkräfte für Beflammgeschwindigkeiten v_b zwischen 400 mm/s und 1500 mm/s an Mat09; 6 Proben je v_b

Probennummer	v_b [mm/s]	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
1	400	41,2	1,0
2	400	44,6	1,8
3	400	40,6	0,8
4	400	42,3	0,5
5	400	43,7	0,5
6	400	41,9	0,4
1	800	41,6	0,8
2	800	43,8	0,5
3	800	42,6	0,5
4	800	43,0	0,8
5	800	43,3	1,0
6	800	43,4	1,1
1	1200	46,4	0,9
2	1200	43,2	0,5
3	1200	43,9	0,8
4	1200	47,1	0,6
5	1200	46,3	0,5
6	1200	41,3	0,4
1	1300	20,9	2,0
2	1300	26,4	1,4
3	1300	25,5	3,3
4	1300	22,8	1,7
5	1300	24,7	2,0
6	1300	24,0	1,1
1	1400	15,4	1,9
2	1400	13,1	1,7
3	1400	19,4	1,6
4	1400	15,8	1,7
5	1400	17,6	1,7
6	1400	14,8	1,8
1	1500	9,6	1,5
2	1500	13,6	1,3
3	1500	4,6	1,3
4	1500	8,1	3,6
5	1500	9,2	1,6
6	1500	10,1	1,7

Anhang

Tabelle A10: Flächenrauheitswerte S_a an den einzelnen Messpunkten (MP) (vgl. Abbildung 116 und Abbildung 117) von drei Probenplatten mit Angabe des zugehörigen Schleifgrads des Spritzgusswerkzeugs; ermittelt durch Fokusvariation-Mikroskopie bei einer Messfläche von je $500 \times 500 \mu\text{m}^2$

Plattenummer		1	2	3
MP	Schleifgrad	Flächenrauheitswerte S_a [μm]		
A1	180	0,7732	0,6032	0,8171
A2	180	0,5592	0,5943	0,5754
A3	180	0,5011	0,466	0,5094
B1	320	0,3364	0,3679	0,4428
B2	320	0,3139	0,3668	0,3624
B3	320	0,3597	0,339	0,3316
C1	400	0,268	0,2023	0,2569
C2	400	0,2655	0,2223	0,2691
C3	400	0,2802	0,2194	0,2739
D1	600	0,2184	0,1681	0,234
D2	600	0,2327	0,1939	0,2346
D3	600	0,222	0,1447	0,2007

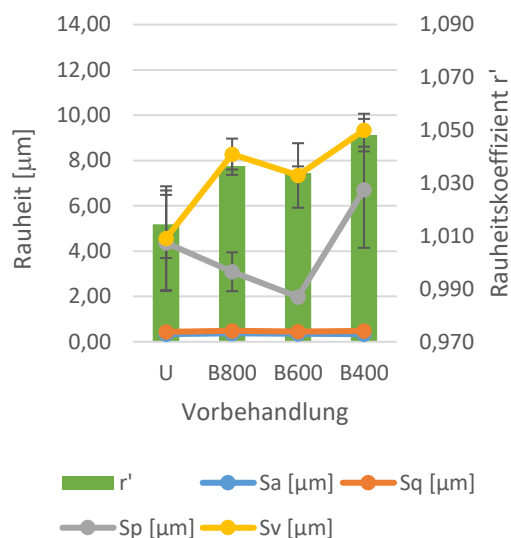
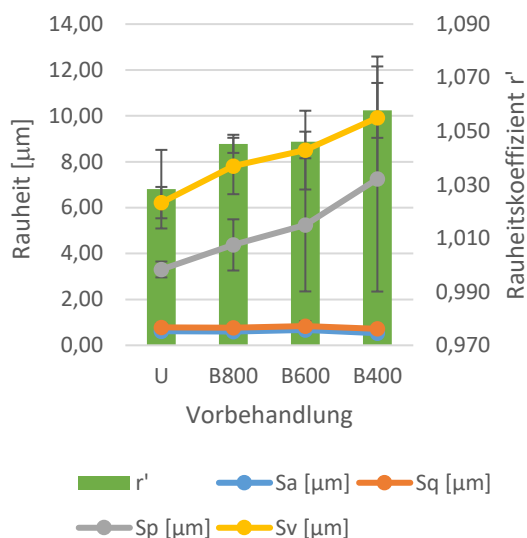


Abbildung A28: Oberfläche mit Schleifgrad A = 180; Verhalten unterschiedlicher Rauheitswerte* bei variierender Vorbehandlung; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender Geschwindigkeit in [mm/s]; $\mu \pm \sigma$

Abbildung A29: Oberfläche mit Schleifgrad B = 320; Verhalten unterschiedlicher Rauheitswerte* bei variierender Vorbehandlung; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender Geschwindigkeit in [mm/s]; $\mu \pm \sigma$

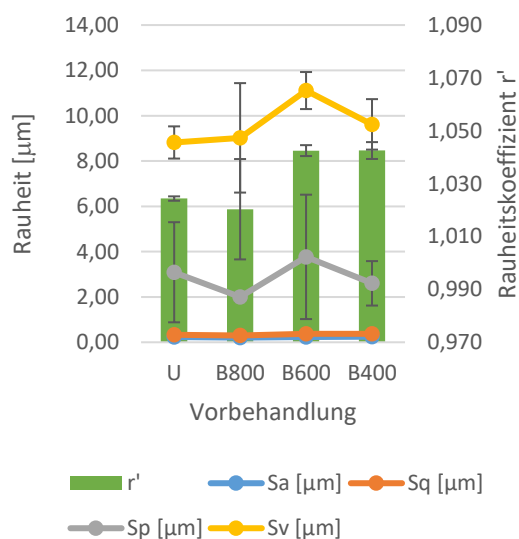
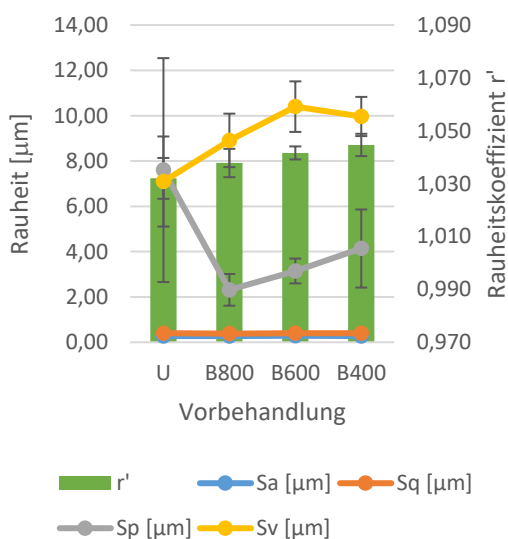


Abbildung A30: Oberfläche mit Schleifgrad C = 400; Verhalten unterschiedlicher Rauheitswerte* bei variierender Vorbehandlung; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender Geschwindigkeit in [mm/s]; $\mu \pm \sigma$

Abbildung A31: Oberfläche mit Schleifgrad D = 600; Verhalten unterschiedlicher Rauheitswerte* bei variierender Vorbehandlung; U: unbehandelt; B: Beflammt mit entsprechender Geschwindigkeit in [mm/s]; $\mu \pm \sigma$

*

r': Rauheitskoeffizient (Gesamtoberfläche/geometrisch auf eine Ebene projizierte Oberfläche)

Sa: Arithmetischer Mittelwert der Höhen der ausgewählten Fläche

Sq: Quadratischer Mittelwert der Höhen der ausgewählten Fläche

Sp: Größte Höhe der ausgewählten Fläche

Sv: Größte Tiefe der ausgewählten Fläche

Anhang

Tabelle A11: Kontaktwinkel Θ und Oberflächenenergien γ der Substratoberfläche nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400 \text{ mm/s}$ (B400) und $v_b = 1500 \text{ mm/s}$ (B1500) sowie SnowClean-Reinigung (SC) an verschiedenen Messpunkten MP der AB-Plattenseite (vgl. Abbildung 116); $n = 14$

Vorbehandlung	MP	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]	μ (Θ -Diiodmethan) [°]	σ (Θ -Diiodmethan) [°]	μ (γ) [mN/m]	σ (γ) [mN/m]
B400	A1	108	3	79	2	19	1
B400	A2	94	4	64	4	28	3
B400	A3	94	2	60	1	30	1
B400	B1	99	2	70	2	24	1
B400	B2	85	3	66	1	30	2
B400	B3	88	5	61	1	31	2
B1500	A1	121	3	89	3	13	1
B1500	A2	115	1	86	2	15	1
B1500	A3	111	1	74	6	21	3
B1500	B1	118	1	85	1	15	1
B1500	B2	113	1	78	1	18	1
B1500	B3	88	3	78	5	25	4
SC	A1	129	3	92	2	12	1
SC	A2	129	2	95	3	11	1
SC	A3	126	2	88	2	14	1
SC	B1	126	2	88	2	14	1
SC	B2	122	2	83	1	16	1
SC	B3	120	2	84	2	16	1

Tabelle A12: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 400 \text{ mm/s}$ (B400) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
B400	A1	1	180	96	2
B400	A2	2	180	95	2
B400	A3	3	180	95	1
B400	B1	1	320	93	2
B400	B2	2	320	98	1
B400	B3	3	320	93	1
B400	C1	1	400	71	4
B400	C2	2	400	96	1
B400	C3	3	400	81	2
B400	D1	1	600	78	1
B400	D2	2	600	89	1
B400	D3	3	600	85	4

Tabelle A13: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
B800	A1	1	180	110	1
B800	A2	2	180	107	2
B800	A3	3	180	92	5
B800	B1	1	320	102	1
B800	B2	2	320	101	1
B800	B3	3	320	90	3
B800	C1	1	400	99	3
B800	C2	2	400	94	2
B800	C3	3	400	98	1
B800	D1	1	600	95	1
B800	D2	2	600	94	1
B800	D3	3	600	84	2

Tabelle A14: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 1200$ mm/s (B1200) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
B1200	A1	1	180	110	2
B1200	A2	2	180	112	1
B1200	A3	3	180	106	1
B1200	B1	1	320	118	4
B1200	B2	2	320	102	2
B1200	B3	3	320	99	2
B1200	C1	1	400	99	3
B1200	C2	2	400	95	2
B1200	C3	3	400	95	3
B1200	D1	1	600	95	1
B1200	D2	2	600	93	2
B1200	D3	3	600	88	3

Tabelle A15: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 1500$ mm/s (B1500) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
B1500	A1	1	180	124	2
B1500	A2	2	180	117	2
B1500	A3	3	180	106	2
B1500	B1	1	320	114	2
B1500	B2	2	320	106	1
B1500	B3	3	320	98	2
B1500	C1	1	400	110	1
B1500	C2	2	400	105	1
B1500	C3	3	400	97	2
B1500	D1	1	600	110	1
B1500	D2	2	600	100	2
B1500	D3	3	600	105	2

Anhang

Tabelle A16: Kontaktwinkel Θ -Wasser der Substratoberfläche nach SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
SC	A1	1	180	129	3
SC	A2	2	180	129	2
SC	A3	3	180	126	2
SC	B1	1	320	126	2
SC	B2	2	320	122	2
SC	B3	3	320	120	2
SC	C1	1	400	119	1
SC	C2	2	400	118	2
SC	C3	3	400	118	1
SC	D1	1	600	117	1
SC	D2	2	600	116	1
SC	D3	3	600	115	2

Tabelle A17: Kontaktwinkel Θ -Wasser der unbehandelten (U) Substratoberfläche an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden; $n = 14$

Vorbehandlung	MP	Messposition	Schleifgrad	μ (Θ -Wasser) [°]	σ (Θ -Wasser) [°]
U	A1	1	180	126	3
U	A2	2	180	122	9
U	A3	3	180	120	2
U	B1	1	320	122	3
U	B2	2	320	124	1
U	B3	3	320	124	2
U	C1	1	400	116	1
U	C2	2	400	121	1
U	C3	3	400	119	2
U	D1	1	600	116	1
U	D2	2	600	115	1
U	D3	3	600	113	2

Tabelle A18: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 400$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	400	B400	A1	180	9,1
2	400	B400	A2	180	11,1
3	400	B400	A3	180	11,5
4	400	B400	B1	320	11,5
5	400	B400	B2	320	11,4
6	400	B400	B3	320	9,6
7	400	B400	C1	400	10,3
8	400	B400	C2	400	11,6
9	400	B400	C3	400	9,6
10	400	B400	D1	600	6,9
11	400	B400	D2	600	9,9
12	400	B400	D3	600	11,5

Tabelle A19: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	800	B800	A1	180	5,4
2	800	B800	A2	180	6,0
3	800	B800	A3	180	10,6
4	800	B800	B1	320	7,2
5	800	B800	B2	320	6,3
6	800	B800	B3	320	10,4
7	800	B800	C1	400	5,3
8	800	B800	C2	400	7,7
9	800	B800	C3	400	10,8
10	800	B800	D1	600	6,4
11	800	B800	D2	600	7,9
12	800	B800	D3	600	10,5

Tabelle A20: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 1200$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	1200	B1200	A1	180	5,1
2	1200	B1200	A2	180	2,6
3	1200	B1200	A3	180	10,8
4	1200	B1200	B1	320	2,6
5	1200	B1200	B2	320	5,3
6	1200	B1200	B3	320	9,1
7	1200	B1200	C1	400	2,1
8	1200	B1200	C2	400	3,5
9	1200	B1200	C3	400	9,0
10	1200	B1200	D1	600	2,6
11	1200	B1200	D2	600	6,9
12	1200	B1200	D3	600	9,0

Anhang

Tabelle A21: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Beflammung mit $v_b = 1500$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	1500	B1500	A1	180	1,3
2	1500	B1500	A2	180	4,0
3	1500	B1500	A3	180	6,6
4	1500	B1500	B1	320	1,9
5	1500	B1500	B2	320	4,4
6	1500	B1500	B3	320	6,0
7	1500	B1500	C1	400	1,5
8	1500	B1500	C2	400	1,7
9	1500	B1500	C3	400	6,0
10	1500	B1500	D1	600	0,9
11	1500	B1500	D2	600	6,2
12	1500	B1500	D3	600	7,2

Tabelle A22: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	Kein	SC	C1	400	1,4
2	Kein	SC	C2	400	1,0
3	Kein	SC	C3	400	1,1
4	Kein	SC	D1	600	1,3
5	Kein	SC	D2	600	1,4
6	Kein	SC	D3	600	1,4
7	Kein	SC	A1	180	0,7
8	Kein	SC	A2	180	0,8
9	Kein	SC	A3	180	0,9
10	Kein	SC	B1	320	1,1
11	Kein	SC	B2	320	1,1
12	Kein	SC	B3	320	1,0

Tabelle A23: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der unbehandelten (U) Substratoberfläche an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	Kein	U	A1	180	1,3
2	Kein	U	A2	180	1,2
3	Kein	U	A3	180	1,5
4	Kein	U	B1	320	1,5
5	Kein	U	B2	320	1,2
6	Kein	U	B3	320	0,8
7	Kein	U	C1	400	0,9
8	Kein	U	C2	400	0,7
9	Kein	U	C3	400	1,4
10	Kein	U	D1	600	1,6
11	Kein	U	D2	600	1,4
12	Kein	U	D3	600	1,6

Anhang

Tabelle A24: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche **6 Mo** nach Beflammung mit $v_b = 800-1500$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

Probennummer	v_b [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
1	800	B800	A1	180	10,7
2	800	B800	A2	180	10,8
3	800	B800	A3	180	14,8
4	800	B800	B1	320	12,2
5	800	B800	B2	320	13,3
6	800	B800	B3	320	13,9
7	800	B800	C1	400	13,1
8	800	B800	C2	400	12,9
9	800	B800	C3	400	15,1
10	800	B800	D1	600	13,0
11	800	B800	D2	600	11,5
12	800	B800	D3	600	14,7
1	1200	B1200	A1	180	10,1
2	1200	B1200	A2	180	9,3
3	1200	B1200	A3	180	13,0
4	1200	B1200	B1	320	11,9
5	1200	B1200	B2	320	10,5
6	1200	B1200	B3	320	11,5
7	1200	B1200	C1	400	9,6
8	1200	B1200	C2	400	9,5
9	1200	B1200	C3	400	13,2
10	1200	B1200	D1	600	11,0
11	1200	B1200	D2	600	10,0
12	1200	B1200	D3	600	12,4
1	1500	B1500	A1	180	4,7
2	1500	B1500	A2	180	9,7
3	1500	B1500	A3	180	10,4
4	1500	B1500	B1	320	5,5
5	1500	B1500	B2	320	8,6
6	1500	B1500	B3	320	11,1
7	1500	B1500	C1	400	4,1
8	1500	B1500	C2	400	5,8
9	1500	B1500	C3	400	10,1
10	1500	B1500	D1	600	3,8
11	1500	B1500	D2	600	7,1
12	1500	B1500	D3	600	10,1

Tabelle A25: MS-Counts der Additive 2,2-methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (NucAg), Myristinsäure (MyrAc) und Palmitinsäure (PalmAc) an den einzelnen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Abspülversuch; Blindwerte mit angegeben

Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Position	MS-Counts [NucAg]	MS-Counts [MyrAc]	MS-Counts [PalmAc]
U	A1	1	4599404	352795	3293479
U	A2	2	4495760	287716	3097211
U	A3	3	2833388	271417	2615119
U	B1	1	5440328	264656	2793023
U	B2	2	2846180	237527	2224986
U	B3	3	2708838	232537	2080774
U	A1	1	2632412	264007	1991830
U	A2	2	4089367	218579	2148283
U	A3	3	3426637	203177	1950230
U	B1	1	4449392	206534	1988868
U	B2	2	1756070	176905	1663719
U	B3	3	2158776	193754	1683378
SC	A1	1	2594050	181129	1801150
SC	A2	2	2800516	156196	1501484
SC	A3	3	2458979	168156	1351686
SC	B1	1	1964390	190597	1433746
SC	B2	2	1606664	170795	1512028
SC	B3	3	2324297	143092	1585626
SC	C1	1	2713987	133855	1387887
SC	C2	2	3343110	139289	1189378
SC	C3	3	3858740	123136	1185050
SC	D1	1	4496997	135528	1208867
SC	D2	2	4020844	119645	1387884
SC	D3	3	3830019	157671	1340477
Blind			172232	107120	834794

Tabelle A26: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 400$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
400	B400	B1	320	40,4	0,8
400	B400	B1	320	34,2	0,7
400	B400	B1	320	37,6	1,1
400	B400	B1	320	42,2	0,6
400	B400	B1	320	44,1	0,5
400	B400	B1	320	36,1	0,8
400	B400	B2	320	41,2	1,0
400	B400	B2	320	44,6	1,8
400	B400	B2	320	40,6	0,8
400	B400	B2	320	42,3	0,5
400	B400	B2	320	43,7	0,5
400	B400	B2	320	41,9	0,4
400	B400	B3	320	42,3	1,0

Anhang

Tabelle A27: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen A1-A3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s auf der A-Fläche (Schleifgrad: 180)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
800	B800	A1	180	44,2	1,7
800	B800	A1	180	42,3	1,2
800	B800	A1	180	42,6	0,6
800	B800	A1	180	41,5	1,0
800	B800	A1	180	41,6	1,0
800	B800	A1	180	46,3	0,5
800	B800	A2	180	38,3	1,7
800	B800	A2	180	45,3	1,5
800	B800	A2	180	37,5	0,7
800	B800	A2	180	45,4	1,2
800	B800	A2	180	38,4	0,5
800	B800	A2	180	40,8	1,9
800	B800	A3	180	37,6	0,6
800	B800	A3	180	42,1	0,9
800	B800	A3	180	40,4	1,0

Tabelle A28: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
800	B800	B1	320	41,8	0,7
800	B800	B1	320	42,1	0,6
800	B800	B1	320	43,3	0,4
800	B800	B1	320	42,5	5,3
800	B800	B2	320	41,6	0,8
800	B800	B2	320	43,8	0,5
800	B800	B1	320	42,6	0,5
800	B800	B1	320	43,0	0,8
800	B800	B2	320	43,3	1,0
800	B800	B2	320	43,4	1,1
800	B800	B3	320	40,8	1,0
800	B800	B3	320	46,1	0,7

Tabelle A29: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen D1-D3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s auf der D-Fläche (Schleifgrad: 600)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
800	B800	D1	600	40,3	0,8
800	B800	D1	600	41,1	0,6
800	B800	D2	600	47,3	1,1
800	B800	D2	600	49,2	0,6
800	B800	D3	600	48,5	1,2
800	B800	D2	600	46,5	0,7
800	B800	D3	600	45,0	1,0
800	B800	D2	600	47,9	0,7
800	B800	D1	600	44,0	0,5
800	B800	D1	600	41,2	1,0
800	B800	D2	600	46,2	0,9
800	B800	D3	600	41,8	1,8
800	B800	D2	600	47,3	0,6
800	B800	D3	600	48,7	1,3

Tabelle A30: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 1200$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
1200	B1200	B1	320	44,6	1,3
1200	B1200	B1	320	42,2	0,7
1200	B1200	B1	320	45,5	0,7
1200	B1200	B1	320	41,0	2,1
1200	B1200	B1	320	42,6	3,7
1200	B1200	B1	320	44,9	1,6
1200	B1200	B2	320	46,4	0,9
1200	B1200	B2	320	43,2	0,5
1200	B1200	B2	320	43,9	0,8
1200	B1200	B2	320	47,1	0,6
1200	B1200	B2	320	46,3	0,5
1200	B1200	B2	320	41,3	0,4
1200	B1200	B3	320	45,8	0,6

Anhang

Tabelle A31: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 1300$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
1300	B1300	B1	320	17,1	1,5
1300	B1300	B1	320	12,1	2,0
1300	B1300	B1	320	19,5	4,1
1300	B1300	B1	320	18,0	3,4
1300	B1300	B1	320	14,7	1,6
1300	B1300	B1	320	17,0	1,1
1300	B1300	B2	320	20,9	2,0
1300	B1300	B2	320	26,4	1,4
1300	B1300	B2	320	25,5	3,3
1300	B1300	B2	320	22,8	1,7
1300	B1300	B2	320	24,7	2,0
1300	B1300	B2	320	24,0	1,1
1300	B1300	B3	320	38,0	3,4
1300	B1300	B3	320	37,9	2,7
1300	B1300	B3	320	40,0	2,0
1300	B1300	B3	320	39,9	1,9
1300	B1300	B3	320	45,7	1,3
1300	B1300	B3	320	38,2	1,2

Tabelle A32: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 1400$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
1400	B1400	B1	320	10,7	3,9
1400	B1400	B1	320	7,6	1,7
1400	B1400	B1	320	12,6	1,4
1400	B1400	B1	320	12,7	1,4
1400	B1400	B1	320	16,5	1,8
1400	B1400	B1	320	6,5	1,8
1400	B1400	B2	320	15,4	1,9
1400	B1400	B2	320	13,1	1,7
1400	B1400	B2	320	19,4	1,6
1400	B1400	B2	320	15,8	1,7
1400	B1400	B2	320	17,6	1,7
1400	B1400	B2	320	14,8	1,8
1400	B1400	B3	320	24,4	2,3
1400	B1400	B3	320	28,0	1,7
1400	B1400	B3	320	35,4	2,5
1400	B1400	B3	320	31,4	3,2
1400	B1400	B3	320	37,1	2,0
1400	B1400	B3	320	25,3	5,5

Tabelle A33: Peelkräfte lackierter Proben an den drei Beprobungsflächen B1-B3 (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) nach Vorbehandlung durch Beflammung mit $v_b = 1500$ mm/s auf der B-Fläche (Schleifgrad: 320)

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	Schleifgrad	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
1500	B1500	B1	320	3,8	0,5
1500	B1500	B1	320	6,7	1,2
1500	B1500	B1	320	2,1	1,0
1500	B1500	B1	320	2,6	0,4
1500	B1500	B1	320	9,5	2,5
1500	B1500	B1	320	1,3	0,5
1500	B1500	B2	320	9,6	1,5
1500	B1500	B2	320	13,6	1,3
1500	B1500	B2	320	4,6	1,3
1500	B1500	B2	320	8,1	3,6
1500	B1500	B2	320	9,2	1,6
1500	B1500	B2	320	10,1	1,7
1500	B1500	B3	320	22,0	4,5
1500	B1500	B3	320	31,1	2,7
1500	B1500	B3	320	23,0	2,8
1500	B1500	B3	320	22,2	2,6
1500	B1500	B3	320	25,7	4,7
1500	B1500	B3	320	28,2	3,9

Tabelle A34: Abgelöste Substratschichtdicke d nach Peelttest bei $v_b = 400-1200$ mm/s; vermessen an Querschnitt unter Lichtmikroskop; $n = 5$

v_b [mm/s]	Vorbehandlung	Abgelöste Substratschichtdicke d [μm]
400	B400	12,36
400	B400	13,38
400	B400	11,45
400	B400	18,05
400	B400	16,28
800	B800	18,5
800	B800	16,52
800	B800	25,39
800	B800	25,64
800	B800	16,23
1200	B1200	25,86
1200	B1200	18,55
1200	B1200	21,56
1200	B1200	13,33
1200	B1200	15,33

Anhang

Tabelle A35: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 25$ mm/s (P25) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
25	P25	A1	180	6,97
25	P25	A2	180	7,04
25	P25	A3	180	7,18
25	P25	B1	320	7,6
25	P25	B2	320	7,28
25	P25	B3	320	7,15

Tabelle A36: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 50$ mm/s (P50) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
50	P50	A1	180	9,46
50	P50	A2	180	8,95
50	P50	A3	180	8,94
50	P50	B1	320	8,68
50	P50	B2	320	8,95
50	P50	B3	320	8,87

Tabelle A37: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 100$ mm/s (P100) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
100	P100	A1	180	9,54
100	P100	A2	180	9,75
100	P100	A3	180	10,15
100	P100	B1	320	9,59
100	P100	B2	320	8,93
100	P100	B3	320	9,79

Tabelle A38: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 200$ mm/s (P200) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
200	P200	A1	180	8,6
200	P200	A2	180	9,96
200	P200	A3	180	9,04
200	P200	B1	320	8,71
200	P200	B2	320	9,95
200	P200	B3	320	9,51

Tabelle A39: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 300$ mm/s (P300) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
300	P300	A1	180	7,86
300	P300	A2	180	9,57
300	P300	A3	180	10,61
300	P300	B1	320	7,96
300	P300	B2	320	9,51
300	P300	B3	320	9,87

Tabelle A40: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 400$ mm/s (P400) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
400	P400	A1	180	5,61
400	P400	A2	180	8,02
400	P400	A3	180	9,02
400	P400	B1	320	5,76
400	P400	B2	320	7,39
400	P400	B3	320	8,25

Tabelle A41: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 600$ mm/s (P600) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117) und Schleifgraden

v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
600	P600	A1	180	4,72
600	P600	A2	180	8,55
600	P600	A3	180	9,06
600	P600	B1	320	5,44
600	P600	B2	320	7,1
600	P600	B3	320	7,93

Anhang

Tabelle A42: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche nach Plasmaaktivierung mit $v_p = 300$ mm/s an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117); Variation der Plattenausrichtung zur Kompensation des Aktivierungsgradienten; AG: Anguss

Ausrichtung	v_p [mm/s]	Vorbehandlung	MP	Schleifgrad	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
AG oben	300	P300	A1	180	8,17
AG oben	300	P300	A2	180	8,1
AG oben	300	P300	A3	180	6,42
AG unten	300	P300	A1	180	6,8
AG unten	300	P300	A2	180	8,15
AG unten	300	P300	A3	180	9,68
AG rechts	300	P300	A1	180	7,63
AG rechts	300	P300	A2	180	7,8
AG rechts	300	P300	A3	180	7,95
AG links	300	P300	A1	180	8,44
AG links	300	P300	A2	180	9,34
AG links	300	P300	A3	180	9,65

Tabelle A43: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat01 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ϵ_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n = 4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ϵ_B [%]
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	1	1441	16,2	192
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	2	1380	16,0	188
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	3	1340	15,6	72
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	4	1274	15,1	108
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	5	1291	15,2	89
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	6	1309	15,4	107
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	7	1365	15,7	124
Mat01	13	13	Versuchsmat.	1	8	1419	16,0	152
Mat01	13	13	Versuchsmat.	2	3	1340	15,6	72
Mat01	13	13	Versuchsmat.	2	4	1274	15,1	108
Mat01	13	13	Versuchsmat.	2	5	1291	15,2	89
Mat01	13	13	Versuchsmat.	2	6	1309	15,4	107
Mat01	13	13	Versuchsmat.	3	3	1294	15,6	120
Mat01	13	13	Versuchsmat.	3	4	1285	15,3	96
Mat01	13	13	Versuchsmat.	3	5	1318	15,5	71
Mat01	13	13	Versuchsmat.	3	6	1301	15,4	83

Tabelle A44: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat02 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n=4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	1	2037	20,6	69
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	2	1995	20,3	61
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	3	1967	20,2	43
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	4	1943	19,9	40
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	5	1953	19,9	35
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	6	1972	20,1	59
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	7	1970	20,1	49
Mat02	0	13	Versuchsmat.	1	8	2008	20,2	64
Mat02	0	13	Versuchsmat.	2	3	1967	20,2	43
Mat02	0	13	Versuchsmat.	2	4	1943	19,9	40
Mat02	0	13	Versuchsmat.	2	5	1953	19,9	35
Mat02	0	13	Versuchsmat.	2	6	1972	20,1	59
Mat02	0	13	Versuchsmat.	3	3	1921	20,2	47
Mat02	0	13	Versuchsmat.	3	4	1890	19,7	32
Mat02	0	13	Versuchsmat.	3	5	1872	19,7	35
Mat02	0	13	Versuchsmat.	3	6	1910	19,9	35

Tabelle A45: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat03 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n=4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	1	1685	17,8	71
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	2	1670	17,7	68
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	3	1646	17,6	58
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	4	1618	17,3	63
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	5	1613	17,3	68
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	6	1665	17,7	52
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	7	1692	17,8	60
Mat03	7	13	Versuchsmat.	1	8	1752	18,1	87
Mat03	7	13	Versuchsmat.	2	3	1646	17,6	58
Mat03	7	13	Versuchsmat.	2	4	1618	17,3	63
Mat03	7	13	Versuchsmat.	2	5	1613	17,3	68
Mat03	7	13	Versuchsmat.	2	6	1665	17,7	52
Mat03	7	13	Versuchsmat.	3	3	1642	18,1	63
Mat03	7	13	Versuchsmat.	3	4	1552	17,3	46
Mat03	7	13	Versuchsmat.	3	5	1577	17,4	43
Mat03	7	13	Versuchsmat.	3	6	1597	17,6	42

Anhang

Tabelle A46: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat04 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n=4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	1	1256	14,6	244
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	2	1169	14,2	306
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	3	1136	13,9	143
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	4	1098	13,6	152
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	5	1096	13,6	138
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	6	1129	13,8	155
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	7	1182	14,2	195
Mat04	21	13	Versuchsmat.	1	8	1262	14,8	292
Mat04	21	13	Versuchsmat.	2	3	1136	13,9	143
Mat04	21	13	Versuchsmat.	2	4	1098	13,6	152
Mat04	21	13	Versuchsmat.	2	5	1096	13,6	138
Mat04	21	13	Versuchsmat.	2	6	1129	13,8	155
Mat04	21	13	Versuchsmat.	3	3	1066	13,5	174
Mat04	21	13	Versuchsmat.	3	4	1034	13,3	144
Mat04	21	13	Versuchsmat.	3	5	1020	13,4	121
Mat04	21	13	Versuchsmat.	3	6	1030	13,3	114

Tabelle A47: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat05 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n=4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	1	1350	16,6	191
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	2	1277	16,3	209
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	3	1264	16,2	107
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	4	1222	15,9	84
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	5	1210	15,7	114
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	6	1270	16,2	138
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	7	1310	16,4	143
Mat05	13	9	Versuchsmat.	1	8	1308	16,4	140
Mat05	13	9	Versuchsmat.	2	3	1264	16,2	107
Mat05	13	9	Versuchsmat.	2	4	1222	15,9	84
Mat05	13	9	Versuchsmat.	2	5	1210	15,7	114
Mat05	13	9	Versuchsmat.	2	6	1270	16,2	138
Mat05	13	9	Versuchsmat.	3	3	1254	16,6	101
Mat05	13	9	Versuchsmat.	3	4	1225	16,3	150
Mat05	13	9	Versuchsmat.	3	5	1247	16,5	141
Mat05	13	9	Versuchsmat.	3	6	1244	16,3	114

Tabelle A48: Ergebnisse der Zugprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat06 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n = 4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	1	1724	16,7	127
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	2	1575	16,0	141
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	3	1535	15,7	121
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	4	1435	15,1	95
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	5	1517	15,6	78
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	6	1582	16,0	120
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	7	1639	16,3	73
Mat06	13	19	Versuchsmat.	1	8	1743	16,8	154
Mat06	13	19	Versuchsmat.	2	3	1535	15,7	121
Mat06	13	19	Versuchsmat.	2	4	1435	15,1	95
Mat06	13	19	Versuchsmat.	2	5	1517	15,6	78
Mat06	13	19	Versuchsmat.	2	6	1582	16,0	120
Mat06	13	19	Versuchsmat.	3	3	1487	15,7	91
Mat06	13	19	Versuchsmat.	3	4	1481	15,5	93
Mat06	13	19	Versuchsmat.	3	5	1512	15,7	87
Mat06	13	19	Versuchsmat.	3	6	1543	15,9	62

Tabelle A49: Ergebnisse der Zugprüfung des kommerziellen PP-EPR-TALC-Materials Mat09 nach DIN EN ISO 527-1 [80] und 2 [79]; Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min; E_t : Zug-E-Modul; σ_M : Zugfestigkeit; ε_B : Bruchdehnung; Prüfstellen nach Abbildung 151; zwei weitere Stichproben à $n = 4$ aufgelistet (Prüfstelle 3-6) zwecks Abweichungen an den Prüfstellen 1-2 und 7-8 (vgl. Abbildung 152)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Stichprobe	Prüfstelle	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_B [%]
Mat09	13	13	kommerziell	1	1	1294	15,2	189
Mat09	13	13	kommerziell	1	2	1279	15,2	218
Mat09	13	13	kommerziell	1	3	1239	14,8	120
Mat09	13	13	kommerziell	1	4	1132	14,2	84
Mat09	13	13	kommerziell	1	5	1197	14,4	93
Mat09	13	13	kommerziell	1	6	1209	14,7	79
Mat09	13	13	kommerziell	1	7	1261	14,9	181
Mat09	13	13	kommerziell	1	8	1292	15,1	158
Mat09	13	13	kommerziell	2	3	1239	14,8	120
Mat09	13	13	kommerziell	2	4	1132	14,2	84
Mat09	13	13	kommerziell	2	5	1197	14,4	93
Mat09	13	13	kommerziell	2	6	1209	14,7	79
Mat09	13	13	kommerziell	3	3	1086	14,8	115
Mat09	13	13	kommerziell	3	4	1233	14,9	111
Mat09	13	13	kommerziell	3	5	1148	14,5	101
Mat09	13	13	kommerziell	3	6	1137	14,8	80

Anhang

Tabelle A50: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat01 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	1	63,5
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	2	65,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	3	62,1
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	4	58,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	5	54,1
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	6	52,9
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	7	56,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	8	58,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	9	63,7
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	10	63,4
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	11	63,3
Mat01	13	13	Versuchsmat.	23	12	61,7

Tabelle A51: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat02 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	1	12,8
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	2	12,3
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	3	12,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	4	12,7
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	5	13,3
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	6	12,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	7	11,8
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	8	13,4
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	9	13,3
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	10	13,0
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	11	13,0
Mat02	0	13	Versuchsmat.	23	12	12,7

Tabelle A52: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat03 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	1	52,7
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	2	50,9
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	3	47,1
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	4	43,7
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	5	42,9
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	6	42,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	7	45,3
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	8	47,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	9	50,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	10	49,1
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	11	51,7
Mat03	7	13	Versuchsmat.	23	12	50,9

Tabelle A53: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat04 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	1	69,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	2	70,4
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	3	68,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	4	65,9
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	5	63,2
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	6	61,1
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	7	61,9
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	8	67,5
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	9	68,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	10	70,4
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	11	69,8
Mat04	21	13	Versuchsmat.	23	12	67,0

Tabelle A54: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat05 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	1	63,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	2	65,0
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	3	64,0
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	4	57,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	5	56,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	6	55,2
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	7	56,2
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	8	59,1
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	9	63,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	10	64,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	11	64,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	23	12	63,5

Tabelle A55: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat06 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	1	56,2
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	2	59,7
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	3	57,8
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	4	53,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	5	50,5
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	6	49,4
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	7	53,0
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	8	54,2
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	9	59,7
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	10	59,2
Mat06	13	19	Versuchsmat.	23	11	59,2

Anhang

Tabelle A56: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des kommerziellen PP-EPR-TALC-Materials Mat09 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von 23 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat09	13	13	kommerziell	23	1	69,5
Mat09	13	13	kommerziell	23	2	67,1
Mat09	13	13	kommerziell	23	3	65,6
Mat09	13	13	kommerziell	23	4	62,3
Mat09	13	13	kommerziell	23	5	59,6
Mat09	13	13	kommerziell	23	6	58,0
Mat09	13	13	kommerziell	23	7	60,9
Mat09	13	13	kommerziell	23	8	63,7
Mat09	13	13	kommerziell	23	9	66,3
Mat09	13	13	kommerziell	23	10	66,4
Mat09	13	13	kommerziell	23	11	65,5
Mat09	13	13	kommerziell	23	12	67,4

Tabelle A57: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat01 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat01	13	13	kommerziell	-25	3	9,3
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	4	10,3
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	5	9,4
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	6	8,7
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	8	10,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	9	10,0
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	10	9,0
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	11	10,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	-25	12	9,1

Tabelle A58: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat02 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	1	4,0
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	2	4,4
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	3	5,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	4	4,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	5	3,7
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	6	3,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	7	3,9
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	8	4,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	9	5,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	10	4,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	11	4,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	-25	12	5,5

Tabelle A59: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat03 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	1	6,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	2	6,0
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	3	6,2
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	4	6,2
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	5	6,0
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	6	6,0
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	7	5,9
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	8	6,3
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	9	5,9
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	10	6,1
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	11	5,5
Mat03	7	13	Versuchsmat.	-25	12	6,1

Tabelle A60: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat04 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	1	31,8
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	2	31,5
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	3	32,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	4	31,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	5	28,4
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	6	30,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	7	22,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	8	37,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	9	39,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	10	40,5
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	11	36,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	-25	12	34,9

Tabelle A61: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat05 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	1	8,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	2	8,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	3	10,1
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	4	9,8
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	5	9,4
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	6	8,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	7	8,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	8	8,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	9	8,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	10	9,0
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	11	8,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	-25	12	8,7

Anhang

Tabelle A62: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des PP-EPR-TALC-Versuchsmaterials Mat06 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	1	7,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	2	6,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	3	7,1
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	4	6,7
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	5	7,0
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	6	7,1
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	7	7,5
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	8	7,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	9	7,7
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	10	7,5
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	11	6,8
Mat06	13	19	Versuchsmat.	-25	12	6,6

Tabelle A63: Ergebnisse der Kerbschlagprüfung des kommerziellen PP-EPR-TALC-Materials Mat09 nach DIN EN 179-1 [81] bei einer Prüftemperatur ϑ von -25 °C; W_k : Kerbschlagarbeit; Prüfstellen nach Abbildung 160

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	ϑ [°C]	Prüfstelle	W_k [kJ/m ²]
Mat09	13	13	kommerziell	-25	1	10,1
Mat09	13	13	kommerziell	-25	2	10,4
Mat09	13	13	kommerziell	-25	3	11,6
Mat09	13	13	kommerziell	-25	4	10,1
Mat09	13	13	kommerziell	-25	5	9,9
Mat09	13	13	kommerziell	-25	6	9,6
Mat09	13	13	kommerziell	-25	9	10,1
Mat09	13	13	kommerziell	-25	10	10,9
Mat09	13	13	kommerziell	-25	11	11,0
Mat09	13	13	kommerziell	-25	12	11,7

Tabelle A64: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat01 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	A1	7,1
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	A2	8,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	A3	10,4
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B1	7,9
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	8,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B3	9,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	A1	0,9
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	A2	0,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	A3	1,0
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	B1	1,2
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	B2	1,0
Mat01	13	13	Versuchsmat.	SC	B3	0,7

Tabelle A65: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat02 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	A1	6,4
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	A2	7,9
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	A3	9,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	5,9
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	8,5
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B3	8,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	A1	0,8
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	A2	0,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	A3	0,5
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	B1	1,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	B2	0,8
Mat02	0	13	Versuchsmat.	SC	B3	0,6

Tabelle A66: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat03 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	A1	5,9
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	A2	6,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	A3	9,8
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B1	8,2
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B2	7,1
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B3	9,5
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	A1	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	A2	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	A3	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	B1	0,5
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	B2	0,8
Mat03	7	13	Versuchsmat.	SC	B3	1,1

Anhang

Tabelle A67: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat04 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	A1	9,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	A2	9,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	A3	10,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B1	9,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B2	9,6
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B3	10,6
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	A1	2,2
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	A2	1,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	A3	3,2
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	B1	1,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	B2	2,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	SC	B3	3,6

Tabelle A68: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat05 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	A1	7,7
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	A2	8,1
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	A3	8,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B1	8,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	9,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B3	10,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	A1	0,9
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	A2	1,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	A3	1,1
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	B1	1,3
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	B2	1,2
Mat05	13	9	Versuchsmat.	SC	B3	0,6

Tabelle A69: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche von Versuchsmaterial Mat06 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	A1	6,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	A2	7,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	A3	9,4
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B1	6,1
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B2	7,1
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B3	10,1
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	A1	0,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	A2	1,0
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	A3	0,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	B1	0,8
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	B2	1,0
Mat06	13	19	Versuchsmat.	SC	B3	0,8

Tabelle A70: Sauerstoffkonzentrationen (XPS) auf der Substratoberfläche des kommerziellen Materials Mat09 nach Beflammung mit $v_b = 800$ mm/s (B800) und SnowClean-Reinigung (SC) an den verschiedenen Messpunkten MP (nach Abbildung 116 und Abbildung 117)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	MP	Sauerstoffkonzentration [Atom%]
Mat09	13	13	kommerziell	B800	A1	5,4
Mat09	13	13	kommerziell	B800	A2	6,0
Mat09	13	13	kommerziell	B800	A3	10,6
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	7,2
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B2	6,3
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B3	10,4
Mat09	13	13	kommerziell	SC	A1	0,7
Mat09	13	13	kommerziell	SC	A2	0,8
Mat09	13	13	kommerziell	SC	A3	0,9
Mat09	13	13	kommerziell	SC	B1	1,1
Mat09	13	13	kommerziell	SC	B2	1,1
Mat09	13	13	kommerziell	SC	B3	1,0

Anhang

Tabelle A71: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800$ mm/s, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat01 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B1	42,8	1,1
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B1	42,8	0,7
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	42,9	0,6
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	44,4	0,6
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B3	40,1	0,4
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B1	40,8	0,5
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B1	42,4	0,6
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	43,7	0,5
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	45,0	0,6
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B3	43,4	0,8
Mat01	13	13	Versuchsmat.	B800	B2	43,2	0,6

Tabelle A72: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800$ mm/s, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat02 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	35,1	0,8
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	34,6	0,5
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B3	31,4	0,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	33,1	0,2
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	34,6	0,3
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	35,7	0,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B1	33,4	0,4
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	33,7	0,5
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	35,9	0,6
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	34,3	0,4
Mat02	0	13	Versuchsmat.	B800	B2	33,7	0,4

Tabelle A73: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800$ mm/s, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat03 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B1	40,0	0,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B2	42,5	0,3
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B2	42,3	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B2	40,3	0,4
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B3	37,0	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B3	36,0	0,8
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B1	41,9	0,3
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B3	38,8	0,8
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B1	43,0	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B2	40,2	0,6
Mat03	7	13	Versuchsmat.	B800	B3	39,3	0,5

Tabelle A74: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800 \text{ mm/s}$, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat04 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B1	42,7	0,9
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B3	47,7	1,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B2	49,5	0,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B1	45,6	0,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B2	46,1	0,8
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B3	48,5	1,6
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B3	45,8	1,3
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B2	42,3	1,0
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B1	44,8	0,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B2	46,2	0,7
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B1	39,8	1,2
Mat04	21	13	Versuchsmat.	B800	B3	44,8	0,8

Tabelle A75: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800 \text{ mm/s}$, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat05 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	50,7	0,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B1	50,7	0,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B1	51,3	0,8
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	49,9	1,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B1	50,5	0,4
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	51,4	0,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	50,4	0,5
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	49,8	0,6
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B2	50,3	0,8
Mat05	13	9	Versuchsmat.	B800	B1	49,3	0,8

Tabelle A76: Peelkräfte des beflamnten ($v_b = 800 \text{ mm/s}$, B800) und lackierten Versuchsmaterials Mat06 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B1	29,3	0,4
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B2	33,5	0,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B3	32,9	0,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B1	33,6	0,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B2	30,5	0,5
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B3	30,0	0,6
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B1	30,5	0,4
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B1	31,3	0,4
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B3	32,8	0,9
Mat06	13	19	Versuchsmat.	B800	B3	31,2	0,5

Anhang

Tabelle A77: Peelkräfte des beflamten ($v_b = 800$ mm/s, B800) und lackierten kommerziellen Materials Mat09 an den verschiedenen Beprobungsflächen (nach Abbildung 116 und Abbildung 139)

Material	EPR-Gehalt [%]	TALC-Gehalt [%]	Hinweis	Vorbehandlung	Beprobungsfläche	μ (Peelkraft) [N/20mm]	σ (Peelkraft) [N/20mm]
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	41,8	0,7
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	42,1	0,6
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	43,3	0,4
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	42,5	5,3
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B2	41,6	0,8
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B2	43,8	0,5
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	42,6	0,5
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B1	43,0	0,8
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B2	43,3	1,0
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B2	43,4	1,1
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B3	40,8	1,0
Mat09	13	13	kommerziell	B800	B3	46,1	0,7

Arbeitsanweisung AA-Peeltest

1. Zweck

Die Haftungskraft zwischen Kunststoff und Lackschicht soll durch einen Abschältest (Peeltest) semiquantitativ bestimmt werden. Dazu wird ein Polyestergewebe in die Lackschicht während des Serienprozesses eingebettet, welches dann mittels Rollenschälversuch (angelehnt an DIN EN 1464) mitsamt der Lackschicht abgelöst wird. Der ermittelte Kraftverlauf über den Abzugsweg gibt Aufschluss über die Haftfestigkeit des Lacks.

2. Geltungsbereich

Diese Arbeitsanweisung gilt ausschließlich für die Promotion Martin Auerhammer und angegliederte Abschlussarbeiten oder Praktika.

3. Ablaufregelung und Zuständigkeiten

3.1. Begriffe

Abkürzungserklärungen sind im Intranet bzw. auf der QNN-Homepage abrufbar (Link: siehe IMS-Seite der Technologie Werkstoff- und Verfahrensanalytik)

3.2. Geräte

Art	Hersteller	Typbezeichnung	Standort
Probenplatte 200 mm x 250 mm x 3 mm	<i>BMW</i>		Ausbildungswerkstatt LA
Einbettgewebe	<i>SEFAR</i>	<i>PETEX 07-64/45;</i> Breite: 50 mm	OK LA
Kreppklebeband Tesa 50 mm Breite	<i>Tesa</i>		OK LA
Tesafilm	<i>Tesa</i>		OK LA
Schablonenplatte 1 für Peeltestlokalisierung	Auerhammer		OK LA
Schlitzschraubendreher			OK LA
Ständerbohrmaschine mit 10 mm Bohrer			OK LA
Schablonenplatte 2 für Bohrlöcher	Auerhammer		OK LA
Kabelbinder			OK LA
Schere			OK LA
Lineal 30 cm			OK LA
Seitenschneider			OK LA
Schlagschere mind. 250 mm Schnittbreite und 3 mm Schnittstärke			OK LA
Zugprüfmaschine (ZPM) mit mind. 110 mm Zugweg	<i>ZwickRoell</i>	<i>Standmodell</i> 1445 10 kN	NM LA
Rollenschälvorrichtung für ZPM			NM LA
Pneumatische Spannbacken oben für ZPM	<i>ZwickRoell</i>		NM LA
Kraftmessdose	<i>ZwickRoell</i>	1 kN	NM LA
Schablonenplatte 3 für 20 mm Probenstreifen mit Schlagschere	Auerhammer		OK LA

3.3. Durchführung

Die Durchführung gliedert sich in Probenvorbereitung, Lackierung und dem eigentlichen Peeltest. Der Peeltest ist angelehnt an die Norm Rollenschälversuch DIN EN 1464. Alle Arbeiten bis zur fertigen Probe müssen mit Nitril-Handschuhen und unter sauberen Bedingungen durchgeführt werden, da Verschmutzungen starken Einfluss auf die Lackhaftung haben. Die zu prüfende Fläche sollte niemals mit anderen Oberflächen in Berührung kommen. Lässt sich dies nicht vermeiden, ist ein weiches, nicht fuselndes Tuch unterzulegen. Außerdem können die zu prüfenden Flächen auch „face to face“ gelagert werden.

3.3.1. Probenvorbereitung



Abbildung AA1: Probenplatte mit Beschriftung oben rechts: SC= kein SnowClean, 800 = 800 mm/s Bflammgeschwindigkeit, 138 = Probennummer; Befestigungslöcher mittig o. und u.; Anguss liegt unten, Schleifgrade sind o. li. (600) und o. re. (400) eingepägt; Pfeile markieren die eingepägten Beprobungsstellen für weitere Analysen wie bspw. XPS, Kontaktwinkel oder Rauheitsmessung

Da ein Einfluss der Angusslage der Platte auf die Oberflächeneigenschaften des Kunststoffes nicht auszuschließen ist, wird die Angussseite als „unten“ bzw. als „zum Prüfer gerichtet“ definiert. Dies wirkt sich auf die Ausrichtung im Lackierskid, sowie die Probenbeschriftung aus.

Die Probenplatten werden auf der Rückseite oben rechts (maximal bis 20 mm vom oberen Rand) mit Probennummer und

Vorbehandlungsart beschriftet (siehe Abbildung AA1). Zusätzlich kann eine Beschriftung auf der Prüfseite nach identischen Kriterien erfolgen, wobei zu beachten ist, dass diese nach Lackierung nicht mehr lesbar ist.

Zur Befestigung am Lackierskid müssen Löcher oben und unten in die Platte gebohrt werden (siehe Abbildung AA1). Dazu dient Schablone 2. Die Probenplatten werden mit den zu prüfenden Flächen immer „face to face“ gestapelt (bis zu 6), welche dann auf einmal mit aufgelegter Schablone gebohrt werden können (Angusslage beachten!).

Der Peeltest kann sowohl auf der linken als auch auf der rechten Plattenhälfte durchgeführt werden. Standardmäßig wird links geprüft. Dazu wird entlang der linken kurzen Kante auf der zu prüfenden Plattenseite ein Tesafilmstreifen aufgebracht und gut angedrückt. Anschließend wird Schablone 1 aufgelegt, um am linken Rand

mittels des Schraubendrehers kleine Kerben in den Kunststoff zu drücken (siehe Abbildung AA2). Die Kerben markieren die Bereiche, in denen später das Einbettgewebe aufgebracht werden muss. Die Markierungen befinden sich, von oben gemessen, bei 21 mm, 71 mm, 79 mm, 129 mm, 137 mm und 187 mm.

3 Streifen à 50 mm Breite können so untereinander aufgelegt werden. Aus jedem Streifen entstehen dann zwei Peelproben à 20 mm Breite. Sie werden nach Schleifgrad (z.B. B = 320) und Position folgendermaßen von oben nach unten benannt:

1. Streifen: B1.1, B1.2
2. Streifen: B2.1, B2.2
3. Streifen: B3.1, B3.2

Die Probennummer (UP) wird noch vorangestellt, z.B.: 176B1.1

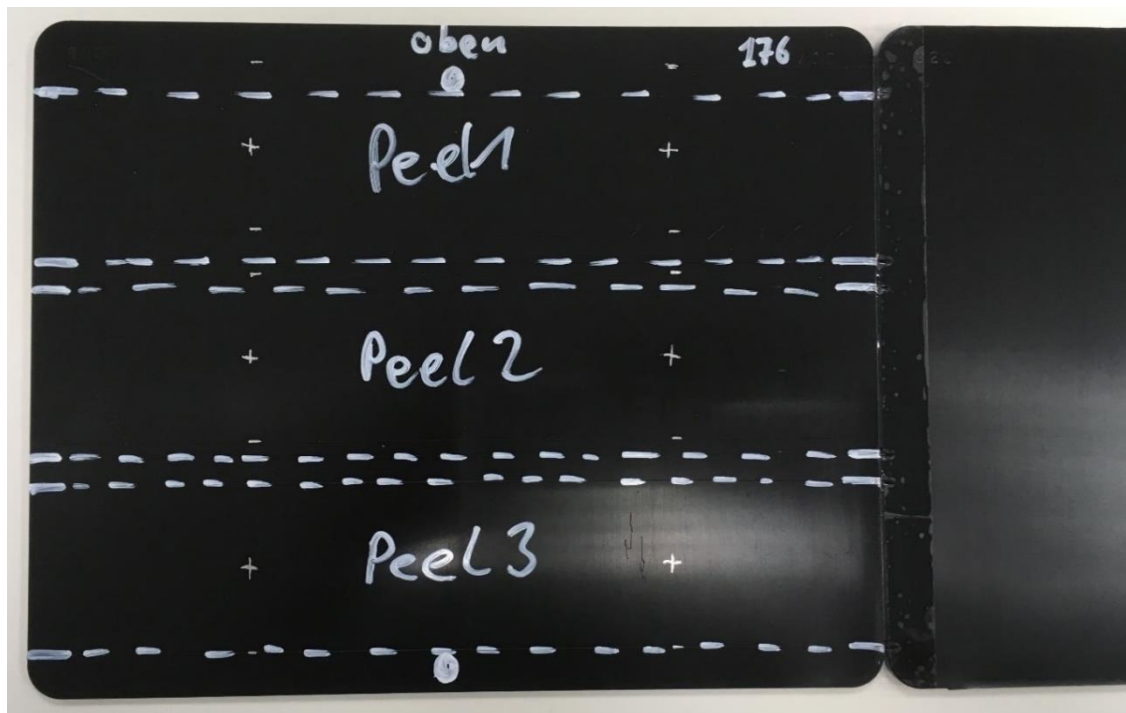


Abbildung AA2: li.: Schablone 2 zur Aufbringung der Randmarkierungen an der rechten Probenplatte; die Kerben am linken Probenrand der rechten Platte legen die Auflagebereiche der Gewebestreifen fest; der Tesafilmstreifen ist ebenfalls erkennbar

Das Einbettgewebe wird auf Streifen von 210 mm Länge mittels Schere zugeschnitten (Handschuhe und saubere Unterlage!). Das Gewebe darf keinesfalls auf Zug gebracht oder gedehnt werden, da es sich sonst verformt und später nicht mehr plan auf der Oberfläche aufliegt. Pro Platte werden 3 Streifen benötigt. Ein Streifenende wird mit dem Kreppklebeband auf ca. 2 cm Länge verstärkt (siehe Abbildung AA3). Dadurch wird das Handling der Streifen stark vereinfacht. Die zugeschnittenen Streifen werden in einer Klarsichthülle sauber und knickfrei verstaut.

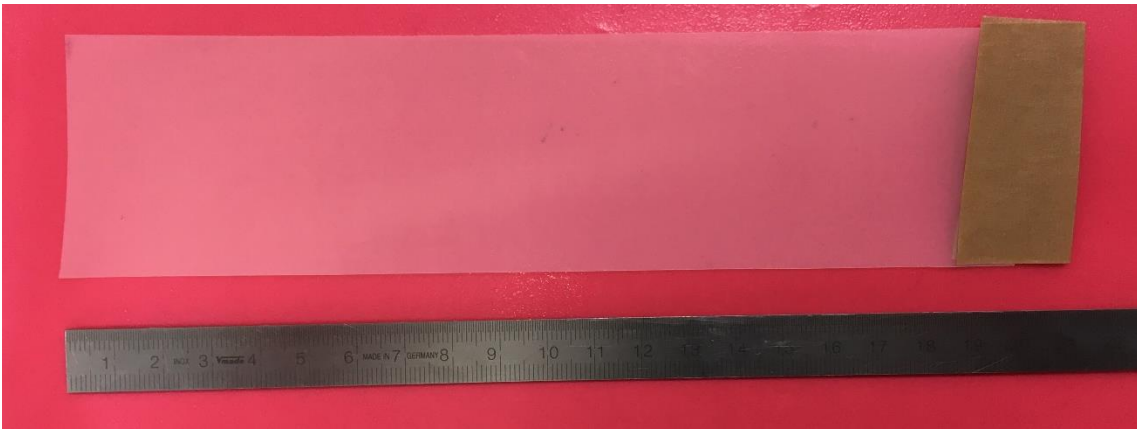


Abbildung AA3: Gewebestreifen zugeschnitten und verstärkt am re. Ende

3.3.2. Lackierung

Hinweise:

Die nachfolgend beschriebenen Arbeiten in der Lackiererei sollten zu zweit durchgeführt werden. Vor Versuchsbeginn muss dem Steuerer und Meister ein Versuchsauftrag geschickt werden, in dem alle relevanten Prozessparameter beschrieben sind, insbesondere die Beflammeinstellungen.

Diese AA bezieht sich auf Versuche in der DL1 im Werk 04. Die Schichtdicken (ohne Gewebe) liegen bei maximal 20 μm (BC) und 30 μm (CC), also in Summe bei maximal 50 μm Lackdicke. Unter diesen Bedingungen wird das verwendete Gewebe mit 45 μm Dicke vollständig eingebettet. Sollte der Peeltest bei anderen Schichtdicken und Lacken zum Einsatz kommen, ist das Einbett- und Peelverhalten in Vorversuchen zu ermitteln.



Abbildung AA4: komplett bestückter Lackierskid; Befestigung der Platten über Kabelbinder durch Bohrlöcher o. und u.

Die Probenplatten werden mittels Kabelbinder am Lackierskid befestigt (siehe Abbildung AA4, Anguss unten). Bei dieser Arbeit müssen Handschuhe getragen werden. Der Tesafilmstreifen befindet sich dann immer links und ist nach vorne ausgerichtet. Die Halterungen ganz links außen am Skid sollten leer bleiben (in Abbildung AA4 ist der komplett bestückte Skid zu erkennen).

Der bestückte Skid wird eingesteuert und fährt in die Lackierstraße ein. Zunächst erfolgt der *SnowClean*-Prozess, wo durch CO_2 -Schneestrahlen die Kunststoffoberfläche gereinigt wird. Anschließend wird der Basislack (hier Alpinweiß 300) aufgetragen. Bevor der Skid weiter in den Trockner fährt, muss

die Lackieranlage angehalten werden und der Skid von allen Seiten zugänglich sein. Nun erfolgt das manuelle Auflegen des Gewebes, was in jedem Fall zu zweit erfolgen muss. Die Lackierkabine wird mit den Einbettgewebestreifen, Lackieroverall und angelegten Handschuhen betreten.

Das Aufbringen des Einbettgewebes ist der kritischste Teil des gesamten Tests. Eine ruhige und sorgfältige Arbeitsweise ist deshalb ebenso wichtig wie eine gründliche Vorbereitung, um die Dauer des Linienstillstands auf ein Minimum zu beschränken.

Die Hilfsperson hält die Gewebestreifen am verstärkten Ende fest und bereit, sodass der Auflegende diese einzeln übernehmen kann. Man nimmt den Gewebestreifen mit der linken Hand an der verstärkten Seite und hält das andere Ende mit der rechten Hand fest. Man bildet eine Gewebelasche, die Richtung lackierter Oberfläche zeigt. Dann nähert man sich mit der Lasche vorsichtig der Oberfläche am linken Ende der Platte an. Dabei achtet man auf die Einkerbungen in der Platte am linken Rand, welche die Auflagebereiche markieren (es werden pro Platte drei Gewebestreifen aufgelegt). Die Lasche sollte möglichst nah am linken Rand (aber nicht auf dem Tesastreifen) den ersten Kontakt mit der Lackschicht haben. Berührt das Gewebe die feuchte Oberfläche, wird dieses sofort durch den Kapillareffekt festgehalten – ein Korrigieren ist jetzt nicht mehr möglich (kein aktives Ziehen am Gewebestreifen!). Wichtig ist, dass der Überstand an der verstärkten (linken) Seite so lang ist, dass das Kreppband am Rand der linken Nachbarplatte auf den nassen Lack „aufgeklebt“ werden kann.



Abbildung AA5: Lackierte Platte am Skid mit drei aufgelegten Gewebestreifen; verstärktes Ende ist an die links benachbarte Platte "aufgeklebt"



Abbildung AA6: von li. Nachbarplatte abgelöste verstärkte Gewebestreifenenden nach abgeschlossenem Lackierprozess

Er sollte jedoch nicht so lang sein, dass auch das Gewebe selbst mit der Nachbarplatte „verklebt“. Außerdem sollte keine zu große Gewebelasche zwischen den Platten entstehen, da diese sich sonst leicht am Gestänge des Skids anlagert

und dadurch das spätere Abnehmen der Proben erschwert (siehe Abbildung AA5). Man führt sodann den Streifen mit der rechten Hand behutsam nach rechts. Dabei bettet sich das Gewebe ohne äußere Kräfte in die Lackschicht ein. Es ist sehr wichtig, stets nur **eine** Kontaktfront mit dem feuchten Lack zu erzeugen. Diese Front wandert dann von links nach rechts. Berührt ein anderer Bereich weiter rechts zusätzlich die Oberfläche, bilden sich Gewebelaschen oder Blasen. Ist das Gewebe nach rechts vollständig aufgelegt, befestigt man das lose, verstärkte Ende auf der linken Nachbarplatte (oder leere Skidaufnahme) durch Andrücken auf den feuchten Lack (siehe Abbildung AA5).

Danach fährt der Skid weiter durch den Basislackrockner und den Klarlackauftrag mit Trockner, was noch 2-3 h dauert. Hier sind keine weiteren Arbeitsschritte nötig. Die fertigen Proben können dann vom Skid abgenommen werden. Dazu ist es ratsam, erst die verstärkten Gewebeenden jeweils von der linken Nachbarplatte zu lösen (siehe Abbildung AA6). Hier zeigt sich der Vorteil der Verstärkung, die das Ablösen problemlos ermöglicht. Sollte ein Teil des Gewebes mit



Abbildung AA7: Probenplatte mit vorbereiteten Peeltests auf Schleifgrad 320 (linke Plattenhälfte) mit Beschriftung o. re. (B1300 = Beflammung 1300 mm/s)

dem Skid selbst in Kontakt gekommen sein, kann man versuchen, dieses vorsichtig abzulösen, wobei es meist zu Geweberissen kommt. Solange eine greifbare Gewebelasche bestehen bleibt, ist die Probe meist dennoch verwendbar. Die lackierten Proben müssen mindestens 7 d bei Normklima lagern, bevor die eigentliche Prüfung erfolgen kann.

Am oberen rechten Rand (bis max. 20 mm) wird die Probe auf der Lackseite mit der Probennummer beschriftet und schließlich mit Maßstab fotografiert (siehe Abbildung AA7).

3.3.3. Peelttest

Zur Durchführung des Peelttests ist eine einheitliche Probenbreite erforderlich. Dazu werden aus den Probenplatten zunächst Streifen mit 20 mm Breite herausgeschnitten, welche im Anschluss der Rollenschälprüfung unterzogen werden.

3.3.3.1. Schneiden der Probenstreifen

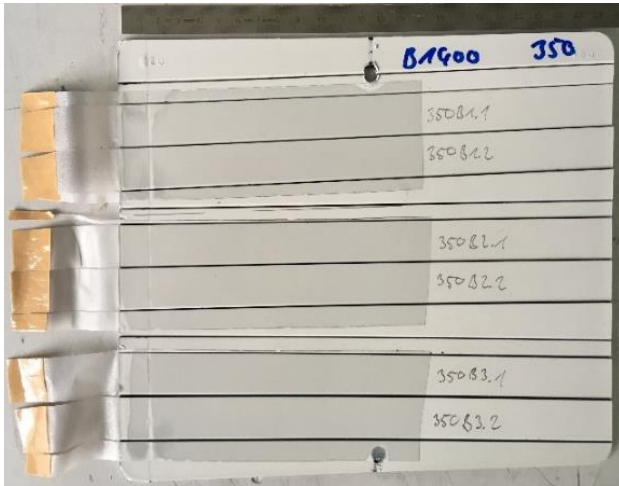


Abbildung AA8: Probenplatte zerschnitten in 6 Einzelproben à 20 mm für Peelttest mit Beschriftung nach Schema aus Abschnitt 3.3.1; B steht für Schleifgrad 320

Abbildung AA9: Fertige Peelproben einer Probenplatte

Als Proben für den Peelttest werden aus der Probenplatte horizontale 20 mm breite Streifen präpariert. Aus jedem aufgelegten Gewebestreifen à 50 mm Breite entstehen so 2 Peelproben – in Summe also 6 Proben pro Probenplatte. Das Schneiden der Proben erfolgt mittels einer Schlagschere mit Anschlag, um die Probenbreite auf 20 mm festzulegen. Der Anschlag wird mit Hilfe von Schablone 3 auf das erforderliche Maß gebracht. Zunächst schneidet man den oberen Bereich der Platte mit der Beschriftung ab (ohne das Gewebe anzuschneiden) und legt diesen mit Lackseite nach oben auf eine Unterlage mit Maßstab. Der nächste Schnitt erfolgt im Gewebereich parallel zur Faser- oder Abzugsrichtung (auch wenn die Platte dann etwas schräg angeschnitten wird) und zwar so, dass Unregelmäßigkeiten (welche im Randbereich des Gewebes häufig auftreten) abgeschnitten werden (einige mm). Das Schneiden parallel zur Faserrichtung ist entscheidend, da es sonst zu einem seitlichen Einreißen des Gewebes, während der Peelttests kommt.

Um das lose Ende des Gewebes sauber und ohne Einreißen zu durchtrennen, sollte dort bei jedem Schnitt der Rest einer Probenplatte untergelegt werden, welcher dann beim Schneiden mit durchtrennt wird. Es ist zu beachten, dass noch ausreichend Gewebefläche übrig bleibt, um daraus die geforderten 2 Proben à 20 mm zu schneiden. Im Zweifelsfall ist es aber besser, eine gute Probe zu erhalten als 2 mangelhafte. Der nächste Abschnitt wird unterhalb des ersten mit Lackseite nach

oben abgelegt. So wird auch mit allen weiteren Abschnitten verfahren, sodass am Ende die komplette Platte in Einzelteilen zu sehen ist (siehe Abbildung AA8).

Um die erste Probe zu schneiden, schiebt man die Platte nun bis zum Anschlag und betätigt die Schlagschere. Man schiebt die Platte erneut bis zum Anschlag, schneidet und erzeugt Probe Nummer zwei. Anschließend wird der zweite Gewebestreifen analog zum ersten in weitere zwei Proben geschnitten. Sind alle Proben präpariert, werden diese nach dem Schema unter 3.3.1 auf der rechten Seite kurz nach dem Gewebe beschriftet (siehe Abbildung AA8). Es erfolgt Fotodokumentation der zerschnittenen Platte mit Maßstab. Dann werden die Proben von rechts auf eine Maximallänge von 210 mm gekürzt, damit diese in die vorhandene Zugprüfmaschine passen (siehe Abbildung AA9).

Zur Qualität einer Probe:

Entscheidend für die Qualität einer Probe ist hauptsächlich ihr optisches und palpatorisches Erscheinungsbild. Eine homogene Oberfläche ohne Blasen und schwarze oder graue Flecken oder Schleier im Bereich des Gewebes, sowie keine deutlich spürbare Kante am Übergang zwischen lackiertem Gewebe und lackierter Platte deuten auf eine gute Qualität hin. Ist die Oberfläche fleckig und erzeugt man beim Überstreichen der Gewebefläche mit dem Fingernagel ein reibendes, hohes Geräusch, dann liegt zum Teil Gewebe an der Oberfläche, welches nicht vom Lack benetzt und eingebettet wurde (siehe Abbildung AA10).

Unter dem Mikroskop ist dann deutlich das offenliegende Gewebe zu erkennen (siehe Abbildung AA12 im Gegensatz zu Abbildung AA11). Solche Probenbereiche stellen Mängel (*n.i.O.*) dar. Derartige Proben können dennoch genutzt werden, sofern es Bereiche auf dem 20 mm breiten Probenstreifen gibt, welche auf ganzer Breite diesen Mangel nicht aufweisen (*i.O.*). Bei der späteren Auswertung der Weg-Kraft-Kurve ist dann nur dieser *i.O.*-Bereich aussagekräftig.



Abbildung AA10: Beispiel einer Peelprobe mit *n.i.O.*-Bereich in Form von Blasen am li. Probenende, welcher nicht ausgewertet wird; der Bereich re. davon bleibt auswertbar

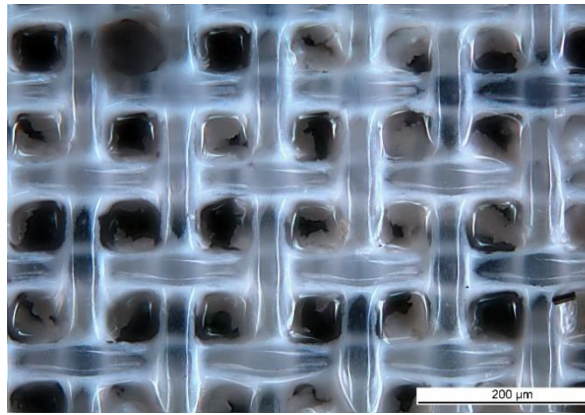
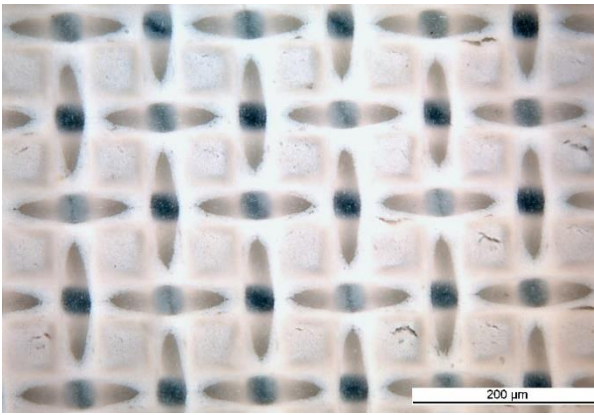


Abbildung AA11: i.O.-Bereich einer Peelprobe in Draufsicht

Abbildung AA12: n.i.O.-Bereich einer Peelprobe in Draufsicht

3.3.3.2. Prüfung

Die Abzugsprüfung erfolgt mit einer konventionellen Zugprüfmaschine (ZPM) mit pneumatischen Spannbacken mit 1 kN Kraftmessdose oben, sowie einer Rollenschälvorrichtung unten. Die Methode lautet: „Rollenschälversuch DIN EN 1464“. In Startposition befinden sich die Spannbacken exakt zwischen den beiden Führungsrollen in einem Abstand von ca. 1 mm zu ihnen. Alle Prüfparameter sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Parameter	Wert	Kommentar
Einspannlänge bei Startposition	Ca. 1 mm	Abmessen!
Geschwindigkeit	200 mm/min	
Vorkraft	1 N	
Geschwindigkeit Vorkraft	10 mm/min	
Zeit bis Vorkraft	60 s	
Probenbreite	20 mm	DIN empfiehlt 25 mm oder jede andere Breite, wenn mit angegeben
Messweg	110 mm	DIN empfiehlt 115 mm
Prüfgeschwindigkeit	100 mm/min	Lt. DIN
Messweganfang nicht auswerten	10 mm	die tatsächliche Auswertung muss nachträglich und probenspezifisch erfolgen (Rücksicht auf n.i.O.-Bereiche!), DIN empfiehlt 25 mm
Messwegende nicht auswerten	10 mm	die tatsächliche Auswertung muss nachträglich und probenspezifisch erfolgen (Rücksicht auf n.i.O.-Bereiche!), DIN empfiehlt 25 mm
Verzögerung bei Geschwindigkeitsumschaltung	100	

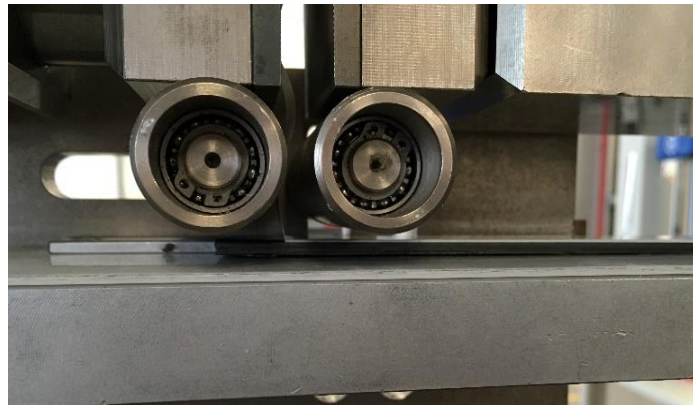


Abbildung AA13: Vorbereitung der Peelprobe durch Ablösen des mit Tesafilm unterlagerten, losen Gewebeendes

Abbildung AA14: In Rollenschälvorrichtung eingelegte Peelprobe mit geöffneten Spannbacken oben

Die Peelproben werden vorbereitet, indem das lose Gewebeende im Bereich, welcher mit Tesafilm unterlegt ist, vorsichtig abgelöst wird (siehe Abbildung AA13). Anschließend werden diese in die Rollenschälvorrichtung der Zugprüfmaschine eingelegt. Das lose Ende sollte mind. 10 mm zwischen die Spannbacken hineinragen und möglichst senkrecht stehen. Es ist darauf zu achten, dass das linke Probenende ausreichend weit links liegt, damit es bei Zug sofort Kontakt zur linken Rolle hat (siehe Abbildung AA14). Ansonsten kann es zu Gewebeabriss direkt bei Prüfbeginn kommen. Nach Schließen der Spannbacken beginnt die Prüfung und die ZPM fährt sehr langsam nach oben, bis die eingestellte Vorkraft von 1 N erreicht ist. Dann wird mit der konstanten Geschwindigkeit von 100 mm/min der Prüfvorgang durchgeführt. Dabei gleitet die Probe von rechts nach links unter den Rollen hindurch, während das Gewebe mitsamt Lack nach oben abgezogen wird (siehe Abbildung AA15). Nach 110 mm Abzugsweg endet die Prüfung und die ZPM fährt wieder in die Ausgangsposition zurück. Im Anschluss kann die Probe entnommen werden.

Alle geprüften Proben einer Probenplatte werden parallel untereinander und mit dem abgezogenen Gewebe nach rechts geklappt angeordnet. Das Ende der Abzugsfront dient als Orientierung. Am losen Ende wird noch die Probenbeschriftung vorgenommen und es erfolgt Fotodokumentation mit Maßstab (siehe Abbildung AA16). Dieser Schritt ist entscheidend, da die aufgezeichneten Weg-Kraft-Kurven so in Zusammenhang mit optischen Versagensbildern gebracht werden können.

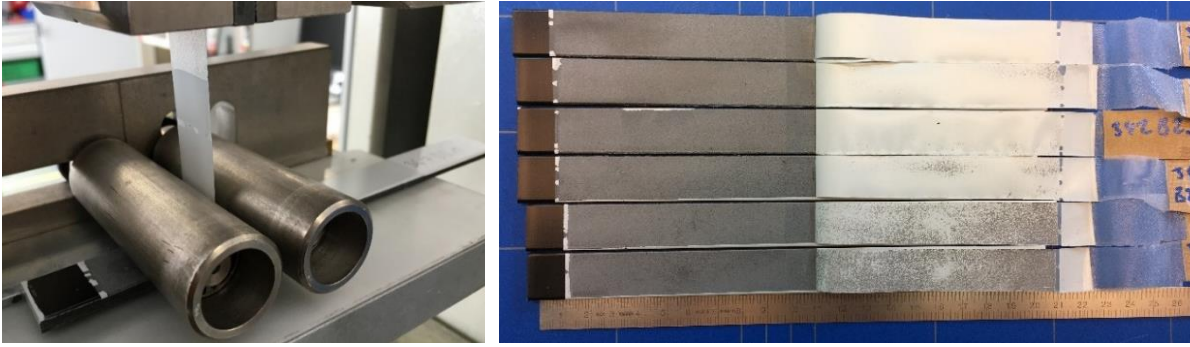


Abbildung AA15: Peeltest während der Durchführung

Abbildung AA16: Fotodokumentation der Peelproben nach Prüfung mit Maßstab

Zu möglichen Fehlern während des Peeltests:

Ein häufiger Fehler ist der Gewebeabriss, sei es bereits bei der Vorbereitung der Peelproben oder bei der eigentlichen Prüfung. Man vermeidet Abrisse, indem das Gewebe nicht zu stark und wiederholt geknickt wird und die Einspannung des losen Endes möglichst parallel zur Abzugsfront erfolgt. Auch ein Anstoßen des linken Probenendes an die linke Führungsrolle kann zu Abrissen führen. Generell können auch Proben nach Abriss weiter geprüft werden, sofern es gelingt, ein greifbares Gewebeende auf voller Gewebebreite zu erzeugen.

Zum Teil treten während der Prüfung seitliche Einrisse des Gewebes auf. Insbesondere dann, wenn die Proben nicht parallel zur Faserrichtung des Gewebes geschnitten wurden. Dieser Fehler kann begrenzt kompensiert werden, indem die tatsächliche Abzugsbreite gegen den Abzugsweg mitdokumentiert wird. Denn die Abzugskraft ist direkt proportional zur Abzugsbreite. Da aber auch das Zerreißen des Gewebes Kraft benötigt, ist die Aussagekraft derartiger Proben eingeschränkt.

Bei zu oberflächlicher Einbettung des Gewebes in der Lackschicht wird das Gewebe aus der Lackschicht herausgerissen, ohne diese mit abzulösen. Ein Abbruch wird aber nicht empfohlen, da es oft nur ein vorübergehender Effekt ist. Wurde die optische Beurteilung unter 3.3.3.1 sorgfältig durchgeführt, sollten derartige Proben bereits dort aufgefallen sein.

Bei sehr schwachen Haftungskräften kann es bereits bei Beginn der Prüfung zu einer vollständigen Ablösung des Gewebestreifens kommen. Dies liegt an einer gewissen Dehnung, die das Gewebe während der Prüfung erfährt. In solchen Fällen hat der weitere Kraftverlauf keine Aussagekraft.

4. Auswertung der Ergebnisse, Dokumentation

Aus der Weg-Kraft-Kurve wird in den *i.O.*-Bereichen der Mittelwert mit Standardabweichung gebildet. Auf Grundlage des Werts in der Einheit [N/20mm] kann auch auf andere Probenbreiten umgerechnet werden, bspw. zu Vergleichszwecken.

Die Norm empfiehlt für aussagekräftige Ergebnisse einen Prüfumfang $n \geq 5$ [67].

5. Wartung und Kalibrierung

Prüfgeräte: übliche Wartung

Eine Kalibrierung der Methode ist nicht möglich, da kein Peelstandard vorhanden ist.

Es handelt sich aus diesem Grund um eine Relativmethode (semi-quantitativ).

9 Literaturverzeichnis

- [1] *Beschichtungsstoffe – Prüfung der Beständigkeit von Beschichtungen gegen Druckwasserstrahl (ISO 16925:2014)*, DIN EN ISO 16925, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jun. 2014.
- [2] IPA, Michael Hilt, Evelyn Kramel und Manh-Hung Tran, „Vorteile der Dampfstrahlprüfung kennen und nutzen“, *Besser lackieren*, Nr. 5, S. 6, 2013.
- [3] IPA, Michael Hilt und Markus Freiburg, „Der Dampfstrahltest auf dem Prüfstand: Prüfeinflüsse verstehen und gesicherte Ergebnisse erzielen“, *Besser lackieren*, Nr. 8, S. 6, 2017.
- [4] E. Ernst, J. Reußner, P. Poelt und E. Ingolic, „Surface stability of polypropylene compounds and paint adhesion“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 97, Nr. 3, S. 797–805, 2005, doi: 10.1002/app.21743.
- [5] M. Gahleitner, C. Tranninger und P. Doshev, „Heterophasic copolymers of polypropylene: Development, design principles, and future challenges“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 130, Nr. 5, S. 3028–3037, 2013, doi: 10.1002/app.39626.
- [6] G. Wilke und J. Ortmeier, *Kunststoffbeschichtung: Aktuell, kompakt und praxisnah*. Hannover: Vincentz Network, 2014.
- [7] M. Fujiyama, I. Masada und K. Mitani, „Melting and crystallization behaviors of injection-molded polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 78, Nr. 10, S. 1751–1762, 2000, doi: 10.1002/1097-4628(20001205)78:10<1751::AID-APP60>3.0.CO;2-U.
- [8] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald und E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl. München: Hanser, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139/9783446437296>
- [9] M. Fujiyama, H. Awaya und S. Kimura, „Mechanical anisotropy in injection-molded polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 21, Nr. 12, S. 3291–3309, 1977, doi: 10.1002/app.1977.070211209.
- [10] M. Fujiyama und K. Azuma, „Skin/core morphology and tensile impact strength of injection-molded polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 23, Nr. 9, S. 2807–2811, 1979, doi: 10.1002/app.1979.070230925.
- [11] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München: Hanser, 2006.
- [12] H.-G. Elias, Hg., *Makromoleküle: Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*. Hoboken: Wiley-VCH, 2009. [Online]. Verfügbar unter:

<http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=481978>

- [13] C. Bonten, *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*, 2. Aufl. München: Hanser, 2016.
- [14] L. A. Castillo, S. E. Barbosa und N. J. Capiati, „Surface-modified talc particles by acetoxo groups grafting: Effects on mechanical properties of polypropylene/talc composites“, *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 53, Nr. 1, S. 89–95, 2013, doi: 10.1002/pen.23243.
- [15] Y. W. Leong, M. B. A. Bakar, Z. A. Mohd. Ishak und A. Ariffin, „Effects of filler treatments on the mechanical, flow, thermal, and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 98, Nr. 1, S. 413–426, 2005, doi: 10.1002/app.21507.
- [16] W. Schumann, *Mineralien, Gesteine: Häufige und attraktive Formen erkennen und bestimmen*, 5. Aufl. München: BLV Verlagsgesells, 1988.
- [17] C. Hopmann und W. Michaeli, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, 8. Aufl. München: Hanser, 2017. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.3139/9783446453562>
- [18] F. Kurr, „Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe“ in *Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe*, F. Kurr, Hg., München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014, S. I–XII, doi: 10.3139/9783446437289.fm.
- [19] Stefan Littek, Martin Schneider, Klaus Huber und Volker Schöppner, „Messung zum Materialabbau von Polypropylen“, *Kunststofftechnik*, Jg. 8, Nr. 4, S. 415–438, 2012.
- [20] R.-D. Maier und M. Schiller, *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4. Aufl. München: Hanser, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.3139/9783446432918>
- [21] H.-G. Elias, Hg., *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley, 2000.
- [22] H.-G. Elias, Hg., *Makromoleküle: Band 4: Anwendung von Polymeren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [23] B. Müller und W. Rath, *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen: Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*, 3. Aufl. Hannover: Vincentz, 2015.
- [24] M. Fujiyama und T. Wakino, „Distribution of higher-order structures in injection moldings of particulate-filled polypropylenes“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 43, Nr. 1,

- S. 97–128, 1991, doi: 10.1002/app.1991.070430110.
- [25] K. Deng *et al.*, „Influence of position and composition on adhesion to injection-molded TPO plaques as model automotive parts“, *Polymer*, Jg. 50, Nr. 21, S. 5084–5093, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.08.027.
- [26] J. Karger-Kocsis und I. Csikai, „Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends“, *Polym. Eng. Sci.*, Jg. 27, Nr. 4, S. 241–253, 1987, doi: 10.1002/pen.760270403.
- [27] M. Fujiyama und T. Wakino, „Crystal orientation in injection molding of talc-filled polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 42, Nr. 1, S. 9–20, 1991, doi: 10.1002/app.1991.070420103.
- [28] Schöne und Grellmann *et al.*, „Properties of Polypropylene Talc Compounds with different talc particle size and loading“, *J. Plast. Technol.*, Jg. 8, Nr. 2, 2012.
- [29] G.-M. Kim, G. H. Michler, M. Gahleitner und J. Fiebig, „Relationship between morphology and micromechanical toughening mechanisms in modified polypropylenes“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 60, Nr. 9, S. 1391–1403, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960531)60:9<1391::AID-APP15>3.3.CO;2-G.
- [30] B. Kiland, M. Urban und R. Ryntz, „Distribution of individual components in thermoplastic olefins: Step-scan FT-IR photoacoustic phase analysis“, *Polymer*, Jg. 41, Nr. 4, S. 1597–1606, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00323-7.
- [31] B. D. Pennington, R. A. Ryntz und M. W. Urban, „Stratification in thermoplastic olefins (TPO); photoacoustic FT-IR depth profiling studies“, *Polymer*, Jg. 40, Nr. 17, S. 4795–4803, 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00714-9.
- [32] R. A. Ryntz, „The effects of thermoplastic poly(olefin) (TPO) morphology on subsequent paintability and thermal shock performance“, *Prog. Org. Coat.*, Jg. 27, 1-4, S. 241–254, 1996, doi: 10.1016/0300-9440(94)00540-0.
- [33] J. M. Stegge und M. W. Urban, „Stratification processes in thermoplastic olefins monitored by step-scan photoacoustic FT-IR spectroscopy“, *Polymer*, Jg. 42, Nr. 12, S. 5479–5484, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00852-1.
- [34] M. Fujiyama, T. Wakino und Y. Kawasaki, „Structure of skin layer in injection-molded polypropylene“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 35, Nr. 1, S. 29–49, 1988, doi: 10.1002/app.1988.070350104.
- [35] H. Granlund *et al.*, „Mapping structural gradients in isotactic polypropylene using scanning wide-angle X-ray scattering“, *Polymer*, Jg. 54, Nr. 7, S. 1867–1875, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.01.055.
- [36] C. Grein, K. Bernreitner, A. Hauer, M. Gahleitner und W. Neißl, „Impact modified

- isotactic polypropylene with controlled rubber intrinsic viscosities: Some new aspects about morphology and fracture“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 87, Nr. 10, S. 1702–1712, 2003, doi: 10.1002/app.11696.
- [37] B. Kiland, M. Urban und R. Ryntz, „Surface depth-profiling of polymer compounds using step-scan photoacoustic spectroscopy (S 2 PAS)“, *Polymer*, Jg. 42, Nr. 1, S. 337–344, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00316-5.
- [38] A. Nihlstrand, T. Hjertberg und K. Johansson, „Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization“, *Polymer*, Jg. 38, Nr. 14, S. 3581–3589, 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00930-5.
- [39] E. Tomasetti, B. Nysten, P. G. Rouxhet, C. Poleunis, P. Bertrand und R. Legras, „Surface characterization of polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blends (PP/EP): Application to injection-moulded systems“, *Surf. Interface Anal.*, Jg. 27, Nr. 8, S. 735–742, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199908)27:8<735::AID-SIA567>3.0.CO;2-M.
- [40] S. Farris, S. Pozzoli, S. La Vecchia, P. Biagioni, C. L. Bianchi und L. Piergiovanni, „Mapping physicochemical surface modifications of flame-treated polypropylene“, *Express Polym. Lett.*, Jg. 8, Nr. 4, S. 256–266, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.29.
- [41] M. Lake, Hg., *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung*, 2. Aufl. München: Hanser, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.3139/9783446449497>
- [42] Volker Wegmann, Michael Hilt und Katharina Weber, „Reinigen als Grundvoraussetzung“, *Besser lackieren*, Nr. 19, S. 6, 2017.
- [43] R. A. Wolf, *Plastic surface modification: Surface treatment and adhesion*, 2. Aufl. Munich, Cincinnati: Hanser Publishers, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781569905975>
- [44] 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.
- [45] A. Pijpers und R. J. Meier, „Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis“, *J. Electron. Spect. Rel. Phen.*, Jg. 121, 1-3, S. 299–313, 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(01)00341-3.
- [46] F. Hirlinger, G. Kranz und P. Becher, „Beflammung von Polypropylen: Was

- passiert auf der Oberfläche?“, *kleben & dichten*, Jg. 43, S. 20–23, 99.
- [47] F. Garbassi, E. Occhiello und F. Polato, „Surface effect of flame treatments on polypropylene“, *J. Mater. Sci.*, Jg. 22, Nr. 1, S. 207–212, 1987, doi: 10.1007/BF01160573.
- [48] L. Carrino, G. Moroni und W. Polini, „Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion“, *J. Mater. Process. Technol.*, Jg. 121, 2-3, S. 373–382, 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(01)01221-3.
- [49] IPA, Michael Hilt und Betina Joos-Müller, „Mit der Infrarotspektroskopie dem Haftungsverlust auf der Spur“, *Besser lackieren*, Nr. 12, S. 8, 2012.
- [50] IPA, Michael Hilt und Betina Joos-Müller, „Aktivierungsverfahren für Kunststoffe auf dem Prüfstand: Sichere Lackierung von Automobil-Anbauteilen durch fundierte Analytik der Aktivierungseffekte“, *Besser lackieren*, Nr. 9, S. 6, 2013.
- [51] T. Brock, M. Groteklaes und P. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Hannover: Vincentz Network, 2017.
- [52] A. V. Pocius, *Adhesion and adhesives technology: An introduction*, 3. Aufl. Munich, Cincinnati: Hanser Publishers; Hanser Publications, 2012.
- [53] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl. Berlin: de Gruyter, 2004.
- [54] R. A. Ryntz, „Attaining Durable Painted Plastic Components“, *J. Coat. Technol. Res.*, Jg. 1, Nr. 1, S. 20–31, 2004, doi: 10.1007/s11998-004-0021-3.
- [55] Michael Hilt, Volker Wegmann und Betina Joos-Müller, „Haftung auf Kunststoffbauteilen: Aktivierungsmethoden kennen“, *Besser lackieren*, Jg. 17, Nr. 11, S. 6, 2015.
- [56] G. Wilke, Hg., *Quellung von PP/EPDM durch Lacklösemittel*. Esslingen, 2009.
- [57] 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“, *Prog. Org. Coat.*, Jg. 26, 2-4, S. 131–143, 1995, doi: 10.1016/0300-9440(96)81582-7.
- [58] A. Nihlstrand, T. Hjertberg und K. Johansson, „Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 2. Lacquer adhesion and locus of failure“, *Polymer*, Jg. 38, Nr. 14, S. 3591–3599, 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00931-7.
- [59] J. E. Lawniczak, K. A. Williams und L. T. Germinario, „Characterization of adhesion performance of topcoats and adhesion promoters on TPO substrates“, *J. Coat. Technol. Res.*, Jg. 2, Nr. 5, S. 399–405, 2005, doi: 10.1007/s11998-005-0007-9.

- [60] Y. Kobayashi, M. Ando und T. Kanai, „Microscopic mechanical properties and injection molding-induced morphology on polypropylene rubber blend“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 48, 2590-2600, 2010, doi: 10.1002/app.31878.
- [61] R. J. Clemens, G. N. Batts, J. E. Lawniczak, K. P. Middleton und C. Sass, „How do chlorinated poly(olefins) promote adhesion of coatings to poly(propylene)?“, *Prog. Org. Coat.*, Jg. 24, 1-4, S. 43–54, 1994, doi: 10.1016/0033-0655(94)85005-4.
- [62] F. Schuster, T. Razniewski und G.-T. Wilke, „Absorption and release of coating solvents by a thermoplastic polyolefin and effects on mechanical properties“, *J. Coat. Technol. Res.*, Jg. 15, Nr. 3, S. 497–503, 2018, doi: 10.1007/s11998-017-0013-8.
- [63] Y. Ma, M. A. Winnik, P. V. Yaneff und R. A. Ryntz, „Surface and interface characterization of chlorinated polyolefin coated thermoplastic polyolefin“, *J. Coat. Technol. Res.*, Jg. 2, Nr. 5, S. 407–416, 2005, doi: 10.1007/s11998-005-0008-8.
- [64] IPA, Michael Hilt und Manh-Hung Tran, „Die Kunst der Gitterschnittprüfung: Die Tücken der Haftfestigkeitsprüfung kennen und Fehler vermeiden“, *Besser lackieren*, Nr. 8, S. 6, 2013.
- [65] *Haftfestigkeit von Beschichtungen*, DIN SPEC 91063, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jul. 2011.
- [66] M. Stamm, *Polymer Surfaces and Interfaces*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [67] *Klebstoffe - Bestimmung des Schälwiderstandes von Klebungen - Rollenschälversuch*, DIN EN 1464, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jul. 2010.
- [68] A. J. Kinloch, C. C. Lau und J. G. Williams, „The peeling of flexible laminates“, *Int J Fract*, Jg. 66, Nr. 1, S. 45–70, 1994, doi: 10.1007/BF00012635.
- [69] A. Nihlstrand, T. Hjertberg und K. Johansson, „Adhesion properties of oxygen plasma-treated polypropylene-based copolymers“, *Polymer*, Jg. 38, Nr. 7, S. 1557–1563, 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00667-2.
- [70] R. J. Farris und J. L. Goldfarb, „An experimental partitioning of the mechanical energy expended during peel testing“, *J. Adhe. Sci. Technol.*, Jg. 7, Nr. 8, S. 853–868, 1993, doi: 10.1163/156856193X00484.
- [71] M. Auerhammer *et al.*, „Verifying the reliability of the steam-jet test on coated thermoplastic olefin substrates by a semi-quantitative peel test“, *Polymer*

- Testing*, Jg. 97, S. 107145, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107145.
- [72] G. HOLDEN, „Thermoplastic elastomers and their applications“ in *Applied Polymer Science: 21st Century*, Elsevier, 2000, S. 231–256, doi: 10.1016/B978-008043417-9/50015-5.
- [73] R. Seibold, „Haftungsoptimierung von wasser-basierenden Beschichtungssystemen im Zweischichtaufbau für Polyolefin-Formteile im Fahrzeugexterieur“. Diplomarbeit, Hochschule Rosenheim, Rosenheim, 2012.
- [74] S. BENNUNG, „CHEMICAL COATINGS & ENGINEERING CO.,INC.: ATB-104 Adhesion Tests“, 2011.
- [75] H. Hofmann und J. Spindler, *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik: Mit 69 Tabellen*, 3. Aufl. München: Hanser, 2015. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.3139/9783446441835>
- [76] M. Schuth und W. Buerakov, *Handbuch Optische Messtechnik: Praktische Anwendungen für Entwicklung, Versuch, Fertigung und Qualitätssicherung*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017.
- [77] A. B. D. Cassie und S. Baxter, „Wettability of porous surfaces“, *Trans. Faraday Soc.*, Jg. 40, S. 546, 1944, doi: 10.1039/TF9444000546.
- [78] R. N. Wenzel, „Resistance of solid surfaces to wetting by water“, *Ind. Eng. Chem.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [79] *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012)*, DIN EN ISO 527-2, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Jun. 2012.
- [80] *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze (ISO 527-1:2019)*, DIN EN ISO 527-1, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Dez. 2019.
- [81] *Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung (ISO 179-1:2010)*, DIN EN ISO 179-1, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Nov. 2010.
- [82] *Kunststoffe – Probekörper (ISO 20753:2018)*, DIN EN ISO 20753, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Feb. 2019.
- [83] W. Grellmann und S. Seidler, *Polymer testing*, 2. Aufl. Munich: Hanser Publishers, 2013.
- [84] W. Grellmann und S. Seidler, *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [85] G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer

Berlin Heidelberg, 2008.

- [86] M. van Drongelen, M. Gahleitner, A. B. Spoelstra, L. E. Govaert und G. W. M. Peters, „Flow-induced solidification of high-impact polypropylene copolymer compositions: Morphological and mechanical effects“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 132, Nr. 23, n/a-n/a, 2015, doi: 10.1002/app.42040.
- [87] R. M. A. l'Abee, M. van Duin, A. B. Spoelstra und J. G. P. Goossens, „The rubber particle size to control the properties-processing balance of thermoplastic/cross-linked elastomer blends“, *Soft Matter*, Jg. 6, Nr. 8, S. 1758, 2010, doi: 10.1039/b913458a.
- [88] F. Stricker, Y. Thomann und R. Mlaupt, „Influence of rubber particle size on mechanical properties of polypropylene-SEBS blends“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 68, Nr. 12, S. 1891–1901, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<1891::AID-APP1>3.0.CO;2-G.
- [89] S. N. Maiti und K. K. Sharma, „Studies on polypropylene composites filled with talc particles“, *J. Mater. Sci.*, Jg. 27, Nr. 17, S. 4605–4613, 1992, doi: 10.1007/BF01165994.
- [90] J. I. Velasco, J. A. de Saja und A. B. Martínez, „FRACTURE BEHAVIOUR OF UNTREATED AND SILANE-TREATED TALC-FILLED POLYPROPYLENE COMPOSITES“, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Jg. 20, Nr. 5, S. 659–670, 1997, doi: 10.1111/j.1460-2695.1997.tb00299.x.