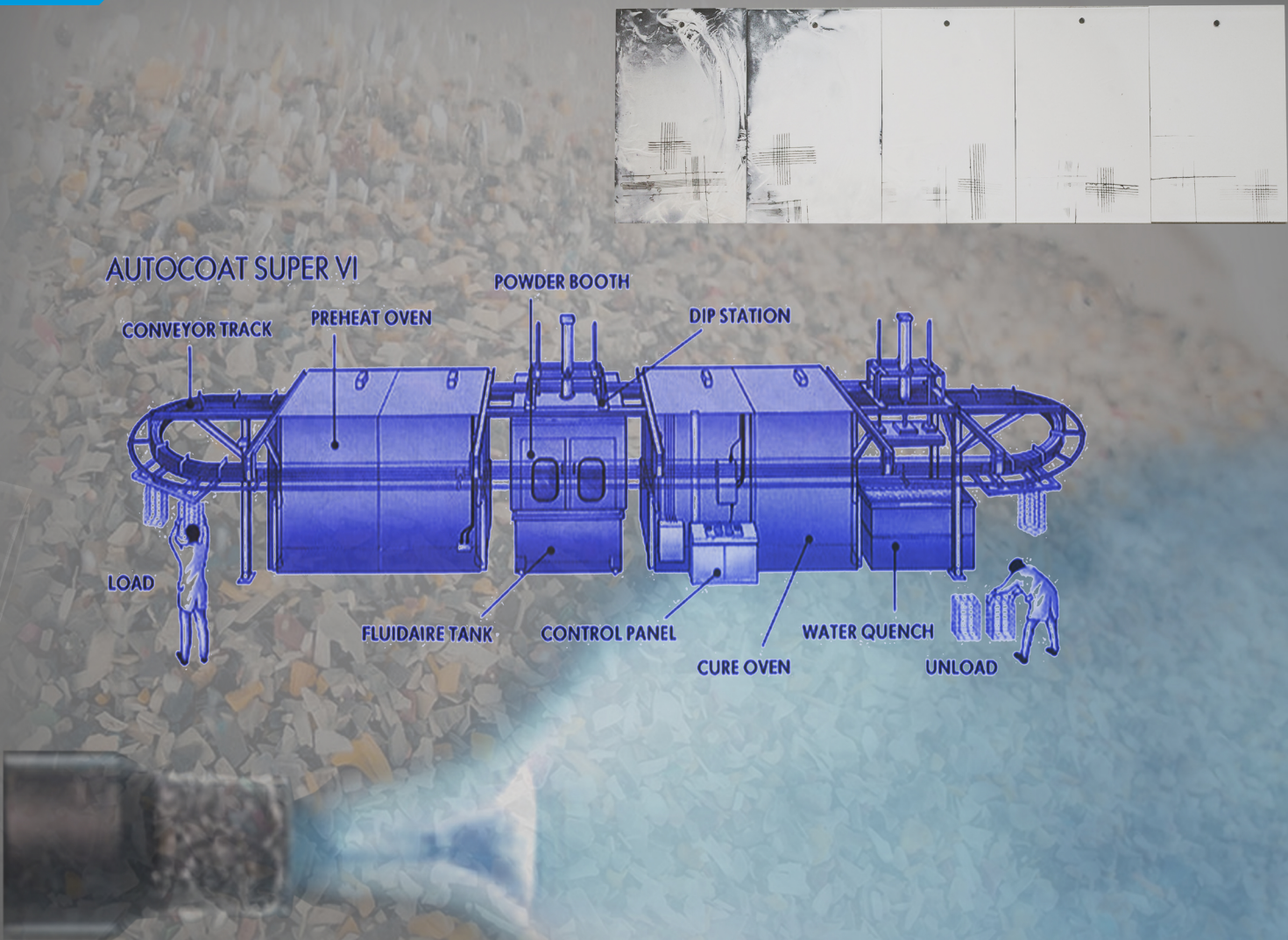


POEDERCOATEN OP KUNSTSTOFFEN

Lectoraat Kunststoftechnologie

Tech For Future, Recycling of Polymer Materials.
DSM Powdercoating Resins en Maan R&D B.V.



December 2015

LKT-RE104731-1501



Poedercoaten van kunststoffen

Recycling of Polymer Materials

Auteurs: Tommie Stobbe, Robbie Woldendorp, Koen Hermans, Robbin Meester

Organisatie: Lectoraat Kunststoftechnologie – Christelijke Hogeschool Windesheim

Centre of Expertise: Tech For Future

Jaartal: 2016



Samenvatting

Dit onderzoek is uitgevoerd om te achterhalen wat de optimale condities zijn voor het poedercoaten van een kunststof substraat. Deze vraag is ontstaan doordat de kleur van gerecyclede kunststoffen moeilijk controleerbaar is. Door een poedercoating aan te brengen, kunnen producten van gerecycled kunststof in iedere gewenste kleur verkocht worden.

In dit geval is polypropyleen als basismateriaal gekozen, omdat dit materiaal al veel toegepast en gerecycled wordt. Bovendien is dit materiaal goedkoop, gemakkelijk verwerkbaar en verkrijgbaar. Vanwege de hydrofobe eigenschappen van het materiaal is het moeilijk om een goede coatingadhesie (de mate waarin de coating vastzit op het substraat) te verkrijgen. Een belangrijke doelstelling is daarom het verkrijgen van coatingadhesie op hydrofobe materialen.

In het poedercoatproces onderscheidt men drie stappen: Reiniging en eventuele voorbehandeling → Aarden van het substraat en aanbrengen van het poeder → Uitvloeien en uitharden van de coating in een oven.

Het eerste probleem dat zich bij kunststoffen voordoet is het aarden van het substraat. Hiervoor is een zekere mate van elektrische geleiding nodig. Allereerst is er gekeken naar verschillende technieken en additieven die zorgen voor elektrische geleiding in kunststoffen. Uit het literatuuronderzoek is geconcludeerd dat het toevoegen van roet de meest duurzame en goedkope oplossing is. Uit experimenten met dit additief is gebleken dat een relatief groot percentage roet (>10%) nodig is voor het verkrijgen van voldoende geleiding. De elektrische weerstand in dit materiaal bleek echter zodanig groot dat deze niet meetbaar was met de beschikbare apparatuur ($R_{opp} \geq 4,9 \cdot 10^9 \Omega/\text{cm}^2$). Op deze panelen is de dekking en het uiterlijk van de coating nog onvoldoende. Pas bij een toevoeging van 15 m% roet ($R_{opp} = 5,63 \cdot 10^4 \Omega/\text{cm}^2$) is het resultaat een fraai uitzijende, egale coating. Op panelen met 12,5 m% roet ($10^7 \Omega/\text{cm}^2$) is de poederadhesie nog ongeveer gelijk, maar ontstaan oneffenheden in de coating. De mechanische eigenschappen blijven, voor zover getest, nagenoeg hetzelfde als die van onge vuld PP, op de rek bij breuk na. Deze vertoont een aanzienlijke daling.

Uit experimenten blijkt dat de coatingadhesie onvoldoende is. Om de adhesie te verbeteren is geëxperimenteerd met verschillende plasmabehandelingen. Er is gebruik gemaakt van argon, zuurstof en koolstofdioxide. Uit de experimenten blijkt dat atmosferisch plasma, dat gebruik maakt van CO_2 en O_2 uit de omgevingslucht, het meest positieve effect heeft. Bovendien is dit de methode met de laagste investeringskosten en de kortste doorlooptijd. Pull-off tests (trekproeven) die zijn uitgevoerd op de coating leveren waarden op van gemiddeld 3,64 MPa.

Naar aanleiding van dit onderzoek kan gesteld worden wat een mogelijke wijze voor het poedercoaten van polypropyleen is: Een roetpercentage van 15 m%, een voorbehandeling met de Maan PlasmaJet en poedercoaten volgens de corona-methode.

Nu is aangetoond dat een substraat of product van polypropyleen gepoedercoat kan worden volgt de vraag of dit materiaal opnieuw gerecycled kan worden of dat het einde van de levenscyclus hiermee is bereikt. Ook is het interessant om na te gaan wat de invloed hiervan is op de mechanische eigenschappen van het materiaal. Uit een serie van experimenten blijkt dat het toevoegen van roet

en het recyclen van PP met coating een nadelige invloed heeft op de rek bij breuk en zorgt voor een daling van de MFI. De overige mechanische eigenschappen blijken echter vergelijkbaar of zelfs hoger te zijn dan virgin PP.

Op basis van deze gegevens kan een Life Cycle Assessment (LCA) uitgevoerd worden. Hieruit blijkt dat het poedercoaten van gerecycled kunststof een lagere milieubelasting oplevert dan het gebruiken van een solvent-based coating of het gebruik van titaniumdioxide als pigment.

Inhoudsopgave

Inleiding	1
H1: Onderzoeksvraagstelling.....	2
H2: Literatuurstudie	4
H3: Elektrische geleiding	15
H4: Mechanische sterkte.....	22
H5: Instellingen poedercoatproces	24
H6: Coatingadhesie.....	28
H7: Pull-off tests	34
H8: Recycling van gepoedercoat PP	37
H9: Life Cycle Assessment	41
H10: Conclusies	48
H11: Aanbevelingen	52
Dankwoord	53
Verklarende woordenlijst.....	54
Bibliografie	55
Bijlagen	56

Inleiding

Dit project is onderdeel van Tech For Future, Recycling of Polymer Materials (ROPM). Tech For Future heeft, als samenwerkingsverband tussen Windesheim en Saxion, tot doel innovatie binnen de industrie te bevorderen en het onderwijs te versterken door toegepast onderzoek te doen in samenwerking met bedrijven.

Fabrikanten worden aan steeds strengere milieueisen onderworpen. De automobiellindustrie wordt bijvoorbeeld verplicht om een steeds groter deel van hun voertuigen te vervaardigen uit gerecycled materiaal. Aangezien steeds meer auto-onderdelen gemaakt worden van kunststoffen, liggen hier kansen voor het gebruik van gerecyclede materialen in plaats van “virgin” materiaal. Een belangrijk nadeel van het recyclen van kunststoffen is dat de kleur van het eindproduct moeilijk te beheersen is. Veelal worden kunststof onderdelen dan ook gespoten met een natte lak. Het aanbrengen van een poedercoating is echter vele malen efficiënter dan het gebruiken van spuitlakken. Tijdens het poedercoatproces wordt ten opzichte van spuitlakken zeer weinig materiaal verspild. Bovendien verloopt het proces sneller, aangezien een enkele laag voldoende bescherming en optische verbetering biedt. Daarnaast hoeft deze laag, na curing, niet verder te drogen en is het product direct gereed voor opslag of transport.

Dit rapport beschrijft een onderzoek naar de mogelijkheden en voor- of nadelen van het poedercoaten van kunststoffen. Eerdere onderzoeken op dit gebied hebben nog niet geleid tot industrieel toepasbare resultaten. In dit project is het ultieme doel om een nieuwe, duurzame toepassing voor poedercoatings te ontwikkelen, specifiek gericht op kunststoffen.

Een randvoorwaarde voor dit project is dat het ontwikkelde proces gericht moet zijn op duurzaam produceren. Om die reden is het uitgesloten dat er tijdens het poedercoatproces gebruik wordt gemaakt van milieuonvriendelijke processen. Dit wil zeggen dat technieken waarbij schadelijke chemicaliën of gassen gebruikt worden buiten de scope van dit project vallen.

Het rapport bestaat uit een aantal verschillende onderdelen. Allereerst wordt in hoofdstuk 1 de onderzoeksvraag omschreven en opgesplitst in verschillende deelvragen. Het tweede hoofdstuk bevat een literatuuronderzoek waarin wordt ingegaan op de problemen die optreden bij het toepassen van het poedercoatproces op kunststoffen. Tevens wordt onderbouwd welke mogelijkheden en technieken geschikt zijn voor het oplossen of vermijden van deze problemen. De hoofdstukken drie en vier beschrijven experimenten die bepalen welke invloed het gekozen additief heeft op de elektrische en mechanische eigenschappen. Hoofdstuk 5 beschrijft hoe de beste instellingen voor het poedercoatproces zijn gekozen. De hoofdstukken 6 en 7 beschrijven hoe de coatingadhesie geoptimaliseerd is. In hoofdstuk 8 wordt onderzocht of gepoedercoate producten opnieuw gerecycled kunnen worden en wat de invloed hiervan is op de mechanische eigenschappen. Hoofdstuk 9 bevat een Life Cycle Assessment (LCA) waarmee wordt bepaald of het aanbrengen van een poedercoating op gerecyclede kunststoffen daadwerkelijk milieuvriendelijker is dan andere oplossingen.

H1: Onderzoeksvraagstelling

In dit hoofdstuk wordt omschreven hoe het onderzoek is opgezet, door een onderzoeksvraag te formuleren en deze op te splitsen in verschillende deelvragen.

Onderzoeksvraag:

Wat zijn de optimale condities van het substraat en het poedercoatproces voor het aanbrengen van een poedercoating op kunststoffen?

Het poedercoatproces is in grote mate afhankelijk van het materiaal waaruit het substraat vervaardigd is. Van het poedercoatproces is bekend dat het substraat in zekere mate elektrisch geleidend moet zijn. De eerste deelvragen zijn:

- Welke typen geleidend kunststof zijn het meest geschikt?
- Welke typen antistatische kunststoffen zijn geschikt?
- Is het mogelijk om gebruik te maken van geleidende primers?
- Wat is de invloed van het substraat op het poedercoatproces?

In een aantal pilot-experimenten, uitgevoerd door studenten van de hogeschool Windesheim, is onderzoek gedaan naar twee verschillende materialen; geleidend acrylonitril-butadien-styreen (ABS) en polypropyleen (PP), beiden gevuld met carbon-nanotubes (CNT). Het is met deze materialen al gelukt om voldoende poederadhesie te verkrijgen. Naar de mate van elektrische geleiding is in dat project geen onderzoek gedaan.

Poedercoatings bestaan over het algemeen uit een pigment (voor de kleur) en een hars (thermoharder) die onder invloed van een verhoogde temperatuur uithardt. De meeste onderdelen die gebruikt worden in de automobiellindustrie zijn vervaardigd van thermoplasten. Aangezien deze typen kunststoffen verschillen qua chemische eigenschappen, is het realiseren van een goede hechting tussen de twee materialen niet eenvoudig. Dit kan opgelost worden door verschillende voorbehandelingen te doen aan het oppervlak van het materiaal. De volgende deelvraag luidt:

- Wat is de invloed van verschillende oppervlaktebehandelingen?

Voor het beantwoorden van deze vraag moet eerst bepaald worden welke typen oppervlaktebehandelingen potentieel geschikt zijn. Van meest kansrijke behandelingen wordt onderzocht in welke mate de poeder- en coatingadhesie beïnvloed worden.

Wanneer de oppervlaktebehandelingen zijn uitgevoerd, wordt er overgegaan tot poedercoaten. Het resultaat hiervan is afhankelijk van verschillende parameters.

- Wat zijn de optimale instellingen van het poedercoatproces?

Voor het beantwoorden van deze vraag wordt onderzoek gedaan naar de invloed van verschillende parameters van poedercoatproces. Door middel van een aantal experimenten kan vervolgens bepaald worden welke methode het beste resultaat oplevert. Hiervoor moet eerst onderzocht worden welke beoordelingsmethoden er beschikbaar zijn voor poedercoatings. Op het moment dat de verschillende combinaties van materialen, voorbehandelingen en procesinstellingen beproefd zijn, kunnen er conclusies worden getrokken en wordt een aanbeveling geformuleerd.

Naast deze deelvragen zijn een aantal extra vragen ontstaan. Om deze vragen te beantwoorden zijn een aantal extra experimenten uitgevoerd.

- Wat is de invloed van elektrisch geleidende additieven op de mechanische eigenschappen van het substraat?
- Is een substraat dat gepoedercoat is nog geschikt voor verdere recycling?

Hiernaast is gekozen om, vanuit een neutraal oogpunt, een LCA-studie te doen om na te gaan of poedercoaten daadwerkelijk milieuvriendelijker is dan het toepassen van andere coatingtechnieken (natte lakmethoden) of het pigmenteren van virgin materiaal.

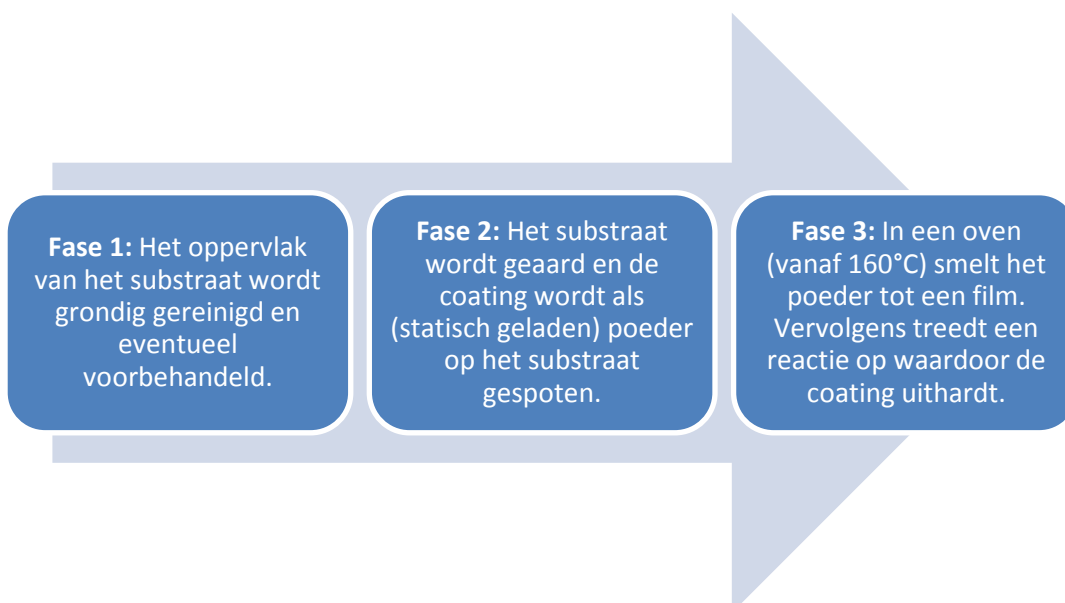
Op het moment dat de verschillende combinaties van materialen, voorbehandelingen en procesinstellingen beproefd zijn, kunnen er conclusies worden getrokken voor een aantal aanbevelingen die gebruikt kunnen worden voor vervolgonderzoek of ontwikkeling van een grootschaliger proces.

H2: Literatuurstudie

Voor het beantwoorden van de onderzoeksvragen is het belangrijk om een goed begrip te hebben van het poedercoatproces en de problemen die zullen optreden bij het toepassen ervan op kunststoffen. Dit literatuuronderzoek begint met een analyse van het poedercoatproces en wetenschappelijke literatuur die relevant is voor het toepassen van dit proces op kunststoffen.

2.1 Inleiding poedercoaten

Voordat gesteld kan worden wat de factoren zijn die problemen kunnen opleveren tijdens het poedercoaten van kunststoffen, is het van belang om de stappen in het proces te kennen. Poedercoaten is een uitvinding die dateert uit de vroege jaren 1950. In 1953 is voor het verwerken van thermohardende poedercoatings het octrooi geregistreerd voor wervelsinteren. Met deze techniek worden grote laagdiktes bereikt, een eigenschap die niet voor iedere toepassing gewenst is. Om deze reden werd na 1960 steeds meer gebruik gemaakt van elektrostatisch poedercoaten (Coatingadvies.nl, 2014). Traditioneel wordt dit proces toegepast op metalen en zijn er drie stappen of fases te onderscheiden. In afbeelding 1 zijn de drie fases schematisch weergegeven.



Afbeelding 1 - Schematische weergave van het poedercoatproces op metalen

Voor coatings in het algemeen is het van belang dat de adhesie tussen substraat en coating voldoende is. Wanneer gekeken wordt naar adhesie in het poedercoatproces, zien we dat op twee verschillende momenten adhesie optreedt. De poederadhesie is de mate waarin de coating in poedervorm door het substraat wordt aangetrokken en blijft kleven (fase 2). De adhesie van de coating is de mate waarin de coating, nadat fase 3 heeft plaatsgevonden, hecht aan het substraat.

Fase 1, het reinigen en eventueel voorbehandelen van het substraat, zorgt voor een zuiver oppervlak. Dit zorgt voor een verbetering van zowel de poederadhesie als de coatingadhesie. Het aarden van het substraat (fase 2) is van groot belang, aangezien het proces gebaseerd is op een verschil in elektrostatische lading. Indien het product niet geaard wordt, zal dit verschil in lading niet aanwezig zijn en zullen de statisch geladen poederdeeltjes niet worden aangetrokken. Het gevolg

hiervan is dat onvoldoende of geen poederadhesie zal ontstaan. Door het substraat te aarden ontstaat een ladingsverschil en wordt dus gezorgd dat er voldoende poeder wordt aangetrokken, alvorens het substraat met poeder in een oven geplaatst wordt bij een temperatuur van minimaal 160 graden Celsius. In deze fase smelt het poeder, vloeit het uit tot een egale en homogene laag en vindt de uithardingsreactie plaats.

Wanneer dit proces op thermoplastische kunststoffen wordt toegepast, moeten de volgende aspecten nader onderzocht worden.

- Thermoplastische kunststoffen geleiden over het algemeen geen elektriciteit. Hierdoor kunnen de substraten niet geaard worden, met als gevolg dat het gebruikte poeder niet wordt aangetrokken door het substraat.
- Thermoplasten zijn doorgaans niet bestand tegen de genoemde hoge temperaturen in een oven. Ze zullen hierdoor vervormingen gaan vertonen die niet gewenst zijn.
- Een standaard poedercoating (thermoharder) hecht zich na het hardingsproces niet op de meest gangbare kunststoffen.

Deze aspecten zullen in de volgende deelparagrafen verder worden toegelicht.

2.2 Elektrische geleiding in kunststoffen

Uit het eerder besproken pilot-project is gebleken dat het mogelijk is om het poeder aan te brengen op kunststof substraten. Er is in dat onderzoek gebruik gemaakt van substraten vervaardigd uit materialen (PP en ABS) waar carbon-nanotubes (CNT) aan toegevoegd zijn. De CNT's zorgen ervoor dat de kunststoffen elektriciteit kunnen geleiden, met als resultaat dat er voldoende poeder aan het substraat blijft kleven. Met het PEGASUS-project zijn ook dergelijke resultaten geboekt met PP en polycarbonaat/polybutyleentereftalaat (PC/PBT) waar elektrische geleiding op andere wijze mogelijk is gemaakt, in dit geval door toevoeging van vezels van roestvast staal (RVS) en koolstof in de vorm van roet. Uit experimenten met deze materialen is gebleken dat de poederadhesie sterk verbeterd is en het gebruik van deze additieven bijdraagt aan het toepassen van het poedercoatproces op thermoplastische kunststoffen. De resultaten die behaald zijn met het toevoegen van RVS bleken visueel niet voldoende, omdat deze vezels door de coating heen zichtbaar blijven (Molhoek, 2011).



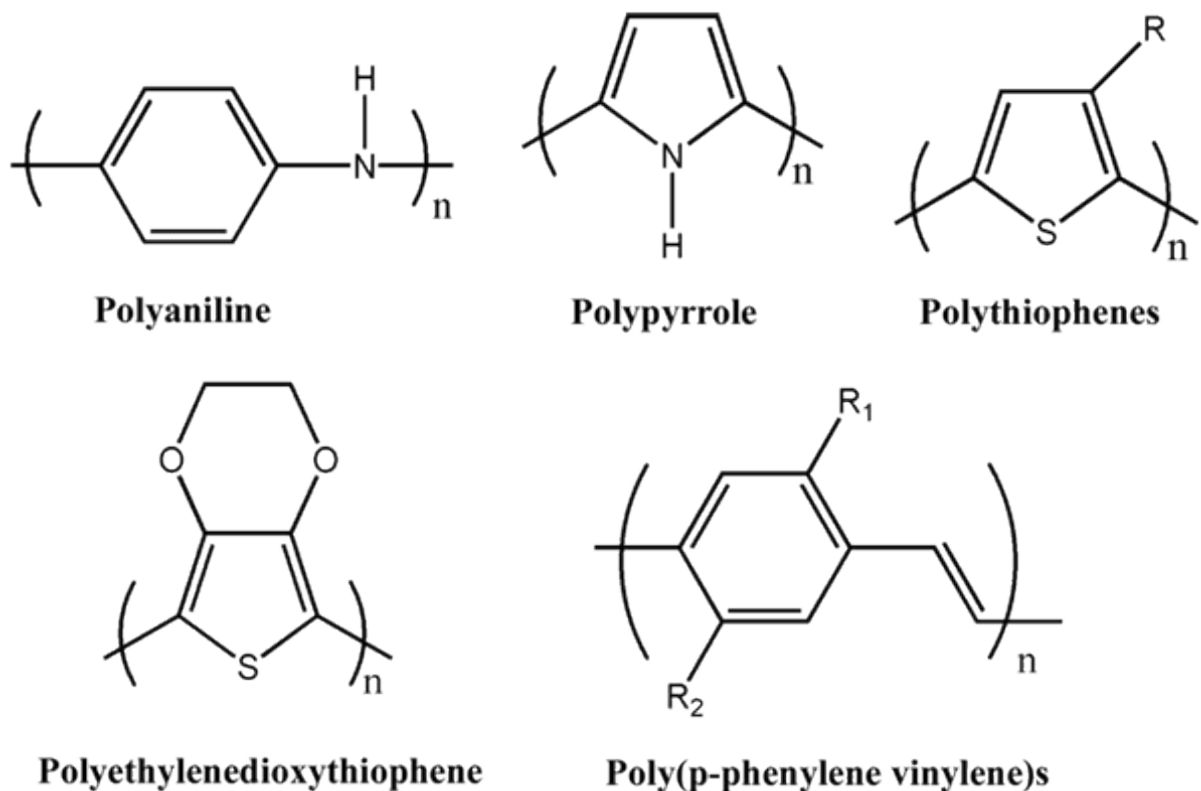
Afbeelding 2 - Aanbrengen van de poedercoating

Er zijn meerdere manieren mogelijk om kunststoffen elektriciteit te laten geleiden. Deze paragraaf is een uiteenzetting van de mogelijkheden die beschikbaar zijn voor het verkrijgen van elektrische geleiding in kunststoffen.

2.2.1 Pi-geconjugeerde polymeren

Naast materialen waarin elektrische geleiding wordt gerealiseerd door toevoegingen van additieven, bestaan er een aantal thermoplastische polymeren die van zichzelf de mogelijkheid hebben om

elektriciteit te geleiden. Polyacetyleen is bijvoorbeeld het eerste geleidende polymeer dat ontdekt werd (1977). In 1989 werd ontdekt dat polyphenyleen-vinyleen (PPV) licht uitzendt wanneer er elektrische spanning op wordt gezet. Het resultaat hiervan was de oprichting van de PolyLED fabriek van Philips in Heerlen (TNO, Polymere Elektronica Casebook, 2003). Na deze ontwikkelingen zijn er nog tal van andere geleidende polymeren ontdekt. Op de volgende pagina's worden de meest gebruikte materialen van deze soort omschreven. In afbeelding 5 zijn de structuurformules van de meest voorkomende geleidende polymeren weergegeven.



Afbeelding 3 – De structuurformules van enkele geleidende polymeren

Polyaniline (PANI)

Dit geleidende polymeer wordt al onderzocht voor het geleidend maken van isolerende kunststoffen in combinatie met CNT. Uit het PolyCond onderzoek blijkt dat PANI ervoor kan zorgen dat het CNT-netwerk gemakkelijker gevormd wordt door CNT te coaten met PANI. Het gevolg hiervan is dat lagere vulfracties benodigd zijn voor de realisatie van elektrische geleiding. Hierdoor zullen de mechanische eigenschappen van het dragende materiaal beter behouden blijven dan bij gebruik van ongecoat CNT. Op dit moment is PANI echter nog niet geschikt voor industriële verwerking, gezien de beperkte bestendigheid tegen hoge temperaturen (Vlasveld D. , 2011).

Polypyrrool (PPy)

Polypyrrool wordt vooral geschikt geacht als receptor van radargolven. Een belangrijke eigenschap die hieraan bijdraagt is dat PPy elektrisch geleidend is. Er zijn een aantal methoden om dit materiaal te verwerken in andere materialen. Een voorbeeld van een techniek die zou kunnen worden toegepast is het onderdompelen van de stof in een oplossing met PPy, waardoor een geleidende laag aan het oppervlak ontstaat. Aangezien dit een chemisch proces is, valt deze optie voor dit project af.

Het is ook mogelijk om dit materiaal te gebruiken door middel van copolymerisatie. Hiernaast is het mogelijk om dit materiaal in poedervorm (als additief) te combineren met andere kunststoffen. Dit poeder is echter erg kostbaar en lastig op grote schaal te produceren. Ook is de stabiliteit van dit materiaal niet altijd optimaal (Saville, 2005).

Polyfenyleen-vinyleen (PPV)

Dit materiaal wordt geproduceerd door middel van een zogeheten Wittig-condensatie. Hierdoor ontstaat een materiaal dat niet alleen elektrisch geleidend is, maar ook licht uitzendt wanneer er een elektrische spanning op wordt gezet. Dit polymeer wordt dan ook vooral gebruikt als toepassing in LEDs. Een nadeel van dit materiaal is de moeilijke verwerkbaarheid. Bovendien is het materiaal erg kostbaar (Zundert, 2004).

Conclusie

Geleidende of pi-geconjugeerde polymeren zijn momenteel nog niet geschikt voor toepassing in het poedercoatproces. De materialen zijn vanwege hun molecuulstructuur (koolstofringen en dubbele bindingen) namelijk erg star en dus moeilijk op te lossen of te smelten (Zundert van, 2004). Het resultaat van deze moeilijke verwerkbaarheid en de schaalgrootte van de productie van deze materiaalsoort is bovendien een hoge kostprijs, tot boven €400,-/gram (Sigma-Aldrich, 2014). Momenteel wordt nog veel onderzoek gedaan naar dit type materialen. Wellicht liggen er in de toekomst mogelijkheden voor meerdere toepassingen, waaronder het poedercoaten van kunststoffen. Momenteel is het echter technisch en financieel niet haalbaar om pi-geconjugeerde kunststoffen te gebruiken als substraat voor deze toepassing.

2.2.2 Additieven

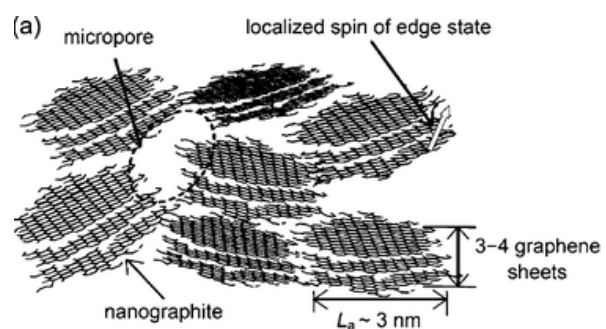
Zoals al gebleken is uit het pilot-project en het Pegasus-project (een samenwerking tussen DSM en TNO), is het mogelijk om thermoplastische materialen elektrisch geleidend te maken door toevoeging van koolstof (roet), CNT of RVS-vezels. Dit hoofdstuk beschrijft een onderzoek naar andere mogelijke additieven.

Percolatiegrens

Wanneer men spreekt over het verkrijgen van elektrische geleiding door middel van additieven, krijgt men te maken met de percolatiegrens. Deze waarde is het minimale massapercentage aan additief, waarbij elektrische geleiding mogelijk is. Wanneer een bepaalde compound (bijvoorbeeld PP met roet) een percolatiegrens heeft van 15%, wil dat zeggen dat dit de minimale hoeveelheid roet is waarbij elektrische geleiding zal optreden. De percolatiegrens is niet alleen afhankelijk van de vulgraad, maar ook van de deeltjesvorm en -grootte. Daarnaast speelt ook de mate van homogeniteit (de verdeling van deeltjes in de matrix) een rol.

Nanografiet

Naast CNT is grafiet een andere vorm van geleidende koolstofnetwerken. Nanografiet is in lagen opgebouwd en is, net als CNT's, meer geleidend naarmate de lengte/dikte verhouding groter wordt. Het Nederlandse bedrijf Promolding heeft hier al onderzoek naar gedaan, waarin deze stelling is bewezen. (Vlasveld D. , 2013)



Afbeelding 4 - Nanografiet

De onderzoekers zijn erin geslaagd om grafiet te produceren van slechts 1 à 2 lagen dik. Door deze geleidende koolstofnetwerken met een dragermateriaal te mengen, is al bij minder dan 2 massaprocent (= percolatiegrens) grafiet elektrische geleiding geconstateerd, met een weerstand van 4 K Ω . De ideale vorm van dit additief zou grafeen zijn, dit is grafiet met een laagdikte van slechts 1 molecuul. Of het realistisch en kosteneffectief is om gebruik te maken van nanografiel zal nader moeten worden onderzocht. Door de lage percolatiegrens zullen de mechanische eigenschappen van het dragermateriaal grotendeels behouden worden en zullen de bijkomende kosten beperkt blijven (Vlasveld D. , 2013).

Metalen

De meeste metalen zijn uitstekende elektrische geleiders, vanwege de vrije beweging van elektronen door het materiaal. Verschillende leveranciers maken gebruik van vezels van roestvast staal (RVS) voor het verkrijgen van elektrische geleiding. Ook is tijdens project Pegasus gebruik gemaakt van RVS in kunststoffen. De vezels blijken echter de neiging te hebben om samen te klonteren. Dit was later ook terug te zien in de poedercoatings. Naast RVS zijn er natuurlijk tal van andere metalen, maar vanwege de hoge benodigde massapercentages en het samenklonteren is het toevoegen van metalen minder interessant dan andere additieven voor het verkrijgen van geleiding in kunststoffen.

2.2.3 Geleidende primers

Eerder zijn in dit hoofdstuk mogelijkheden besproken die uitgaan van het verkrijgen van elektrische geleiding in het substraat. Wellicht is het ook mogelijk om door middel van een geleidende laag aan het oppervlak, een primer, voldoende elektrische geleiding te verkrijgen.

Vloerprimers

Elektrisch geleidende of antistatische primers worden veelal gebruikt op kunststof vloeren. Hierdoor voorkomt men elektrostatische op- en ontladingen (vonken) die kunnen ontstaan door wrijving aan het oppervlak.

De meeste geleidende primers die voor toepassing op kunststof vloeren worden gebruikt, bestaan uit twee componenten. De eerste component is meestal een gemodificeerd epoxyhars, de tweede component is meestal een polyamine harder. Aangezien deze samenstelling chemisch gezien lijkt op de gebruikte poedercoating (thermoharder), zullen dezelfde problemen zich voordoen bij het verkrijgen van adhesie op het substraat.

Het aanbrengen van een dergelijke primer is relatief arbeidsintensief. Eerst moeten de twee componenten mechanisch (bijvoorbeeld met een boormachine) worden gemengd, alvorens deze met een kwast of roller aan te brengen (Resiplast, 2012).

Zinkprimer

Zinkprimers worden over het algemeen toegepast op metalen en bestaan voornamelijk uit zink. Hierbij biedt de primer een extra corrosiewerende laag onder de lak waarmee de onderdelen bespoten worden. Dit type primer heeft elektrisch geleidende eigenschappen, waardoor het (voor metalen) mogelijk is om materialen te lassen nadat deze primer is aangebracht. Dit type primer wordt geleverd in een spuitflacon en is niet bestand tegen temperaturen boven 60 °C. Aangezien de substraten tijdens het poedercoatproces worden blootgesteld aan een temperatuur van minimaal 130 °C, is dit type primer niet geschikt voor toepassing in een poedercoatproces voor kunststoffen.

Conclusie

Geleidende primers zijn niet optimaal geschikt voor het verkrijgen van elektrische geleiding op kunststof substraten. Het toepassen van vloerprimers is arbeidsintensief en bij het toepassen van een zinkprimer gaat er veel van de primer verloren. Theoretisch gezien is het mogelijk om gebruik te maken van geleidende primers, maar deze toepassing is onvoldoende efficiënt. Bovendien bevatten deze primers stoffen die schadelijk zijn voor het milieu.

2.3 Curing

Om ervoor te zorgen dat de coating (thermoharder) uithardt, moet deze voor een bepaalde tijd worden blootgesteld aan hoge temperaturen. Hierdoor smelt het poeder, waardoor het uitvloeit tot een egale film. Vervolgens treedt een reactie op, waardoor vernetting (crosslinking) optreedt. Hierdoor hardt de film uit tot een egale coating. (Snaas Metaalwaren B.V., 2014) Voor de meeste poedercoatings ligt de benodigde temperatuur rond de 180 °C en de benodigde tijd voor curing rond de 10 minuten. Ontwikkelingen binnen DSM hebben aangetoond dat er innovatieve poedercoatings bestaan die al bij temperaturen van 130 °C en een tijd van 10 minuten uitharden. Uit een pilot-onderzoek is gebleken dat de kunststoffen (PP en ABS) deze belasting kunnen verdragen, mits de kwaliteit van de substraten voldoende is. In onderzoek 1 bleek de kwaliteit van de ABS-substraten van onvoldoende kwaliteit (jetting, krimpspanningen). Hierdoor zijn grote vervormingen opgetreden tijdens het curen. In dit onderzoek was de verwachting dat het gebruik van een infrarood (IR) oven dit verschijnsel tegen zou gaan. Dit bleek echter niet het geval te zijn. Er is geen significant verschil geconstateerd tussen het gebruik van een IR-oven en een heteluchtoven. Mogelijk is dit te verklaren door het gebruik van CNT, die naast elektriciteit ook warmte kunnen geleiden (Stobbe, Out, & Westenbrink, 2014).

Voor het poedercoaten van kunststoffen is het voordeliger om de smelt- en reactietemperatuur van de coating te verlagen, in plaats van kiezen voor een substraat met een hoger smeltpunt. Hierdoor blijven de kosten van het materiaal laag, terwijl toch het gewenste resultaat wordt behaald.

2.4 Coatingadhesie

De polariteit van het oppervlak is in grote mate bepalend voor de oppervlaktespanning en dus voor de mate van coatingadhesie. Voor een goede wettability en coatingadhesie moet de oppervlaktespanning van het substraat $\pm 10 \text{ mN/m}^{-1}$ groter zijn dan die van de coating (Molhoek, 2011). Functionele groepen als $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ en $-\text{COOH}$ zijn polair (negatief geladen) en zullen bevorderend zijn voor zowel de oppervlaktespanning (en dus ook de “wettability”) als de coatingadhesie. Hieruit concluderend is het dus voordelig wanneer het substraat aan het oppervlak veel zuurstofatomen bevat. Veel polymeren (vooral polyethyleen en polypropyleen) bevatten weinig van deze moleculen en hebben dus een lage oppervlaktespanning. Deze lage oppervlaktespanning heeft als gevolg dat het moeilijk is om een egale coating aan te brengen (door lage mate van wettability) en goede adhesie te creëren.

Goede adhesie tussen het substraat en de poedercoating is, zeker wanneer men als doel heeft een coating aan te brengen op polypropyleen, niet vanzelfsprekend. Daarom is het waarschijnlijk bevorderlijk om de substraten een voorbehandeling te laten ondergaan. In een document genaamd “Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor oppervlaktebehandelingen van metalen en kunststoffen”

(Instituut Beste Beschikbare Technieken, onderdeel van EMIS Vlaanderen), zijn deze voorbehandelingen omschreven. De volgende deelparagrafen beschrijven de technieken, zoals omschreven in dat document, die van toepassing zijn op kunststoffen.

2.4.1 Waterig behandelen van kunststoffen

Het waterig behandelen van kunststoffen kan verschillende functies hebben. Met behulp van deze voorbehandelingscategorie kunnen de volgende effecten bereikt worden:

Reinigen van het oppervlak

Dit gebeurt veelal met een mengsel van isopropanol, met als doel ontvetting van de substraten. In veel gevallen houdt het reinigen van het oppervlak niets anders in dan het verwijderen van stof. Stof kan ook verwijderd worden door krachtig sproeien met water. Dit kan tevens zorgen voor een tijdelijke verlaging van elektrostatische oplading.

Aanpassen van chemische samenstelling aan het oppervlak

Dit resultaat kan bereikt worden door onderdompeling in een reactief bad met sterke zuren. Hierdoor wordt er een micro-ruwheid gerealiseerd, waardoor het contactoppervlak vergroot wordt. Hiernaast worden eventuele componenten die de hechting verhinderen opgelost. Voor behandeling van kunststoffen via deze methode is vaak aangepaste apparatuur nodig, vanwege de lage dichtheid van kunststoffen ten opzichte van de zuuroplossing. In het geval van ABS wordt vaak gebruik gemaakt van een waterig mengsel van chroomzuur. Hierdoor wordt de butadieen-component aan het oppervlak opgelost. Het oppervlak als het ware geëetst en daardoor ontstaat een micro-ruwheid.

Gezien de effecten die met deze methoden bereikt kunnen worden, lijken dit interessante methoden voor dit project. Echter wordt er voor deze methoden gebruik gemaakt van chemicaliën, waaronder oplossingen van iso-propanol, chroomzuur of andere sterke zuren. Door het gebruik hiervan worden grote hoeveelheden afvalwater geproduceerd die schadelijk zijn voor het milieu. Hierdoor vallen deze methoden voor dit project buiten beschouwing.

2.4.2 Vlamstralen

Deze methode wordt al jarenlang gebruikt als voorbehandeling van lakken. Door dit proces worden zuurstofrijke groepen ($-OH$, $-C=O$ en $-COOH$) aan de polymeerketens toegevoegd. Voor kunststoffen wordt meestal een aardgasvlam gebruikt met een overmaat aan zuurstof. Omdat de overmaat zuurstof nauwkeurig moet worden toegevoegd, wordt de toevoer ervan automatisch aangestuurd. Voor grotere series kan er een vaste brander gebruikt worden, gevormd naar de vorm van het substraat. Voor kleinere series kunnen robots gebruik worden of wordt de brander handmatig bediend. Deze techniek is voor kunststoffen vaak niet bruikbaar, vanwege vervorming door de hitte. Ook kan het voorkomen dat, door de complexiteit van het substraat, het onmogelijk is om het totale oppervlakte te behandelen. Voor dit project zou het eventueel mogelijk zijn om dit proces te gebruiken als voorbehandeling, mits het gebruikte materiaal voldoende hittebestendig is.



Afbeelding 5 – Geautomatiseerd vlamstralen

2.4.3 Plasmabehandeling

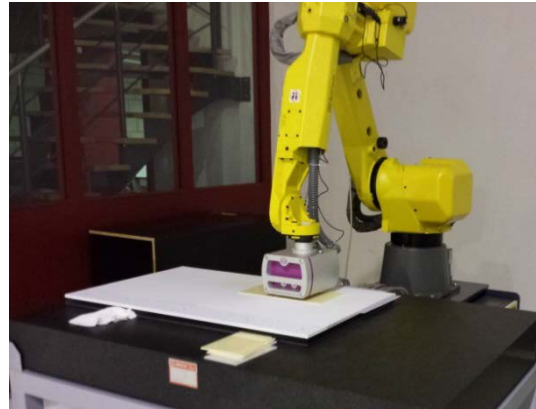
Plasmabehandelingen maken gebruik van geïoniseerd gas. Deze ionen worden opgewekt door hoogfrequente koude elektrische ontladingen, met een frequentie tussen de 40 kHz en 2,5 GHz. Plasmabehandelingen vinden meestal plaats in vacuüm, maar tegenwoordig wordt ook steeds meer gebruik gemaakt van atmosferisch plasma. Voor het pilot-project is gebruik gemaakt van de apparatuur van Maan Plasma Treatments te Raalte. Ook voor dit project zal gebruik worden gemaakt van de diensten die deze firma biedt.

De effecten van plasmabehandelingen kunnen in twee groepen verdeeld worden. Ten eerste is het mogelijk om met behulp van deze techniek het oppervlak te reinigen. Plasmareinigen gebeurt meestal met behulp van een inert gas, bijvoorbeeld stikstof (N_2) of argon (Ar).

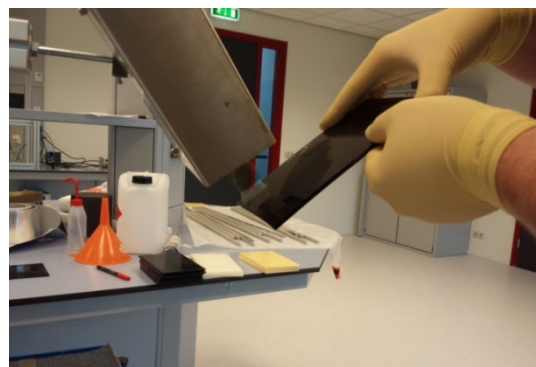
De tweede toepassing voor dit type behandeling is plasma-activeren. Hierbij wordt meestal zuurstof (O_2) toegevoegd voor de vorming van ionen. Deze methode wordt vaak gebruikt voor het bevorderen van de hechting van lakken en lijm. Door deze methode worden polymeerketens aan het oppervlak doorbroken en/of worden er reactieve groepen gevormd ($-OH$, $-C=O$ en $-COOH$). Als gevolg hiervan wordt de oppervlaktespanning gewijzigd (verhoogd), waardoor het poeder beter zal vloeien (wettability) wanneer het de smelttemperatuur overschrijdt. Ook zorgen de reactieve groepen die aan het oppervlak gecreëerd worden ervoor dat de adhesie tussen het substraat en de coating beter is tijdens en na het uitharden.

Deze bevindingen in beschouwing nemend kan geconcludeerd worden wat voor kunststoffen de beste volgorde van plasmabehandelingen is. Het lijkt het meest voordelig te zijn om eerst een plasmareiniging uit te voeren, alvorens het substraat een activeringsbehandeling te laten ondergaan.

Vergelijkbaar met het effect van plasmabehandelingen is een coronabehandeling. Het resultaat van deze laatste methode blijft echter minder lang actief. Waar een plasma-behandeling enkele weken tot maanden effectief blijft, is het resultaat van een corona-behandeling al na enkele dagen niet meer merkbaar. De oorzaak hiervan is het feit dat een plasmabehandeling een meer effectieve werking heeft (meer zuurstofatomen worden ingebouwd). Dit betekent dus dat het poedercoatproces vrijwel direct moet volgen op een coronabehandeling. Bij een plasmabehandeling is deze korte opeenvolging minder relevant.



Afbeelding 6 - Robot voor plasmabehandeling



Afbeelding 7 - Handmatige PlasmaJet behandeling

2.4.4 Behandeling met UV / Ozon

De effecten van behandelingen met UV en/of ozon zijn vergelijkbaar met die van een plasmabehandeling. Er zijn verschillende combinaties mogelijk binnen dit type behandeling:

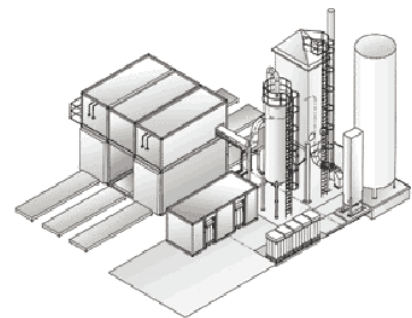
- UV + lucht
- UV + lucht + ozon
- Ozon

Wanneer zuurstof in aanraking komt met met UV-straling, splitsen zuurstofmoleculen (O_2) zich in losse zuurstofatomen. Deze losse atomen reageren vervolgens met een ander O_2 -molecuul, waardoor ozon (O_3) ontstaat. Vervolgens kan het gevormde ozon ook weer een zuurstofatoom afsplitsen met behulp van de UV-straling. De losse zuurstofatomen kunnen vervolgens reageren aan het oppervlak van het substraat. Voor PP is bekend dat een combinatie van UV, ozon en lucht het meest effectief is. Dit type voorbehandeling is voor dit project interessant.

2.4.5 Fluorideren

Dit type behandeling is vooral bekend door de toepassing op brandstoftanks en verpakkingen. Het effect op deze producten is dat ze ondoorlatend worden voor koolwaterstoffen en oplosmiddelen. Ook kan er met deze methode bijvoorbeeld voor gezorgd worden dat polyethyleen(PE)-vezels geschikt worden gemaakt als bewapening in beton.

Naast deze toepassingen is een fluorbehandeling ook geschikt als oppervlaktebehandeling voor kunststoffen. Er zijn verschillende combinaties van gasen mogelijk in combinatie met fluor (lucht, zuurstof, stikstof). Deze behandelingen worden over het algemeen uitgevoerd bij een druk van 0,5 bar. Door deze behandeling wordt de bovenste laag van het substraat (≈ 10 nm) aangepast. Hierbij worden waterstofatomen uitgewisseld met meer reactieve fluoratomen. Nadelen van dit type voorbehandeling zijn de hoge investeringskosten, het fluorrijke afvalwater en een milieuonvriendelijke uitstoot van gasen. Gezien dit project gericht is op duurzaam produceren, valt deze optie af.



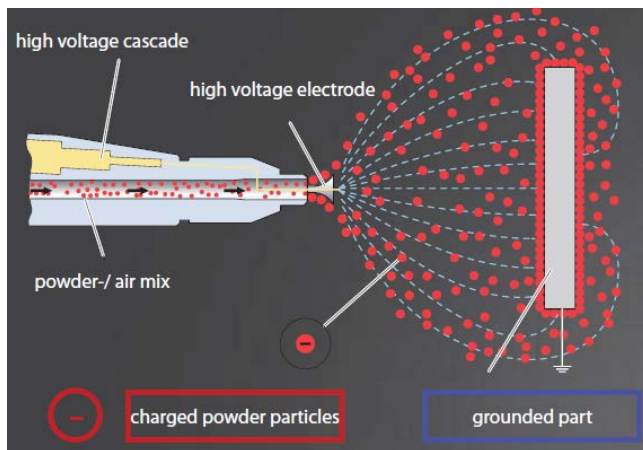
Afbeelding 8 - Fluorideerinstallatie

2.4.6 Poedercoatproces

Behalve variëren met het materiaal en het type voorbehandeling, is het ook mogelijk om in het poedercoatproces verschillende instellingen te gebruiken. Voor elektrostatisch poedercoaten zijn er twee manieren om het poeder aan te brengen (Wagner, Corona and Tribo Guns brochure).

Corona

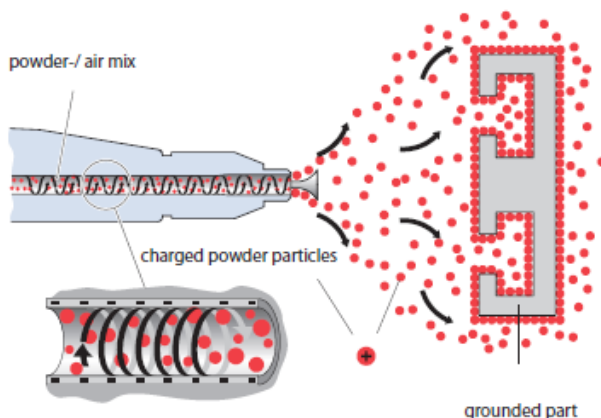
In Corona-guns worden hoge voltages gebruikt om het poeder een lading te geven. De ladingsterkte kan gevarieerd worden door het voltage over de elektrode aan te passen. De meest geschikte lading wordt bepaald aan de hand van de geometrie van het substraat. Het voordeel van het corona- proces is dat het systeem nauwelijks aan slijtage onderhevig is. Ook is dergelijke apparatuur voor elk type poedercoating geschikt. Afbeelding 9 laat schematisch zien hoe een corona-gun werkt. Het poeder krijgt aan het eind van de schacht een lading. Na het verlaten van het pistool zal het poeder zich verplaatsen in de richting van het magnetisch veld dat wordt opgewekt door de elektrode.



Afbeelding 9 – Schematische weergave corona

Tribo

De tweede variant van de poedercoatmethodes noemt men Tribo. Dit systeem berust op het opwekken van statische elektriciteit door middel van wrijving. Hierbij worden poederdeeltjes met hoge snelheid door een kunststof buis geblazen, waardoor ze positief geladen worden (+). Deze deeltjes zullen door het geaarde substraat worden aangetrokken, net als bij gebruik van de corona-methode.



Afbeelding 10 – Schematische weergave tribo

De voordelen van het tribo-proces zijn de goede penetratiediepte (het poeder dringt zich makkelijker in micro-holtes in het substraat) in vergelijking met het corona-proces, waardoor een betere adhesie verwacht wordt na curing. Ook vloeit de coating hierdoor beter uit tijdens curing, waardoor de coating egaler zal zijn. Daardoor er is minder kans een zogeheten “sinaasappeleffect”, een veel voorkomend verschijnsel bij poedercoatings. Theoretisch gezien zal de tribo-methode dus een beter resultaat leveren dan de corona-methode.

Wervelsinteren

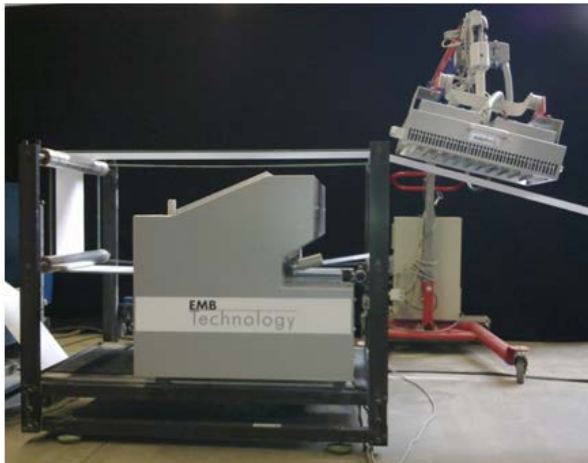
Wervelsinteren is de voorloper van elektrostatisch poedercoaten. Hierbij worden coatings met een grote laagdikte aangebracht op het substraat, door deze onder te dompelen in ‘geliquideerd’ poeder. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een poederreservoir waarvan de bodem geperforeerd is. Door deze bodem wordt lucht geblazen. Door de luchtdruk (en dus de snelheid) nauwkeurig af te stellen, blijft het poeder als het ware in het reservoir zweven.

De substraten worden verwarmd tot boven de smelttemperatuur van de poedercoating, om vervolgens in het geliquidiseerde poederreservoir gedompeld te worden. Het poeder blijft op deze manier aan het substraat kleven. Door de hoge temperatuur van het substraat smelt het poeder, waarna de uithardingsreactie optreedt.

Met deze methode worden zeer grote laagdiktes (tot 500 nm) bereikt. Coatings met een dergelijke laagdikte is niet voor iedere toepassing gewenst. Het poedercoatproces, zoals nu veel toegepast wordt (tribo, corona), is een doorontwikkeling voor toepassingen waar kleinere laagdiktes gewenst zijn.

Electromagnetic Brush

Het Nederlandse bedrijf EMB-technology heeft de Electromagnetic Brush methode ontwikkeld. Deze methode is nog redelijk nieuw en is gericht op het aanbrengen van uitermate homogene coatings op allerlei materialen, waaronder kunststoffen. De methode is ontwikkeld voor het behandelen van folies en maakt gebruik van tribo-oplading. De vraag is echter of deze methode, behalve op folies, ook geschikt is voor toepassing op substraten met een complexere geometrie.



Afbeelding 11 - EMB machine

Conclusie

Conventionele manieren van poedercoaten zijn geschikt en zullen dus worden toegepast. Wellicht kunnen in latere stadia van dit project experimenten worden uitgevoerd met wervelsinteren en EMB. Met name deze laatste methode is interessant, vanwege de grote nauwkeurigheid waarmee de poedercoating wordt aangebracht. Vooralsnog is echter niet bekend of deze methode naast folies geschikt is voor toepassing op substraten met een complexere geometrie.

H3: Elektrische geleiding

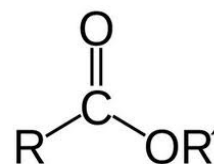
Het literatuuronderzoek heeft geleid tot een goed inzicht voor de experimentele opzet. Het eerste experiment (hoofdstuk 3) richt zich op de invloed van de oppervlakteweerstand op poeder- en coatingadhesie. In het tweede experiment (hoofdstuk 4) wordt de invloed van verschillende instellingen in het poedercoatproces bepaald. Het derde experiment (hoofdstuk 5) is ontworpen om de invloed van verschillende voorbehandelingen te bepalen. In hoofdstuk 6 wordt gekeken of dezelfde resultaten kunnen worden behaald bij een hogere oppervlakteweerstand van het substraat.

Materiaal

In dit project is gekozen om te experimenteren met polypropyleen (PP) met roet. Deze keuze is gemaakt omdat PP en roet relatief goedkoop en gemakkelijk verwerkbaar zijn. Bovendien blijkt uit het pilot-project dat een substraat van PP gedurende ten minste 10 minuten bestand tegen een temperatuur van 130 °C.

Coating

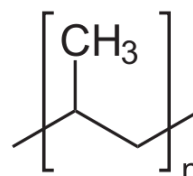
De nieuw ontwikkelde poedercoating samenstelling van DSM is nog gedeeltelijk vertrouwelijk. Hiervan is alleen bekend dat deze coating ontwikkeld is op basis van een polyester hars. Zoals de naam al aangeeft, bevinden zich esterbindingen in het materiaal. Een voorbeeld hiervan is weergegeven in afbeelding 12. Op basis van deze gegevens alleen is het moeilijk te voorspellen wat de adhesie zal zijn.



Afbeelding 12 –
Esterbinding

Verwachting

Zoals te zien is aan de esterbinding, bevatten polyesters zuurstofatomen die met een dubbele binding zijn verbonden aan een koolstofatoom. Deze eigenschap zal bevorderlijk zijn voor de coatingadhesie, mits deze groepen in staat zijn om een chemische binding aan te gaan met het substraat. Zoals af te leiden is aan de hand van afbeelding 13, bevat PP geen reactieve (zuurstof) groepen. Naar verwachting zal het voor dit materiaal dan ook niet eenvoudig zijn een goede coatingadhesie te realiseren.



Afbeelding 13 –
Structuurformule PP

3.1 Onderzoeksrichting

Dit eerste experiment is opgezet om antwoord te geven op de eerste twee deelvragen:

- Welke typen geleidend kunststof zijn het meest geschikt?
- Welke typen antistatische kunststoffen zijn geschikt?

Uit het literatuuronderzoek is gebleken dat het wenselijk is om een zo laag mogelijk massapercentage aan additieven toe te voegen aan het dragermateriaal, om de invloed op de mechanische eigenschappen zo veel mogelijk te beperken. Met isolerende (standaard) kunststoffen wordt onvoldoende poederadhesie bereikt. Aangezien op dit gebied met geleidende kunststoffen wel acceptabele resultaten zijn behaald, is te concluderen dat er een bepaalde grenswaarde is voor de oppervlakteweerstand waarbij poederadhesie te gering is wanneer deze wordt overschreden. Met

dit experiment wordt onderzocht wat deze grenswaarde is. De specifieke onderzoeksvraag voor dit experiment luidt:

- Wat is de invloed van de oppervlakteweerstand op poederadhesie?

3.2 Onderzoeksmethodiek

Om deze vraag te kunnen beantwoorden, wordt eerst de oppervlakteweerstand bepaald van verschillende substraten. Voor dit experiment wordt een geleidend PP van Witcom gebruikt, met een roetgehalte van 20% (PP-EC-HI) en een oppervlakteweerstand van $<10^3 \Omega/\text{cm}^2$ (zie bijlage 4). Het granulaat wordt in verschillende verhoudingen gemengd met granulaat van regulier PP (het dragermateriaal van de PP-EC-HI), zodat roetgehaltes van 20 m%, 15 m%, 12,5 m%, 10 m%, 7,5 m% en 5 m% ontstaan. Hiervan worden op het PSP met een spuitgietmachine (DEMAG ERGOtech 80-310 compact) rechthoekige panelen vervaardigd met een afmeting van $\pm 175 \times 112 \times 4$ mm. Deze mengsels worden niet opnieuw gegraneerd, omdat de plastificeereenheid van de spuitgietmachine voldoende capaciteit biedt om de materialen homogeen te mengen.

Vervolgens wordt van deze substraten de oppervlakteweerstand bepaald volgens ASTM D 257 – 07. In dit geval zijn elektroden aangebracht van zilververf (Bison Electro). Op afbeelding 14 is te zien hoe de elektroden zijn aangebracht. Een elektrode heeft een afmeting van $\pm 3 \times 100$ mm. Per substraat worden 5 weerstandsmetingen uitgevoerd. De oppervlakteweerstand (p_s) wordt berekend volgens de volgende vergelijking:

$$p_s = \frac{P}{g} R_{s,gem}$$

Waarbij:

- P = Effectieve omtrek van de elektrode volgens: $P = 2(a + b + 2g)$
a, b, = lengte, breedte van de elektrode in cm.
- g = afstand tussen de twee elektroden in cm.
- R_s = Gemeten weerstand in Ω .
- $R_{s,gem}$ = Gemiddelde van de 5 gemeten weerstanden in Ω .



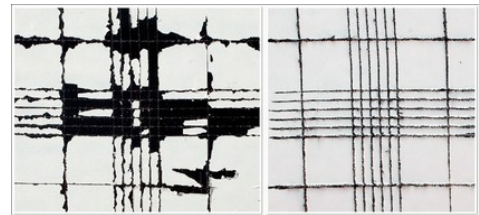
Afbeelding 14 - Elektroden van zilverlijm op een substraat



Nadat de oppervlakteweerstand van de substraten bepaald is, kunnen de panelen worden gepoedercoat. Om te bepalen wat de invloed is van de oppervlakteweerstand op poederadhesie, is het van belang om te weten wat wordt verstaan onder voldoende poederadhesie; oftewel de hoeveelheid poeder die benodigd is voor het krijgen van een goede dekking. In dit geval mag het (zwarte) substraat na curing niet meer met het oog zichtbaar zijn.

Om te bepalen hoeveel poeder aan het substraat is blijven kleven, worden de panelen vóór en na het aanbrengen van het poeder gewogen. Door het verschil tussen deze twee wegingen te bepalen weet men hoeveel poeder op het substraat is blijven kleven. Omdat alle substraten in dit onderzoek dezelfde afmetingen hebben, kunnen deze resultaten goed met elkaar vergeleken worden.

Na curing in de heteluchtoven, zal de coatingadhesie bepaald worden door middel van de Gitterschnitt-methode (ISO 2409). Hierbij wordt een ruitjespatroon in de coating “gekrast”. Daarna wordt hier met een borstel overheen geveegd om eventueel losgekomen deeltjes van de coating te verwijderen. Vervolgens wordt een speciaal voor deze test geschikte tape op het ruitjespatroon aangebracht, waarop deze weer wordt los getrokken. In afbeelding 15 zijn twee voorbeeldresultaten (links een slechte adhesie, rechts een goede adhesie) van een dergelijke test weergegeven.



Afbeelding 15 – Voorbeeld van twee Gitterschnitt-adhesietesten

Deze methode is snel en gemakkelijk toepasbaar en geeft een goede indicatie van de coatingadhesie. Zie bijlage 1 voor het werkplan en een beoordelingstabel voor de Gitterschnitt-test.

Verwachting

Naar verwachting zal de percolatiegrens (het minimale percentage additief waarbij het materiaal elektrisch geleidend is) voor PP met roet liggen tussen 7,5 m% en 10 m%, afhankelijk van het type roet dat gebruikt is (Fathi, Hatami, & Grady, 2012). Deze percolatiegrens zal theoretisch gezien nagenoeg gelijk zijn aan de grenswaarde waarbij poederadhesie optreedt tijdens het poedercoaten.

3.3 Resultaten

Deze paragraaf beschrijft de resultaten die behaald zijn met het uitgevoerde experiment.

Oppervlakteweerstand

Allereerst is van substraten met verschillende percentages roet bepaald wat de oppervlakteweerstand is. De gemeten waarden en berekende oppervlakteweerstanden zijn te vinden in tabel 1. Bij roetpercentages van 10 m% en lager blijkt de oppervlakteweerstand niet meer meetbaar met de beschikbare apparatuur. Dit betekent dat de weerstand tussen de elektroden $R_s > 2 \cdot 10^8 \Omega$. Volgens eerder genoemde berekening is de oppervlakteweerstand (p_s) groter dan $4,9 \cdot 10^9 \Omega$. Logischerwijs geldt dit ook voor de substraten met 7,5 m% en 5 m% roet.

Roet (m%)	R _s 1 (Ω)	R _s 2 (Ω)	R _s 3 (Ω)	R _s 4 (Ω)	R _s 5 (Ω)	R _s gem. (Ω)	p _s (Ω/cm ²)
20	43	24,5	20,6	26	34,3	29,68	7,30*10 ²
15	2281	2250	2240	2290	2382	2,29*10 ³	5,63*10 ⁴
12,5	1,03*10 ⁶	1,10*10 ⁶	1,10*10 ⁶	1,10*10 ⁶	1,10*10 ⁶	1,08*10 ⁶	2,66*10 ⁷
10						>2,00*10 ⁸	>4,92*10 ⁹
7,5						>2,00*10 ⁸	>4,92*10 ⁹
5						>2,00*10 ⁸	>4,92*10 ⁹

Tabel 1 - De gemeten weerstand en oppervlakteweerstand van verschillende substraten

Poederadhesie

Tegen de verwachting in heeft poedercoaten volgens de tribo-methode onvoldoende poederadhesie als resultaat. Bij een substraat met een roetgehalte van 20 m% ($p_s = 7,3 \cdot 10^2$) werd slechts 1,6 gram poeder opgenomen en was de dekking onvoldoende om de originele kleur van het substraat onzichtbaar te maken.

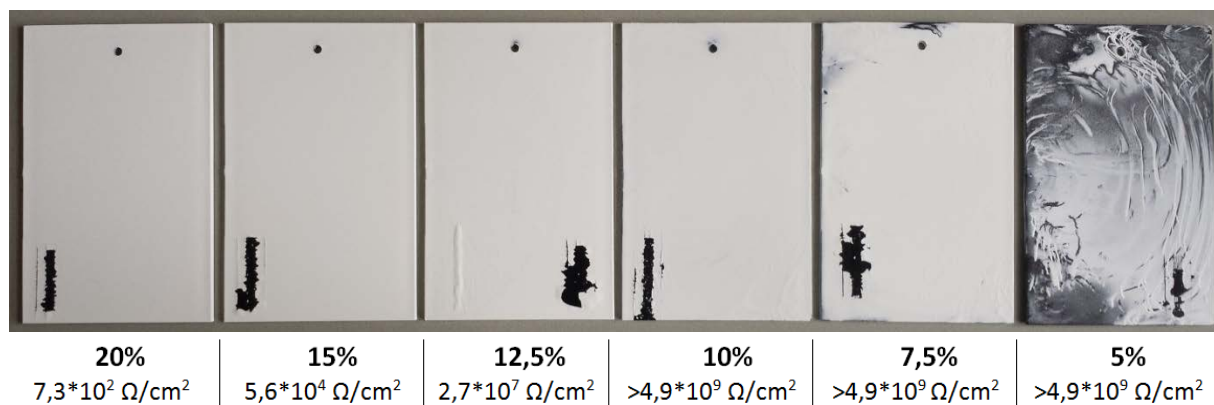
Om deze reden is besloten om slechts te experimenteren met de corona-methode. Er is geëxperimenteerd met ladingsterkten van 20 kV, 45 kV en 65 kV. Er waren geen verschillen merkbaar tussen deze ladingsterkte, waarop besloten is om een (standaard) ladingsterkte van 65 kV te gebruiken. Met deze methode blijkt de poederadhesie aanzienlijk groter. Het poedercoaten van verschillende substraten met deze methode laat een duidelijke trend zien op het gebied van poederadhesie. In tabel 2 is te zien hoe de poederadhesie zich verhoudt tot de oppervlakteweerstand en het roetgehalte.

Roet (m%)	p _s (Ω/cm ²)	Poederadhesie (g)
20	7,30*10 ²	4,1
15	5,63*10 ⁴	4,4
12,5	2,66*10 ⁷	4,3
10	>4,92*10 ⁹	3,1
7,5	>4,92*10 ⁹	3,3
5	>4,92*10 ⁹	1,3

Tabel 2 - Roetpercentage, oppervlakteweerstand en poederadhesie

Uiterlijk van de coating

Zoals te zien op afbeelding 16, laat het eerste experiment een duidelijke trend zien voor de verschillende percentages roet.



Afbeelding 16 - Poederadhesie ten gevolge van veranderende oppervlakteweerstand

Hierbij is direct zichtbaar dat op de panelen met 5 m% en 7,5 m% roet de poederadhesie onvoldoende is voor een goede dekking. Zie afbeelding 17.



Afbeelding 17 - Links: 7,5% roet; Rechts: 5% roet

Het uiterlijk van de coating op de panelen met 20 m% en 15 m% roet is daarentegen zeer acceptabel (afbeelding 18). Wel is in geringe mate het sinaasappeleffect aanwezig.



Afbeelding 18 - Links: 20% roet; Rechts: 15% roet

Voor het paneel met 12,5 m% roet is het opvallend dat er oneffenheden (zie afbeelding 19) in de coating ontstaan, terwijl de poederadhesie (gewicht) nagenoeg gelijk is aan die van de panelen met 15 m% en 20 m% roet. Wel lijken deze oneffenheden grofweg dezelfde vorm (lijnen) te hebben als de oneffenheden op de panelen met 5 m% en 7,5 m% roet. Deze oneffenheden werden al bij het aanbrengen van het poeder zichtbaar.



Afbeelding 19 – Zichtbare oneffenheden bij 12,5% roet

De panelen met 10 m% roet vertonen dezelfde oneffenheden als de panelen met 12,5 m% roet, maar op sommige plekken is de dekking minder goed. Echter, het uiterlijk van de coating op deze panelen is aanzienlijk beter dan op de panelen met 7,5 m% roet. Zie afbeelding 20.



Afbeelding 20 - Coating op een paneel met 10% roet

Adhesie

Zoals te zien is op de afbeeldingen in deze paragraaf, zijn er Gitterschnitt-testen uitgevoerd op deze panelen. Hieruit is gebleken dat de adhesie voor ieder onderzocht paneel onvoldoende is.

3.4 Discussie

Na het analyseren van deze resultaten worden kan een antwoord worden gegeven op de deelvraag voor dit experiment.

- *Wat is invloed van de oppervlakteweerstand op de poederadhesie?*

Op substraten met een roetgehalte van 10 m% of lager treedt duidelijk onvoldoende poederadhesie op. Hieruit kan direct geconcludeerd worden dat de oppervlakteweerstand kleiner moet zijn dan $4,92 \cdot 10^9 \Omega/\text{cm}^2$.

Zoals uit de resultaten is gebleken, is de coating op substraten met 15 m% en 20 m% optisch van hoge kwaliteit. De poederadhesie op deze substraten is voldoende en na curing is de coating egaal en dekkend. Hieruit blijkt dat een oppervlakteweerstand van $< 5,63 \cdot 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ klein genoeg is voor deze toepassing.

Uit de experimenten blijkt dat op substraten met een roetgehalte van 12,5 m% een nagenoeg gelijke hoeveelheid poeder wordt aangetrokken. Wanneer men enkel let op de mate van poederadhesie, kan geconcludeerd worden dat een oppervlakteweerstand van $2,7 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ laag genoeg is.

Op deze substraten ontstaan echter oneffenheden in de poedercoating, die al tijdens het aanbrengen van het poeder zichtbaar worden (afbeelding 19). De oneffenheden in de coating zijn gepositioneerd vanuit het aanspuitpunt van de matrijs. Dit is nog duidelijker te zien op substraten met 10 m%, 7,5 m% en 5 m% roet. Uit de weerstandsmetingen blijkt dat het materiaal beter geleidt in het midden van het substraat dan aan de zijkanten (zie bijlage 6). Een mogelijke oorzaak van dit verschijnsel is dat het roet niet homogeen door het substraat verdeeld is.

Conclusie

Voor het beantwoorden van de deelvraag kan met zekerheid gezegd worden dat een oppervlakteweerstand van $5,63 \cdot 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ laag genoeg is voor het verkrijgen van voldoende poederadhesie en een glad coatingoppervlak.

Aan de hand van de resultaten kan gezegd worden dat bij oppervlakteweerstanden van $2,7 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ en lager voldoende poederadhesie mogelijk is. In dit experiment is bij deze oppervlakteweerstand echter geen glad coatingoppervlak aangetroffen, mogelijk veroorzaakt door een inhomogene verdeling van het roet.

Voor verdere verbetering wordt geadviseerd te onderzoeken of het mogelijk is om een substraat op zodanige wijze te produceren dat een roetgehalte van 12,5 m% (of lager) homogeen verdeeld wordt. Mogelijk kan, door gebruik van een ander type roet (met bijvoorbeeld een andere deeltjesgrootte), het percentage additief verminderd worden, terwijl dezelfde mate van elektrische geleiding blijft bestaan. Vooralsnog gaan we voor dit onderzoek uit van een roetgehalte van 15 m%.

H4: Mechanische sterkte

Nu bekend is dat voor voldoende elektrische geleiding een bepaalde toevoeging van roet nodig is, rijst de vraag in hoeverre dit van invloed is op de mechanische eigenschappen van het substraat. Daarom is een aantal experimenten uitgevoerd om antwoord te geven op deze vraag.

4.1 Methode en materialen

Uit hoofdstuk 3 blijkt dat het optimale percentage roet voor de hechting van poedercoating tussen 12,5 m% en 20 m% ligt. Omdat nog niet met volle zekerheid gezegd kan worden wat de optimale vulgraad is, zijn de eigenschappen van het PP met verschillende percentages roet bepaald. Door de twee materialen (PP met roet en PP zonder roet, zie paragraaf 3.2) te mengen zijn een vijftal batches met verschillende roetpercentages gecreëerd, te weten 10, 12,5, 15 en 20 m%. Om een indicatie te krijgen van de eigenschappen van PP met toegevoegd roet zijn er trekproeven en kerfslagproeven uitgevoerd. Tevens is de melt flow index (MFI) gemeten.

De batches zijn verwerkt op een Engel VC 200/50 spex spuitgietmachine, waarvan de instellingen staan vermeld in tabel 3. Alle batches bleken met dezelfde spuitgietinstellingen verwerkt te kunnen worden. De proefstukken zijn vormgegeven volgens afbeelding 21. De doorsnede van het smalle deel van de proefstukken hebben een afmeting 10 x 4 mm +- 0,2 mm, de lengte hiervan was 80 mm. Ten behoeve van de kerfslagtesten zijn de brede delen aan de uiteinden afgesneden, zodat een proefstuk van 80 x 10 x 4 mm overbleef. Hierin is een type A kerf aangebracht d.m.v. een Zwick/ Roell ZNO 2010 volgens ISO 179.

De proefstukken hebben 14 dagen (minimaal 16 uur volgens ISO 179) in een geconditioneerde ruimte gelegen met een relatieve luchtvochtigheid van 50% en een temperatuur van 23 °C. In dezelfde ruimte zijn vervolgens de proeven uitgevoerd.

Spuitgietinstellingen trekstaafjes	
Smelttemperatuur	230 °C
Hydraulische stuwdruk	10 Bar
Nadruk	80 Bar
Koeltijd	20 s
Injectiesnelheid - inspuittijd	19 mm/s – 1,5 s
Matrijstemperatuur	40 °C

Tabel 3 – Spuitgietinstellingen proefstaafjes



Afbeelding 21 – Afmetingen van de proefstaafjes

De E-modulus is bepaald tussen 0,05 % en 0,25 % rek op een Testometric M500-100CT trekbank met een snelheid van 1 mm/min. De treksterkte en rek bij breuk is gemeten met een snelheid van 50 mm/min. De kerfslagproef (Charpy impact test) is uitgevoerd volgens ISO 179 door middel van een Zwick/Roell pendulum impact tester met een 2J hamer.

Voor het bepalen van de MFI (Dynisco Melt Flow indexer LMI 4001) zijn enkele geproduceerde proefstukken vermalen met behulp van een Wanner maalmolen die perforaties heeft met een doorsnede van 3 mm. Per test is er 6 g maalgoed gebruikt voor de bepaling van de MFI. Deze is vastgesteld bij een temperatuur van 230 °C en met een massa van 2,160 kg volgens ISO 1133.

4.2 Resultaten

De resultaten staan vermeld in tabel 2. De resultaten van de trekproef en MFI zijn het gemiddelde van 5 metingen. Het gemiddelde van de kerfslagsterkte is bepaald uit 10 metingen.

Roetgehalte (m%)	E-modulus (N/mm ²)	Treksterkte (N/mm ²)	Rek bij breuk (%)	Kerfslagwaarde (kJ/m ²)	MFI (g/10 min)
0	1309	24,9	449	8,8	6,6
10	1262	25,5	79	15,6	5
12,5	1340	26,2	30	48,5	4,4
15	1379	26,6	31	52,3	3,7
20	1587	28	17	55,3	2

Tabel 4 - Meetwaarden

Het blijkt dat de E-modulus en de treksterkte licht stijgen. De gemeten verschillen van de E-modulus van het virgin materiaal tot en met 15 m% roet vallen binnen een enkele standaardafwijking van elkaar. Echter, bij de rek bij breuk, kerfslagsterkte en MFI blijken er duidelijke verschillen op te treden tussen de batches. De rek bij breuk daalt fors, bij 10 m% roet gaat de rek bij breuk met 82% omlaag, bij hogere roetpercentages verloopt de daling met kleinere stappen. De kerfslagsterkte blijkt flink toe te nemen vanaf 12,5 m% roet. Daarna gaat de toename geleidelijk. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de roetdeeltjes fungeren als kristallisatiekiemen, waardoor de kristalliniteit van het materiaal toeneemt. Daarnaast is het mogelijk dat de roetdeeltjes zich hechten aan de polymeerketens, waardoor in het amorf gedeelte van het PP de ketenverstrengelingen moeilijker uit elkaar te trekken zijn. (Kutz, 2011)

Wanneer de batches met de verschillende roetpercentages in beschouwing worden genomen blijken er twee gemeten waardes duidelijk te variëren, de kerfslagwaarde en de MFI. Bij de kerfslagwaarde is een duidelijke stijging zichtbaar tussen 10 en 12,5 m% roet en bij de MFI is er sprake van een duidelijke geleidelijke daling. Ten opzichte van het virgin materiaal valt op dat de rek bij breuk en MFI dalen terwijl de kerfslagsterkte stijgt. Dit duidt er mogelijk op dat de deeltjesgrootte van het roet relatief klein is, met een klein verschil in deeltjesgrootte (Kutz, 2011).

4.3 Conclusie

Uit deze experimenten blijkt dat de E-modulus en treksterkte licht stijgen en de kerfslagsterkte vanaf 10 m% roet flink stijgt. De rek bij breuk daalt vanaf 10 m% roet flink en de MFI vertoont een duidelijke dalende trend. Het materiaal is op dezelfde wijze te verwerken, met dezelfde spuitgietinstellingen.

De mechanische eigenschappen van PP verbeterde of nagenoeg gelijk bleven door de toevoeging van roet. De rek bij breuk bleek echter duidelijk te dalen na het toevoegen van 10 m% roet. De MFI daalde ook. Deze effecten zijn eerder gezien in andere onderzoeken en zijn dus niet uitzonderlijk (Huang, Muangchareon, & Grosman, 2011).

H5: Instellingen poedercoatproces

Nu onderzocht is hoe poederadhesie wordt beïnvloedt door de oppervlakteweerstand, kan geëxperimenteerd worden met verschillende poedercoating technieken.

5.1 Onderzoeksrichting

Het tweede experiment is ontworpen om de invloed van verschillende methoden van poedercoaten te bepalen. De volgende onderzoeksvragen zullen met dit experiment worden beantwoord:

- *Wat is de invloed van het substraat op het poedercoatproces?*
- *Wat zijn de optimale instellingen van het poedercoatproces?*

5.2 Onderzoeksmethodiek

Wanneer men poedercoat volgens conventionele wijze kan gekozen worden tussen twee verschillende methoden: tribo en corona. Binnen de corona-methode kan gevarieerd worden met het voltage waarmee het poeder een lading wordt gegeven. Hierbij heeft men keuze binnen een bereik tussen 20 kV en 65 kV. Om te onderzoeken of de poederopname te manipuleren is wordt ook gekeken naar een combinatie van deze twee methoden en het effect van voorverwarmen van het substraat op poeder- en coatingadhesie.

Om het effect van de verschillende procesinstellingen te bepalen wordt allereerst gekeken naar het verschil in poederadhesie. De mate van poederadhesie wordt opnieuw bepaald aan de hand van het wegen van het substraat vóór en na het aanbrengen van het poeder. Vervolgens wordt de coatingadhesie bepaald met behulp van de Gitterschnitt-methode. Tijdens dit experiment wordt enkel gekeken naar panelen met een roetpercentage van 20 m%, gezien de elektrische eigenschappen van dit materiaal. Er is dus niet, zoals in experiment 1, gekeken naar substraten met verschillende materiaaleigenschappen.

Het gedetailleerde werkplan is weergegeven in bijlage 2.

5.3 Resultaten

Deze paragraaf beschrijft de invloed die beschreven poedercoattechnieken en -instellingen hebben op de poeder- en coatingadhesie.

Tribo

Zoals al blijkt uit het eerste experiment, levert de tribo-methode onder normale condities onvoldoende poederadhesie op. Daarom is er gekeken naar het effect van het voorverwarmen van het substraat ($t = 10\text{min}$, $T = 130\text{ °C}$). De poederadhesie neemt hierdoor toe van 1,6 gram naar gemiddeld 3,13 gram. Hiermee wordt de hoeveelheid poeder die wordt opgenomen dus bijna verdubbeld. Het resultaat hiervan is een coating met een redelijk uiterlijk, zoals te zien is op afbeelding 22.



Afbeelding 22 – Panelen gecoat volgens tribo-methode, voorverwarmd

Corona

Ook wanneer men bij gebruik van de corona-methode deze voorverwarming toepast, wordt de poederadhesie ongeveer verdubbeld. Met een voorverwarming wordt gemiddeld 8,5 gram poeder opgenomen, waar dit zonder voorverwarming gemiddeld 4,1 gram was. Het resultaat hiervan is een erg dikke coating. Aan de randen van het substraat is te zien dat er een verdikking ontstaat in de coating (afbeelding 23).



Afbeelding 23 - Panelen gecoat volgens corona-methode, voorverwarmd

Tribo + corona

Wanneer men de twee methoden combineert, wordt meer poeder opgenomen dan bij gebruik van de methoden onderling. Voor deze experimenten is eerst een laag poeder opgespoten met de tribo-methode, waarna direct een tweede laag poeder is aangebracht volgens de corona-methode. Zonder voor te verwarmen werd op deze manier 4,9 gram poeder op het substraat aangebracht. Met een voorverwarming bleek de poederadhesie opnieuw ongeveer verdubbeld met gemiddeld 10,8 gram. Bij deze substraten is dezelfde verdikking zichtbaar (afbeelding 24) aan de rand als voorverwarmde panelen die gespoten zijn volgens de corona-methode.



Afbeelding 24 - Tribo + corona, links zonder voorverwarming, rechts voorverwarmd

Adhesie

Uit deze experimenten is volgens de Gitterschnitt-methode gebleken dat de coatingadhesie in alle gevallen ondermaats is (Gitterschnitt 5).

5.4 Discussie

De volgende onderzoeksvragen zijn met dit experiment beantwoord:

- Wat is de invloed van het substraat op het poedercoatproces?
- Wat zijn de optimale instellingen van het poedercoatproces?

Uit deze experimenten blijkt dat de mate van poederadhesie te manipuleren is door het substraat voor te verwarmen en verschillende manieren van poedercoaten. De laagdikte van de coating kan op deze manier naar wens worden aangepast.

Voorverwarmen is echter niet altijd wenselijk. Bij een te grote laagdikte kunnen, bij scherpe hoeken, ophopingen van de coating plaatsvinden, zoals te zien is in dit experiment. Bovendien is een coating met dergelijke dikten in de meeste gevallen niet nodig voor een goede dekking. Een andere reden om niet te kiezen voor een voorverwarming is de tijd die dit proces in beslag neemt. Ook gaat dit gepaard met hogere kosten door energieverbruik. Daarnaast zullen de materiaalkosten van het proces hierbij toenemen, gezien de grotere hoeveelheid poedercoating die gebruikt wordt.

Conclusie

Voor PP met roet is voorverwarmen niet nodig, indien de corona-methode wordt toegepast. Het veranderen van de parameters binnen deze methode hebben weinig tot geen invloed. De tribo-methode kan daarentegen enkel gebruikt worden in combinatie met voorverwarmen, maar dit zorgt voor een minder efficiënt proces dan corona-poedercoaten. In het kader van grootschalige toepassing is het voorverwarmen wellicht zelfs onwenselijk. De combinatie van tribo- en corona-poedercoaten kan, zonder voor te verwarmen, voor een iets grotere poederadhesie zorgen waar dit wenselijk is.

H6: Coatingadhesie

Tijdens de vorige experimenten hebben we gezien dat de coatingadhesie nog onvoldoende is. Dit heeft als doel de coatingadhesie te verbeteren.

6.1 Onderzoeksrichting

Dit experiment richt zich op het vinden van de meest effectieve voorbehandeling. Hierbij wordt voornamelijk gekeken naar het effect dat de behandeling heeft op de coatingadhesie, maar wellicht heeft deze ook een positief effect op de poederadhesie. Dit experiment geeft dan ook antwoord op de volgende deelvraag:

- Wat is de invloed van verschillende oppervlaktebehandelingen?

In dit experiment wordt gebruik gemaakt van een aantal verschillende plasmabehandelingen. Deze methode is relatief milieuvriendelijk (er worden geen chemicaliën gebruikt) en de effecten van de behandelingen blijven in vergelijking met andere voorbehandelingen lang merkbaar.

6.2 Onderzoeksmethodiek

Voor dit experiment worden substraten met een roetgehalte van 15 m% gebruikt. Deze substraten worden niet voorverwarmd. Het verhogen van de temperatuur van het substraat zou wellicht een negatief effect kunnen hebben op de werking van de voorbehandeling.

Poederadhesie

Om te bepalen wat de invloed van de toegepaste voorbehandeling is op de poederadhesie, wordt zoals in de eerdere experimenten het gewicht van het opgenomen poeder bepaald. Dit wordt gedaan door het substraat te wegen, zowel vóór als na het aanbrengen van het poeder.

Coatingadhesie

Als adhesietest voor de uitgeharde coating wordt opnieuw de Gitterschnitt-methode toegepast. Indien er meerdere procestechnieken zijn die bij deze test een goede score opleveren, dan zal hiernaast een pull-off adhesietest worden uitgevoerd.

Plasmabehandelingen

Op basis van het literatuuronderzoek (Hoofdstuk 2) is gekozen voor een aantal plasmabehandelingen (zie tabel 5). In het geval van vacuümplasma ($p < 1$ Pa) kunnen bij Maan drie verschillende gassen gebruikt worden: argon (Ar), zuurstof (O_2) en koolstofdioxide (CO_2). In tabel 5 zijn de toegepaste procesinstellingen te zien. Voor iedere behandeling is gebruik gemaakt van een vermogen van 500 W voor het opwekken van het plasma en een gastoevoersnelheid van 200sccm (standard cubic centimeter per minute).

#	Tijd (s)	Plasma
1	60	Ar
2	60	Ar + O_2 (gelijktijdig)
3	60 60	Ar O_2
4	60	CO_2
5	60 60	Ar CO_2
1x Jet	± 1	Omgevingslucht (O_2 + CO_2)
2x Jet	± 1	Omgevingslucht (O_2 + CO_2)

Tabel 5 - De toegepaste behandelingen

Hiernaast wordt ook gebruik gemaakt van atmosferisch plasma met de Maan PlasmaJet (afbeelding 7). Met deze techniek wordt perslucht gebruikt om het plasma op te wekken en bevat dus zowel O_2 als CO_2 . Deze techniek wordt handmatig toegepast en is dus relatief moeilijk te controleren. Er worden stroken van ± 3 cm per keer behandeld. Dit keer is gekozen om telkens slechts de helft van het substraat te behandelen. De andere helft wordt afgeplakt met een tape die ervoor zorgt dat het substraat eronder niet wordt beïnvloedt. Hierdoor is per substraat direct zichtbaar wat de invloed van de plasmabehandeling is. Voor een gedetailleerd werkplan, zie bijlage 3.

Verwachting

Naar verwachting zullen de plasmabehandelingen een positief effect hebben op de coatingadhesie. Waarschijnlijk zorgen behandelingen #3 en #5 voor de beste resultaten. Hierbij wordt namelijk eerst een reinigingsstap uitgevoerd, waarna ook een activeringsstap plaatsvindt (Jacobs, et al., 2008).

De mate van poederadhesie zal waarschijnlijk niet significant veranderen, omdat poederadhesie voornamelijk afhankelijk is van de mate van elektrische geleiding in het substraat. Bovendien is de mate van poederadhesie niet nauwkeurig te voorspellen. Eerder hebben we gezien dat de poederopname behoorlijk (tot 2 gram) kan verschillen tussen twee identieke substraten.

6.3 Resultaten

Deze paragraaf omschrijft de resultaten van de experimenten die zijn uitgevoerd met de verschillende plasmabehandelingen. De vacuümplasma's zijn in de praktijk het meest controleerbaar. Wel neemt het op- en afbouwen van het vacuüm relatief veel tijd in beslag (10-15 min per behandelingssessie). Het gebruik van verschillende gassen heeft tot verschillende resultaten geleid.

Argon

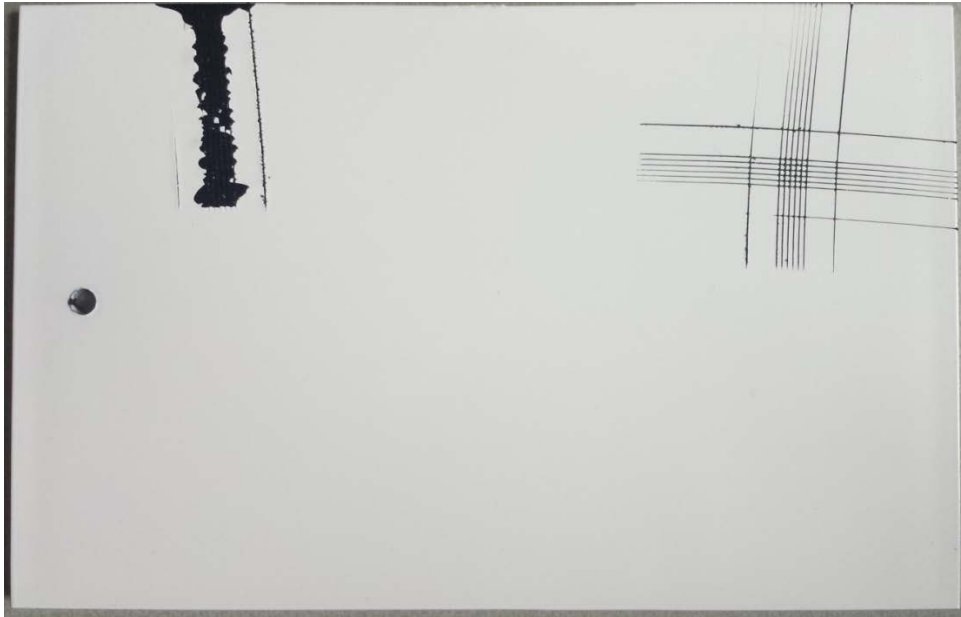
Bij het toepassen van argon als reactief gas treedt een duidelijke verbetering van de coatingadhesie op. Op afbeelding 25 t/m 29 is de linkerhelft onbehandeld gebleven om het verschil aan te tonen.



Afbeelding 14 – Het effect van een vacuümplasmabehandeling met argon

Argon + O₂ gelijktijdig

Ook wanneer een combinatiegas van argon en zuurstof wordt gebruikt, treedt een grote verbetering op in de coatingadhesie. Op afbeelding 26 is het effect van deze behandeling zichtbaar.



Afbeelding 26 - Het effect van een plasmabehandeling met argon en zuurstof, gelijktijdig

Argon + O₂ opeenvolgend (1 minuut Ar, 1 minuut O₂)

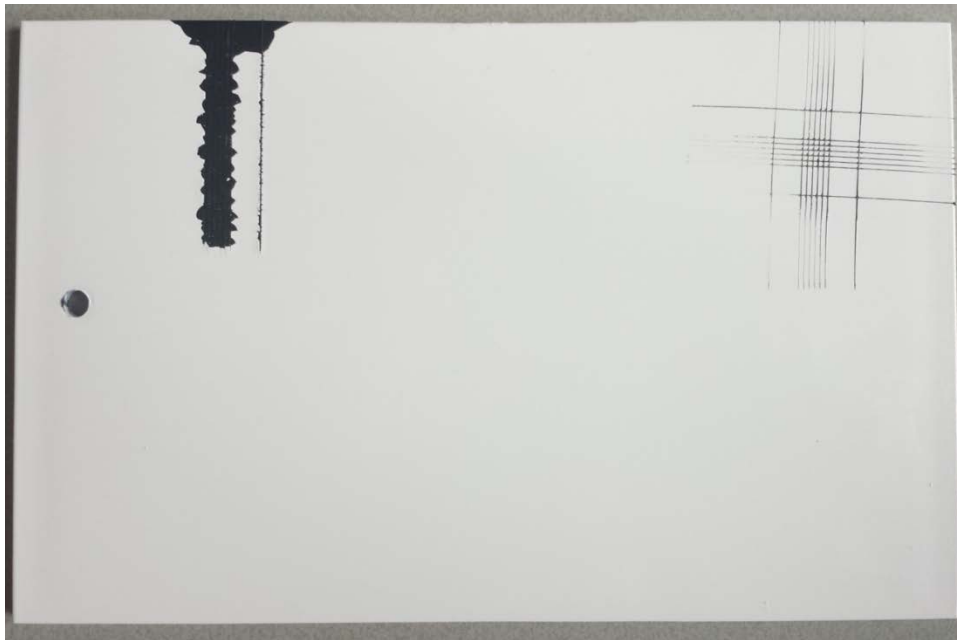
Hoewel de coatingadhesie bij gebruik van argon en zuurstof (opeenvolgend) beduidend beter is dan wanneer er geen voorbehandeling wordt toegepast, is het effect beduidend minder positief dan wanneer de twee gasen gelijktijdig worden aangevoerd. Zie afbeelding 27.



Afbeelding 27 - Het effect van een plasmabehandeling met argon en zuurstof, opeenvolgend

CO₂

Ook een plasmabehandeling waarbij koolstofdioxide wordt toegepast als reactief gas blijkt een zeer positief effect te hebben op de coatingadhesie. Zie afbeelding 28.



Afbeelding 28 - Het effect van een plasmabehandeling met koolstofdioxide

CO₂ + O₂ opeenvolgend

Het verschijnsel bij toepassing van CO₂ en O₂ is vergelijkbaar met het effect van opeenvolgend gebruik van argon en zuurstof. Dit wordt duidelijk aan de hand van afbeelding 29.



Afbeelding 29 - Het effect van een plasmabehandeling met koolstofdioxide en zuurstof, opeenvolgend

PlasmaJet

De toegepaste plasmabehandelingen zijn uitgevoerd in een vacuümvat ($p < 4 \text{ Pa}$). Behandeling met de PlasmaJet vindt daarentegen plaats bij atmosferische druk.

Bij gebruik van de Maan PlasmaJet is de coatingadhesie aanzienlijk verbeterd. Op afbeelding 30 is het effect zichtbaar van een enkele (links) en een dubbele (rechts) behandeling volgens deze methode.

De bovenste helft van deze panelen is niet behandeld.



Afbeelding 30 - Het effect van behandeling met de Maan PlasmaJet; links: enkel, rechts: dubbel

De behandelingen met PlasmaJet zorgen voor een verbeterde coatingadhesie. De mate van effectiviteit is echter moeilijk controleerbaar, aangezien deze methode met de hand moet worden toegepast. Dit wordt duidelijk door de verschillende substraten met gelijke behandeling te vergelijken. Het substraat dat tweemaal behandeld is met de PlasmaJet heeft een beduidend betere Gitterschnitt-score tot gevolg.

Coatingadhesie

Op het gebied van adhesie zijn met de besproken behandelingen al aanzienlijke resultaten geboekt. Echter, de uitgevoerde Gitterschnitt-testen leverden nog niet de maximale score op. Wellicht kan het effect van de plasmabehandelingen vergroot worden door de procesinstellingen aan te passen.

Het bepalen van de coatingadhesie op deze substraten is enkel bepaald volgens de Gitterschnitt-methode. Vervolgens heeft een willekeurig panel (10 personen) zijn mening gegeven over het beste Gitterschnitt-resultaat: dit was unaniem het substraat behandeld met CO₂-plasma. Om deze bevinding te verifiëren is een serie pull-off tests uitgevoerd (hoofdstuk 7).

6.4 Discussie

Nu de resultaten geanalyseerd zijn, kan worden geprobeerd een antwoord te geven op de onderzoeksvraag waarvoor dit experiment is ontworpen:

- Wat is de invloed van verschillende oppervlaktebehandelingen?

Uit het literatuuronderzoek is gebleken dat er voor het beste resultaat twee plasmabehandelingen worden uitgevoerd: eerst een reinigingsstap, vervolgens een activeringsstap (Jacobs, et al., 2008). Uit de resultaten blijkt echter dat dit voor PP met roet niet geldt. De adhesie op substraten die volgens deze methoden behandeld zijn, is beduidend minder goed dan wanneer er enkel een activatiestap wordt uitgevoerd of wanneer de reinigings- en activatiestap gelijktijdig worden uitgevoerd.

De resultaten met enkel een CO₂-plasma zijn het meest effectief gebleken op het gebied van coatingadhesie. Kostentechnisch gezien is dit ook gunstig, aangezien CO₂ goedkoper is dan bijvoorbeeld argon (edelgas) of een combinatie van twee gassen.

Bij gebruik van dit gas is nu slechts met één instelling geëxperimenteerd. Het is daarom interessant om in een eventueel vervolgonderzoek verschillende procesinstellingen toe te passen, zodat de resultaten wellicht nog verbeterd kunnen worden.

H7: Pull-off tests

We weten nu dat plasmabehandelingen een positief effect hebben op de coatingadhesie. De resultaten van de Gitterschnitt-tests liggen in sommige gevallen echter erg dicht bij elkaar. Om de mate van coatingadhesie beter te kunnen kwantificeren zijn een aantal pull-off tests uitgevoerd.

7.1 Onderzoeksrichting en pull-off tests

Tijdens het vorige experiment hebben we aan de hand van de Gitterschnitt tests gezien dat een plasmabehandeling met CO₂ waarschijnlijk de meest effectieve manier van voorbehandelen is. Om dit op een meer meetbare manier te verifiëren werden pull-off tests uitgevoerd. Dit geeft ons ook een kans om te kijken naar het breukvlak.

7.2 Onderzoeksmethodiek

Voor deze experimenten werden dezelfde substraten gebruikt als in hoofdstuk 6. Hierop werd een serie pull-off adhesietesten uitgevoerd (Positest AT-M Manual, afbeelding 31) conform normeringen ASTM D4541/D7234, ISO 4624/16276-1, AS/NZS 1580.408.5 en anderen. Er wordt gebruik gemaakt van aluminium dolly's met een diameter van 20mm.



AT-M Manual
Afbeelding 31 – De Felsko adhesietester

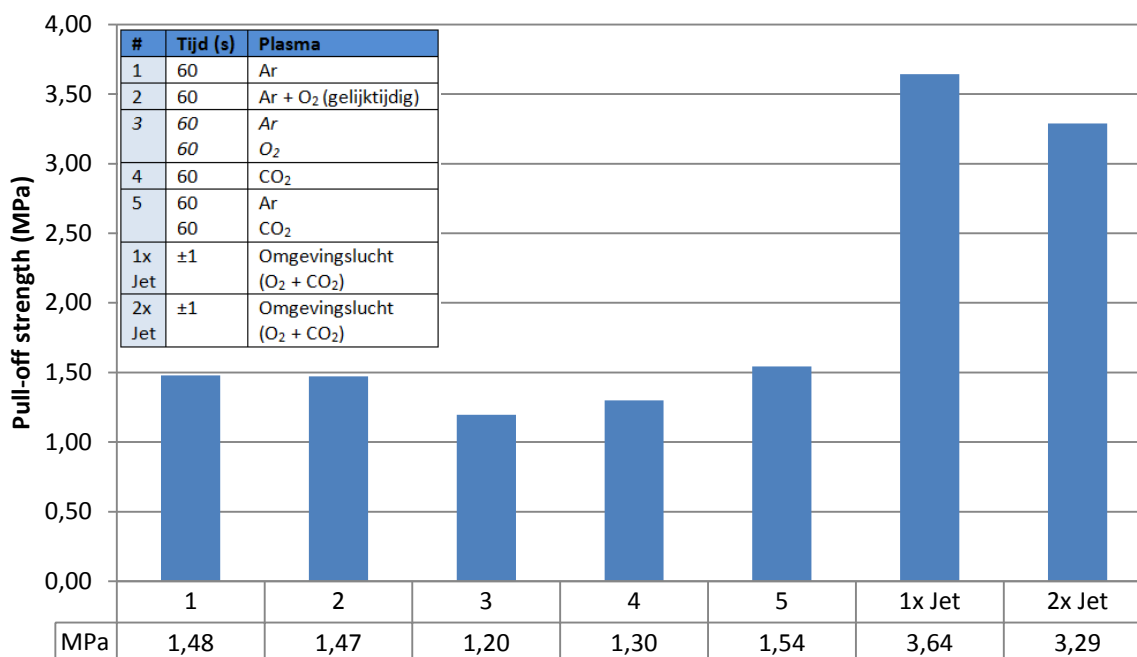
7.3 Resultaten

De pull-off tests zijn uitgevoerd op de eerder onderzochte panelen met verschillende plasmabehandelingen. De resultaten hiervan zijn samengevoegd in grafiek 1. Zie ook de Excel-sheets in bijlage 6.

Hierbij valt direct op dat behandeling met CO₂ in vacuüm (behandeling 4) niet het beste resultaat oplevert, zoals gedacht aan de hand van de Gitterschnitt-tests van het vorige experiment.

Zoals blijkt uit grafiek 1 is een behandeling met de Maan PlasmaJet, duidelijk effectiever dan de plasmabehandelingen die in een vacuümvat zijn uitgevoerd. De coating op het substraat, dat een enkele behandeling met deze methode heeft ondergaan, bezweek bij een gemiddelde kracht van 3,64 MPa. Deze waarde is ruim tweemaal zo groot als de treksterkte waarbij de coatings op substraten behandeld met vacuümplasma zijn bezweken.

Pull-off waarden plasmabehandelingen



Grafiek 1 - Pull-off waarden met verschillende plasmabehandelingen

Breekvlak

Naast het verschil in treksterkte is er ook een verschil in kleur ontdekt op de coating, op het vlak waar deze op het substraat hecht. De coating op de substraten die behandeld zijn met vacuümplasma's vertonen daar een donkere aanslag. Wanneer dit breekvlak wordt vergeleken met een onbehandeld substraat of met substraten die behandeld zijn met de PlasmaJet, is een verschil in kleur duidelijk zichtbaar (zie afbeelding 32).



Afbeelding 32 - Links: Plasma-jet, midden: Vacuümplasma (Ar -> CO₂), rechts: onbehandeld

7.4 Discussie

Uit dit experiment is gebleken dat de mate van coatingadhesie verschillend is van de bevindingen aan de hand van de Gitterschnitt-tests in hoofdstuk 5. Uit de uitgevoerde pull-off tests blijkt dat niet een behandeling met CO₂ vacuümplasma het meest effectief is, maar een behandeling met de PlasmaJet bij atmosferische druk.

Breekvlak

Een mogelijke verklaring van de verkleuring op het breekvlak is dat ketens van polypropyleen aan het oppervlak van het substraat op meer plaatsen worden doorbroken wanneer de behandeling gedurende langere tijd wordt uitgevoerd. Hierdoor verliest de bovenste laag van het oppervlak zijn sterkte. Als het ware breekt er dan een gedeelte van het oppervlak af, waar normaal gesproken de coating los komt van het oppervlak zonder een deel van het substraat mee te trekken.

Pull-off tests

In tegenstelling tot resultaten van de Gitterschnitt-tests, is uit de resultaten van de pull-off tests gebleken dat een plasmabehandeling met CO₂ als reactief gas niet het meest effectief is. Enkele en dubbele behandelingen met de Maan PlasmaJet blijken veel effectiever wanneer wordt afgegaan op de resultaten van de pull-off tests. Opvallend is dat deze behandeling van zeer korte duur is. De exacte duur is hier vanwege de apparatuur niet te bepalen, aangezien de beweging door het plasma met de hand wordt gemaakt. Aangezien de vlam (het plasma) een dunne straal is, kan gesteld worden dat het substraat niet meer dan 1 seconde op dezelfde plaats geraakt wordt door het plasma. Tussen de resultaten van de plasma-jet behandelingen onderling zitten aanzienlijk grote verschillen, maar in alle gevallen zijn de gemeten waarden significant hoger dan bij de andere plasmabehandelingen.

Een nadeel van deze methode is dat hij vooralsnog met de hand moet worden uitgevoerd. Een voordeel is dat de kosten voor deze methode laag zijn. De apparatuur is namelijk goedkoop in vergelijking met de vacuümplasma-installatie. Bovendien is het voor deze methode niet nodig om telkens het vacuüm op en af te bouwen, waardoor veel tijd bespaard kan worden. Het op en afbouwen van vacuüm duurt namelijk gemiddeld zo'n 15 minuten per behandelingssessie.

Conclusie

Het gebruiken van vacuümplasma's is minder geschikt voor grote productieseries, vanwege de tijd die verloren gaat door het op- en afbouwen van het vacuüm. Bovendien zijn de resultaten die met deze methode zijn bereikt aanzienlijk minder goed dan de resultaten met de relatief eenvoudige PlasmaJet. Wellicht kunnen deze resultaten nog verbeterd worden door, net als met de PlasmaJet, slechts één seconde voor te behandelen. Mocht deze aanpassing voor verbetering zorgen op het gebied van coatingadhesie, dan blijft de PlasmaJet nog de voorkeur houden vanwege de aanschafkosten en de doorlooptijd.

De Plasma-Jet methode vereist echter nog wel enige automatisering, voordat deze toegepast kan worden voor grote productie aantallen. De huidige methode is arbeidsintensief en de consistentie is moeilijk controleerbaar.

H8: Recycling van gepoedercoat PP

PP is een veel toegepaste kunststof die ook wordt gerecycled. In de regel zijn kunststoffen het eenvoudigste te recyclen wanneer sprake is van een monostroom. Wanneer er echter een coating wordt aangebracht is er geen sprake meer van een monostroom. De kunststoffen (de coating en het substraat) zouden in dit geval gescheiden kunnen worden. Echter, veel genoemde voorbeelden van problemen bij het scheiden van kunststoffen zijn onder andere coatings, zwarte kleur en vulstoffen omdat deze moeilijkheden veroorzaken bij de identificatie van de kunststoffen. Het is niet bekend wat de invloed is van deze poedercoating en vulstof bij de recycling van gecoate producten. In hoeverre beïnvloeden deze stoffen het verwerkingsproces en de materiaaleigenschappen? In welke mate is het gerecyclede materiaal wat betreft sterkte en stijfheid vergelijkbaar met PP zonder coating of vulstoffen?



Afbeelding 33 - Virgin PP en PP met verschillende hoeveelheden roet

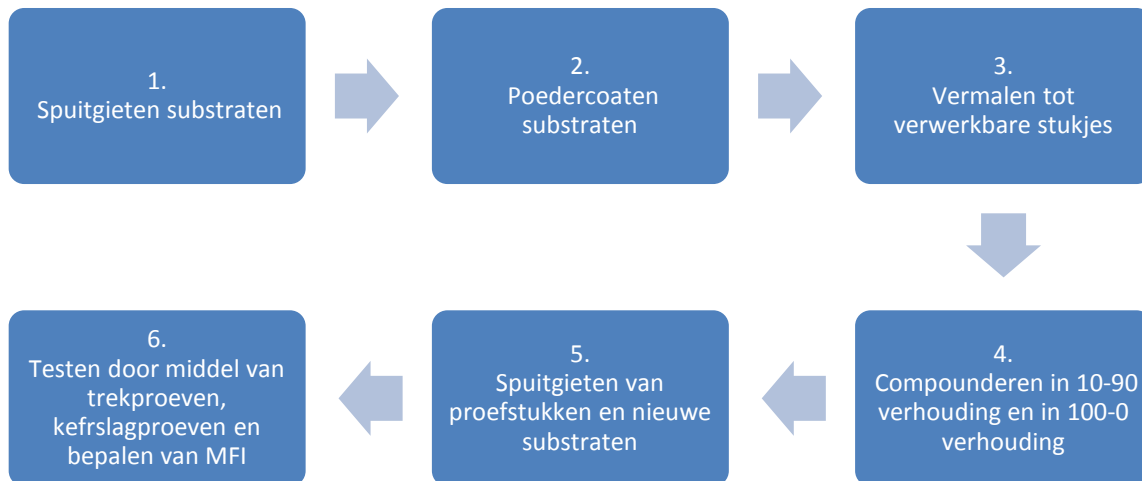
8.1 Recyclen

We zijn nu in staat om PP te poedercoaten, maar het zou jammer zijn als dat het einde betekent van de levenscyclus van het materiaal. De vraag die nog open staat:

- Is gepoedercoat materiaal te recyclen en wat zijn de eigenschappen van het materiaal na het recyclen?

De coating is een op polyester gebaseerde coating. Deze wordt uitgehard na het aanbrengen. De aanwezigheid van deze thermohardende coating bemoeilijkt mogelijk de verwerking van de thermoplast PP.

Om erachter te komen wat de mogelijkheden zijn van het recyclede materiaal is een recycleproces gesimuleerd, dit wordt schematisch weergegeven in figuur 2.



Afbeelding 34 – Proces van het onderzoek naar recycling

Tijdens stap 1 zijn een aantal substraten vervaardigd op een Demag Ergotech 80-310 compact spuitgietmachine, waarvan de instellingen staan vermeld in tabel 6. De substraten hebben een afmeting van 175 x 113 x 4 mm. De substraten hebben een roetpercentage van 15 m%. De substraten zijn vervolgens gepoedercoat. Om de hoeveelheid coating op de substraten te bepalen is het verschil in massa bepaald. Vervolgens zijn de gecoate substraten vermalen. Het maalgoed is gebruikt om een tweetal batches te maken op een KrausMaffei Berstorff ZE25 extruder, de instellingen staan vermeld in tabel 6. Een batch bevat 10 m% recycleaat (10-90) de andere 100% gerecycled materiaal (100-0). Batch 10-90 bestaat voor 90 m% uit de eerder vermelde PP's en heeft een roetpercentage van 15 m%.

Compoundeerinstellingen	
Omwentelingen/minuut	252
Temperatuur	190 °C
Spuitgietinstellingen	
Smelttemperatuur	230 °C
Hydraulische stuwdruk	10 Bar
Nadruk	80 Bar
Koeltijd	20 s
Injectiesnelheid - inspuittijd	19 mm/s – 1,5s
Matrijstemperatuur	40 °C

Tabel 6 – Spuitgietinstellingen en compoundeerinstellingen

Vervolgens zijn van de twee batches proefstukken en substraten gemaakt. De proefstukken zijn op dezelfde wijze vervaardigd als de proefstukken die gemaakt zijn voor het onderzoek naar de mechanische eigenschappen (zie tabel 3). De substraten zijn in stap 5 op dezelfde wijze vervaardigd als de substraten die vermalen zijn (zie tabel 6).

Vervolgens zijn de E-modulus, treksterkte, rek bij breuk en de kerfslagsterkte gemeten. Dit is op dezelfde wijze gedaan als bij experiment 1. De MFI is gemeten met het granulaat dat volgde uit het compoundeerproces.

8.2 Resultaten

Tien substraten zijn voor en na het poedercoaten gewogen. Hieruit bleek dat de substraten gemiddeld 3,4 g coating bevatten en 73,7 g PP-roet combinatie.

Tijdens het vermalen van de substraten brak een deel van de coating los van het PP substraat, zie afbeelding 35. Het maalgoed is in zijn geheel gebruikt voor het maken van de twee batches (90-10 en 100-0). Aangezien aan de batch 100-0 geen nieuw materiaal wordt toegevoegd daalt het roetpercentage daarvan door de aanwezigheid van de coating naar 14,3 m% i.p.v. 15 m%. Door het compounderen werden de deeltjes coating aanzienlijk kleiner.



Afbeelding 15 – Vermalen substraten met poedercoating

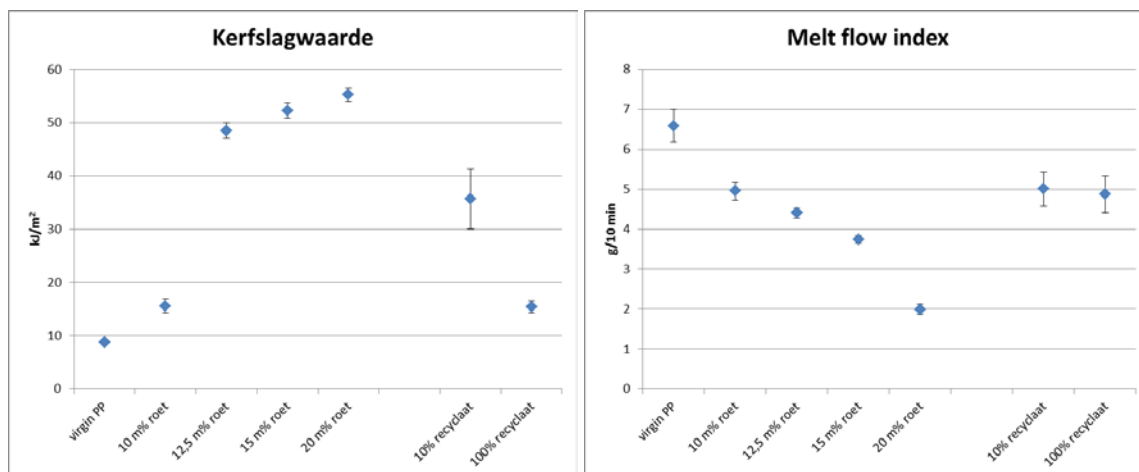
Het blijkt mogelijk om de twee batches met dezelfde spuitgietinstellingen te verwerken als het virgin materiaal. De resultaten van de mechanische testen en van de MFI staan vermeld in tabel 7, waarin ook resultaten van experiment 1 toegevoegd als referentie. De kerfslagsterkte is het gemiddelde van 10 metingen de overige resultaten zijn het gemiddelde van vijf metingen.

Batch	E-modulus (N/mm ²)	Treksterkte (N/mm ²)	Rek bij breuk (%)	Kerfslagwaarde (kJ/m ²)	MFI (g/10 min)
10-90	1337	25,7	30	35,7	5
100-0	1374	24	23	15,4	4,87
PP 15 m% roet	1379	26,6	31	52,3	3,7
PP standaard	1309	24,9	449	8,8	6,6

Tabel 7 – Meetresultaten gerecycled materiaal vs. virgin

Wanneer de twee batches met elkaar vergeleken worden, zien we dat de geanalyseerde eigenschappen van de 10-90 compound hoger liggen dan de 100-0 compound. Dit geeft aan dat de coatingdeeltjes een negatieve invloed hebben op de eigenschappen. De E-modulus is hierbij een uitzondering. Echter, de gemiddelden hiervan vallen binnen een enkele standaardafwijking van elkaar, waardoor hieruit geen harde conclusie getrokken kan worden.

Uit de trekproeven blijken slechts kleine verschillen tussen het gerecyclede materiaal en PP met 15 m% roet. De MFI en voornamelijk de kerfslagwaardes laten grotere verschillen zien, zie grafiek 2. De kerfslagwaarde neemt flink af ten opzichte van PP 15 m% roet. Mogelijk komt dit doordat de coatingdeeltjes hier fungeren als breuk-initiator. De melt flow index is hoger dan PP met 15 m% roet, wat kan duiden op degradatie (het verkorten van de polymeerketens) van het polypropyleen.



Grafiek 2 – Kerfslagwaarde en MFI

8.3 Poedercoaten van gerecyclede gepoedercoate substraten

Nu deze experimenten zijn uitgevoerd, gaan we na of de gepoedercoate substraten die gerecycled zijn tot nieuwe panelen opnieuw gepoedercoat kunnen worden. Uit experimenten is gebleken dat dit qua poederadhesie goed lukt. De coatingadhesie blijkt echter onvoldoende. Daarnaast was ook het “sinaasappelleffect” sterk aanwezig.

Een mogelijke verklaring voor dit verschijnsel is de veroudering van de coating. Voor deze experimenten is dezelfde coatingbatch gebruikt als in het pilot-onderzoek en de eerdere experimenten van dit rapport. In totaal heeft hier zo’n anderhalf jaar tussen gezeten, terwijl poedercoatings gemiddeld een shelf-life hebben van een jaar. Voor low-curing poedersystemen (waar de gebruikte coating ook onder valt) is dit vaak nog korter.

8.4 Conclusies

Tijdens dit onderzoek is een aantal substraten gepoedercoat en vermalen om de recycling van gepoedercoat PP te simuleren. Het maalgoed hiervan is gebruikt om twee batches te compounceren. Een batch van 100% gerecycled materiaal (100-0) en een met 10 m% (10-90). Met deze batches zijn opnieuw substraten en proefstukken van gespuitsgiet. Het blijkt mogelijk om het gerecyclede materiaal op dezelfde wijze te verwerken als de virgin en roetdragende PP’s. Uit de trek- en kerfslagproef bleek dat de treksterkte en kerfslagwaarden vergelijkbaar of zelfs hoger zijn dan het virgin PP zonder roettoevoeging. De rek bij breuk was echter beduidend lager. De MFI van het gerecyclede materiaal bleek iets hoger te zijn dan PP 15 m% roet.

De kerfslagsterkte blijkt tussen de twee batches het meest verschillend te zijn. Deze is bij 100-0, ruim 50% lager dan bij 10-90.

Uit dit onderzoek blijkt dat het toevoegen van roet en het recyclen van PP met coating een nadelige invloed heeft op de rek bij breuk en zorgt voor een daling van de MFI. De overige gemeten eigenschappen blijken echter vergelijkbaar of zelfs beter te zijn dan virgin PP zonder roet.

H9: Life Cycle Assessment

Om na te gaan of poedercoaten van gerecycled PP wel echt zo voordelig is, is een Life Cycle Assessment (LCA) uitgevoerd. Hierbij is de eco-costing van het poedercoaten van gerecycled PP vergeleken met gepigmenteerd virgin PP en gerecycled PP met een solvent based coating.

De doelstelling van deze analyse is om door middel van LCA-berekeningen de milieu-impact te bepalen en te vergelijken tussen verschillende methoden voor het vervaardigen van een wit paneel (170 x 110 x 4 mm) vervaardigd uit PP. Door deze analyse uit te voeren wordt inzicht verkregen in welke fase van de levenscyclus de grootste milieudruk optreedt. Het belangrijkste aspect van deze LCA is de vraag of recyclen van polypropyleen (voor het vervaardigen van witte producten) nu echt zo gunstig is voor het milieu, of dat beter een virgin materiaal gepigmenteerd kan worden. Ook wordt in dit rapport de vergelijking gemaakt tussen een natte (solvent based) coating en een poedercoating.

9.1 Methode

Van elke fase in de levenscyclus van dit product worden alle inputs (materialen, energie) en outputs (producten, emissie, afval) gekwantificeerd. De milieueffecten van deze inputs en outputs worden opgeteld tot een milieuscore, die aangeeft hoe belastend de levenscyclus van het product is voor het milieu.

Uitgangspunten

Aangezien deze LCA vanuit neutraal oogpunt wordt opgezet, zullen bestaande LCA-studies (bijvoorbeeld voor poedercoatings vanuit DSM) niet als leidraad worden gebruikt.

LCA-data zal hoofdzakelijk komen uit de database “Idemat 2015 (version 04-04-2013)”, door Joost Vogtlander (TU Delft). Indien er aspecten ontbreken, werd contact opgenomen met verschillende leveranciers en/of producenten voor het verkrijgen van informatie over de milieubelasting. De benodigde data hebben betrekking op de materialen, energieverbruik van machines en end of life (wordt het product nogmaals gerecycled?).

Afbakening

De volgende scenario's worden onderzocht:

- “Virgin” polypropyleen (PP) met wit pigment (TiO_2)
- PP recyclaat met witte “solvent based” coating
- PP recyclaat met witte poedercoating

Naast materialen wordt ook de benodigde (of opgeleverde) energie in beschouwing genomen. Omdat over de levensduur en milieu-impact tijdens de gebruiksfase geen gegevens bekend zijn, wordt deze buiten beschouwing gelaten.

Aanpak

LCA-berekeningen worden gedaan op basis van de Ecoinvent en Idemat databases daterend uit 2015. Voor ontbrekende data werd contact opgenomen met leveranciers en/of andere partijen.

De volgende fases van een LCA-studie worden doorlopen:

1. Doelbepaling en afbakening
2. Inventarisatie
3. Karakterisatie
4. Interpretatie

Eco-cost

Eco-cost op basis van Carbon Footprint is één van de meest gebruikte methodes voor het uitvoeren van een LCA-studie. Voor deze LCA wordt gekeken naar de totale Eco-cost en het deel daarvan dat wordt veroorzaakt door CO₂. Deze getallen worden uitgedrukt in euro's.

Functionele Eenheid

De vergelijkingseenheid (of functionele eenheid) die voor deze studie wordt gehanteerd is: "totale levenscyclus per product, exclusief de gebruiksfase". Deze keuze is gemaakt omdat hiervan de massa van het product en poedercoating bekend is. Het betreft in dit geval een paneel van 170x110x4 millimeter. Omdat over de levensduur en milieu-impact van de verschillende kleuringsmethoden gelijk wordt geacht voor alle drie scenario's, wordt deze buiten beschouwing gelaten. Hierdoor is het niet nodig om de gebruiksfase in deze analyse te beschouwen.

9.2 Inventarisatie

Voordat een grondige analyse kan worden uitgevoerd, moeten eerst alle feitelijkheden helder zijn.

Scenario's

Zoals eerder kort is vermeld, worden tijdens deze LCA-studie drie scenario's vergeleken, met als uiteindelijk doel te bepalen of recyclen van polypropyleen voor het vervaardigen van witte producten wel zo gunstig is als vaak gedacht wordt.

Het eerste scenario betreft een product van virgin materiaal dat wit gemaakt is door middel van TiO₂ pigment. Voor het vervaardigen van dit product zijn relatief weinig processtappen nodig, namelijk pigmenteren en spuitgieten.

Het tweede scenario betreft een product van gerecycled materiaal, dat wit gemaakt is door middel van een solvent based spuitlak.

Het derde scenario betreft een product van gerecycled materiaal, dat wit gemaakt is door middel van een poedercoating.

PP Recyclaat Poedercoating

Compounderen

- 12,5 m% Roet
- 87,5 m% PP recyclaat
- Energie compondeereenheid ¹⁾

Produceren

- Energie spuitgieten ²⁾

Poedercoatproces

- Plasmabehandeling ³⁾
 - Ontvetten
 - Plasma
 - Perslucht
 - Energie
- Poedercoaten ⁴⁾
 - Aanbrengen poeder
 - Curing in heteluchtoven

End of Life

- Recycling ⁷⁾

PP Recyclaat natlakken

Compounderen

- 100 % PP Recyclaat
- Energie compondeereenheid

Produceren

- Energie spuitgieten

Natlakproces

- Plasmabehandeling
- Ontvetten
- Primer ⁵⁾
- Laklaag ⁵⁾
- (Top coat)

End of Life

- Recycling

PP Virgin Wit pigment

Compounderen

- 3 m% TiO₂ ⁶⁾
- 97 m% PP Virgin
- Energie compondeereenheid

Produceren

- Energie spuitgieten

End of Life

- Recycling

Tabel 8 - Processtappen van de drie scenario's

- 1) Het compounderen wordt in dit geval niet meegenomen in de beschouwing, omdat dit voor ieder beschreven proces noodzakelijk is en de verschillen hiertussen verwaarloosbaar zullen zijn. Daarnaast zijn er geen getallen te vinden in de Ecocosts2012 database voor compounderen.
- 2) Idemat2015 Injection moulding
- 3) Voor de plasmabehandeling wordt in deze beschouwing enkel de elektrische energie (Idemat2015 Electricity Industrial Western Europe (ENTSO-E)) in de berekening meegenomen. De overige componenten van deze behandeling zijn zo klein dat ze voor een LCA verwaarloosd kunnen worden (<1 % van het totaal).
- 4) Voor het poedercoaten van kunststoffen worden LCA-gegevens gebruikt voor het poedercoaten op staal, met als reden dat deze processen nagenoeg gelijk zijn. De temperatuur voor curing ligt bij de gebruikte poedercoating lager, dus in de praktijk zal de Eco-costing gunstiger uitvallen.
- 5) De milieubelasting van spuitlak (gebruik makend van een primer en laklaag) is ongeveer tweemaal zo hoog als die van een poedercoating (Verlaak, 2013). Bij gebruik van een top coat zal de belasting hoger uitvallen.
- 6) Voor het virgin PP met wit pigment is titaniumdioxide (TiO₂) gekozen als pigment. De voornaamste reden voor deze keuze is de kleurkracht van dit additief (SpecialChem, 2015).
- 7) Uit dit onderzoek blijkt dat het PP na het aanbrengen van een poedercoating nog te recycleren is (Hoofdstuk 8). Daarom wordt aangenomen dat dit ook geldt voor een natte lak en gepigmenteerd virgin materiaal. Voor ieder scenario is de recycling credit gelijk, omdat iedere keer 73 gram materiaal wordt gerecycled.

Algemene data

In deze LCA-studie is voor de meeste processen gewerkt met bestaande gegevens (zoals gevonden in de Ecolnvent database, alsmede onderzoek van DSM voor het poedercoaten) over de CO₂-uitstoot van productieprocessen, materiaal- en energieverbruik. Hoewel hiermee geen volledige beschouwing wordt gemaakt van alle milieueffecten, wordt toch een betrouwbare vergelijking gemaakt tussen de verschillende scenario's. Waar een andere bron gebruikt werd, is dat aangegeven.

Er zijn de volgende aannames gedaan:

- De afmeting van de substraten is 170 x 110 x 4 mm en weegt 73 gram.
- De levensduur van ieder scenario wordt als gelijk beschouwd. De gebruiksfase wordt daardoor buiten beschouwing gelaten.

Specifieke verbruiksgegevens

De volgende tabel geeft de specifieke verbruiksdata weer zoals gevonden in de Idemat 2015 en Ecolnvent V3 databases. Deze gegevens zijn gebruikt voor de berekeningen.

Unit	Eco costs (€/kg)	Eco-costs of carbon footprint (€/kg)
Idemat2015 PP (Polypropylene)	1,07	0,28
Ecolnvent2015 Titanium dioxide {RER} market for Alloc Rec, S	8,50	0,81
Idemat2015 PP (Polypropylene) recycled (estimate)	0,24	0,16
Idemat2015 Carbon black	0,48	0,32
Idemat2015 PP (Polypropylene), recycling credit	-0,83	-0,12
Idemat2015 Injection moulding	0,33	0,20
Idemat2015 Powder coating steel	1,09	0,54
Idemat2015 Electricity Industrial Western Europe (ENTSO-E)	0,0259	0,0189

Tabel 5 – Specifieke verbruiksgegevens

Berekeningsprocedures

Voordat de eco-costs per product kunnen worden berekend, moeten eerst een aantal deelberekeningen worden uitgevoerd om te zorgen dat met dezelfde eenheden wordt gewerkt.

Massa van de verschillende materialen

Virgin PP met wit pigment

Voor een goede witheid is 5 massaprocent van een TiO₂ masterbatch (60 m% TiO₂) een gebruikelijke hoeveelheid voor een outdoor-toepassing. Dit komt dus neer op 3 m % TiO₂ (Gabriel-Chemie, 2009)

Totale massa : 73g
Waarvan: 73g * 3% = 2,2g TiO₂
73g * 97% = 70,8g virgin PP

PP recycalaat met Carbon Black

Totale massa : 73g
Waarvan: 73g * 12,5% = 9,1g Carbon Black
73g * 87,5% = 63,9g PP

Oppervlak van het substraat

Het oppervlak van het substraat wordt beschouwd in vierkante meters en wordt als volgt berekend:

$$0,11\text{m} * 0,175\text{m} \approx 0,02 \text{ m}^2$$

9.3 Resultaten

In de onderstaande tabellen worden de eco-costs bij elkaar opgeteld. De getallen zijn uitgedrukt in Euro's. Wanneer voor alle scenario's gebruikt wordt gemaakt van virgin materiaal ziet de vergelijking er als volgt uit.

Productie paneel virgin PP met wit pigment (TiO₂)

Unit	Eco cost/job (10 ⁻² €)	Eco-cost carbon footprint/job (10 ⁻² €)
Polypropyleen virgin	7,59	2,00
TiO ₂	1,86	0,18
Injection moulding	2,40	1,43
Totaal	11,86	3,60
Recycling credit	-6,09	-0,88
Totaal na recycling	5,77	2,72

Productie paneel virgin PP met natte lak

Unit	Eco cost/job (10 ⁻² €)	Eco-cost carbon footprint/job (10 ⁻² €)
Polypropyleen virgin	7,83	2,06
Injection moulding	2,40	1,43
Energie (Plasma-treatment)	0,02	0,01
(Nat) Lakken	4,21	2,07
Totaal	14,46	5,58
Recycling Credit PP	-6,09	-0,88
Totaal na recycling	8,37	4,70

Productie paneel virgin PP met poedercoating

Unit	Eco cost/job (10 ⁻² €)	Eco-cost carbon footprint/job (10 ⁻² €)
Polypropyleen virgin	6,65	1,75
Carbon black	0,53	0,35
Injection moulding	2,40	1,43
Plasmabehandeling	0,02	0,01
Poedercoaten	2,10	1,04
Totaal	11,71	4,58
Recycling Credit PP	-6,09	-0,88
Totaal	5,62	3,7

Uit deze analyse blijkt dat, bij gebruik van virgin PP, het pigmenteren met TiO₂ en het poedercoat proces nagenoeg dezelfde Eco-kosten tot gevolg hebben. Omdat het doel van het project is om gerecycled PP te poedercoaten, zijn in de volgende berekeningen het virgin materiaal vervangen

door gerecycled PP, behalve bij het scenario waarin materiaal gepigmenteerd wordt met TiO_2 . De reden hiervoor is dat het nagenoeg onmogelijk is om gerecycled materiaal door middel van pigment mooi wit te krijgen.

Productie paneel virgin PP met wit pigment (TiO_2)

Unit	Eco cost/job (10^{-2} €)	Eco-cost carbon footprint/job (10^{-2} €)
Polypropyleen virgin	7,59	2,00
TiO ₂	1,86	0,17
Injection moulding	2,40	1,42
Totaal	11,86	3,60
Recycling credit	-6,09	-0,88
Totaal na recycling	5,77	2,72

Productie paneel PP recycalaat met natte lak

Unit	Eco cost/job (10^{-2} €)	Eco-cost carbon footprint/job (10^{-2} €)
Polypropyleen recycalaat	1,74	1,18
Injection moulding	2,40	1,43
Energie (Plasma-treatment)	0,02	0,01
(Nat) Lakken	4,21	2,08
Totaal	8,37	4,70
Recycling Credit PP	-6,09	-0,88
Totaal na recycling	2,28	3,82

Productie paneel PP recycalaat met poedercoating

Unit	Eco cost/job (10^{-2} €)	Eco-cost carbon footprint/job (10^{-2} €)
Polypropyleen recycalaat	1,48	1,01
Carbon black	0,53	0,35
Injection moulding	2,40	1,43
Plasmabehandeling	0,02	0,01
Poedercoaten	2,10	1,04
Totaal	6,53	3,83
Recycling Credit PP	-6,09	-0,88
Totaal	0,44	2,95

Voor deze LCA is, zoals aangegeven, de recycling credit voor alle scenario's gelijk gesteld. Op deze manier blijkt dat het aanbrengen van een poedercoating op gerecycled PP verreweg de laagste eco-cost/job oplevert.

De vraag is of het gerechtvaardigd is om voor de recycling credit van PP ook het gewicht van de gebruikte additieven mee te rekenen. Omdat in het scenario "Poedercoaten op PP" een relatief grote hoeveelheid (12,5 m%) carbon black wordt meeberekend, zou de recycling credit lager kunnen uitvallen als dit niet het geval is ($-5,12 \cdot 10^{-2}$ €/job). Ook in dat geval zou poedercoaten een lagere milieubelasting veroorzaken dan het toepassen van gepigmenteerd virgin materiaal of het aanbrengen van een natte lak.

9.4 Conclusie

Uit deze analyse blijkt duidelijk dat het recyclen en poedercoaten van pp wel degelijk gunstig is voor de eco-kosten ten opzichte van een natte lak (spuitlak). Een natte lak is vanwege de lage efficiëntie en de vluchtige stoffen die ze bevatten minder milieuvriendelijk dan gebruik maken van een poedercoating. Voor het pigmenteren van virgin materiaal geldt dat vooral het titaniumdioxide (nodig voor een goede “kleurechtheid”) een grote vervuiler (eco-toxicity) blijkt te zijn, waardoor dit scenario verreweg de hoogste score oplevert.

H10: Conclusies

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de antwoorden op de verschillende deelvragen. De deelvragen zullen dan ook de leidraad vormen voor dit hoofdstuk. Vervolgens worden er op basis van de resultaten een aantal aanbevelingen gedaan.

10.1 Welke typen geleidend kunststof zijn het meest geschikt?

Zoals gewoonlijk voor elektrostatisch poedercoaten, moet het substraat in zekere mate elektriciteit geleiden. Ook moet het materiaal voldoende bestand zijn tegen warmte en zijn er bepaalde factoren die de adhesie van de coating op het substraat bepalen.

Elektrische geleiding en poederadhesie

Uit het eerste experiment is gebleken dat de oppervlakteweerstand afneemt met een groter wordend percentage roet. Een oppervlakteweerstand van $2,66 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ is laag genoeg voor voldoende poederadhesie op het substraat, wat in dit geval bereikt is met een roetgehalte van 12,5 m%. Bij dit roetgehalte ontstaan oneffenheden in de coating, zoals aangegeven in hoofdstuk 3. Bij een roetgehalte van 15 m% ($R_{\text{opp}} = 5,6 \cdot 10^4 \Omega/\text{cm}^2$) ontstaat een egale coating. Bij een percentage roet van 10 m% blijkt de oppervlakteweerstand groter dan $4,92 \cdot 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ en wordt onvoldoende poeder opgenomen door het substraat.

Substraat

Bij aanvang van dit project is gekozen voor polypropyleen, omdat dit materiaal veel wordt gebruikt en gerecycled vanwege de mechanische eigenschappen, gemakkelijke verwerking en de lage kostprijs. Voor dit project biedt PP een extra uitdaging, want vanwege het gebrek aan reactieve groepen in de hoofdketen is het met dit materiaal moeilijk om een goede adhesie te verkrijgen.

Hittebestendigheid is in dit geval een kritieke factor. Waar PP geen waarneembare vervorming ondergaat, is in een pilotproject geconstateerd dat ABS grote vervormingen vertoont wanneer het gedurende 10 minuten wordt blootgesteld aan een temperatuur van 130 °C. Mogelijke oorzaken voor dit verschijnsel zijn bijvoorbeeld de molecuulmassa, polydispersiteit, zijgroepen aan de polymeerketen, kristalliniteit of krimpspanningen als gevolg van de verwerkingsmethode.

Mogelijk worden in de toekomst poedercoatings ontwikkeld die bij nog lagere temperaturen uitharden. Dit zou betekenen dat ontwerpers en productontwikkelaars kunnen kiezen uit een breder spectrum van materialen.

10.2 Welke typen antistatische kunststoffen zijn geschikt?

Antistatische kunststoffen hebben een oppervlakteweerstand van $10^5 - 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ (Nefab Packaging Netherlands B.V., 2014). In dit onderzoek is gebruik gemaakt van antistatische kunststoffen, met een oppervlakteweerstand van $2,66 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ (12,5% roet). De weerstand van substraten met 10% roet blijkt met de beschikbare apparatuur niet meer meetbaar en is daarom groter dan $4,92 \cdot 10^9 \Omega/\text{cm}^2$.

Het is mogelijk om een poedercoating aan te brengen op antistatische materialen, mits het additief, ofwel de elektrische geleiding, homogeen verdeeld is over het substraat. Indien dit niet het geval is ontstaan er oneffenheden in de coating.

10.3 Is het mogelijk om gebruik te maken van geleidende primers?

Het is mogelijk om gebruik te maken van geleidende of antistatische primers, mits de oppervlakteweerstand hiervan kleiner of gelijk is aan $2,66 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$. Zoals uit het literatuuronderzoek blijkt, heeft het gebruik van een primer echter niet de voorkeur. Een primer wordt namelijk vooral aangebracht als spuitlak of met een kwast. Wanneer een primer wordt opgespoten gaat veel materiaal verloren, zoals bij iedere spuitlak het geval is. Het aanbrengen van de primer met een kwast is een arbeidsintensief proces. Hierdoor wordt de efficiëntie van het poedercoatproces verminderd. Ook komen er bij gebruik van dergelijke primers vaak stoffen vrij die schadelijk zijn voor het milieu.

10.4 Wat is de invloed van roet op de mechanische eigenschappen?

Uit de experimenten blijkt dat de E-modulus en treksterkte licht stijgen bij toevoeging van roet en dat de kerfslagsterkte vanaf 10 m% roet aanzienlijk stijgt. Dit is niet ongevoel, aangezien roet ook gebruikt kan worden als *impact modifier*. De rek bij breuk daalt vanaf 10 m% roet flink en de MFI vertoont een duidelijke dalende trend. Het materiaal is op dezelfde wijze te verwerken, met dezelfde spuitgietsinstellingen. De mechanische eigenschappen van PP verbeterde of bleven dus ongeveer gelijk door de toevoeging van roet. De rek bij breuk bleek echter duidelijk te dalen na het toevoegen van 10 m% roet, evenals de MFI.

10.5 Wat is de invloed van het substraat op het poedercoatproces?

Tijdens dit onderzoek is geconstateerd dat het gebruikte substraat wel degelijk van invloed is op het poedercoatproces. De corona-methode blijkt beter geschikt voor het poedercoaten van het gebruikte PP, omdat hierbij zonder verdere voorbehandeling voldoende poederadhesie optreedt. Verschillende instellingen voor de corona-methode hebben geen merkbaar effect op de poeder- of coatingadhesie. Bij gebruik van de tribo-methode blijkt de poederadhesie onvoldoende te zijn. Het is wel mogelijk om met de tribo-methode een grotere poederadhesie te verkrijgen door een voorverwarming toe te passen. Dit is echter niet wenselijk door de extra tijd en kosten die hiermee gepaard gaan.

Dit geldt echter niet voor ieder materiaal. In project PEGASUS is geconstateerd dat juist de tribo-methode het meest geschikt is voor PC/PBT. De optimale behandeling is dus afhankelijk van de materiaalkeuze van het substraat.

10.6 Wat is de invloed van verschillende oppervlaktebehandelingen?

In dit onderzoek is de invloed van verschillende plasmabehandelingen onderzocht. Hieruit wordt geconcludeerd dat de beste resultaten worden behaald met een atmosferisch plasma, zonder verdere toevoegingen van reactieve gassen. Voor deze methode wordt gebruik gemaakt van CO₂ en O₂ dat zich in de omgevingslucht bevindt. Daarnaast zijn, met gebruik van verschillende gassen, ook een aantal plasmabehandelingen in vacuüm uitgevoerd

Pull-off tests

Bij gebruik van de plasma-jet methode zijn door middel van pull-off adhesietesten breekwaarden gevonden van gemiddeld 502PSI (3,46 MPa), waar met een vacuümplasma waarden tussen 200 en 300 PSI gevonden werden. Een enkele plasma-jet behandeling is het meest effectief met gemiddeld 530 PSI (3,64 MPa). Naast minder goede resultaten op het gebied van coatingadhesie is een plasmabehandeling in vacuüm vele malen minder efficiënt door de tijd en energie die in beslag wordt genomen door het op- en afbouwen van het vacuüm. In project PEGASUS werd voor PP een maximale waarde van 65 PSI (0,44 MPa) bereikt.

Breekvlak

Wanneer de breekvlakken van de verschillende tests geanalyseerd worden, valt op dat de breekvlakken van de panelen die behandeld zijn met een vacuümplasma een (donkere) verkleuring vertonen. De meest waarschijnlijke oorzaak hiervan is dat er een stuk van het substraat wordt meegetrokken, in plaats van dat de coating los komt van het substraat. Een mogelijke oorzaak hiervan is dat de plasmabehandeling te intensief is geweest voor het substraat, waardoor het oppervlak verzwakt is. Wanneer deze breekvlakken worden vergeleken met de breekvlakken van substraten die behandeld zijn met de plasma-jet, is zichtbaar dat bij deze laatste methode de verkleuring niet optreedt. Wanneer wordt gekeken naar één punt op het substraat, wordt dit punt door de PlasmaJet (ongeveer) 1 seconde behandeld, terwijl experimenten met vacuümplasma een minimale behandeltijd van 60 seconden hebben. Een te lange behandeltijd kan wellicht worden aangewezen als oorzaak van de verzwakking van het oppervlak.

10.7 Wat zijn de optimale condities?

Samenvattend kan, door de conclusies dit hoofdstuk te combineren, de hoofdvraag worden beantwoord.

Wat zijn de optimale condities van het substraat en het poedercoatproces voor het aanbrengen van een poedercoating op kunststoffen?

Substraat

Met dit onderzoek is aangetoond dat er aanzienlijke hoeveelheden roet (> 10 m%) benodigd zijn voor voldoende elektrische geleiding. Wanneer de mechanische eigenschappen van een product belangrijk zijn, kan een grote hoeveelheid roet een nadelig effect hebben. Het optimale percentage roet ligt tussen 12,5 m% en 15 m%. De beste resultaten zijn behaald met een verhouding van 85 m% Polypropyleen en 15 m% roet.

De beste coatingadhesie treedt op wanneer het substraat één maal is voorbehandeld met de Maan PlasmaJet. Bovendien is deze methode het meest efficiënt doordat de behandeling bij atmosferische druk wordt uitgevoerd.

Poedercoatproces

In het geval van Polypropyleen met roet is elektrostatisch poedercoaten volgens de Corona-methode de meest effectieve gebleken. Er zijn geen verschillen geconstateerd bij gebruik van verschillende ladingssterkten, waardoor er geen sprake is van een optimale ladingssterkte. Voorverwarmen van het substraat is bij gebruik van deze methode niet nodig voor het verkrijgen van voldoende poederadhesie.

10.8 Is het mogelijk om gepoedercoat PP te recyclen?

Dit onderzoek laat zien dat het mogelijk is om gepoedercoate substraten te vermalen en opnieuw te compounderen. Er is aangetoond dat de mechanische eigenschappen vergelijkbaar zijn of beter zijn dan het virgin PP zonder roet toevoeging. De rek bij breuk was echter beduidend lager. De MFI van het recyclede materiaal bleek iets hoger te zijn dan PP 15 m% roet.

Het grootste verschil tussen de batches van het gerecyclede materiaal bleek de kerfslagsterkte te zijn. Deze is bij 100-0 ruim 50 % lager dan bij 10-90.

Uit dit onderzoek blijkt dat het toevoegen van roet en het recyclen van PP met coating een nadelige invloed heeft op de rek bij breuk en zorgt voor een daling van de MFI. De overige gemeten eigenschappen blijken echter vergelijkbaar of zelfs hoger te zijn dan virgin PP.

10.9 Is poedercoaten van gerecycled PP milieuvriendelijk?

Een LCA-studie heeft aangetoond dat het recyclen van gepoedercoat PP, in vergelijking met andere kleuringsmethoden (pigmenteren of gebruik maken van een spuitlak), het milieuvriendelijkst is. Met name de observatie dat gepoedercoate producten opnieuw gerecycled kunnen worden zonder dat de materiaaleigenschappen verloren gaan is hierin doorslaggevend.

H11: Aanbevelingen

Aan de hand van de getrokken conclusies kunnen een aantal aanbevelingen gedaan worden voor een vervolgonderzoek.

1. Onderzoek of het mogelijk is om substraten met een oppervlakteweerstand van $\pm 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ zodanig te produceren dat er geen oneffenheden ontstaan in de coating. Dit zou bijvoorbeeld mogelijk zijn door een andere spuitgietmatrijs (ander product) te gebruiken of door een andere productiemethode toe te passen (bijvoorbeeld plaatextrusie), waardoor een substraat van homogeen materiaal verkregen wordt.
2. Onderzoek met grotere nauwkeurigheid wat de maximale oppervlakteweerstand is waarbij voldoende poederadhesie optreedt. Nu is geconstateerd dat $2,66 \cdot 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ voldoende resultaat oplevert op dit gebied. Wellicht dat het ook mogelijk is om substraten met een oppervlakteweerstand van $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ of $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ te poedercoaten.
3. Onderzoek mogelijkheid en de invloed van het gebruik van andere geleidende additieven (bijvoorbeeld grafiet, CNT, koolstofvezels).
4. Gebruik substraten vervaardigd uit polypropyleen of een ander (semi-)kristallijn materiaal dat niet vervormt bij verwarming tot $T = 130^\circ\text{C}$.
5. Bepaal voor iedere kunststof welke poedercoattechniek (tribo of corona) geschikt is. Hierbij is het wellicht nuttig te onderzoeken waarom de ene kunststof beter reageert op de tribo-methode, terwijl een andere kunststof beter reageert op de corona-methode.
6. Onderzoek de mogelijkheden voor automatisering van de Maan PlasmaJet en/of de toepassing van de Maan Plasma-robot.

Dankwoord

Dit onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met DSM Resins te Zwolle. Allereerst gaat onze hartelijke dank uit naar Leen Molhoek, voor het meewerken en meedenken aan dit onderzoek. Ook dank aan Gert Dijkstra, die steeds tijd heeft vrijgemaakt om de substraten te poedercoaten. Daarnaast heeft Robert Vierhout hulp en uitleg gegeven bij de adhesietesten, waarvoor ook een dankwoord op zijn plaats is.

Een aantal essentiële processtappen hebben wij mogen uitvoeren bij MAAN R&D te Raalte. Onze dank gaat uit naar Aldrik Hoekstra, die de mogelijkheid heeft geboden om gebruik te maken van de apparatuur die het bedrijf in bezit heeft.

Daarnaast dank aan de projectleider van dit werkpakket binnen ROPM, Robbie Woldendorp, voor het meedenken en verstrekken van feedback gedurende dit project. Robbie heeft er telkens voor gezorgd dat het onderzoek met zo min mogelijk hinder binnen Windesheim tot uitvoering gebracht kon worden.

Ook dank aan Niels Boks voor zijn interesse in het project. We hebben veel gehad aan de input die hij heeft gegeven en de brainstormsessies die we hebben gehad voor of na ieder experiment. Dankzij zijn ervaring met het doen van onderzoek hebben we dit project naar een hoger niveau kunnen tillen.

Veel plezier met het lezen van dit onderzoeksrapport.

Verklarende woordenlijst

Aarden	Zorgen voor een goede geleiding met de planeet aarde (of een andere grote massa), waardoor elektrische oplading kan wegvloeien.
Coatingadhesie	De mate waarin de uitgeharde coating aan het substraat vast zit.
Crosslinking/vernetting	Het ontstaan van chemische verbindingen tussen verschillende polymeerketens
Curing	Het uithardingsproces dat de poedercoating ondergaat.
Geleidingscoëfficiënt	Het inverse van oppervlakteweerstand: $\frac{1}{\text{Oppervlakteweerstand}}$, in Siemens
Jetting	Het ontstaan van zichtbare vloeinaden op het product die zijn ontstaan tijdens het spuitgietsproces. Jetting kenmerkt zich door een “slingerende” vorm van deze vloeinaden.
Krimpspanning	Inwendige spanningen in een product, die zijn ontstaan tijdens het snelle afkoelproces binnen de spuitgietscyclus.
Melt Flow Index (MFI)	De MFI geeft een indicatie van de viscositeit van materialen. Er wordt gekeken hoeveel materiaal er bij bepaalde druk en temperatuur door een nauwe opening gedrukt kan worden (gram per 10 minuten)
Oppervlakteweerstand	De grootte van de elektrische weerstand, in Ohm per vierkante centimeter (Ω/cm^2)
Percolatiegrens	Het minimale massapercentage van een bepaald additief, waarbij elektrische geleiding mogelijk is.
Poederadhesie	De mate waarin de coating in poedervorm door het substraat wordt opgenomen en blijft kleven.
Polymer Science Park	Open innovatiecentrum voor toegepast kunststofonderzoek te Zwolle.
Project PEGASUS	Onderzoek naar poedercoatings op kunststoffen, uitgevoerd door DSM en TNO.
Recycling in Ontwerp 2	Overkoepelende projectnaam van o.a. dit onderzoek (Tech For Future)
Substraat	Het product (paneel) waarop de poedercoating wordt aangebracht.
Virgin (materiaal)	Materiaal (grondstof) dat nog nooit is gerecycled.
Wettability of oppervlaktespanning	De mate waarin een oppervlak het een vloeistof toestaat om te vloeien. Een hogere oppervlaktespanning of wettability wil zeggen dat een vloeistof zich er gemakkelijk kan verspreiden.

Bibliografie

- Coatingadvies.nl. (2014, maart 3). *Informatie over poedercoating*. Opgehaald van Coatingadvies: <http://www.coatingadvies.nl/poedercoaten.html>
- Fathi, A., Hatami, K., & Grady, B. (2012). *Effect of Carbon Black Structure on Low-Strain Conductivity of Polypropylene and Low-Density Polyethylene Composites*. Polymer Engineering and Science.
- Gabriel-Chemie. (2009, 06 17). MAXITHEN® WHITE product range.
- Huang, J.-C., Muangchareon, P., & Grosman, S. J. (2011). Effects of Carbon Black on Mechanical Properties of Polycarbonate-Polypropylene Blends. *Journal of Polymer Engineering. Volume 20, Issue 2*, 111-120.
- Jacobs, A., Goovaerts, L., Gielen, B., Van Tomme, I., Fincken, V., De Bonte, M., . . . Vrancken, K. (2008). *Beste Beschikbare Technieken (BBT) voor oppervlaktebehandeling van metalen en kunststoffen*. Gent: Acadamia Press.
- Molhoek, L. (2011). The PEGASUS Project; Meeting the powder coating challenge. Berlin.
- Nefab Packaging Netherlands B.V. (2014, juni 19). *Definities en symbolen*. Opgehaald van Nefab.nl: <http://www.nefab.nl/Definities.aspx>
- Resiplast. (2012). *EPISOL LEITLACK AS*. Opgehaald van Resiplast: <http://www.resiplast.be>
- Saville, P. (2005). *Polypyrrole - Formation and use*. Defence R&D Canada – Atlantic.
- Snaas Metaalwaren B.V. (2014, Februari 18). *Poedercoaten*. Opgehaald van Poedercoaten: <http://www.poedercoaten.nl>
- SpecialChem. (2015, 06 19). *Titanium Dioxide Center*. Opgeroepen op 06 19, 2015, van SpecialChem: <http://polymer-additives.specialchem.com/centers/titanium-dioxide-center>
- Stobbe, T. (2014). *Onderzoek naar poedercoatings op kunststoffen*. Zwolle.
- Stobbe, T., Out, T., & Westenbrink, W. (2014). *Recycling in ontwerp: Het poedercoaten van kunststoffen*.
- Verlaak, J. (2013). *Carbon Footprint Study for Industrial Coatings applied on a Metal Substrate, disclaimer*. DSM Powder Coating Resins.
- Vlasveld, D. (2011). PolyCond - Europees onderzoek naar geleidende kunststoffen. *Kunststof en Rubber*, 26-28.
- Vlasveld, D. (2013). Elektrische geleiding en warmte-geleiding in kunststoffen. *De mogelijkheden van nieuwe nanocomposieten met carbon nanotubes en grafeen*. Veldhoven: Promolding.
- Zundert van, M. (2004). Plastic elektronica. *Natuurwetenschap & Techniek*.
- Zundert, M. v. (2004). Plastic elektronica. *Natuurwetenschap & Techniek*.

Bijlagen

1: Werkplan elektrische geleiding

2: Werkplan poedercoaten

3: Werkplan voorbehandelingen

4: Datasheet PP-EC-HI

5: Datasheet ongevuld PP

6: Excel sheets

Bijlage 1: Werkplan experiment elektrische geleiding

Benodigdheden

- Witcom PP-EC-HI Natural (20% roet)
- Polypropyleen ongevuld (Witcom)
- Spuitgietmachine (DEMAG 80ton, aanwezig op het PSP)
- Spuitgietmatrijs voor rechthoekige panelen/trekstaafjes (aanwezig op het PSP)
- 1 Flacon Bison Electro
- Multimeter HAMEG HM8112-3 (voor weerstanden tot 20 kΩ.) (Windesheim)
- Multimeter NIEAFF-SMITT IRT-S (voor weerstanden van 20 kΩ t/m 2MΩ) (Windesheim)
- Poedercoatlab met beschikking over zowel een tribo-gun als een corona-gun (DSM)
- Heteluchtoven (130°C) (DSM)
- Gitterschnitt-set met krasgereedschap, borstel, tape en scoretabel (DSM)

Productie substraten

1. Droog beide materialen in een heteluchtoven bij een temperatuur van 80 °C gedurende 1,5 uur.
2. Vervaardig de substraten met de gewenste percentages roet.
3. Bepaal de oppervlakteweerstand volgens de omschreven methode.

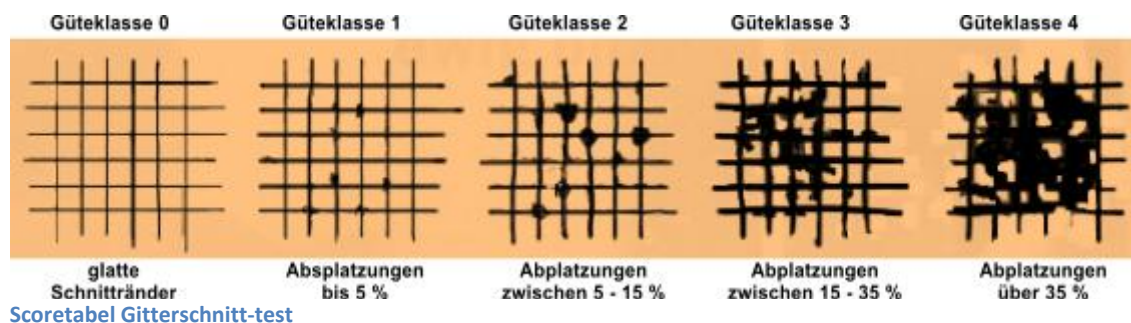
Poedercoaten

4. Ontvet het substraat met ethanol.
5. Weeg het substraat
6. Aard het substraat in de spuitcabine
7. Spuit het poeder op totdat het substraat geen poeder meer accepteert
8. weeg van het substraat
9. Plaats het substraat gedurende 10 minuten in de heteluchtoven bij een temperatuur van 130 °C

Kwaliteitstesten

10. Laat het substraat afkoelen tot kamertemperatuur
11. Pas de Gitterschnitt-methode toe volgens ISO 2409

Herhaal stappen 4 t/m 11 ten minste 3x voor ieder type substraat



Bijlage 2: Werkplan experiment poedercoatinginstellingen

Benodigdheden

- Substraten, vervaardigd van PP-EC-HI Natural (20% roet)
- Poedercoatlab met beschikking over zowel een tribo-gun als een corona-gun (DSM)
- Heteluchtoven (130 °C) (DSM)
- Gitterschnitt-set met krasgereedschap, borstel, tape en scoretabel (DSM)

Variaties

Voor dit experiment worden de volgende variaties onderzocht:

Corona

- 3x 20kV
- 3x 40kV
- 3x 65kV, 3x 65kV voorverwarmd

Tribo

- 3x Niet voorverwarmd
- 3x Voorverwarmd

Tribo + corona

- 3x Tribo + corona 65kV
- 3x Tribo + corona 65kV voorverwarmd, 10 minuten bij 130 °C

Poedercoaten

1. Ontvet het substraat met ethanol
2. Weeg het substraat
3. (Indien nodig) Voorverwarmen van het substraat ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$)
4. Aard (ophangen) het substraat
5. Spuit het poeder op totdat het substraat geen poeder meer accepteert
6. Weeg van het substraat
7. Plaats het substraat gedurende 10 minuten in de heteluchtoven bij een temperatuur van 130 °C

Kwaliteitstesten

8. Laat het substraat afkoelen tot kamertemperatuur
9. Pas de Gitterschnitt-methode toe volgens ISO 4209
10. Herhaal stappen 1 t/m 9 ten minste 3x voor iedere variatie

Bijlage 3: Werkplan experiment plasmabehandeling

Dit werkplan beschrijft gedetailleerd alle handelingen en benodigdheden die in dit experiment worden gedaan, zodat het experiment reproduceerbaar is.

Benodigdheden

- 10 substraten, vervaardigd van PP-EC-HI Natural (20% roet)
- 4 substraten met een roetgehalte van 15%
- Hittebestendige tape
- Vacuümplasma met mogelijkheid voor behandeling met Ar, O₂ en CO₂
- Poedercoatlab met beschikking over zowel een tribo-gun als een corona-gun (DSM)
- Heteluchtoven (130 °C) (DSM)
- Gitterschnitt-set met krasgereedschap, borstel, tape en scoretabel (DSM)

Variaties

De plasmabehandelingen zijn uitgevoerd zoals omschreven in onderstaande tabel. Voor het opwekken van het plasma wordt gebruik gemaakt van een elektrisch vermogen van 500W en een gastoevoersnelheid van 200sccm.

Panelen met 20% roet:

- 2x Argon
- 2x Argon + zuurstof (gelijktijdig)
- 2x Argon + zuurstof (opéenvolgend)
- 2x CO₂
- 2x Ar + CO₂ (opéenvolgend)

Panelen met 15% roet:

- 2x PlasmaJet enkele behandeling
- 2x PlasmaJet dubbele behandeling

#	Tijd (s)	Plasma
1	60	Ar
2	60	Ar + O ₂ (gelijktijdig)
3	60 60	Ar O ₂
4	60	CO ₂
5	60 60	Ar CO ₂
1x Jet	±1	Omgevingslucht (O ₂ + CO ₂)
2x Jet	±1	Omgevingslucht (O ₂ + CO ₂)

Plasmabehandeling

1. Reinig twee substraten met ethanol
2. Plak de helft van de substraten af met hittebestendige tape
3. Pas de plasmabehandeling toe volgens het schema
4. Verwijder de tape
5. Herhaal stap 1 t/m 4 voor ieder type plasmabehandeling

Poedercoaten

6. Weeg het substraat
7. Aard het substraat (ophangen)
8. Breng het poeder aan totdat het substraat geen poeder meer opneemt
9. Weeg het substraat met poeder
10. Plaat het substraat in de heteluchtoven (t = 10min, T = 130°C)
11. Herhaal stap 6 t/m 10 voor ieder substraat



TECHNICAL DATA SHEET

Witcom PP-EC-HI, based on Polypropylene (PP)

conductive, high impact

Properties	Test methods	Units	PP-EC-HI
------------	--------------	-------	----------

Physical properties

Specific gravity	ISO 1183	g/cm ³	1,01
Water absorption at saturation, 23 °C	ISO 62	%	0,04
Humidity absorption, 23 °C/50 % r.h.	ISO 62	%	0,01
Mould shrinkage (flow direction, 3 mm)	ISO 2577	%	1,3 - 1,8

Mechanical properties

Tensile strength (max.)	ISO 527	MPa	25
Elongation at break	ISO 527	%	>25
Flexural strength	ISO 178	MPa	35
Flexural modulus	ISO 178	GPa	1,6
IZOD impact strength, notched	ISO 180/1eA	kJ/m ²	50
IZOD impact strength, unnotched	ISO 180/1eU	kJ/m ²	no break

Thermal properties

Heat distortion temperature (1,81 MPa)	ISO 75	°C	60
Relative temperature index, 3 mm, with impact	UL 746B	°C	70
Coefficient of linear thermal expansion	ISO 11359	K·10 ⁻⁵	12,0

Flammability

Burning behaviour	ISO 1210	-	HB @ 3,0 mm
UL recognition	UL94	-	-

Electrical properties

Surface resistivity	ASTM D257	Ω/sq	<10 ³
Comparative tracking index	IEC 60112	V	-
Glow wire rating, 1,6 mm	IEC 695-2-1	°C	-

Processing conditions (injection moulding)

Drying conditions (dehumidifying drier)	: 2 - 4 Hours @ 80 °C
Maximum allowable moisture content	: 0,05 %
Melt temperature	: 200 - 260 °C
Mould temperature	: 40 - 80 °C
Screw speed	: 0,1 - 0,25 m/s
Back pressure	: 0 - 1,0 MPa
Injection pressure	: Keep to a minimum
Injection speed	: Fast ram speed
Hold pressure	: Keep to a minimum

Revision date: 09-03-2009

This information is based on our experience to date and we believe it to be reliable. It is intended as a guide for use at your discretion and risk. We cannot guarantee favourable results and assume no liability in connection with the use of the product described. None of this information is to be taken as a license to operate under, or a recommendation to infringe, any patents.



400-GA05

Product Technical Information

Polypropylene – Impact Copolymer

400-GA05 is a general purpose high impact copolymer for injection moulding applications. It offers a superior balance of stiffness and impact strength as compared to competitive impact copolymers of similar melt flow rate.

Applications

- Appliances
- Rigid packaging
- Rigid transport packaging
- Consumer products
- Luggage

Benefits and Features

- Ultra-high impact resistance
- Superior impact/stiffness balance

Properties		Test Methods	Values	Units
Physical				
Melt Flow Rate	230°C/2.16kg	ISO 1133	5	g/10min
Mechanical				
Flexural Modulus	@23°C	ISO 178	1200	MPa
Tensile Strength	@Yield	ISO 527-1,-2	25	MPa
Izod Impact Strength, notched	@+23°C	ISO 180/1A	14	kJ/m ²
	@-20°C	ISO 180/1A	6.5	kJ/m ²
Charpy Impact Strength, notched	@+23°C	ISO 179/1eA	15	kJ/m ²
	@-20°C	ISO 179/1eA	4.5	kJ/m ²



400-GA05

Thermal

Melting Point		ASTM D 3417	164	°C
Vicat Softening Temperature	@10 N	ISO 306/A	152	°C
HDT	@0.45 MPa	ISO 75/B	86	°C

- Data should not be used for specification work

Regulatory Information

The product and uses described herein may require global product registrations and notifications for chemical inventory listings, or for use in food contact or medical devices. For further information, send an email to psnohreg@innovene.com. Unless specifically indicated, the products mentioned herein are not suitable for applications in the medical or pharmaceutical sector.

Health and Safety Information

The product described herein may require precautions in handling. The available product health and safety information for this material is contained in the Material Safety Data Sheet (MSDS) that may be obtained from the website www.ineospolyolefins.com. Before using any material, a customer is advised to consult the MSDS for the product under consideration for use.

Exclusion of Liability

Although INEOS POLYOLEFINS endeavours to ensure that all information and advice relating to our materials or other materials howsoever provided to you by INEOS POLYOLEFINS is accurate and up to date, no representation or warranty, express or implied is made by INEOS POLYOLEFINS as to its accuracy or completeness. All such information and advice is provided in good faith and INEOS POLYOLEFINS is not, to the maximum extent permitted by law, liable for any action you may take as a result of relying on such information or advice or for any loss or damage, including any consequential loss, suffered by you as a result of taking such action.

In addition data and numerical results howsoever provided to you by INEOS POLYOLEFINS are given in good faith and are general in nature. Data and numerical results are not and shall not be regarded as specifications and as such INEOS POLYOLEFINS is not, to the maximum extent permitted by law, liable for any action that you take as a result of relying on such data and results or for any loss or damage, including any consequential loss, suffered by you as a result of taking such action.

It remains at all times your responsibility to ensure that INEOS POLYOLEFINS materials are suitable for the particular purpose intended and INEOS POLYOLEFINS shall not be responsible for any loss or damage caused by misuse of INEOS POLYOLEFINS products. To the maximum extent permitted by law, INEOS POLYOLEFINS accepts no liability whatsoever arising out of the application, adaptation or processing of the products described herein, the use of other materials in lieu of INEOS POLYOLEFINS materials or the use of INEOS POLYOLEFINS materials in conjunction with such other materials.

Bijlage 6 - Excel sheets

Poederadhesie bij verschillende oppervlakteweerstanden

	Tribo	cor-lig-65	cor-65	cor-40	cor-20			
20%	1	2	3	4	5	Gemiddeld	Gem. Trib	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	74,9	74,9	74,9	74,9	74,8	74,88	74,9	74,9
Gewicht met poeder (g)	76,5	78,1	79,2	79	78,7	78,3	76,5	78,8
Poederadhesie (g)	1,6	3,2	4,3	4,1	3,9	3,42	1,6	4,1

	cor-lig-65	cor-65	cor-40	cor-20			
15%	1	2	3	4	5	Gemiddeld	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	73	73	73,1	73		73,025	73,0
Gewicht met poeder (g)	76,2	77,9	76,3	78,1		77,125	77,1
Poederadhesie (g)	3,2	4,9	3,2	5,1	0	4,1	4,4

* oneffenheid zichtbaar	cor-lig-65	cor-65*	cor-40	cor-20	VVW-20		
12,50%	1	2	3	4	5	Gemiddeld	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	72,1	72,1	71,9	71,8	72	71,98	72,0
Gewicht met poeder (g)	75,46	76,7	75,5	76,6	79,1	76,672	76,1
Poederadhesie (g)	3,36	4,6	3,6	4,8	7,1	4,692	4,3

	cor-lig-65	cor-65	cor-40	cor-20		
10%	1	2	3	4	Gemiddeld	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	71,5	71,2	71,3	71,2	71,333333	71,3
Gewicht met poeder (g)	75,2	73,7	74,5	75,2	74,466667	74,5
Poederadhesie (g)	3,7	2,5	3,2	4	3,133333	3,2

	cor-lig-65	cor-65	cor-40	cor-20	VVW-20		
7,50%	1	2	3	4	5	Gemiddeld	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	70,9	70,9	70,8	70,6	70,8	70,8	70,8
Gewicht met poeder (g)	74	74,3	73,9	74,1	78,7	75	74,1
Poederadhesie (g)	3,1	3,4	3,1	3,5	7,9	4,2	3,3

	Tribo	cor-lig-65	cor-65	cor-40	cor-20		
5%	1	2	3	4	5	Gemiddeld	Gem. Cor
Gewicht zonder poeder (g)	69,8	69,5	69,7	69,7	69,6	69,66	69,63
Gewicht met poeder (g)	70,3	71,6	70,3	70,7	71,8	70,94	71,1
Poederadhesie (g)	0,5	2,1	0,6	1	2,2	1,28	1,27

Roet (%)	$p_s (\Omega/\text{cm}^2)$	Gemiddelde Poederadhesie (g)
20	7,30E+02	4,1
15	5,63E+04	4,4
12,5	2,66E+07	4,3
10	4,92E+09	3,1
7,5	4,92E+09	3,3
5	4,92E+09	1,3

E-modulus

meting	virgin PP	10 m% roet	12,5 m% roet	15 m% roet	20 m% roet	10% recyclaat	100% recyclaat
1	1250,047	1260,229	1338,672	1491,550	1598,871	1315,260	1361,803
2	1393,115	1311,187	1114,392	1472,127	1587,064	1311,177	1376,385
3	1340,821	1125,577	1409,520	1376,345	1676,503	1371,797	1406,669
4	1316,715	1339,779	1378,289	1206,458	1517,910	1312,149	1407,407
5	1245,323	1274,407	1457,734	1347,896	1552,704	1372,633	1319,441
gem.	1309	1262	1340	1379	1587	1337	1374
st.dev.	62,6	82,5	133,3	114,1	59,4	32,5	36,4

Treksterkte

meting	virgin PP	10 m% roet	12,5 m% roet	15 m% roet	20 m% roet	10% recyclaat	100% recyclaat
1	25,232	25,875	26,375	26,875	28,225	25,725	24,148
2	24,645	25,175	26,275	26,925	28,150	25,700	24,005
3	25,082	25,575	26,325	26,600	28,075	25,725	24,125
4	24,700	25,425	26,175	26,525	28,000	25,350	24,032
5	24,855	25,230	25,925	26,200	27,675	25,750	23,673
gem.	24,9	25,5	26,2	26,6	28,0	25,7	24,0
st.dev.	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2

Rek bij breuk

meting	virgin PP	10 m% roet	12,5 m% roet	15 m% roet	20 m% roet	10% recyclaat	100% recyclaat
1	324,879	64,493	35,863	15,337	20,157	23,309	29,824
2	507,956	87,583	40,114	30,353	16,152	29,714	24,151
3	451,093	98,198	25,184	37,987	15,661	40,891	23,223
4	455,379	39,978	47,168	30,666	20,641	27,332	18,619
5	506,348	103,481	2,491	42,588	12,772	28,967	19,263
gem.	449,1	78,7	30,2	31,4	17,1	30,0	23,0
st.dev.	74,5	26,3	17,4	10,3	3,3	6,6	4,5

