



Polymer Service GmbH Merseburg, Geusaer Straße 81f, 06217 Merseburg

Investitionsbank Sachsen-Anhalt  
Innovation und Technologie 1  
Domplatz 12  
39104 Magdeburg

Geschäftsfeld  
Kunststoffprüfung &  
Kunststoffdiagnostik

Ansprechpartner  
Prof. Dr. Wolfgang Grellmann  
Geschäftsführer

Tel. +49 (0) 3461 30889 77  
Fax +49 (0) 3461 30889 99  
E-Mail: wolfgang.grellmann@psm-merseburg.de  
www.psm-merseburg.de

Merseburg, 16.11.2021

## Abschlussbericht

### Erforschung der Kinetik der Tropfenentstehung beim Sprühprozess von polymeren Wachsen

**Kurztitel: KinEIMi**

Teilprojekt PSM

Mittelgeber:	Investitionsbank Sachsen-Anhalt
Zuwendungsbescheid-Nr.	1904/00019
Projektlaufzeit:	01.01.2019 – 31.12.2020
Bewilligungszeitraum:	01.01.2019 – 30.06.2021
Berichtszeitraum:	01.01.2019 – 30.06.2021
Berichterstatter:	Polymer Service GmbH Merseburg (PSM)
Kooperationspartner:	ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH (ifn), Elsteraue

---

Prof. Dr. Wolfgang Grellmann  
Geschäftsführer Polymer Service GmbH Merseburg



Bankverbindung  
Saalesparkasse  
IBAN: DE44 8005 3762 1894 0965 21  
BIC/SWIFT: NOLADE21HAL

Amtsgericht Stendal  
HRB-Nr. 213391  
USt-IdNr. DE 213194336

Geschäftsführung  
Prof. Dr. Wolfgang Grellmann (Vors.)  
Prof. Dr. Valentin Cepas  
Prof. Dr. Katrin Reincke (Prokura)

Tel.: +49 3461 30889 50  
Fax: +49 3461 30889 99  
E-Mail: info@psm-merseburg.de

Post- und Lieferanschrift  
Polymer Service GmbH Merseburg  
Geusaer Straße 81f  
06217 Merseburg

Internet  
www.psm-merseburg.de

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	Zielstellung des Projektes .....	3
<b>2</b>	Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse .....	4
<b>3</b>	Ergebnisse der Arbeitspakete .....	5
<b>3.1</b>	Einleitung .....	5
<b>3.2</b>	Literatur- und Patentrecherche (AP 1).....	5
<b>3.3</b>	Zielgerichtetes Aufstellen des Prüfkörperprogramms (AP 2) .....	7
<b>3.4</b>	Erforschung zur mechanischen Kennwertermittlung (AP 3 + AP 7) .....	8
3.4.1	Druckversuch .....	8
3.4.2	Mikrohärteuntersuchungen.....	11
3.4.3	Ultraschallmessungen.....	11
<b>3.5</b>	Erforschung zur optischen Charakterisierung (AP 4 + AP 7).....	12
3.5.1	Ziele und Methoden .....	12
3.5.2	Partikelgröße.....	12
3.5.3	Größe der Agglomerationen .....	13
3.5.4	Verteilungsfunktion .....	15
<b>3.6</b>	Erforschung mittels physikalischer Messmethoden (AP 5 + AP 7) .....	16
3.6.1	Kontaktwinkelmessung.....	16
3.6.2	FTIR-Spektroskopie (ATR).....	18
3.6.3	Pyrolyse-GC/MS .....	19
3.6.4	Ergebnisse aus der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie .....	20
<b>3.7</b>	Korrelationen .....	21
3.7.1	Einführung.....	21
3.7.2	Schallgeschwindigkeit und Druckmodul .....	22
3.7.3	Schallgeschwindigkeit und Mikrohärte.....	22
3.7.4	Oberflächenspannung und Schmelzenthalpie.....	23
<b>4</b>	Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung.....	24
<b>5</b>	Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert?.....	24
<b>6</b>	Sind von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant waren? .....	24
<b>7</b>	Waren Änderungen in der Zielsetzung notwendig?.....	24
<b>8</b>	Fortschreibung des Verwertungsplans.....	24
<b>9</b>	Zusammenfassung .....	26

## 1 Zielstellung des Projektes

Industriewachse besitzen eine große Bedeutung für die Farben- und Lackindustrie [1]. Die Wachspartikel als Zusätze zu Farben und Lacken ermöglichen u. a. einen hohen Glanzgrad [2]. Zudem wird durch den Zusatz von Wachsen die Abrieb- und Kratzfestigkeit gesteigert [3].

Sprühmikronisierte Wachse mit einer möglichst schmalen Verteilung der Partikelgröße erlauben eine gleichmäßige Dispergierung in Farben und Lacken und damit eine lokal gleichbleibende Qualität über der lackierten Fläche [2, 4]. Daher besitzen diese Wachse ein großes Potential als eigenschaftsbestimmende Zusätze in Formulierungen neben Lacken und Farben auch für Druckfarben oder Masterbatch-Anwendungen [5, 6]. Im Vergleich zu etablierten Verfahren zur Herstellung mikroskaliger sphärischer Kunststoff- und Wachspartikel kommt das Verfahren der Sprühmikronisierung im Prinzip ohne Hilfsstoffe, insbesondere wässriger Medien, aus. Dadurch lassen sich die Partikel schnell, kostengünstig und in hoher Reinheit herstellen. Ein derzeit noch großes prozesstechnisches Problem ist jedoch die oftmals werkstoffabhängig auftretende Agglomeration und die noch relativ breite Größenverteilung der mikroskaligen Wachspartikel. Durch dem Projekt vorausgegangene Versuche beim Projektpartner ifn FTZ GmbH, Elsteraue, wurde geschlossen, dass die Agglomeratbildung der Wachspartikel durch die elektrostatischen Kräfte tribologischen Ursprungs zwischen den Partikeln verursacht wird.

Daher bestand das Hauptziel des Projektes in der kritischen Erforschung und der Entwicklung eines geeigneten Herstellungsverfahrens zur Verhinderung der Partikelagglomeration beim Sprühprozess. Der Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) kam dabei die Aufgabe der umfassenden Charakterisierung der mit Antistatik-Additiven modifizierten Wachse zu, um daraus das Verhalten der Wachsschmelze durch den Sprühprozess zu validieren und die Grundlage für ein geeigneteres Herstellungsverfahren zu schaffen. Da der Sprühprozess zur Mikronisierung von Wachsen noch weitgehend unverstanden ist, wurden bei PSM umfangreiche Untersuchungen an den vom Projektpartner ifn FTZ hergestellten Wachspulvern durchgeführt, über die im folgenden Abschnitt berichtet wird.

## **2 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse**

Die Forschungsarbeiten in den Arbeitspaketen wurden durch die Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) begonnen und abgesehen von pandemiebedingten Verzögerungen planmäßig entsprechend der in der jeweiligen Laufzeit formulierten Aufgabenstellungen bearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse werden im **Abschnitt 3** gesondert dargestellt. Die vom ZAFT erhaltenen Ergebnisse sind im Anhang ausführlich dargestellt.

Die Zusammenarbeit der beiden Kooperationspartner untereinander sowie mit dem Zentrum für angewandte Forschung und Technologie e.V. an der Hochschule für Technik und Wirtschaft (ZAFT) in Dresden gestaltet sich außerordentlich konstruktiv und vertrauensvoll. Die Partner führten auftretende Fragen und kleinere Probleme bei der Bearbeitung des Projektes umgehend zu einer für alle Seiten einvernehmlichen Lösung. Bereits vor dem Kick-Off-Meeting bestand ein enger Kontakt per Telefon und E-Mail. Auf dem ersten stattgefundenen Treffen der Partner (Kick-Off-Meeting) am 29. April 2019 bei PSM in Merseburg fanden ein intensiver Austausch und eine zielführende Diskussion der inhaltlich-organisatorischen Vorgehensweise statt. Die Partner haben dabei jeweils einen Kurzvortrag präsentiert, in denen u. a. die jeweiligen spezifischen Teilaufgaben der Projektpartner und das Projektziel des Kooperationsprojekts nochmals dargelegt worden sind. Bereits am 08. Juli 2019 fand ein weiteres Projekttreffen bei ifn FTZ in Elsteraue statt, gefolgt von einem dritten Treffen am 16. Oktober 2019 beim ZAFT in Dresden. Schließlich fand am 21. Juli 2020 ein Treffen bei PSM in Merseburg statt. Die weiteren beiden Treffen fanden am 30. November 2020 und am 29. Juni 2021 pandemiebedingt als online-Veranstaltungen statt. Auf allen Treffen wurden, ausgehend von der Präsentation eines Kurzvortrags neben organisatorischen Themenstellungen, auch die bis dahin erhaltenen Forschungsergebnisse intensiv diskutiert. Im Rahmen dieser Treffen wurde auch der gegenseitige Austausch von Ergebnissen, Proben und Werkstoffen geregelt. Gegenseitige Kontakte bestehen per E-Mail und telefonisch auch zwischen den Treffen.

## **3 Ergebnisse der Arbeitspakete**

### **3.1 Einleitung**

Ein großer Teil der Arbeiten nahmen die Literaturrecherche und die mikroskopischen Untersuchungen ein. Daneben wurden elastische und physikalische Kennwerte ermittelt, um die Wirkung von Additiven zu untersuchen. Die folgenden Abschnitte geben die geplanten Arbeitspakete und die ihnen zugeordneten Arbeiten wieder, die im Bearbeitungszeitraum erfolgt sind, wobei die Ergebnisse und ihre Diskussion im Vordergrund stehen. Die Ergebnisse der Projektpartner werden darin gegebenenfalls berücksichtigt.

### **3.2 Literatur- und Patentrecherche (AP 1)**

Die ersten Arbeiten in Deutschland zur Erforschung des Verhaltens von Flüssigkeiten beim Versprühen erfolgten schon in den 1950er und 1960er Jahren [7, 8]. Die Zerstäubung mittels verschiedener Sprühdüsen zur Mikronisierung von Flüssigkeitstropfen wurden auch in dieser Zeit systematisch untersucht, wobei es hier vornehmlich um Anwendungen in der Landwirtschaft ging [9]. Damals war man vor allem mit dem Mikronisieren von Flüssigkeitstropfen beschäftigt, um diese, aufgrund des nachkriegsbedingten hohen Bedarfs der Nahrungsmittelversorgung, in der Landwirtschaft einzusetzen und damit die Form des Wirtschaftens zu optimieren [10]. Die Erforschung zur Wirkung von Wachsen als Zusätze in Beschichtungssystemen erfolgten dagegen in den 1980er Jahren, wobei die ersten Untersuchungen zur Optimierung der Oberflächeneigenschaften von Lackstrichen schon 20 Jahre früher begonnen hatten [1]. Man hatte erkannt, dass sich mit Wachsen die Resistenz von Farben und Lacken verbessern und bestimmte Eigenschaften wie Glanzgrad und Kratzfestigkeit einstellen lassen [9].

In neuerer Zeit beschäftigte sich MÜHLENFELD [11] mit der Zerkleinerung größerer Partikel durch Teilchenkollisionen in Luftstrahlmülen zur Herstellung fester Dispersionen für Arzneimittel, wobei Teilchengrößen von unter 10  $\mu\text{m}$  erzielt wurden. PÖRSCHKE [12] untersuchte die Herstellung von Pulvern aus verschiedenen Biowachsen mit dem PGSS-Verfahren (*Particles from Gas Saturated Solutions*) unter Variation der Sprühtemperatur, des Sprühdrukkes, der Sprühturmtemperatur und dem Mengenverhältnis von Gas- und Luftstrom. Damit konnten mittlere Partikelgrößen von 17  $\mu\text{m}$  bei einer Spannweite von 5 ... 216  $\mu\text{m}$  erhalten werden.

Mit dem Problem der Agglomerierung befasste sich STÜBING in einer theoretischen Arbeit mit einer LAGRANGESchen Betrachtungsweise bei der Sprühtrocknung von Pulvern [13]. Dabei wurde mit Hilfe der Finite-Volumen-Methode ein Modell entwickelt, welches die Voraussage der Partikeleigenschaften und deren Agglomerierung ermöglicht. HENRY und Mitarbeiter untersuchten die Agglomeration von strömenden Nanopartikeln aus rußschwarzem sowie Silica-Pulver und ermittelte mit Hilfe der rheologischen Eigenschaften u. a. die Agglomeratgrößen mit einem entsprechenden Rheometer [14].

PRÍSTAVOK beschäftigte sich mit Klebungen von Papierwerkstoffen [15]. Er bezog sämtliche Wechselwirkungen in seine Untersuchungen ein. Darunter zeigte er die Bedeutung der Kohäsionskräfte für die Festigkeit einer Verbindung, wobei er feststellte, dass unpolare Wachse eine Verringerung der Klebefestigkeit zur Folge hatten.

In seiner Dissertation zeigte FRITZSCHE von der Theorie der VAN-DER-WAALS-Kräfte her auf, dass die COULOMBSchen Wechselwirkungskräfte zwischen polaren Molekülen reichweitiger als die LONDONSchen Kräfte sind, was in der Summe eine größere Anziehung zwischen polaren Polymerketten bedeutet [16].

DUSTEK geht auf das Verhalten des freien Wasserstrahles in Abhängigkeit von den Düsenparametern ein und formuliert die entsprechenden mathematischen Zusammenhänge, was insbesondere für die Weiterverfolgung des Problems zur Erforschung einer angepassten Düsengeometrie interessant ist [17].

Das Verhalten des Wasserfreistrahles beobachtete GIERRA und beschrieb mit Hilfe von analytischen Ansätzen den Strahlenzerfall in Luft [18]. Mittels einer Leitfähigkeits-Doppelsonde und eines Pitot-Rohres konnten die Eigenschaften des Flüssigkeitsstrahles über ein bestimmtes Volumen gemessen werden.

In den 1990er Jahren beschäftigte sich EGGERS mit der Dynamik des Zerreißens eines Flüssigkeitsstrahles und gab im Beispiel des tropfenden Wasserhahns Ähnlichkeitslösungen an, die die Ablösung des Tropfens und damit den Zeitpunkt und die Bedingungen für die Ablösung beschrieb [19].

Von EHRHARD und BUNK werden in einer theoretischen Arbeit strömende Flüssigkeiten mit freien Grenzflächen behandelt [20]. Interessant ist dabei die Untersuchung des freien Kapillarstrahles. Durch den gegebenen Geschwindigkeitsunterschied zwischen dem Fluid und der es umgebenden Luft wird ein Störungsterm in die Differentialgleichungen eingeführt. Die Lösung führt auf eine Stabilitätsbedingung für den Tropfenzerfall.

ETZOLD untersuchte Feinstsprays und optimierte die Tropfenprallzerstäubung mit dem Ziel, Satellitentropfen mit den kleinsten Durchmessern zu erhalten, um die Verbrennung flüssiger Betriebsstoffe bei kleinen Düsendurchsätzen zu verbessern [21]. Dazu wurden umfangreiche theoretische und praktische Untersuchungen vorgenommen und darunter auch der kontrollierte Zerfall von freien Flüssigkeitsstrahlen beschrieben.

In einer Arbeit von SCHMEHL werden Modellansätze zur Beschreibung der Verformungsdynamik von Tropfen bei zeitlich variierender Umströmung abgeleitet und aufgestellt, wobei diese physikalische Modellierung im Rahmen der LAGRANGESchen Simulation disperser Zweiphasenströmungen stattfindet [22].

Für die Optimierung von Dieselmotoren wurde von PALAO der Einfluss der Düseninnenströmung quantitativ und qualitativ beschrieben [23]. Anhand eines Primärzerfallsmodells werden die Tropfeneigenschaften bestimmt und anschließend das Spray simuliert. Durch die Kavitation wird eine asymmetrische Verteilung von Geschwindigkeit und Masse in der Düse erreicht.

Ebenso wird in einer früheren Arbeit von KRÜGER die Gemischbildung in direkteinspritzenden Dieselmotoren untersucht [24]. Als Lösungsansatz in der Nähe des Düsenloches in der Strömung wird das ICAS-Verfahren angewandt. Als Basis für den Tropfenzerfall dient ein eindimensionales Strahlenmodell, deren Lösungen für den düsenfernen Raum in einen dreidimensionalen Code eingebettet wird.








In einer Arbeit von KOOU u. a. wurde die Entstehung von Tropfen an Düsen verschiedener Geometrien untersucht [25]. Dazu wurden verschiedene Sprühparameter variiert, um die Tropfengrößenverteilung zu untersuchen. Diese Parameter waren z. B. der Druck, die Düsengeometrie, die Viskosität und Oberflächenspannung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten die Abhängigkeit der die Tropfengröße von einer optimalen Abstimmung zwischen der Massenträgheit der Flüssigkeit und deren Oberflächenspannung. Die Berechnung der Tropfengröße erfolgte über die WEBER-Zahl und die Düsengeometrie und folgt dabei einer Gamma-Verteilung. Deren Fit-Werte weisen auf eine sehr enge Verteilung der Tropfengröße hin. Zur Ermittlung der Tropfengrößenverteilung wurde ein Laser-Diffraktometer verwendet. Dabei ist der Brechungswinkel umgekehrt proportional zur Tropfengröße. Der Prozess der Tropfenbildung wurde durch eine Hochgeschwindigkeitskamera untersucht.

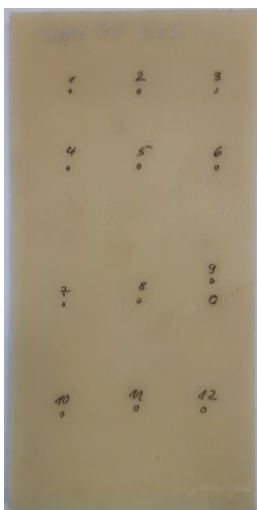
### 3.3 Zielgerichtetes Aufstellen des Prüfkörperprogramms (AP 2)

Die systematischen Untersuchungen wurden an einem Referenz-Wachsmaterial, unterschiedlichen Wachspulvern mit Additiven und ohne Additive und an den daraus hergestellten Platten durchgeführt. Zwei verschiedene Grund-Wachstypen mit den drei Additiven sind in **Tabelle 1** mit Fotos dargestellt. Die beiden Wachstypen aus unpolarem und polarem PE wurden ohne und mit Additiven sprühmikronisiert. Der erhaltene Farbton der mikronisierten Proben war aufgrund der Additive teilweise milchig-weiß, beige bis dunkelgelb. Die Zumischung der Additive und die Sprühmikronisierung führte der Projektpartner ifn FTZ durch. Eine dort durchgeführte Partikelgrößenbestimmung zeigte keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Modifikationen.

Gemäß den im Projektantrag niedergelegten Zielen wurden die zu untersuchenden Probenmengen in Form von Pulver und Platten benötigt (**Tabelle 2**). Die Platten wurden für die Untersuchungen zur Mikrohärtigkeit, zum Druckmodul, zur Schallgeschwindigkeit und für die FTIR-Messungen benötigt. Sie wurden in einer Presse in einem Pressrahmen mit den Maßen  $100 \times 150 \times 3,0 \text{ mm}^3$  bzw.  $100 \times 200 \times 1,5 \text{ mm}^3$  hergestellt. Für den Druckversuch wurden aus den gepressten Platten Proben von  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  entnommen. Für die Versuche zur Ermittlung der Schallgeschwindigkeit (mittels Ultraschalltechnik) und der Mikrohärtigkeit wurden auf die Platten Messpunkte gezeichnet (**Bild 1**). Diese dienten zur Untersuchung der Korrelation zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Eindringmodul. Platten wurden auch für die FTIR-Untersuchungen verwendet, für alle weiteren Untersuchungen wurde mit dem Pulver gearbeitet. Speziell für die mikroskopischen Untersuchungen mit dem Laser-Scanning-Mikroskop musste das Pulver möglichst lastfrei aus den Vorratsbehältern mit Objektgläsern entnommen werden, um zusätzliche Agglomerationen zu verhindern.

**Tabelle 1:** Verwendete Wachse und Additive

	Grund-Wachstyp	+ Atmer 110	+ Addid 230	+ Atmer 262
Deurex EO 42				
unpolares PE				
polares PE				



**Bild 1:** Platte mit unpol. PE + Atmer 262

### 3.4 Erforschung zur mechanischen Kennwertermittlung (AP 3 + AP 7)

#### 3.4.1 Druckversuch

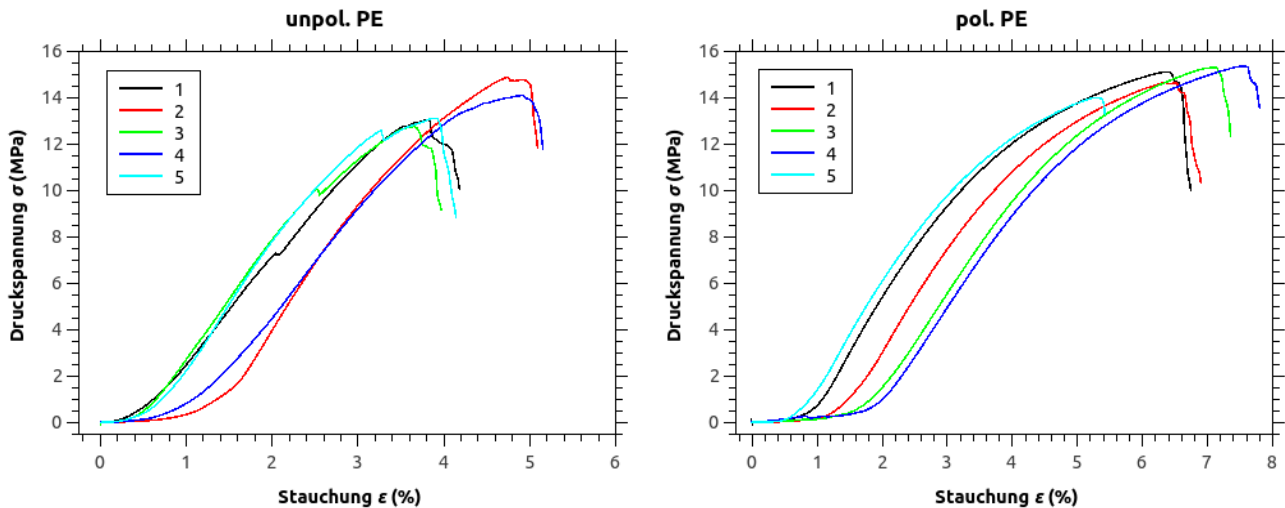
Der Druckversuch stellt eine im elastischen Fall uniaxiale Belastung dar. Er wurde nach der Norm DIN EN ISO 3167 durchgeführt. Dazu wurden aus den gepressten Platten Quader mit der Kantenlänge  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  herausgetrennt und in der Prüfmaschine zwischen zwei Druckteller gelegt und belastet.

**Tabelle 2:** Auflistung der Untersuchungen und deren Ziele mit der erforderlichen Probenform

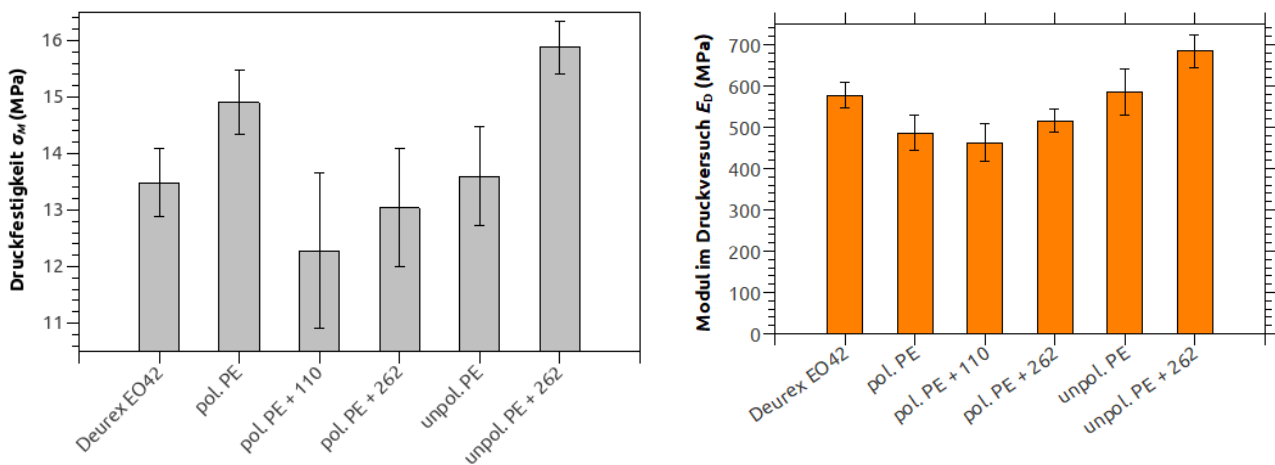
Messverfahren	Ziele	Probenform
Laser-Scanning-Mikroskopie	Ermittlung der <ul style="list-style-type: none"> <li>• Partikelgrößen,</li> <li>• Agglomeratgrößen,</li> <li>• Partikelgrößenverteilung</li> </ul>	Pulver
Ultraschallmessungen	Ermittlung der <ul style="list-style-type: none"> <li>• Schallgeschwindigkeit</li> </ul>	Platte
Mikrohärteuntersuchungen	Ermittlung <ul style="list-style-type: none"> <li>• der Mikrohärte,</li> <li>• des Eindringmoduls,</li> <li>• der verrichteten Arbeit inkl. ihres elastischen Anteils</li> </ul>	Platte
Druckversuch	Ermittlung des <ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckmoduls</li> </ul>	Platte
Kontaktwinkelmessung	Ermittlung <ul style="list-style-type: none"> <li>• der Oberflächenspannung,</li> <li>• des Anteils der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen</li> </ul>	Platte
Dynamische Differenz-Kalorimetrie	Ermittlung der <ul style="list-style-type: none"> <li>• Schmelzenthalpie,</li> <li>• Schmelztemperatur,</li> <li>• Schmelzpeakbreite (~ Lamellenhöhe der Kristallite)</li> </ul>	Pulver
Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	Ermittlung der <ul style="list-style-type: none"> <li>• strukturellen Unterschiede in den einzelnen Wachsen mit und ohne Additive,</li> <li>• Verhältnisse bestimmter Absorptionslinien</li> </ul>	Pulver, Platte
pyrolytische Gas-Chromatographie mit angeschlossenem Massenspektrometer	Ermittlung der <ul style="list-style-type: none"> <li>• chemischen Probenbestandteile der <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ Wachse und</li> <li>◦ Additive</li> </ul> </li> </ul>	Pulver

Die aus dem Druckversuch erhaltenen Druckspannungs-Stauchungs-Kurven besitzen die Eigenschaft, dass die Wachse Deurex EO42, das polare Polyethylen (pol. PE) und das unpolare Polyethylen (unpol. PE) ein deutliches Anlaufverhalten bei geringen Werten der Stauchung zeigen (**Bild 2**). Bei den beiden letzteren Werkstoffen bewirkt dies, dass die Höchstspannung erst bei höheren Stauchungswerten erreicht wird. Dieses Anlaufverhalten ist dadurch begründet, dass die Prüfkörper nicht exakt planparallel waren. Die Ursache dafür ist der Schrumpf, der während des Abkühlens

in der Presse entsteht. Die während dieses Prozesses auftretenden Eigenspannungen verschärfen dieses Problem. Daraus resultieren die starken Streuungen, die bei der Druckfestigkeit (= Höchstspannung) (vgl. **Bild 3**), aber auch bei der Bruchdehnung (hier nicht dargestellt), zu finden sind.



**Bild 2:** Druckspannungs-Stauchungs-Diagramme im Druckversuch von unpol. PE und pol. PE



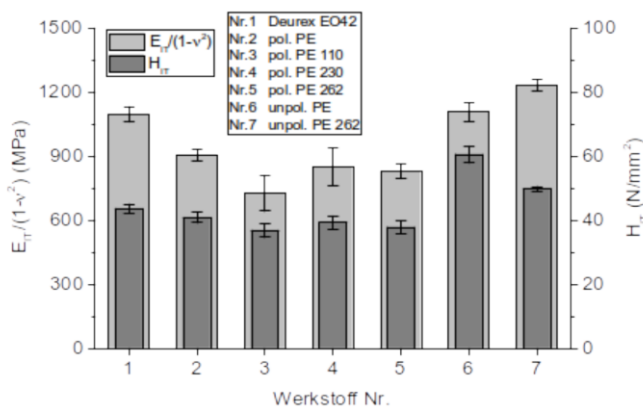
**Bild 3:** Druckfestigkeit (= Höchstspannung)  $\sigma_M$  für alle Wachse

**Bild 4:** Druckmodul  $E_D$  für alle Wachse

Dagegen unterliegt der Druckmodul deutlich geringeren Streuungen, wie **Bild 4** zu entnehmen ist. Die hier zugrunde gelegten kleinen Verformungen ermöglichen noch keine Veränderung des inneren Gefüges des teilkristallinen PE-Waxes, was aus den oben genannten Gründen für die Druckfestigkeit zu starken Streuungen führt. Besonders beim unpolaren Polyethylen mit dem Additiv Atmer 262 ist der Modulwert signifikant erhöht. Als Grund für den offenbar steifigkeits-erhöhte Effekt dieses Antistatik-Additivs kann dessen nukleierende Wirkung angesehen werden. Dies kann außerdem eine Rolle beim Mikronisierungsprozess spielen, da die Agglomeratbildung erschwert wird.

### 3.4.2 Mikrohärteuntersuchungen

Mit den Mikrohärteuntersuchungen wurde beabsichtigt, die lokalen Härtewerte (es wurde ein VICKERS-Indenter verwendet) zu messen, die einen Hinweis auf Kristallinitätsunterschiede beim Abkühlen des geschmolzenen Wachses in der Presse geben, da höherkristalline Bereiche neben einer größeren Härte auch einen höheren Modul besitzen. Die Mittelwerte von Härte und Eindringmodul zeigen eine geringe Standardabweichung von 4,5 ... 7,5 % mit Ausnahme der polaren PE-Wachse, welchen die Additive Atmer 110 und Addid 230 zugesetzt wurden; das ist in **Bild 5** verdeutlicht. Das deutet auf eine gleichmäßige Verteilung von kristallinen Bereichen hin.



**Bild 5:** VICKERS-Mikrohärte  $H_{IT}$  und Eindringmodul  $E_{IT}$

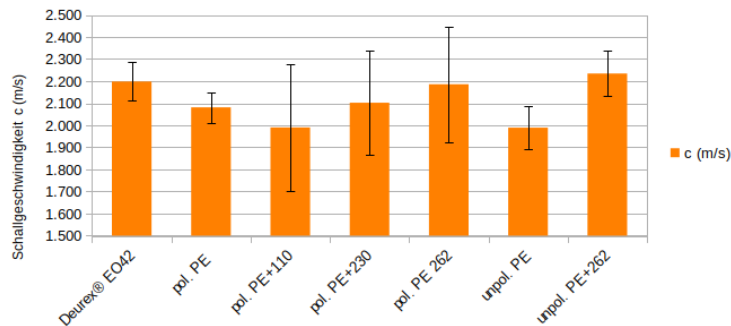
Hierbei verhält sich der Eindringmodul  $H_{IT}$  bezüglich der Wachsmodifikationen wie der Druckmodul. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, dass in beiden Versuchen die Wachse druckbeansprucht werden und sich prinzipiell ein dreiachsiger Spannungszustand herausbildet. Der Referenzwerkstoff Deurex EO42 ist offenbar ein unpolares PE-Wachs, wie die beiden Modul-Werte zeigen. Wegen der auch hier vorliegenden signifikanten Erhöhung des Eindringmoduls gilt hier auch das im vorhergehenden Abschnitt Gesagte.

### 3.4.3 Ultraschallmessungen

Der Grund, warum auch Ultraschallmessungen an den PE-Wachs-Platten vorgenommen wurden, ist die Verifizierung der Ergebnisse aus den Druckversuchen und den Messungen der Mikrohärte. Das erfolgt vor dem Hintergrund, dass die Moduli aus diesen beiden Untersuchungen mit der Schallgeschwindigkeit korrelieren sollten. Um eine mögliche Korrelation zwischen dem Eindringmodul und der Schallgeschwindigkeit zu optimieren, wurde der Ultraschallwandler direkt (mit einem Koppelmittel zur besseren Schallübertragung) auf die Punkte des aufgezeichneten Rasters nach **Bild 1** angekoppelt. Es wurde eine Messfrequenz von 10 MHz verwendet, damit nur jeweils die lokalen Werkstoffeigenschaften gemessen werden, wie es auch bei der Mikrohärte der Fall ist.

Das Ergebnis der Schallgeschwindigkeitsmessungen zeigt **Bild 6**. Wie sich aus dem Vergleich mit **Bild 4** und **Bild 5** ergibt, wurde mit der Messung der Schallgeschwindigkeit mittels Ultraschall die Aussage bestätigt, dass das Additiv Atmer 262 zu einer höheren Steifigkeit führt, die nur aus der verstärkten Ausbildung kristalliner Bereiche resultieren kann. Außerdem ist auch hier zu

beobachten, dass sich der Verlauf der Messwerte von Druckmodul, Eindringmodul und Schallgeschwindigkeit stark ähneln.



**Bild 6:** Schallgeschwindigkeiten der Wachse

Im Gegensatz zu den Kennwerten Druckmodul und Eindringmodul ist hier zu beobachten, dass jene Schallgeschwindigkeiten, die an den Wachsen mit den Antistatik-Additiven ermittelt wurden, stärkeren Streuungen zwischen 8 % und 30 % unterliegen. Dies zeigt die hohe Empfindlichkeit des Ultraschalls der Messfrequenz von 10 MHz bezüglich der inneren Strukturen des Prüfkörpers, weil die Kraft, welche die Piezokeramik des Ultraschallwandlers auf die Oberfläche der Wachsplatte ausübt, um Größenordnungen geringer als die der Mikrohärtigkeit und letztere eine wesentlich geringere Eindringtiefe besitzt.

### 3.5 Erforschung zur optischen Charakterisierung (AP 4 + AP 7)

#### 3.5.1 Ziel und Methoden

Die Charakterisierung der Wachspulver mit Hilfe der Mikroskopie bildete die Grundlage für die weiteren Untersuchungen, weil mit dieser Messtechnik die Wirkung der durch Antistatik-Additive modifizierten Wachse bezüglich der Agglomeratbildung unmittelbar erforscht werden konnte, da das Pulver nicht erst noch für die mikroskopischen Messungen präpariert werden musste. Das Ziel der Untersuchungen war also die Ermittlung der Partikel- bzw. Agglomeratgröße und der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von den Additiven.

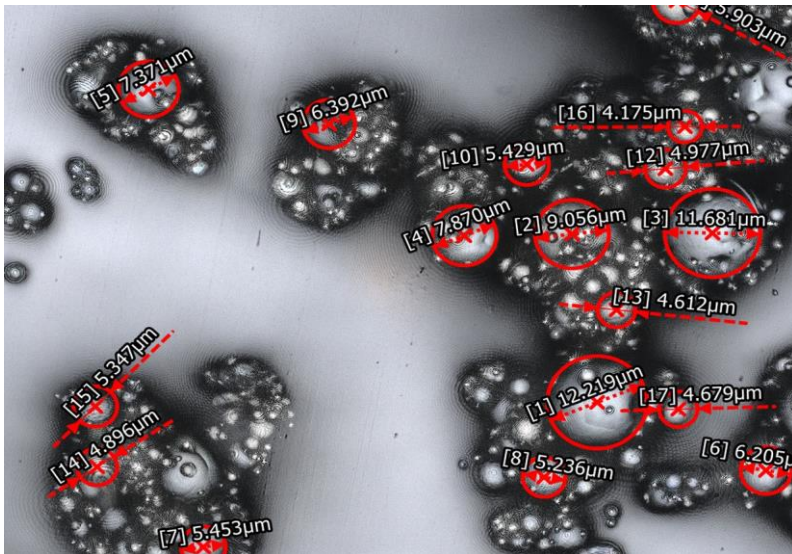
Für die ersten mikroskopischen (Übersichts-) Untersuchungen wurde ein digitales Lichtmikroskop des Typs Keyence VHX-500F benutzt. Wegen der erheblich verbesserten Tiefenschärfe und Auflösung wurde für die systematischen Untersuchungen ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) von derselben Firma verwendet. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Messungen mit dem LSM dargestellt und diskutiert.

#### 3.5.2 Partikelgröße

Die Messungen mit dem Laser-Scanning-Mikroskop haben ergeben, dass die mikronisierten Wachsteilchen meist agglomerieren, wobei nur wenig einzelne, nicht agglomerierte Partikel mit einer Größenordnung von unter 1  $\mu\text{m}$  gemessen wurden. Größere Partikel waren im allgemeinen Bestandteil der Agglomerate. Dabei wurde festgestellt, dass die Partikelgröße auch in den Agglomeraten nicht gleichverteilt ist. Ein Ausschnitt einer Aufnahme ist in **Bild 7** dargestellt. Daraus lässt

sich schon entnehmen, dass die Partikel hauptsächlich drei unterschiedliche Größen aufweisen: Um die größten Partikel von 7 ... 12  $\mu\text{m}$  gruppieren sich kleinere Partikel von ca. 1  $\mu\text{m}$ , woran sich teilweise wieder größere von ca. 4  $\mu\text{m}$  angeheftet haben.

Damit übernehmen die kleineren und kleinsten Partikel die Funktion von Brücken. Die Haftung der Partikel aneinander ist offenbar durch die VAN-DER-WAALS-, die LONDONSchen und elektrostatische Wechselwirkungen begründet. Durch sie bildet sich ein thermodynamisches Gleichgewicht aus, was die Stabilität der Agglomerate begründet.



**Bild 7:** Wachspulver (pol. PE) mit 150facher Vergrößerung

### 3.5.3 Größe der Agglomerationen

Die Bildung der Agglomerate hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Schon bei der Vermischung des Luftstromes mit dem flüssigen Wachs in der Zweistromdüse führt die hohe Relativgeschwindigkeit zwischen dem Wachs und der Luft zu Schwingungen in der Düse, die die Tropfenbildung beeinflussen [26]. Die sich durch den Luftstrom zunächst ausbildenden Wachsfäden erhalten durch die Schwingungen die Form einer (noch flüssigen) Kette von Wachskügelchen, die durch die verdünnten Wachsfäden zusammengehalten werden. Da sich die Schwingungen in der Düse im Allgemeinen aus unterschiedlichen Frequenzen zusammensetzen, enthalten diese Ketten Wachskügelchen, die umso kleiner sind, je höher die auftretenden Frequenzen sind. Nach einer gewissen Entfernung von der Düse reißen diese Ketten. Mit dem Abriss entstehen, wie beim Tropfen des Wasserhahns, neben den großen Tropfen, die durch die Oberflächenspannung gebildet werden, wesentlich kleinere, sogenannte Satellitentropfen. Sie entstehen durch das Zerreißen der Fäden, die beim Verlassen der Düse die großen Tropfen noch zusammenhalten [28]. Diese Satellitentropfen besitzen nur höchstens ein Zehntel des Durchmessers der großen Tropfen.

Ein dritter Einflussfaktor ist die schnelle Abkühlung im Sprühturm, wobei die Satellitentropfen sich schneller abkühlen und als Festkörper mit den noch wärmeren großen Tropfen kollidieren.

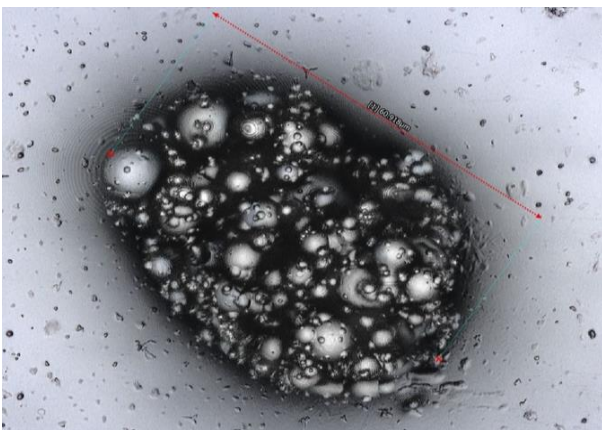
Daher sind auf den großen Partikeln in **Bild 7** und dem unten aufgeführten **Bild 8** kleine Partikel zu sehen, die teilweise miteinander verschmolzen sind.

Sind die Partikel allesamt abgekühlt, fallen sie als Schüttung auf den Boden des Sprühturmes. Hierbei bestimmen die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln den Zusammenhalt. Während des Fallens werden vor allem die kleineren Partikel aufgewirbelt und erhalten aufgrund tribologischer Effekte eine (geringe) elektrische Ladung. Damit lagern sie sich an die größeren Partikel an, da eine Potentialdifferenz besteht. Dieser Prozess wiederholt sich mehrmals, womit relativ stabile Agglomerate entstehen, wie die mikroskopischen Aufnahmen zeigen. Es wird ein thermodynamischer Zustand erreicht, wobei die freie Energie des Systems ein Minimum einnimmt. Dabei hängt sie von der Temperatur, der wirksamen Oberfläche und der Anzahl der Teilchen des betrachteten Systems ab und definiert sich durch:

$$dF = -S dT + \sigma dA + \mu dN = 0. \quad (1)$$

In dieser Formel steht das totale Differential der freien Energie  $F$  mit den konstanten Größen Entropie  $S$ , Oberflächenspannung  $\sigma$ , dem chemischen Potential  $\mu$  sowie den Veränderlichen Temperatur  $T$ , (Partikel-)Oberfläche  $A$  und der Anzahl der Teilchen  $N$ . Mit dem Minimum der freien Energie ist die Verringerung der freien Oberfläche der einzelnen Partikel verbunden. Die Agglomerate sind also dadurch gekennzeichnet, dass sie die dichteste Kugelpackung anzustreben versuchen, wobei das freie Volumen minimiert wird.

Die Messungen des ZAFT haben ergeben, dass eine sehr geringe elektrostatische Aufladung nach der Schüttung der Wachspartikel in einen Behälter gemessen worden ist (siehe Anhang). Sie ist um mehrere Größenordnungen kleiner im Vergleich zu Aufladungen von Pulverlack-Partikeln zur Beschichtung von Metalloberflächen. Die geringe Aufladung wird aber als ausreichend angesehen, dass damit die schwachen Wechselwirkungen (VAN-DER-WAALS-, LONDONSche Kräfte) im Nahbereich zwischen den Partikeln aktiv werden können und unter Normalbedingungen eine Agglomeration der Partikel ermöglichen.



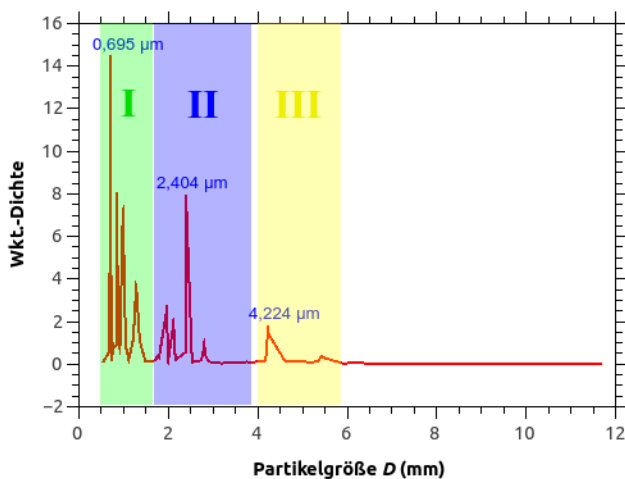
**Bild 8:** Typische Agglomeratgröße mit 150facher Vergrößerung

Die Partikelgrößenmessungen beim Projektpartner ifn FTZ haben ergeben, dass die Agglomerate eine Verteilung bei 50  $\mu\text{m}$  aufweisen (siehe Bericht ifn FTZ). Tatsächlich konnte durch mehrere

Messungen unter dem Mikroskop bestätigt werden, dass sich die Durchmesser der Agglomerate vorzugsweise in dieser Größenordnung befinden, wie das folgende **Bild 8** zeigt. Dieses Bild zeigt eine typische Agglomeratgröße von  $61\ \mu\text{m}$ . Die großen Unterschiede in den Durchmessern der einzelnen Partikel lassen sich gut erkennen. Es fällt auf, dass die kleineren Partikel in größerer Anzahl vorliegen, was einfach darin begründet ist, dass im Agglomerat eine möglichst dichte Kugelpackung angestrebt wird.

### 3.5.4 Verteilungsfunktion

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden 70 Partikel des Wachspulvers von polarem PE ausgemessen und aus der Häufigkeit der Partikelgröße die Dichtefunktion abgeleitet. Im **Bild 9** ist die Dichtefunktion als rote Kurve dargestellt. Diese zeigt bis etwa  $6\ \mu\text{m}$  auswertbare Maxima. Diese lassen sich zusammenfassen, wobei sich drei Bereiche ergeben, die je durch ein Hauptmaximum gekennzeichnet sind. Damit besitzen die einzelnen Partikel im Wesentlichen die Durchmesser  $0,70\ \mu\text{m}$ ,  $2,40\ \mu\text{m}$  und  $4,22\ \mu\text{m}$ .



**Bild 9:** Wahrscheinlichkeitsdichte von Wachspartikeln (pol. PE)

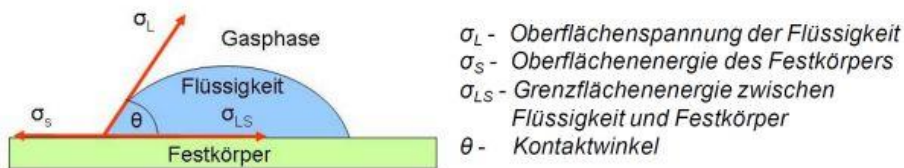
Die Dichtefunktion ist einerseits durch den Sprühprozess definiert: durch die Temperatur in der Düse und deren Düsengeometrie sowie der Fließgeschwindigkeit des Wachs- und Luftstroms. Andererseits sind die Eigenschaften der Wachse maßgeblich: die Dichte, die Oberflächenspannung, die Viskosität und die Kristallisationsgeschwindigkeit. Durch die Variation der Prozessparameter und der Wachseigenschaften kann die Partikelgröße in bestimmten Grenzen eingestellt werden.

Gemäß der industriellen Erfordernisse wurde die Teilchen- bzw. Agglomeratgröße vom Projektpartner in FTZ auf  $50\ \mu\text{m}$  eingestellt. Durch die mikroskopischen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass diesen Teilchen eigentlich Agglomerate von vielen Partikeln unterschiedlicher Größe entsprechen.

### 3.6 Erforschung mittels physikalischer Messmethoden (AP 5 + AP 7)

#### 3.6.1 Kontaktwinkelmessung

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung ist der Kontaktwinkel des liegenden Tropfens ein wichtiger Parameter für die Tropfenbildung einer Flüssigkeit bei ihrem Austritt aus einer (runden) Öffnung. Dabei ist die Bildung von Agglomerationen der Wachse durch mögliche elektrostatische Kräfte auch durch deren Oberflächenspannung bzw. -energie bestimmt. Mit den unterschiedlichen Antistatik-Additiven ändert sich auch diese Kenngröße.



**Bild 10:** Der liegende Tropfen und die Herleitung der YOUNGSchen Gleichung

Im **Bild 10** ist der liegende Tropfen auf einem ebenen Festkörper schematisch aufgezeichnet [26]. Darin entsprechen den Oberflächenspannungen Kräfte, wodurch erstere als Pfeile dargestellt sind. Aus diesem Bild kann die Youngsche Gleichung hergeleitet werden, indem formuliert wird:

$$\sigma_S = \sigma_{LS} + \sigma_L \cos(\theta). \quad (2)$$

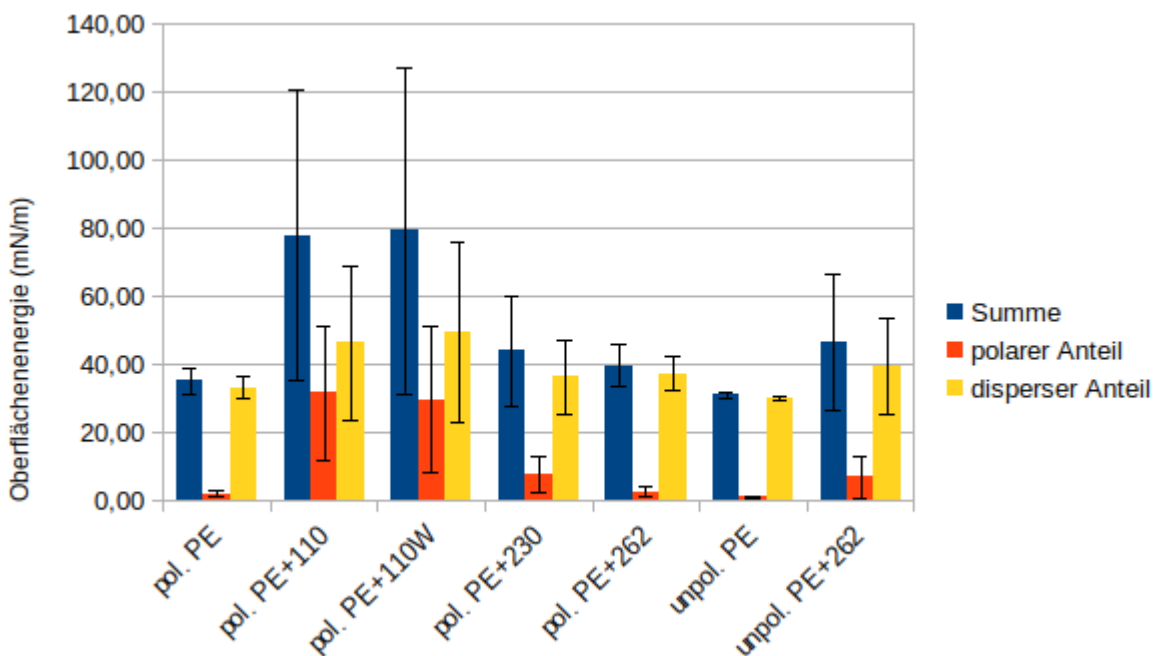
Dabei entspricht die Oberflächenspannung der auf die Fläche bezogenen Arbeit, die verrichtet werden muss, um die Oberfläche zu vergrößern. Das Widerstandsvermögen oder das Widerstandspotential des Materials gegen die Vergrößerung der (freien) Oberfläche nennt man deshalb auch Oberflächenenergie. Von GIRIFALCO und GOOD [27] wurde eine näherungsweise Abschätzung der Grenzflächenenergie zwischen der Tropfenflüssigkeit und dem Festkörper angegeben, indem die Arbeit zum Ablösen des Tropfens von der Oberfläche des Festkörpers mit dem zweifachen geometrischen Mittel aus den Oberflächenspannungen der beiden Stoffen abgeschätzt wurde:

$$W \approx 2 \sqrt{\sigma_L \cdot \sigma_S}. \quad (3)$$

Diese Oberflächenspannungen sind aus einem polaren Anteil, der durch polare und DEBYE-Wechselwirkungen gekennzeichnet ist, und einen dispersen Anteil, der durch die LONDONSchen Kräfte hervorgerufen wird, zusammengesetzt. Da die Energie eine additive Größe ist, kann die Wurzel in **Gleichung (3)** durch die Summe der beiden Anteile aufgeschrieben werden. Wird die so erhaltene Gleichung in die YOUNGSche Gleichung eingesetzt, kann diese dann in eine Geradengleichung umgeformt werden [28, 29]. Damit lassen sich dann die polaren und dispersen Anteile der Wechselwirkungen zwischen Oberflächen bestimmen. Dabei werden letztere oft mit den VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen gleichgesetzt. Diese Methode der Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern nennt man die ORWK-Methode, die auch in den hier dargelegten Untersuchungen angewandt wurde.

Die Untersuchungen zeigten das sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Anteile an dem totalen Wert der Oberflächenspannung, wie es in **Bild 11** zu sehen ist. Die blauen Säulen stellen die

totale Oberflächenspannung (bzw. -energie) dar. Dieser Wert ist, gemäß der ORWK-Methode, aus einem polaren und einem dispersen Anteil zusammengesetzt. **Bild 11** zeigt für die Wachse teilweise sehr unterschiedliche Anteile an den Oberflächenenergien. Ein Vergleich der beiden Grundwerkstoffe mit den Additiv-modifizierten Werkstoffen verdeutlicht, dass ohne Additive der polare Anteil nur sehr gering ist. Die Additive verstärken signifikant den polaren Anteil an der Oberflächenenergie. Dabei hat besonders das Antistatik-Additiv Atmer 110 einen großen Einfluss, weil die polare Wechselwirkung beim polaren Wachs um ein Mehrfaches ansteigt. Nicht ganz so gravierend verhält es sich beim unpolaren PE-Wachs, bei welchem das Additiv Atmer 262 nur eine sehr begrenzte Wirkung erzielt. Wird dagegen der disperse Anteil der Oberflächenenergie betrachtet, so ist festzustellen, dass die Additive offenbar nahezu keinen Einfluss auf diese Art der Wechselwirkung ausüben.



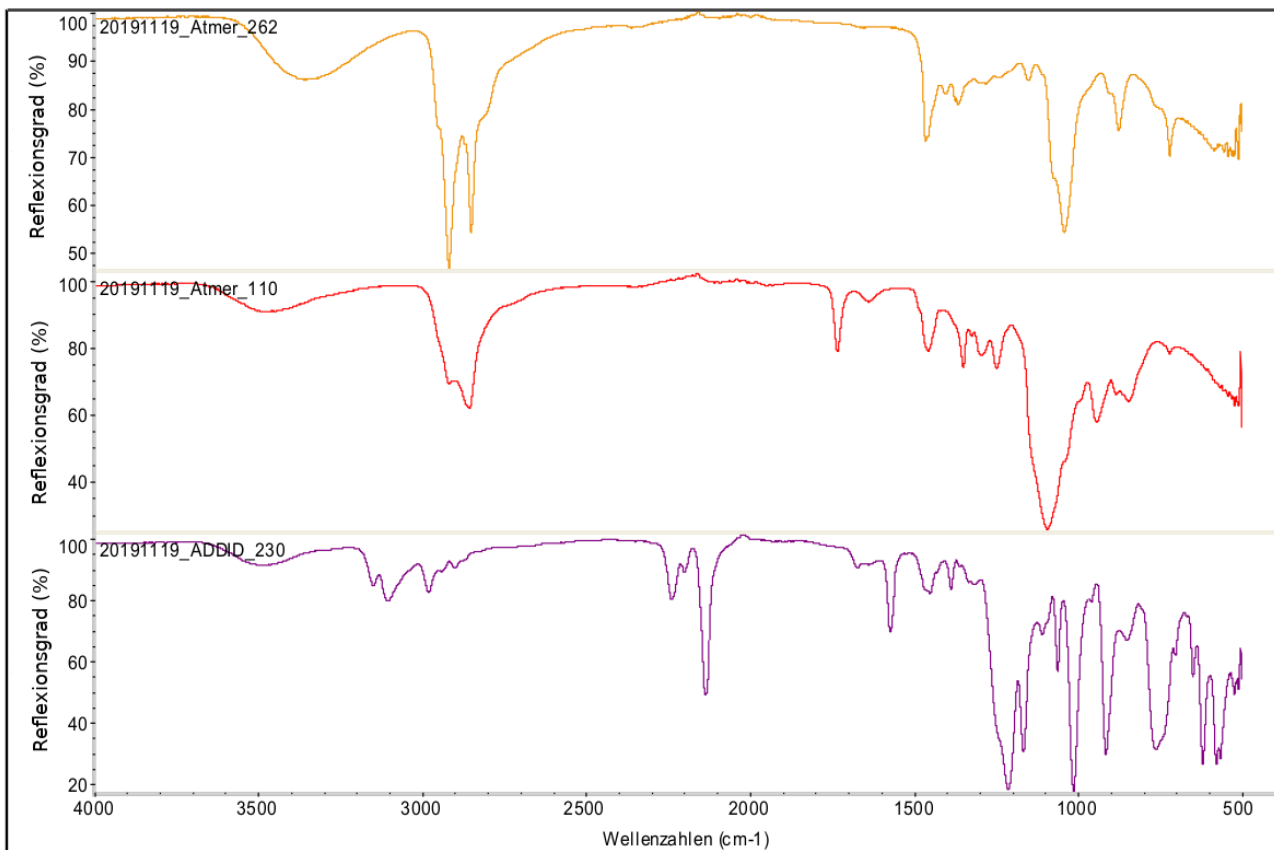
**Bild 11:** Oberflächenenergien an beiden PE-Wachsen und ihren Modifikationen

Die totale Oberflächenenergie zeigt folglich besonders bei den Werkstoffen große Werte, bei denen der polare Anteil signifikant zugenommen hat. Das hat Einfluss auf die Größe der Agglomerate, wie es im **Abschnitt 3.5.3** schon gezeigt wurde. Die Erhöhung der Oberflächenenergie (bzw. -spannung) hat direkt eine geringere Agglomeratgröße zur Folge. Für den Prozess der Mikronisierung ist die Verwendung von polarem PE-Wachs mit dem Antistatik-Additiv Atmer 110 von Vorteil, weil damit die Agglomeratgröße vermindert wird.

### 3.6.2 FTIR-Spektroskopie (ATR)

Die FTIR-Spektroskopie war dazu bestimmt, um zum einen die Inhaltsstoffe der Additive und zum anderen Oxidationseffekte durch Alterung im PE-Wachs von Proben zweier Hersteller zu analysieren. Daneben war der Einfluss bei der Plattenherstellung zu untersuchen.

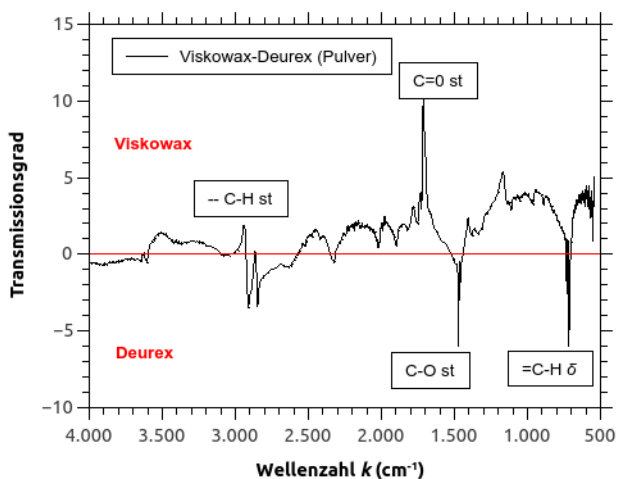
Die zugegebenen Antistatik-Additive erhöhen die Leitfähigkeit der Wachse und beeinflussen grundsätzlich auch die mechanischen, mikromechanischen und thermischen Eigenschaften. Es standen verschiedene Additive zur Verfügung, mit denen Proben von PE-Wachsen hergestellt wurden. Die Ergebnisse der FTIR-Spektren haben gezeigt, dass das Additiv Atmer 262 ein typisches Verhalten von langkettigen Alkanen zeigt (**Bild 12**). Diese besitzen eine hohe Viskosität, eine hohe Schmelz- und Siedetemperatur sowie eine verschwindend niedrige Löslichkeit in Wasser gegenüber kurzkettigen Alkanen, was sehr wesentlich für die Verarbeitung der Wachse ist. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Hydroxyl-Gruppen ermöglicht, die vom 1-Dodekanol stammen, welches in dem Additiv enthalten ist. Beim Additiv Atmer 110 sind diese Absorptionspeaks geringer. Hier sind vor allem Glykole vorherrschend, wie z. B. Polyethylenglykol. Aufgrund ihrer O–H-Seitenketten wirken sie stark anionisch, indem sie vier Elektronen pro Seitenkette zum Ladungstransport zur Verfügung stellen.



**Bild 12:** FTIR-Spektren der drei Additive Atmer 262, Atmer 110 und Addid 230

Das Additiv Addid 230 besitzt eine andere Struktur, wie das Spektrum unten im **Bild 12** zeigt. Hier sind bei einer Wellenzahl von etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  Dehnschwingungen der C–C-Bindung zu sehen. Bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  liegt offenbar eine C–N-Dehnschwingung vor. Bei diesem Additiv dient demnach das gebundene Stickstoffatom als Elektronenlieferant.

Die Untersuchungen zur Alterung bzw. Oxidation durch die Lagerungszeit wurden mit dem Referenz-Wachsmaterial Deurex EO42 und dem neuwertigen PE-Wachs Viskowax 113 durchgeführt. In dem IR-Spektrum beider Wachse konnte festgestellt werden, dass das länger gelagerte Wachs deutliche Spuren von Oxidationseffekten zeigte, was besonders im Differenzspektrum gemäß **Bild 13** zu sehen ist. Hier sind die Unterschiede vor allem im niedrigeren Wellenzahlbereich von Bedeutung. Dort liegen bei Viskowax mehrheitlich Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen vor, wogegen bei dem länger gelagerten Deurex die Einfachbindungen überwiegen.



**Bild 13:** Differenzspektrum von Deurex EO42 und Viskowax 113

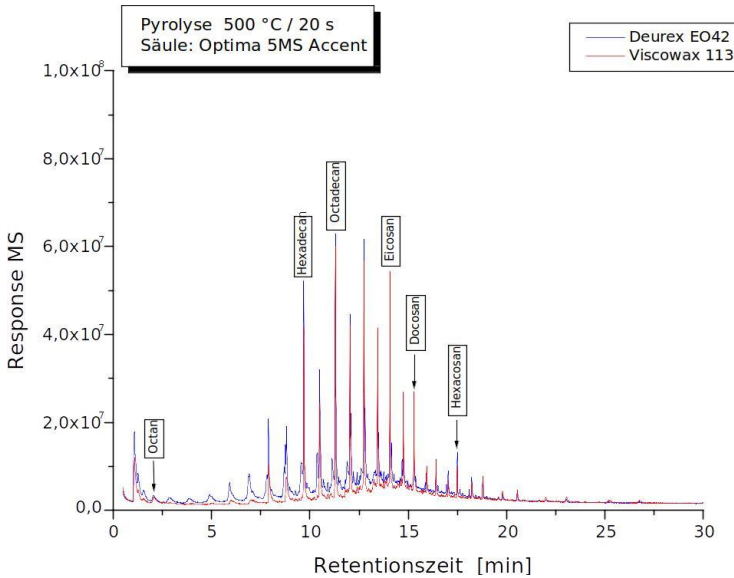
Der Einfluss der Plattenherstellung auf die IR-Spektren war gering. Es war aber zu erkennen, dass bei Viskowax die Dehn-Schwingungen der C–H-Bindungen stärker ausgeprägt sind.

### 3.6.3 Pyrolyse-GC/MS

Der Vergleich der Wachspulver Deurex und Viskowax mit der FTIR konnte aufgrund der mangelnden Sensitivität nicht befriedigen. Deswegen wurden Messungen mit Hilfe der pyrolytischen Gas-Chromatographie mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (pyGC-MS) durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den im vorherigen Abschnitt diskutierten Resultaten aus den FTIR-Spektren. Wie in **Bild 14** dargestellt, enthalten beide Wachse Deurex EO42 und Viskowax 113 langkettige Alkane. Der wesentliche Unterschied zwischen den Wachsen besteht in den höheren Anteilen von Aldehyden und Säuren bei Deurex EO42, wie eine Aufspreizung des Diagramms aus **Bild 14** beweist. Damit verbunden ist die Aufnahme von Sauerstoffatomen in die Molekülketten, die Elektronen für den Ladungstransport bereitstellen. Es handelt sich hierbei offenbar nicht um Alterungseinflüsse, sondern um die besondere Zusammensetzung des Deurex-

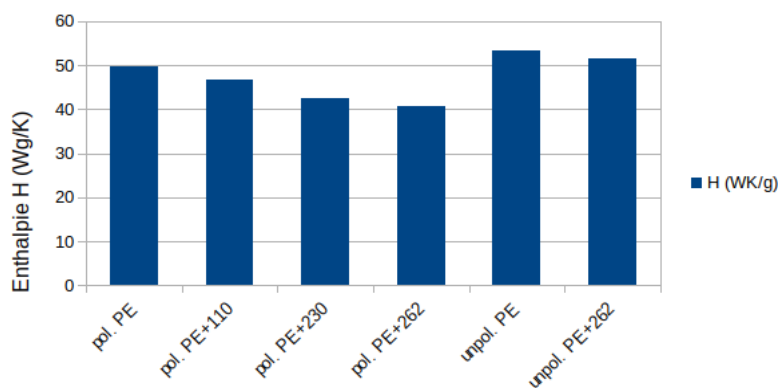
Wachses, welches die antistatischen Eigenschaften erheblich verbessert. Es ist aber zu bemerken, dass dieses Wachs nicht aus weitgehend reinem PE-HD besteht, sondern schon für die Verarbeitung von Lacken und Farben sowie anderen Anwendungen nach einer eigenen Formulierung optimiert ist.



**Bild 14:** Vergleich der PE-Wachspulver in der pyrolytischen GC-MS

### 3.6.4 Ergebnisse der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie

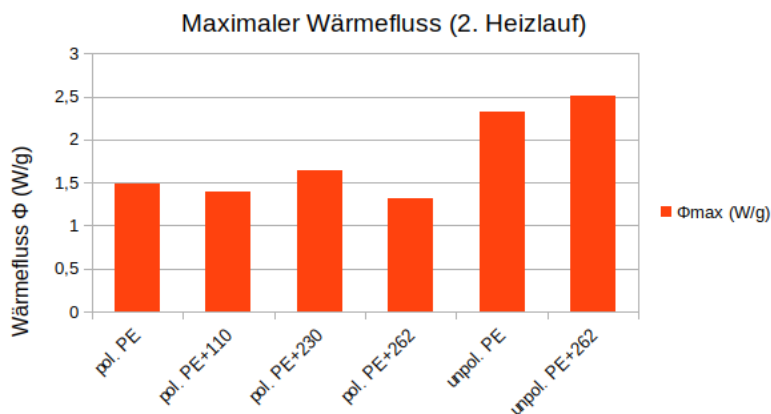
Die DSC diente der Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Wachse bezüglich des Einflusses der Additive. Dementsprechend wurden die polaren und unpolaren PE-Wachse ohne und mit Additiven gemäß **Tabelle 1** mit diesem Verfahren einer Untersuchung in Form von Einzelmessungen unterzogen. Es wurde der zweite Heizlauf zur Auswertung verwendet, um die Herstellungseinflüsse in den Thermogrammen zu eliminieren.



**Bild 15:** Einfluss der Additive auf die Schmelzenthalpie  $H$

Das Säulendiagramm aus **Bild 15** zeigt die verschiedenen Schmelzenthalpien für die Wachse. Für die Darstellung ist es aber als zufällig zu werten, dass die PE-Wachse mit aufsteigender Nummer der Additive an Enthalpie abnehmen, weil nicht bekannt ist, ob diese Abnahme durch einen

bestimmten Anteil an enthalpieverringender Substanz oder durch das Zusammenwirken verschiedener Substanzen in dem Additiv verursacht wurde, zumal die Additive von zwei verschiedenen Herstellern stammen. Da die Intention der Additive das antistatische Verhalten des Stoffes ist, welchem sie beigemischt werden, erscheint für dieses angewandte Verfahren nur die zweite Annahme plausibel.



**Bild 16:** Einfluss der Additive auf das Wärmeflussmaximum

Gegenüber der Enthalpie zeigt das Maximum des Wärmeflusses durch die Proben den Einfluss der unterschiedlichen Strukturen des polaren und des unpolaren PE-Waxes. **Bild 16** zeigt die Signifikanz dieses Kennwertes beider Wachs-Grundtypen. Dabei liegen die Mittelwerte für das polare Wachs bei 1,46 W/g und für das unpolare Wachs bei 2,42 W/g, einschließlich der Wachse mit den Additiven. Es ist keine Abhängigkeit des Wärmeflusses durch die beiden Wachsproben mit oder ohne Additiv zu erkennen. Daher ist aus diesem Diagramm der Schluss zu ziehen, dass das Wärmeflussmaximum allein davon abhängt, ob das Wachs unpolare oder polare vorliegt.

Die Ergebnisse der DSC zeigen einen Einfluss der Additive nur auf die Schmelzenthalpie, jedoch nicht auf den Wärmefluss. Dennoch ähneln sich die beiden Diagramme in ihrer prinzipiellen Form, indem sowohl für die Enthalpie als auch für das Maximum des Wärmeflusses die unpolare Wachs höhere Werte darstellen. Die Enthalpie erweist sich empfindlich gegenüber den zugesetzten Additiven. Da die Enthalpie mit der Kristallinität korreliert, ist eine höhere Kristallinität bei den unpolaren Wachsen anzunehmen. Wie im Enthalpiediagramm zu sehen, behindern folglich die Additive das Kristallwachstum.

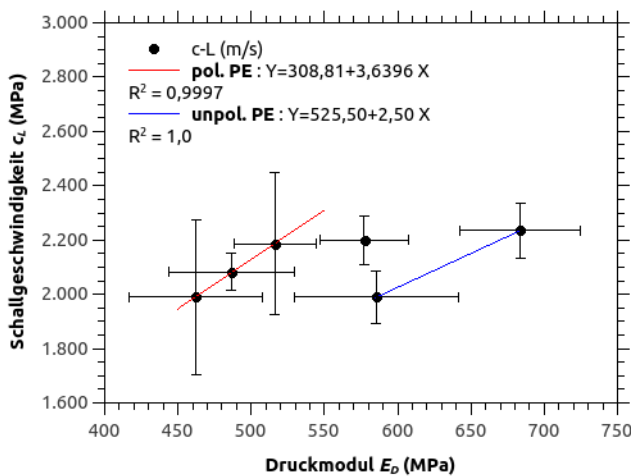
### 3.7 Korrelationen

#### 3.7.1 Einführung

Das ermittelte Kennwertkollektiv ergibt ein relativ einheitliches Bild, wie im Folgenden gezeigt wird. Dabei bleiben die hohen Abweichungen der Schallgeschwindigkeit vom Mittelwert unberücksichtigt. Es werden die ermittelten Kennwerte im Zusammenhang dargestellt, wobei diese auf die Schallgeschwindigkeit bezogen werden, um die elastisch-mechanischen Kennwerte zu validieren. Dann folgt die korrelative Verbindung zwischen der Schmelzenthalpie und der Oberflächenspannung.

### 3.7.2 Schallgeschwindigkeit und Druckmodul

Die Korrelation von Schallgeschwindigkeit und Druckmodul zeigt **Bild 17**. Die durch die rote Linie verbundenen Punkte (x,y-Mittelwerte) stellen die lineare Beziehung der polaren Wachse mit den Additiven Atmer 110, Addid 230 und Atmer 262 dar. Aufgrund dessen wurde für die zwei Punkte, die aus den Messungen mit den unpolaren Wachsen stammen, ebenfalls ein linearer Zusammenhang angenommen (blaue Linie). Dieser Zusammenhang ist mathematisch für beide Wachs-Grundtypen unterschiedlich, da sich die zwei Parameter der Geradengleichung Nullstelle ( $v_0$ ) und der Anstieg  $\partial c_L / \partial E_D$  deutlich voneinander unterscheiden. Der alleinstehende Messwert stellt den Referenzwerkstoff Deurex EO42 dar.

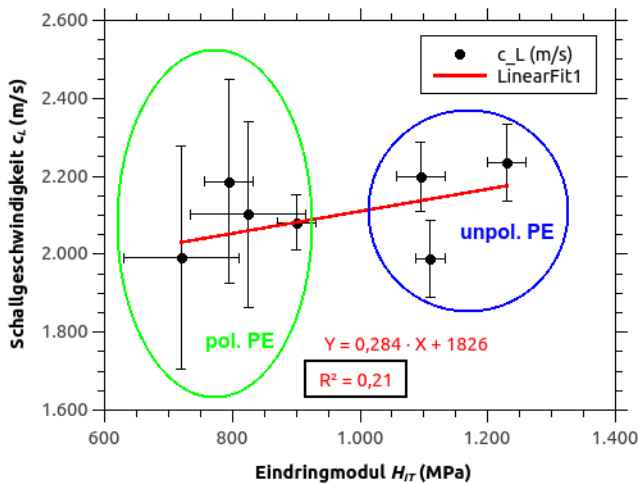


**Bild 17:** Korrelation von Schallgeschwindigkeit und Druckmodul

Unter Berücksichtigung der mangelnden Planparallelität der Prüfkörper für den Druckversuch kann von zwei getrennten Bereichen ausgegangen werden, die sich in der ( $c_L$ ,  $E_D$ )-Ebene nicht überlappen. Die höhere Steifigkeit der unpolaren Wachse tritt in diesem Diagramm deutlicher hervor als in **Bild 4**, in welchem der Druckmodul bezüglich der Wachs-Modifikationen dargestellt wurde. Der unterschiedliche Anstieg beider Regressionsgeraden ist durch die polaren Eigenschaften der zwei Wachs-Grundtypen bedingt. Die Linearität ist nicht zwingend; es ist zunächst nur festzustellen, dass mit einem Anstieg des Druckmoduls, wie für andere Kunststoffe auch, eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit verbunden ist. Der Grund für die Unsicherheiten ist, wie weiter oben erwähnt, die teilweise unbekannt Zusammensetzung der Additive.

### 3.7.3 Schallgeschwindigkeit und Mikrohärt

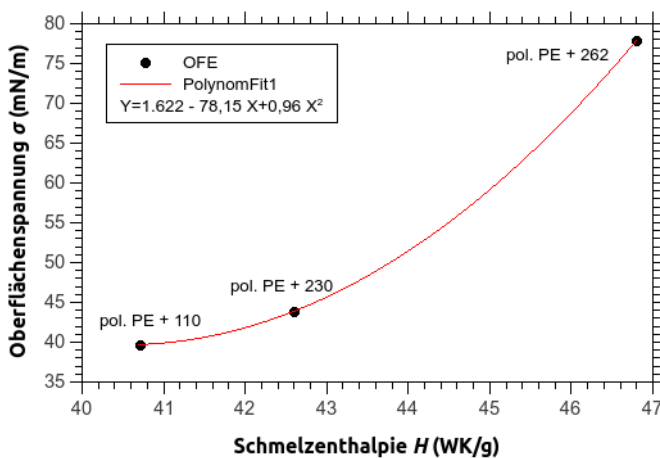
Eine prinzipiell ähnliche Aufstellung der Bereiche für die polaren und unpolaren Wachse zeigt **Bild 18**. Die Bereiche lassen sich hier deutlicher voneinander trennen. Im Unterschied zu **Bild 17** ist innerhalb dieser Bereiche keine Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Eindringmodul festzustellen. Der Grund dafür ist offenbar der mehrachsige Spannungszustand, der sich an der Spitze des Eindringkörpers (Indenters) bei der Mikrohärtprüfung ausbildet. Die rot eingezeichnete Regressionsgerade demonstriert den für alle Messpunkte anzunehmenden Trend der Schallgeschwindigkeit als Funktion des Eindringmoduls.



**Bild 18:** Korrelation von Schallgeschwindigkeit und Eindringmodul (Mikrohärte)

### 3.7.4 Oberflächenspannung und Schmelzenthalpie

Die Oberflächenspannung ist ein zentraler Kennwert zur Beschreibung der Agglomeration der mikronisierten Wachsteilchen, weil ein höherer Kennwert die Bildung von Agglomeraten behindert, sodass sich eine höhere Anzahl an kleineren Agglomeraten bildet. Der Kennwert der Schmelzenthalpie korreliert mit der Kristallinität. Deswegen wurde die Oberflächenspannung mit der Schmelzenthalpie in Beziehung gesetzt, wie es im folgenden Diagramm (**Bild 19**) dargestellt ist.



**Bild 19:** Korrelation von Oberflächenspannung und Schmelzenthalpie

Mit zunehmender Schmelzenthalpie nimmt die Oberflächenspannung zu. Das bedeutet entsprechend den obigen Ausführungen, dass der Anstieg der Kristallinität mit der Zunahme an Oberflächenspannung zusammenhängt. Es kann aus der Folge der Messpunkte in dem Diagramm geschlossen werden, dass die Additive nukleierend wirken.

#### **4 Vergleich des Stands des Vorhabens mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgabenplanung**

Das Vorhaben befand sich im Wesentlichen im ursprünglichen Arbeits-, Zeit- und Kostenplan bis auf zeitliche Verzögerungen aufgrund der Corona-Krise seit März 2020 verbunden mit einer kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens um 6 Monate bis zum 30. Juni 2021. Die für das Erreichen der Projektziele geplanten Versuche und Experimente gewährleisteten einen erfolgreichen Projektverlauf.

#### **5 Haben sich die Aussichten für die Erreichung der Ziele des Vorhabens innerhalb des angegebenen Ausgabenzeitraums gegenüber dem ursprünglichen Antrag geändert?**

Die Aussichten für das Erreichen der Ziele des Vorhabens hatten sich grundsätzlich nicht verändert. Allerdings hatte sich bei der Projektbearbeitung herausgestellt, dass die Rolle einer möglichen tribologisch bedingten elektrischen Aufladung der Wachsteilchen bei der Agglomeratentstehung neu bewertet werden muss.

#### **6 Sind inzwischen von dritter Seite Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant waren?**

Es sind keine Untersuchungen Dritter bekannt, die für den Projektablauf relevant waren.

#### **7 Waren Änderungen in der Zielsetzung notwendig?**

Es waren keine Änderungen in den Zielsetzungen der FuE-Thematik notwendig.

#### **8 Fortschreibung des Verwertungsplans**

Es gab keine Änderungen im Verwertungsplan. Zu Projektbeginn wurde ein Lastenheft erstellt, das mit den aktuellen Projektergebnissen gepflegt wurde.

Die PSM GmbH konnte ihre Kompetenzen in das Gebiet der Wachsmikronisierung wesentlich erweitern. Durch die vielfältigen eigenen Untersuchungsmöglichkeiten konnten charakteristische Merkmale gemessen und auch abgeleitet werden. Damit liegen Ergebnisse und Erfahrungen vor, die, mit verschiedenen Methoden und Verfahren der Werkstoffprüfung gewonnen, eine umfassende Eigenschaftsprüfung von Wachsen ermöglichen und in Form von Dienstleistungspaketen

angeboten werden können. Im Vorfeld werden Prüfaufgaben in Absprache mit den Laborleitern festgelegt und in firmeneigenen Verfahrensanweisungen zusammengefasst.

Während der Bearbeitungszeit wurde experimentell auf die Vorbereitung von Konferenzbeiträgen und wissenschaftlichen Veröffentlichungen hingearbeitet. Ein Fachartikel ist in Arbeit. Ausgewählte Ergebnisse zur mechanischen Kennwertermittlung und optischen Charakterisierung sollen dabei in Form von Vorträgen und Postern auf internationalen Tagungen präsentiert werden mit entsprechenden Publikationen in den zugehörigen Tagungsbänden.

Derzeit ist die Aufnahme projektbezogener Begriffe in das „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“ in Vorbereitung, das der Beratung von interessierten Anwendern hinsichtlich des Marketings und Wissenstransfers entlang der Wertschöpfungskette dient. Dem dient auch die Veröffentlichung des Projektes auf der Homepage von PSM (zum Internetauftritt siehe: <http://www.psm-merseburg.info/forschungsprojekte/aktuelle-forschungsprojekte/erforschung-der-kinetik-der-tropfenentstehung-und-von-elektrostatischen-prozessen-bei-der-spruehmikronisierung-von-polymeren-wachsen-kinelmi>).

Da sich bei der Projektbearbeitung herausgestellt hatte, dass die Rolle einer möglichen tribologisch bedingten elektrischen Aufladung der Wachsteilchen bei der Agglomeratentstehung neu bewertet werden muss, wurde von der Projektpartnern Polymer Service GmbH Merseburg und ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH, Elsteraue, auf dem letztem Treffen am 29. Juni 2021 beschlossen, ein entsprechendes Nachfolgeprojekt vorzubereiten. Dazu ist bereits eine Projektskizze in Arbeit.

## 9 Zusammenfassung

Die Forschungsarbeiten in den Arbeitspaketen (AP 1, AP 2, AP 3, AP4, AP 6 und AP 8 durch PSM allein sowie AP 5 mit den Partnern ifn FTZ und dem ZAFT) wurden durch die Polymer Service GmbH Merseburg (PSM) planmäßig begonnen und entsprechend der in der jeweiligen Laufzeit formulierten Aufgabenstellungen erfolgreich bearbeitet, wobei das Arbeitspaket AP 5 schließlich gemeinsam von ifn FTZ und ZAFT durchgeführt wurde. Es gab keine Änderungen im Verwertungsplan bis auf zeitliche Verzögerungen aufgrund der Corona-Krise seit März 2020 verbunden mit einer kostenneutralen Verlängerung des Vorhabens um 6 Monate bis zum 30. Juni 2021. Es wurde und wird experimentell auf die Vorbereitung von Konferenzbeiträgen und wissenschaftlichen Veröffentlichungen hingearbeitet. Außerdem werden noch projektbezogene Ergebnisse zur Aufnahme in das „Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik“ z.B. unter dem Begriff „Oberflächenenergie“ vorbereitet. Die für das Erreichen der Projektziele geplanten Versuche bezüglich der mechanisch-elastischen und physikalischen Eigenschaften gewährleisteten einen erfolgreichen Projektverlauf.

- 
- 1 Müller, B.: *Der Einfluß von Wachsen auf die Eigenschaften, insbesondere die Scheuerfestigkeit von Druckfarben*. Fette, Seifen, Anstrichmittel **69**, 8 (1967) S. 589 – 592
  - 2 Bleisch, G.; Langowski, H.-C.; Majschak, J.-P. (Hrsg.): *Lexikon Verpackungsteschnik*. 2. Auflage, Behr's Verlag, Hamburg (2014)
  - 3 Goldschmidt, A.; Streitberger, J.-J.: *BASF-Handbuch – Lackiertechnik*. Vincentz Verlag, Hannover (2002)
  - 4 Bieleman, J.: *Lackadditive*. Wiley-VCH, Weinheim (1998)
  - 5 *Wax-Additive von Deuteron: Verbesserung von haptischen, optischen und mechanischen Eigenschaften*. Deuteron GmbH, Achim (2017), <https://www.deuteron.com/wp-content/uploads/pdf/flyer-waxes-D.pdf> (Zugriff am 18.10.2017)
  - 6 *Wachsadditive*. Münzing Chemie GmbH, Abstatt (2017), [http://www.munzing.com/fileadmin/templates/\\_media/downloads/product-brochures/MUE\\_2017\\_011\\_Wachsadditive\\_DE.pdf](http://www.munzing.com/fileadmin/templates/_media/downloads/product-brochures/MUE_2017_011_Wachsadditive_DE.pdf) (Zugriff am 18.10.2017)
  - 7 *Das Ablösungsproblem*. In: Eck, B.: *Technische Strömungslehre*. Springer, Berlin Heidelberg (1957) S. 187 – 263
  - 8 Grigull, U.; Bach, J.: *Die Oberflächenspannung und verwandte Zustandsgrößen des Wassers*. BWK **18** (1966) S. 73 – 75
  - 9 Ishihara, A.: *Beiträge zur Sprühtechnik*. Landtechnische Forschung **11**, 3 (1961) S. 66 – 71
  - 10 Vogel, G.: *Vergleichende Untersuchungen einiger Freilandregner*. Agrartechnik **6**, 8 (1956) S. 353 – 356
  - 11 Mühlenfeld, C.: *Herstellung fester Dispersionen durch Covermahlung in einer Luftstrahlmühle*. Inaugural-Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf (2013)
  - 12 Pörschke, S.: *Herstellung pulverförmiger Biowachse und mögliche Anwendungen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum (2014)

- 13 Stübing, S.: *Lagrangesche Berechnung von Agglomeratstrukturen am Beispiel eines Sprüh-trockners*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale (2014)
- 14 Henry, F.; Marchal, P.; Bouillard, J.; Vignes, A.; Dufaud, O.; Perrin, L.: *The effect of agglomeration on the emission of particles from nanopowders flow*. Chemical Engineering Transactions **31** (2013) S. 811 – 813
- 15 Prístavok, R.: *Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen*. Dissertation, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg (2006)
- 16 Fritzsche, J.: *Haftkräfte zwischen technisch rauen Oberflächen*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg (2016)
- 17 Destek, A. E.: *Ein Beitrag zur Berechnung des freien Wasserstrahles*. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering **15**, 2 (1971) S. 183–207
- 18 Gierra, T.: *Messung der Eigenschaften freier Wasserstrahlen in Luft*. Dresdner Wasserbauliche Mitteilungen **53** (2015) S. 89 – 98
- 19 Eggers, J.: *Tropfenbildung*. Physikalische Blätter **53**, 5 (1997) S. 431 – 434
- 20 Ehrhard, P.; Bunk, M.: *Strömungen mit freien Grenzflächen*. Wissenschaftliche Berichte FZKA 5787, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (1996), <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/270039637/3892277> (Zugriff am 15.03.2021)
- 21 Etzold, M.: *Zeitmodulierte, monodisperse Tropfengenerierung zur Herstellung von Feinst-sprays*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen (2019)
- 22 Schmehl, R.: *Tropfendeformation und Nachzerfall bei der technischen Gemischaufbereitung*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe (2003)
- 23 Palao, J. O. S.: *Modellierung des Einflusses der Düsenströmung auf den Zerfall von Diesel-strahlen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale (2009)
- 24 Krüger, C.: *Validierung eines 1D-Spraymodells zur Simulation der Gemischbildung in direkt-einspritzenden Dieselmotoren*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen (2001)
- 25 Kooij, S.; Sijs, R.; Denn, M. M.; Villermaux, E.; Bonn, D.: *What determines the drop size in sprays?* Physical Review X **8** (2018) 031019, 13 Seiten
- 26 *Folienprüfung*. In: Grellmann, W.; Bierögel, C.; Reincke, K. (Hrsg.): *Wiki Lexikon der Kunststoffprüfung und Diagnostik*. Polymer Service GmbH Merseburg, Merseburg (2021), <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Folienprüfung>
- 27 Girifalco, L. A.; Good, R. J.: *A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension*. The Journal of Physical Chemistry **61** (1957) S. 904 – 909
- 28 Kaelble, D. H.: *Dispersion-polar surface tension properties of organic solids*. The Journal of Adhesion **2** (1970) S. 66 – 81
- 29 Owens, D.; Wendt, R.: *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science **13** (1969) S. 1741 – 1747

## Abschlussbericht zum Teilprojekt ZAFT/PSM

### **„Untersuchungen zur Erfassung elektrostatischer Aufladungen beim Sprühprozess sowie zum elektrostatischen Aufladungsverhalten sprüh-mikronisierter Wachse im Zusammenhang mit kinetischen Vorgängen der Tröpfchenbildung von Wachsen und wachsähnlichen Werkstoffen“**

Im Auftrag des PSM Polymer Service GmbH Merseburg

**im Gesamt-Forschungsprojekt:**

**„Erforschung der Kinetik der Tropfenentstehung und von elektrostatischen Prozessen bei der Sprühmikronisierung von polymeren Wachsen – KinEIMI“**

Bearbeiter: V. Krönert, E. Scobel, A. Toth, R. Bauer  
(in Teilaufgaben Unterstützung durch A. Lancho)

Bearbeitungszeitraum: 2019 – 2020 / Aufgaben in der Verlängerung bis August 2021

Abschlussbericht September / Oktober 2021

## Inhaltsverzeichnis

1	Einordnung in das Gesamtprojekt und Schwerpunkte des Teilprojektes.....	2
2	Übersicht zum Grundprozess und untersuchten Materialien.....	2
2.1	Überblick zum betrachteten Mikronisierungsprozess und Anlagentechnik.....	2
2.2	Übersicht zu den untersuchten Wachsproben.....	3
2.3	Zusammenfassung der Entwicklungsergebnisse im ersten Berichtszeitraum.....	4
3	Betrachtungen zu prinzipiellen Möglichkeiten elektrostatischer Effekten auf das Materialverhalten und den Prozess .....	4
4	Untersuchungen zum Verhalten der Wachse unter dem Aspekt der elektrostatischen Aufladung.....	5
4.1	Zusammenhang zwischen mikronisierten Wachsen und elektrostatischen Eigenschaften .....	5
4.2	Vergleich von Eigenschaften mikronisierter Wachse und Prüfkörper – Aufladung von Wachsschüttungen .....	6
4.3	Untersuchung des Ladungsverhaltens bei Variation der Paarung Wachse und Messbehältermaterial.....	8
5	Elektrostatische Messungen während des Mikronisierungsprozesses an der Anlage des ifn FTZ.....	10
6	Untersuchungen zum elektrostatischen Aufladeverhalten der Wachse im Zusammenhang mit der Agglomeratbildung und -vermeidung.....	10
6.1	Mikroskopische Untersuchungen .....	10
6.2	Elektrostatische Untersuchungen an Wachsen zur Untersetzung der Aussagen zum Prozessverhalten und Agglomeratvermeidung.....	12
6.3	Bewertung des Einflusses von Agglomeratbildung und Fließverhalten mikronisierter Wachse.....	14
7	Systembetrachtung und Ergebnisdiskussion .....	17
8	Zusammenfassung.....	19

## **1 Einordnung in das Gesamtprojekt und Schwerpunkte des Teilprojektes**

Im Gesamtprojekt stand die Problematik der definierten Ausbildung von sphärischen Wachspartikeln und die Vermeidung der Agglomeratbildung dieser Partikel beim der Sprühmikronisierung und beim weiteren Handling im Mittelpunkt. Insbesondere die Agglomerate treten in den Produktions-, Lager- und Transportprozessen in unterschiedlicher Stärke auf. Deshalb waren wesentliche Schwerpunkte, die Einflüsse von Materialzusammensetzung, Umgebungsbedingungen und weiteren Effekten, wie insbesondere der elektrostatischen Aufladung, zu untersuchen und eine Verbesserung der Ergebnisse der Sprühmikronisierung zu erreichen.

Dabei waren die Anlagentechnik und die werkstofftechnischen und verfahrenstechnischen Aufgaben in der Bearbeitung beim Projektpartner ifn FTZ, das über die entsprechenden Ausrüstungen und Werkstoffe verfügt. Der Projektpartner PSM brachte seine Kompetenzen in der Materialuntersuchung und in der Betrachtung von kinetischen Vorgängen bei der Tropfenbildung und bei Phasenübergängen flüssig-fest in das Gesamtprojekt ein.

Innerhalb der Gesamtproblemstellung waren Teilaufgaben vom ifn FTZ und vom PSM beim ZAFT e.V. an der HTW Dresden zu untersuchen, insbesondere wieweit elektrostatische Effekte und Ursachen zu der Agglomeratbildung beitragen, wie diese experimentell an den Wachsen und an der Anlage ermittelt werden können und welche Maßnahmen zur Verbesserung der Prozess- und Anlagengestaltung abgeleitet werden können. Das Teilprojekt mit PSM orientierte sich insbesondere an elektrostatischen Untersuchungen, die die Untersuchungen beim PSM zu werkstofftechnischen und verfahrenstechnischen Effekten der Sprühmikronisierung und dabei auftretenden Effekte bei der Tropfenbildung und Wachspartikelverhalten flankieren. Diese Teilaufgaben wurden entsprechend des Untersuchungs- und Erkenntnisfortschritts untersetzt bzw. im Sinne des Gesamtergebnisses präzisiert.

Der vorliegende Bericht fasst aufbauend auf den Ergebnissen vom ersten Berichtszeitraum die Ergebnisse aus dem abschließenden Berichtszeitraum zusammen. Ausgewählte grundlegende Betrachtungen sind in den Berichten beider Teilprojekte des ZAFT enthalten, um in beiden Berichten eine geschlossene Darstellung zu ermöglichen.

## **2 Übersicht zum Grundprozess und untersuchten Materialien**

### **2.1 Überblick zum betrachteten Mikronisierungsprozess und Anlagentechnik**

Die Sprühmikronisierung wird am ifn FTZ in speziellen Anlagen ausgeführt, wobei entsprechend der Produktionsmenge diese in ihrer Größe dimensioniert sind. Im oberen Teil der Anlage werden die flüssigen Wachse versprüht, die in dem großen senkrechten Sprühraum als Tropfen sich abkühlen und zu überwiegend kugelförmigen Partikeln erstarren, die am unteren Ende des Sprühraumes durch die Trichterform über eine Behälterzuführung (Rohr) in einen Prozessbehälter geleitet werden.



### **Systemaufbau**

Materialaufbereitung

Versprühdüse

Versprühraum

Auffangtrichter

Behälterzuführung

Behälter

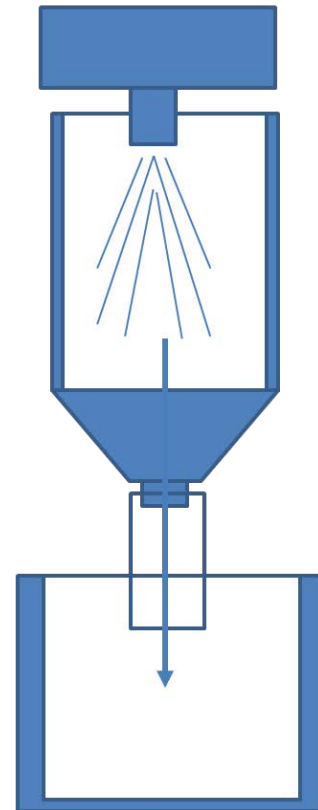


Abbildung 1: Sprühmikronisierungsanlage für Wachse beim ifn FTZ

## 2.2 Übersicht zu den untersuchten Wachsprouben

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht zu den untersuchten Wachsmaterialien, die als Proben in unterschiedlicher Form durch das ifn für die Untersuchungen am ZAFT bereitgestellt wurden.

Tabelle 1: Probenübersicht aller untersuchten Wachse im Projekt KinEIMI

Probe	PE-Wachs	Additiv	Partikelgröße
1	unpolar		
2	unpolar	Atmer 262	
3	polar		
4	polar	Atmer 262	
5	polar	Atmer 230	
6	polar	Atmer 110	
7	unpolar	Exo 122	D50 = 7,8 µm, D99 = 29,8 µm
8	unpolar	Ethomeen O/12	D50 = 7,6 µm, D99 = 29,3 µm
9	unpolar	Ethomeen C/12	D50 = 7,4 µm, D99 = 34,9 µm
10	unpolar	Ethomeen T/12	D50 = 8,8 µm, D99 = 34,5 µm
11	unpolar	Ethomeen T/15	D50 = 7,9 µm, D99 = 29,7 µm
12	polar	Exo 122	D99 = 32 µm
13	polar	Ethomeen O/12	D99 = 29 µm
14	polar	Ethomeen C/12	D99 = 28 µm
15	polar	Ethomeen T/12	D99 = 25 µm
16	polar	Ethomeen T/15	D99 = 27 µm

### **2.3 Zusammenfassung der Entwicklungsergebnisse im ersten Berichtszeitraum**

Für ausführliche Darstellungen wird auf den Milestonebericht des ifn FTZ verwiesen. Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse und Erkenntnisse gewonnen:

Erste Ladungsmessungen der Wachspulver 1 bis 6 im Ruhezustand, die in PE-Gebinden lagerten, zeigten, dass die additivhaltigen Wachse stärker negativ geladen waren als die Wachse ohne Additiv.

Weitere Aufladungsversuche zeigten bei allen Wachsen eine Erhöhung der Ladung mit der Zeit. Die Ladungsmessungen erfolgten mit einem Feldstärkenmessgerät.

Es folgten Messungen zur Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Behältermaterialien (ableitfähig/ nicht ableitfähig) auf die elektrostatische Aufladung/Entladung von Wachspulvern. Dabei zeigte sich, dass sich in der ableitfähigen Tüte nach Schütteln im Laborschüttler Agglomerate bildeten, die Ladung jedoch niedrig blieb.

Aus diesen Versuchen und insbesondere aus dem letzten Versuch wurde geschlussfolgert, dass die elektrostatische Aufladung nicht als dominante Ursache für die Agglomeratbildungen darstellbar ist.

Bei Untersuchungen von anlagen- und prozesstechnischen Bedingungen vor Ort bezüglich von Mikronisierungsversuchen bei ifn FTZ wurden verschiedene Messanordnungen erprobt und ausgewertet.

### **3 Betrachtungen zu prinzipiellen Möglichkeiten elektrostatischer Effekten auf das Materialverhalten und den Prozess**

Die Entstehung elektrostatischer Aufladungen an Oberflächen von Festkörpern, Partikeln sowie Grenzflächen von Flüssigkeiten beruht auf der Verschiebung oder dem Austausch von Ladungsträgern, insbesondere von Elektronen, ggf. auch Ionen. Der Austausch von Ladungsträgern kann typischer Weise durch Berührung von Materialien mit unterschiedlicher Elektronenaustrittsenergie erfolgen. Dabei nehmen isolierende Materialien mit höherer Elektronenaustrittsenergie (als Akzeptoren bezeichnet) Elektronen auf. Demgegenüber geben die Donatoren mit geringerer Elektronenaustrittsenergie mit hinreichend vielen frei beweglichen Elektronen Elektronen abgeben. Besteht eine direkte enge Berührung (<10 nm) der Oberflächen von Akzeptor und Donator, bildet sich aufgrund der unterschiedlichen Elektronenaustrittsenergien eine Doppelschicht im Grenzschichtbereich, die bei Trennung der beiden zu einer positiven Oberflächenladung beim Donator und negativen Ladung beim Akzeptor führt. Die Aufladungsstärke ist dabei abhängig von den Unterschieden der materialbedingten Elektronenaustrittsenergie, der Intensität der Berührung (z.B. Reibung), der Einflüsse der Trennung von Donator und Akzeptor sowie weiterer geometrischer Effekte und Umgebungsbedingungen.

Für Teilaufgaben beim ZAFT wurden deshalb für die speziellen Problemstellungen der Sprühmikronisierung derartige elektrostatische Effekte im Zusammenspiel mit der Partikelaufladung und den Prozess-, Lager- und Transportgeräten als besonderer Schwerpunkt untersucht.

Doppelschichten elektrostatischer Aufladungen können sich auch bei strömenden Flüssigkeiten in den Grenzschichten unterschiedlicher Flüssigkeiten bzw. zwischen Flüssigkeit und Rohrsystem ausbilden. Meist ist die Aufladung durch die Betrachtung der auftretenden Ionen in der Flüssigkeit zu beschreiben. Die Ausbreitung der Ladungen über das Strömungsprofil der Flüssigkeit ist abhängig von der Leitfähigkeit und bei den hier betrachteten Wachsen als sehr gering einzuschätzen. Entsprechend der Untersuchungen in der ersten

Projekthälfte können unter den vorliegenden Bedingungen keine relevanten Einflüsse auf die Agglomeratbildung bestätigt werden.

Eine elektrostatische Aufladung von Partikel oder Anlagenteilen durch elektrische Felder als weitere elektrostatische Ursachen können durch den in der gemeinsamen Arbeit zugänglichen Aufbau der Anlagentechnik und der in den ersten Projektetappen untersuchten Materialverhalten als nicht relevant eingestuft werden.

Unter den weiteren möglichen speziellen Effekten der elektrostatischen Aufladung sind Dipoleffekte bei bestimmten Materialien zu nennen. Diese Effekte setzen die materialtechnische Möglichkeit einer Ausbildung unterschiedlicher Polungen / Aufladung in einem abgegrenzten Materialbereich voraus, die meist durch Polymereigenschaften oder Ionenbildung bestimmt sind. Besondere Formen sind Elektrete (elektrisch isolierendes Material) mit Materialien bzw. Materialpaarungen, die eine Ladungsspeicherung und Polarisierung bringen. Diese Effekte bei Materialien, die bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes während thermischer Prozesse die Polarisierung entwickeln, konnten für die im Projekt untersuchten Wachse in diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Schlussfolgernd konzentrieren sich die Untersuchungen auf das elektrostatische Verhalten der Wachse, deren verfahrenstechnischen Einschätzung und der möglichen Einflussnahme.

## **4 Untersuchungen zum Verhalten der Wachse unter dem Aspekt der elektrostatischen Aufladung**

### **4.1 Zusammenhang zwischen mikronisierten Wachsen und elektrostatischen Eigenschaften**

Isolierende Medien, wie z.B. viele Polymere sind unter Berücksichtigung ihrer elektrostatischen Eigenschaften „aufladbar“. Wachse als Polymere nehmen unter den Polymeren bezgl. Ihrer Aufladbarkeit jedoch eine Sonderstellung ein. In den Untersuchungen des Projektes sollen die elektrostatischen Eigenschaften von Polyolefin-Wachsen (polar und unpolar) im Zusammenhang mit ihrer speziellen Herstellungsform der Mikronisierung ermittelt werden.

Polare mikronisierte Wachse mit hydrophilen und polarem Charakter sind dabei oft geschmeidiger und flexibler als klassische unpolare Wachse.

Erste Ergebnisse zu Untersuchungen zur elektrostatischen Aufladung mikronisierter Polyolefinwachse (Polyethylenwachse) sind bereits in dem Zwischenbericht vom 06.04.2020 niedergelegt worden.

In diesem Projektabschnitt wurden die elektrostatischen Eigenschaften (Aufladbarkeit) von vier an unterschiedlichen Tagen mikronisierten polaren und unpolaren Polyethylen-Wachsen untersucht. Die Wachsproben wurden vom ZAFT sowohl den Auffanggebinden beim Mikronisieren als auch bei Probe 4 einer angelieferten PE-Flasche entnommen. Bei der Mikronisierung der unpolaren Wachse bildeten sich an der scharfen Kante der Düse Fäden.

PE-Wachs Nr. 1:	unpolar (Fäden); konv. Sack	mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020
PE-Wachs Nr. 2:	unpolar (Fäden); konv. Sack + Atmer 262	mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020
PE-Wachs Nr. 3:	polar; konv. Sack	mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020
PE-Wachs Nr. 4:	(„springendes Wachs“)	mikronisiert am ifn FTZ 03.08.2020

Das Versuchsziel bestand bei diesen Untersuchungen in der Ermittlung von Auflade-Erscheinungen und Auflade-Unterschieden nach Friktion der Proben unter vergleichbaren Bedingungen (nach 2 Minuten Schütteln im gleichen Gebinde). Das Versuchsgebilde bestand aus einer 100 ml-Kunststoffflasche von Versuchswachs 4 (PE-Wachs vom ifn FTZ als *relativ*

stark elektrostatisch aufladbar bezeichnet). Die Aufladung wurde mit dem Feldstärkenmessgerät PFM-711 A 1454 ermittelt.

Tabelle 2: Feldstärkemessungen

Nr.	Wachsart	Aufladung [V/inch]			Bemerkung
		im Transport-Plaste-Gebinde	auf Plasteplatte	nach 2 min Schütteln	
1	unpolar (Fäden); konv. Sack	-275	-50	-70	Wachs schlecht handelbar, da starke Fadenbildung
2	unpolar (Fäden) konv. Sack + Atmer 262 <sup>1)</sup> ;	-0,2	-15	170	Wachs schlecht handelbar, da starke Fadenbildung
3	polar; konv. Sack	95	-0,4	-32	
4	PE-Wachs rel. stark elektrost. aufladbar	-90 auf Uhrglas	-300	-1300	

1) Ethoxylatedamine

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen, dass die ermittelte Aufladung aller Wachse auch nach friktionaler Behandlung sehr gering ist. Es wurden keine Aufladungen im Hochspannungsbereich (kV), wie sie typischerweise bei elektrostatisch aufladbaren Polymeren auftreten, gemessen. Lediglich das PE-Wachs mit vom ifn FTZ vermuteter rel. starker elektrostatischer Aufladbarkeit (Wachs 4) wies nach dem Schütteln (Versuch Aufladung durch Friktion) in der eigenen Plasteflasche eine geringfügig stärkere Aufladung auf als die Wachse 1-3.

#### 4.2 Vergleich von Eigenschaften mikronisierter Wachse und Prüfkörper – Aufladung von Wachsschüttungen

Mikronisierte Wachse liegen in einer speziellen Form stark zerkleinert in relativ gleichmäßiger Partikelform vor. Die Partikelgrößenverteilungen mikronisierter Wachse (Bild 1 und 2) zeigen, dass die Kornobergrenzen deutlich unter 100µm liegen. Die Korngrößen-Maxima liegen bei 5-25 µm. Die von uns untersuchten mikronisierten Wachse wurden durch Zerstäuben mittels Sprühkühlung hergestellt.

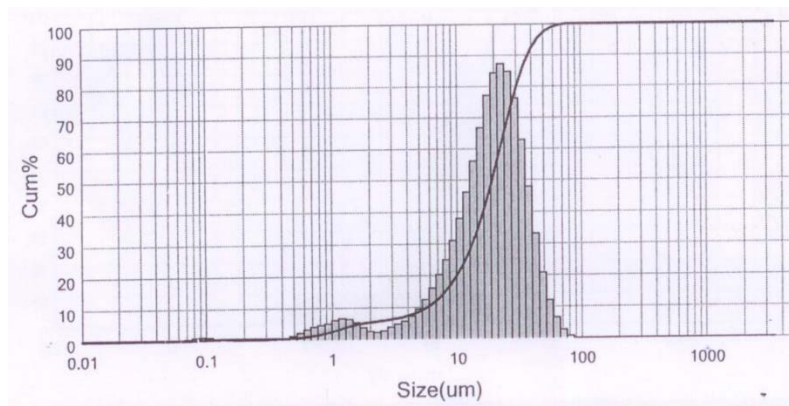


Abbildung 2: Partikelgrößenverteilung mikronisiertes Polyesterwachs

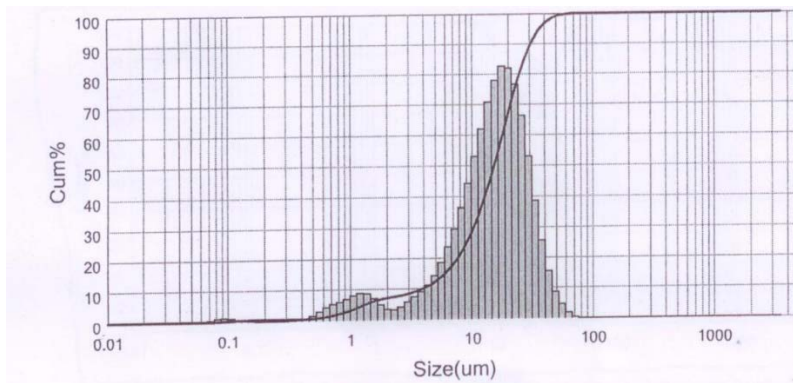


Abbildung 3: Partikelgrößenverteilung mikronisiertes unpolares Polyesterwachs mit Atmer 262

Die Partikelgrößenverteilungen wurden uns dankenswerter Weise vom ifn FTZ zur Verfügung gestellt. Aus beiden Abbildungen geht hervor, dass die für mikronisierte Wachse typischen Korngrößenverteilungen nicht von der Polarität und auch nicht von Additivzugaben abhängig sind.

Neben den Versuchen direkt mit den mikronisierten Wachsen wurden auch Versuche mit Wachspresskörpern aus mikronisierten Wachsen durchgeführt. Für die Versuche im hier betrachteten letzten Projektabschnitt dienten ausschließlich mikronisierte Wachse und nicht die Wachspresskörper.

Beim Handling mit Schüttgut (mikronisierte Wachse werden in diesem Falle als Schüttgut betrachtet)

kann erfahrungsgemäß mit elektrostatischen Aufladungen gerechnet werden. Wachse und organische Polymere gehören zu Produkten (Schüttgütern) mit einem mittleren bzw. höherem spezifischen Widerstand. Deshalb kann auch die Ermittlung des spezifischen Widerstandes zur Beurteilung der elektrostatischen Aufladbarkeit herangezogen werden.

Mit einer Versuchsreihe am ZAFT wurde die mögliche elektrostatische Aufladung von Wachs-schüttungen durch Ermittlung des spezifischen Widerstandes ermittelt (Kontaktaufladung bei Schüttungen). Mit diesen Versuchen sollte geklärt werden, ob und in welcher Höhe mikronisierte Wachse als Produkte mit einem von Hause aus hohem spez. Widerstand aufladbar sind. Als aufladbares Referenzpulver diente ein sehr gut aufladbarer Pulverlack.

Versuchsmaterialien:

PE-Wachs Nr. 3:	polar; konv. Sack	mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020
PE-Wachs Nr. 4	(„springendes Wachs“)	mikronisiert am ifn FTZ 03.08.2020
Referenzmuster:	Pulverlack NE 05573-1, Polyester Interpon 610 glatt glänzend, Jungheinrich-Gelb	

Die Wachsproben und das Referenzmuster wurden nur bei Schüttdichte vermessen, die Verdichtung in der Messzelle erfolgte nur durch Klopfen; die Proben wurden nicht gedrückt oder gepresst.

Die Messspannung betrug 500 V, als Messgerät diente das Widerstands-Messgerät MillTo 3 der Firma Fischer. Die Messungen erfolgten bei einer Raumtemperatur von 20 °C und einer rel. LF von 49 %.



Abbildung 4: Widerstandsbestimmung von Wachs Nr. 3



Abbildung 5: Widerstandsbestimmung PE-Pulverlack Jungheinrich-Gelb

Ermittelte spez. Widerstände:

Wachs Nr. 3 (polar; konv. Sack):	$0,7 \cdot 10^{12} \text{ Ohm} \dots 5,0 \cdot 10^{13} \text{ Ohm}$
Wachs Nr. 4 („springendes Wachs“):	$1,0 \cdot 10^{13} \text{ Ohm} \dots 8,2 \cdot 10^{13} \text{ Ohm}$
Pulverlack Polyester, Gelb:	$0,2 \cdot 10^{15} \text{ Ohm} \dots 1,6 \cdot 10^{15} \text{ Ohm}$

Die Messungen der Schüttgüter mikronisiertes Wachs und Referenz-Pulverlack ergaben, dass die Widerstandswerte beider mikronisierter Wachse um zwei Zehnerpotenzen niedriger lagen als der Widerstandswert des Referenz-Pulverlackes. Trotzdem sind die Widerstandswerte beider mikronisierter Wachse noch rel. hoch. Noch niedrigere Werte können schnelles Entladen der Wachse erklären und damit auch ihre geringen Aufladewerte.

#### 4.3 Untersuchung des Ladungsverhaltens bei Variation der Paarung Wachse und Messbehältermaterial

Zur messtechnischen Untersuchung des Einflusses vom Behältermaterial auf das Ladungs-Zeit-Verhalten im Zusammenhang mit Agglomeratbildung wurde die Wachse (Probe 7 bis 16) jeweils in einem PET-Becher (A) und einem Aluminium-Becher (B) gefüllt.

(A) Bei den im PET-Becher untersuchten Wachse zeigte ausschließlich Probe 7 eine positive Ladung. Über den Messzeitraum von 10 min kam es zu einem sehr leichten Ladungsabfall. Die unpolaren Proben 8 bis 11 zeigten nahezu identische Messwerte.

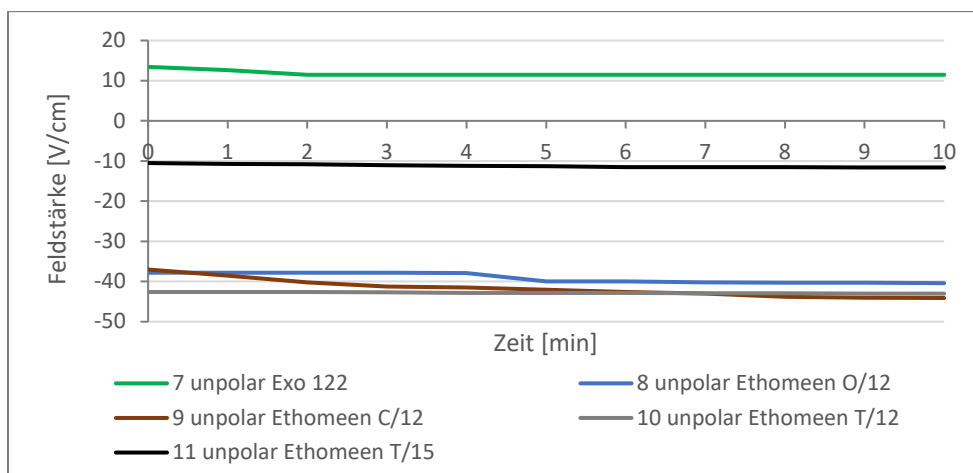


Abbildung 6: Ladungs-Zeit-Verhalten von unpolaren Wachsen in PET-Becher

Alle polaren Proben wiesen ebenfalls sehr ähnliche leicht negative Ladungen auf. Ein Trend bezüglich Antistatistikmittel oder Polarität der Wachse konnte nicht ermittelt werden.

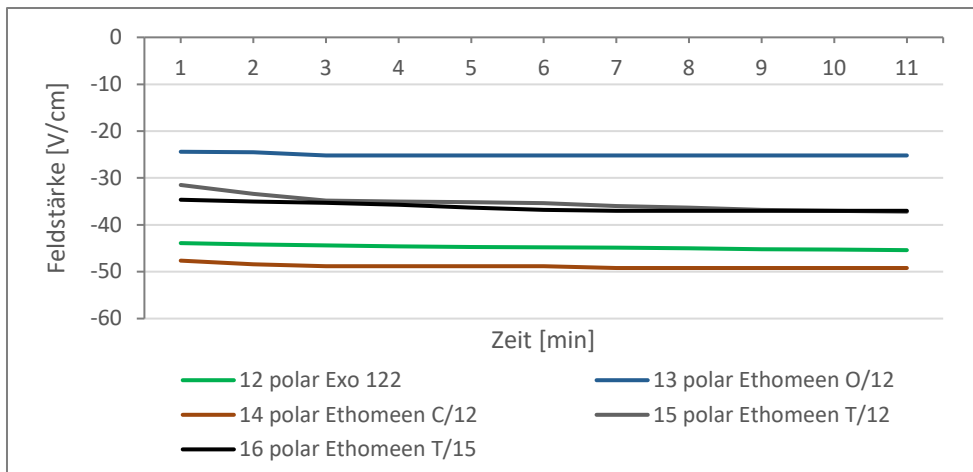


Abbildung 7: Ladungs-Zeit-Verhalten von polaren Wachsen in PET-Becher

(B) Bei den im Aluminium-Becher untersuchten Wachsen zeigten nur die Proben 7 und 11 eine positive Ladung. Über den Messzeitraum kam es bei allen Proben zu keiner Ladungsänderung. Im Vergleich zu den Messungen im PET-Becher zeigten sich generell im Aluminium-Becher geringere Feldstärken, die jedoch vernachlässigbar gering sind.

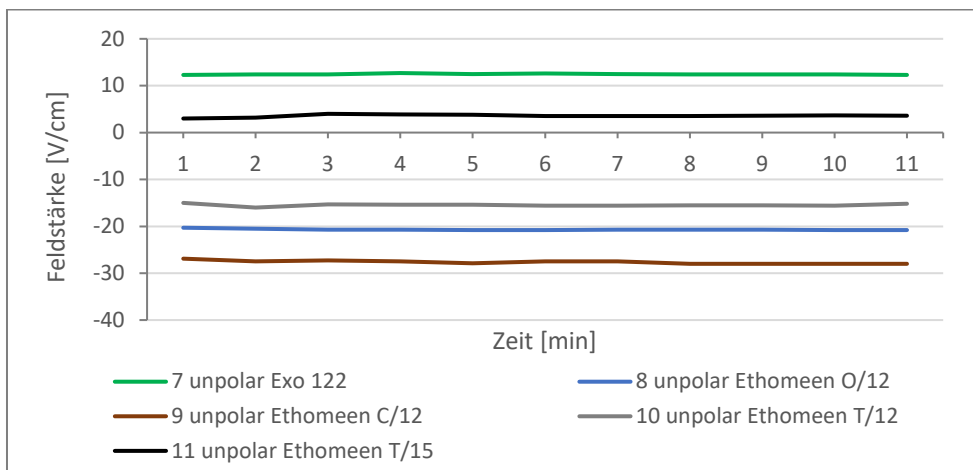


Abbildung 8: Ladungs-Zeit-Verhalten von unpolaren Wachsen in Aluminium-Becher

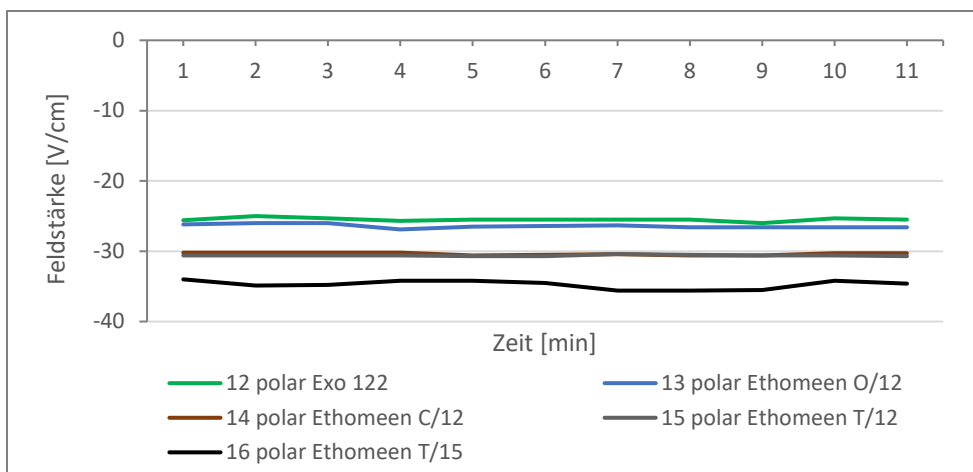


Abbildung 9: Ladungs-Zeit-Verhalten von polaren Wachsen in Aluminium-Becher

## 5 Elektrostatische Messungen während des Mikronisierungsprozesses an der Anlage des ifn FTZ

Ziel der Elektrostatische Messungen während des Mikronisierungsprozesses an der Anlage des ifn FTZ waren Insbesondere an verschiedenen Bereichen der Anlage elektrostatische Effekte in Abhängigkeit vom Versuchsaufbau an Düse und Fass zu messen. Zudem sollte der Einfluss des Behältermaterials charakterisiert werden.

Für die elektrostatischen Untersuchungen während der Mikronisierung stand ein unpolares PE-Wachs ohne Additive (Probe 1) zur Verfügung.

Bei der Messung mittels Kugelelektrode im Sprühstrahl wurden ohne Ionisierungsdüse 30 V/Inch und mit Ionisierungsdüse 20 V/Inch gemessen. Das mikronisierte Wachs wurde in einem ableitfähigen Sack aufgefangen, dennoch bildeten sich sofort Agglomerate. Zudem war nur eine sehr geringe Ladung messbar. Nach dem Umfüllen in ein Blechgebilde betrug die Ladung 2,8 kV/Inch.

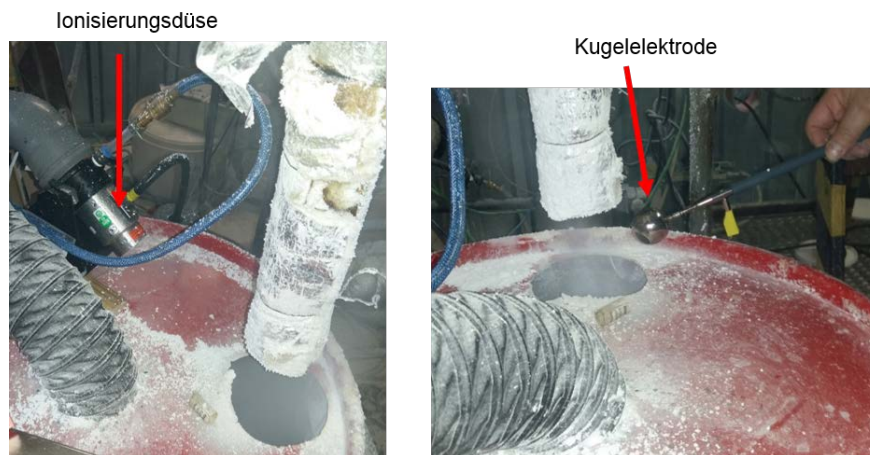


Abbildung 10: Elektrostatische Messungen während des Mikronisierungsprozess von unpolarem PE-Wachs ohne Additive

In einem weiteren Versuch wurde das Fass isoliert aufgestellt. Das Fass wies eine minimale Ladung von wenigen V/Inch auf und im Sprühstrahl wurden ebenso nur 24 V/Inch gemessen.

Während des Einsatzes sind keine Partikel an der Kugelelektrode haften geblieben, demnach fand keine Partikelaufladung im Sprühstrahl an der Düse statt.

Da äußere Versuchsbedingungen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur, einen Einfluss auf das Prozessgeschehen haben können, wurden Wiederholungsversuche an einem anderen Tag durchgeführt. Die Ergebnisse unterschieden sich nicht voneinander.

## 6 Untersuchungen zum elektrostatischen Aufladeverhalten der Wachse im Zusammenhang mit der Agglomeratbildung und -vermeidung

### 6.1 Mikroskopische Untersuchungen

Ziel bei den mikroskopischen Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit der Wachspartikel war es, einen Erkenntnisgewinn über Kontaktstellen, Grenzflächen, Einzelpartikel oder Clusterbildung zu erlangen.

Es zeigten sich Cluster (Proben 1 bis 6). Einzelpartikel waren nicht sichtbar. Aufgrund gerätetechnischer Limitierung konnten über Haftungseffekte, Grenzflächen und Kontaktstellen keine Aussagen getroffen werden.

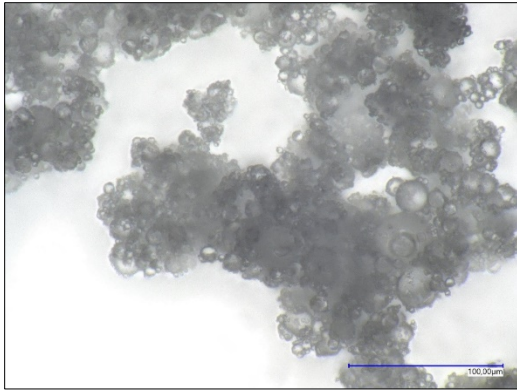


Abbildung 11: mikroskopische Aufnahme von PE-Wachs ohne Additive; Mikroskop 2D-Digitalmikroskop VHX-7000 Keyence

Bei den Untersuchungen der Proben 7 - 16 wurden stark unterschiedliche große Agglomerate sichtbar. Im Unterschied zu den am ifn FTZ gemessenen D99-Werten waren sie deutlich größer. Dies könnte durch Lagerungs- und Transportbedingungen und damit einhergehender Reibung untereinander und an der Gebindewand verursacht worden sein. Experimentell waren jedoch solche Effekte nicht nachstellbar.

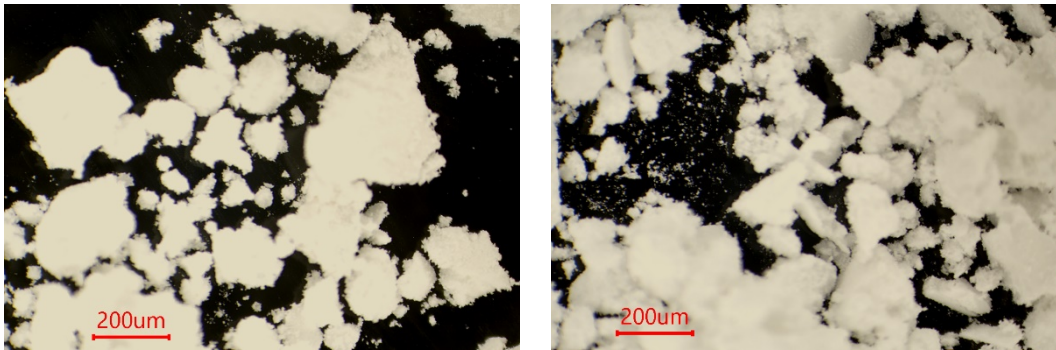


Abbildung 12: links Probe 7, rechts Probe 8; Mikroskop Bresser, Micro Cam II20MP1

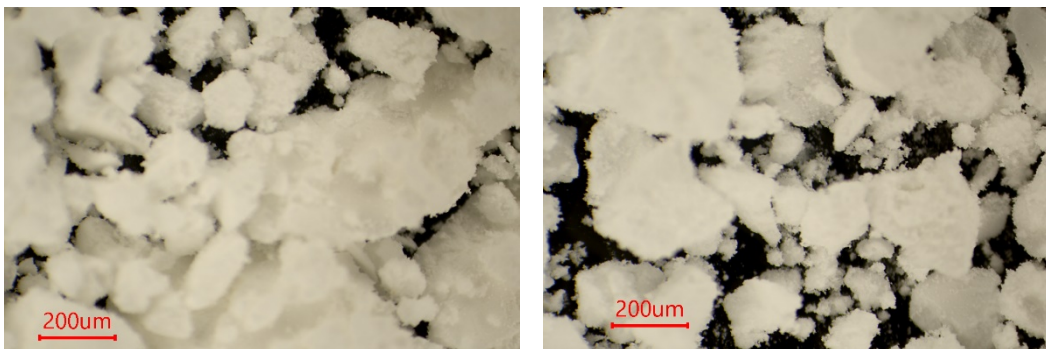


Abbildung 13: links Probe 9, rechts Probe 10

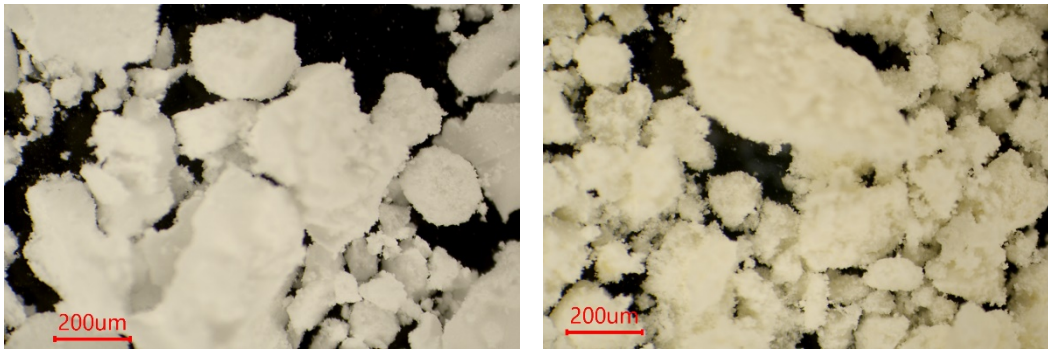


Abbildung 14: links Probe 11, rechts Probe 12

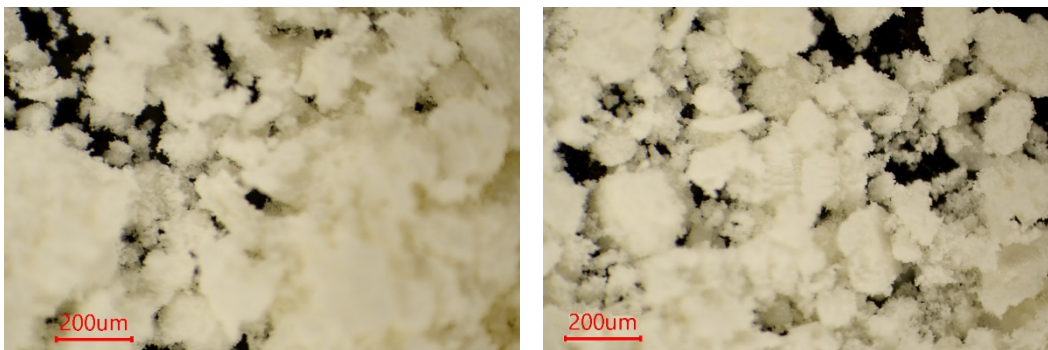


Abbildung 15: links Probe 13, rechts Probe 14

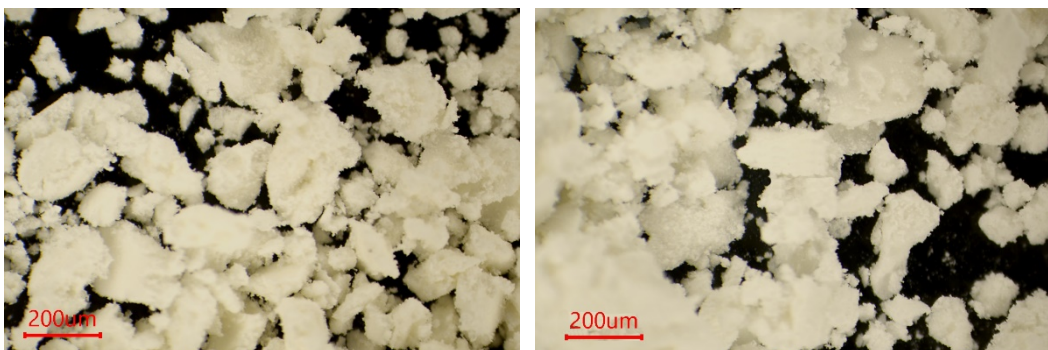


Abbildung 16: links Probe 15, rechts Probe 16

## 6.2 Elektrostatische Untersuchungen an Wachsen zur Untersetzung der Aussagen zum Prozessverhalten und Agglomeratvermeidung

Eine der wichtigsten Aufgabenstellungen für das Projekt ist die Klärung der Ursachen für die immer wieder aufgetretenen Agglomerat Bildungen bei mikronisierten Wachsen. Es ist bekannt, dass durch Sprühen hergestellte mikronisierte Wachse (z.B. bei ihrer Verarbeitung in Druckfarben- und Lacksystemen) in weitaus größerem Maße zur Agglomerat Bildung neigen als durch Mahlen hergestellte Produkte gleicher Wachszusammensetzung und gleicher Korngröße. Bezüglich der Agglomeratbildung bei diesen Stoffen ist natürlich auch eine mögliche elektrostatische Aufladung der mikronisierten Wachse bei der Herstellung und bei der ihrer weiteren Verarbeitung zu charakterisieren.

Die im Projekt untersuchten mikronisierten Wachse werden in einem Sprühprozess hergestellt, bei dem eine heiße, niedrigviskose Wachsschmelze durch eine Düse gepresst wird und in sehr feine Wachströpfchen zerstäubt wird. Bei der anschließenden Abkühlung erstarren diese Wachströpfchen zu idealerweise kugelförmigen Partikeln mit Korngrößen im Mikrometerbereich. Durch Phasenübergänge fest-fest in Stadium nascenti der Wachskügelchen selbst und auch später im Transportgebilde ist eine Agglomeratbildung nicht

ausgeschlossen. Die Agglomerate halten zusammen aufgrund von physikalischen Kräften zwischen den Partikeln selbst und auf Grund der wachstypischen haptischen Effekte. Ein wichtiges Ziel der Arbeiten dieses Projektes ist zu klären, ob und in welcher Weise mögliche elektrostatische Aufladungen mikronisierter Wachse zur Agglomeratbildung beitragen können.

Zur Klärung dieser Fragestellung wurden in diesem Projektabschnitt mögliche elektrostatische Aufladungen mikronisierter Wachse

1. im Feld einer Corona-Entladung einer Nadelelektrode und
2. Ablenkung mikronisierter Wachse im Ionenwind einer Nadelelektrode (70kV)

untersucht.

Die Versuchsmaterialien waren wiederum:

PE-Wachs Nr. 3: polar; konv. Sack mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020

PE-Wachs Nr. 4: („springendes Wachs“) mikronisiert am ifn FTZ 03.08.2020

Referenzmuster: Pulverlack NE 05573-1, Polyester Interpon 610 glatt glänzend, Jungheinrich-Gelb

### 1 Aufladung mikronisierter Wachse im Feld einer Corona-Entladung einer Nadelelektrode

In dieser Versuchsserie wurde geklärt, ob mikronisierte Wachse im Feld einer Corona-Entladung hinreichend aufladbar sind. Bei erfolgter Aufladung kommt es dann zur nachfolgenden gegenseitiger Abstoßung der Wachspartikel.

Die Versuche wurden mit dem Hochspannungserzeuger HER 26/01 mit einer Nadelelektrode durchgeführt. Die Versuchsspannung betrug 70 kV negativ. Auf ein geerdetes Blech wurden die Versuchsmaterialien aufgebracht, die gemessene Spannung am Blech betrug 25 KV. Die Messungen erfolgten bei einer Raumtemperatur von 20 °C und einer rel. LF von 52 %.



Abbildung 17: Verhalten Wachs Nr.3 im Corona-Feld einer Nadelelektrode



Abbildung 18: Verhalten eines aufladbaren Pulverlackes im Coronafeld einer Nadelelektrode

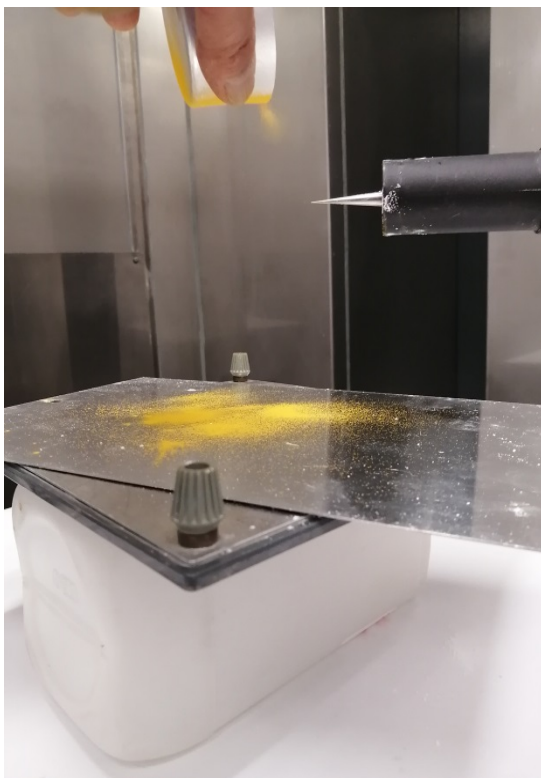
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die Versuchswachse Nr. 3 + 4 im Gegensatz zum Pulverlack praktisch nicht im Feld einer Corona-Entladung einer Nadelelektrode aufladbar sind. Abbildung 17 belegt, dass es im Falle von Wachs Nr. 3 zu keiner Aufladung der Wachspartikel im Corona-Feld einer Nadelelektrode kam (praktisch keine

Abstoßung gleichsinnig aufgeladener Teilchen wie in Abbildung 18). Das gleiche Ergebnis wurde erzielt bei Wachs Nr. 4.

## 2. Ablenkung mikronisierter Wachse im Ionenwind einer Nadelelektrode

Kleine Teilchen werden im Ionenwind ablenkt und laden sich im Feld einer Corona-Entladung auf. Mit dieser Versuchsserie sollte die Frage geklärt werden, ob mikronisierte Wachse im Ionenwind ablenkbar sind und damit hinreichend aufladen lassen.

Für diese Versuche wurden erneut mit dem Hochspannungserzeuger HER 26/01 mit einer Nadelelektrode gearbeitet. Die Versuchsspannung betrug wie bereits bei den vorhergehenden Versuchen 70 kV negativ. Um die Ablenkung der Teilchen im Ionenwind demonstrieren zu können, wurde die Kabinenabsaugung ausgeschaltet. Die Messungen erfolgten wieder unter den für diese Versuche bereits bekannten Bedingungen: Raumtemperatur 20 °C und rel. LF von 52 %.



*Abbildung 19: Ablenkung eines Beschichtungspulvers im Ionenwind*

Mit dieser Versuchsserie wurde festgestellt, dass mikronisierte Wachse infolge Agglomeratbildung im Gegensatz zu Pulverlacken nicht im Ionenwind ablenkt werden können und demnach nicht (hinreichend) elektrostatisch aufladbar sind.

### **6.3 Bewertung des Einflusses von Agglomeratbildung und Fließverhalten mikronisierter Wachse**

Die immer wieder auftretende Agglomeratbildung bei mikronisierten Wachsen gehört zum Typ der Aufbauagglomeration ohne Materialbrücken. Dabei lagern sich die einzelnen Partikel selbständig aneinander an und es entstehen als Agglomerate größere Partikelverbände. Die Partikelform der einzelnen Teilchen bleibt weitgehend erhalten. Die Partikelhaftung beruht hierbei vor allem auf van-der-Waals-Kräften und auf elektrostatischen Kräften (Rumpf, H., 1974: Die Wissenschaft des Agglomerierens, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 1). Vielfach

führt die Agglomeration durch Partikelvergrößerung dabei auch zur Verbesserung der Rieselfähigkeit und damit zur Verbesserung der Handlingseigenschaften der Produkte.

Mit dieser Versuchsserie sollen Fragen der Agglomeratbildung bei mikronisierten Wachsen im Zusammenhang der Agglomeratgröße und deren daraus ableitbaren Fließverhalten bearbeitet werden. Dazu wird das Verhalten mikronisierter Wachse in Beflockungsprozessen untersucht.

Mit diesen Untersuchungen wird charakterisiert, inwieweit mikronisierte Wachse im Feld einer Corona-Entladung bei Beflockungsvorgängen hinreichend aufladbar sind und ob die Wachsteilchen nach Passieren des Siebes an einer geerdeten Metallplatte haften bleiben und die Metallplatte damit beschichtet wird. Weiterhin wird durch mikroskopische Untersuchungen geklärt, ob es nach dem Beflockungsvorgang erneut zu Agglomeratbildungen kommt.

Versuchsmaterialien:

PE-Wachs Nr. 3: polar; konv. Sack

mikronisiert am ifn FTZ 30.07.2020

PE-Wachs Nr. 4: („springendes Wachs“)

mikronisiert am ifn FTZ 03.08.2020

Referenzmuster: Pulverlack NE 05573-1, Polyester Interpon 610 glatt glänzend, Jungheinrich-Gelb

Für diese Versuchsserie wurde ein Handflockgerät mit Hochspannungserzeuger HER 26/01 (-70 kV) verwendet. Das Gerät besteht aus dem Applikator mit Corona-Elektroden (Alu-Blechspitzen), einem Sieb mit einer Maschenweite von ca. 0,4 mm und dem batteriebetriebenen Hochspannungserzeuger HER 26/01. Der Abstand Sieb zur Metallplatte betrug ca. 15 cm. Die Messungen erfolgten wieder unter den für diese Versuche bereits bekannten Bedingungen: Raumtemperatur 20 °C und rel. LF von 52 %.

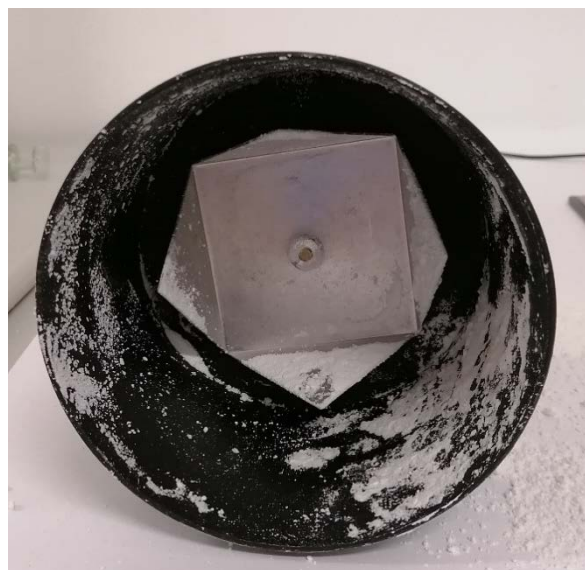


Abbildung 20: links: Handflockgerät mit HS-Erzeuger, rechts: Applikator und Corona-Elektroden

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass beide Versuchswachse nur geringfügig im Feld einer Corona-Entladung (- 70 KV) beim Beflockungsvorgang aufladbar sind. Es kam bei beiden Versuchswachsen nur zu marginalen Abscheidungen am geerdetem Auffang-Metallblech. Die beiden Referenzmaterialien hingegen konnten erwartungsgemäß am geerdeten Metallblech abgeschieden werden.

Es wurde festgestellt, dass nur bei beiden Versuchs-Wachsen kleinere Wachs-Teilchen das Sieb passieren konnten. Die meisten Wachs-Agglomerate hingegen konnten das Sieb nicht passieren.

In einer weiteren Versuchsserie wurde das Agglomerationsverhalten der Versuchsmaterialien im Ionenwind und im Beflockungsvorgang untersucht. Dazu wurden die Größen der Agglomerate vor und nach dem Beflockungsvorgang charakterisiert. Die Messungen erfolgten bei einer Raumtemperatur von 20 °C und einer rel. LF von 49 %.

### Wachs vor Flock-Versuch

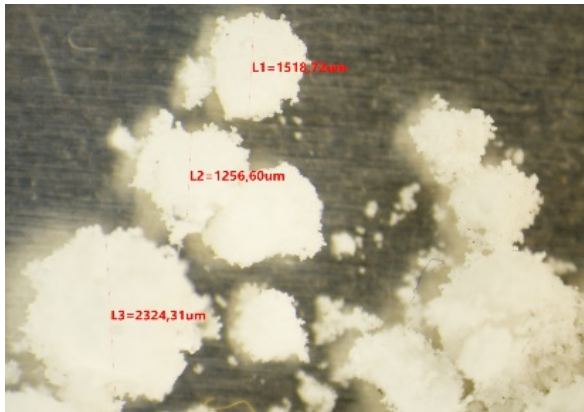


Abbildung 21: Wachs Nr. 3 (PE, mikronisiert, polar), Gemessene Partikel: L1 – 1518 µm; L2 – 1256 µm; L3 – 2324 µm

### Wachs nach Flock-Versuch

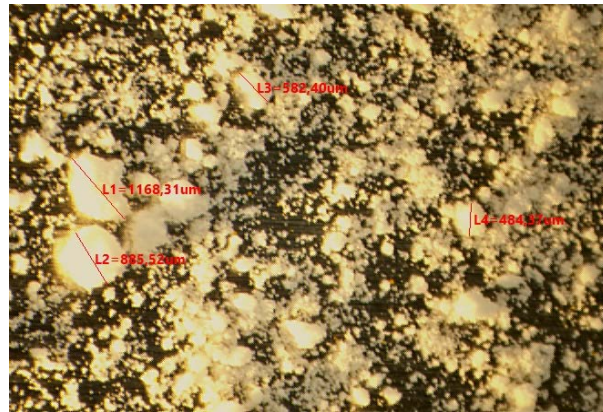


Abbildung 22: Wachs Nr.3 (PE, mikronisiert, polar), nach Beflockungsvorgang, Gemessene Partikel: L1 – 1168 µm; L2 – 886µm; L3 – 582 µm; L4 - 484

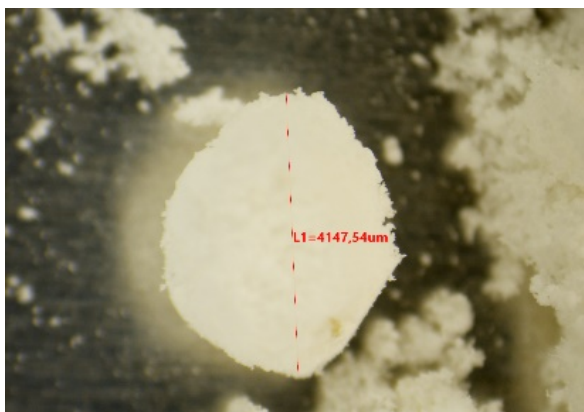


Abbildung 23: Wachs Nr. 4 (PE, mikronisiert, „springendes Wachs“), Gemessenes Partikel: L1 - 4148 µm

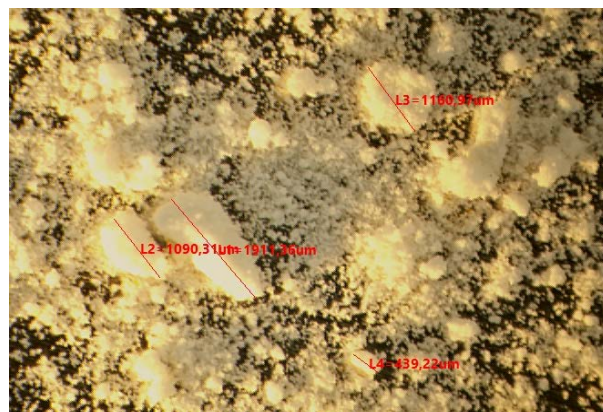


Abbildung 24: Wachs Nr. 4 (PE, mikronisiert, „springendes Wachs“), Gemessenes Partikel: L1 - 4148 µm

Die Auswertung dieser Versuchsserie ergab folgende Sachverhalte und Ergebnisse:

- die Agglomerate sind durchschnittlich bei dem „springendem Wachs“ (Wachs Nr. 4) im ursprünglichen Zustand 3 – 4 mal größer als bei Wachs Nr. 3 und bei in anderen Versuchsserien getesteten mikronisierten Wachsen
- nur kleine Wachspartikel im Gegensatz zu größeren Agglomeraten können das Sieb passieren
- der Teilchentransport erfolgt durch das Sieb nur durch (geringe) Kraft des elektrischen Feldes (Coronantladung/ Ionisation der Luft jedoch spürbar durch Ionenwind)
- Durch die Kraft des elektrischen Feldes (aufgeladen durch die ionisierte Luft = Ionenwind) passieren die kleinen Wachspartikel beider Testwachse das Sieb; die passierenden Partikel beider Wachse scheinen augenscheinlich ähnlich groß zu sein

- Das Agglomerationsverhalten beider mikronisierter Versuchswachse nach dem Beflockungsversuch ist unterschiedlich: Die erneut entstehenden Agglomerate des vermutlich stärker aufladbaren Wachses (Wachs Nr. 4) sind durchschnittlich um ca. Faktor zwei größer als die von Wachs Nr. 3

Als Referenz material diente bei diesen Untersuchungen wieder der elektrostatisch aufladbare Pulverlack.

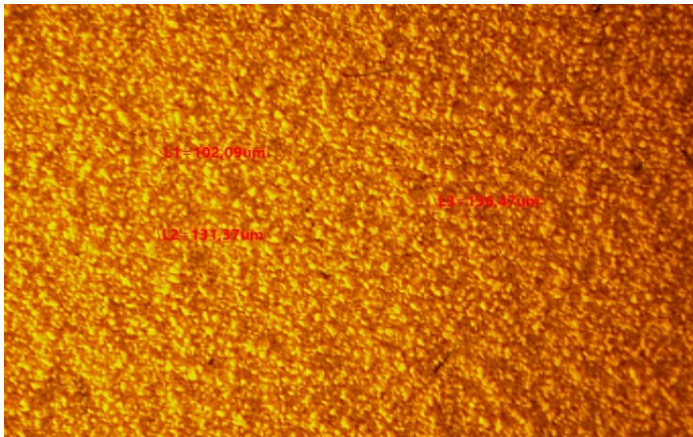


Abbildung 25: Referenz : Polyester-Pulverlack, melonengelb, nach Beflockungsvorgang, Gemessene Partikel: L1 – 102 µm; L2 – 131 µm; L3 – 136 µm

In Auswertung der Versuche mit dem Referenzmaterial ergeben sich folgende Ergebnisse:

- Die Pulverpartikel sind beim Beflockungsvorgang ähnlich wie beim elektrostatischen Pulversprühen übereinander aufgetürmt; 4-5 Partikel bilden einen „Turm“; die Pulver-“Türme“ stehen nebeneinander
- Keine Agglomeratbildung nach Beflockungsvorgang wie bei mikronisierten Wachsen beobachtbar

## 7 Systembetrachtung und Ergebnisdiskussion

Mit den nachfolgenden Betrachtungen sollen die Wechselwirkungen der Einflüsse auf den Mikronisierungsprozess und das Verhalten der Wachspartikel mit einer Systembetrachtung und der Diskussion der Untersuchungsergebnisse zusammengefasst werden. Unter den vorliegenden Bedingungen ist diese Form der Modellbetrachtung und Fehler- und Einflussanalyse angezeigt.

Neben der Prinzipdarstellung in Abschnitt 4 gibt eine Aufbereitung der Einflussfaktoren auf das Mikronisierungsergebnis hinsichtlich Agglomeratbildung in Abbildung 26 eine systematische Darstellung der möglichen Verknüpfungen der Einflussfaktoren.

Agglomerat-Bildung bei Wachsen (allgemeine Erfassung der möglichen Einflüsse)

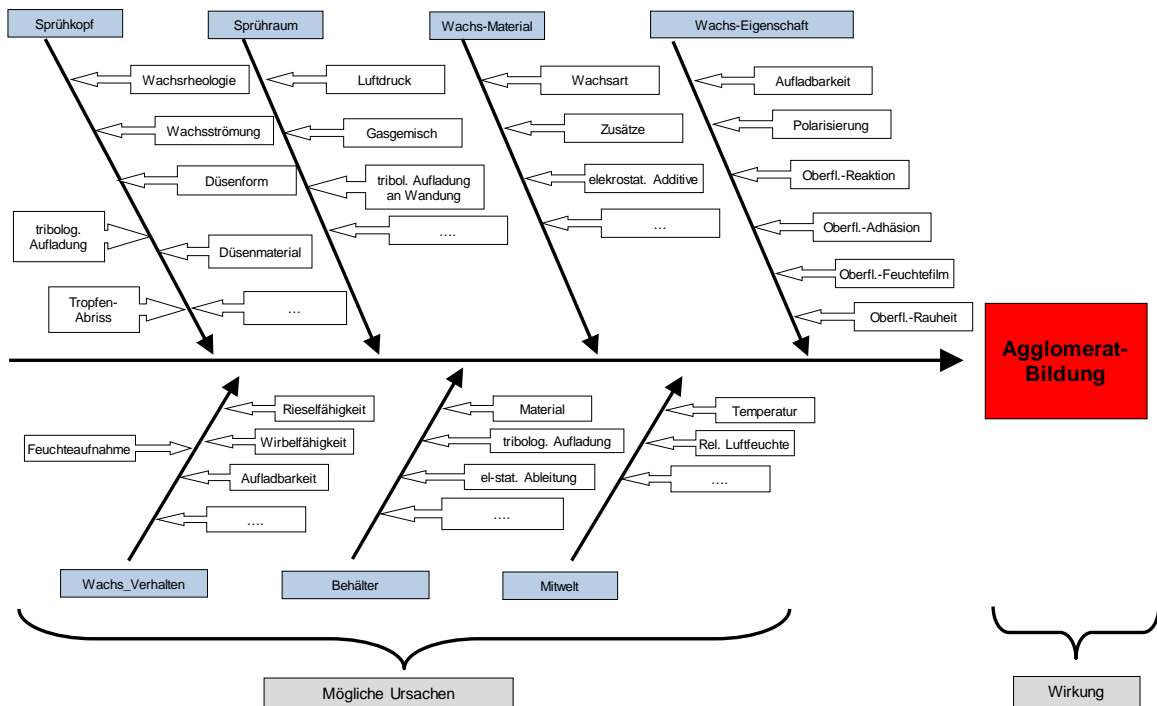


Abbildung 26: Ishikava-Diagramm für mögliche Einflüsse auf Agglomeratbildung im Mikronisierungsprozess

In Auswertung der Untersuchungsergebnisse und Vergleich mit den möglichen Ursachen der Agglomeratbildung muss Folgendes festgestellt werden:

Es lassen sich keine elektrostatischen Effekte erkennen, die als wesentliche Ursache für die Agglomeratbildung betrachtet werden können.

Bei den elektrostatischen Messungen während der Mikronisierungsprozesse am ifn FTZ konnte keine Aufladung, herrührend von der Düse, festgestellt werden.

Bei allen Untersuchungen konnte kein Einfluss der elektrischen Feldstärke (Aufladung der Proben) auf die Agglomeratbildung nachgewiesen werden. Alle erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, dass andere Effekte zur Agglomeratbildung beitragen. Es ist anzunehmen, dass mechanische Effekte in Kombination mit den Oberflächeneigenschaften der Wachse in Wechselwirkung treten. Der Einfluss von Feuchte und Temperatur kann diese Effekte unterstützen.

Die Beobachtung während des Prozesses und das Verhalten der Wachse in den verschiedenen Lagerungsbehältern unter den untersuchten Bedingungen lassen vermuten, dass eine gewisse „Klebrigkeit“ / Adhäsion des Außenfilms der Partikel punktuelle Haftstellen verursacht, die aufgrund der geringen Masse der Einzelpartikel für eine relativ stabile Haftung ausreichen. Die Grundform der sphärischen Partikel bleibt erhalten. Es konnten keine Abplattungen, die auf eine Verbindung durch ein Aneinanderprallen verursacht werden könnten, festgestellt werden.

## **8 Zusammenfassung**

Die Agglomerierungseffekte bei mikronisierten Wachsen ergeben sich wahrscheinlich in Kombination aus mechanischen und Oberflächen-Effekten. Dabei wird angenommen, dass wahrscheinlich auf Grund der wachsspezifischen Oberflächeneigenschaften diese Effekte überwiegen.

Die Aufladbarkeit mikronisierter Wachse in elektrostatischen Feldern (Coronafeldern mit unterschiedlichen Elektroden) ist im Gegensatz zu Pulverlacken der elektrostatischen Beschichtung sehr gering. Die elektrostatische Aufladung mikronisierter Wachse bewegt sich in der Regel unter 1 kV im Gegensatz zu (elektrostatisch aufladbaren) Pulverlacken und ist damit um Zehnerpotenzen niedriger.

Versuche mit der gezielten Berührung und Reibung der Wachse bzw. Wachspartikel mit anderen im Prozess relevanten Materialien, z.B. Metalle und Kunststoffe, verursachten ebenfalls nur relativ geringe Aufladungen als triboelektrische Effekte.

Untersuchungen, die auf die Betrachtung des Verhaltens der Wachse und die Ausnutzung elektrostatischer Effekte für die Vermeidung oder Auflösung von Agglomeraten zielten, brachten nicht die erhofften Fortschritte.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass elektrostatische Effekte für die Partikelentstehung und die im Prozess sowie beim Handling zu beobachtenden Agglomerate eine untergeordnete Rolle spielen und andere Effekte die Sprühmikronisierung und das Verhalten der Wachspartikel im Handling stärker bestimmen. Mit den erzielten Ergebnissen konnten die Kenntnisse zu Prozess und Material weiter qualifiziert werden und die weitere Erschließung von Optimierungsmöglichkeiten unterstützt werden.