

# Beeinflussung der Kontaktaufladung von Kunststoffen durch Modifizierung ihrer Oberfläche

Schubert, G.<sup>1)</sup>; Németh, E.<sup>1)</sup>; Simon, F.<sup>2)</sup>; Albrecht, V.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> TU Bergakademie Freiberg, Agricolastraße 1, 09599 Freiberg;

<sup>2)</sup> Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Straße 6, 01069 Dresden  
E-mail: gert.schubert@mvtat.tu-freiberg.de; frsimon@ipfdd.de

## Abstract

Kunststoffe laden sich bei Kontakt elektrisch auf. Das als *triboelektrische Aufladung* bekannte Phänomen wurde genutzt, um ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet Gemische unterschiedlicher Kunststofftypen in sortenreine Fraktionen zu trennen. Es zeigte sich, dass die triboelektrische Aufladung nicht nur vom molekularen Aufbau der Kunststoffe sondern auch von einer Vielzahl externer Parameter abhängig ist. Prinzipiell bieten diese Abhängigkeiten die Möglichkeit, steuernd in den Trennprozess einzugreifen. Wesentlich hierfür ist aber ein grundlegendes Verständnis der molekularen und elektronischen Prozesse, die zur triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen führen.

The triboelectric charging of polymers is a well known phenomenon. It can be observed after a mechanical contact of two polymer particles. Here, the phenomenon was used to develop a technical process to separate particle mixtures of different polymer species in their fractions. Beside the chemical structure of the polymers some external parameters determine the charging behavior. Those parameters can be considered as tools to control the separation process. But their effective application requires a fundamental understanding of the molecular and electronic processes that generate charges on polymer surfaces.

## 1 Kenntnisstand und Ausgangsfragestellung

Die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen ist ein allgemein bekanntes Phänomen, das in vielen technischen Prozessen (z. B. Elektrophotographie, elektrostatische Kopier- und Druckmethoden, elektrostatische Filtration, Fällung, Farbbeschichtung) Anwendung gefunden hat. Es ist verständlich, dass man bestehende Unterschiede im elektrostatischen Aufladeverhalten von Kunststoffen auch für deren Trennung nutzen möchte. Neben der Suche nach den wesentlichen Faktoren, die einen signifikanten Einfluss auf das Aufladungsverhalten haben, wurden prinzipielle Möglichkeiten und technische Grenzen der Elektrosortierung von Kunststoffen nach einer triboelektrischen Aufladung aufgezeigt [1 bis 10]. Mechanistische Erklärungen und damit physi-

kalische Interpretationen der in den technischen Apparaten beobachteter Aufladungsphänomene erscheinen nur möglich, wenn es gelingt, die an den Kunststoffpartikeln ablaufenden molekularen und elektronischen Prozesse zu charakterisieren und modellhaft zu beschreiben [11 bis 16].

Über die triboelektrische Aufladung typgleicher Kunststoffe ist bislang noch wenig bekannt. Aus Symmetriegründen ist nicht zu erwarten, dass bei einem Kontakt typgleicher Kunststoffe ein Ladungstransfer zwischen den Kontaktflächen stattfindet. Trotzdem wurde eine triboelektrische Aufladung typgleicher Kunststoffe bei Kontaktierung beobachtet [17 bis 21]. Als Ursache wird eine asymmetrische Beanspruchung der Kontaktpartner bei der Kontaktierung vermutet, was zu einer Temperaturdifferenz der Kontaktflächen und schließlich zum Ladungsübergang zwischen den chemisch identischen Stoffen führt [17]. Diese Erklärung würde aber nach *Lowell* und *Truscott* [19] bedeuten, dass eine Erhöhung der Kontaktgeschwindigkeit zu einer stärkeren Aufladung führen sollte, was jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Die für die triboelektrische Aufladung erforderliche Kontaktierung der Kunststoffpartikel erfolgt über deren Oberfläche, so dass die dabei ablaufenden elektronischen und molekularen Prozesse zunächst als Oberflächeneffekte betrachtet werden können [22 bis 24]. Allerdings beeinflussen neben der chemischen Konstitution der Kontaktpartner auch die Art und Weise der Kontaktierung sowie das umgebende Medium die Aufladungskinetik und den absoluten Betrag der ausgetauschten Ladungen.

Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen bestand darin, grundlegende Struktur-Wirkungs-Mechanismen bei der triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen aufzuzeigen und diese durch Variation äußerer Parameter (z. B. der relativen Luftfeuchte, der Art des Kontaktmaterials und dem Zusatz von Feinstkorn oder oberflächenaktiven Substanzen) gezielt zu beeinflussen.

## 2 Angewandte Methoden

### 2.1 Versuchsmaterialien

Für die Grundlagenuntersuchungen standen kommerzielle Kunststoffe zur Verfügung, die keine bzw. nur geringe Anteile an Additiven besitzen. Die ausgewählten Kunststofftypen unterschieden sich in ihrer chemischen Konstitution und deckten die gesamte *triboelektrische Reihe* nach Brück [25] ab (**Tabelle 1**). Neben den eher unpolaren Polyolefinen (PE, PP, PB, PMP und PS) wurden auch Kunststoffe mit unterschiedlichen polaren Gruppen verwendet. Damit war gewährleistet, dass Kunststoffe mit deutlich unterschiedlichen *Lewis*- und *Brønsted*-Säure/Base-Eigenschaften sowie unterschiedlicher Affinität zu Wasser in die Untersuchungen einbezogen wurden.

Als Versuchsmaterialien dienten aus Neumaterial hergestellte Granulate mit Korngrößen zwischen 2,3 und 4,5 mm.

Tabelle 1: Versuchsmaterialien

Kunststoff	Abkürzung	Additive	Verunreinigungen	Korngröße in mm	Lewis-Säure/Base-Parameter		spezifischer Oberflächenwiderstand in $\Omega$		Dielektrizitätszahl	
					$\alpha$	$\beta$	eigene Messungen <sup>1)</sup>	[26, 27]	eigene Messungen <sup>2)</sup>	[26, 27]
Polyethylen	PE	keine	Sauerstoff in Spuren an der Oberfläche	4,5	< 0,18	< 0,25	$4,0 \times 10^{17}$	$10^{13} \dots 10^{14}$	2,25	2,2 ... 2,4
Polypropylen	PP	keine	Sauerstoff in Spuren an der Oberfläche	3,6	< 0,18	< 0,25	$4,2 \times 10^{17}$	$10^{13} \dots 10^{14}$	2,20	2,2 ... 2,6
Poly(1-buten)	PB	Verarbeitungshilfsmittel	Sauerstoff in Spuren an der Oberfläche	3,5	< 0,18	< 0,25	k. M.	$>10^{13}$	2,32	2,5
Poly(4-methyl-1-penten)	PMP	keine	Sauerstoff in Spuren an der Oberfläche	2,7	< 0,18	< 0,25	k. M.	$>10^{13}$	2,13	2,1
Polyamid-12	PA	keine	keine	3,5	0,86	1,13	$5,0 \times 10^{16}$	$10^{12} \dots 10^{13}$	3,15	3,0 ... 4,0
Polystyren	PS	keine	Sauerstoff in Spuren an der Oberfläche	2,8	0,29	0,35	$3,8 \times 10^{17}$	$10^{14} \dots 10^{15}$	2,47	2,5 ... 2,8
Poly(vinylchlorid)	PVC	Zinnstabilisator	erhebliche Menge Sauerstoff an der Oberfläche	3,6	1,54	0,76	$2,4 \times 10^{17}$	$10^{13} \dots 10^{15}$	2,87	2,9 ... 3,5
Poly(ethylenterephthalat)	PET	keine	keine	2,3	0,54	0,66	$1,5 \times 10^{17}$	$10^{13} \dots 10^{15}$	3,21	3,3 ... 3,6
Poly(oxymethylen)	POM	k. M.	k. M.	3,2	0,59	0,53	$2,3 \times 10^{17}$	$10^{13} \dots 10^{15}$	3,18	3,5 ... 4,0
Poly(methylmethacrylat)	PMMA	keine	keine	2,5	0,52	0,55	k. M.	$10^{13} \dots 10^{14}$	2,64	2,6 ... 3,8

<sup>1)</sup> gemessen mit dem Messsystem der Fa. Keithley bei  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\varphi = 10 \text{ } \%$ , Spannung  $U = 100 \text{ V}$  und Messzeit  $t = 15 \text{ s}$

<sup>2)</sup> gemessen mit dem Messsystem der Fa. Hewlett Packard bei  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\varphi = \text{ca. } 50 \text{ } \%$

k. M.: keine Messungen durchgeführt

## 2.2 Methoden zur Charakterisierung der Kunststoffoberflächen

### *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)*

Die chemische Charakterisierung der Kunststoffoberflächen (Informationstiefe ca. 8 nm) erfolgte mit den Spektrometern ESCALab 220i (Fa. Vacuum Generator) und AXIS ULTRA (Fa. Kratos Analytical). Als Röntgenstrahlung wurde nichtmonochromatisierte Mg K $\alpha$ - ( $h \cdot \nu = 1253,6$  eV) bzw. monochromatisierte Al K $\alpha$ -Strahlung ( $h \cdot \nu = 1486,6$  eV) benutzt (Aufnahmeleistung der Quellen 300 W bei 15 kV). Eine effektive Kompensation der Aufladung während der Messung erfolgte nur im Fall der Verwendung monochromatisierter Röntgenstrahlung. Die absoluten Peaklagen der einzelnen Elemente wurden in allen Spektren auf die Peaklage des C 1s Peaks gesättigter Kohlenwasserstoffe mit BE(C 1s) = 285,00 eV bezogen (BE = Bindungsenergie). Für die Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung aus den Übersichtsspektren (Passenergie  $E_{\text{pass}} = 100$  bzw. 160 eV) wurden die experimentell bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren benutzt. Bei der Zerlegung der Elementspektren ( $E_{\text{pass}} = 20$  eV) waren BE, die Halbwertsbreite, die Peakhöhe und das Gauss-Lorentz-Verhältnis frei wählbare Parameter.

### *Solvatochrome Untersuchungen*

Die Kunststoffpulver wurden fünf Stunden bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und danach in 1,2-Dichlorethan suspendiert. Den Suspensionen wurden die ebenfalls in 1,2-Dichlorethan gelösten solvatochromen Farbstoffe Dicyano-bis(1,10-phenanthrolin)eisen(II), Aminobenzodifuranon bzw. Michler's Keton zugesetzt. Die durch die Adsorption der Farbstoffe auf den Kunststoffoberflächen entstehende Farbveränderung wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer MC 40 (Carl Zeiss Jena) gemessen, das mit einer Immersionsküvette und einer entsprechenden Glasoptik ausgerüstet war. Aus den Verschiebungen der längstwelligigen Absorptionsmaxima der Farbstoffe wurde mittels empirischer Korrelationsgleichungen auf die *Lewis*-Aciditätsparameter ( $\alpha$ ) und die *Lewis*-Basizitätsparameter ( $\beta$ ) der Kunststoffoberfläche geschlossen [15, 28]. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.

### *Inversgaschromatographie (IGC)*

Die Messungen wurden mit einem Gaschromatographen Hewlett-Packard 58590 A durchgeführt, der mit einem Flammenionisationsdetektor ausgerüstet war. Die durch Mahlen und Sieben hergestellten Kunststoffpulverfraktionen mit einer Partikelgröße von 100-200  $\mu\text{m}$  wurden in eine Glassäule mit einer Länge von 120 cm und einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt und bei 70 °C konditioniert. Die Retentionszeiten, ein mittelbares Maß für die Wechselwirkungen von Sondenmolekülen bekannter *Lewis*-Acidität bzw. *Lewis*-Basizität mit den Kunststoffpulveroberflächen, wurde aus der Lage der Peakmaxima bestimmt. Aus den entsprechenden Retentionsvolumina der Sondenmoleküle wurde auf die *Lewis*-Aciditäts- ( $k_a$ ) bzw. *Lewis*-Basizitätsparameter ( $k_b$ ) der Kunststoffpulveroberflächen geschlossen [15, 28].

### *Wasserdampfadsorption*

Zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens wurden Gleichgewichts-Wasserdampfadsorptionsisothermen mit einem gravimetrisch arbeitenden Gerät der Firma HIDEN aufgenommen. Die relativen Luftfeuchten wurden über die Variation des Dampfdrucks im Bereich von  $p/p_0 = 0$  bis 1 vorgegeben. Die adsorbierten Mengen an Wasserdampf wurden bei einer konstanten Temperatur von  $T = 25\text{ °C}$  mit einer Mikrowaage bestimmt und in Masseprozent (Ma-%) auf die Einwaage an Kunststoffgranulat bezogen angegeben.

### *Ellipsometrie*

Die Bestimmung der Schichtdicke der Wasserfilme erfolgte an dünnen Kunststoffschichten, die durch *Spin-Coating* auf Siliciumwafer aufgebracht wurden. Die Ellipsometriewinkel  $\psi$  und  $\Delta$  wurden im Spektralbereich von 428-765,5 nm (44 diskrete Wellenlängen) für drei Inzidenzwinkel ( $65^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $75^\circ$ ) an einem *Variable-Angle-Multiwavelength*-Ellipsometer VASE M44 (J.A. Woollam Co., Ind.) bestimmt. Die Berechnung des Refraktionsindex  $n$ , der Extinktion  $k$  und der Schichtdicke  $d$  erfolgte an Hand des Modells Si/SiO<sub>2</sub>/Cauchy (Software: WVASE32, J.A. Woollam CO. Inc.), wobei die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht an einem Vergleichswafer ermittelt wurde.

Die dynamischen Messungen erfolgten bei einem Inzidenzwinkel von  $74,8^\circ$  im Intervall von 12 s.

Die Messküvette und die Befeuchtungsapparatur waren Eigenkonstruktionen.

### *Rasterkraftmikroskopie (AFM)*

Die *Electric-Force-Microscopy*-Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop NanoScope IIIa-Multimode (Digital Instruments) wurden an homogenen Schmelzeffilmen durchgeführt, die aus den Kunststoffgranulaten präpariert wurden.

Für die Messungen im Modus Electric Field Gradient Imaging (EFGI) wurde eine elektrisch leitfähige Cantileverspitze verwendet, mit der Ladungen (+12 V bzw. -12 V) lateral definiert auf der Probenoberfläche abgelegt wurden. Im Tapping-Mode konnte das Abklingverhalten der zuvor aufgebrauchten Ladungen zeitlich verfolgt werden. Die Untersuchungen erfolgten in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte.

Im *Surface Potential Imaging Mode* (SPIM) wurde die laterale Verteilung des Oberflächenpotenzials auf den Schmelzeffilmen abgebildet.

### *Oberflächenwiderstandsmessung*

Die Bestimmung der Oberflächenwiderstände der Kunststoffe erfolgte mit einer von der Fa. Keithley neu entwickelten Messmethode. Mit der *traditionellen* Messmethodik werden verschiedene Teilströme undifferenziert erfaßt und gehen summarisch in die Berechnung des Oberflächenwiderstandes ein. Entstehen erhebliche Hintergrundströme, können die Messergebnisse stark verfälscht sein (es ergeben sich bei-

spielsweise sogenannte negative Widerstände) [29]. Durch mehrfache in definierten Abständen stattfindende Polaritätswechsel der angelegte Spannung und einer Strommessung vor jedem Wechsel ermöglicht das verwendete Meßsystem die störenden Hintergrundströme zu eliminieren und unverfälschte Werte für die Oberflächenwiderstände zu berechnen [30].

### *Messung der Polarisierbarkeit*

Für die Messung der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  stand das Messgerät Hewlett Packard HP 4285A zur Verfügung. Als Probekörper dienten die gleichen Proben, mit denen auch die spezifischen Oberflächenwiderstände bestimmt wurde [30].

## **2.3 Versuchsstand und Methodik zur Messung der triboelektrischen Aufladung**

Der Aufbau des in **Bild 1** dargestellten Versuchsstandes zur triboelektrischen Aufladung und Trennung von Kunststoffgemischen wurde so konzipiert, dass es sowohl möglich war, sowohl Grundlagenuntersuchungen zum Aufladeverhalten von Kunststoffen durchzuführen als auch anwendungsorientierte Fragestellungen zu beantworten.

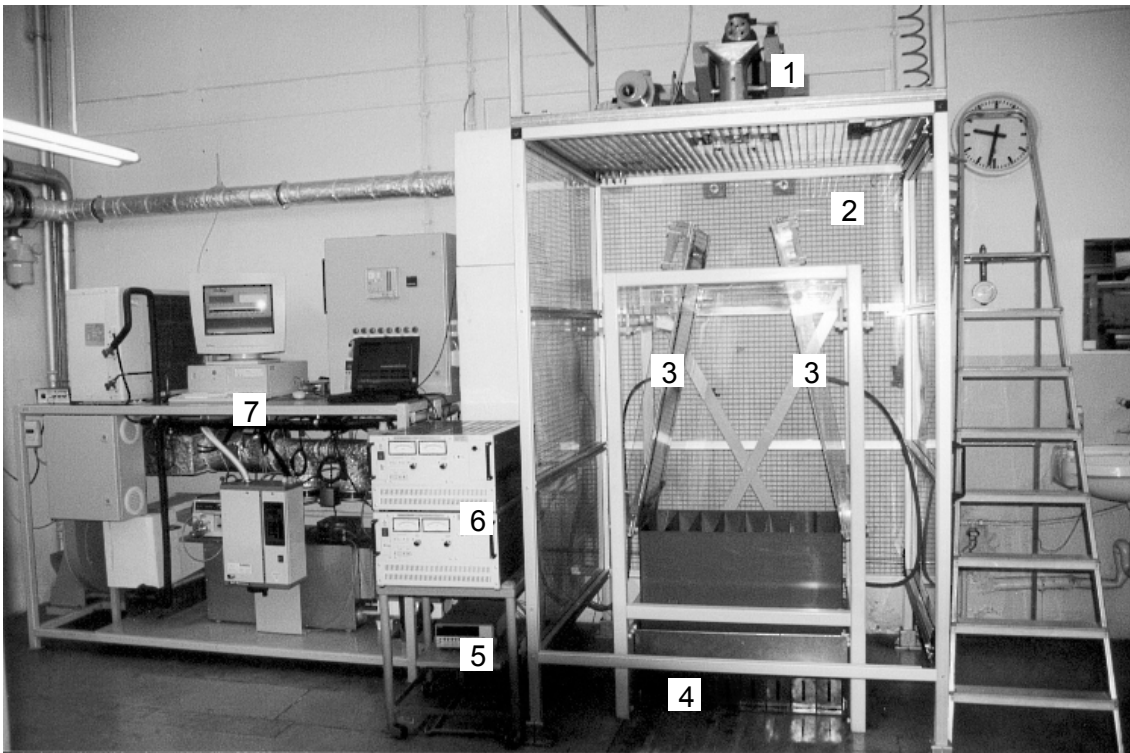


Bild 1: Fotografie des Versuchsstandes zur triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen und ihrer Trennung im elektrostatischen Feld.

(1) Aufladungseinheit; (2) elektrostatischer Freifallscheider; (3) Elektroden; (4) Auffangbehälter (Faraday-Becher); (5) Elektrometer; (6) Hochspannungsgleichrichter; (7) Luftkonditionieranlage

Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsstandes erfolgte in der Dissertation von *Németh* [30].

Die Durchführung der Versuche gestaltete sich wie folgt: Die Kunststoffgranulatprobe (Gesamtmasse der Probe: 300 g; Masseverhältnis der Kunststoffe bei Zwei- und Mehrkomponenten-Gemischen: 1:1 bzw. 1:1:1...) wurde zunächst in entionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Granulat in die Aufladungseinheit (1) aufgegeben und 30 min von der in der Luftkonditionieranlage (7) vorbereiteten Luft bei vorgewählter Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit mit einer Luftgeschwindigkeit von ca. 1 m/s durchströmt. Für die anschließende Aufladungsphase erhöhte man die Luftgeschwindigkeit auf ca. 5 m/s, wodurch sich eine Wirbelschicht ausbildete. Nach einer festgelegten Aufladungszeit gelangten dann die aufgeladenen Kunststoffteilchen in das elektrostatische Feld des Freifallscheiders (2). Die Feldstärke betrug zwischen den Oberkanten der Elektroden (3) ca. 4,5 kV/cm. Entsprechend ihrer Ladung wurden die Kunststoffteilchen bei ihrem Eintritt in das elektrische Feld ausgelenkt und in den Auffangbehältern (4), die als Faradaysche-Becher ausgebildet sind, aufgefangen. Die Ladungsmessung erfolgte während des Versuches quasikontinuierlich mit einem rechnergestützten Elektrometer (5). Die Analyse der Produkte in den einzelnen Kästen erlaubte es, die Masse- und Ladungsverteilung der Kunststoffe zu ermitteln. Die berechneten positiven und negativen Flächenladungsdichten beziehen sich auf die Gesamtoberfläche der jeweiligen Gemischkomponenten.

Um während des Aufladungsvorganges den Ladungszustand der Kunststoffprobe in der Wirbelschicht beurteilen zu können, wurde in die Wirbelschichtapparatur eine *In-Stream*-Sonde eingebaut. Diese besteht aus einer nach dem Influenzprinzip arbeitenden Oszilloskopspitze, die bis zur Metallspitze mit einer Isolation versehen ist. Nähert sich ein elektrisch aufgeladenes Teilchen der Sondenspitze, findet in dieser eine Verschiebung der Ladungsträger statt. Der entstehende Ladungsstrom wird als Spannungssignal abgebildet. Entfernt sich das Teilchen wieder, fließen die Elektronen wieder zurück, so dass ein Signal mit entgegengesetzter Polarität erscheint.

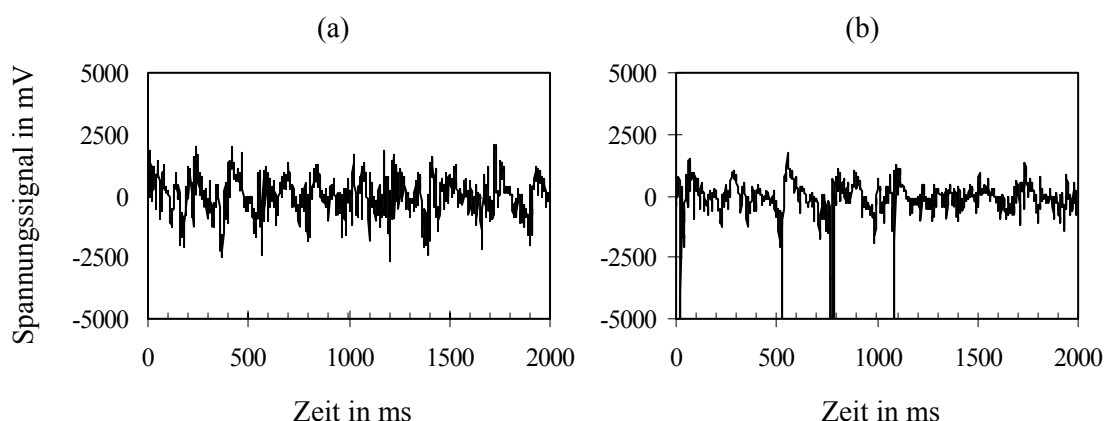


Bild 2: *In-Stream*-Spannungssignale in der Wirbelschicht (a) ohne Gasentladung; (b) mit Gasentladungen

In der Wirbelschicht wirken mehrere Teilchen gleichzeitig auf die Sondenspitze, wodurch das in **Bild 2a** dargestellte Signalbild entsteht. Die Signalbildung hängt von mehreren Faktoren ab, so z. B. von der Aufladung der Teilchen, vom Abstand zwischen Sondenspitze und Teilchen und von der Teilchengeschwindigkeit. Treten Gasentladungen auf, so erscheinen diese im Signalbild als starke Impulse, deren Maxima deutlich über dem üblichen Pegel liegen (**Bild 2b**). Dabei fließen Elektronen von den Teilchen der Wirbelschicht zur Sondenspitze oder von der Sondenspitze weg.

### 3 Ergebnisse und ihre Bedeutung

#### 3.1 Zusammenhang zwischen Oberflächenpolarität und triboelektrischer Aufladbarkeit

Das Phänomen der triboelektrischen Aufladung bedingt bei einem mechanischen Kontakt zweier Partikel eine Ladungsseparation in der Art, dass nach der Trennung des Kontaktpaares Überschussladungen auf den Partikeloberflächen verbleiben. In trockenen Systemen kann die Ladungsseparation prinzipiell durch einen Elektronentransfer während der Kontaktierung erklärt werden. Die molekularen und elektronischen Mechanismen, die bei diesem Elektronentransfer ablaufen konnten mit Untersuchungen zur Elektronenpaar-Donator/Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Sondenmolekülen bekannter Donizität und Akzeptorstärke und den triboelektrisch aufladbaren Kunststoffoberflächen aufgezeigt und im Rahmen der *Lewis*-Säure/Base-Theorie beschrieben werden [15, 16, 31].

Mittels solvatochromen Untersuchungen nach *Spange* [32] lassen sich über empirische Korrelationsgleichungen der *Lewis*-Säureparameter  $\alpha$  und der *Lewis*-Basenparameter  $\beta$  bestimmen. Die Parameter beschreiben das Vermögen einer Festkörperoberfläche, Elektronenpaare von potentiellen Elektronenpaardonatoren aufzunehmen ( $\alpha$ ) bzw. Elektronenpaare an potentielle Elektronenpaarakzeptoren abzugeben ( $\beta$ ). Nimmt man an, dass die triboelektrische Aufladung von Kunststoffpartikeln auf Elektronenübergänge zwischen den kontaktierenden Partikeln basiert, sollten die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$ , die letztlich die Verfügbarkeit von Elektronen bzw. freien Orbitalen beschreiben, mit der Stellung der jeweiligen Kunststoffe in der triboelektrischen Reihe bzw. ihrer triboelektrischen Aufladung korrelieren.

Die Ergebnisse der solvatochromen Messungen sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Da an den Oberflächen der Polyolefine keine Adsorption der Sondenmoleküle (hier solvatochrome Farbstoffe) stattfand, müssen die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  der Polyolefinoberflächen kleiner als die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte des benutzten Suspensionsmittels 1,2-Dichlorethan sein. Die Sondenmoleküle, die an den polaren Kunststoffoberflächen adsorbierten, zeigten Farbverschiebungen, die beim PVC auf überwiegend *Lewis*-saurer und beim PA überwiegend *Lewis*-basischer Oberflächeneigenschaften schließen lassen.



Eine zweite Möglichkeit, die Elektronenpaar-Donator/Akzeptor-Eigenschaften zu quantifizieren bietet die Inverse Gaschromatographie (IGC), bei der ebenfalls die Wechselwirkungen von Sondenmolekülen mit bekannten *Lewis*-Säure/Base-Eigenschaften (hier niedermolekulare organische Substanzen in hochverdünnter Form) mit der Festkörperoberfläche untersucht werden. Die nach *Sawyer* und *Brookman* [33] bestimmten *Lewis*-Säure/Base-Parameter  $k_A$  und  $k_B$  korrelierten qualitativ sehr gut mit den Ergebnissen der solvatochromen Messungen (**Bild 3**). Bei den Polyolefinen konnten nur geringe spezifische Wechselwirkungen mit polaren Sondenmolekülen festgestellt werden, was die niedrige Polarität der Polyolefinoberflächen bestätigte. Für PET wurden amphotere Oberflächeneigenschaften nachgewiesen; beim PVC dominierten *Lewis*-saure und beim PA *Lewis*-basische Oberflächeneigenschaften.

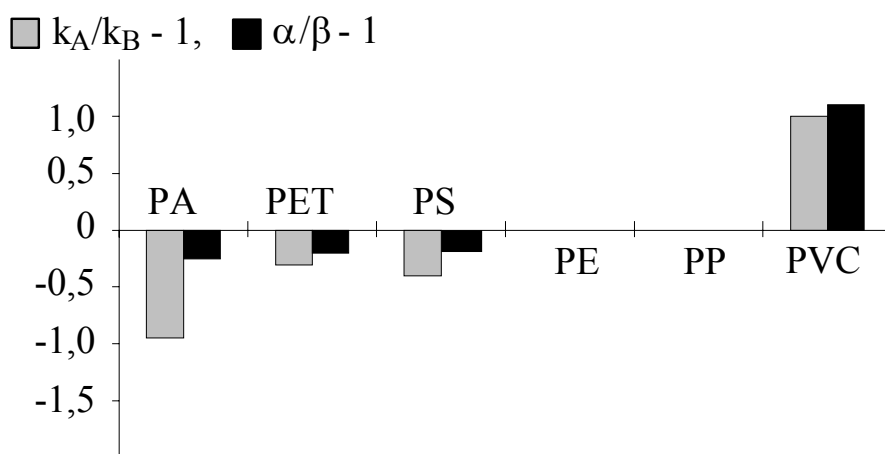


Bild 3: Korrelation der *Lewis*-Säure/Base-Parameter  $k_A$  und  $k_B$  (bestimmt aus IGC-Messungen,  $\square$ ) und der *Lewis*-Säure/Base-Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  (bestimmt aus Solvatochromiemessungen,  $\blacksquare$ ) mit der Stellung der Kunststoffe in der triboelektrischen Reihe.

**Bild 3** zeigt auch, dass zwischen der Tendenz zur Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronenpaaren und der Stellung der jeweiligen Kunststoffe in der triboelektrischen Reihe (hierzu auch **Tabelle 1** und Abschnitt 3.4.2, **Bild 12**) eine Korrelation besteht. Danach laden sich *Lewis*-saure Kunststoffoberflächen bevorzugt negativ und *Lewis*-basische Kunststoffoberflächen positiv auf.

Eine strenge lineare Korrelation zwischen der in Aufladeexperimenten bestimmten Flächenladungsdichte der Kunststoffpartikel und dem Betrag der *Lewis*-Säure/Base-Parameter (**Bild 9** im Abschnitt 3.4.1) zeigt, dass in trockenen Systemen vorzugsweise Elektronenpaar-Donator/Akzeptor-Wechselwirkungen zur Aufladung führen. Beim Kontakt der Partikel können Elektronenpaare von besetzten Oberflächen-Elektronenorbitalen eines Stoßpartners (Elektronenpaar-Donator, *Lewis*-Base) in die geometrisch überlappenden unbesetzten Oberflächen-Elektronenorbitale des zweiten Stoßpartners (Elektronenpaar-Akzeptor, *Lewis*-Säure) übergehen und nach der Trennung der Stoßpartner dort verbleiben.

Ein Modifizieren der Partikeloberflächen durch das Einbringen von polaren Gruppen (z. B. Adsorption von ionogenen Substanzen oder Behandlungen mit Niederdruckplasma) führte zu signifikanten Änderungen im Aufladeverhalten der Kunststoffe und ermöglicht ggf. eine Steuerung des Trennprozesses.

### 3.2 Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die triboelektrische Aufladbarkeit

Aufladeexperimente zeigten, dass die relative Luftfeuchte das Aufladeverhalten der Kunststoffe signifikant beeinflusst. Adsorbierte Wassermoleküle stellen aufgrund ihrer Autodissoziation und ihrer Fähigkeit Brønsted-acide bzw. Brønsted-basische Gruppen an der Kunststoffoberfläche zu ionisieren nicht nur ein potentiell Reservoir für Ladungsträger dar, ihre Assoziat ermöglichen auch einen Ladungsfluss und beeinflussen auf diese Weise die Stabilität und Verweildauer triboelektrisch erzeugter Ladungen auf den Kunststoffoberflächen.

Wasserdampfadsorptionsisothermen ermöglichen das Wasseraufnahmevermögen der Kunststoffe zu quantifizieren. Die bei einigen Kunststoffen (PMMA, PA, POM, PET und PVC) deutlich zu beobachtende Hysterese zwischen Wasserdampfadsorption und -desorption belegt die Ausbildung von Quellschichten, während unpolare Kunststoffe (PE, PP, PB, PMP und PS) keine ausgeprägte Hysterese aufweisen (**Bild 4**).

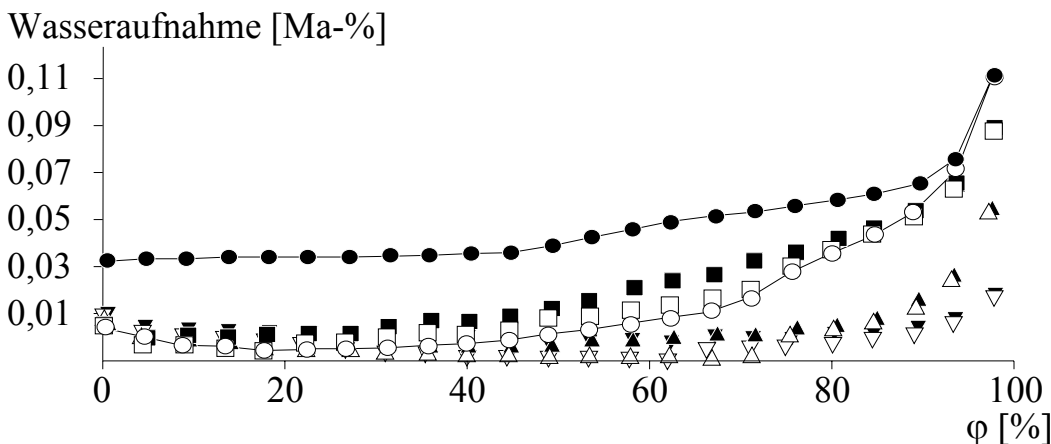


Bild 4: Wasserdampfadsorptions- (leere Symbole) und Wasserdampfdesorptionsisothermen (gefüllte Symbole) aufgenommen an PE- (▼, ▽), PP- (▲, △), PVC- (●, ○) und PS-Granulatoberflächen (■, □), φ = relative Luftfeuchte bei T = 25 °C.

Ellipsometrische Untersuchungen bestätigen die Bildung von Wasseradsorptions- bzw. Quellschichten (**Bild 5**), die aufgrund des Leitvermögens des Wassers einen Abfluss der Oberflächenladungen in das Innere der Kunststoffe ermöglichen könnten. Bei PA, PMMA und PET konnte mit steigender Luftfeuchte der Aufbau von Adsorptions- bzw. Quellschichten deutlich beobachtet werden. Verglichen mit PMMA und PA war beim PVC das Aufnahmevermögen an Wasser gering, trotzdem war auch hier im Gegensatz zu den Polyolefinen (in **Bild 5** PS) ein Schichtaufbau nachweisbar.

Der beim PS bei hohen Luftfeuchten ( $\varphi > 80\%$ ) beobachtete sprunghafte Anstieg der gemessenen Schichtdicke ist durch eine Kondensation von Wassertröpfchen an der Oberfläche erklärbar. Oberflächenwiderstandsmessungen an hydrophoben Kunststoffoberflächen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bestätigten diese These [30].

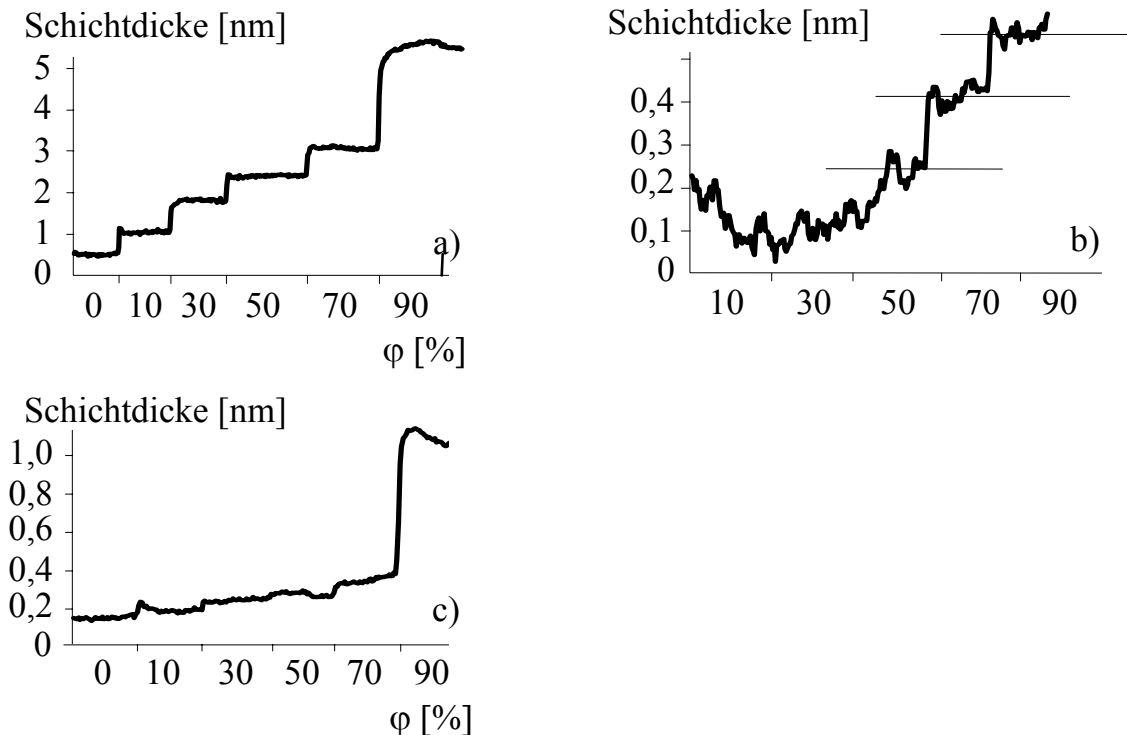


Bild 5: Ellipsometrische Untersuchungen zur Bestimmung der Schichtdicke von Wasseradsorptions- bzw. Quellschichten bei verschiedenen relativen Luftfeuchten  $\varphi$  für die Kunststoffe PA (a), PVC (b) und PS (c),  $T = 25\text{ °C}$ .

Eine Differenzierung zwischen der Ausbildung von Wasseradsorptionsschichten und -quellschichten ist auch durch das Aufnehmen der Wasserdampfadsorptionsisothermen an Kunststoffpartikeln möglich, deren spezifische Oberfläche durch Kryomahlen vergrößert wurde. Kunststofftypen, deren Quellschichtbildung durch Hystereseerscheinungen belegt wurde, nehmen bezogen auf die vergrößerte spezifische Oberfläche deutlich mehr Wasser auf. Erklärbar ist dies durch ein Vergrößern des Ausdehnungsvermögens der Quellschichten, das an den kompakten Granulatteilchen stärker geometrisch limitiert ist. Dagegen ist das Wasseraufnahmevermögen bei den unpolaren Kunststoffen nahezu unabhängig von der spezifischen Oberfläche.

### 3.3 Stabilität und zeitliches Verhalten von Oberflächenladungen

Zur Untersuchung der Stabilität von Ladungen auf Kunststoffoberflächen wurden rastertkraftmikroskopische Untersuchungen (AFM) im *Electric-Field-Gradient-Force-Microscopy*-Modus (EFM) durchgeführt [34]. Mit einer elektrisch leitfähigen *Canti-*

Leverspitze wurden Ladungen lateral definiert auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht und deren Verhalten in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit zeitlich verfolgt (**Bild 6**).

Bei den unpolaren Kunststoffoberflächen (PE, PP, PB, PMP, PS) bleiben die aufgebrauchten Ladungen über mehrere Stunden stabil und auch die Luftfeuchtigkeit hat keinen signifikanten Einfluss. Bei den polaren Kunststoffen konnte weder mit ihrer Stellung in der triboelektrischen Reihe noch mit der Dicke der Quellschichten (EFM-Untersuchungen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte) eine Korrelation zur Ladungsstabilität hergestellt werden. Chemische Struktur, die Solvatisierung polarer Gruppen und die Ausbildung von Wasserschichten beeinflussen sich komplex.

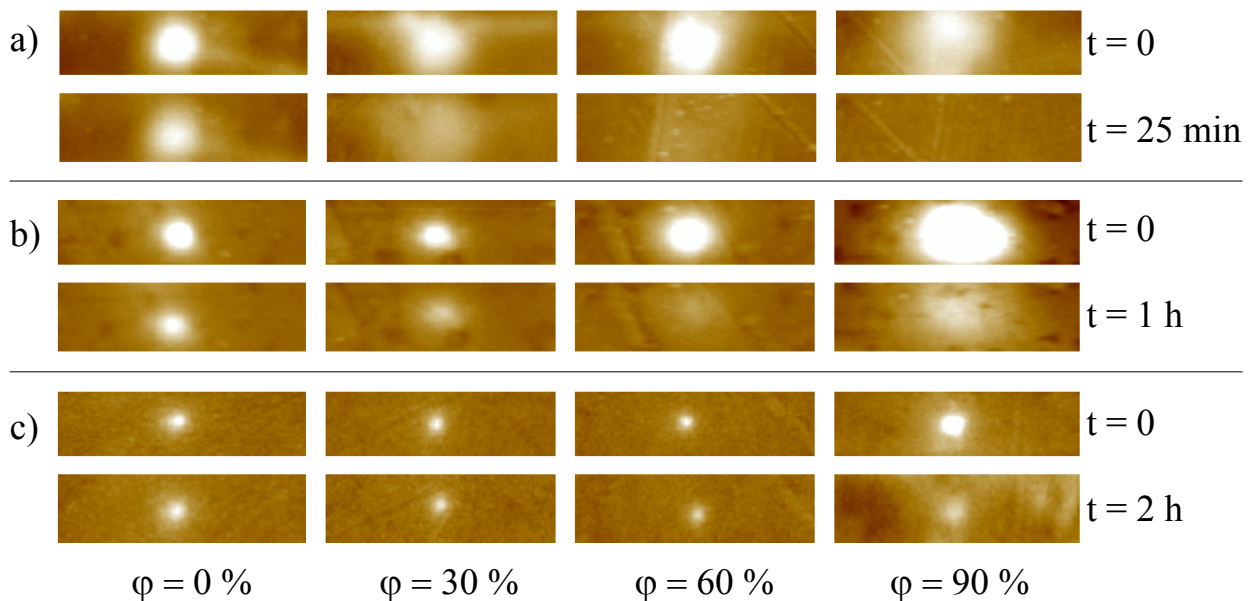


Bild 6: EFM-Untersuchungen zur Mobilität von lateral definiert aufgebrauchte Ladungen (Potential an der *Cantilever*-Spitze  $U = +12$  V) auf PET (a), PVC (b) und PMMA (c) in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte  $\varphi$ . Die Bilder entstanden unmittelbar nach Ablegen der Ladungen ( $t = 0$ ) und einer Zeit  $t$ .

PMMA mit der größten Quellung hielt die Ladungen über mehrere Stunden und unabhängig von der relativen Luftfeuchte stabil. Bei POM erfolgte die Entladung innerhalb weniger Sekunden, so dass nur bei Luftfeuchten von  $\varphi = 0$  und 30 % Messungen erfolgen konnten. Auch auf trockenen PA-Oberflächen verblieben die Ladung nur wenige Minuten, in Gegenwart hoher relativer Luftfeuchten fand die Entladung in wenigen Sekunden statt.

Untersuchungen zur Kinetik der Entladung erfolgten zunächst an zeitlich hinreichend stabilen Ladungen, die auf den Polyolefinen, PMMA, PET und PVC abgelegt wurden. In **Bild 6** ist das zeitliche Abfließen (Verschmierung des Punktes, auf dem die Ladungen abgelegt wurden) der Ladungen in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte gut zu verfolgen.

Ordnet man jedem der lateral aufgelöst gemessenen Potenziale einen Farbton zu, so kann an Hand der gleichfarbigen Pixelflächen der Fluss der Ladungen quantifiziert werden. Erfolgen die Potenzialmessungen zeitabhängig, lassen sich für die Entladung bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten Zeitgesetze erster Ordnung ableiten. Dabei ist der Anstieg ( $a$ ) der Funktion ( $dq/dt = \text{Änderung der Anzahl der Ladungen pro Zeiteinheit}$ ) das quantitative Maß für die Geschwindigkeit des Ladungsabflusses. **Bild 7** zeigt die aus EFM-Messungen berechneten Parameter  $a$  für verschiedene Kunststoffe in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte  $\varphi$ . Danach beeinflusst die Atmosphäre, die die Probe umgibt, den Entladevorgang in signifikanter Weise. Die bei der triboelektrischen Aufladung auf den Kunststoffgranulatoberflächen verbleibenden Nettoladung, die beim Eintritt in das elektrostatische Feld des Freifallscheiders (**Bild 1**) eine Separation der Kunststoffe ermöglicht, ist das Ergebnis von Auf- und Entladeerscheinungen. Der signifikante aber Kunststoff-spezifische Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Oberflächennettoladung der Kunststoffgranulate ist ein Parameter, der zur Steuerung des Separationsvorgangs genutzt werden kann.

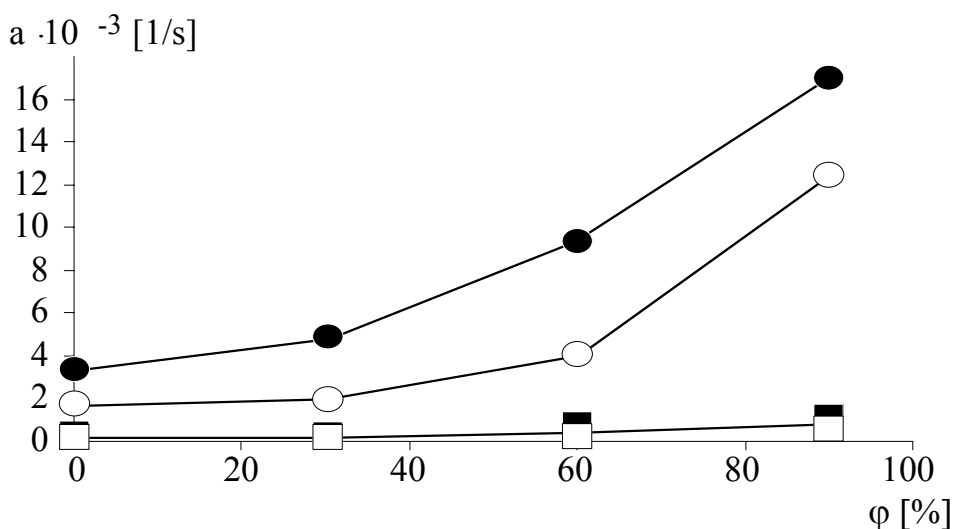


Bild 7: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der relativen Luftfeuchtigkeit  $\varphi$ . Die Zeitgesetze erster Ordnung wurden aus EFM-Untersuchungen abgeleitet. PET ( $\bullet$ ), PVC ( $\circ$ ), PMMA ( $\blacksquare$ ) und PP ( $\square$ ).

### 3.4 Triboelektrischen Aufladung von Kunststoffen und Kunststoffgemischen

Die große Zahl der in früheren Arbeiten festgestellten Phänomene der triboelektrischen Aufladung bei Zwei- und Mehrkomponenten-Gemischen und ihre Komplexität waren Anlass, das zu untersuchende System zunächst zu vereinfachen. Zunächst wurden die Vorgänge bei der Aufladung nur *eines* Kunststoffes detailliert untersucht. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Aufklärung des Aufladeverhaltens von Zwei- und Mehrkomponenten-Gemischen genutzt.

### 3.4.1 Aufladung eines einzelnen Kunststoffes

Über die triboelektrische Aufladung von typgleichen Kunststoffen ist bisher noch wenig bekannt. Um die Größe dieser Aufladung abschätzen zu können, wurde die Wandung der Wirbelschichtapparatur mit dem typgleichen Kunststoffgranulat belegt und somit das Ab- und Zufließen von Ladungen über die Metallwandung verhindert.

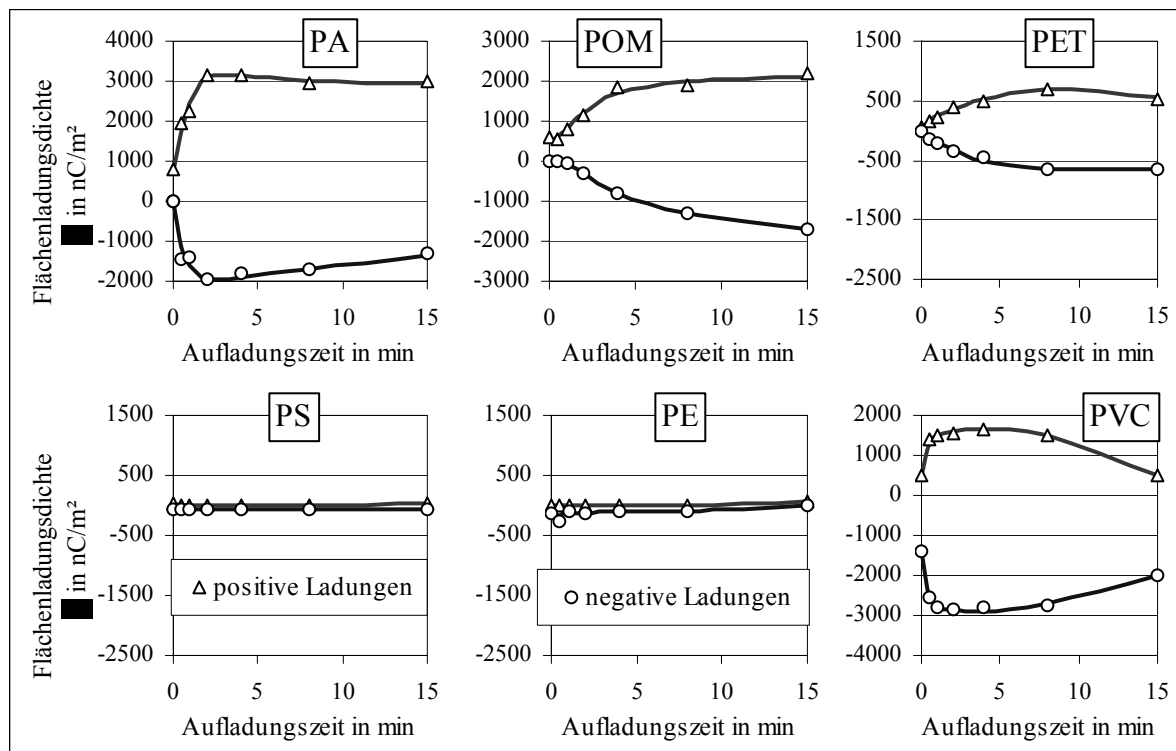


Bild 8: Aufladungsverhalten einzelner Kunststoffe im Wirbelschichtapparat mit typgleicher Kunststoffwand in Abhängigkeit von der Aufladungszeit (relative Luftfeuchtigkeit  $\varphi = 30\%$ ;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die in **Bild 8** vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass sich polare Kunststoffe gegeneinander aufladen können. Ihre Aufladung hat dabei einen ausgeprägten bipolaren Charakter. Das äußert sich dadurch, dass ein Teil der aufgeladenen Kunststoffteilchen zur positiven und der andere Teil zur negativen Elektrode des Freifallscheiders ausgeleitet wird. Die Bipolarität ist aber im Allgemeinen nicht symmetrisch; über den Verbleib der Differenzladungen können gegenwärtig noch keine gesicherten Aussagen getroffen werden.

Die entstehende Bipolarität weist auf die Existenz positiv und negativ aufgeladener Bereiche auf den Kunststoffoberflächen hin. Im Abschnitt 3.1 wurde die Entstehung positiver und negativer Ladungszentren auf Grundlage von Elektronenpaarübergängen beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Tendenz einer Festkörperoberfläche Elektronen auf- oder abzugeben gut mit den experimentell gewonnenen *Lewis-*

Säure/Base-Parameter zu beschreiben ist. Die bipolare Aufladung typgleicher Kunststoffpartikel zeigt, dass auch an chemisch gleichartigen Oberflächen ein solcher Elektronentransfer ablaufen kann. Die gute Korrelation der Polaritätsparameter  $\alpha$  und  $\beta$  mit den Flächenladungsdichten  $\sigma_+$  und  $\sigma_-$  zeigt, dass auch bei typgleichen Kunststoffen auf molekularem Niveau Zentren vorhanden sind, die als Elektronenpaarakzeptor fungieren und Zentren existieren, die Elektronenpaardonatoreigenschaften aufweisen (**Bild 9**).

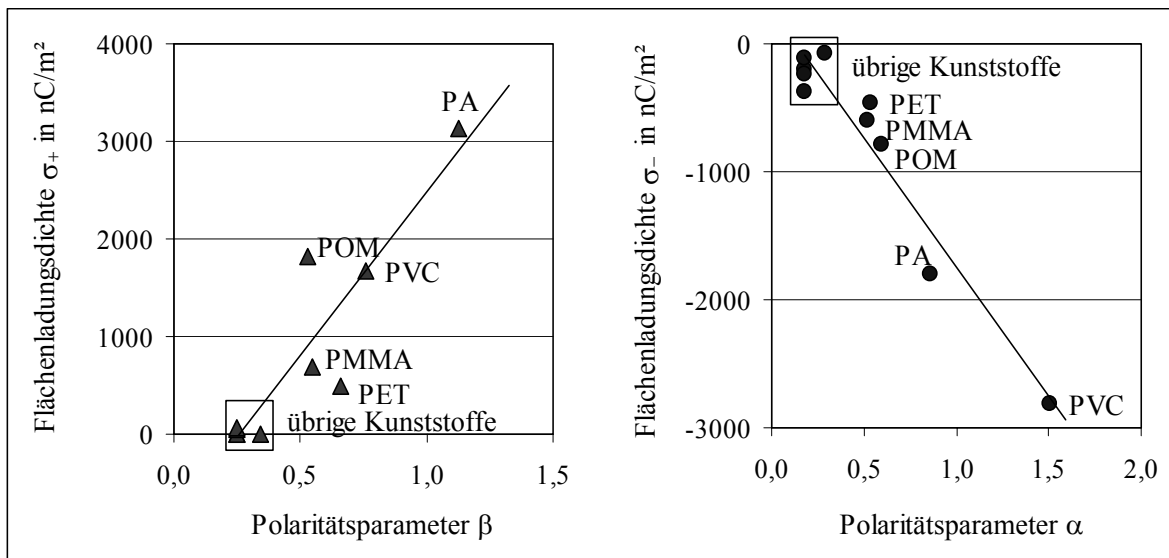


Bild 9: Korrelation zwischen dem Aufladungsverhalten der Kunststoffe im Wirbelschichtapparat mit typgleicher Kunststoffwand und den Elektronenpaar-Akzeptor/Donator-Eigenschaften der Kunststoffoberfläche, Aufladungszeit:  $t_A = 4$  min;  $\varphi = 30$  %;  $T = 25$  °C

Diese Zentren müssen aufgrund der endlichen Kontaktfläche auch eine endliche Ausdehnung haben, so dass sich auf triboelektrisch aufgeladenen Kunststoffoberflächen positiv geladene Domänen in direkter Nachbarschaft zu negativ geladenen Domänen befinden sollten. Eindrucksvoll wurde diese Annahme durch *Surface-Potential-Untersuchungen* mit dem Rasterkraftmikroskop belegt (**Bild 10**). Die ausgewählten Beispiele zeigen, dass die gesamten Oberflächen der untersuchten Kunststoff-Schmelzefilme unabhängig von ihrer Topographie zeitlich stabile Ladungsdomänen aufweist, deren unterschiedliche Polarität in engster Nachbarschaft Feldstärken von bis zu 10 kV/cm bei 50 V Potentialdifferenz generiert.

Entsprechend Abschnitt 3.3, **Bild 6** wird die triboelektrische Aufladung im Freifallscheider als Ergebnis der Generierung und des Abflusses von Ladungen durch die relative Luftfeuchtigkeit sehr unterschiedlich beeinflusst. Bei PA ergibt sich eine starke Abnahme der Flächenladungsdichte mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit. Demgegenüber ändert sich bei den schwach polaren Kunststoffen die Ladungshöhe nicht oder nur geringfügig [28, 30].

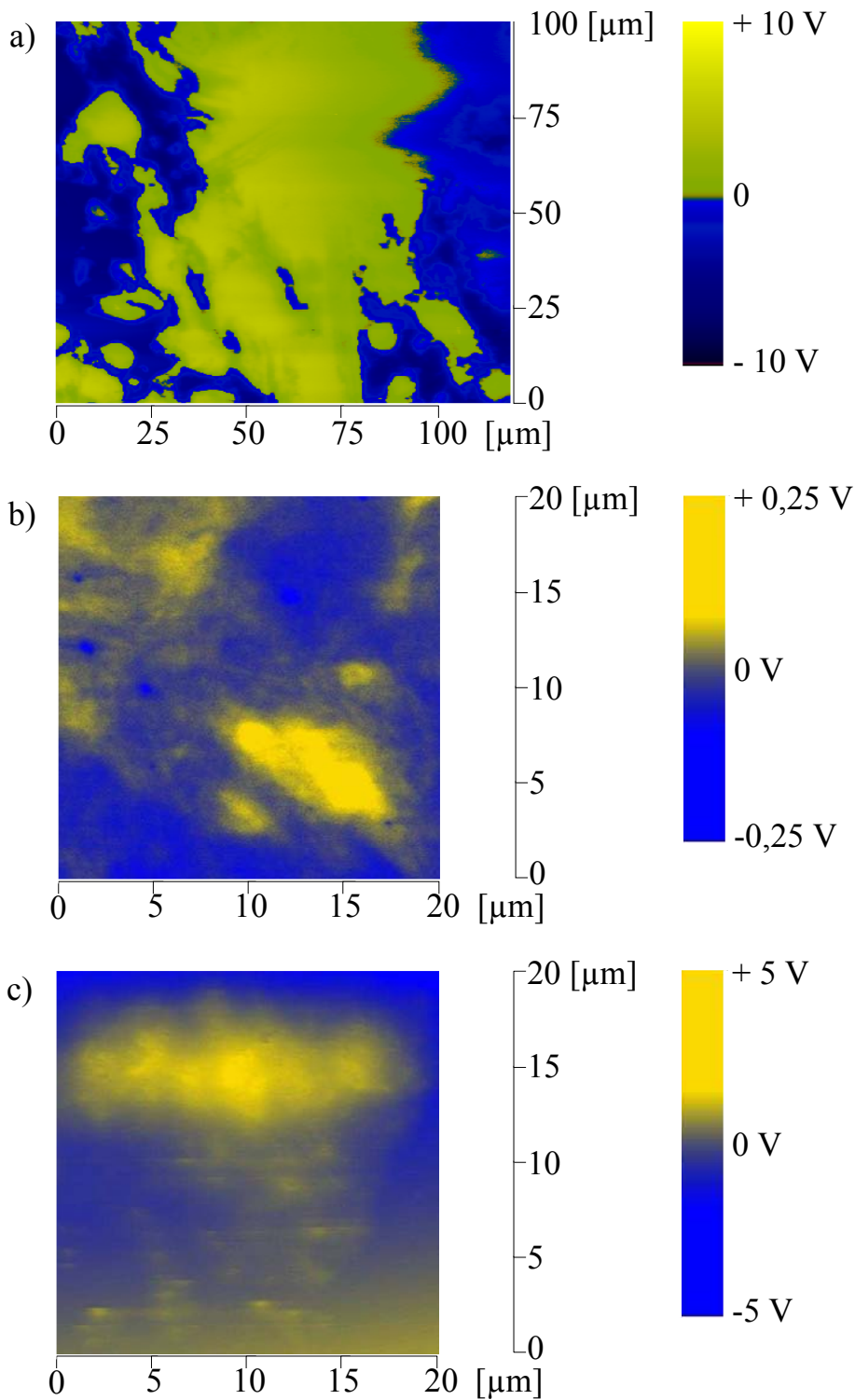


Bild 10: Laterale Verteilung von Ladungsdomänen auf ausgewählten Kunststoffoberflächen von PS- (a), POM- (b) und PVC- (c) Schmelzefilmen; gemessen mit AFM im *Surface-Potential-Mode*.



Die Untersuchungen zur Kunststoff/Metall-Kontaktierung erfolgten in einer Wirbelschichtapparatur mit goldbeschichteter Wandung. Das Aufladungsverhalten ausgewählter Kunststoffe zeigt **Bild 11**.

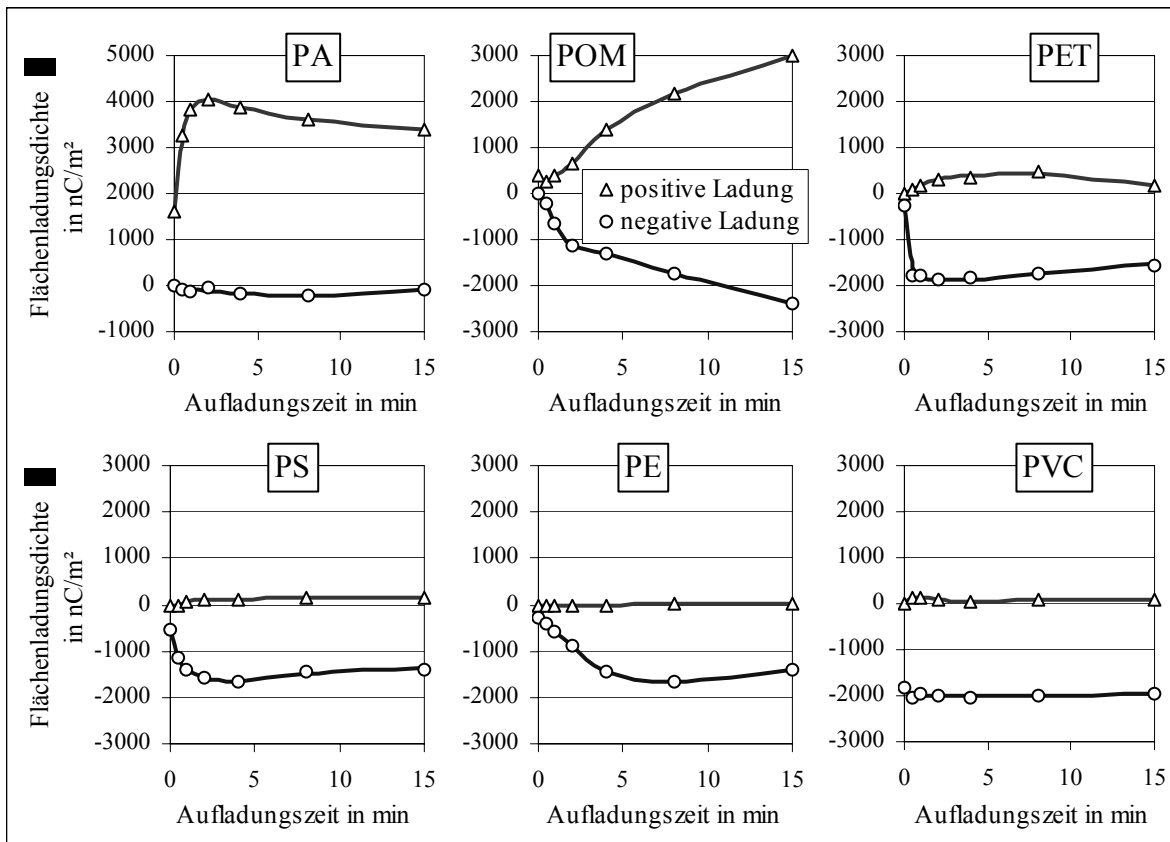


Bild 11: Aufladungsverhalten einzelner Kunststoffe im Wirbelschichtapparat mit goldbeschichteter Wandung in Abhängigkeit von der Aufladungszeit,  $\varphi = 30\%$ ;  $T = 25\text{ °C}$

Bereits nach wenigen Minuten wurde bei allen Kunststoffen – ausgenommen POM – die maximale Flächenladungsdichte erreicht. Sie betrug bei den unpolaren bzw. wenig polaren Kunststoffen PE, PP, PMP, PB und PS einheitlich  $\sigma \approx -1500\text{ nC/m}^2$ . Demgegenüber konnte bei einer typgleichen Kunststoffkontaktierung dieser Kunststoffe keine bzw. nur eine geringe Aufladung festgestellt werden. Allerdings ist es bisher nicht möglich, aus den vorliegenden Ergebnissen auf den Anteil der Kunststoff/Metall-Kontaktierung an der Gesamtaufladung zu schließen.

### 3.4.2 Aufladung von Zweikomponenten-Gemischen

Im Abschnitt 3.1 wurde der Zusammenhang zwischen triboelektrischer Aufladung und den Elektronenpaar-Akzeptor/Donator-Eigenschaften der Kunststoffe beschrieben.

Systematische Untersuchungen zur triboelektrischen Aufladung von Zweikomponenten-Gemischen wiesen die postulierte Korrelation von der Stellung eines Kunststoffs

in der triboelektrischen Reihe und seinen *Lewis*-Säure/Base-Polaritätsparametern nach (**Bild 12**).

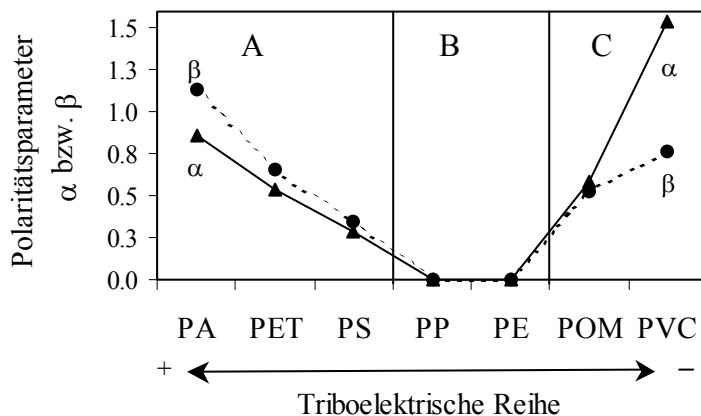


Bild 12: Zusammenhang zwischen den Polaritätsparametern  $\alpha$  bzw.  $\beta$  und der triboelektrischen Reihe der untersuchten Kunststoffe [15]. (Nur das PET/POM-Gemisch konnte nicht in die triboelektrischen Reihe nach *Brück* [25] eingeordnet werden.)

Entsprechend des im Abschnitt 3.1 dargelegten Mechanismus zum Elektronentransfer an Kunststoffoberflächen fungieren die sich positiv aufladenden Oberflächen als Elektronenpaardonator (*Lewis*-Base) und die sich negativ aufladende Oberfläche als Elektronenpaarakzeptor (*Lewis*-Säure). Damit ergibt sich die Ladungspolarität der Kunststoffe aus der Höhe der jeweiligen *Lewis*-Säure/Base-Polaritätsparameter. Die bei der Kontaktierung der Kunststoffe entstehende Ladungshöhe ist das Ergebnis der parallel ablaufenden Prozesse von Teilchenaufladung und -entladung. Man muss deshalb davon ausgehen, dass die sich für ein bestimmtes Zweikomponenten-Gemisch einstellende Ladungshöhe von elektronischen und kinetischen Prozessen bestimmt wird (vgl. Abschnitt 3.2). Wurden die Aufladeexperimente bei geringen relativen Luftfeuchten durchgeführt, erwiesen sich die Elektronenpaar-Akzeptor/Donator-Eigenschaften der Kunststoffoberflächen als die entscheidenden Parameter für das Ladungsvorzeichen und die Ladungshöhe. Geht man davon aus, dass an der Kunststoffoberfläche wie im **Bild 10** belegt, positiv und negativ geladene Bereiche existieren, kann der Aufladungsvorgang entsprechend **Bild 13** beschrieben werden.

Der Elektronenpaardonator-Bereich des *Kunststoffs 1* gibt bei Kontakt Ladungsträger an den Elektronenpaarakzeptor-Bereich des *Kunststoffs 2* ab und der Elektronenpaardonator-Bereich des *Kunststoffs 2* gibt bei einem Kontakt Ladungsträger dem Elektronenpaarakzeptor-Bereich des *Kunststoffs 1* ab. Für die Ladungshöhe der Komponenten ist die Differenz der Elektronenpaar-Donator/Akzeptor-Stärke der Kontaktflächen maßgebend.

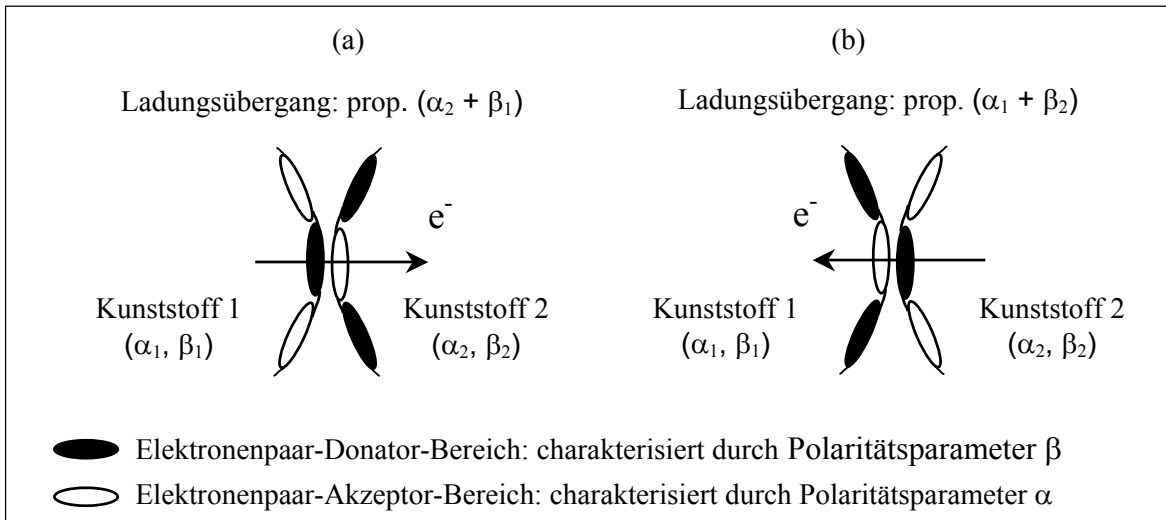


Bild 13: Modellvorstellung zur Kontaktaufladung von Kunststoffen in einem Zweikomponenten-Gemisch: (a) Kontakt zwischen einem Donator-Bereich des *Kunststoffs 1* und einem Akzeptor-Bereich des *Kunststoffs 2*; (b) Kontakt zwischen einem Akzeptor-Bereich des *Kunststoffs 1* und einem Donator-Bereich des *Kunststoffs 2*

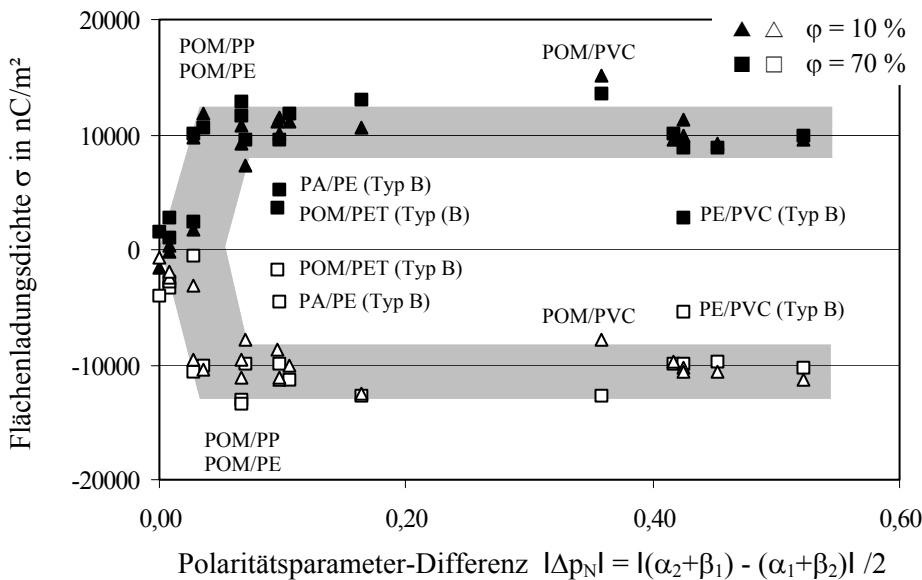


Bild 14: Einfluss der Polaritätsparameter-Differenz  $\Delta p_N$  auf die Flächenladungsdichte von Zweikomponenten-Gemischen im Luftfeuchtigkeitsbereich  $\varphi = 10$  bis  $70\%$ . Aufladungseinheit: Schüttelapparat mit einer Wandung der Aufladungskammer aus legiertem Stahl; Aufladungszeit:  $t_A = 5$  min; Temperatur:  $T = 25$  °C.

Eine Auswertung der Untersuchungen von *Mientkewitz* [14] mit Zweikomponenten-Gemischen unter Einbeziehung der ermittelten Elektronenpaar-Akzeptor/Donator-Eigenschaften der Kontaktflächen lieferte für den Luftfeuchtigkeitsbereich  $\varphi = 10$  bis  $70\%$  einen interessanten Zusammenhang (**Bild 14**). So laden sich in einem Zweikomponenten-Gemisch die Komponenten stoffspezifisch mehr oder weniger sym-

metrisch positiv bzw. negativ auf. Ist die Polaritätsparameter-Differenz zwischen den kontaktierenden Gemischkomponenten gering, wird keine bzw. nur eine geringfügige Aufladung festgestellt. Bei einer höheren Differenz der Polaritätsparameter laden sich die Komponenten dagegen stark auf, die maximale Aufladung ist jedoch durch Entladungserscheinungen begrenzt. Es entstehen Gasentladungen zwischen den Teilchen sowie zwischen den Teilchen und der Wandung der Aufladungsapparatur, die bei ausgewählten Zweikomponenten-Gemischen mit der *In-Stream*-Sonde nachgewiesen werden konnten. Bemerkenswert ist, dass es für eine starke Aufladung eines Gemisches schon ausreicht, wenn nur eine Gemischkomponente stärkere polare Eigenschaften besitzt. Die sich im Gemisch ergebende Flächenladungsdichte (bis max. etwa 15000 nC/m<sup>2</sup>) ist entscheidend höher als die bei der Aufladung von nur einzelnen Kunststoffen (bis max. etwa 3000 nC/m<sup>2</sup>) beobachtete.

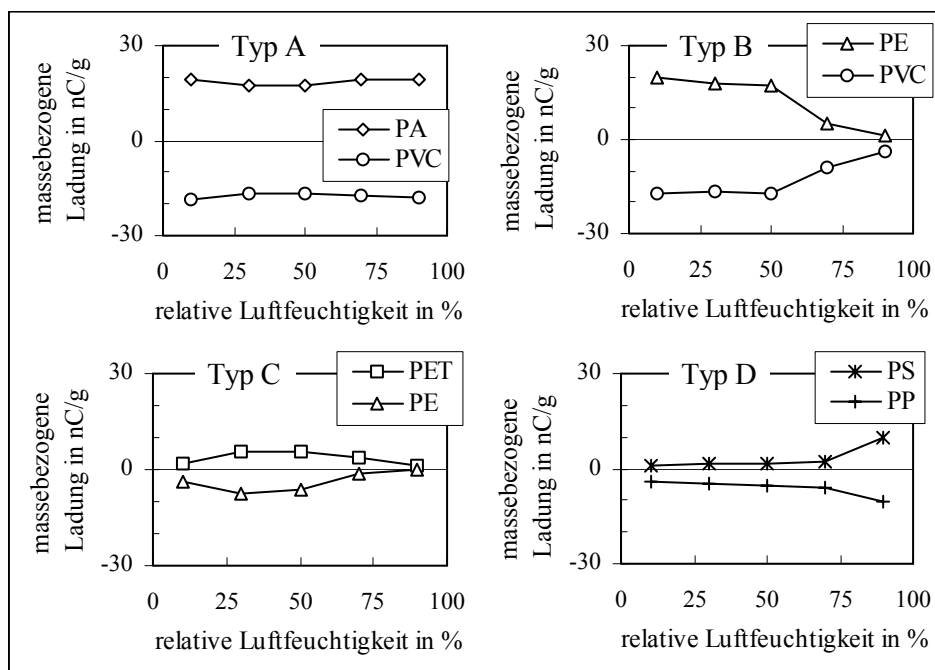


Bild 15: Abhängigkeit der Aufladung von der relativen Luftfeuchtigkeit bei der Aufladung von Zweikomponenten-Gemischen [14]

Das **Bild 14** macht auch deutlich, dass sich einige Zweikomponenten-Gemische dem allgemeinen Zusammenhang entziehen. Die hohen Aufladungen der POM-haltigen Gemische (ausgenommen das POM/PET-Gemisch) ist auf den niedrigen spezifischen Oberflächenwiderstand bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten zurückzuführen. Die Ursachen für die abnehmende Aufladung einiger Zweikomponenten-Gemische bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $\varphi > 70\%$  (in **Bild 15** Aufladungstyp B [14]) lassen sich gegenwärtig weder aus einem veränderten spezifischen Oberflächenwiderstand der Kontaktpartner noch anderweitig erklären. Auch fehlen z. Z. noch geeignete Ansätze, die eine Deutung des Verhaltens von PET in einigen Zweikomponenten-Gemischen erlauben.

Nach *Mientkewitz* [14] lässt sich das Verhalten der Zweikomponenten-Gemische in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit vier Aufladungstypen zuordnen, die als Typen A, B, C und D bezeichnet wurden (**Bild 15**). Ergänzende Untersuchungen von *Mientkewitz* haben gezeigt, dass die maximale Aufladung durch eine Intensivierung der Kontaktierung (Vergrößerung der Amplitude des Schüttelapparates) schneller erreicht wird, bzw. auch diejenigen Gemische stark aufladbar sind, die sonst zum Aufladungstyp C und D gehören. Auch die Ergebnisse der *Fa. HAMOS Recycling und Separationstechnik* bestätigen diese Feststellung [35]. Als besonders effektiv hat sich eine Kontaktierung der Teilchen bei starker vertikaler Beschleunigung und hoher Frequenz erwiesen.

### 3.4.3 Aufladung von Drei- und Mehrkomponenten-Gemischen

Wird die Anzahl der das Gemisch bildenden Kunststoffe auf drei Komponenten erhöht, so wird häufig beobachtet, dass die positiven und negativen Ladungen sich nicht mehr im Gleichgewicht befinden. Es treten Überschussladungen auf, wie am Beispiel des Gemisches von PA, PET und PS deutlich wird (**Bild 16a**).

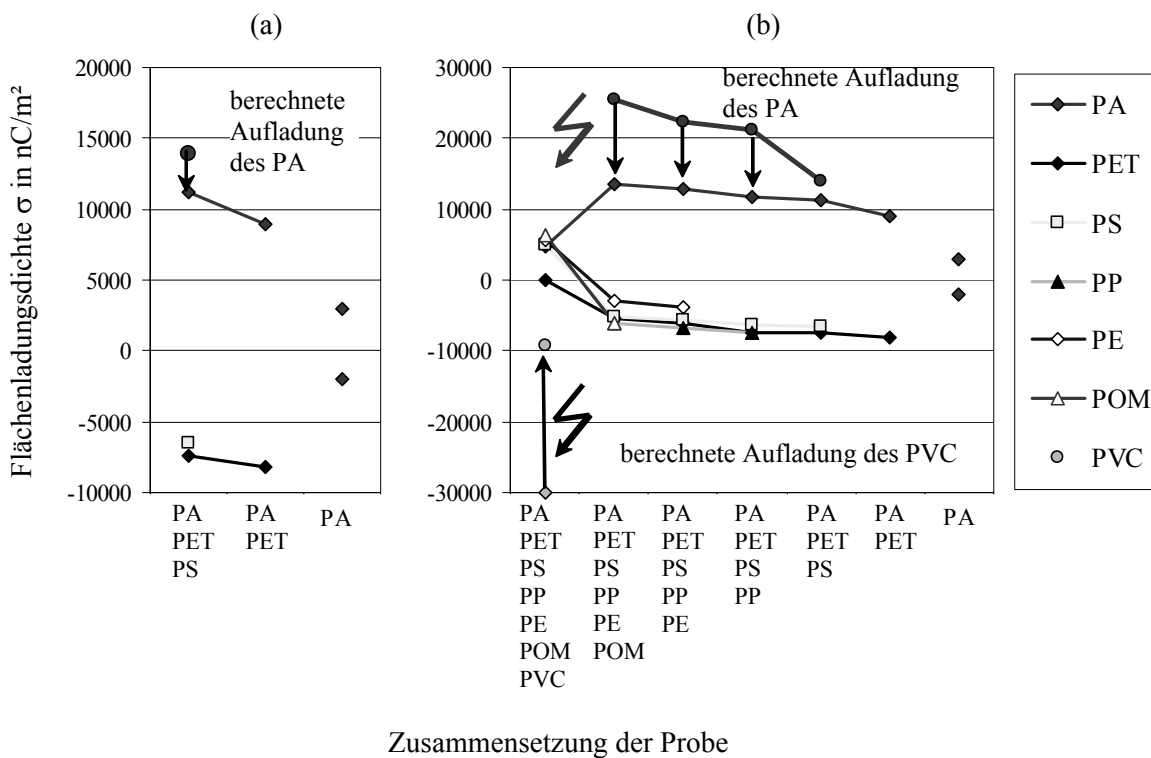


Bild 16: Triboelektrische Aufladung von Kunststoffgemischen: (a) Übergang zur Aufladung eines Dreikomponenten-Gemisches; (b) Übergang zur Aufladung von Mehrkomponenten-Gemischen, Aufladungszeit:  $t_A = 4$  min;  $\phi = 30$  %;  $T = 25$  °C.

Diese dürften dadurch entstanden sein, dass bei der Kontaktierung der Komponenten eine kritische Flächenladungsdichte überschritten wurde, die zu einer offensichtlich unterschiedlichen Teilentladung bzw. Entladung der Teilchen führte. Somit verrin-

gerte sich die positive Aufladung des PA gegenüber der Summe der negativ aufgeladenen PET- und PS-Teilchen. Nach *Mientkewitz* [14] lässt sich die Aufladung von Dreikomponenten-Gemischen aus den Ergebnissen der Zweikomponenten-Gemischen ableiten.

Eine weitere Erhöhung der Anzahl der das Gemisch bildenden Kunststoffe führt zu den in **Bild 16b** angegebenen Ladungsverhältnissen. Mit zunehmender Zahl an Komponenten nimmt die negative Überschussladung (berechnet aus der Differenz von gemessener und berechneter PA-Aufladung) zu. Wie oben bereits ausgeführt, entsteht sie durch Gasentladungen in der Wirbelschicht, die durch PA verursacht werden. Man muss jedoch davon ausgehen, dass durch die Kontaktierung auch einzelne Teilchen der übrigen Komponenten mit sehr hohen Flächenladungsdichten entstehen, die eine Gasentladung bewirken können.

Wird dem Sechskomponenten-Gemisch zusätzlich PVC, das gegenüber PA noch stärkere polare Eigenschaften besitzt, zugegeben, so bestimmt dieses den Aufladungsvorgang. Alle übrigen sechs Komponenten laden sich nunmehr positiv auf und es entsteht eine hohe positive Überschussladung. Auch diese dürfte auf eine von PVC verursachte Gasentladung in der Wirbelschicht zurückzuführen sein. Eindrucksvoll zeigen diese Versuche, dass in einem Mehrkomponenten-Gemisch jene Komponente die Aufladung der Kunststoffe bestimmt, die die höchsten Polaritätsparameter besitzt.

### **3.5 Beeinflussung der triboelektrischen Aufladung durch oberflächenaktive Substanzen und oberflächensensitive Modifizierungen**

Die Adsorption oberflächenaktiver Substanzen (Tenside,  $\pi$ -elektronenreiche Farbstoffe, Feinstkorn) und physikalisch-chemische Modifizierungen (z. B. Niederdruck-Niedertemperatur-Plasmen) an den Kunststoffoberflächen sollte einen zusätzlichen Prozessparameter schaffen, der eine gezielte Steuerung der triboelektrischen Aufladung in Zwei- und Mehrkomponenten-Gemischen zulässt. Das Interesse für solche Vorbehandlungen richtet sich insbesondere auf Kunststoffgemische, die sich ohne eine solche Vorbehandlung gegenseitig nicht oder für eine technische Trennung nicht hinreichend stark aufladen (z. B. PP/PE-Gemische).

#### **3.5.1 Adsorption von oberflächenaktive Substanzen**

Es ist bekannt, dass oberflächenaktive Substanzen sowohl die *Lewis*-Säure/Base-Eigenschaften als auch die Wasseradsorption beeinflussen.

Anhand der Ergebnisse von *Schultz* [5] erscheint z. B. die Trennung eines PE/PP-Gemisches nach einer Behandlung mit wasserlöslichem Nigrosin, ein handelsüblicher Azinfarbstoff mit hoher  $\pi$ -Donatorstärke, besonders wirksam. Während sich ohne Vorbehandlung PE und PP nicht bzw. nur geringfügig aufgeladen haben, entsteht durch die Behandlung eine signifikante bipolare Aufladung der unpolaren Kunststoffe (**Bild 17**) [28, 30].

Die Ursache für die stärkere Aufladung der vorbehandelten Kunststoffe könnte in einer selektiven Adsorption des Nigrosins an den PE bzw. PP-Oberflächen begründet sein. Durch elektrokinetische Messungen wurde eine sehr schnelle Adsorption des Farbstoffs an den Kunststoffoberflächen nachgewiesen. Das Zetapotential änderte sich schon bei Zugabe gerinster Farbstoffmengen signifikant. Alle Kunststoffoberflächen, die mit verdünnten Nigrosinlösungen (0,05 g/l) behandelt wurden, zeigten bei den EFM-Untersuchungen ein schnelleres Entladen als im unbehandelten Zustand und eine stärkere Abhängigkeit der Entladungskinetik von der relativen Luftfeuchte. Offensichtlich findet infolge der Nigrosinadsorption ein intensiver Ladungstransport statt, bei dem das  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoff auch in wässriger Umgebung dominiert.

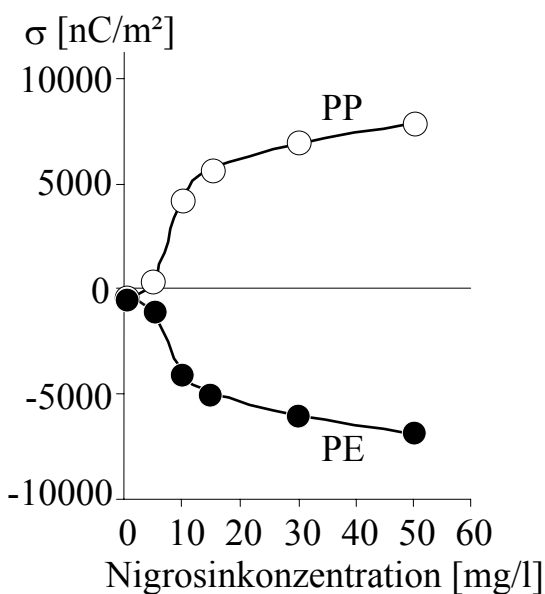


Bild 17: Triboelektrische Aufladung des PE/PP-Gemisches nach einer Behandlung mit Nigrosin. Aufladungszeit:  $t_A = 4$  min;  $\varphi = 10$  %;  $T = 25$  °C,  $\sigma$  = Flächenladungsdichte.

Orientierende Untersuchungen galten dem Einfluss von NaOH, HCl, Natriumdodecylsulfat (SDS) und Dodecylammoniumchlorid (DACl) auf das Aufladungsverhalten der polaren Kunststoffe. Durch die Behandlung wurde die Aufladung der polaren Kunststoffe allerdings verringert. Bemerkenswert war das Aufladungsverhalten von PE und PP nach einer Behandlung mit DACl. Auch hier führte die Vorbehandlung zu relativ schwachen, jedoch signifikanten bipolare Aufladungen [28, 30].

Die Verringerung der Aufladung dürfte auf einer Begünstigung des Ladungsflusses durch die adsorbierten Agenzien zurückzuführen sein. Obwohl die Adsorption der Tenside (DACl und SDS) an den Kunststoffoberflächen nur einen sehr geringen Einfluss auf das Wasseraufnahmevermögen hatte, wurde das Entladeverhalten in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte deutlich verändert. So erfolgte die Entladung SDS-modifizierter unpolare Kunststoffoberflächen wesentlich schneller als bei den unmodifizierten Polyolefinen (**Bild 18a**). Im Gegensatz dazu verringerte sich der Ein-

fluss der Luftfeuchte bei der Entladung von PET- und PVC-Oberflächen in Folge der SDS-Modifizierung (**Bild 18b**).

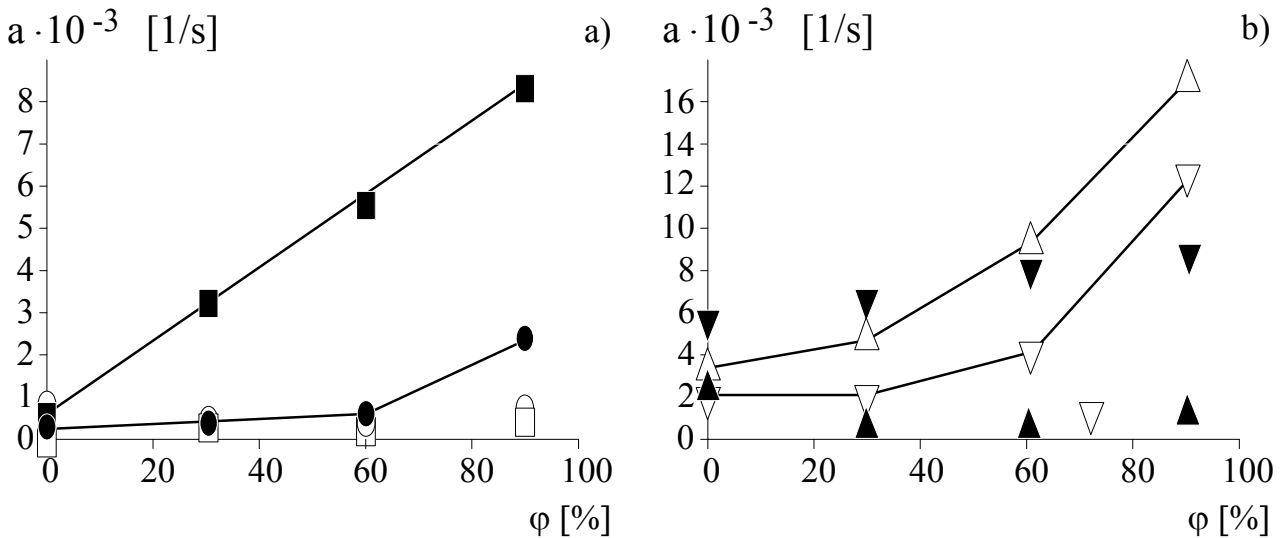


Bild 18: Einfluss des Tensids SDS auf die triboelektrische Aufladung unpolarer Kunststoffe in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte  $\phi$ . a) PE ohne SDS ( $\square$ ), PP ohne SDS ( $\circ$ ), PE nach Adsorption von SDS ( $\blacksquare$ ) und PP nach Adsorption von SDS ( $\bullet$ ). b) PET ohne SDS ( $\triangle$ ), PVC ohne SDS ( $\nabla$ ), PET nach Adsorption von SDS ( $\blacktriangle$ ) und PVC nach Adsorption von SDS ( $\blacktriangledown$ ).

Das unterschiedliche Verhalten liegt wahrscheinlich in der Struktur der Adsorptionsschicht begründet. An polaren Oberflächen adsorbiert das Tensidmolekül bevorzugt mit der polaren Kopfgruppe. Der unpolare Kohlenwasserstoffrest verringert die Oberflächenpolarität und erhöht die Hydrophobie der Oberfläche. Umgekehrt verhält es sich bei der Adsorption des Tensids SDS an der unpolaren Kunststoffoberfläche. Die nach außen zeigenden polaren Kopfgruppen verleihen der ursprünglich hydrophoben Oberfläche eine gewisse Polarität, die ein Wechselwirken mit Wassermolekülen ermöglicht.

### 3.5.2 Zugabe von Feinstgut

Der Einfluss von Feinstgut (zerkleinerte Kunststoffe) auf das Aufladungsverhalten der Kunststoffe wurde mit vier ausgewählten Kunststoffen (PA, PVC, PE und PP) untersucht. Bei PA verringerte das PVC-Pulver und bei PVC das PA-Pulver die Flächenladungsdichte. Bei diesen Versuchen haftete das jeweilige Feinstgut auf der Teilchenoberfläche, was letztlich die Gesamtaufladung der Kunststoffteilchen herabsetzte [28][30].



### 3.5.3 Plasmabehandlungen [36]

Eine weitere viel versprechende Möglichkeit der gezielten Beeinflussung des Aufladungsverhaltens der Kunststoffe bieten Niederdruck-Niedertemperatur-Plasmen. Während der Plasmabehandlung werden je nach verwendetem Prozessgas bestimmte funktionelle Gruppen an den Kunststoffoberflächen gebildet, die das ursprüngliche Aufladungsverhalten stark verändern können.

Aufladungsversuche von PE/PP-Gemischen, die mit einem Sauerstoffplasma vorbe-handelt wurden, zeigten eine hohe stoffspezifische Aufladung und wurden somit nahezu sortenrein im Freifallscheider getrennt (**Bild 19**).

Eine hohe stoffspezifische Aufladbarkeit ist jedoch an eine gewisse Alterungszeit nach der Plasmabehandlung (Zeitdauer zwischen Plasmabehandlung und Trennversuch) gebunden.

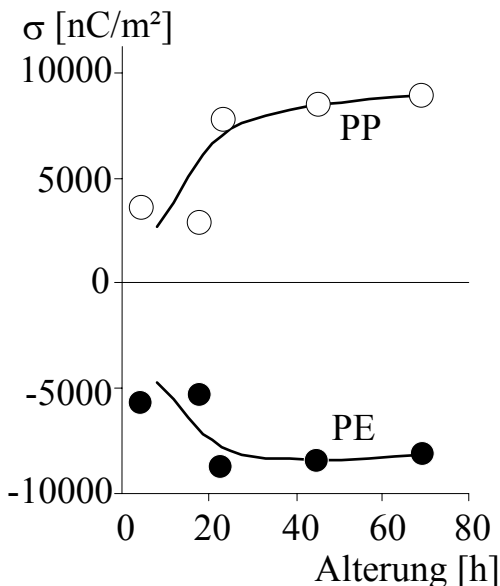


Bild 19: Triboelektrische Aufladung des PE/PP-Gemisches nach einer Plasmabehandlung in Abhängigkeit der Alterung des Gemischs. Dauer der Sauerstoff-Plasmabehandlung: 2 min; Aufladungszeit:  $t_A = 4$  min;  $\varphi = 10$  %; Temperatur:  $T = 25$  °C,  $\sigma$  = Flächenladungsdichte.

Die Wirkung der Sauerstoffplasma-Behandlung auf weitere Zweikomponenten-Gemische verdeutlicht **Tabelle 2**. Eine signifikante Änderung der Ladungshöhe bzw. der Polarität der Komponenten trat bei jenen Gemischen auf, die entweder POM oder PP enthielten.

Tabelle 2: Einfluss der Plasmabehandlung auf das Aufladungsverhalten von Zweikomponenten-Gemischen (Dauer der Plasmabehandlung: 2 min; Alterungszeit: ca. 48 h)

	PA	PET	PS	PP	PE	POM	PVC
PA							
PET	—						
PS	—	—					
PP	—	↓	↑				
PE	—	—	—	↑			
POM	—	↓	± ↑	±	±		
PVC	—	—	—	—	—	—	

- die Ladungshöhe hat sich gegenüber der Aufladung ohne Behandlung nicht verändert,
- ↑ die Ladungshöhe hat sich gegenüber der Aufladung ohne Behandlung erhöht,
- ↓ die Ladungshöhe hat sich gegenüber der Aufladung ohne Behandlung erniedrigt,
- ± Umkehrung der Ladungspolarität der Gemischkomponenten; Ladungshöhe unverändert.

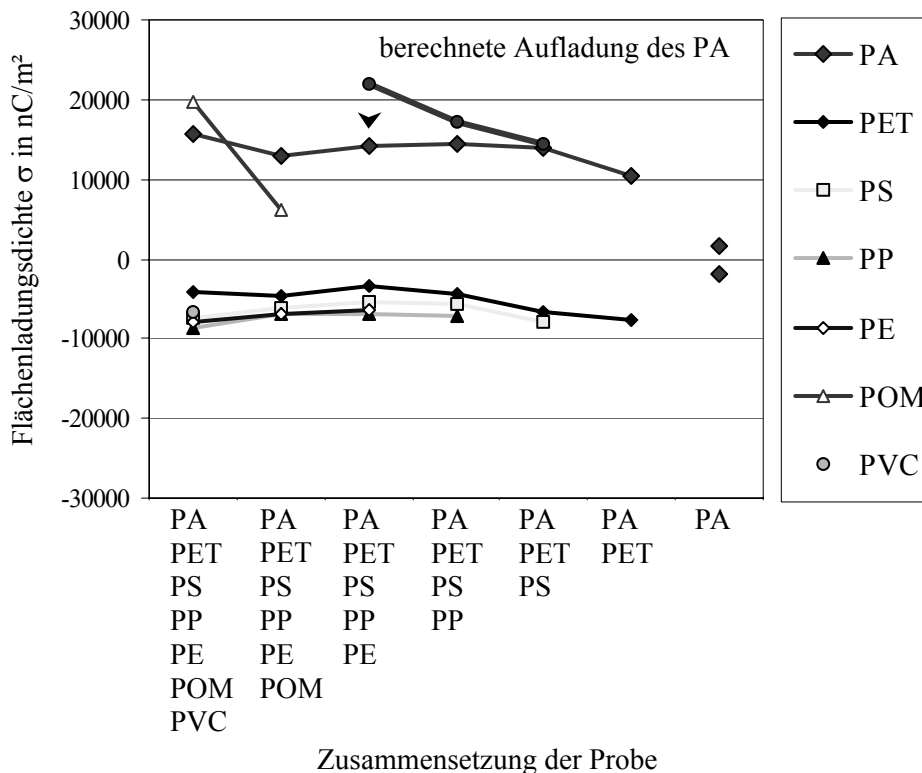


Bild 20: Triboelektrische Aufladung von Mehrkomponenten-Gemischen nach einer Plasmabehandlung (Dauer der Plasmabehandlung: 2 min; Alterungszeit: ca. 48 h; Aufladungszeit:  $t_A = 4$  min;  $\phi = 10$  %;  $T = 25$  °C)

In Verbindung mit einer Plasmabehandlung ergibt sich bei den Mehrkomponenten-Gemischen nur bei jenen Gemischen, die POM enthalten (Sechs- und Siebenkomponenten-Gemische), eine signifikante Änderung des Aufladungszustandes (**Bild 20**). Bis einschließlich des Fünfkomponenten-Gemisches dominiert PA den Ladungsvorgang. Wird dem Gemisch POM zugegeben, so lädt es sich im Gegensatz zum unbehandelten Zustand positiv auf. Bemerkenswert ist, dass PA und POM ihre Dominanz im Gemisch auch dann behalten, wenn das im unbehandelten Zustand stark polare PVC dem Gemisch zugegeben wird.

Mit einer Plasmabehandlung ergeben sich interessante Ansatzpunkte für die Optimierung von technische Trennaufgaben.

### **3 Zusammenfassung**

Die Triboaufladung der Kunststoffe in einem Gemisch wird in trockenen Systemen von den Elektronenpaar-Akzeptor/Donator-Eigenschaften der Komponenten dominiert. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Aufladungsverhalten der Gemischkomponenten und den jeweiligen *Lewis*-Säure/Base-Parametern. Erhöht man die umgebende Luftfeuchte, so beeinflusst diese bei verschiedenen Kunststofftypen aufgrund von beschleunigten Entladevorgängen das triboelektrische Aufladeverhalten. Die Ausbildung Wasser- und Quellschichten konnte auf den verschiedenen Kunststoffoberflächen nachgewiesen. Es wurden experimentelle Weg gefunden, die Entladekinetik an Kunststoffoberflächen zeit- und umgebungsabhängig zu verfolgen. Die maximale Flächenladung einer Komponente wird nicht nur durch Auf- und Entladevorgänge beim Teilchenkontakt beeinflusst. Entladungserscheinungen über Teilchen/Wand-Kontakte und Entladungen über die Atmosphäre begrenzt die maximale Aufladung. Die Gasentladungen konnten mit einer *In-Stream*-Sonde nachgewiesen werden.

Durch eine Vorbehandlung mit oberflächenaktiven Substanzen, Feinstpulvern oder Plasmen kann das Aufladungsverhalten der Kunststoffe selektiv beeinflusst werden. Besonders durch eine Adsorption von Nigrosin oder eine Sauerstoffplasmabehandlung sind bei Gemischen aus unpolaren bzw. schwach polaren Kunststoffen (z. B. PE/PP-Gemisch) gute Trennergebnisse erreichbar. Eine vollständige molekulare Erklärung für die verbesserten Trennergebnisse in Folge der Oberflächenmodifizierungen steht noch aus.

### **Danksagung**

Die Autoren danken Herrn *Dr. Detlev Beyerlein* für seine Unterstützung bei den ellipsometrischen Messungen. Herrn *Dipl.-Phys. Andreas Janke* gebührt Dank für die umfangreichen rastermikroskopischen Untersuchungen und für seine Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

## Literatur

- [1] Stahl, I.; Beier, P.-M.: Proceedings of the XX IMPC, Aachen, Vol. 5 (1997) 395.
- [2] Botsch, M.; Köhnlechner, R.: Proceedings of the XX IMPC, Aachen, Vol. 5 (1997) 297.
- [3] Inculet, I.; Castle, G.S.; Brown, J.D.: Davos Recycle '92, Davos (Schweiz) (1992) 10/1-1.
- [4] Hoberg, H.; Höcker, H.; Michaeli, W.: Proceedings of the XX. IMPC, Aachen, Vol. 5 (1997) 415.
- [5] Schultz, T.: Untersuchungen zur elektrostatischen Sortierung der Kunststoffe Polypropylen und Polyethylen auf einem Freifallscheider unter besonderer Berücksichtigung chemischer Konditionierung. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2000).
- [6] Robertson, C.J.; Miguel, R.; Karlsson, S.: Proceedings of the Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian (Spanien) (1999) 907.
- [7] Fujita, T.; Haruki, N.; Dodbiba, G.: Proceedings of the XXI. IMPC, Rom (Italien) (2000) B 12 a1.
- [8] Kamptner, A.; Mientkewitz, O.; Schubert, G.: Proceedings of the XX IMPC, Aachen, Vol. 5 (1997) 403.
- [9] Meier-Staudte, R.; Mersmann, A.: Freiburger Forschungshefte A 850 (1999) 229.
- [10] Pearse, M.J.; Hickey, T.J.: Triboelectric Technique, Resource Recovery and Conservations. 3 (1978), S. 179-190.
- [11] Németh, E.; Schubert, G.; Mientkewitz, O.: Freiburger Forschungshefte A 850 (1999) 219.
- [12] Arbeits- und Ergebnisbericht des Sonderforschungsbereiches 285 *Partikelwechselwirkungen bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Berichtszeitraum: 07/1995 bis 06/1998, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- [13] Arbeits- und Ergebnisbericht des Sonderforschungsbereiches 285 *Partikelwechselwirkungen bei Prozessen der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Berichtszeitraum: 07/1998 bis 06/2001, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- [14] Mientkewitz, O.: Die triboelektrische Aufladung von Kunststoffen für die Trennung in einem elektrostatischen Feld. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (1999).
- [15] Augsburg, A.: Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Oberflächenpolaritäts-Eigenschaften und dem elektrostatischen Aufladungsverhalten polymerer Festkörper. Dissertation, Technische Universität Dresden (1999).
- [16] Németh, E.; Albrecht, V.; Schubert, G.; Simon, F.: J. Electrostatics 58 (2003) 3.
- [17] Henry, P.S.H.: British J. Appl. Physics Suppl. 2 (1957) 31.
- [18] Shaw, P.E.: Proc. Physical Society 39 (1927) 449.
- [19] Lowell, J.; Truscott, W.S.: J. Phys. Appl. Phys. D19 (1986) 1273.
- [20] Lowell, J.; Truscott, W.S.: J. Phys. Appl. Phys. D19 (1986) 1281.
- [21] Singh, S.; Hearn, G.L.: J. Electrostatics 16 (1985) 353.
- [22] Rose, G.S.; Ward, S.G.: Brit. J. Appl. Phys. 8 (1957) 121.
- [23] Klingenberg, D.J.; Cooper, S.L.: J. Electrostatics 35 (1995) 339.
- [24] Bailey, A.G.: J. Electrostatics 8 (1993) 167.
- [25] Brück, R.: Kunststoffe 71 (1981), 234.
- [26] Saechtling, H.: Kunststoff Taschenbuch. Carl Hanser Verlag, München (1998).
- [27] Hellerich, W.: Werkstoff-Führer Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München (1996), 7. Auflage.
- [28] Németh, E.; Schubert, G.; Albrecht, V.; Simon, F.: Triboelektrische Aufladung typgleicher Kunststoffe. Kunststoffe, im Druck.

- [29] Daire, A.: Improving the Repeatability of Ultra-High Resistance and Resistivity Measurements. White Paper, Keithley Instruments, Inc., Ohio (1998).
- [30] Németh, E.: Triboelektrische Aufladung von Kunststoffen. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2003), Freiburger Forschungshefte A879 (2004).
- [31] Augsburg, A.; Simon, F.; Jacobasch, H.J.: J. Electrostatics, Special Issue (1997) 76.
- [32] (a) Spange, S.; Keutel, D.; Simon, F.: J. Chim. Phys. 89 (1992) 89.  
(b) Spange, S.; Keutel, D.: Liebigs Ann. Chem. (1992) 423.  
(c) Spange, S.; Reuter, A.; Vilsmeier, E.: Colloid Polym. Sci. 274 (1996) 59.  
(d) Voigt, I.; Simon, F.; Estel, K.; Spange, S.: Langmuir 17 (2001) 3080.
- [33] Sawyer, D.T., Brookman, J.: Anal. Chem. 40 (1968) 1847.
- [34] Albrecht, V.; Janke, A.; Németh, E.; Schubert, G.; Simon, F.: Discharging of polymer surfaces studied by atomic force microscopy, J. Electrostatics, in Vorbereitung.
- [35] Kober, P., Köhnlechner, R.: Trockene triboelektrische Separation von Kunststoffgemischen. Tagungsband 2. Kolloquium Sortieren, 11.10.-12.10.2001, Berlin (2001) 184-192.
- [36] Albrecht, V.; Németh, E.; Schubert, G.; Simon, F.: Verfahren zur elektrostatischen Trennung von Kunststoffgemischen, Patent eingereicht unter Aktenzeichen 10 2004 024 754.4 Deutsches Patentamt, München (2004).