Redispergierung industrieller Dispersionspulver: Einflussgrößen und Charakterisierungsmöglichkeiten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

PHILIP IDZIKOWSKI

Hamburg
2018

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2014 bis Oktober 2018 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H.-U. MORITZ angefertigt.

1. Gutachter: **Prof. Dr. H.-U. MORITZ**

2. Gutachter: **Priv. Doz. Dr. C. WUTZ**

Disputation: 18.12.18

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-U. MORITZ danke ich für die Möglichkeit der Bearbeitung eines interessanten Forschungsthemas, für die Unterstützung bei der Realisierung der Arbeit und die gewährte Freiheit bei der Erstellung der Arbeit.
Herrn Prof. Dr. C. WUTZ danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.
Herrn Dr. W. PAUER danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft und diverse wertvolle Ideen und Anregungen.
Herrn W.-D. HERGETH, Herrn T. MELCHIN und Herrn H.-P. Weitzel gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen sowie für die regelmäßige Unterstützung.
Für die unzähligen unterhaltsamen und humorvollen Stunden im Labor, während der Anfertigung dieser Arbeit, bedanke ich mich bei THOMAS HELLWIG und FRITZ POLT.
Für die tatkräftige Unterstützung im Labor danke ich meiner studentischen Hilfskraft und Bachelorandin MARIA KLIPPERT.
Für die Korrektur dieser Arbeit bedanke ich mich insbesondere bei DORIS WONG, MAREIKE BENDIG, CHRISTIAN BERNSTEIN, SVETLANA KOSCHKE, SEBASTIAN ELLER, ROLAND HASS und MAIK KALKMANN.
Ich danke dem gesamten Arbeitskreis für die herzliche Aufnahme, diverse Diskussionen über diese Arbeit und diverse gelungene Abende.
Meiner Familie und besonders meinen Eltern danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung, welche dieses Studium erst ermöglichte.
Ich bedanke mich bei meinen Freunden für ihre motivierenden Worte und Unterstützung, trotz der wenigen Zeit, die ich für sie hatte.

Für meine Familie

In Zeiten, da Täuschung und Lüge allgegenwärtig sind, ist das Aussprechen der Wahrheit ein revolutionärer Akt
George Orwell (1903-1950)

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung 1

2 Summary 5

3 Einleitung 9

4 Aufgabenstellung 11

5 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens 12

5.1 Dispersionspulver und Redispergierbarkeit 12

5.2 Grundlagen der Benetzung 16

5.3 Diffusion einer Flüssigkeit durch partikuläre Grenzflächen 24

5.4 Quellungsverhalten von Polymerpartikeln 26

5.5 Photonendichtewellen-Spektroskopie 29

6 Untersuchungen zur Redispergierbarkeit 33

6.1 Systematische Probenbezeichnung 33

6.1.1 Experimentelle Bestimmung der Glasübergangstemperatur 33

6.1.2 Experimentelle Bestimmung der Molmasse von PVOH 33

6.1.3 Probenbezeichnungen anhand der bestimmten Kenngrößen 34

6.2 Postulierter Mechanismus der Redispergierung 36

6.2.1 Benetzung der Partikeloberfläche 38

6.2.2 Diffusion und Quellung von Wasser 40

6.2.3 Zerfall von Polymerpartikeln in Primärlatices 41

6.3 Benetzungsverhalten von Dispersionspulvern 42

6.3.1 Probenvorbereitung für Kontaktwinkelmessungen 44

6.3.2 Experimentelle Kontaktwinkelbestimmung an Filmen und Tabletten 46

6.3.3 Experimentelle Bestimmung freier Oberflächenenergien und Benetzungsenthalpien 48

6.3.4 Experimentelle Bestimmung des zeitabhängigen Benetzungsverhaltens 50

6.3.5 Statische Kontaktwinkel von Wasser an Filmen 52

6.3.6 Statische Kontaktwinkel von Wasser an Tabletten 55

6.3.7 Oberflächenenergien und Benetzungsenthalpien von Dispersionspulvern 59

6.3.8 Zeitabhängiges Benetzungsverhalten von Filmen ... 69
6.3.9 Zeitabhängiges Benetzungsverhalten von Tabletten ... 75
6.3.10 Fazit der Benetzungsuntersuchungen ... 84
6.4 Quellungsverhalten von Dispersionspartikeln ... 85
6.4.1 Experimentelle Bestimmung des Quellungsverhaltens ... 86
6.4.2 Experimentelle Bestimmung der Wasseraufnahme ... 86
6.4.3 Experimentelle Bestimmung des Quellkoeffizienten mittels d^2-Gesetz ... 87
6.4.4 Quellungsverhalten von Einzelpartikeln ... 87
6.4.5 Wasseraufnahmevermögen von Dispersionspartikeln ... 91
6.4.6 Quellungskinetik von Dispersionspartikeln ... 99
6.4.7 Fazit der Quellungsuntersuchungen ... 111
6.5 Löslichkeiten der verwendeten PVOHs in Wasser ... 113
6.5.1 Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von PVOH in Wasser ... 113
6.5.2 Löslichkeit von PVOH in Abhängigkeit der Zeit ... 113
6.5.3 Löslichkeit von PVOH in Abhängigkeit der Temperatur ... 114
6.5.4 Fazit der Löslichkeitsuntersuchungen ... 116
6.6 Dispergierzeit und dispergierte Anteile von industriellen Dispersionspulvern ... 116
6.6.1 Experimentelles Vorgehen bei der PDW-Spektroskopie ... 117
6.6.2 Experimentelle Partikelgrößenbestimmung von trockenen Partikeln ... 121
6.6.3 Experimentelle Partikelgrößenbestimmung von Dispersionen ... 121
6.6.4 Effektiver Streukoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge ... 122
6.6.5 Optimierung der Messkonzentration, Rührertyp und Rührerdrehzahl ... 124
6.6.6 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit ... 132
6.6.7 Einfluss teilhydrolysierter PVOHs auf die Redispergierbarkeit ... 141
6.6.8 Einfluss von PVOH-Mischungen auf die Redispergierbarkeit ... 147
6.6.9 Einfluss modifizierter PVOHs auf die Redispergierbarkeit ... 149
6.6.10 Voraussage der Dispergierzeit ... 152
6.6.11 Abschließender Vergleich aller PVOHs und Schlussbemerkung zur Methodenentwicklung ... 156
6.6.12 Fazit zu den Untersuchungen der Dispergierzeit und dispergierten Anteile ... 164

6.7 Verblockungsneigung von Dispersionspulvern 165
6.7.1 Experimentelle Bestimmung der Zerfallszeit von Tabletten 165
6.7.2 Untersuchungen der Testmatrix 1 166
6.7.3 Untersuchungen der Testmatrix 2 172
6.7.4 Fazit der Untersuchungen der Zerfallszeit 176
6.8 Ergänzende Ergebnisse und Zusammenfassung untersuchter Methoden 177
6.8.1 Experimentelle Bestimmung des Zeta-Potentials von Dispersionen 177
6.8.2 Experimentelle Bestimmung der Dichte von Dispersionspulvern 177
6.8.3 Übersicht der ergänzenden Ergebnisse 177
6.8.4 Übersicht untersuchter Methoden 182
7 Ausblick 185
8 Literatur 187
9 Anhang 195
9.1 ATR-IR-Vergleichsspektren von Reinstoffen 195
9.2 Partikelgrößenverteilungen der Dispersionspulver 196
9.2.1 Testmatrix 1 196
9.2.2 Testmatrix 2 198
9.3 Daten zur Quecksilberporosimetrie 203
9.4 Geräteverzeichnis 204
9.5 Softwareverzeichnis 205
9.6 Verwendete Gefahrstoffe nach GHS 206
9.7 Abkürzungsverzeichnis 208
9.8 Symbolverzeichnis 209
9.9 Erklärung 211

1 Zusammenfassung

Bauchemische Additive gewinnen in Zeiten von Migrationsbewegungen, akuter Wohnungsnot in Deutschland,[1] sowie der in Asien stetig steigenden Urbanisierung[2] immer stärker an Bedeutung. Entsprechend werden an moderne Baustoffe, wie Mörtel, Estriche, oder Beton immer höhere Anforderungen gestellt, welche durch Einsatz von Dispersionspulvern (polymeres Bindemittel) befriedigt werden.[3] Das weltweite Marktvolumen von Dispersionspulvern wird dementsprechend bis zum Jahre 2019 auf 30 Milliarden US-Dollar steigen.[2] Dispersionspulver sind hierbei die sprühgetrockneten, wässrigen Polymeremulsionen, welche während des Trocknungsvorgangs mit Anti-Blockmittel behandelt werden und sorgen für die speziellen Eigenschaften moderner Baustoffe, wie Hydrophobie, Elastizität, Haltbarkeit, Pumpbarkeit und zeitgenaues Abbindeverhalten. Die Sprühtrocknung von Emulsionen wird aus Gründen der Lagerstabilität, Transportkostenminimierung und der Möglichkeit, Werkstrockenmörtel (1K-Systeme) anzubieten, durchgeführt. Nach der Trocknung werden sie an den Anwendungsort verbracht, in Wasser redispergiert und zusammen mit Zuschlägen (z.B. Sand, Zement, Kies) oder als 1K-System entsprechend der Anwendung appliziert (z.B. als Mörtel). Eine zentrale Rolle für die genannten Eigenschaften stellt die Redispergierbarkeit des Dispersionspulvers dar, da bei idealer Redispergierung die Partikelanzahl, Oberfläche und Eigenschaften der wässrigen Emulsion vollständig wiederhergestellt werden.

Die Motivation der Arbeit bestand darin ablaufende Prozesse während der Redispergierung zu identifizieren und einheitliche, reproduzierbare Verfahren zur systematischen Untersuchung der Redispergierbarkeit von Dispersionspulvern zu finden. Es existierten zu diesem Zeitpunkt zwar Verfahren zur Abschätzung der Redispergierbarkeit, diese orientieren sich aber an Hilfsgrößen (Messung der Sedimentationszeit)[4], oder charakterisieren den Endzustand (Bestimmung der Partikelgröße nach 15 min rühren)[5] und ignorieren damit was während der Redispergierung passiert. Sowohl ablaufende Prozesse während der Redispergierung, als auch die Einflussgrößen auf die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers waren unbekannt und sollten bestimmt werden.

Zunächst wurde zur Durchführung dieser Arbeit der Begriff „Redispergierbarkeit“ definiert. Diese beschreibt einerseits wie vollständig ein Dispersionspulver wieder in seine Primärlatices redispergiert, andererseits wie schnell es dies vollzieht. Folgend wurden drei Hauptziele formuliert: 1.) Identifizierung eines kosten- und zeiteffizienten Verfahrens zur Charakterisierung der Redispergierbarkeit industriell hergestellter Dispersionspulver, 2.) Erweiterung des Verständnisses über die ablaufenden Prozesse während der Redispergierung und 3.) Aufzeigen von Optimierungsmöglichkeiten von Dispersionspulvern. Zur Erfüllung dieser Ziele wurden zehn repräsentative Dispersionspulver

(Testmatrix 1) und elf Polyvinylalkohol-Testdispersionspulver (Testmatrix 2) untersucht. Letztere zeichnen sich dadurch aus, dass nur die Art (Molmasse, Hydrolysegrad und Modifizierung) und Mischung des Verdüsungsschutzkolloids und in einer Ausnahme der Massenanteil gegenüber den anderen zehn Dispersionspulvern verdoppelt wurde.
Zur Identifizierung einer Untersuchungsmethode zur Beschreibung der Redispergierbarkeit wurde ein Methodenscreening von insgesamt 20 unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Von den insgesamt 20 untersuchten Methoden konnten sechs Methoden zur Untersuchung der Redispergierbarkeit als geeignet festgestellt werden. Zwei davon, Photonendichtewellen-Spektroskopie (PDW-Spektroskopie) und statische Lichtstreuung (SLS) wurden kombiniert eingesetzt. Die vier weiteren umfassen die Zerfallszeit von zu Tabletten gepressten Dispersionspulvern, die Tropfenkonturanalyse von Wassertropfen auf zu Tabletten gepressten Dispersionspulvern, die optische Mikroskopie an Dispersionspartikeln und die gravimetrische Messung des PVOH-Matrixzerfalls. Mit Hilfe dieser sechs Methoden, sowie ergänzender Methoden, war es möglich einen vierstufigen Mechanismus der Redispergierung zu identifizieren, bestehend aus Benetzung, Diffusion, Quellung und schließlich dem Zerfall.
Als kosten- und zeiteffizientes Verfahren zur Charakterisierung von Dispersionspulvern hat sich eine Kombination aus PDW-Spektroskopie und SLS erwiesen. Hierbei ist es möglich mithilfe der PDW-Spektroskopie die zeitliche Redispergierung des Dispersionspulvers anhand der effektiven Streukoeffizienten zu verfolgen. Durch eine optimierte Verfahrensweise ist es möglich, das Dispersionspulver gezielt unterhalb der Wasseroberfläche einzubringen und so innerhalb eines Arbeitstages eine reproduzierbare Aussage zur zeitlichen Redispergierung (Dispergierzeit) zu erhalten. Die Vollständigkeit der Redispergierung kann mittels SLS durch die Bestimmung der prozentualen dispergierten Anteile festgestellt werden, Kenntnisse der wässrigen Dispersionen vor der Sprühtrocknung vorausgesetzt. In Kombination mit der voraussichtlichen Dispergierzeit kann eine in dieser Arbeit definierte Größe, die Dispergiergeschwindigkeit in $\%\cdot h^{-1}$, angegeben werden. Diese quantitative Größe gibt an, wie viel der Ausgangsdispersionspartikel prozentual gesehen pro Zeiteinheit redispergiert sind und lässt damit direkte Vergleiche unter Dispersionspulvern bezüglich ihrer Redispergierbarkeit zu.
Anhand der Zerfallszeit von zu Tabletten gepressten Dispersionspulvern kann, in Abhängigkeit der Kompression, die Effektivität des eingesetzten Anti-Blockmittels systematisch untersucht werden. Einige der Pulver der Testmatrix 1 verblocken zunehmend mit steigender Kompressionsrate. Des Weiteren weisen die hydrophoben Pulver der Testmatrix 1 mit niedrigen Glasübergangstemperaturen (T_g < 2 °C) signifikant höhere

Zerfallszeiten auf, sowie die stärkste Neigung bei steigender Kompression zu verblocken.

Die Tropfenkonturanalyse von Wasser auf zu Tabletten gepressten Dispersionspulvern eignet sich zur Untersuchung der Benetzungseigenschaften. Es wurden hierzu zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen durchgeführt und die Benetzungszeit eingeführt. Die Benetzungszeit ist als Quotient aus Anfangskontaktwinkel durch Spreitung (Änderung des Kontaktwinkels pro Zeit) definiert und gibt die Zeit bis zur vollständigen Benetzung aller Grenzflächen des Dispersionspulvers an (Kontaktwinkel θ wird 0). Hiermit war es möglich, die Dispersionspulver der Testmatrix 1 anhand ihrer Benetzungseigenschaften in hydrophile, neutrale und hydrophobe Dispersionspulver einzuteilen. Zusätzlich dazu konnte festgestellt werden, dass die Benetzungseigenschaften maßgeblich von der Oberflächenzusammensetzung abhängig sind.

Die optische Mikroskopie an Dispersionspartikeln ermöglichte die Bestimmung von Quell-/(Diffusions-)Koeffizienten und FLORY-HUGGINS-Interaktionsparametern. Hierzu wurde zunächst das d^2-Gesetz[6] verwendet, welches erfolgreich zur Untersuchung von Trocknungsvorgängen[7] eingesetzt wurde. Da der Quellvorgang, anders als der Trocknungsvorgang nicht linear verläuft wurde im Rahmen dieser Arbeit die d^2-Gleichung für Quellvorgänge mittels einer exponentiell limitierten Wachstumsfunktion modifiziert. Gleichzeitig kann der Gleichgewichtsdurchmesser anhand des vorher mit der MKA-Gleichung[8] berechneten Interaktionsparameters χ und einer entsprechenden Herleitung vorausgesagt werden. Der Vergleich der Testmatrix 2 untereinander zeigt, dass mit steigender Molmasse des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids der Quellkoeffizient steigt, also die Diffusion beschleunigt wird. Gleichzeitig sinkt der Interaktionsparameter mit steigender Molmasse, was zu einer stärkeren Quellung der Polymerpartikel führt. Eine schnellere Diffusion und eine stärkere Quellung wären für die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers von Vorteil. Damit hat das Verdüsungsschutzkolloid den stärksten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Quellung, als auch auf deren Ausprägung.

Die gravimetrische Messung des Auflöseverhaltens der reinen PVOH-Matrix (≠ Testmatrix 2) sagt aus, wie schnell und vollständig sich das Matrixmaterial des Dispersionspartikels auflöst. Damit ist es geeignet den letzten Schritt der Redispergierung, den Zerfall, abzubilden. Es wurde festgestellt, dass mit steigender Molmasse des PVOH's sowohl die Geschwindigkeit mit welcher der PVOH in Lösung tritt, als auch die absolute Löslichkeit des PVOH's in Wasser, fällt und mit dem Hydrolysegrad stark fällt. Dies wirkt sich auf die dispergierten Anteile, welche mit der SLS festgestellt worden sind, aus.

Abschließend kann eine Optimierung der Dispersionspulver im Wesentlichen über zwei Wege erfolgen: die Veränderung des Anti-Blockmittels und die Wahl des Verdüsungs-

schutzkolloides (PVOH). Bei den Dispersionspulvern, welche mit steigender Kompressionsrate ansteigende Zerfallszeiten zeigten, kann die Verblockung durch zusätzliches Anti-Blockmittel oder Änderung der Anti-Blockmittelmischung verbessert werden. Bei der Wahl des Anti-Blockmittels (-Backmittel) ist zu berücksichtigen, dass die Hydrophilie der Anti-Blockmittel vom modifizierten Silan über Kaolin bis hin zum Calciumcarbonat zunimmt. Die erwartete freie Benetzungsenthalpie eines Dispersionspulvers kann mithilfe einer bekannten Oberflächenzusammensetzung vorhergesagt werden und die Benetzungseigenschaften zukünftiger Dispersionspulver gezielt eingestellt werden.

Die Wahl des Verdüsungsschutzkolloids gestaltet sich herausfordernder, da hierdurch drei Schritte des Mechanismus beeinflusst werden. Zur Verbesserung der Redispergierbarkeit wäre ein hoher Quellkoeffizient (= schnelle Diffusion) und ein niedriger Interaktionsparameter χ (= starke Quellung) von Vorteil. Generell muss sich die Empfehlung aber stark an der Anwendung orientieren, da starke Quellung und darauf folgender starker Schrumpf im Bausektor oftmals unerwünscht sind. Es ist daher anzuraten eine Mischung aus den Verdüsungsschutzkolloiden M04/88, M13/88 und S-1 zu verwenden. Der Vorteil ist eine maximale Anwendungsbreite, da ein niedermolekularer PVOH (M04/88) für eine langsamere Wasserdiffusion sorgt (q = 0.797 ± 0.028·10^{-9} m^2·s^{-1}), dafür wenig quellt (χ = 1.12 ± 0.28) und am vollständigsten dispergiert ($n_{dispergiert}$ = 94 %). In einem höhermolekularen PVOH (M13/88) diffundieren die Wassermoleküle etwas schneller (q = 1.236 ± 0.075·10^{-9} m^2·s^{-1}), der PVOH quellt stärker (χ = 1.01 ± 0.25), dafür findet die Redispergierung weniger vollständig statt ($n_{dispergiert}$ = 52 ± 9 %). Letztlich diffundieren die Wassermoleküle in einem vollhydrolysierten, modifizierten PVOH (S-1) am schnellsten (q = 1.687 ± 0.263·10^{-9} m^2·s^{-1}), bei minimaler Quellung (χ = 1.33 ± 0.28) und bei mittleren dispergierten Anteilen ($n_{dispergiert}$ = 71 %). Eine ungefähre Verdopplung des Verdüsungsschutzkolloids (PVOH) halbiert den Quellkoeffizienten (q = 0.564 ± 0.036 m^2·s^{-1}), erniedrigt den Interaktionsparameter (χ = 0.733 ± 0.13) und redispergiert nahezu vollständig ($n_{dispergiert}$ = 92 ± 2 %). Daraus folgt, dass die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers stärker vom Gewichtsanteil des PVOH's abhängt, als von der Art/Mischung des eingesetzten PVOH's.

Ausblickend ist zu empfehlen, Partikelgrößenverteilungen mittels SLS in Abhängigkeit der Zeit parallel zu den Messungen mit der PDW-Spektroskopie durchzuführen und diese miteinander zu korrelieren. Hierdurch könnte nach weiteren Arbeiten schließlich die SLS überflüssig werden, wodurch Aufwand und Kosten minimiert werden. Des Weiteren wäre die Herstellung von Testpulvern mit M04/88, M13/88 und S-1 in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander empfehlenswert. Schließlich könnte noch der Einfluss der Copolymersysteme auf die Redispergierbarkeit durch Variation untersucht werden.

2 Summary

Chemical construction products gain increasing importance in times of migration, acute housing shortage in Germany,[1] as well as constant growth of urbanization in Asia.[2] Modern construction materials, such as concrete, mortars and self-leveling compounds, have to fulfill an increasing list of requirements, which are met by the usage of dispersion powders (polymeric binders).[3] The worldwide market volume of dispersion powders will increase to 30 billion dollars by 2019.[2] Dispersion powders are spray-dried water-based emulsions, which are treated with anti-caking agents during the drying process and which guarantee the special properties of modern building materials, such as hydrophobicity, elasticity, pumpability and a time-accurate settling behavior. The spray-drying of emulsions is carried out to achieve increased storage stability, reduction of transportation costs and the possibility to offer dry-mix mortars. After drying, the dispersion powder is transported to its destination, redispersed in water and applied with other supplements (sand, cement, gravel) or as a one-component-system (e.g., as dry-mix mortar). The redispersibility of a dispersion powder plays a central role in ensuring (maintaining) the mentioned properties, since an ideal redispersion would mean the full recovery of particle numbers, surfaces and emulsion properties.

The motivation of this work (in November 2014) was to identify occurring processes during redispersion and to find uniform, reproducible procedures to systematically investigate the redispersion behavior of dispersion powders. There are some procedures to estimate the redispersibility, but they are using auxiliary values (measurement of sedimentation time)[4], or characterizing the final stage (determination of particle sizes after 15 min of stirring),[5] fully ignoring the processes involved in redispersion. Furthermore, the processes occurring during redispersion, as well as influencing factors on the redispersion of dispersion powders, were unknown.

First of all, a clear definition of the term “redispersibility” has to be given in this work. This term describes on the one hand, how completely a dispersion powder redisperses to its primary latices and, on the other hand, how fast it redisperses. In the following, three main objectives were formulated: 1.) Identify cost- and time-effective methods to characterize the redispersibility of industrially produced dispersion powders, 2.) Expand the understanding of the processes occurring during redispersion and 3.) Show opportunities for the improvement of dispersion powders. To fulfill these objectives, ten representative (Testmatrix 1) dispersion powders and eleven polyvinyl alcohol-test-dispersion powders (Testmatrix 2) were used. The latter differ from each other in the different types (molar mass, degree of hydrolysis and modification) and mixtures of the

polyvinyl alcohol used, and, with one exception, in doubling of the mass fraction of polyvinyl alcohol compared with the other ten dispersion powders.

To identify an investigative method describing the redispersibility a method screening of 20 different methods was carried out. Of these 20 methods, six of them were considered as suitable. Two of them, the Photon Density Wave (PDW) spectroscopy and the static light scattering (SLS), were used as a combined method. The four further methods consist of the disintegration time of dispersion powders compressed in tablet form, the drop shape analysis of water on such a tablet of dispersion powder, the optical microscopy of dispersion particles and the gravimetric measurement of the PVOH matrix disintegration. With the aid of these six methods, as well as some additional methods, it was possible to identify a four-step redispersion mechanism consisting of wetting, diffusion, swelling and finally disintegration.

As a cost- and time-efficient method for the characterization of dispersion powders, a combination of PDW spectroscopy and SLS has proved to be successful. In this context, using the PDW spectroscopy, it is possible to monitor the time-dependent redispersion behavior utilizing the effective scattering coefficient. Through an optimized procedure, it is possible to precisely introduce the dispersion powder underneath the water surface, thus enabling a reproducible prediction of the temporal redispersion behavior (redispersion time) within a working day. The completeness of the redispersion can be determined using SLS and can be given in percentage of dispersed parts, provided prior knowledge of the aqueous dispersion before spray-drying. In combination with the redispersion time, it gives a newly defined value, the redispersion speed in $\%\cdot h^{-1}$. This quantitative value defines how much of the added dispersion particles per cent are redispersed per unit of time and it is, therefore, a useful tool for the comparison of dispersion powders considering their temporal redispersion behavior.

The disintegration time of pressed tablets made of dispersion powder, depending on the compression rate used, enables systematic investigations of the effectiveness of the anticaking agents. Some *Testmatrix* 1 dispersion powders show increasing caking tendencies with increasing compression rates. Furthermore, hydrophobic *Testmatrix* 1 powders with low glass transition temperatures (T_g < 2 °C) show significantly higher disintegration times, as well as the highest tendency for blocking with increasing compression rates.

The drop shape analysis of water on pressed tablets made of dispersion powder is suitable for investigation of the wetting behavior. Therefore, time-dependent drop shape measurements were carried out, and the wetting time was introduced. The wetting time is defined as the quotient of the initial contact angle, divided by the wetting (change of

contact angle per time). It defines the time until the full wetting of all interfaces of the dispersion powder (contact angle θ becomes 0) has taken place. Thus, it was possible to group the Testmatrix 1 powders into hydrophilic, neutral and hydrophobic powders. In addition to that, it could be observed, that the wetting behavior is mainly dictated by the surface composition on the dispersion particle.

The optical microscopy of dispersion particles enabled the determination of swelling/(diffusion) coefficients and FLORY-HUGGINS interaction parameters. At first, the d^2-equation[6], which was used successfully for the investigation of drying processes[7], was applied to describe the diffusion/swelling. The swelling process, in contrast to the drying process, does not follow any linearity, therefore, in this work the d^2-equation was modified for the swelling process using an exponential limited growth function. Simultaneously, the equilibrium diameter can be predicted using the MKA-equation[8] by determining the interaction parameter χ and using an appropriate derivation. The adjustment of the fitting function on the experimental time-dependent mean particle diameters is, in any case, greater than $R^2 = 0.9804$ (ø = 0.9890). By comparing the investigations of the *Testmatrix 2*-powders, it can be noticed that the swelling coefficient increases and the interaction parameter decreases with increasing molar mass of the protective colloid used. Therefore, the choice of the protective colloid has the highest influence on the swelling speed, as well as on the absolute swelling.

The gravimetrical measurement of the pure PVOH matrix disintegration (≠ *Testmatrix 2*) gives information about how fast and how completely the matrix material of the dispersion particle dissolves. This method is able to characterize the last step of redispersion, the disintegration. It could be identified, that the speed of dissolution, as well as the absolute solubility in water is dependent on the molar mass of the PVOH, and it is strongly dependent on the degree of hydrolysis. This has a strong impact on the dispersed parts, which were determined using SLS.

In conclusion, an optimization of the dispersion powders can be carried out in two ways: By changing the anti-caking agent and by choosing the appropriate protective colloid (PVOH). The dispersion powders, which show increasing disintegration times with increasing compression rates, could be improved using additional anti-caking agent or by changing the anti-caking mixture. When choosing the anti-caking agent it should be taken into consideration that the hydrophily of the anti-caking agents increases from the modified silane over kaolinite to calcium carbonate. The expected free wetting enthalpy of a dispersion powder can be predicted using the known surface composition, thus enabling a tailor-made wetting behavior of future dispersion powders.

The choice of the protective colloid seems to be more challenging, because it influences three steps of the identified mechanism. To improve the redispersibility, a high swelling coefficient (= fast diffusion) and a low interaction parameter (= strong swelling) would be favorable. Generally, a recommendation should be application-oriented, since a strong swelling followed by shrinkage is usually not desirable in the construction industry. It is, therefore, recommended to use a mixture of the protective colloids M04/88, M13/88 and S-1. The advantage is a maximal range of applications, since a low molecular PVOH (M04/88) shows a slow diffusion (q = 0.797 ± 0.028·10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$), a weak swelling (χ = 1.12 ± 0.28) and a nearly complete redispersion ($n_{dispersed}$ = 94 %). A higher molecular PVOH (M13/88) shows a slightly faster diffusion (q = 1.236 ± 0.075·10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$) and a stronger swelling (χ = 1.01 ± 0.25), but it redisperses less fully ($n_{dispersed}$ = 52 ± 9 %). Additionally, the flexibility increases with a higher molar mass, which leads on the one hand, to higher disintegration times through caking, but, on the other hand, to a higher elasticity of the final material (e.g. concrete). Ultimately, the water molecules diffuse the fastest (q = 1.687 ± 0.263·10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$) in the fully hydrolyzed, modified PVOH (S-1), showing minimal swelling (χ = 1.33 ± 0.28) with an average amount of dispersed parts ($n_{dispersed}$ = 71 %). The approximate doubling of the protective colloid (PVOH) halves the swelling coefficient (q = 0.564 ± 0.036 $m^2 \cdot s^{-1}$), lowers the interaction parameter (χ = 0.73 ± 0.13) and causes nearly fully redispersion ($n_{dispersed}$ = 92 ± 2 %). Therefore, it can be concluded that the redispersibility of a dispersion powder is more influenced by the mass fraction of the PVOH than by the type/mixture of the PVOH used.
For further investigations it is recommended to measure time-dependent particle size distributions parallel to the measurements of PDW spectroscopy and to correlate them with each other. Therefore, with the help of additional work, the SLS could become redundant, minimizing the costs and further efforts. Additionally, the production of test powders using M04/88, M13/88 and S-1 with different mass ratios is recommended. Finally the influence of different copolymer systems on the redispersibility should be investigated through variation.

3 Einleitung

Industriell hergestellte Dispersionspulver nehmen für den Bausektor eine Schlüsselrolle ein, da sie den Bau von moderner Architektur, wie aufwendige Brückenkonstruktionen, Hochhäuser, oder auch Prestigeobjekten, wie der Elbphilharmonie, ermöglichen. In 1998 wurden beispielsweise 80 000 Tonnen Dispersionspulver in Europa in bauchemischen Produkten eingesetzt.[3] Knapp 20 Jahre später (2014) verkaufte alleine die WACKER Chemie AG, der weltweit größte Produzent von Dispersionspulvern, ca. 200 000 Tonnen und haben ihre Produktionskapazitäten noch erweitert.[9] Die erwartete weltweite Gesamtproduktionskapazität wird bis zum Jahr 2019 auf 1 Million Tonnen anwachsen, was einer Verfünffachung in fünf Jahren entspricht. Aktuell wird das Marktvolumen von Dispersionspulvern weltweit auf einen Wert von 30 Milliarden Euro geschätzt.[2] Mit Blick auf aktuelle Entwicklungen besteht in Deutschland derzeit, verstärkt aufgrund der anhaltenden Migrationsbewegung, ein zusätzlicher jährlicher Bedarf an 350 000 neuen Wohnungen bis zum Jahre 2020. Dies führte zu einem Umsatzwachstum in der Bauchemie, dem Hauptabnehmer für Dispersionspulver, auf einen Jahresumsatz von 112.2 Milliarden Euro.[1] Darauf blickend, ist mit einem wachsenden Bedarf an Dispersionspulvern zu rechnen.

Ein herausragendes Beispiel für den Einsatz von polymeren Additiven in der Baubranche stellt gerade in Hamburg die Elbphilharmonie dar, welche am 11. Januar 2017 eröffnet wurde. Beton soll an dieser Stelle als Beispiel dienen, auch wenn Beton nur sehr geringe Mengen Dispersionspulver enthält. Zum Bau der Elbphilharmonie wurden 63 000 m^3 Transportbeton verwendet,[10] wovon die HeidelbergCement AG mit 30 000 m^3 Transportbeton den größten Anteil daran beigetragen hat.[11] Nach Angaben der HeidelbergCement AG wurden hierbei Transportbeton verwendet, welcher Betonverflüssiger, Fließmittel und Verzögerer zur besseren Verarbeitbarkeit und Pumpbarkeit, enthält.[12,13] Solche hauptsächlich polymeren Additive[3] ermöglichen damit eine Pumpbarkeit der Betonsuspension auf über 110 m Höhe ohne eine Entmischung der vielfältigen Komponenten. Die beim Bau der Elbphilharmonie teilweise aufgetretenen gravierenden Mängel, wie z.B. die großen Hohlräume in der Beton-Außenschale[14,15] oder Risse im Beton,[16] wurden durch Einsatz von Reparaturbeton und Reparaturmörtel behoben. Diese speziellen Arten von Beton und Mörtel wurden erst durch den Einsatz von polymeren Additiven ermöglicht. Hierdurch konnte ein Abriss der Elbphilharmonie und Neubau, mit allen Kosten, sowie nicht zu vernachlässigender Folgekosten, wie für Baustopp, juristische Verfahren, Neuausschreibung, etc. vermieden werden.

Um die im Beispiel genannten Verbesserungen des Betons zu erreichen, werden zwei maßgebliche Bedingungen an ein Dispersionspulver gestellt: Zum einen sollte dieses schnell redispergierfähig sein, um seine positiven Eigenschaften innerhalb kürzester Mischzeit zu erhalten. Zum anderen sollte die sprühgetrocknete Dispersion wieder vollständig redispergierbar sein. Idealerweise wird die ursprüngliche Teilchengröße vor der Sprühtrocknung, als auch die Partikelanzahl und -Oberfläche, vollständig wiederhergestellt. Beide Bedingungen sind von herausragender Bedeutung, da sie die Eigenschaften, wie Fließfähigkeit, Abbindung und Pumpbarkeit während der Applikation, als auch Eigenschaften des fertigen Baustoffs, wie Festigkeit, Wasserbeständigkeit und Abriebverhalten wesentlich beeinflussen. Überraschenderweise gibt es keine standardisierten Testverfahren/Methoden, womit sich die Redispergierkinetik eines Dispersionspulvers analysieren oder bewerten lässt. Hingegen gibt es diverse Untersuchungen, welche ein Dispersionspulver nach dem Herstellen der wässrigen Dispersion charakterisieren.
Die Abschätzung der Redispergierbarkeit erfolgt derzeit industriell über verschiedenste Verfahren, unter anderem: Messung der Sedimentationszeit,[4] Messung der Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Sedimentationszeit,[17] Bestimmung der Partikelgröße nach 15 min rühren,[5] Vergleich der Partikelgrößen vor der Sprühtrocknung und nach Dispergierung des Dispersionspulvers,[18] Bestimmung der Blockneigung durch Tablettenpressen und das Messen der Sedimentsäule nach 1 h und 24 h[19] und letztlich die Bestimmung der freien Benetzungsenthalpie mittels WASHBURN-Methode.[20] Anhand der Methoden stellt sich heraus, dass keine der genannten Methoden die ablaufenden Prozesse **während** der Dispergierung betrachtet. Alle genannten Methoden charakterisieren nur den Endzustand, also die wässrige Dispersion, ohne zu hinterfragen, ob die Partikel auch tatsächlich vollständig redispergiert wurden. Es fehlen damit Methoden, welche die ablaufenden Prozesse, während der Redispergierung betrachten und in der Lage sind, den Redispergierungsprozess quantitativ in Abhängigkeit der Zeit zu beschreiben. Dies würde die Möglichkeit einräumen, eine Kinetik der Redispergierung aufzustellen und Redispergierzeiten abzuschätzen, oder sogar voraus zu sagen.
Wie bereits geschildert, sind keine Methoden bekannt, mit welchen die Redispergierung des Pulvers analytisch verfolgt werden kann. Damit war es bislang nicht möglich, einen Mechanismus der Redispergierung aufzustellen. Dies ist aber von Nöten, wenn gezielt ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Pulvers und der Redispergierbarkeit hergestellt werden soll. Eine Herstellung eines solchen Zusammenhanges ist für eine Produktoptimierung in Bezug auf die Redispergierbarkeit unerlässlich.

4 Aufgabenstellung

Die Zielsetzung dieser Arbeit kann direkt aus der vorherigen Einleitung abgeleitet werden und grundsätzlich in die folgenden drei Teilbereiche untergliedert werden:

1. Identifizierung eines kosten- und zeiteffizienten Verfahrens zur Charakterisierung der Redispergierbarkeit industriell hergestellter Dispersionspulver
2. Erweiterung des Verständnisses über die ablaufenden Prozesse während der Redispergierung
3. Aufzeigen von Optimierungsmöglichkeiten von Dispersionspulvern

Zu Beginn dieser Arbeit sollen für den ersten Teilbereich geeignete Verfahren systematisch erfasst und auf deren Machbarkeit und Eignung geprüft werden. Dies bedingt vorher die klare Definition des Begriffes der Redispergierbarkeit. Besonders effiziente und aussichtsreiche Verfahren sollen heraus gestellt werden und bei Bedarf erste Optimierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Besonders geeignet sind hierbei Verfahren, welche idealerweise einen quantitativen, reproduzierbaren Messwert bereitstellen (z.B. Partikelgröße) und dabei den gesamten Prozess der Redispergierung abbilden. Als Prozess der Redispergierung wird der Zerfall von Agglomeraten/Aggregaten zu Sekundärpartikeln bis schließlich zu Primärlatices verstanden. Abschließend sollte das gefundene Verfahren die Möglichkeit bieten verschiedene Dispersionspulver unterscheiden und miteinander vergleichen zu können.
Der zweite Teilbereich baut auf den Erkenntnissen des ersten Teilbereiches auf. Es werden sich entsprechende Verfahren zwar als machbar heraus gestellt haben, einige davon besitzen dann im nächsten Schritt aber eine mäßige Eignung zur Bewertung der Redispergierbarkeit. Dies ist sehr häufig darauf zurück zu führen, dass gewisse Verfahren nur einen Teil der ablaufenden Prozesse während der Redispergierung betrachten, wie z.B. Kontaktwinkelmessungen nur die Benetzungseigenschaften analysieren. Solche Verfahren sind hervorragende Möglichkeiten, um identifizierte Teilprozesse der Redispergierung gezielt zu untersuchen und hierdurch ein Verständnis für dieses Phänomen aufzubauen. Letztlich soll hiermit auch eine Korrelation zwischen den Komponenten des Dispersionspulvers und den jeweiligen, ablaufenden Teilprozessen hergestellt werden.
Der dritte Teilbereich baut wiederrum auf den ersten beiden auf. Wurden Verfahren gefunden, die den gesamten Prozess der Redispergierung beschreiben, sowie auch gezielt deren Teilprozesse, können zusammen mit dem aufgebauten Verständnis Optimierungsmöglichkeiten für die Dispersionspulver aufgezeigt werden.

5 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

5.1 Dispersionspulver und Redispergierbarkeit

Der Begriff Dispersionspulver wurde erstmals in einem Schweizer Patent im Jahre 1935 namentlich genannt.[21] In diesem Patent wird die Sprühtrocknung einer Emulsion unter Zuhilfenahme eines Schutzkolloids beschrieben. Dies hatte die Vorteile, dass so beim Transport das Gewicht und Volumen des Wassers nicht mittransportiert werden musste, die Emulsion bei der Lagerung nicht alterte und schließlich bei Bedarf das (re)dispergierbare Pulver durch Wasserzugabe wieder in ihre Ausgangsemulsion überführt werden konnte. Während des zweiten Weltkriegs geriet der Begriff aufgrund der weltweiten politischen Lage jedoch zunächst wieder in Vergessenheit.

In den Jahren von 1950-1960 stiegen die Anforderungen und der Bedarf an Beton zum Wiederaufbau nach dem 2. Weltkrieg dramatisch an. Besonders Deutschland stellte einen stark wachsenden Markt dar.[22] Wie in fast allen Bereichen herrschte als Folge des Krieges auch im Bausektor ein starker Mangel an ausgebildeten Arbeitskräften. Auch die Reduzierung der Bauzeit und Kosten, sowie die Anpassung von Baumaterial, wie Beton und Mörtel an die speziellen Anforderungen stellten nur einige der Herausforderungen dar. Diese speziellen Anforderungen, wie eine verbesserte Resistenz gegen Erosion, Schimmel, Wasser und eine verbesserte Druckfestigkeit machten es notwendig neuartige Produkte zu entwickeln, um den Anforderungen zu entsprechen.

Die zu der Zeit übliche Herstellung der Mörtel an der Baustelle setzte ein genaues Einhalten des Verhältnisses zwischen dem Mineralbinder, welcher in der Regel Zement darstellte und dem Zuschlag, in Form von Sand, voraus. Zusätzlich dazu wurden der Binder und der Zuschlag getrennt voneinander an die Baustelle geliefert. Dieses Vorgehen war den Anforderungen der 1950er und 1960er Jahre nicht gerecht.[22,23]

Um den Herausforderungen zu begegnen, wurden die an der Baustelle hergestellten Mörtel durch bereits im geforderten Verhältnis vorgemischte, trockene Formulierungen ersetzt. Um die speziellen Anforderungen des Bausektors an den Beton und Mörtel zu erfüllen, wurden ab dem Jahr 1960 Polymeradditive eingesetzt, wässrige Polymerdispersionen spielen hier eine Schlüsselrolle, um anwendungsspezifische Produkte anzubieten. Da auch die Polymeradditive bereits in die vorgemischte Formulierung appliziert werden sollten, bedurfte es einer Trocknung der hergestellten Polymerdispersionen. Die WACKER Chemie AG griff die Anforderungen auf und entwickelte 1959 ein polymeres Dispersionspulver, das fertig vorgemischtem Trockenmörtel und -beton als Bindemittel zugesetzt werden konnte.[24] Zur Erhaltung dieser in Wasser redispergierbaren Poly-

merpulver hat sich im Laufe der Zeit die Sprühtrocknung wässriger Emulsionen durchgesetzt, welche mit Anti-Blockmitteln beaufschlagt werden, um das Aggregieren/Agglomerieren der Einzelpartikel zu verhindern. Die in der Emulsion vorliegenden Polymerlatices, die eine Größe von 100 - 1000 nm aufweisen können, aggregieren während der Sprühtrocknung zu einem Partikel einer Größe von 10 - 100 µm. Die Abb. 1 zeigt ein Partikel, das aus einer Polymeremulsion nach der Sprühtrocknung erhalten wurde und aus vielen Polymerlatices, auch Primärpartikel genannt, aufgebaut ist.

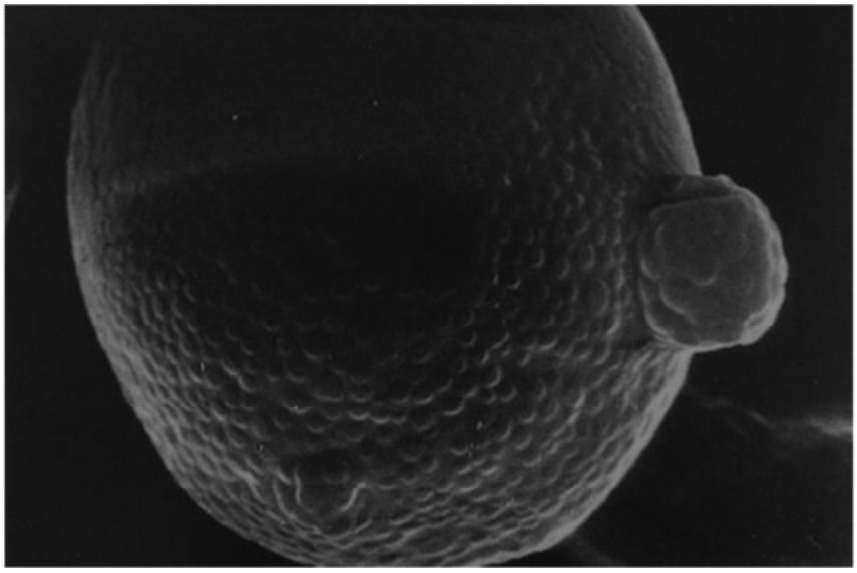


Abb. 1: REM-Aufnahme eines sprühgetrockneten Polymerpartikels. Die einzelnen Polymerlatices, welche vor der Sprühtrocknung in der Emulsion vorhanden waren, können auf dem Partikel eindeutig erkannt werden.[3]

Häufig eingesetzte Emulsionen beinhalten Polymere hergestellt aus Monomeren, wie Vinylacetat, Ethylen, Vinylester, Vinylchlorid und Acrylaten.[22,23] Der Einsatz von Ethylen als Comonomer hat besonders für die Bauindustrie diverse Vorteile, wie z. B. die ökologische Unbedenklichkeit, UV-Resistenz, wasserabweisendes Verhalten (hydrophob), ideal zur Copolymerisation mit Vinylacetat und gute Adhäsion auf gängigen Substraten.[3] Durch die Copolymerisation bestimmter Monomere können Eigenschaften, wie Mindestfilmbildetemperatur, Adhäsion/Kohäsion des Polymers an bestimmte Substrate und Beständigkeit gegen Lösemittel gezielt eingestellt werden. Der Zusatz des Verdüsungsschutzkolloids - industrielle Relevanz haben hier teilhydrolysierte Polyvinylalkohole erreicht - ist für die Sprühtrocknung und spätere Anwendung von essentieller Bedeutung. Dieses fungiert als Abstandshalter zwischen den Primärpartikeln, verhindert eine irreversible Koagulation und ermöglicht damit ein Redispergieren des getrockneten Partikels. Das Schutzkolloid wird bei der Anwendung, also nach Zugabe von Wasser zu der Formulierung, von der zementären Umgebung, sowie der Zuschläge, adsorbiert.[25]

Der durch die Zementhydratation trocknende Beton/Mörtel entzieht dem System zunehmend Wasser, wodurch die Filmbildung der redispergierten Primärpartikel (= Polymerpartikel) eingeleitet wird. Zusammen mit der zementösen Abbindung sorgt die (polymere) Filmbildung für eine Verbesserung der Eigenschaften, wie Adhäsion, Resistenz gegen Erosion, Wasser und Spannungsbruch erheblich.[3] Je homogener hierbei die Verteilung des redispergierten Dispersionspulvers in der Beton-/Mörtelmasse ist, desto positiver wirkt sich das polymere Bindemittel auf die Materialeigenschaften aus. Um ein verkleben oder verbacken der getrockneten Polymerpartikel zu verhindern, werden während der Sprühtrocknung sog. Anti-Blockmittel verwendet, welche aus Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Talk, Gibs, Kieselsäuren, Kaolinen, Metakaolinen und Silikaten bestehen können.[5] Die folgende Abbildung (Abb. 2) zeigt schematisch ein gängiges Verfahren zur Herstellung eines Dispersionspulvers.

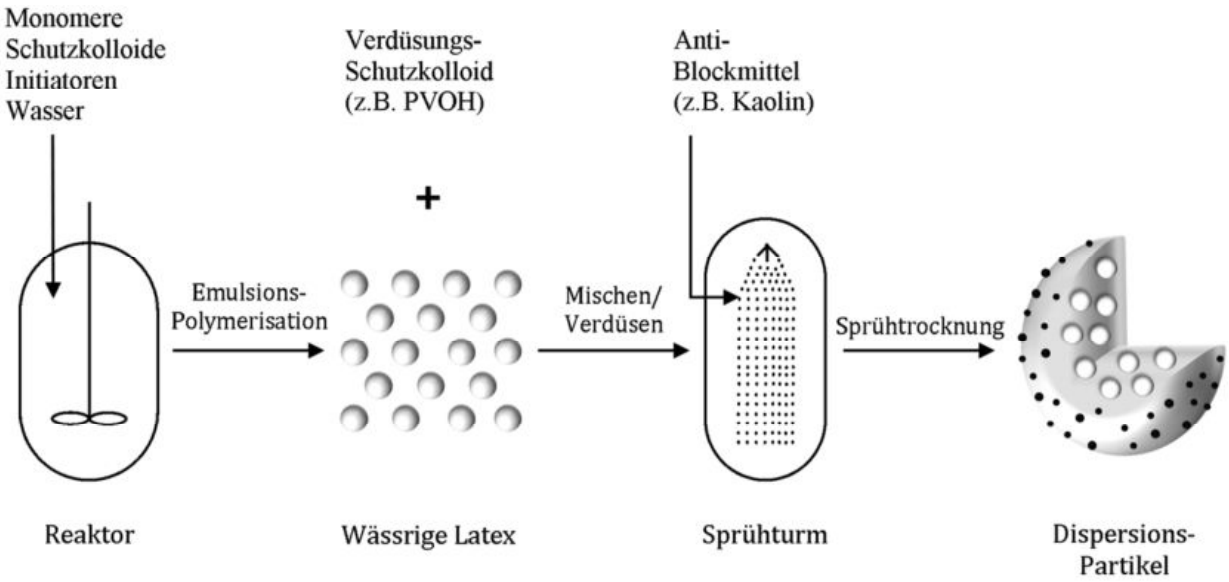


Abb. 2: Schematische Darstellung der Herstellung eines Dispersionspulvers. Der wässrige Latex wird mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und anschließend mit Verdüsungsschutzkolloid versetzt und in den Sprühturm eingetragen. Während der Verdüsung erfolgt die Beaufschlagung mit Anti-Blockmitteln. Nach der Sprühtrocknung wird das fertige Dispersionspartikel erhalten (schematisch, aufgeschnitten). Die schematische Darstellung ist die sinngemäße Wiedergabe aus der zitierten Literaturquelle.[26]

Der Begriff Redispergierbarkeit wird als ein abstrakter Begriff verwendet, um das Wiedererlangen bestimmter Eigenschaften, wie z. B. Partikelgrößenverteilung eines pulverförmigen Produktes bei (Re-)Dispergierung in einem Lösungsmittel, zu bewerten. Es wird sich häufig auf in Emulsion hergestellte Polymerdispersionen bezogen, welche getrocknet wurden und bei Anwendung wieder redispergiert werden sollen. Dabei wird der Ausgangszustand - die nach der Herstellung erhaltene Polymerdispersion - mit dem

Endzustand, nach Trocknung und Redispergierung in einem geeigneten Lösungsmittel, verglichen.

Die Redispergierbarkeit ist damit keine direkt messbare Größe, sondern nutzt andere Bestimmungsmethoden zur Beschreibung des Verhaltens während des Redispergiervorgangs. In der Industrie haben sich Prüfverfahren etabliert, die es schnell und unkompliziert ermöglichen, die Redispergierbarkeit eines Systems zu bewerten. Diese Verfahren sind in der Regel einfach in der Durchführung und nicht kosten- oder zeitintensiv.

1997 wurde versucht Aussagen über den Redispergierungsprozess aus der Messung der Sedimentationszeit, zu gewinnen.[4] Bereits ein Jahr später wurde die Redispergierbarkeit mittels Sedimentationsanalyse und Partikelgrößenbestimmung beschrieben.[17] Zur Sedimentationsanalyse wurden Dispersionen mit einem Gewichtsanteil von 5 % eingesetzt, in eine Bürette überführt und die Sedimenthöhe nach 24 Stunden bestimmt. Aber besonders die Sedimentationsanalyse ist eigentlich ungeeignet zur Bewertung der Redispergierbarkeit, da z.B. der Gehalt an Anti-Blockmittel bereits einen sehr starken Einfluss auf die Sedimenthöhe ausübt. Bei der Partikelgrößenbestimmung wurde eine Dispersion mit einem Massenanteil von 50 % zunächst dispergiert und zur Analyse auf < 2 % verdünnt. Das bei der Verdünnung konzentrationsabhängige Prozesse auftreten können, bleibt unbeachtet und ist ein erheblicher Nachteil. Auch auf die Herstellung dieser Dispersion wurde nicht eingegangen.

Im Jahr 2000 wurde zur Untersuchung der Redispergierbarkeit eine Dispersion mittels Rühren hergestellt und dessen Partikelgröße nach 15 Minuten bestimmt.[5] Allerdings ist diese Methodik nur mäßig zur quantitativen Beschreibung der Redispergierbarkeit geeignet, da zu keiner Zeit die während der Redispergierung vermutlich ablaufenden Mechanismen, wie Benetzung und Diffusion, berücksichtigt werden. Im selben Jahr wurde die Bewertung der Redispersion durch den Vergleich der noch ungetrockneten Dispersion mit der Redispersion durchgeführt.[18] Ist der pseudo-Latex nach der Redispersion nahezu identisch mit der Ausgangslatex, so ist der Vorgang der Redispersion abgeschlossen. Die Redispergierbarkeit wird also nur darüber bewertet, wie lange die Redispersion gerührt werden muss, bis der Zustand der Ausgangslatex wieder erreicht wird.

Einen Nachteil besitzen die derzeit vorgestellten Verfahren. Die Bewertung findet oft durch subjektive Wahrnehmung statt (Bsp.: Ablesen einer mäßig scharfen Sedimenthöhe). Zum einen befassen sich die vorher diskutierten Methoden mit den qualitativen Eigenschaften, die stark abhängig von der Art der Präparation sind, z. B. der Rührerdimension und Rührerdrehzahl bei der Messung der Partikelgröße nach 15 Minuten rühren.[19] Zum anderen werden fundamentale Mechanismen der Redispergierung, welche während der Redispergierung auftreten, nicht beachtet, wie z. B. die Benetzung der Poly-

merpartikel oder die Diffusion der Flüssigkeit durch die partikuläre Grenzschicht, welche zum Zerfall der Agglomerate führen.
2001 wurden unter Zuhilfenahme von Tensiometermessungen Prognosen zur Redispergierbarkeit erstellt.[20] In diesem Bericht wurden die untersuchten Systeme mithilfe der WASHBURN-Methode evaluiert und die freie Oberflächenenergie der pulverförmigen Proben bestimmt. Diese wurde anschließend verwendet, um die Benetzungsenthalpie einer Mischung zu berechnen. Die zur Berechnung benötigte Oberflächenspannung hängt vom kontinuierlichen Medium ab, in welchem dispergiert werden soll. Mithilfe der Benetzungsenthalpie können Aussagen bezüglich des Benetzungsverhaltens und damit direkt zur Dispergierbarkeit getroffen werden. Der erste Teil der hier vorliegenden Arbeit orientiert sich an dieser Veröffentlichung.
In einer vor wenigen Jahren veröffentlichten Arbeit (2014) untersuchten HONG et. al. den Einfluss der Partikelgröße und der Oberflächenladung auf die Redispergierbarkeit von sprühgetrockneten Dispersionspulvern.[27] Es wurden hierbei Styrol-Butadien-Latices untersucht und mittels Bestimmung der Oberflächenladung (Zeta-Potential) und Partikelgrößenverteilung (mittels statischer Lichtstreuung) charakterisiert. Hierbei wurde mithilfe der DLVO-Theorie ein qualitatives Modell erstellt, um die Redispergierbarkeit im gewissen Rahmen abzuschätzen. Es werden dabei pauschal Pulver, welche zu weniger als 50 % zu ihren Primärlatices zerfallen als nicht redispergierbar eingestuft, während die andere Hälfte als dispergierbar eingestuft wird. Diese Veröffentlichung verdeutlicht, dass eine rigorose Betrachtung aller ablaufenden Mechanismen, welche von einem Dispersionspulver zu einer Primärlatex erfolgen, durchgeführt werden sollte. Auch fehlen bei allen Studien zum Thema Redispergierbarkeit die kinetische Betrachtungen der Teil-, oder sogar des Gesamtprozesses. Dies verdeutlicht auch den Mangel an Stand des Wissens im Bereich der Redispergierbarkeit für Dispersionspulver. Solche Betrachtungen sind aber besonders für industrielle Zwecke von besonderer Relevanz, da hiermit Abschätzungen oder gar Voraussagen zum Dispergierverhalten getroffen werden können. Ein solcher Erkenntnisgewinn soll im Rahmen dieser Arbeit geliefert werden.

5.2 Grundlagen der Benetzung

Das Benetzungsverhalten von Dispersionspulvern spielt eine zentrale Rolle für die Redispergierbarkeit, da es die erste Stufe eines vierstufigen Zerfallsmechanismus darstellt. Erst nach erfolgter Benetzung können die darauffolgenden Stufen, wie Diffusion, Quel-

lung und Desintegration, erfolgen, weswegen im Rahmen dieser Arbeit dem Benetzungsvorgang eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird.
Die Grundlage für die Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Phasen liegt in den intermolekularen Kräften begründet. Flüssigkeiten bilden hierbei zur Energieminimierung eine Kugelform aus, welche nach LAPLACE abhängig von dem Innen-/Außendruck $p_{in/ex}$, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l und dem Tropfenradius r (Gl. 1) ist.[28]

$$\mathbf{p}_{in} = \mathbf{p}_{ex} + \frac{2 \cdot \sigma_l}{r} \qquad \textbf{Gl. 1}$$

Die oben genannte LAPLACE-Gleichung lässt sich in die KELVIN-Gleichung überführen, um bspw. den Dampfdruck über einem Tropfen zu beschreiben (Gl. 2). Durch Umstellen kann hieraus ein Zusammenhang zur Grenzflächenenergie $\Delta G_{Grenzfläche}$ hergestellt werden (Gl. 3):

$$p = p^0 \cdot exp\left(\frac{2V_m \cdot \sigma}{rRT}\right) \qquad \textbf{Gl. 2}$$

$$\Delta G_{Grenzfläche} = RT \cdot ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2V_M \cdot \sigma}{r} \qquad \textbf{Gl. 3}$$

In der oben genannten Gleichung ist R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in K, p der vorherrschende Druck, p^0 der Dampfdruck der Komponente und V_m das molare Volumen der Komponente. Wird für σ in Gl. 2 und Gl. 3 σ_l eingesetzt, kann die Grenzflächenenergie für einen Flüssigkeitstropfen an Luft berechnet werden. In Gl. 3 kann stattdessen σ_{sl} eingesetzt werden, womit dann bspw. Grenzflächenenergien zwischen Flüssigkeiten und Polymerpartikeln berechnet werden können.
Es ist von zentraler Bedeutung drei Begriffe explizit gegeneinander abzugrenzen die häufig in der Vergangenheit zu Verwechslungen führten: Die Oberflächenspannung, die freie Oberflächenenergie und die Grenzflächenspannung. Die drei genannten Größen werden in derselben Einheit angegeben, in $mN \cdot m^{-1}$ bzw. in $mJ \cdot m^{-2}$, womit alle Größen die Kraft angeben, welche für die Schaffung neuer Flächen aufgewendet werden muss. Es unterscheiden sich in den drei Fällen die Bezugssysteme: Der Begriff Oberflächenspannung σ_l wird für Flüssigkeiten verwendet, um die Kraft zu beschreiben, welche für die Erzeugung einer neuen Grenzfläche gegenüber Luft aufgewendet werden muss. Die freie Oberflächenenergie σ_s wird in demselben Zusammenhang für Feststoffe gegen die

Grenzfläche Luft verwendet. Die Grenzflächenspannung σ_{sl} wird entsprechend zur Beschreibung der Kraft pro Quadratmeter Fläche zwischen zwei durch den Index benannten Phasen verwendet. Hierbei können die Grenzflächen flüssig-flüssig-, fest-flüssig- oder flüssig-gasförmiger-Natur sein. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit den Indices σ_{sl} die Grenzfläche zwischen den jeweiligen Pulvern und der Flüssigkeit definiert.
Die Oberflächenspannung, als auch die freie Oberflächenenergie setzen sich hierbei aus den polaren und dispersiven Anteilen zusammen. Die polaren Anteile werden von Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert. Diese sind das Resultat von permanenten Dipolen, welche in ungeladenen Molekülen aufgrund von Unterschieden in der Elektronegativität auftreten und schließlich permanente Elektronendichteverschiebungen im Molekül zur Folge haben. Als Beispiel ist hier das permanente Dipolmoment in Wasser zu nennen. An zweiter Stelle sind permanente Dipole zu erwähnen, welche durch die Annäherung zweier Moleküle ein neues Dipolmoment induzieren. Diese kurzzeitig induzierten Dipole treten aufgrund von VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen auf und zählen zu den dispersiven Anteilen. Durch temporäre Fluktuationen in der Elektronendichte innerhalb von Molekülen werden kurzzeitig Dipole erzeugt, welche auch LONDON-Kräfte genannt werden. Die Stärke mit welcher diese Kräfte wirken ist stark abhängig von der Distanz H ($F_{vdW} \sim 1/H^6$). Folglich sind die Kräfte nur auf kurzen Distanzen von Relevanz. Die Folge dieser attraktiven, intermolekularen Kräfte ist die Minimierung der Grenzfläche zu anderen Phasen, bspw. Luft, ein Feststoff oder eine andere Flüssigkeit, welche letztendlich immer zur Bildung einer Kugelform führt.
Dies würde nicht gelten, wenn die beiden Phasen identische Oberflächenspannungen/-Energien besitzen würden, als auch identische dispersive und polare Anteile, was in der Realität aber nur vorkommt, wenn der Stoff beider Phasen identisch ist. Dies führt letztendlich dazu, dass sich die Unterschiede der intermolekularen Wechselwirkungen auch auf makroskopischen Ebenen manifestieren und somit messtechnisch auch zugänglich sind. Eine schematische Darstellung der makroskopischen, mikroskopischen und molekularen Verhältnisse zeigt die folgende Abbildung (Abb. 3).

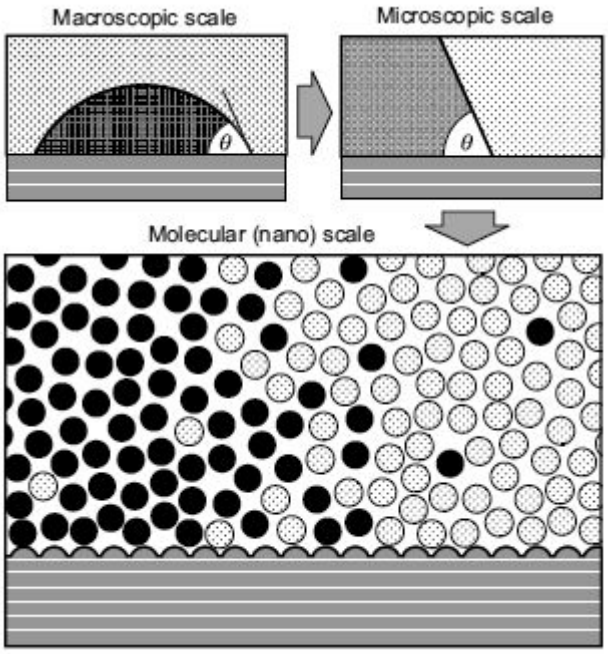


Abb. 3: Schematische Darstellung der Grenzflächen am Dreiphasenpunkt fest-flüssig-gasförmig für die makroskopische, mikroskopische und molekulare Ebene. Der makroskopisch gemessene Kontaktwinkel θ wird wie im Bild dargestellt am Tripelpunkt bestimmt.[28]

Aus der Abbildung lässt sich direkt eine messtechnische Anwendung ableiten: Die Tropfenkonturanalyse (engl: *drop shape analysis, DSA).* Sollen die Benetzungseigenschaften von einem Feststoff mit einer Flüssigkeit studiert werden, kann auf dem Feststoff ein Flüssigkeitstropfen platziert werden und aus der Seitenansicht die Tropfenkontur und schließlich auch der Kontaktwinkel θ bestimmt werden. Dieser Kontaktwinkel ist bereits ein Maß für die Benetzbarkeit eines Feststoffes mit einer Flüssigkeit, eröffnet aber durch weitere theoretische Ansätze eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften. Es werden folgend einige Methoden zur Kontaktwinkelbestimmung diskutiert.

Die Tropfenkonturanalyse bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff und wurde bereits kurz erläutert. Diese ist nur eine Möglichkeit aus einer Vielzahl von Methoden zur Bestimmung von Kontaktwinkeln, welche heutzutage verfügbar sind. Weitere Methoden schließen die WILHELMY-Plattenmethode und die WASHBURN-Methode ein. Die WILHELMY-Plattenmethode eignet sich besonders für folienartige oder makroskopische Proben. Für pulverförmige Proben ist sie gänzlich ungeeignet. Die WASHBURN-Methode eignet sich eigentlich besonders für pulverförmige Stoffe. Im Rahmen voriger Arbeiten konnten einige Nachteile dieser Methode identifiziert werden.[29] Zum einen muss die Kapillarität c mit einem gut benetzenden Lösungsmittel, wie *n*-Heptan, der gepackten Pulversäule bestimmt werden, welche abhängig von der Verdichtung ist. Zum anderen ist die Bestimmung eines Kontaktwinkels von nicht benetzenden Flüssigkeiten ($\theta > 90°$) mit dieser Methode nicht mög-

lich. Weitere Methoden ergeben sich für die Messungen von Flüssigkeiten mit Gasen, wie zum Beispiel die Blasendrucktensiometrie, welche Aussagen zu Dynamiken der Oberflächenspannung zulässt, die aber an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden soll. Es wurde deshalb an dieser Stelle die Kontaktwinkelmessung mit der Tropfenkonturanalyse den anderen beiden Methoden vorgezogen. Wie jede Messtechnik die heutzutage eingesetzt wird, bestehen auch für die Tropfenkonturanalyse bestimmte Herausforderungen. Neben Fehlern in der Bildauswertung, welche durch geringste Änderungen des Kamera-/Probenwinkels auftreten können, kann es auch probenseitig zu einer Erhöhung des Messfehlers kommen. Die folgende Abbildung zeigt zwei Beispiele in welchem (a) die Herausforderungen für heterogene Oberflächen veranschaulicht, während (b) auf die Rauigkeit einer Probe eingeht (Abb. 4).

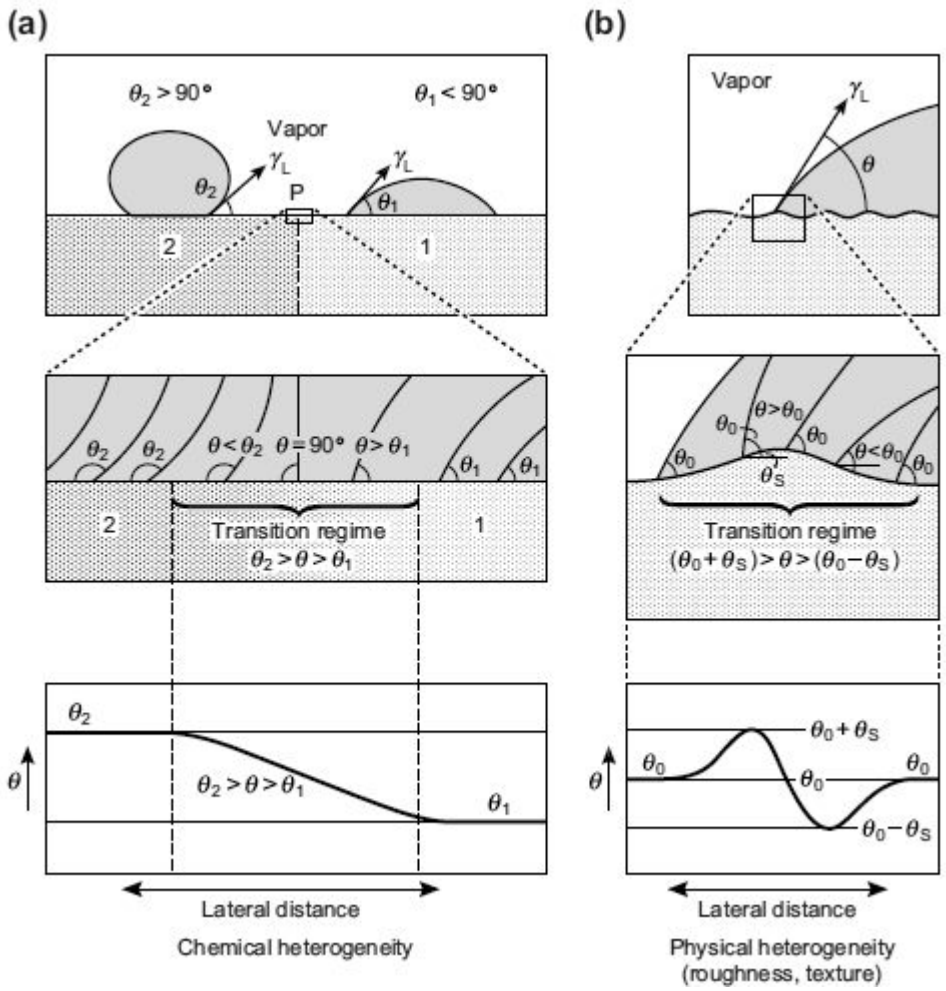


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Kontaktwinkelmessung bei einer (a) heterogenen Oberfläche und (b) einer rauen Oberfläche, als auch die Auswirkungen auf den Kontaktwinkel. (a): 1 bezeichnet die hydrophile, 2 die hydrophobe Region und $\theta_{1/2}$ die entsprechenden Kontaktwinkel in den jeweiligen Regionen. (b): Gezeigt ist einerseits der Kontaktwinkel in der Ebene θ_0, als auch links ($\theta_0 + \theta_s$) und rechts ($\theta_0 - \theta_s$) der Erhöhung. Man beachte die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Bestimmungsrichtung bei rauen Proben.[28]

Bei den untersuchten Pulvern treten beide Phänomene nebeneinander auf, welche sich auf die Standardabweichung der Mehrfachmessungen auswirken. Die Dispersionspulver bestehen aus unterschiedlichen Stoffen, welche zusätzlich dazu auch noch unterschiedliche Partikelgrößen besitzen. Hieraus lässt sich bereits ableiten, dass eine Mehrfachmessung unabdingbar ist und der Probenpräparation eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Diese hat nämlich sowohl einen wesentlichen Einfluss auf die Heterogenität der Oberfläche, als auch auf die Rauigkeit. Es ist davon auszugehen, dass im Rahmen dieser Arbeit eher die Heterogenität einen größeren Einfluss haben wird als die Rauigkeit, da bereits die unterschiedlichen Anti-Blockmittel (Calciumcarbonat und Kaolin) stark unterschiedliche Benetzungseigenschaften besitzen (vgl. Abb. 29). Die gemessenen Kontaktwinkel erlauben bereits eine Aussage zur Benetzbarkeit des Feststoffs mit der gemessenen Flüssigkeit. Werden die Kontaktwinkel mehrerer Flüssigkeiten bestimmt, können diese genutzt werden, um die freien Oberflächenenergien des Feststoffes zu bestimmen.

Die freie Oberflächenenergie kann auf viele verschiedene Arten bestimmt werden. Die bekanntesten unter ihnen sind die FOWKES-, die OWRK-, die VAN-OSS-CHAUDHURY-, die ZISMAN- und die NEUMANN-Methode.[30] Hierbei gehen diese Methoden auf den schon seit über 200 Jahren bekannten Ausdruck von YOUNG zurück (Gl. 4).[31] Freie Oberflächenenergien und Oberflächenspannungen werden immer im Bezug zur Normalumgebung angegeben, also Normalluft, 20 °C bei 50 % relativer Feuchte, weswegen hier auf den Index *g* für *gasförmig* verzichtet wird.

$$\boldsymbol{\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot cos\theta} \qquad \textbf{Gl. 4}$$

In der Gleichung wird ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_l zur Normalumgebung, der Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit σ_{sl} und der freien Oberflächenenergie des Feststoffs σ_s zur Normalumgebung hergestellt. Es ist imperativ zu erwähnen, dass bei der Publikation von freien Oberflächenenergien nicht nur die Art der Kontaktwinkelbestimmung angegeben werden sollte, sondern auch die verwendete Auswertemethode. Beide haben nämlich einen wesentlichen Einfluss auf die am Ende bestimmte freie Oberflächenenergie.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die OWRK-Methode mit der zugehörigen Gleichung verwendet (Gl. 5) und im Folgenden behandelt.[32,33,34] Der Vorteil liegt in der relativ eingängigen Theorie, dem niedrigen Messaufwand und dem vorhanden sein von genügend

publizierten Kontaktwinkeldaten und freien Oberflächenenergien zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse.

$$\boldsymbol{\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}\right)} \qquad \textbf{Gl. 5}$$

Hierbei ist σ_{sl} die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Flüssigkeit, σ_s die freie Oberflächenenergie des Feststoffs, σ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_s^D der dispersive Anteil der freien Oberflächenenergie des Feststoffs, σ_l^D der dispersive Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, σ_s^P der polare Anteil der freien Oberflächenenergie des Feststoffs und σ_l^D der polare Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit.
Unter Verwendung von Gl. 5 und Gl. 4 wird ein Ausdruck erhalten, womit die freie Oberflächenenergie des Feststoffs mittels linearer Regression ermittelt werden kann (Gl. 6).

$$\boldsymbol{\frac{\sigma_l \cdot (cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_l^P}}{\sqrt{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D}} \qquad \textbf{Gl. 6}$$

Gemäß Gl. 6 können die bestimmten Kontaktwinkel mindestens zweier Flüssigkeiten mit bekannten dispersiven und polaren Anteilen der Grenzflächenspannung aufgetragen werden. Anhand der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden können der polare und der dispersive Anteil der freien Oberflächenenergie bestimmt werden (Abb. 5). Die Summe dieser Anteile ergibt die freie Oberflächenenergie.

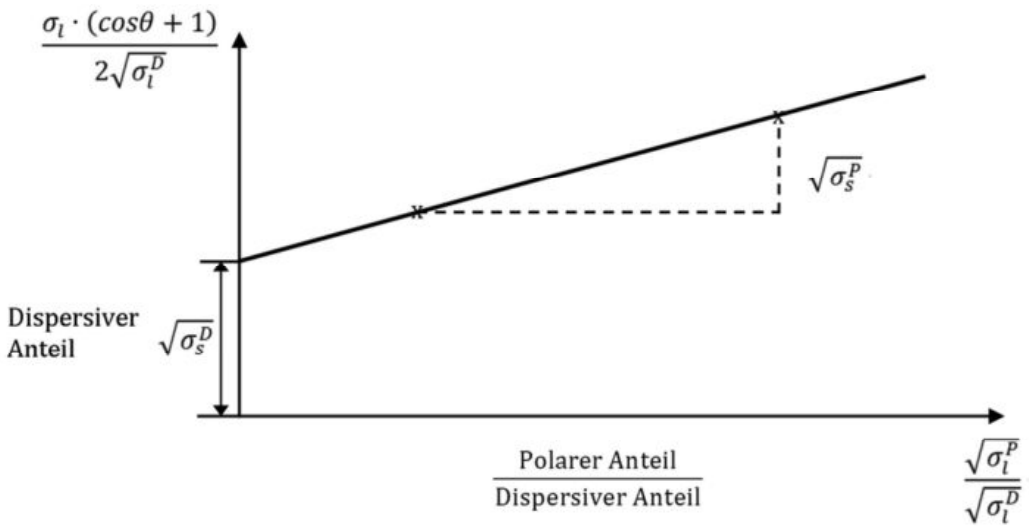


Abb. 5: Beispielhafte Darstellung des OWRK-Plots (Gl. 6). Die lineare Regression muss zur Bestimmung der dispersiven Anteile durch mindestens zwei Punkte verlaufen.

Die freie Oberflächenenergie lässt sich verwenden, um schließlich die freie Benetzungsenthalpie $\Delta G_{Benetzung}$ (Gl. 7) zwischen dem Feststoff und der Flüssigkeit der Wahl zu berechnen. Diese lässt Aussagen über die Benetzung und damit über einen Teilschritt des Redispergiervorgangs zu und spiegelt die attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkungen bei der Bildung einer Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Feststoff wieder.

$$\boldsymbol{\Delta G_{Benetzung} = \sigma_{sl} - \sigma_s} \qquad \textbf{Gl. 7}$$

Wird dieser einfache Ausdruck in Gl. 7 mit dem Modell von GOOD[35] für die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit kombiniert, so kann mithilfe von Gl. 8 die Benetzungsenthalpie aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und aus der freien Oberflächenenergie des Feststoffs berechnet werden.

$$\boldsymbol{\Delta G_{Benetzung} = \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}\right)} \qquad \textbf{Gl. 8}$$

Hierdurch können Benetzungsenthalpien zwischen Flüssigkeiten und Feststoffen bestimmt werden, bei welchen die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff nicht direkt aus Messungen bestimmt werden können. Ein Beispiel hierfür sind Kontaktwinkel größer 90° bei Untersuchungen mittels der WASHBURN-Methode,[29] welche den Gegenstand voriger Untersuchungen bildeten.

5.3 Diffusion einer Flüssigkeit durch partikuläre Grenzflächen

Die Benetzung der Grenzflächen eines Dispersionspartikels, bzw. des Dispersionspulvers mit Wasser gilt als Voraussetzung für die Diffusion. Vereinfacht formuliert ist eine Grenzfläche jener Ort, an dem die Konzentration der einen Komponente sprunghaft auf null fällt, während die andere Komponente sprunghaft die Bulkkonzentration erreicht. Sind diese Grenzflächen dynamischer Natur, wie z.B. die Grenzfläche zwischen Öl und Wasser in einer gerührten Emulsion (Grenzfläche ist nie stabil, oder gleich/ähnlich groß), so kann bereits durch die BROWN'sche Molekularbewegung ein ungerichteter, zufälliger Stoffaustausch stattfinden, welcher erwartungsgemäß in diesem Beispiel sehr gering ausfällt. Des Weiteren kann es auch zu einem gerichtetem Stoffaustausch zwischen den Phasen aufgrund von Konzentrationsunterschieden kommen, welche durch FICK'sche Diffusion beschrieben werden kann. Schließlich kann es auch zu Stofftransport durch Konvektion, also Strömungen, kommen. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um den Stofftransport von Wasser durch die Polymerpartikel-Wasser-Grenzfläche. Ein solcher Stofftransport wird im Allgemeinen durch das zweite FICK'sche Gesetz beschrieben. Für sphärische Teilchen, wie Tropfen oder Partikel, wurde basierend darauf eine zweite Theorie aufgestellt, um z.B. Verdunstungsvorgänge in sphärischen Tropfen zu beschreiben (d^2-Gesetz). Im Folgenden wird zunächst auf die FICK'sche Diffusion eingegangen.

Die FICK'sche Diffusion beschreibt verallgemeinernd formuliert den Stofftransport bedingt durch einen Konzentrationsunterschied zwischen zwei Orten. FICK postulierte mit seinem ersten FICK'schen Gesetz (Gl. 9), dass die Teilchenstromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung ist. Die Proportionalitätskonstante wird dabei als Diffusionskoeffizient D bezeichnet.[36]

$$\boldsymbol{J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z}} \qquad \textbf{Gl. 9}$$

In der Gleichung ist J die Teilchenstromdichte, D der Diffusionskoeffizient und $\partial C/\partial z$ der Konzentrationsgradient. Wie an der oben genannten Gleichung zu erkennen ist, wird bei dieser Beschreibung ein zeitlich unabhängiger Diffusionsfluss vorausgesetzt und damit die stationäre Diffusion beschrieben. Eine zeitlich abhängige Diffusion, auch instationäre Diffusion genannt, wird durch das zweite FICK'sche Gesetz beschrieben (Gl. 10).[36]

$$\boldsymbol{\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}} \qquad \textbf{Gl. 10}$$

In der Gleichung ist t die Zeit. Es ist an dieser Stelle möglich, die zeitliche und örtliche Konzentrationsänderung in einer Dimension zu beschreiben. Hierbei ist das Bezugssystem ein Teilchen, welches durch eine Grenzfläche diffundiert. Diese Beschreibung des Teilchentransports eignet sich ideal für die in dieser Arbeit gestellte Fragestellung, sie ist messtechnisch aber nur sehr schwierig zu erfassen ist. Es wurden bereits Arbeiten auf Basis der FICK'schen Diffusion in dem Themengebiet der Redispergierbarkeit durchgeführt,[29] diese benötigen aber einen enormen präparativen Aufwand, da bei diesem Messverfahren zunächst Filme aus dem Dispersionspulver mit definierter Geometrie hergestellt werden mussten. Weiterhin ist die Messung wenig robust und die Messzeit für eine Probe kann bis zu 24 h betragen. Schließlich verursachte die gleichzeitig auftretende Quellung des zu untersuchenden Polymerfilms Probleme bei der Auswertung, welche bereits in der Literatur beschrieben wurden.[37] Aufgrund der geschilderten Herausforderungen wurden Möglichkeiten gesucht, Stofftransportvorgänge simpler zu beschreiben, charakteristische Größen messtechnisch erfassbar und damit experimentell zugänglicher zu machen. Ein Ansatz ist das d^2-Gesetz, welches die FICK'sche Diffusion für sphärische Systeme, wie Partikel oder Tropfen, mit zeitlich veränderlichen Grenzflächen beschreibt.

Das d^2-Gesetz stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Tropfenquerschnittsfläche und der Verdunstungszeit, normiert durch die Tropfenoberfläche, her. Hierbei fließen in die Beschreibung fundamentale Überlegungen zu Stoff- und Wärmetransportprozessen ein. Es ist damit z.B. möglich, Verdunstungsprozesse mittels akustischer Levitation zu verfolgen. Hierbei können auch speziellere Annahmen getroffen werden, um bspw. die Trocknung von Polymerlösungen zu beschreiben.[6] Zur Beschreibung von Verdunstungsprozessen wird angenommen, dass sich ein sphärischer Tropfen isoliert in einer ruhenden Gasatmosphäre befindet. Unter diesen Voraussetzungen kann die zeitliche Änderung des Tropfenquerschnitts nach der folgenden Gleichung berechnet werden (Gl. 11):

$$\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = 1 - \left\{\frac{2 \cdot D \cdot M_{Flüssigkeit}}{\rho_{Flüssigkeit} \cdot R} \cdot \left(\frac{p_{Oberfläche}}{T_{Oberfläche}} - \frac{p_{Umgebung}}{T_{Umgebung}}\right)\right\} \cdot \frac{t}{d_0^2} \qquad \textbf{Gl. 11}$$

In der vorliegenden Gleichung sind $d(t)$ der Tropfendurchmesser zur Zeit t, d_0 der Anfangstropfendurchmesser, D der Diffusionskoeffizient, $M_{Flüssigkeit}$ die molare Masse der Flüssigkeit, $\rho_{Flüssigkeit}$ die Dichte der Flüssigkeit, R die ideale Gaskonstante, p die Partialdampfdrücke auf der Tropfenoberfläche oder in der Umgebung und T die Temperatur an

der Tropfenoberfläche oder Umgebung. Die einzelnen Variablen lassen sich zur Verdunstungsrate β zusammenfassen und die Gleichung somit vereinfachen (Gl. 17). Hierdurch lässt sich mithilfe der Auftragung von $(d(t)/d_0)^2$ gegen $t/(d_0)^2$ die Verdunstungsrate aus der Steigung ermitteln.

$$\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = 1 - \beta \cdot \frac{t}{d_0^2} \qquad \textbf{Gl. 12}$$

Das so vereinfachte d^2-Gesetz wurde bereits in diversen Arbeiten zur Beschreibung von unterschiedlichen Verdunstungsprozessen in Polymerlösungen verwendet, konkreter wurden Untersuchungen zu PVAc/PE-,[7] *N*-Vinyl-2-pyrrolidon-,[38] und Polyvinylacrylatlösungen[39] durchgeführt. Es war im Rahmen dieser Arbeit zu prüfen, ob sich die oben genannte Gleichung auch für den umgekehrten Prozess, der Quellung eines isolierten Polymerpartikels mit Wasser als Umgebungsmedium, eignet. Um Verwechslungen von vornerein auszuschließen, wird die Verdunstungsrate β durch den Quellkoeffizient q in dieser Arbeit ersetzt.

5.4 Quellungsverhalten von Polymerpartikeln

Das RAOULT'sche Gesetz wurde in den 1950er Jahren als das ideale Mischungsgesetz zur Beschreibung des Partialdrucks von Flüssigkeitsgemischen verwendet. Dieses berechnet die Verteilungsgleichgewichte auf Basis der Dampfdrücke, Partialdrücke und molaren Anteile der beteiligten Gase. Die Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten mit dem RAOULT'schem Gesetz für Mischungen aus Polymeren mit Flüssigkeiten zeigte jedoch starke Abweichungen von den experimentell ermittelten Werten.[40] FLORY[41] und HUGGINS[42] haben daher mit ihren theoretischen Überlegungen bezüglich des Quellungsverhaltens von Polymeren das entsprechende Verständnis maßgeblich erweitert und diesen Teil der Polymerwissenschaften massiv geprägt. Deren theoretische Überlegungen beginnen mit der Annahme eines binären Flüssigkeitsgemisches, welches sich in einem Gittermodell befindet. Sie beschreiben die Entropie dieses Systems anhand der Anzahl möglicher Freiheitsgrade, also die Summe an möglichen Anordnungen der Lösungsmittelmoleküle (siehe Abb. 6, links). Dieses simple Modell wird anschließend auf eine Polymerkette übertragen, wo die Polymerkette entsprechend die benachbarten Gitterpunkte belegen muss, damit eine durchgehende Polymerkette erhalten wird (siehe Abb. 6, rechts). Dies hat selbstverständlich gegenüber einer binären Mischung zweier Flüs-

sigkeiten gravierende Folgen für die mögliche Anzahl an Freiheitgraden und somit auch eine Auswirkung auf die Entropie.

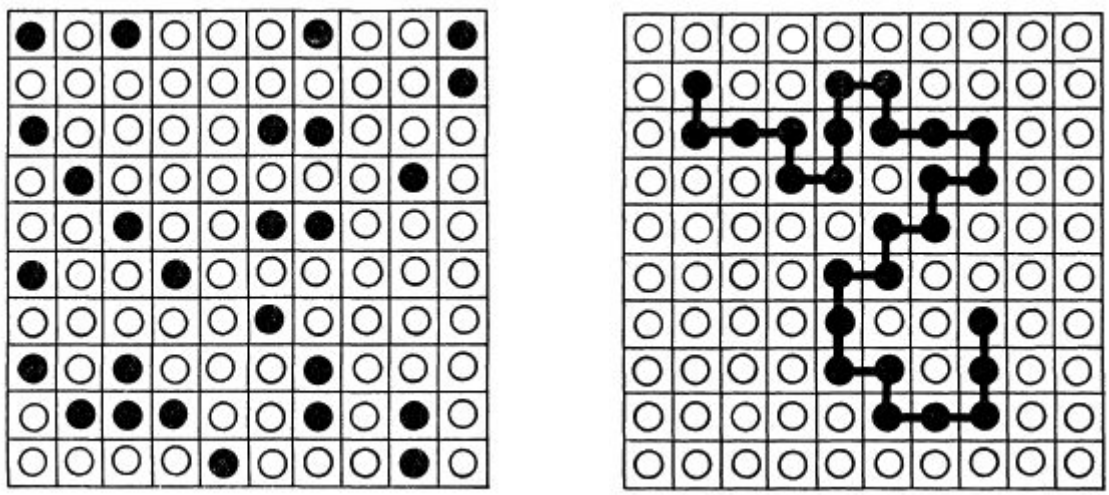


Abb. 6: Einfache zweidimensionale Darstellung des Gittermodells für eine binäre Flüssigkeitsmischung (links) und eine Polymer-Flüssigkeits-Mischung (rechts). Um eine durchgehende Polymerkette zu erhalten, muss jeder benachbarte Gitterpunkt vom Startpunkt aus mit Polymer besetzt werden (rechtes Bild, schwarze Kugeln). Dies führt zu einer Reduzierung der Freiheitsgrade gegenüber den linken Teil der Abbildung.[40]

Es wurden ähnliche Überlegungen mittels einer anderen theoretischen Herleitung durchgeführt, welche als Freie-Volumen-Theorie bekannt ist. HILDEBRANDT verwendet zwar einen anderen Ansatz frei von einer Beschreibung über Gitterpunkte, kommt aber schließlich zu dem gleichen Ergebnis.[40,43] Es wird abschließend ein Term erhalten, welcher die Entropie ΔS_M^* des Polymer-Flüssigkeit-Systems beschreibt (Gl. 13):

$$\boldsymbol{\Delta S_M^* = -k \cdot (n_1 ln\, v_1 + n_2 ln\, v_2)} \qquad \textbf{Gl. 13}$$

In der Gleichung sind k die Verteilungskonstante, $n_{1/2}$ die Stoffmengen von Flüssigkeit und Polymer und $v_{1/2}$ die Volumenanteile der Flüssigkeit und des Polymers. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die oben genannte Gleichung nur die Entropieveränderung der Flüssigkeit und des Polymers in der Mischung im Vergleich zu deren Reinkomponenten evaluiert. Die Mischung von Polymeren enthält des Weiteren noch eine enthalpische Komponente ΔH_M, welche die Mischungswärme berücksichtigt. Diese wird häufig wie folgt zusammengefasst (Gl. 14):

$$\boldsymbol{\Delta H_M = k_B T \chi n_1 v_2} \qquad \textbf{Gl. 14}$$

Die Gleichung setzt sich aus k_B der BOLTZMANN-Konstante, T der Temperatur in Kelvin und χ dem FLORY-HUGGINS-Interaktionsparameter zusammen. Der FLORY-HUGGINS-Parameter setzt sich wiederrum aus unterschiedlichen Konstanten zusammen, unter anderem auch der Temperatur. Das Produkt aus $k_B \cdot T \cdot \chi$ berücksichtigt die Energieänderung, wenn ein Lösungsmittelmolekül in reines Polymer vollständig eingetaucht wird im Gegensatz zu der Situation, wenn es von seinesgleichen umgeben wird. Die freie Mischenthalpie ΔG_M ergibt sich aus der Differenz zwischen enthalpischen (Gl. 14) und entropischen (Gl. 13) Beiträgen nach den folgenden Gleichungen:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = \Delta H_M - T\Delta S_M^* \qquad \textbf{Gl. 15}$$

$$\Delta G_M = k_B T(n_1 ln\, v_1 + n_2 ln\, v_2 + \chi n_1 v_2) \qquad \textbf{Gl. 16}$$

Die Gl. 16 setzt damit die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Molekülen gleicher Spezies ins Verhältnis zu den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Polymer. Die Gleichung ist die Basis zur Beschreibung vom Mischungsverhalten von Polymeren und findet in der Literatur breite Anwendung. Sie wird des Weiteren auch als Ausgangspunkt weiterer Beschreibungen und Vereinfachungen verwendet, wie folgend nahegelegt werden soll.

Die Beschreibung der Quellbarkeit von Makromolekülen wurde von MORTON, KAIZERMAN und ALTIER mithilfe der sogenannten MKA-Gleichung erweitert (Gl. 19).[8] Hierbei wurde eine theoretische Beziehung abgeleitet zur Beschreibung der Quellung eines Polystyrollatex mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und dem Monomer. Dafür wird der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche (KELVIN-Gleichung, Gl. 17) und eine modifizierte FLORY-HUGGINS-Gleichung (Gl. 18),[8] für die Quellung von Polymeren mit einer niedermolekularen Flüssigkeit, verwendet.

$$\Delta G_{Grenzfläche} = \frac{2V_M \sigma_{sl}}{r} \qquad \textbf{Gl. 17}$$

$$\Delta G_{Quellung} = RT\{ln(1 - \varphi_{P,GG}) + \varphi_{P,GG} + \chi \varphi_{P,GG}{}^2\} \qquad \textbf{Gl. 18}$$

$$\Delta G_{Grenzfläche} = \Delta G_{Quellung} \qquad \textbf{Gl. 19}$$

In den vorausgegangenen Gleichungen sind V_M das molare Volumen der quellenden Flüssigkeit, σ_{sl} die Grenzflächenspannung zwischen dem Polymer und der Flüssigkeit, r der Partikelradius im gequollenen Zustand, R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, φ_P der Volumenanteil des Polymers im gequollenen Partikel und χ der FLORY-

HUGGINS-Interaktionsparameter. Gl. 18 zeigt die Quellungsgleichung für ein unvernetztes Polymer, welche initial auf Gl. 16 basiert. Gl. 16 wurde aber zunächst von FLORY und REHNER für ein gequollenes Polymer modifiziert und weitere Vereinfachungen eingeführt, um nur experimentell zugängliche Größen zu verwenden.[44] Die resultierende FLORY-REHNER-Gleichung wurde für vernetzte Polymerketten hergeleitet, welche schließlich von GARDON für unvernetzte Polymere vereinfacht wurde.[45] Für tiefergehende Einblicke zu den Vereinfachungen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen. In neuerer Literatur[46,47,48] finden sich Anhaltspunkte, dass die in Gl. 18 dargestellte Gleichung nicht uneingeschränkt verwendet werden kann. So diskutiert die genannte Literatur über die verschiedenen Werte für die Grenzflächenenergie und den Wechselwirkungsparameter trotz eines identischen untersuchten Systems und bietet in eine modifizierte MKA-Gleichung an.[48] Die klassische MKA-Gleichung besitzt dennoch ihre Nützlichkeit, da sie eine einfache Näherung zur Beschreibung des Quellungsgleichgewichts darstellt und unter der Voraussetzung einer ausreichenden Stabilisierung durch Tensidmoleküle in der Vergangenheit die experimentellen Werte gut beschrieben hat. Es war daher auch Gegenstand dieser Arbeit, zu prüfen, ob die MKA-Gleichung zur Quellung einzelner Dispersionspartikel verwendet werden kann.

5.5 Photonendichtewellen-Spektroskopie

Das in dieser Arbeit untersuchte System betrifft einen partikulären Feststoff, welcher in Wasser dispergiert werden soll. Zur Untersuchung der sogenannten Redispergierbarkeit wäre von entscheidender Bedeutung eine kinetische Betrachtung einer quantitativen, reproduzierbaren Größe. Als Beispiel sei die Extinktion von eingestrahltem Licht, wie bei der UV/VIS-Spektroskopie, oder eine als Funktion der Zeit erfasste Teilchengrößenverteilung, wie bei der Laserdiffraktometrie, genannt. Leider schließen die meisten Theorien, auf welche die jeweiligen analytischen Methoden basieren, in der Regel hohe Feststoffgehälter kategorisch aus. Die Photonendichtewellen-Spektroskopie (PDW-Spektroskopie)[49,50,51,52] stellt im Gegensatz dazu eine leistungsfähige Methode dar, welche sich gerade für schwach absorbierende aber stark streuende Suspensionen/Emulsionen eignet. Die theoretischen Grundlagen sollen im Folgenden kurz dargelegt werden.

Die PDW-Spektroskopie verwendet Diodenlaser, welche mittels einer in die Emulsion/Suspension eintauchenden optischen Faser Licht in die Flüssigkeit einkoppeln. Das Ende der optischen Faser wirkt dabei wie eine Punktlichtquelle. Durch Vielfachstreuung und geringe Lichtabsorption, breitet sich das Licht sphärisch in der Emulsi-

on/Suspension ausgehend vom Ende der Emissionsfaser aus (Abb. 7, links). Durch hochfrequent modulierten Laserstrom wird dabei auch die emittierte Intensität des Lasers moduliert, wobei die Modulationsfrequenzen von einem vektoriellen Netzwerkanalysator generiert werden. Eine identisch aufgebaute Detektorfaser koppelt Licht in Abhängigkeit des Abstandes *r* zur Emissionsfaser aus der Emulsion/Suspension aus und leitet es zu einer *Avalance Photo Diode* als Detektor. Das so detektierte hochfrequente Signal wird vom vektoriellen Netzwerkanalysator hinsichtlich Veränderungen von Amplitude und Phase untersucht (Abb. 7, rechts).

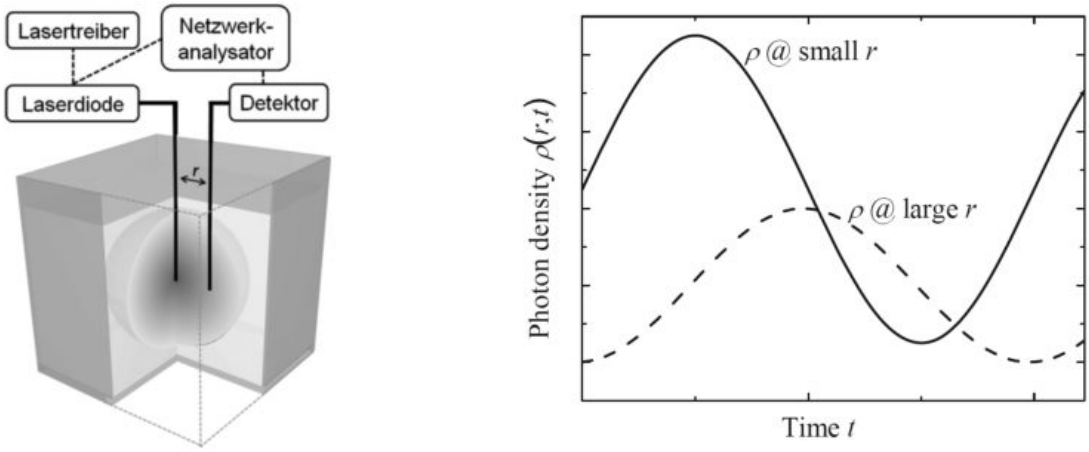


Abb. 7:Grundlagen der PDW-Spektroskopie. Links: Der schematische Aufbau mit Emissions- und Detektionsfaser im Abstand r_{Faser}, sowie die wichtigsten Hardware-Komponenten. Das hochfrequente Signal des Netzwerkanalysators sorgt dabei für eine Intensitätsmodulation des emittierten Lichts der Laserdiode.[51] Rechts: Zeitabhängige Photonendichte bei verschiedenen Abständen zwischen Emissions- und Detektionsfaser.[53]

Die Photonendichte ist die Summe aus zeitunabhängigem und –abhängigen Anteil mit den jeweiligen Proportionalitätskonstanten. Einen entsprechenden Ausdruck zeigt die Gl. 20.[51]

$$\boldsymbol{\rho(r_{Faser}, t) = \frac{\rho^0_{DC}}{r_{Faser}} \cdot \mathrm{e}^{-k_{DC} \cdot r_{Faser}} + \frac{\rho^0_{AC}}{r_{Faser}} \cdot e^{-k_I \cdot r_{Faser}} \cdot cos[\omega t - k_\Phi r_{Faser}]} \qquad \textbf{Gl. 20}$$

In der vorliegenden Gleichung sind *ρ(r,t)* die Photonendichte, $\rho^0_{DC/AC}$ der zeitunabhängige/zeitabhängige Proportionalitätsfaktor, r_{Faser} der Faserabstand, k_{DC} der zeitunabhängige Koeffizient, k_I der Intensitätskoeffizient, k_Φ der Phasenkoeffizient, ω die Modulationskreisfrequenz und *t* die Zeit. Der in Gl. 20 gezeigte Ausdruck ist eine Folge der Strahlungstransportgleichung[54] mit anschließender P1-Näherung.[55] Der Intensitätskoeffizient k_I und der Phasenkoeffizient k_Φ sind hierbei durch die Evaluierung von Gl. 20 zu-

gänglich und können zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten μ_a und des effektiven Streukoeffizienten μ_s' verwendet werden (Gl. 21).[49,53,56]

$$\boldsymbol{k_{I/\Phi}} = \sqrt{\frac{3}{2}\left[\left\{\left(\left(\frac{\mu_a}{3}+\mu_s'\right)^2+\frac{\omega^2}{c^2}\right)\left(\mu_a^2+\frac{\omega^2}{c^2}\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \pm \mu_a\left(\frac{\mu_a}{3}+\mu_s'\right) \mp \frac{\omega^2}{c^2}\right]} \qquad \textbf{Gl. 21}$$

In Gl. 21 ist c die Lichtgeschwindigkeit im Medium. Durch Messung der Veränderung von Intensität und Phase für eine große Anzahl von Faserabständen und Modulationsfrequenzen, können durch die Ausführung einer nichtlinearen Globalanalyse der Absorptionskoeffizient und der effektive Streukoeffizient mit einer Präzision im sub-Prozent-Bereich bestimmt werden.[51] Für weitere Informationen bezüglich der nichtlinearen Globalanalyse sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.[49,57,58] Der experimentelle Absorptionskoeffizient ist verknüpft mit der Konzentration der bei der verwendeten Wellenlänge Licht-absorbierenden Komponenten. Er wird in dieser Arbeit nicht ausgewertet, da von einer nicht veränderlichen Absorption während der Redispergierung ausgegangen wird. Der effektive Streukoeffizient, der parallel zu dem Absorptionskoeffizienten bestimmt wird, ist abhängig von Größe, Konzentration, Form und Zustand (z.B. Kristallisationsgrad) des emulgierten/suspendierten Partikels. Damit beschreibt der effektive Streukoeffizient bereits die quantitative absolute Lichtstreuung der Emulsion/Suspension, die empfindlich auf Änderungen in der Partikelgröße, wie es bei der Redispergierung auftritt, reagiert. Zusätzlich kann ein Zusammenhang zwischen der quantifizierten Lichtstreuung und der Partikelgröße hergestellt werden (Gl. 22).[59]

$$\boldsymbol{\mu'_{s,theo}} = \frac{3\phi}{2d_p} Q_s(\lambda)[1 - g(\lambda)] \qquad \textbf{Gl. 22}$$

Die Gleichung enthält den Volumenanteil ϕ der dispersen Spezies, die Partikelgröße d_p, die Streueffizienz $Q_s(\lambda)$ abhängig von der Wellenlänge, der Anisotropiefaktor $g(\lambda)$ abhängig von der Wellenlänge und schließlich die Wellenlänge λ. Die Streueffizienz und der Anisotropiefaktor lassen sich mithilfe der MIE-Theorie[60] berechnen und sind abhängig von Partikelgröße und Materialkonstanten, wie z.B. Brechungsindices n des dispersen und kontinuierlichen Mediums. Der experimentell bestimmte, effektive Streukoeffizient wird mit dem theoretischen, effektiven Streukoeffizienten verglichen.[51] Aus dem Vergleich der theoretischen und experimentellen effektiven Streukoeffizienten

können entsprechend der folgenden Abbildung zwei mögliche Lösungen für die Partikelgröße extrahiert werden (Abb. 8).

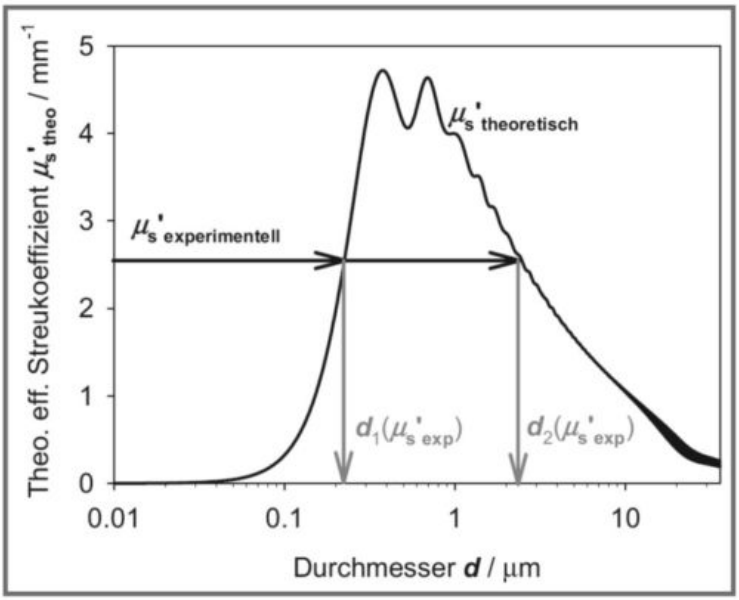


Abb. 8: Beispiel des Vergleichs des experimentell bestimmten, effektiven Streukoeffizienten und des theoretisch berechneten. Eine Bestimmung bei einer Wellenlänge erzeugt zwei mögliche Lösungen für den Partikeldurchmesser *d*. Durch eine Wiederholungsmessung bei einer anderen Wellenlänge, kann eine der beiden Lösungen (Partikelgrößen) als wahrer Wert bestätigt werden.[51]

Wie der vorausgegangenen Abbildung zu entnehmen ist, werden durch den Vergleich des experimentellen, effektiven Streukoeffizienten mit dem theoretischen, effektiven Streukoeffizienten zwei mögliche Lösungen für die Partikelgrößen erhalten. Durch eine weitere Messung bei einer anderen Wellenlänge werden entsprechend wieder zwei mögliche Lösungen erhalten, wobei jeweils eine der Lösungen identisch mit derjenigen aus den Vergleichsmessung ist und damit die wahre Partikelgröße angibt.[52]

Abschließend kann die PDW-Spektroskopie als aussichtsreiche Methode zur Untersuchung der Redispergierbarkeit festgestellt werden, da sie eine der wenigen Methoden darstellt, die in stark getrübten Medien angewendet werden kann. Des Weiteren werden Messwerte (z.B. der reduzierte Streukoeffizient μ_s') aus einem größeren Kugelvolumen (siehe Abb. 7, links) gebildet, anstatt aus einem Fokalpunkt (vgl. RAMAN-Spektroskopie) oder einer Grenzfläche (vgl. IR-Spektroskopie mit Prozesssonden). Die letzteren beiden Bestimmungsmethoden sind gerade bei dynamischen Prozessen in stark getrübten Medien anfällig gegenüber Belagsbildung.

6 Untersuchungen zur Redispergierbarkeit

6.1 Systematische Probenbezeichnung

Die untersuchten Proben umfassen 21 Dispersionspulver, welche sich in zwei Gruppen aufteilen lassen. Die erste Gruppe umfasst zehn Dispersionspulver, welche sich in der eingesetzten Copolymermatrix, sowie durch unterschiedlichen Einsatz von Anti-Blockmittel bzw. der Modifizierung (Silan), auszeichnen. Sie wurden repräsentativ für die mögliche Bandbreite an verschiedenen Dispersionspulvern gewählt und werden als **Testmatrix 1** bezeichnet. Die elf weiteren Dispersionspulver wurden nach dem Patent EP 1262465 B1[61] zu Versuchszwecken gezielt für diese Arbeit hergestellt, um systematisch den Einfluss unterschiedlicher PVOHs als Verdüsungsschutzkolloide vor der Sprühtrocknung zu erproben. Diese elf speziell hergestellten Pulver werden nachfolgend als **Testmatrix 2** bezeichnet. Um eine Interpretation der Ergebnisse zu vereinfachen, wird im Folgenden eine systematische Probenbezeichnung für die Testmatrix 1 anhand der bestimmten Glasübergangstemperaturen durchgeführt und im Anschluss analog für die Testmatrix 2 anhand von HÖPPLER-Viskositäten und Molmassen verfahren.

6.1.1 *Experimentelle Bestimmung der Glasübergangstemperatur*

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) via DSC (*Mettler Toledo DSC 821^e)* wurden ungefähr 10 mg der jeweiligen Pulver in einen Tiegel mit Loch eingewogen. Es wurde dazu das folgende Temperaturprofil verwendet: Zunächst wurde die Probe von -20 °C beginnend auf 150 °C mit einer Heizrate von 10 K pro Minute erwärmt. Diese Temperatur wurde für zwei Minuten gehalten und anschließend mit einer Heizrate von -20 K pro Minute auf -30 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde wieder für zwei Minuten gehalten und die Probe schließlich wieder auf 150 °C erwärmt mit einer Heizrate von 10 K pro Minute.

6.1.2 *Experimentelle Bestimmung der Molmasse von PVOH*

Die Bestimmung der Molmassen von PVOH wurden mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einem Infinity 1260 der Firma *Agilent* und einem Triple Detektor TDA 302 der Firma *Viscotek* durchgeführt. Als Eluent wurde eine 0.1 molare wässrige Natriumnitrat-Lösung mit 10 % Acetonitril-Zusatz verwendet. Die Säulentemperatur betrug hierbei 40 °C und das Injektionsvolumen betrug 100 µL, bei einer Flussrate von 1 mL/min. Es wurde bei einem Betriebsdruck von 53.4 bar gearbeitet. Alle Analysen wurden im zur Verbesserung der Genauigkeit im Triple Detection Modus durchgeführt.

Hierbei wurde der Brechungsindex sowie die Viskosität und die Lichtstreuung (*Low-Angle Light Scattering*) bestimmt. Dadurch konnten letztendlich die gewichtsmittleren Molmassen, sowie Informationen zum hydrodynamischen Radius gewonnen werden.

6.1.3 *Probenbezeichnungen anhand der bestimmten Kenngrößen*

Bei den zehn Dispersionspulvern der Testmatrix 1 handelt es sich um Dispersionspulver, welche unter anderem aus unterschiedlichen Primärlatices aufgebaut sind. Da sich diese Dispersionspulver aufgrund der unterschiedlichen Latices gerade in den Glasübergangstemperaturen unterscheiden sollten, wurde eine Bestimmung dieser durchgeführt. Die bestimmte Glasübergangstemperatur ist zur einfacheren Interpretation der Ergebnisse in die systematische Probenbezeichnung eingeflossen. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Probenbezeichnung, die wichtigsten Kenndaten und die bestimmte Glasübergangstemperatur wieder (Tab. 1).

Tab. 1: Kenndaten der untersuchten Testmatrix 1 mit Angabe des Monomersystems, Glasübergangstemperatur (T_g), Schutzkolloids und Anti-Blockmittels. Es fand in der Tabelle bereits eine Untergruppierung auf Basis vom Benetzungsverhalten statt.

Bezeichnung	Copolymersystem	T_g / °C	Schutzkolloid	Anti-Blockmittel / Modifizierung
VAc-E (T_g = 21 °C)	PVAc/PE	21	PVOH	$CaCO_3$/Kaolin
VAc-E (T_g = 19 °C)	PVAc/PE	19		
VE-E-MMA (T_g = 18 °C)	PVEster/PE/PMMA	18		
Acr-St (T_g = 18 °C)	PAcrylat/PS	18	PVOH	$CaCO_3$/Kaolin
VAc-E (T_g = -2 °C)	PVAc/PE	-2		
VAc-E (T_g = 13 °C)	PVAc/PE	13		
VAc-E-VC (T_g = 16 °C)	PVAc/PE/PVC	16		
VAc-E (T_g = 11 °C)	PVAc/PE	11	PVOH	$CaCO_3$ /Kaolin/Silan
VC-E-VL (T_g = 1 °C)	PVC/PE/PVLaurat	1		
VC-E-VL (T_g = -1 °C)	PVC/PE/PVLaurat	-1		

Die gewählten Bezeichnungen setzen sich aus den erwähnten Monomeren der Primärlatices mit der zusätzlichen Angabe der bestimmten Glasübergangstemperatur zusammen. Zusätzlich dazu wurde zur besseren Übersicht für die Pulver der Testmatrix 1 bereits eine Vorgruppierung anhand der Benetzung durchgeführt (siehe Abschnitt 6.3). Um

Verwechslungen zu vermeiden, werden in dieser Arbeit konsequent die ersten drei Pulver der Tab. 1 hydrophile Pulver (gute Benetzbarkeit), die mittleren vier neutrale Pulver (mittlere Benetzbarkeit) und die letzten drei hydrophobe Pulver (schlechte Benetzbarkeit) genannt und konsequent in dieser Arbeit verwendet.
Bis auf ein Pulver unterscheiden sich die Pulver der Testmatrix 2 nur in der Art und Mischung des verwendeten Verdüsungsschutzkolloids (PVOH), welches vor der Sprühtrocknung der Dispersionspulver zugesetzt wurde. In einem Fall wurde der Anteil des PVOH's am Gesamtpolymergehalt auf 14.53 % Massenanteile erhöht, während der Massenanteil an PVOH der restlichen zehn Pulver 6.54 % Massenanteile betrug. Das Copolymersystem, die Anti-Blockmittel und die Zusammensetzung wurden innerhalb der Testmatrix 2 konstant gehalten. Der verwendete Primärlatex bestand aus einem VAc-E-Copolymer mit einer Glasübergangstemperatur von 12 °C. Die Bezeichnungen (z.B. M04/88+M04/98) orientieren sich an dem eingesetzten Typ an Schutzkolloid bzw. an PVOH. Die erste Ziffer gibt hierbei die HÖPPLER-Viskosität an, während sich die zweite Ziffer an dem Hydrolysegrad orientiert. Ein PVOH der Bezeichnung M04/88 besitzt also eine HÖPPLER-Viskosität von 4 mPa·s und einen Hydrolysegrad von 88 %. Die HÖPPLER-Viskosität eignet sich zwar für eine prägnante und systematische Bezeichnung der Dispersionspulver, erschwert aber die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen Ergebnissen und Bezeichnung. Aus diesem Grund wurden zur Verbesserung des Verständnisses die Molmassen der eingesetzten Schutzkolloide (PVOHs) und die hydrodynamischen Radien bestimmt. Die folgende Tabelle ergänzt die oben eingeführten Angaben, um die gewichtsmittlere Molmasse und den hydrodynamischen Radius (Tab. 2).

Tab. 2: Typ der eingesetzten PVOHs mit Angabe der HÖPPLER-Viskosität (η), der gewichtsmittleren Molmasse (M_w), des hydrodynamischen Radius (r_H) und des Hydrolysegrads (DGH).

Typ	η / mPa·s *	M_w / g·mol	r_H / nm	DGH / %
04-88	4	26600	4.92	88
08-88	8	54400	7.93	88
13-88	13	81600	8.97	88
23-88	23	118000	11.05	88
04-98	4	24700	5.22	98
S-1	-	12500	3.17	> 99, Mod.
S-2	-	44600	6.15	> 99, Mod.

*: Nach DIN 53015, 4 Massenanteile PVOH in Wasser bei 20 °C; Mod.: modifiziert.

Wie in diesem Abschnitt erwähnt, sind die Bezeichnungen für die PVOHs aus der HÖPPLER-Viskosität und dem Hydrolysegrad abgeleitet. Da die angegebene HÖPPLER-Viskosität direkt von dem Molekulargewicht des PVOH's abhängt,[62] wird bei Vergleichen der PVOHs untereinander, um ständige Wiederholungen zu vermeiden, nur von einem nieder-/höhermolekularen PVOH gesprochen (anstatt PVOH mit niedrigerer/höherer HÖPPLER-Viskosität).

6.2 Postulierter Mechanismus der Redispergierung

Bevor der Zerfallsmechanismus eines Dispersionspartikels eingehender studiert wird, sollten Hauptkomponenten sowie deren wahrscheinliche Lokalisation im Dispersionspulver bekannt sein, welche die folgende schematische Übersicht wiedergibt (Abb. 9). Zur Beschreibung werden unterschiedliche Begriffe verwendet, auf die an dieser Stelle kurz eingegangen werden soll. Als Aggregate werden Partikelverbände bezeichnet, welche fest miteinander verbunden sind. Dies kann zum Beispiel auftreten, wenn im Sprühturm noch trocknende Partikel aufeinander treffen und einen festen Verbund durch die Interdiffusion der noch beweglichen Polymerketten beider Partikel ergeben. Solche Aggregate können nicht durch die Benetzung mit Wasser in ihre Sekundärpartikel getrennt werden. Agglomerate hingegen sind getrocknete Sekundärpartikel, welche aufgrund der attraktiven interpartikulären Wechselwirkungen aneinander haften. Sie können aber im Gegensatz zu Aggregaten durch bspw. Druckluft oder die Benetzung mit Wasser in ihre Sekundärpartikel getrennt werden.

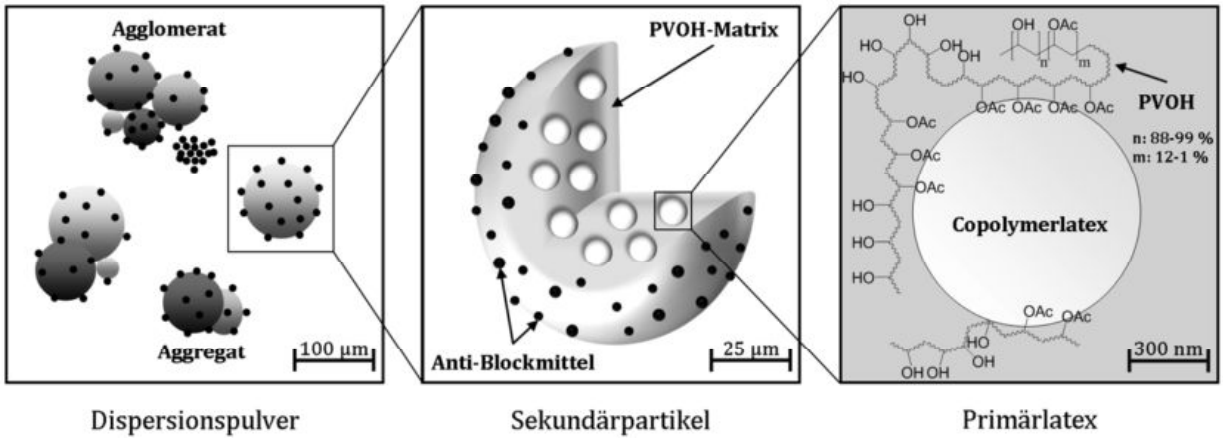


Abb. 9: Schematische Darstellung des makro- und mikroskopischen Aufbaus eines Dispersionspulvers auf Basis einer VAc-E-Copolymerdispersion. Links: Größte übergeordnete Strukturen umfassen das Sekundärpartikel, das Agglomerat und das Aggregat. Mitte: Schematische Darstellung eines Sekundärpartikels, bestehend aus Copolymerdispersion in einer PVOH-Matrix, umzogen von Anti-Blockmittel. Rechts: Mikroskopische Darstellung der Grenzfläche zwischen Primärlatex und PVOH-Matrix. Der Primärlatex besitzt üblicherweise eine Größe von 300-1000 nm.

Die Abb. 9 (links) zeigt die drei unterschiedlichen partikulären Spezies, die im Dispersionspulver auftreten können: das Aggregat, das Agglomerat und das Sekundärpartikel. Während das Agglomerat ein lockerer Zusammenschluss von mehreren Sekundärpartikeln ist, besteht das Aggregat aus mehreren bei der Sprühtrocknung ineinander verwachsenden Partikeln (vgl. hierzu Abb. 1, Seite 13). Nach Benetzen aller Grenzflächen bei der Dispergierung in Wasser werden idealerweise Sekundärpartikel erhalten. Der Energieaufwand liegt hier bei Aggregaten entsprechend höher als bei Agglomeraten. Ein solches isoliertes Sekundärpartikel (Abb. 9, mittig) besteht aus einer Copolymerdispersion in einer PVOH-Matrix, welche wiederrum Anti-Blockmittel zur Verringerung der Verblockung/Agglomeratbildung auf der Partikeloberfläche besitzt. Des Weiteren haben Anti-Blockmittel die Aufgabe das Verbacken der Partikel bei der Lagerung und Transport der Dispersionspulver zu unterbinden. Wird eine isolierte Primärlatex (Abb. 9, rechts) betrachtet, sind neben dem adsorbierten PVOH auf der Latexoberfläche auch gepfropfte PVOH-Anteile vorhanden. Dies ist aus den Publikationen von BUDHLALL bekannt, welche die Übertragungskonstanten von Vinylacetat-Oligomerradikalen auf PVOH und PVAc bestimmt hatten.[63]

Untersuchungen zur Filmbildung bei der Sprühtrocknung von VAc-E-Copolymerdispersionen wurden mittels akustischer Levitation durchgeführt und die Anwendbarkeit des d^2-Gesetzes zur Bestimmung der Trocknungskinetik ausführlich demonstriert.[7] Da es sich bei der Filmbildung um den umgekehrten Prozess zur Quellung handelt, dessen Reversibilität bis jetzt nicht in Frage gestellt worden ist, wäre eine Anwendbarkeit des d^2-Gesetzes zur Beschreibung der Quellvorgänge denkbar.

In der Literatur wurde bis zum Zeitpunkt, zu dem diese Arbeit verfasst wurde (Stand: Oktober 2018), kein übergreifender Mechanismus geschildert, wie ein Dispersionspartikel zur Primärlatex zerfällt. Lediglich sind Beschreibungen von möglichen Teilprozessen, beispielsweise die Benetzung des Pulverkorns durch Wasser vorhanden. Diese isolierten Teilprozesse wurden im Abschnitt 5 bereits diskutiert. Eine Zielsetzung der Arbeit ist unter anderem einen möglichen Mechanismus zur Beschreibung der Redispergierbarkeit aufzustellen.

PARFITT schlägt für die Redispergierung von Pulvern in Flüssigkeiten einen dreistufigen Mechanismus vom Pulver zum isolierten Primärpartikel vor, bestehend aus: Benetzung des Pulvers, Aufbrechen von Clustern zu kolloidalen Partikeln und Flokkulierung der Dispersion.[64] Hierbei wird auf das (Re-)Dispergieren von Pigmenten Bezug genommen. Damit werden in der Regel organische und anorganische Farbstoffe bezeichnet (die in Rein- oder Mischform) zur Farbgebung beispielsweise in Lacken und Anstrichfarben eingebracht werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme umfassen aber Makro-

moleküle, welche eine teilweise Löslichkeit in Wasser besitzen, oder durch Wasser quellbar sind.
Anhand der durchgeführten Überlegungen und der vorliegenden Theorie wird in dieser Arbeit für die Redispergierung ein vierstufiger Mechanismus vorgeschlagen:

1.) Benetzung der Dispersionspartikeloberfläche
2.) Diffusion von Wasser durch die geschaffenen Grenzflächen
3.) Quellung der Polymerpartikel
4.) Zerfall der Polymerpartikel in Primärlatices

Es wird im Folgenden jeder der vier Teilschritte ausgiebig erklärt und entsprechend in den darauf folgenden Ergebnissen auf den postulierten Mechanismus Bezug genommen.

6.2.1 *Benetzung der Partikeloberfläche*

Die Benetzung der Partikeloberfläche stellt den ersten Schritt der Redispergierung dar. Er umfasst nicht nur die bloße Schaffung von fest-flüssig-Grenzflächen, sondern auch den Zerfall von Agglomeraten, die Abstoßung des Anti-Blockmittels und die Benetzung von internen Oberflächen.
Zu Anfang nähert sich die Flüssigkeitsfront dem Dispersionspartikel (siehe 1.) in Abb. 10), der wie in Abb. 9, S. 30 aussieht. Entsprechend der Abbildung wird das Anti-Blockmittel zuerst benetzt, da es sich auf der Oberfläche des Dispersionspartikels befindet (siehe 2.) in Abb. 10). Je höher die Hydrophilie des Anti-Blockmittels ist, desto schneller wird das gesamte Dispersionspartikel benetzt, da mit der Benetzung des Anti-Blockmittels ein Energiegewinn einhergeht. Ein mit hydrophilem Calciumcarbonat behandelter Partikel würde dem Mechanismus folgend schlagartig benetzen, während ein mit hydrophobem Silan behandeltes Dispersionspartikel vermutlich von der Wasserfront (aufgrund mangelhafter Benetzung) hergeschoben wird. Hier spielen auch Oberflächenbedeckung des Sekundärpartikels mit Anti-Blockmittel und Partikelgröße des Anti-Blockmittels eine Rolle. Steigt nämlich die Oberflächenbedeckung mit dem Anti-Blockmittel, steigt auch die Anzahl der Orte, welche eine starke Krümmung aufweisen (siehe 3.) in Abb. 10). Wird die Partikelgröße d_P des verwendeten Anti-Blockmittels halbiert, bei gleichbleibendem Massenanteil am Dispersionspulver, so muss sich automatisch die Partikelanzahl n_P verachtfachen ($n_P \sim 8/d_P$), wodurch wiederum, prozentual gesehen, die Oberflächenbedeckung steigt. Für Silan-modifizierte Dispersionspulver würde das eine Vervielfältigung der Orte mit ungünstigen Krümmungsradien bedeuten und damit eine verlangsamte Benetzung.

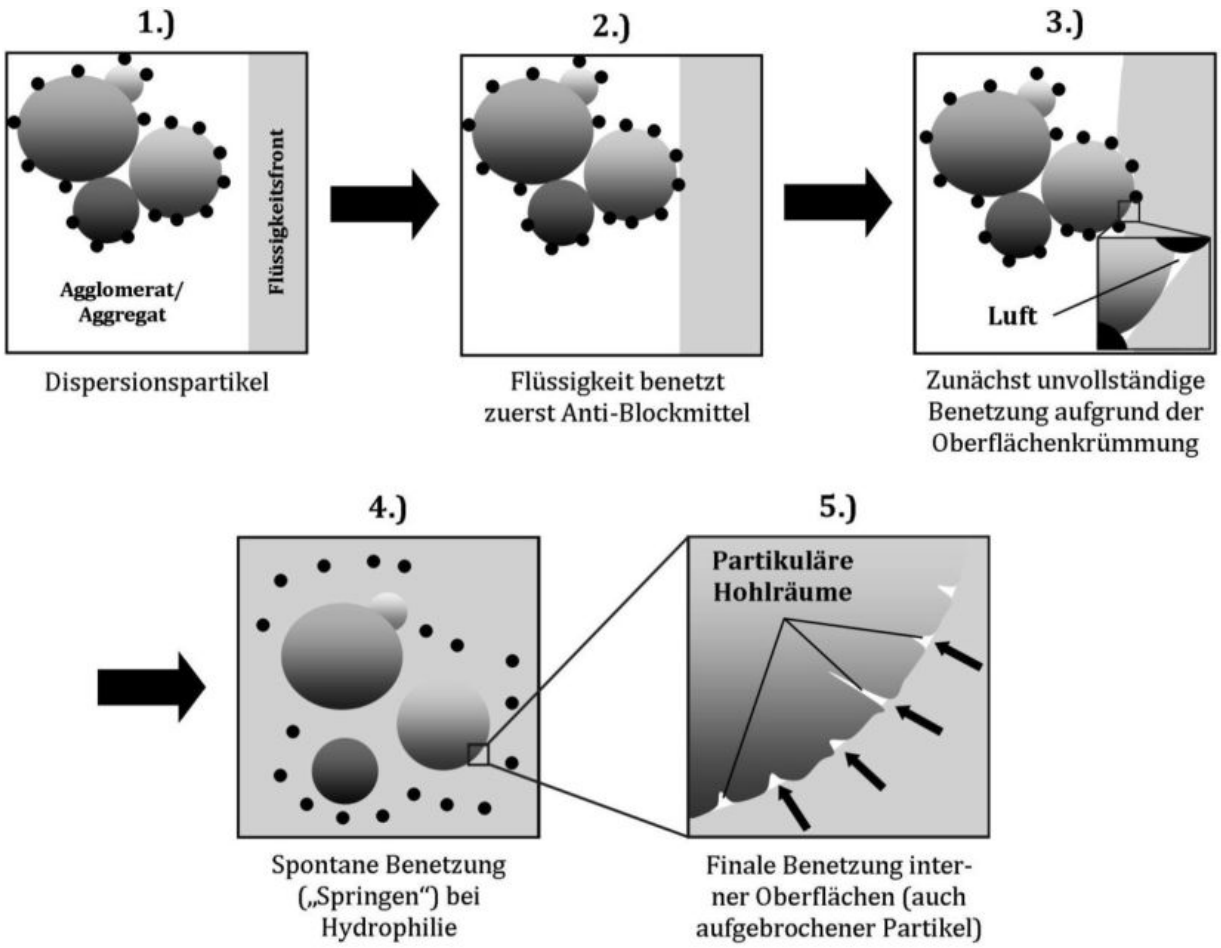


Abb. 10: Schematische Darstellung der bei der Benetzung ablaufenden Prozesse. 1.) Der Dispersionspartikel liegt in dieser Darstellung als Agglomerat/Aggregat vor. 2.) Die Wasserfront benetzt bevorzugt das hydrophilere Anti-Blockmittel. 3.) Die Flüssigkeitsfront schreitet weiter voran, die PVOH-Matrix des Sekundärpartikels wird benetzt. 4.) Benetzung der interpartikulären Grenzflächen, was einerseits zum Abstoßen des Anti-Blockmittels führt (bei Hydrophilie), andererseits zum Zerfall des Agglomerats zu isolierten Sekundärpartikeln. 5.) Schließlich die Benetzung der internen Oberflächen, welche anfangs aufgrund der starken Krümmung energetisch ungünstig waren.

Bei hydrophilen Pulvern zeitlich früher, bei hydrophoben Pulvern zeitlich eher später, findet schließlich die Benetzung des gesamten Dispersionspartikels statt (siehe 4.) in Abb. 10). Währenddessen kommt es zur Benetzung der interpartikulären Grenzflächen, womit sowohl die Flächen zwischen PVOH-Matrix und Anti-Blockmittel, als auch die Flächen zwischen zwei Dispersionspartikeln (Agglomeraten) gemeint ist. Wie schnell das Anti-Blockmittel abgestoßen wird, hängt von den interpartikulären Wechselwirkungen zwischen PVOH-Matrix und Anti-Blockmittel und der Wechselwirkung der beiden Stoffe mit Wasser ab. Abschließend kommt es nach Abstoßen des Anti-Blockmittels zum Benetzen der gesamten externen Oberfläche des Sekundärpartikels und schließlich der internen Oberflächen (siehe 5.) in Abb. 10), welche Vertiefungen (Abb. 1, S. 13) und

Hohlräume darstellen. Diese Hohlräume können auch entstehen, nachdem der Partikel schon vollständig benetzt und sogar gequollen ist.

6.2.2 *Diffusion und Quellung von Wasser*

Nachdem die fest-flüssig-Grenzflächen zwischen dem Sekundärpartikel, genauer der PVOH-Matrix, geschaffen worden sind, diffundiert das Wasser in den Polymerpartikel (siehe 1.) in Abb. 11). Mit Polymerpartikel ist hierbei der Sekundärpartikel nach Abstoßen des Anti-Blockmittels gemeint, in welchem Diffusion und Quellung überhaupt auftreten kann. Die Diffusion beginnt bei der Schaffung der ersten Grenzfläche zwischen dem Polymerpartikel und Wasser. Normalerweise werden die Begriffe Diffusion und Quellung strikt getrennt und als eigene Vorgänge behandelt. Da in dieser Arbeit die Quellung der Polymerpartikel ausschließlich nach erfolgter Diffusion stattfindet, werden diese beiden Vorgänge gleichzeitig diskutiert. Der Hauptgrund für die Diffusion ist neben dem Konzentrationsgradienten (siehe Abschnitt 5.3) die Bereitschaft des Polymers Wasser durch Quellung aufzunehmen. Wie viel Wasser dabei ein Polymer aufnehmen kann, beschreibt das Quellungsgleichgewicht. Gemäß dem Aufbau des Partikels muss zunächst die PVOH-Matrix quellen, da sie das Außenmaterial des Polymerpartikels bildet (siehe 2.) in Abb. 11).

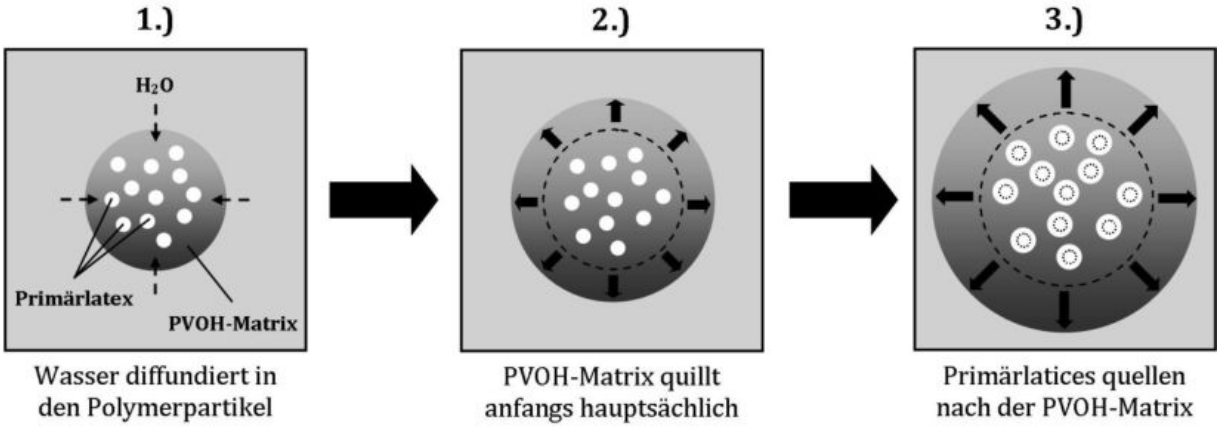


Abb. 11: 1.) In das vollständig benetzte Polymerpartikel diffundiert Wasser. 2.) Jedes diffundierende Wassermolekül verursacht zunächst eine Quellung der PVOH-Matrix, da diese das Außenmaterial des Polymerpartikels bildet. 3.) Nachdem bereits Wassermoleküle in der PVOH-Matrix vorhanden sind, können diese durch die PVOH-Matrix/Primärlatex-Grenzfläche in die Primärlatices diffundieren.

Die obige Abbildung (Abb. 11) stellt die Quellung der PVOH-Matrix und der Primärlatices zwar als aufeinanderfolgenden Prozess dar, streng genommen kann aber bereits Diffusion in die Primärlatices stattfinden sobald das erste Wassermolekül in die PVOH-Matrix diffundiert. Entscheidend dafür sind die Quellungsgleichgewichte der PVOH-Matrix und der Copolymerlatices, welche die Verteilung des Wassers zwischen den bei-

den Phasen beschreiben. Unabhängig ob in die Primärlatex oder PVOH-Matrix, die Diffusion wird so lange voran schreiten, bis sich ein Gleichgewichtsdurchmesser eingestellt hat (siehe 3.) in Abb. 11). Dieser wird durch das angesprochene Quellungsgleichgewicht, welches Gl. 18 zeigt diktiert. Die Geschwindigkeit mit der die Diffusion stattfindet, hängt dabei von der Beweglichkeit der Polymerketten, aber auch von der Aufnahmefähigkeit der Polymerketten für Wassermoleküle ab.

6.2.3 *Zerfall von Polymerpartikeln in Primärlatices*

Während der Benetzung des Dispersionspartikels, Diffusion von Wasser in den Partikel und der hierdurch herbeigeführten Quellung, kann es bereits zum Zerfall des Polymerpartikels kommen. Hier können zwei Wege zur Redispergierung des Polymerpartikels führen: Zum einen kommt es zum Zerfall durch allmähliche Abscherung der PVOH-Matrix durch die erzwungene (Rühren, Pumpen) oder natürliche (Dichtedifferenz, Konzentrationsunterschied) Konvektion. Zum anderen durch Spannungsrisse, wahlweise durch interpartikuläre Stöße, Partikelstöße mit der Wand oder Stöße durch den Rührer. Bei dem erstgenannten Fall (Abb. 12, 1.1.)) tritt der PVOH nach und nach in Lösung und setzt die Primärlatices teilweise frei, welche noch eine stabilisierende PVOH-Schicht besitzen. Nahezu gleichzeitig kommt es mit dem Ablösen eines PVOH-Bruchstücks auch zum Lösen der PVOH-Moleküle in Wasser (Abb. 12, 1.2.)). In einem letzten Schritt löst sich schließlich der Primärlatex vom Dispersionspartikel ab und ist schließlich redispergiert. Der zweitgenannte Fall geht vom Energieeintrag durch äußere Umstände (Partikel-, Wand-, Rührerstoß) aus, wodurch Spannungsrisse ausgelöst werden (Abb. 12, 2.1.)) und das Dispersionspartikel in ein oder mehrere Bruchstücke zerfällt (Abb. 12, 2.2.)). Ein Spannungsriss kann auch durch den auftretenden Quelldruck, der durch das diffundierende Wasser im Partikel ausgelöst wird, entstehen. Gerade bei der Dispergierung mit hohen Scherkräften (z.B. ULTRA-TURRAX) wird eine verbesserte Redispergierung eher durch Stoß als durch Strömungsbeitrag erreicht. Am Ende der Redispergierung steht wieder der PVOH stabilisierter Primärlatex.

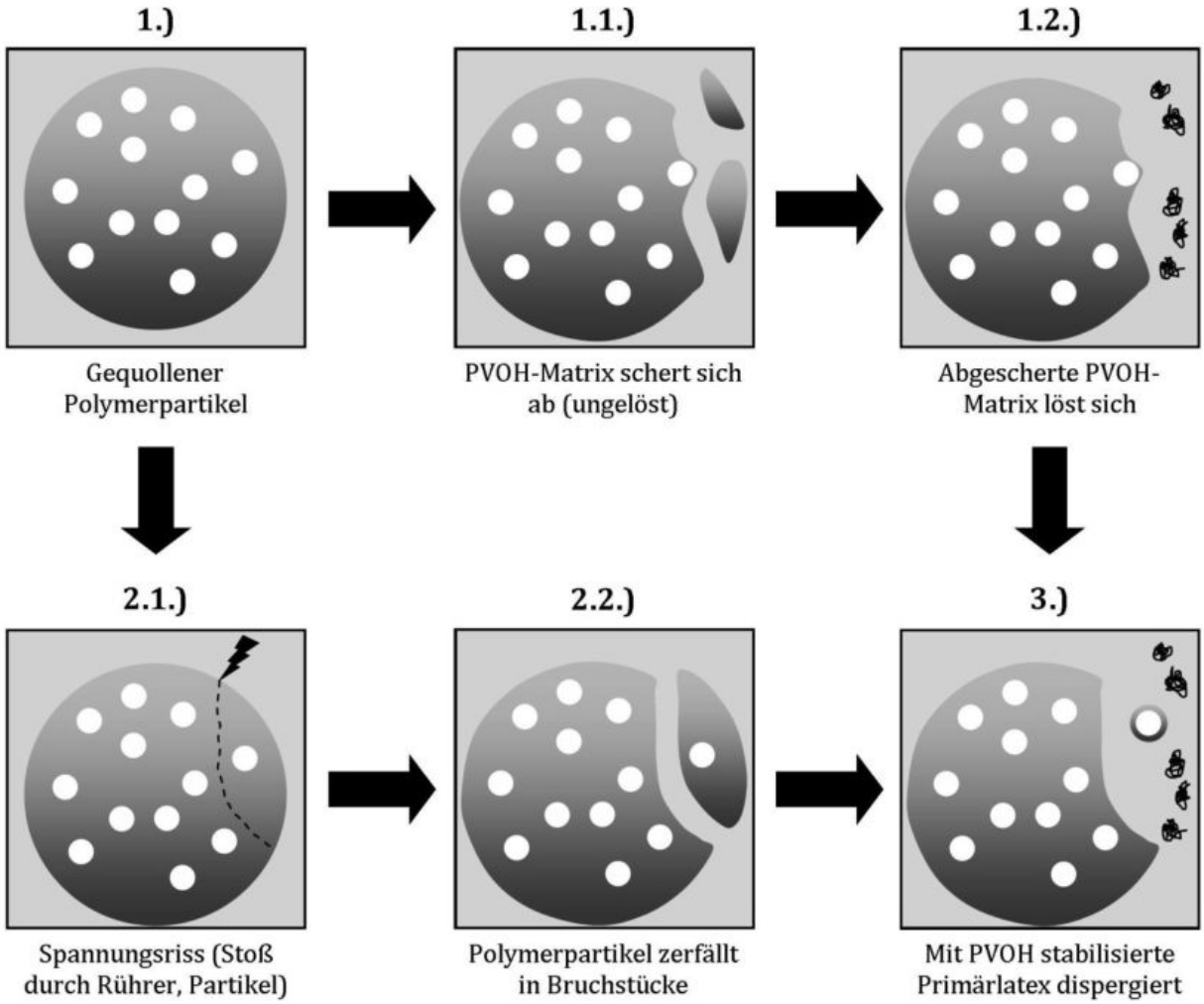


Abb. 12: Schematische Darstellung des Zerfallsmechanismus des benetzten und fertig gequollenen Polymerpartikels (1.)). Der Partikelzerfall kann auf zwei Arten erfolgen: Zerfall durch Abscherung von PVOH-Molekülen (1.1.)) und Primärlatices (1.2.)) oder Zerfall durch Zerkleinerung über Stoß in Bruchstücke (2.1.)) und anschließende Auflösung (2.2.)). Schließlich wird der redispergierte PVOH stabilisierte Primärlatex und die gelöste PVOH-Matrix erhalten (3.)).

6.3 Benetzungsverhalten von Dispersionspulvern

Der erste und wichtigste Schritt bei der Redispergierung eines Dispersionspulvers ist die Benetzung des Pulverpartikels. Dies ist für die folgenden Teilprozesse, wie Diffusion, Quellung und Desintegration des Partikels, entscheidend. Dazu wird zunächst eine Grenzfläche zwischen Wasser und dem Pulverpartikel gebildet. Je schneller diese gebildet wird, desto früher können die weiteren Teilprozesse ablaufen.

Es gibt aber noch einen weiteren bedeutenden Effekt, wenn die technische Einarbeitung eines Pulvers in eine Flüssigkeit betrachtet wird. In der Regel wird ein Pulver auf eine Flüssigkeitsoberfläche gestreut, bzw. schwimmt wegen des Dichteunterschiedes oben auf der Flüssigkeit, meist Wasser, auf. Die Zwischenräume der Agglomerate/Aggregate

enthalten hierbei Luft, was dazu führt, dass die Dichte eines Agglomerats/Aggregats kleiner als die der Flüssigkeit ist, obwohl das reine Material eine höhere Dichte besitzt und absinken müsste. Bei schnell eintretender Benetzung dringt die Flüssigkeit in die Zwischenräume der Agglomerate ein, welche infolgedessen durch die schwindenden interpartikulären Wechselwirkungen in die Sekundärpartikel zerfallen. Diese setzen damit neue Grenzflächen frei und sinken innerhalb der Flüssigkeit ab.
Selbst bei Aggregaten wird eine schnellere Dispergierung bei schnellerer Benetzung erreicht. Zwar zerfallen die Aggregate nach Benetzung nicht in Sekundärpartikel, die Luft in den Zwischenräumen wird aber durch die Flüssigkeit ersetzt und infolgedessen dringt das Partikel in die Flüssigkeit ein. Da in der Regel die Redispergierung durch den Einsatz eines Rührers beschleunigt wird, kann das Aggregat durch ausreichend hohe Rührgeschwindigkeit (= Energieeintrag) in Sekundärpartikel zerfallen. Im Vergleich zur Situation eines schlecht benetzten Aggregats, schwimmt dieses auf der Flüssigkeitsoberfläche auf und erfährt keinen oder nur einen sehr geringen Energieeintrag durch den Rührer.
Diese Effekte des „Aufschwimmens“ eines Dispersionspulvers könnte durch den Einsatz eines axial nach unten fördernden Rührers entgegen getreten werden. Wird ein Ensemble von Partikeln in eine nicht/schlecht benetzende Flüssigkeit durch Rühreintrag oder andere Eintragsmethoden (z.B. durch Luftstoß unter die Flüssigkeitsoberfläche) eingebracht, so gibt es drei Möglichkeiten, mit welcher ein Partikel eine Grenzfläche bilden kann: Mit einem anderen Partikel, mit Luft oder der Flüssigkeit. Im besten Fall wird eine Grenzfläche zwischen dem Partikel und der Flüssigkeit eingegangen. Über die Zeit hinweg betrachtet, wird jedes Partikel/jedes Pulver nach einer bestimmten Zeitspanne vollständig benetzt. Die Zeitspanne nach der das Pulver vollständig in der Flüssigkeit immersiert kann sich aber von Sekunden über Stunden erstrecken und hat damit einen direkten Einfluss auf die weitere Redispergierung. Geht der Partikel bevorzugt Grenzflächen mit anderen Partikeln ein, so kann von einem Agglomerat gesprochen werden. Dieses Agglomerat zerfällt nach einer gewissen Zeitspanne, entweder durch die fortlaufende Benetzung durch die Flüssigkeit, oder durch den Energieeintrag des Rührers. Bei dem letzten Fall geht das Partikel bevorzugt Grenzflächen mit Luft ein, bzw. behält seine Grenzfläche mit der Umgebungsluft. Dies führt dazu, dass Luftblasen am Partikel haften und durch die niedrigere Dichte von Luft das Partikel einen Auftrieb erhält, welcher es zurück an die Flüssigkeitsoberfläche befördert. Des Weiteren ist diese Grenzfläche nicht für die weiteren Redispergierungsvorgänge, wie Diffusion, Quellung und Desintegration, verfügbar.
In der Realität treten die drei Effekte gemeinsam auf, ein Teil der Partikeloberfläche wird benetzt, die Partikel agglomerieren und in den Zwischenräumen der Agglomerate

befindet sich Luft. Die Ausprägung dieser drei Effekte unterscheidet im Wesentlichen ein gut benetzbares Pulver von einem schlecht benetzbaren Pulver. Die folgende Abbildung (Abb. 13) stellt die eben diskutierten drei Effekte sowie die Kombination dar.

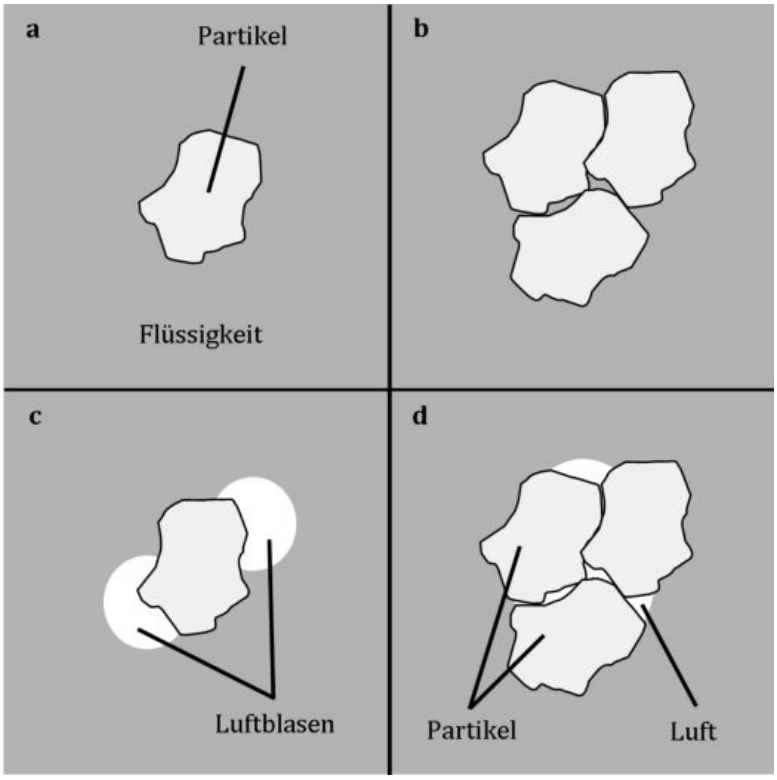


Abb. 13: Schematische Darstellung der Effekte bei der Partikelbenetzung. a: Die vollständige Benetzung des Partikels mit Flüssigkeit, b: das Agglomerat mehrerer Partikel mit vollständiger Benetzung der Zwischenräume, c: der teilbenetzte Partikel mit zwei anhaftenden Luftblasen und d: das teilbenetzte Partikelagglomerat mit Luft in den Hohlräumen.

In den Fällen b-d in Abb. 13 benötigt der Benetzungsvorgang weitere Zeit, um eine vollständige Grenzfläche zwischen Sekundärpartikel und der Flüssigkeit zu bilden. Nach unendlicher Zeit wird der Zustand a, vollständige Benetzung, erreicht. In den folgenden Kapiteln wird auf mehrere Methoden eingegangen, um Rückschlüsse auf die hier aufgezeigten Zusammenhänge zu ermöglichen.

6.3.1 *Probenvorbereitung für Kontaktwinkelmessungen*

Sowohl statische als auch zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen sind an Pulvern mittels Tropfenkonturanalyse ohne zusätzliche Probenaufbereitung nur bedingt möglich. Eine einfache Methode ist zum Beispiel eine Pulverschüttung auf einer ebenen Fläche, welche dadurch scheitert, dass der Flüssigkeitstropfen das locker liegende Pulver (= Pulverbett) aufgrund seiner Gewichtskraft verdrängt. Auch die WASHBURN-Methode, welche sich zwar für pulverförmige Proben eignet, hat sich in vorigen Arbeiten zwar als geeignet, aber dennoch als verbesserungswürdig erwiesen.[29] Da die untersuchten Dispersionspulver in der Anwendung aber ausschließlich in Wasser dispergiert werden, wurden zwei Präparationsmethoden innerhalb dieser Arbeit etabliert (Abb. 14).

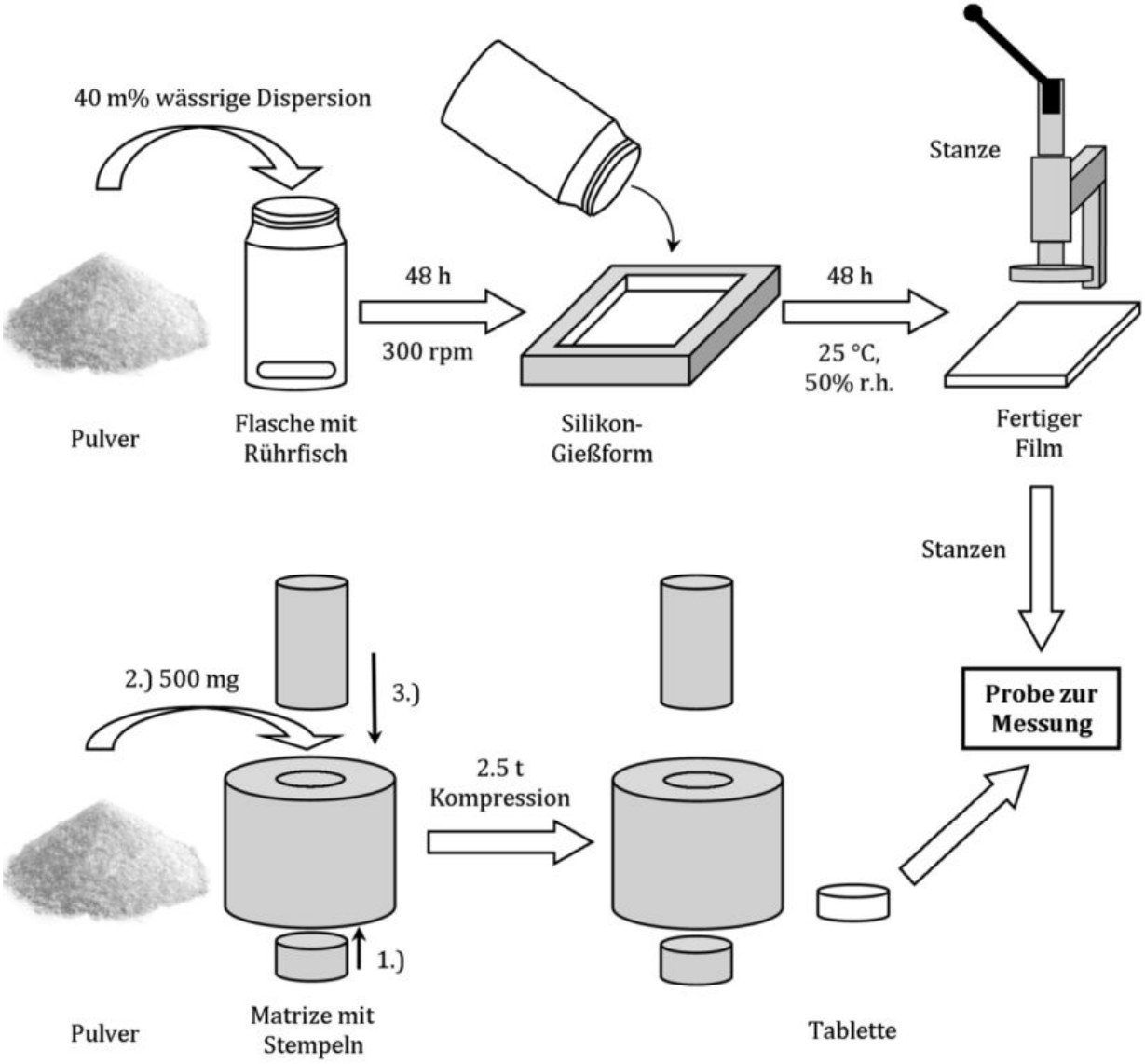


Abb. 14: Schematischer Ablauf zur Probenvorbereitung des Pulvers vor einer Kontaktwinkelmessung. Im oberen Abschnittwird das Pulver zunächst dispergiert, in eine Silikongießform gegossen und getrocknet. Anschließend erfolgt das Stanzen kleinerer Filme. Im unteren Abschnitt wird das Pulver bei einer konstanten Kompressionsrate zur Tablette gepresst.

Zum einen wurde eine Tablette aus dem jeweiligen Dispersionspulvern hergestellt. Hierzu wurden 500 mg des Pulvers in eine Matrize mit 1.3 cm Durchmesser überführt und mit 2.5 t Pressdruck zu einem zusammenhängenden Pulverbett (Tablette) gepresst. Zum anderen wurde aus den Pulvern zunächst eine 40 m% homogene Dispersion angesetzt. Diese wurde 48 h gerührt um eine vollständige homogene Redispersion zu erhalten. Anschließend wurde hieraus ein 1 mm dicker Film hergestellt, welcher für 48 h im Trockenschrank bei 25 °C und 50 % relativer Feuchte gelagert wurde. Der so getrocknete Film wurde in eine Form gestanzt und bei 25 °C und 50 % relativer Feuchte für mehrere Wochen gelagert. Der mindestens zwei Wochen gelagerte Film wurde schließlich zu Kontaktwinkelmessungen verwendet.

6.3.2 *Experimentelle Kontaktwinkelbestimmung an Filmen und Tabletten*

Der Aufbau für die Bestimmung von Kontaktwinkeln besteht im Wesentlichen aus einer Lichtquelle, der Probe, der Dosiereinheit und einer Kamera. Die vorbereiteten Filme und Tabletten wurden auf dem Probentisch platziert und horizontal ausgerichtet, damit die Messung durch ein Ablaufen/Verkippen des Flüssigkeitstropfens nicht verfälscht wird. Verwendet wurde das Gerät *OCA 20* der Firma *Dataphysics.* Die Abb. 15 zeigt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Geräts.

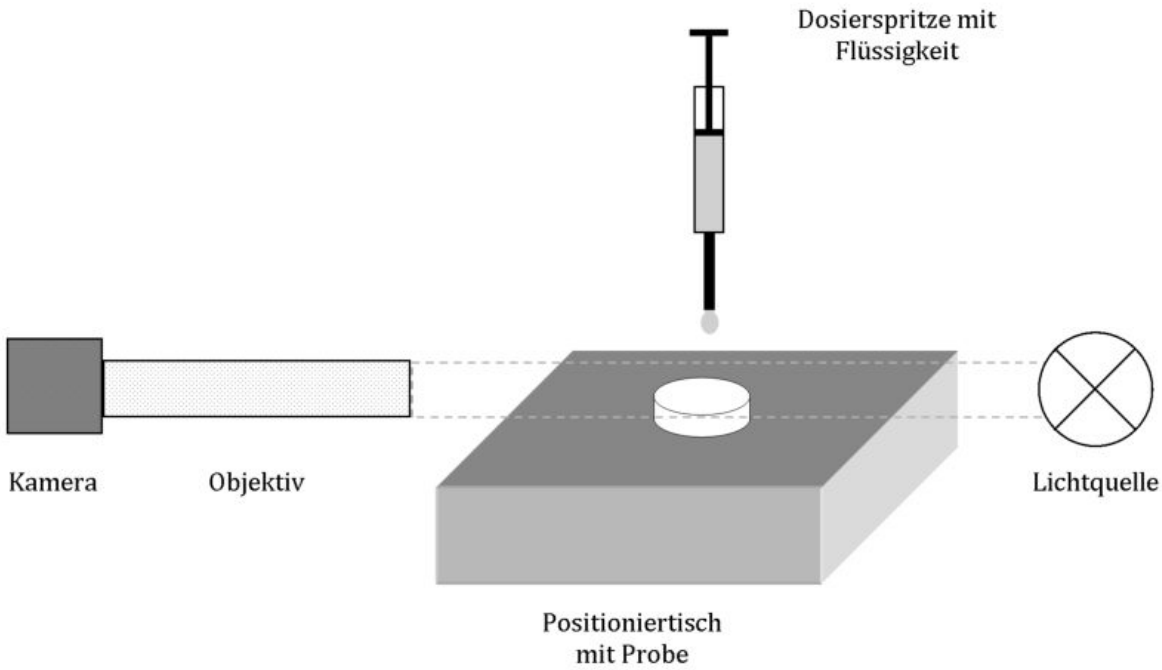


Abb. 15: Schematischer Aufbau des verwendeten Geräts zur Bestimmung der Kontaktwinkel.

Die Kamera wurde so ausgerichtet, dass die Dosiernadel sich im oberen Drittel des Bildes befand und die Probenoberfläche das untere Drittel des Bildes einnahm. Die Vergrößerung der Kamera wurde entsprechend angepasst, sodass ein sitzender Flüssigkeitstropfen auf der Probenoberfläche zwei Drittel des Bildes ausfüllte, um den Fehler durch die graphische Auswertung so gering wie möglich zu halten. Tab. 3 fasst die Kameraeinstellungen für die jeweilige Messmethode zusammen.

Tab. 3: Geräteeinstellung für Kontaktwinkelmessungen je nach Methode.

	Statische Kontaktwinkel-messungen	Zeitabhängige Kontaktwinkel-messungen
Bildwiederholrate / Hz	52	10
Vergrößerung	1 x	
Bestimmungsmethode	YOUNG-LAPLACE-Fit	Kegelschnitt

Die Unterschiede in den Einstellungen zwischen der statischen und zeitabhängigen Messung waren vor allem in der Datenverarbeitung begründet. Während bei den statischen Messungen die präzise Bestimmung des Initialkontaktwinkels im Vordergrund stand, war bei zeitabhängigen Messungen das Fortschreiten des Kontaktwinkels über die Zeit von besonderer Bedeutung. Der YOUNG-LAPLACE-Fit berücksichtigt den Einfluss des Eigengewichts des Tropfens auf den Kontaktwinkel, welcher gerade bei großen Tropfen und hohen Kontaktwinkeln genauere Ergebnisse liefert. Diese weichen häufig von einer idealen Ellipsenform ab, von welcher bei der Kegelschnitt-Methode ausgegangen wird. Andererseits ist die klassische Kegelschnitt-Methode deutlich weniger rechenintensiv und fehleranfällig, was manuelle Eingriffe durch den Benutzer zur Korrektur von Ausreißern minimierte. Abb. 16 zeigt beispielhaft den Unterschied zwischen den beiden Bestimmungsmethoden.

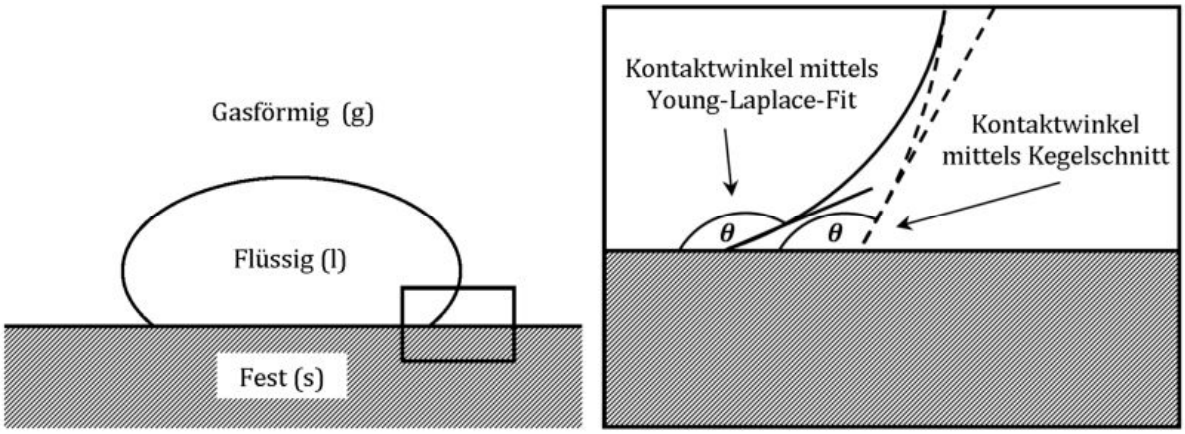


Abb. 16: Links: Beispiel für einen sitzenden Flüssigkeitstropfen auf einer festen Probe. Rechts: Vergrößerter Bereich am Tripelpunkt fest/flüssig/gasförmig. Beispielhaft gezeigter Unterschied im bestimmten Kontaktwinkel zwischen YOUNG-LAPLACE-Fit und Kegelschnitt-Methode.

Vor allem bei zeitabhängigen Messungen, wo die Anzahl der Datenpunkte je Einzelmessung sehr groß war, ist es empfehlenswert die Kegelschnitt-Methode anzuwenden. Eine fünfminütige Messung erzeugt bereits bei 10 Hz Bildwiederholfrequenz 3000 Datenpunkte, wo der zeitliche Unterschied zwischen den Auswertungen pro Datenpunkt sich um den Faktor drei unterscheidet. Des Weiteren war der Fehler bei der großen Anzahl an Daten, welche bei zeitabhängigen Messungen erhalten wurden, vernachlässigbar klein.

6.3.3 *Experimentelle Bestimmung freier Oberflächenenergien und Benetzungsenthalpien*

Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergien muss neben dem Kontaktwinkel einer Flüssigkeit noch mindestens eine weitere Flüssigkeit, je nach gewählter Bestimmungsmethode und gewünschter Genauigkeit, verwendet werden. Sowohl die in der vorliegenden Arbeit gewählten Flüssigkeiten, als auch ihre Kenndaten, welche zur Berechnung der Kontaktwinkel und später Oberflächenenergien verwendet wurden, zeigt die folgende Tabelle (Tab. 4).

Tab. 4: Verwendete Flüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie und deren Stoffdaten.

Flüssigkeit	σ_l / mJ·m^{-2}	σ_l^P / mJ·m^{-2}	σ_l^D / mJ·m^{-2}	η / mPa·s	ρ / g·cm^3	V / mL
Diiodmethan[65,66]	50.0	0.26	47.4	2.76	3.33	1.80
Formamid[67]	58.2	22.2	36.0	3.30	1.13	5.00
Wasser[68]	72.8	21.8	51.0	1.00	0.998	7.00

Zur Bestimmung der Freien Oberflächenenergien der jeweiligen Dispersionspulver wurden je Testflüssigkeit drei Messungen durchgeführt. Zudem wurden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Als Beispiel wurden für eine VAc-E (T_g = 21 °C) Tablette die Ergebnisse aus den Messungen mit Diiodmethan, Formamid und Wasser dargestellt (Abb. 17).

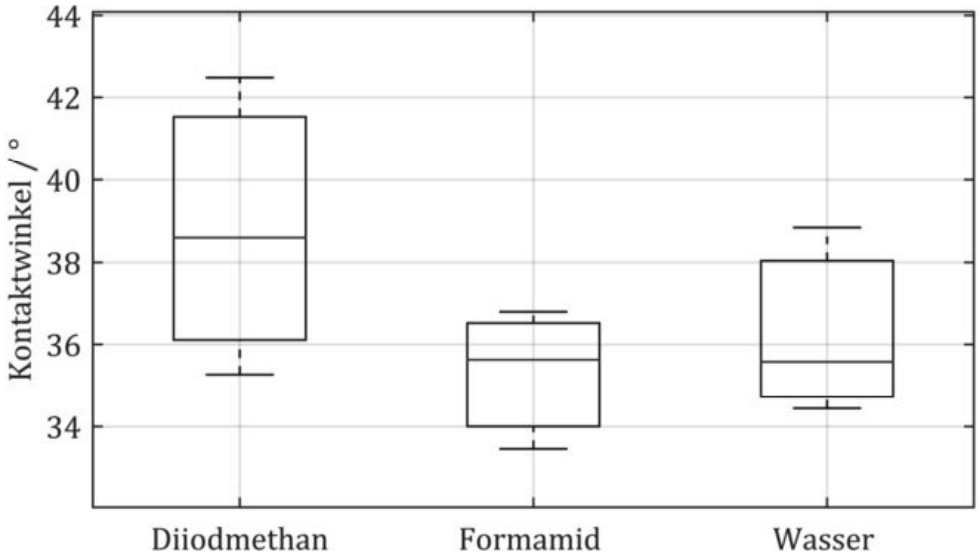


Abb. 17: Messwerte der Kontaktwinkelmessungen dargestellt als Boxplot für Diiodmethan, Formamid und Wasser. Als Probe diente eine Tablette bestehend aus dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C).

Das verwendete Flüssigkeitsvolumen zur Kontaktwinkelbestimmung wurde für jede Flüssigkeit so gewählt, dass der Tropfen gerade noch an der Kapillare hängen blieb. Dies wurde einerseits durchgeführt, damit das Abfallen des Tropfens die Messung nicht verfälscht. Andererseits wurde das Tropfenvolumen so groß wie möglich gewählt, um einen möglichen Fehler in der Bildauswertung zu minimieren. Aus den Kontaktwinkeldaten wurden anschließend durch Interpolation die freien Oberflächenenergien der zu untersuchenden Proben berechnet. Die Bestimmung der Oberflächenenergien wurde mit den bestimmten Kontaktwinkeln und sowohl den dispersiven als auch den polaren Anteilen der Oberflächenspannung der drei Flüssigkeiten gemäß Gl. 6 aufgetragen. Um den Fehler bei der Bestimmung der Oberflächenenergien zu minimieren (vgl. Abb. 5 in Abschnitt 5.2), sollten entsprechend mindestens zwei Messpunkte (Flüssigkeiten) gewählt werden, welche auf der x-Achse möglichst weit voneinander entfernt sind. Ein solcher OWRK-Plot wurde beispielhaft in Abb. 18 für eine Tablette aus VAc-E (T_g = 21 °C) gezeigt.

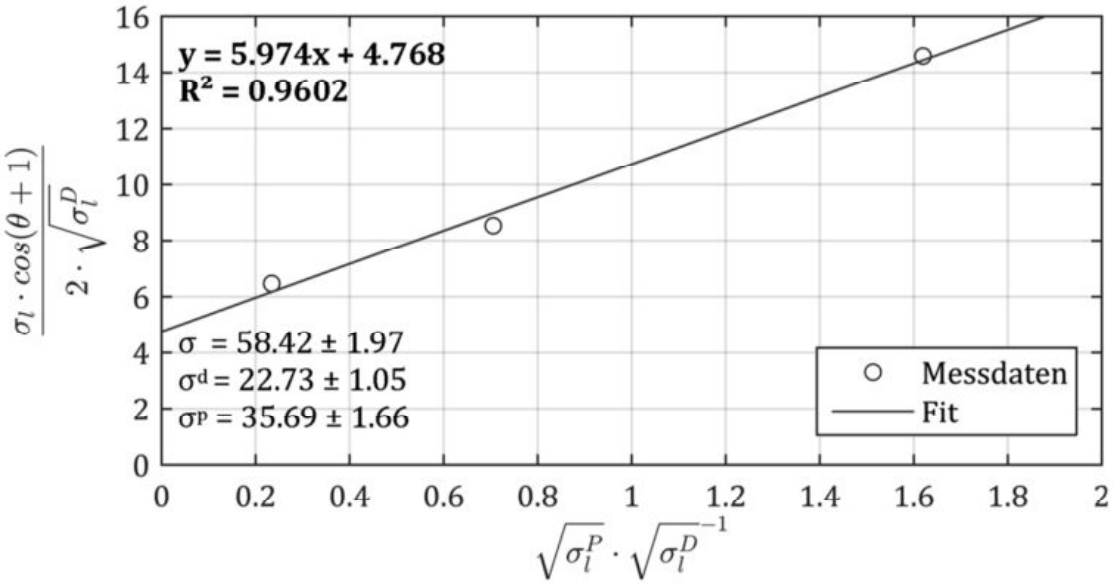


Abb. 18: OWRK-Plot für eine Tablette, hergestellt aus dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Die drei Messpunkte ergeben sich aus den Kontaktwinkeldaten, welche gemäß Gl. 6 berechnet werden. Gezeigt sind sowohl die Geradengleichung des dargestellten OWRK-Diagramms mit Korrelationskoeffizient, als auch die berechnete freie Oberflächenenergie.

Entsprechend der Auftragung wurde eine Flüssigkeit gewählt, die eine hohe Oberflächenspannung besitzt bei gleichzeitig maximalem Anteil von dispersiven Anteilen und im umgekehrten Fall eine Flüssigkeit mit sehr hohem polarem Anteil. Die Wahl fiel daher auf Diiodmethan als eine unpolare Flüssigkeit und Wasser als eine polare Flüssigkeit. Zur Angabe eines Regressionskoeffizienten, um die Güte der Bestimmung abschätzen zu können, wurde eine dritte Flüssigkeit, Formamid, zur Bestimmung verwendet.

6.3.4 *Experimentelle Bestimmung des zeitabhängigen Benetzungsverhaltens*

Durch die fortschreitende Entwicklung von optischen Aufnahmeverfahren konnte nicht nur die Genauigkeit der Analyse des Kontaktwinkels verbessert werden, sondern auch die zeitliche Auflösung der aufgenommenen Bilder und Videos. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen führen zu großen Datenmengen, die ohne geeignete Auswertealgorithmen in Stapelverarbeitung nicht bewältigt werden könnten. Diese Entwicklungen ermöglichten das Durchführen von Studien zum zeitlichen Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Feststoffoberflächen.[69,70] Die Studien von SHANG und NOWAK kommen unabhängig voneinander zu dem Schluss, dass die experimentell am zugänglichsten und reproduzierbarsten Methoden für partikuläre Feststoffe die statische und zeitabhängige Tropfenkonturanalyse mit komprimierten (zu Tabletten gepressten) Pulvern darstellt. Da im Abschnitt 5.4.1 die statische Tropfenkonturanalyse bereits näher beleuchtet wurde, wird im Folgenden nur die zeitabhängige Tropfenkonturanalyse näher ausgeführt.
Um das zeitabhängige Benetzungsverhalten zu bestimmen wurde anfangs wie bei einer im Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Kontaktwinkelmessung verfahren (Tab. 3). Eine in dieser Arbeit entwickelte Methode soll an dieser Stelle näher erläutert werden. Zur Auswertung des zeitabhängigen Kontaktwinkels wird ein Video während der Messung aufgenommen. Aus dieser zusammenhängender Bilderabfolge wird für jedes Einzelbild (auch *Frame* genannt), je nach verwendeter Software und Geräteausstattung, mit wenig Aufwand der Kontaktwinkel, als auch das Volumen, bestimmt. Die Volumenbestimmung erfolgt hierbei über die Tropfenkontur, welche anschließend über einen Rotationsellipsoid berechnet wird. Die folgende Abbildung (Abb. 19) zeigt eine Bildabfolge in Abhängigkeit der Zeit beispielhaft an einer Tablette aus VAc-E (T_g = 21 °C). Der Kontaktwinkel, sowie das Volumen sind für die einzelnen Bilder angegeben. Gezeigt sind beispielhaft die Kontaktwinkel und Volumina im zeitlichen Abstand von 5 s. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern (*Framerate*) beeinflusst auch die Güte der Auswertung, welcher besonders am Anfang der Messung (t < 30 s) den größten Einfluss hat. Dem gegenüberstehend ist der erhöhte Zeitaufwand, wenn die Anzahl an Bildern zunimmt. Schließlich beeinflusst die verwendete Auswertemethode die Genauigkeit, Robustheit als auch den Zeitaufwand pro ausgewertetes Bild. Diese zwei Einflüsse auf die Messung, Bildwiederholrate und Auswertealgorithmus, wurden an einer anderen Stelle bereits intensiv diskutiert (siehe Abschnitt 6.3.2).

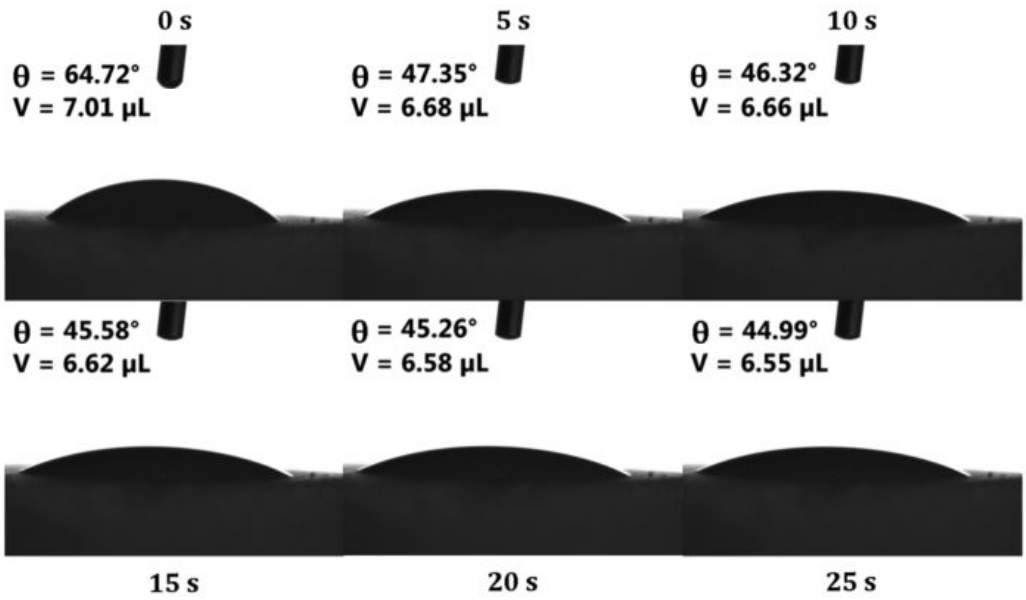


Abb. 19: Entwicklung des Kontaktwinkels zwischen einer VAc-E (T_g = 21 °C) Tablette und Wasser zu bestimmten Zeitpunkten. Gezeigt ist auch das Tropfenvolumen zu dem jeweiligen Zeitpunkt.

Mithilfe dieser Auswertemethode ist es somit möglich den Kontaktwinkel über die Zeit zu bestimmen, als auch die Änderung des Kontaktwinkels, auch Spreitung genannt, anzugeben. Zusätzlich dazu kann auch das Volumen über die Zeit bestimmt werden, wodurch der Volumenstrom in die Tablette bestimmt werden kann. Es wird in beiden Fällen von einem linearen Zusammenhang ausgegangen. Eine Begründung dieses Vorgehens ergibt sich anhand der erhaltenen Ergebnisse und wird im Abschnitt 6.3.9 anhand von konkreten Messergebnissen diskutiert.

Zur besseren Verarbeitbarkeit und Reduzierung des Rechen- und damit auch des Zeitaufwandes wurde zur Auswertung eine Bildwiederholfrequenz von 2 Hz verwendet. Mit Hilfe der bereitgestellten Software (Hersteller: *Dataphysics*) wurden die Kontaktwinkel sowie das Tropfenvolumen in Abhängigkeit der Zeit für jedes Bild ausgewertet. Der zeitabhängige Kontaktwinkel wurde erst nach einer kurzen Anfangsphase im linearen Bereich bestimmt (0.5 - 5 min). Der Volumenstrom kann ebenfalls mittels linearer Regression bestimmt werden, dieser wird aber durch die Verdunstung des Wassers entsprechend korrigiert. Aus der linearen Regression des Kontaktwinkels ergibt sich die Spreitung ($\dot{\theta}$ in °·min^{-1}), welche die Änderung des Kontaktwinkels pro Zeit angibt. Außerdem kann aus der Regression ein Anfangskontaktwinkel (y-Achsenabschnitt, $\theta_{0,\ \text{linearer Fit}}$ in °) bestimmt werden. Um ein Maß für die Benetzungszeit, also den Zeitpunkt vollständiger Benetzung $t_{\theta = 0°}$, zu erhalten, kann der ermittelte Anfangskontaktwinkel durch die Spreitung geteilt werden (Gl. 23).

$$t_{\theta=0°} = \frac{\theta_{0,lin.\,Fit}}{\dot{\theta}} \qquad \textbf{Gl. 23}$$

Im Rahmen dieser Arbeit sei darauf hingewiesen, dass gerade das zeitliche Benetzungsverhalten von entscheidendem Interesse ist. Es wäre essentiell Voraussagen darüber treffen zu können oder zumindest abschätzen zu können, wie lange ein Dispersionspulver benötigt, um vollständige Benetzung zu erreichen (θ = 0 °).

6.3.5 *Statische Kontaktwinkel von Wasser an Filmen*

Die direkte Bestimmung der Benetzbarkeit eines Dispersionspartikels mit einer Flüssigkeit ist messtechnisch, wie im Abschnitt 6.3.1 erläutert, nicht möglich. Diesbezüglich war eine Möglichkeit das Pulver zu einem Film zu verarbeiten, um damit statische Kontaktwinkelmessungen durchführen zu können. Aus der Probenvorbereitung, des Redispergierens eines Dispersionspulvers in Wasser und des Gießens zu einem Polymerfilm ergibt sich die Fragestellung, ob die Filmseiten ein identisches Benetzungsverhalten aufweisen. Die folgende Abbildung zeigt die bestimmten Anfangskontaktwinkel zwischen Wasser und der Oberseite sowie der Unterseite der hergestellten Filme (Abb. 20).

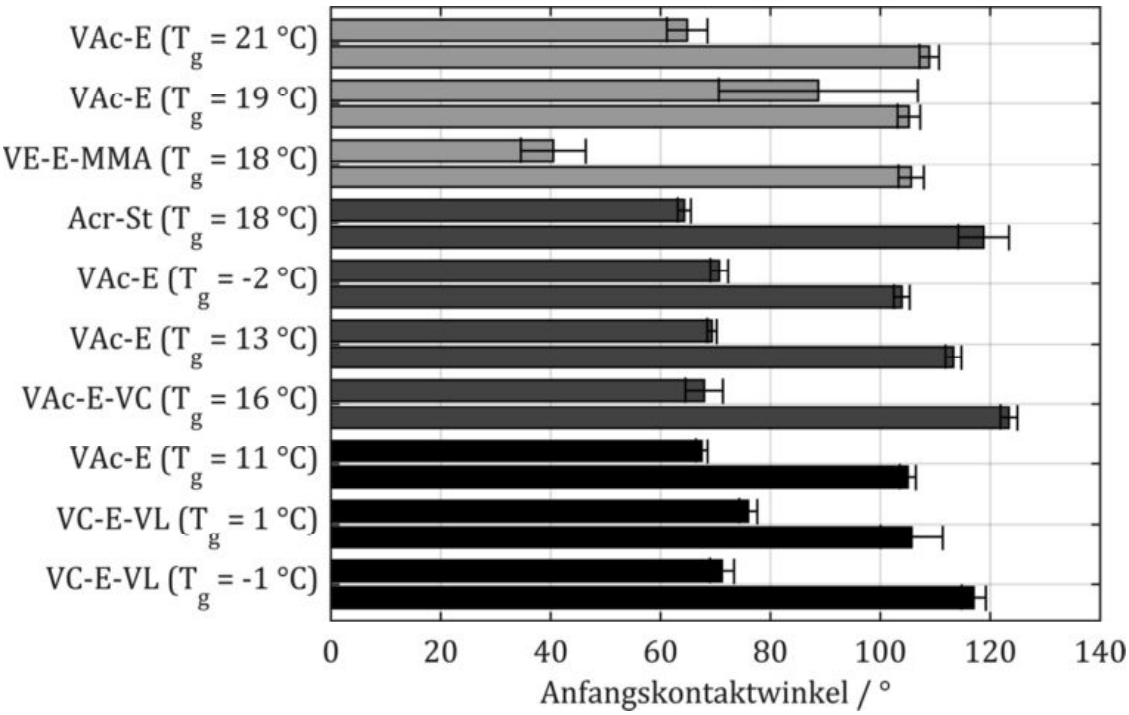


Abb. 20: Anfangskontaktwinkel zwischen Wasser und der Oberseite (oberer Balken), sowie der Unterseite (unterer Balken) des hergestellten Filmes mit Angabe der Standardabweichung. Die Kontaktwinkel an den Oberseiten/Unterseiten unterscheiden sich nicht stark voneinander.

Wie aus Abb. 20 ersichtlich ist, sind die Kontaktwinkelmessungen, bis auf die Messungen des Filmes aus VAc-E (T_g = 19 °C), mit einer geringen Standardabweichung reproduzierbar. Die Anfangskontaktwinkel liegen hierbei für die Oberseite in einem Bereich von 60-80 °. Eine Ausnahme hat das hydrophile Pulver VE-E-MMA (T_g = 18 °C) gebildet, welches deutlich besser benetzbar als die restlichen Dispersionspulver ist. Das Pulver der Testmatrix 1 VAc-E (T_g = 19 °C) liegt als Vertreter der hydrophilen Pulver deutlich über den Erwartungen mit seinem mittleren Kontaktwinkel von 88.71 °. Für die hydrophoben Pulver VC-E-VL (T_g = 1 °C) und VC-E-VL (T_g = -1 °C) wurde ein leicht höherer Kontaktwinkel festgestellt, wie von einem hydrophobierten Dispersionspulver zu erwarten war.
Die Unterschiede zwischen den einzelnen Unterseiten sind nur für die Pulver Acr-St (T_g = 18 °C), VAc-E (T_g = 13 °C), VAc-E-VC (T_g = 16 °C) und VC-E-VL (T_g = -1 °C) von Signifikanz. Die restlichen Pulver der Testmatrix 1 liegen in einem Bereich von etwa 103-109 ° und unterscheiden sich, in Anbetracht der Standardabweichung, nicht voneinander.
Werden die in Abb. 20 gezeigten Anfangskontaktwinkel der Oberseite und Unterseite miteinander verglichen, zeigt sich hierbei, dass die Kontaktwinkel der Unterseite etwa doppelt so hoch liegen. Es hat damit einen Einfluss, ob die Ober- oder die Unterseite eines Filmes zur Kontaktwinkelbestimmung verwendet wird. Des Weiteren zeigt sich auch, dass die Unterschiede der jeweiligen Ober- und Unterseiten untereinander zu gering gewesen sind, um daraus Schlüsse auf die Redispergierbarkeit zu erlauben. Dies lässt sich mit der Probenvorbereitung erklären. Die Ergebnisse in der Abb. 20 zeigen, dass die hydrophileren Anteile an die Oberseite migrieren, während die hydrophoberen Anteile sich an der Unterseite des Filmes aufhalten. Dies lässt sich aus den Unterschieden in den Kontaktwinkeln begründen. Alle Dispersionspulver wurden vor der Sprühtrocknung mit PVOH versetzt, welcher sich demzufolge an der Oberseite des trocknenden Filmes aufhielt. Hierdurch lassen sich die geringen Unterschiede der Oberseiten, bis auf die vorher genannten Ausnahmen, erklären. Auch unterschiedliche Zusammensetzungen und Anteile der jeweiligen Komponenten verlieren hierbei an Einfluss, da bei der einfachen Kontaktwinkelbestimmung nur die Grenzfläche zwischen Film und der Flüssigkeit von Relevanz sind.
Die Unterschiede zwischen der Ober- und Unterseite werden aufgrund einer Phasentrennung vermutet, welche eintritt, nachdem das Dispersionspulver dispergiert wurde. Zur Untermauerung dieser These wurde von den beiden Filmseiten ein ATR-IR-Spektrum aufgenommen und diese verglichen. Die folgende Abbildung (Abb. 21) zeigt beispielhaft anhand der Probe VE-E-MMA (T_g = 18 °C) die Unterschiede im IR-Spektrum. Diese Unterschiede zwischen Ober- und Unterseite können, zwar variierend in ihrer

Ausprägung, auf alle Proben verallgemeinert werden. Die IR-Spektren der Reinstoffkomponenten können zum Vergleich im Anhang (Abschnitt 9.1) eingesehen werden.

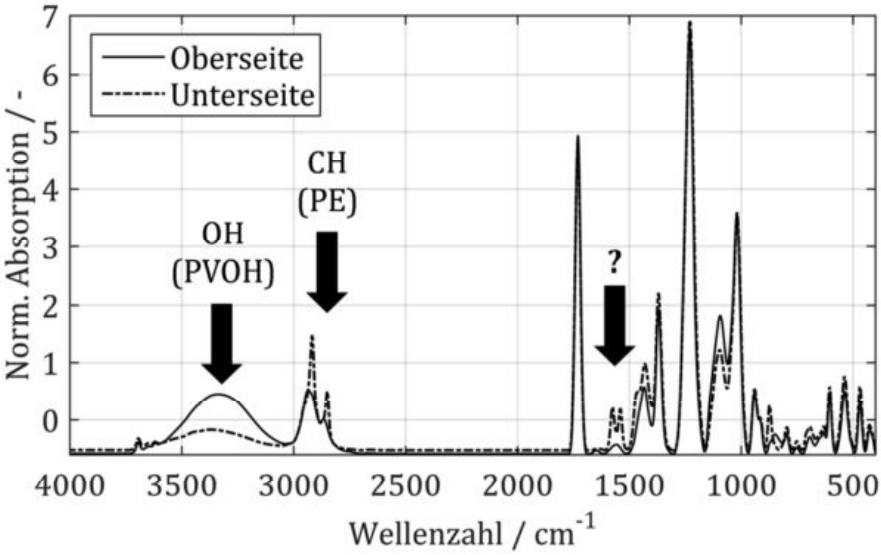


Abb. 21: Vergleich der ATR-IR-Spektren zwischen Filmober- und Unterseite für einen gegossenen Film aus der Probe VE-E-MMA (T_g = 18 °C). Die Abkürzungen stehen jeweils für: OH: Hydroxyl-Valenzschwingung; CH: CH-Valenzschwingung; ?: Unbekannte Verbindung; Die OH-Gruppen stehen repräsentativ für PVOH, während CH-Gruppen nicht eindeutig nur einem Polymer zugeordnet werden können. Die starke Absorption bei 2916 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} ist für PE repräsentativ.

Der Abb. 21 kann eindeutig entnommen werden, dass es einen signifikanten Unterschied zwischen der Filmober- und Filmunterseite gibt. Des Weiteren kann im IR-Spektrum eindeutig erkannt werden, dass die Oberseite eine starke Absorptionsbande im Bereich von 3000-3800 cm^{-1} zeigt. Dieser Bereich ist signifikant für die Hydroxylgruppen des PVOH's, was auf mehr hydrophilen PVOH an der Filmoberseite hindeutet. Zwar könnte es sich auch um Restfeuchte von der Trocknung des Filmes handeln, bei den gewählten Trocknungs- und Lagerungsbedingungen (> zwei Wochen Lagerung bei 25 °C und 50 % r.f.) erscheint dies aber unwahrscheinlich. Hingegen werden in dem IR-Spektrum der Unterseite zwei starke Peaks bei 2916 und 2850 cm^{-1} beobachtet, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit PE repräsentieren. Unterstützend ist hierzu auch die Tatsache, dass die bestimmten Kontaktwinkel der Unterseite ($\theta_{exp.}$ = 103-109 °) im Bereich experimentell bestimmter Kontaktwinkel für PE liegen ($\theta_{Lit.}$ = 104-110 °).[71,72,73] Die Schärfe des Peaks um 2916 und 2850 cm^{-1} im Gegensatz zur Oberseite ist oft bezeichnend für PE (vgl. hierzu IR-Spektrum von PE im Anhang Abschnitt 9.1). Es könnte sich zwar auch um andere CH-haltige Verbindungen halten, faktisch ändert das aber nichts an der Tatsache, dass es zu Unterschieden in der Benetzbarkeit von Filmoberseite und –unterseite in allen untersuchten Fällen kommt. Dieses wiederum muss auf einen Unterschied in der Stoffzusammensetzung zwischen Ober- und Unterseite zurückzuführen sein. Zusam-

mengefasst heißt das, dass die Hydrophilie der Oberseite auf eine Anreichung von PVOH zurück zu führen ist, während die Hydrophobie der Unterseite vermutlich durch eine erhöhte PE-Konzentration oder andere CH-haltige, hydrophobe Stoffe zustande kommt.
Abschließend kann im Kontext der Aufgabenstellung die Kontaktwinkelbestimmung an Filmen als wenig zielführend betrachtet werden. Die Zeit, um die Dispersion ordnungsgemäß zu dispergieren und den Film herzustellen, bindet Personal und Ressourcen. Zusätzlich dazu werden mehr Zeit und Ressourcen benötigt, um den Film unter kontrollierten Bedingungen zu trocknen und schließlich die Messung durchzuführen. Abschließend kann festgestellt werden, dass die Unterscheidbarkeit zwischen den Dispersionspulvern aufgrund der Stofftrennung nicht gegeben ist.
Diesbezüglich werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessungen an hergestellten Tabletten diskutiert. Diese sind, was den Ressourcen- und Zeiteinsatz betrifft, dem Herstellen von Filmen gegenüber deutlich im Vorteil.

6.3.6 *Statische Kontaktwinkel von Wasser an Tabletten*

Analog zum vorausgegangenen Abschnitt werden die Ergebnisse von statischen Kontaktwinkelmessungen diskutiert, mit dem Unterschied, dass hier das Dispersionspulver zu einer Tablette gepresst wurde (zur Probenvorbereitung, siehe Abschnitt 6.3.1). Zur Durchführung von sechs Messungen wurden zwei Tabletten benötigt, da im Gegensatz zu den Filmen, die Tablettenober- und –Unterseite keinen Einfluss auf die Messung haben und je Seite zwei Messungen durchgeführt werden können. Wird im Vergleich dazu die Filmherstellung betrachtet, so konnte mit der Kontaktwinkelmessung bei der Tablette nach 2 Minuten Präparationszeit begonnen werden, während bei einem Film erst frühestens nach vier Tagen begonnen werden konnte.
Die Kontaktwinkelbestimmung wurde gemäß Abschnitt 6.3.2 durchgeführt. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Anfangskontaktwinkel für die jeweiligen Dispersionspulver dargestellt (Abb. 22). Der Anfangskontaktwinkel beschreibt jenen Winkel, welcher zwischen Flüssigkeitstropfen und Probenoberfläche anliegt, sobald der Tropfen mit seinem Eigengewicht auf der Oberfläche ruht.

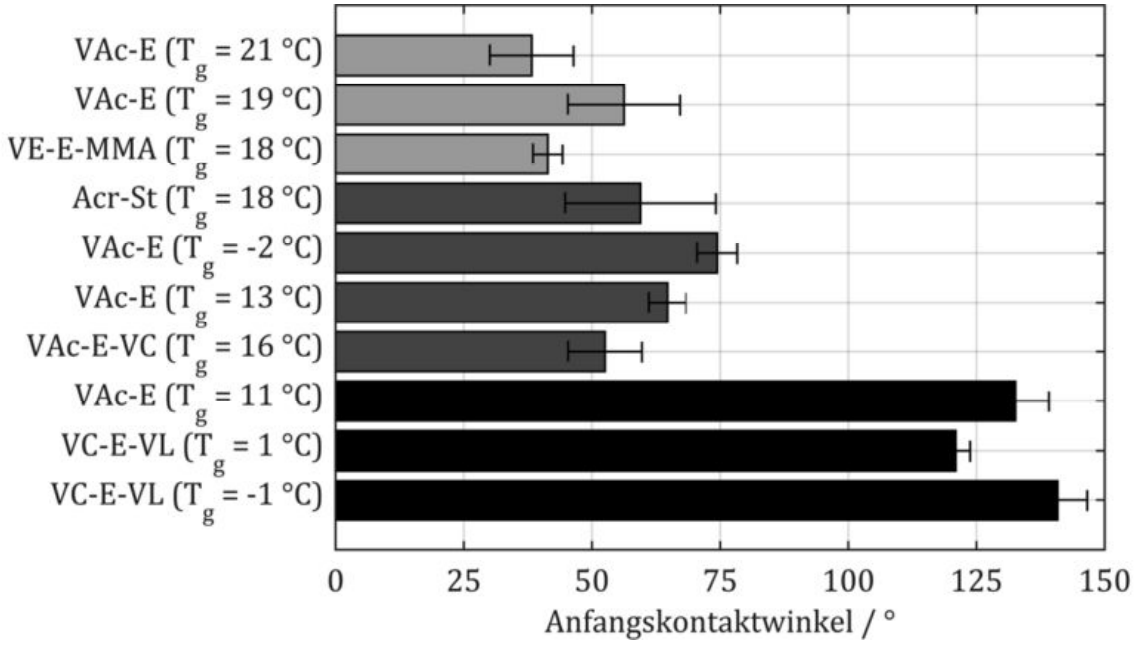


Abb. 22: Anfangskontaktwinkel zwischen Wasser und der hergestellten Tablette aus den bereitgestellten Proben der Testmatrix 1.

Es treten der Abbildung nach erwartungsgemäß deutliche Unterschiede zwischen den Dispersionspulvern auf. Hierbei hatten die hydrophilen Pulver die niedrigsten Anfangskontaktwinkel (θ = 38 - 56 °), also damit die beste Benetzbarkeit, während die neutralen Pulver das Mittelfeld bilden (θ = 52 - 74 °) und die hydrophoben Pulver mit Abstand die höchsten Kontaktwinkel besitzen (θ = 121 - 141 °). Bei einem Kontaktwinkel von über 90 ° wird von einer hydrophoben bzw. schlecht benetzbaren Oberfläche gesprochen.[74,75,76] Die Dispersionspulver wurden hierdurch innerhalb ihrer Kategorie eindeutig statistisch unterscheidbar. Innerhalb einer Gruppe unterscheiden sich die Pulver nicht ausreichend, um von einem signifikanten Unterschied ausgehen zu können. Des Weiteren wird auch ein Nachteil der Präparationsmethode im Vergleich zur Filmherstellung erkenntlich. Die Standardabweichung, bzw. der Unterschied von Messung zu Messung wird durch die heterogene Oberfläche der Tablette vergrößert, da es sich um ein gepresstes Gefüge von Dispersionspartikeln handelt. Hierdurch können Unterschiede, welche im Mittel deutlich sind, nicht signifikant gegeneinander abgetrennt werden. In Anbetracht der schnellen Präparation kann die Signifikanz der Aussage durch vermehrte Messung verbessert werden.

Jedes Sekundärpartikel ist eine Ansammlung von unterschiedlichen Primärpartikeln. Die Primärpartikel können hierbei bei der Synthese bereits unterschiedlich sein. Bei der anschließenden Sprühtrocknung sind die Tropfen keinesfalls monodispers, was nach der Sprühtrocknung zu einer Partikelgrößenverteilung führt. Dies führt nach dem Tablettenpressen zu unterschiedlich großen Hohlräumen, was die Reproduzierbarkeit der

Kontaktwinkelmessung beeinträchtigt. Auch ist vermutlich die Beladung der Oberfläche eines Sekundärpartikels mit Anti-Blockmittel nicht homogen.

Um diese Aussage zu prüfen, wurden Transmissions-Mikroskopie-IR-Spektren für einzelne Sekundärpartikel aufgenommen. Am Beispiel der Probe VAc-E (T_g = 19 °C) wird zunächst ein Übersichtsbild der Partikel gezeigt und darunter das an den zwei Punkten im Übersichtsbild markierte Transmissions-IR-Spektrum (Abb. 23).

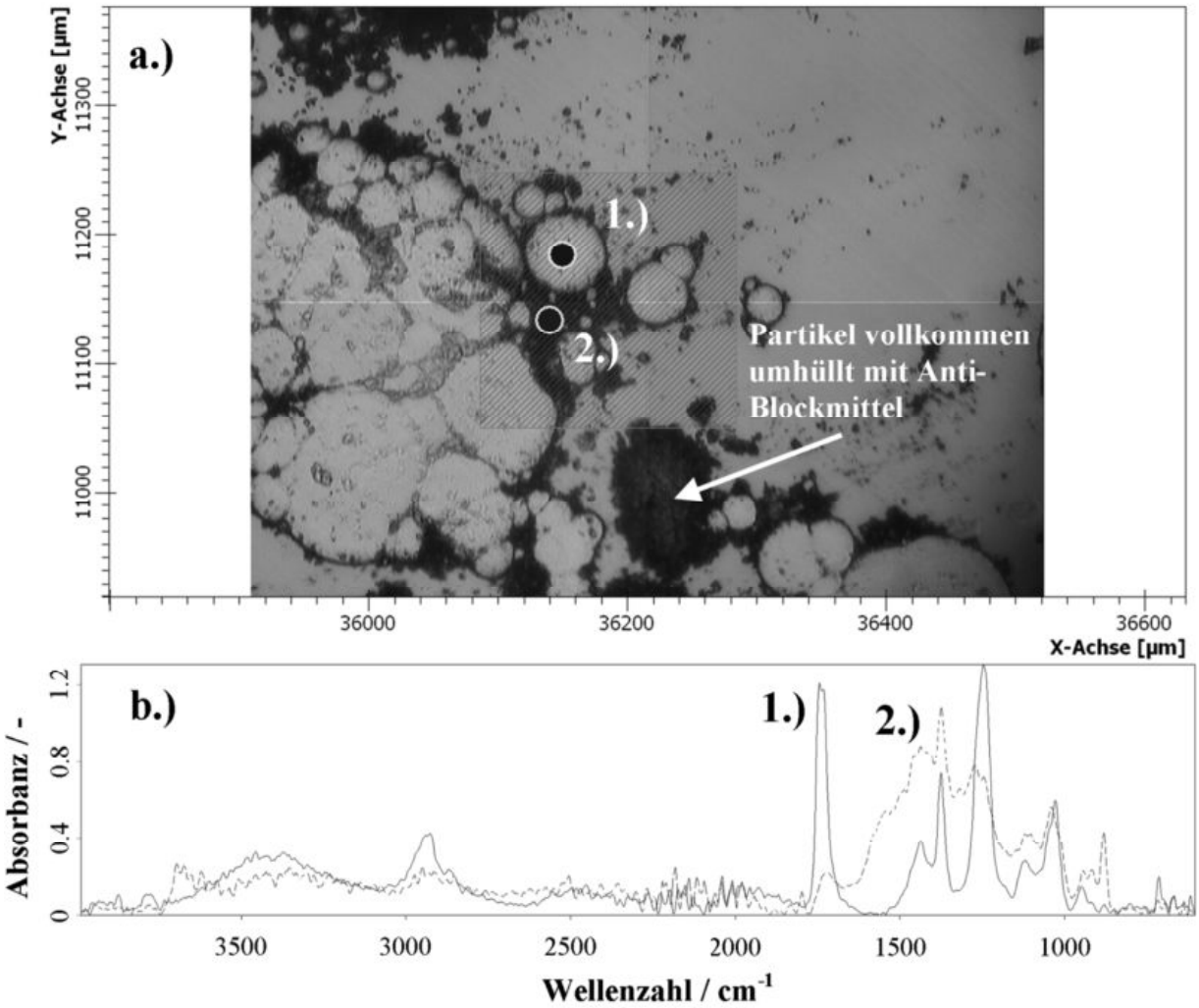


Abb. 23: a.) Übersichtsbild des Pulvers VAc-E (T_g = 19 °C) der Testmatrix 1. Eindeutig zu erkennen sind die optischen Unterschiede zwischen den Sekundärpartikeln (Messpunkt 1) und dem Anti-Blockmittel (Messpunkt 2, dunkle Bereiche). Auffällig ist auch der mit Pfeil markierte Partikel, welcher komplett von Anti-Blockmittel beschichtet ist. b.) Zu den Messpunkten zugehörige Transmissions-IR-Spektren. Deutlich zu erkennen die Unterschiede zwischen dem Sekundärpartikel 1.) (durchgehende Linie, C=O-Valenzschwingung bei 1735 cm^{-1} vom Vinylacetat) und dem Anti-Blockmittel 2.) (gestrichelte Linie, breite Absorption von 1100-1600 cm^{-1} von Calciumcarbonat).

In der Abbildung stellen die hellen großen Partikel die VAc-E-Polymerpartikel dar (in Abb. 23, a.) der Partikel bei 1.)), während die dunklen, sehr kleinen Partikel (in Abb. 23, a.) der Partikelverbund bei 2.)) das Anti-Blockmittel Calciumcarbonat darstellen, wie aus einem Vergleich der beiden in Abb. 23, b.) gezeigten IR-Spektren mit denen im Ab-

schnitt 9.1 hervor geht. Anhand dieser Zuordnung ist es in dieser Abbildung optisch deutlich zu erkennen, dass sich die Gehälter des Anti-Blockmittels von Partikel zu Partikel unterscheiden. Dieser Unterschied kann im Extremfall zwischen wenig Bedeckung durch Anti-Blockmittel und einem komplett mit Anti-Blockmittel umschlossenen Partikel (markiertes Partikel in Abb. 23) liegen. Des Weiteren kann auf diesem Bild ein großes Aggregat aus vielen Sekundärpartikeln erkannt werden (Abb. 23 a.), im Übersichtsbild unten links). Eine aus solchen Sekundärpartikeln hergestellte Tablette wird entsprechend in letzter Konsequenz heterogene Benetzungseigenschaften aufweisen. Schlussfolgernd ist mit einer gewissen Abweichung, auch bei Erhöhung der Anzahl der Messungen, zu rechnen.

In der folgenden Abbildung sind analog zu Abb. 22 die Ergebnisse der Anfangskontaktwinkel zwischen den Tabletten, hergestellt aus den entsprechenden Pulvern der Testmatrix 2, und Wasser dargestellt (Abb. 24).

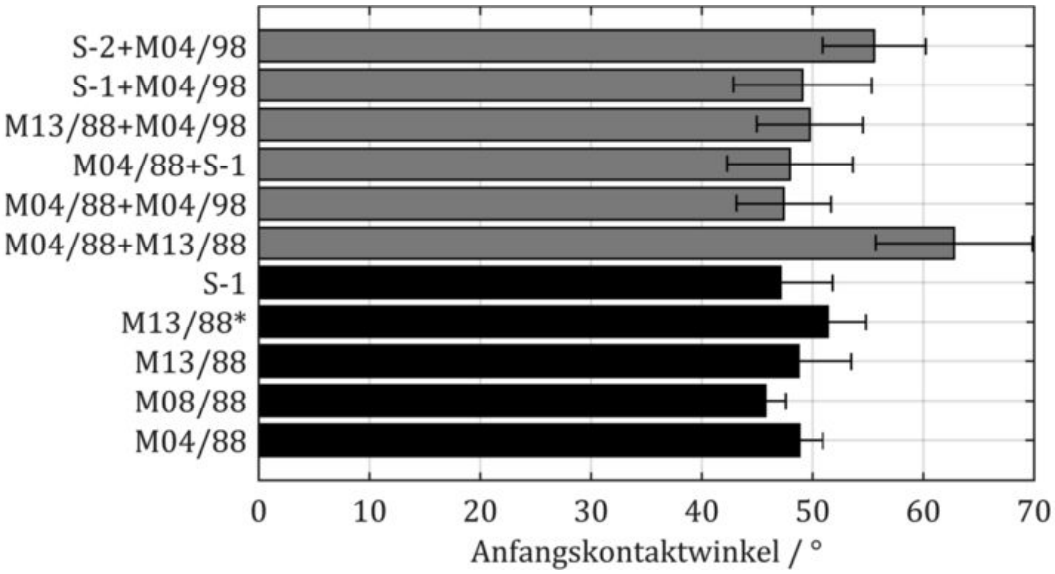


Abb. 24: Bestimmter Anfangskontaktwinkel zwischen Wasser und der hergestellten Tablette aus den bereitgestellten Pulvern der Testmatrix 2.

In dieser Abbildung können keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Testpulvern festgestellt werden. Der Mittelwert des Testpulvers aus den PVOHs M04/88+M13/88 liegt zwar etwas höher, der Bereich der Standardabweichung überlappt aber mit der Probe S2+M04/88. Wie zu Beginn des Abschnitts 6.1 erwähnt sind die einzigen Unterschiede zwischen den Pulvern der Testmatrix 2 die eingesetzten PVOHs als Schutzkolloide vor der Sprühtrocknung. Die Unterschiede bestehen daher in der Kettenlänge, dem Verzweigungsgrad und/oder der Modifizierung des PVOHs. Da es sich demnach um denselben Stoff handelt, sollten im Benetzungsverhalten grundsätzlich keine Änderungen festzustellen sein.

Es fällt durch die nähere Betrachtung der Abbildung Abb. 24 weiterhin auf, dass die Dispersionspulver, welche mit Mischungen von PVOHs versetzt wurden, alle höhere Standardabweichungen aufweisen. Im Gegenzug der Pulver mit reinen PVOHs fallen die Standardabweichungen vergleichsweise geringer aus. Diese werden sogar noch geringer, je kurzkettiger der eingesetzte PVOH wird. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Sekundärpartikel eine inhomogene Verteilung des PVOH-Typs untereinander besitzen. Dies würde zu einer geringen und nicht signifikanten Änderung des Anfangskontaktwinkels führen, die an dieser Stelle aber die Standardabweichung vergrößern würde.
Ein weiterer Zusammenhang erschließt sich aus dem Vergleich der Abb. 22 und Abb. 24: Für den Anfangskontaktwinkel sind hauptsächlich die Art und die Menge des Anti-Blockmittels entscheidend. Während in Abb. 24 die Anfangskontaktwinkel keine signifikanten Unterschiede aufweisen, ist in Abb. 22 ein wesentlicher Unterschied in den Anfangskontaktwinkeln zu erkennen, welcher besonders für das Pulver VAc-E (T_g = 11 °C), nicht mit der Polymerzusammensetzung, zu erklären ist. Das genannte Pulver besteht nämlich genauso wie die Pulver VAc-E (T_g = 21 °C), VAc-E (T_g = 19 °C), VAc-E (T_g = -2 °C) und VAc-E (T_g = 13 °C) aus einer PVAc/PE-Latex. Auch der PVOH-Anteil, als auch die Art des PVOHs, hat, wie Abbildung Abb. 24 eindrucksvoll verdeutlicht, keinen Einfluss auf den Anfangskontaktwinkel, um die Pulver von einem eher hydrophilen Pulver (Anfangskontaktwinkel unter 90 °) zu einem hydrophoben Pulver zu machen. Der wesentliche Unterschied muss sowohl in der Art, als auch der Menge an Anti-Blockmittel bestehen. Um diese Aussage zu untermauern, werden im folgenden Abschnitt die Oberflächenenergien und Benetzungsenthalpien der Dispersionspulver bestimmt und mit denen der Reinstoffkomponenten verglichen.

6.3.7 *Oberflächenenergien und Benetzungsenthalpien von Dispersionspulvern*

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, eine objektive, quantitative Bewertung der Benetzungseigenschaften durchführen zu können. Eine Methode wäre hierbei die Oberflächenenergie der jeweiligen Dispersionspulver, wie im Abschnitt 6.3.3 beschrieben, zu bestimmen. Hierbei werden als drei Testflüssigkeiten Diiodmethan, Formamid und Wasser verwendet. Diese drei Testflüssigkeiten besitzen eine besondere Eignung zur Bestimmung der Oberflächenenergien, da Diiodmethan und Wasser die unpolarste bzw. die polarste Flüssigkeit darstellen. Formamid liegt hierbei in etwa in der Mitte, wodurch die lineare Regression bei dem OWRK-Plot die höchstmögliche Sicherheit erhält (vgl. Abb. 18). Die bestimmten polaren und dispersiven Anteile der Dispersionspulver der Testmatrix 1 zeigt Abb. 25.

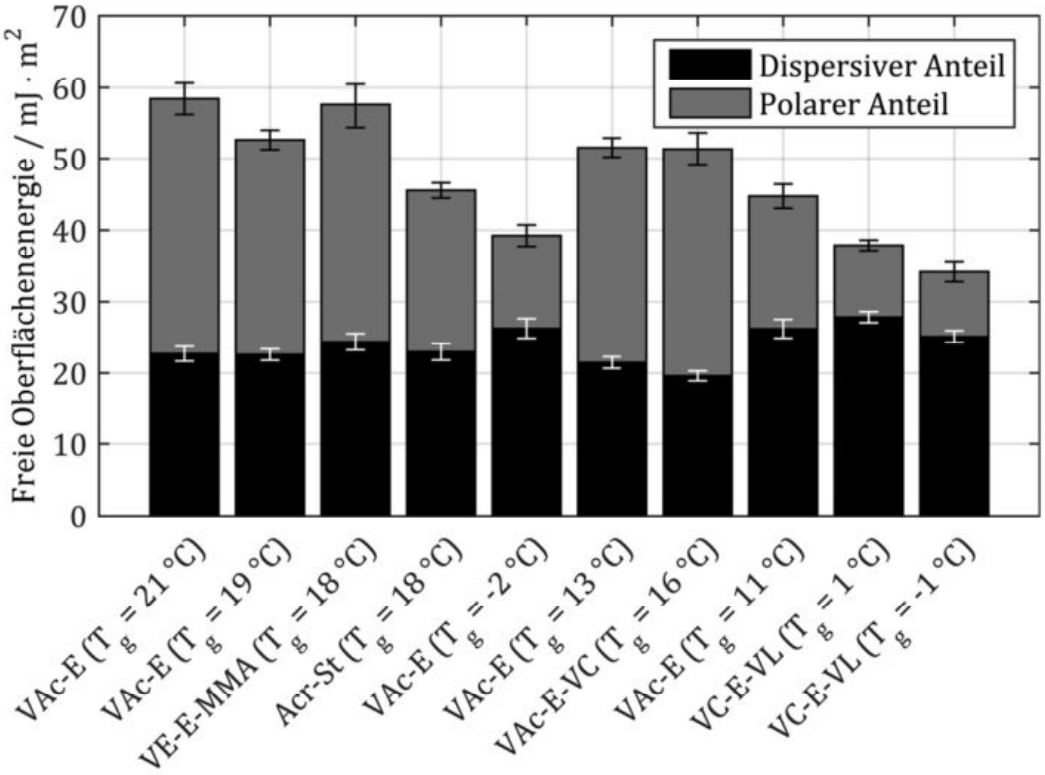


Abb. 25: Bestimmte Oberflächenenergien mittels OWRK-Plot für die Flüssigkeiten Diiodmethan, Formamid und Wasser mit den jeweiligen Tabletten für die Pulver der Testmatrix 1. Der gesamte Balken stellt die freie Oberflächenenergie dar, bestehend aus dispersiven (schwarz) und polaren (grau) Anteilen. Die Fehlerbalken gelten entsprechend für die dispersiven (weiß) und die polaren Anteile (schwarz).

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, kann ein ähnlicher Trend erkannt werden wie bereits bei den Kontaktwinkelbestimmungen zwischen Wasser und den Dispersionspulvertabletten. Die hydrophilen Pulver (ersten drei v.l.n.r.) besitzen die höchsten freien Oberflächenenergien (σ_s = 52.6 - 58.4 mJ·m^{-2}) und auch die höchsten polaren Anteile (σ_s^p = 30.0 - 35.7 mJ·m^{-2}). Die Gruppe der neutralen Dispersionspulver bildet, je nach Pulver, ein ungefähr gleiches Verhältnis aus zwischen dispersiven und polaren Anteilen. Nur für VAc-E (T_g = 13 °C) und VAc-E-VC (T_g = 16 °C) gilt dies nicht, da diese erhöhte polare Anteile, ähnlich den hydrophilen Pulvern, besitzen. Dies wurde bei den Kontaktwinkelbestimmungen in Abb. 22 bereits bestätigt. Die hydrophoben Pulver besitzen überwiegend dispersive Anteile. Um die bestimmten Oberflächenenergien besser interpretieren zu können wurden, die dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenenergie einiger Standardmaterialien, aus welchen sich die Dispersionspulver zusammensetzen, zusammengefasst. Zusätzlich dazu wurden die Grenzflächenspannung mittels Gl. 5 und die Benetzungsenthalpie mittels Gl. 8 zwischen den Materialien und Wasser berechnet. Die dispersiven und polaren Anteile von Silan wurden mittels statischem Kontaktwinkelmessungen mit Wasser und Diiodmethan, wie im Abschnitt 6.3.3 beschrieben,

bestimmt. Für Kaolin wurden die polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenenergie aus den angegebenen Kontaktwinkeln in der entsprechenden Literaturquelle berechnet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse kann in Tab. 5 eingesehen werden.

Tab. 5: Übersicht der dispersiven und polaren Anteile an der freien Oberflächenenergie einiger Standardmaterialien, aus welchen sich die Dispersionspulver zusammensetzen. Die Kenndaten von Wasser können in Tab. 4 eingesehen werden.

Material	σ_s^d / mJ·m^{-2}	σ_s^p / mJ·m^{-2}	σ_s / mJ·m^{-2}	σ_{sl} / mJ·m^{-2}	$\Delta G_{Benetzung}$ / mJ·m^{-2}
PE[77]	35.7	0	35.7	52.7	17.0
PBA[78]	30.4	3.30	33.7	29.1	-4.63
PVC[79]	39.8	1.7	41.5	36.8	-4.73
PS[79]	34.3	6.4	40.7	22.7	-18.0
PVAc[79]	23.6	12.9	36.5	12.6	-23.9
PMMA[79]	29.0	12.1	41.1	13.9	-27.2
PVOH[80]	38.6	12.3	50.9	15.6	-35.3
Silan	37.0	7.11	44.1	22.0	-22.1
Kaolin[81]	26.5	37.5	64	1.26	-62.7
$CaCO_3$[82]	36.5	58.0	94.5	2.11	-92.4

Aus der vorliegenden Tabelle kann zunächst geschlossen werden, dass die Polymere, unabhängig ihrer Copolymerzusammensetzung, niemals eine freie Oberflächenenergie von 50.9 mJ·m^{-2} überschreiten können. In Abb. 25 zeigen sieben der Dispersionspulver höherer Werte (> 50.9 mJ·m^{-2}), woraus sich ergibt, dass die Anti-Blockmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Benetzbarkeit ausüben. Damit kann mit der Wahl des entsprechenden Anti-Blockmittels, bzw. der Mischung mehrerer, gezielt die freie Benetzungsenthalpie und damit die Benetzbarkeit eingestellt werden. Da die Benetzung den ersten Schritt des Redispergiervorgangs bildet, hat damit die Wahl des Anti-Blockmittels einen wesentlichen Einfluss auf die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers. Das Phänomen des „Aufschwimmens“ von Dispersionspulvern wird entscheidend von diesem Faktor beeinflusst. Selbst wenn durch einen axial nach unten fördernden Rührer die aufschwimmenden Partikel in die Wasserphase gezwungen werden, bilden sich große Klumpen aus (etwa 1 cm im Durchmesser), welche häufig schlecht redispergieren. Zur Verdeutlichung soll als Beispiel die Zugabe eines hydrophoben Pulvers der Testmatrix 1

dienen (VC-E-VL (T_g = -1 °C)), welches durch Aufstreuen in einen mit Wasser gefüllten Reaktor zugegeben wird (Abb. 26).

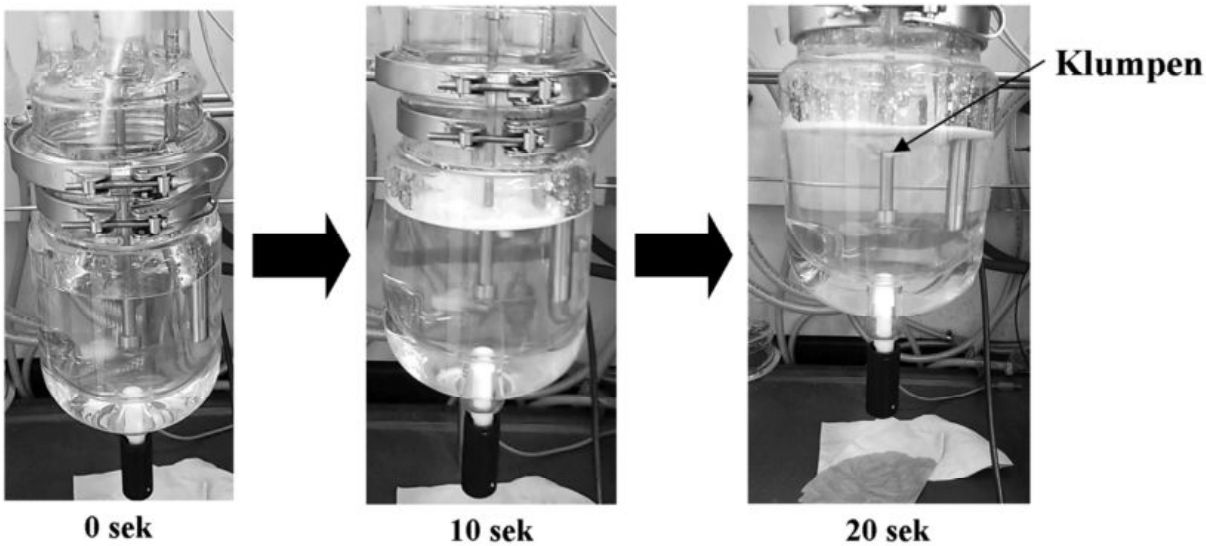


Abb. 26: Zugabe des Pulvers VC-E-VL (T_g = -1 °C) der Testmatrix 1 zu einem mit Wasser gefüllten Reaktor. Deutlich zu erkennen ist das Aufschwimmen des Pulvers (10 sek) mit einer klaren Wasserphase. Selbst durch das nach unten fördernde Rührorgan kann das Dispersionspulver nur in Form von Klumpen in die Wasserphase überführt werden (20 sek), welche dann durch weiteren Rühreintrag nach längerer Verweilzeit zerteilt werden.

Die vorliegende Abbildung verdeutlicht anhand eines hydrophoben Pulvers das Phänomen des „Aufschwimmens". Im Gegensatz dazu verweilt beispielsweise ein hydrophiles Dispersionspulver (VAc-E (T_g = 21 °C)), welches auf identische Art und Weise auf das Wasser aufgestreut wird, weniger als eine Sekunde auf der Wasseroberfläche und bildet im Gegensatz dazu auch keine Klumpen. Bei einem hydrophilen Pulver findet eine sofortige Trübung der Wasserphase durch die redispergierenden Sekundärpartikel statt, während eine nennenswerte Trübung (Rückwand nicht mehr sichtbar) im gezeigten Fall (Abb. 26) erst nach ca. einer Minute (nicht gezeigt) und unter extremer Klumpenbildung stattfindet. Die bestimmten Anfangskontaktwinkel können daher als gute Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen verwendet werden und entsprechen dem praktisch beobachteten Verhalten (Aufschwimmen, Klumpenbildung) der Dispersionspulver. Auch die kaum veränderlichen Anfangskontaktwinkel der Testmatrix 2 können in diesem Zusammenhang erklärt werden, da bei identischem Anti-Blockmittelanteil, welcher wesentlich die Benetzungseigenschaften beeinflusst, eine Änderung des Kontaktwinkels nicht zu erwarten wäre.

Die bestimmten Oberflächenenergien der Pulver der Testmatrix 2 sind in der folgenden Abbildung zusammen gefasst (Abb. 27).

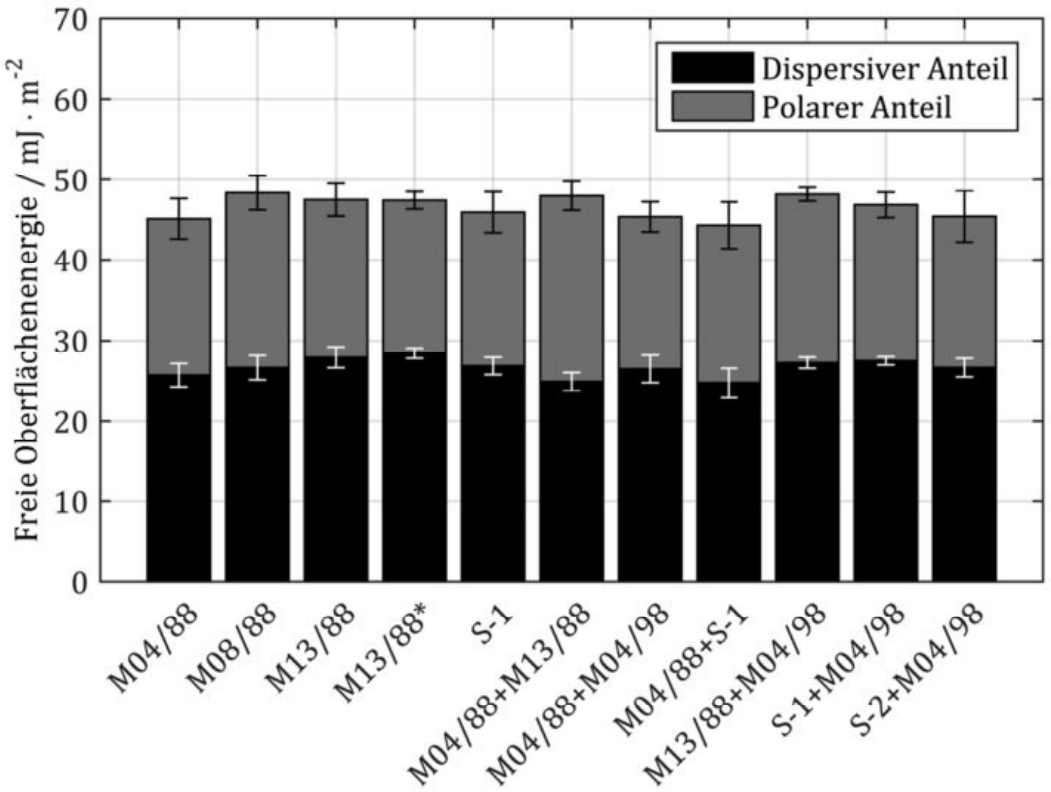


Abb. 27: Bestimmte Oberflächenenergien mittels OWRK-Plot für die Flüssigkeiten Diiodmethan, Formamid und Wasser mit den jeweiligen Tabletten für die Pulver der Testmatrix 2. Der gesamte Balken stellt die freie Oberflächenenergie dar, bestehend aus dispersiven (schwarz) und polaren (grau) Anteilen. Die Fehlerbalken gelten entsprechend für die dispersiven (weiß) und die polaren Anteile (schwarz).

Wie auch bei den Kontaktwinkelmessungen ist hier kein eindeutiger Unterschied der Pulver untereinander festzustellen. Die Art der PVOHs sollte nämlich einen geringfügigen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften haben. Selbst eine Erhöhung des PVOH-Anteils um den Faktor 2.22 (M13/88*) zeigt demnach keine Verbesserung der Benetzbarkeit, weder in Abb. 27 für die freie Oberflächenenergie, noch in Abb. 24 für den Anfangskontaktwinkel.

Die für die Dispersionspulver bestimmten freien Oberflächenenergien können nun für die Berechnung der Benetzungsenthalpie verwendet werden. Diese beschreibt die frei werdende Energie, welche je Quadratmeter benetzter Oberfläche freigesetzt wird und ist damit eine eindeutige Größe, mit welcher die Güte des Benetzungsvorgangs quantitativ beschrieben werden kann. Berechnet wird die Benetzungsenthalpie aus der freien Oberflächenenergie des Feststoffs und der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit, wobei die dispersiven und polaren Anteile berücksichtigt werden. Die Theorie dazu wurde bereits im Abschnitt 5.2 diskutiert. Im Folgenden sind die berechneten Benetzungsenthalpien von den jeweiligen Dispersionspulvern mit Wasser unter Verwendung von Gl. 8 dargestellt.

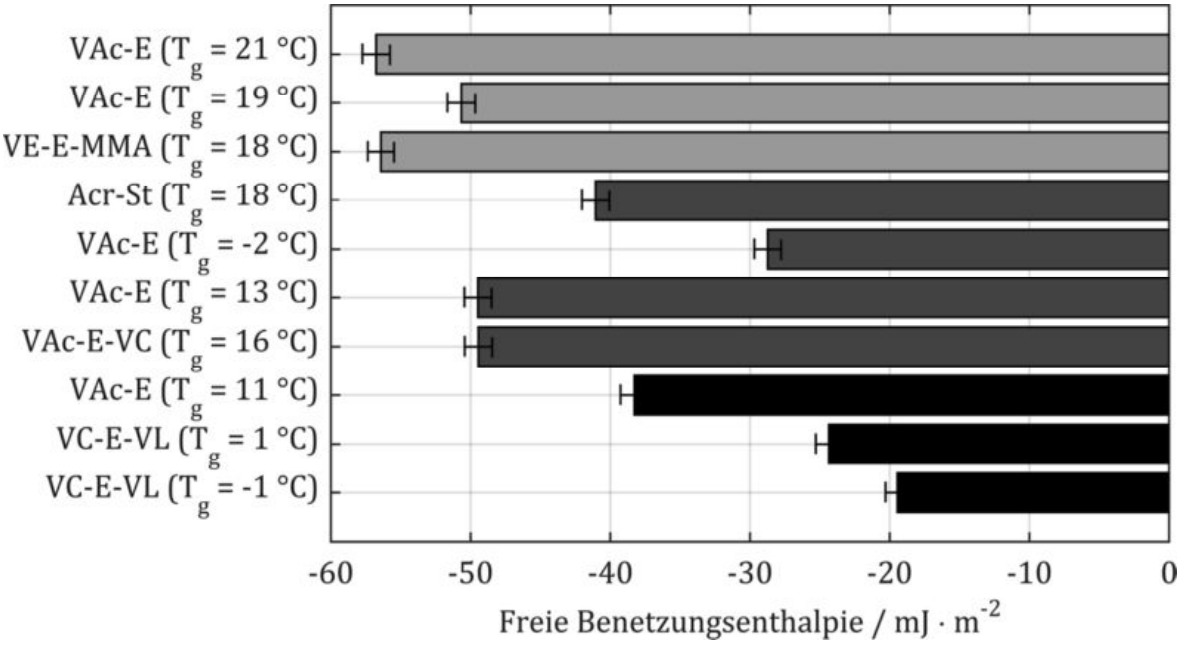


Abb. 28: Bestimmte Benetzungsenthalpien zwischen Wasser und den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 1 berechnet aus den dispersiven und polaren Anteilen der bestimmten Oberflächenenergien und der dispersiven und polaren Anteilen der Oberflächenspannung von Wasser.

Die Abbildung bestätigt die bereits im Abschnitt 6.3.6 aufgezeigten Trends für die einzelnen Gruppen. Die einzelnen Ausprägungen innerhalb einer Gruppe unterscheiden sich hierbei erheblich. Für die hydrophilen Pulver stimmen die Ergebnisse mit denen der Abb. 22 gezeigten überein. Für die neutralen Pulver sind die Unterschiede untereinander deutlich größer, als dies Abb. 22 suggeriert, besonders in Bezug auf VAc-E (T_g = -2 °C). Auch bei den hydrophoben Pulvern sticht besonders das Dispersionspulver VAc-E (T_g = 11 °C) heraus. Dieses würde demnach eine ähnlich hohe Benetzungsenthalpie aufweisen wie die neutralen Pulver. Da die Sekundärpartikel, aus welcher die Tablette gepresst worden sind, nicht vollständig mit Anti-Blockmittel belegt sind, liegt die Vermutung nahe, dass durchaus ein Einfluss entweder durch den PVOH oder das Copolymer zu erwarten ist. Die zwei weiteren hydrophoben Pulver, VC-E-VL (T_g = 1 °C) und VC-E-VL (T_g = -1 °C), besitzen nach Abb. 28 die schlechtesten Benetzungseigenschaften, was aber auch den Erwartungen und Erfahrungen entspricht. Dennoch besitzen auch diese zwei Dispersionspulver eine negative Benetzungsenthalpie. Dies bedeutet, dass bei der Schaffung neuer Grenzflächen mit Wasser Energie frei wird und damit die Oberfläche der Dispersionspartikel nach unendlich langer Zeit vollständig benetzt sein sollte. Es kann an dieser Stelle anhand der hier dargestellten Daten keine Aussage zu der Kinetik getroffen werden, da die Benetzungsenthalpie zwar Aussagen über die frei werdende Energie pro Benetzungsfläche zulässt, aber keine Betrachtungen über eine Zeitspanne liefert. Um die aus Abb. 28 dargestellten Ergebnisse einfacher in einen interpretierbaren Rahmen zu stellen, zeigt die folgende Abbildung die entspre-

chenden freien Benetzungsenthalpien der Reinstoffe (Abb. 29). Hierbei wurden dispersive und polare Anteile der freien Oberflächenenergien verwendet, welche in Tab. 5 ersichtlich sind.

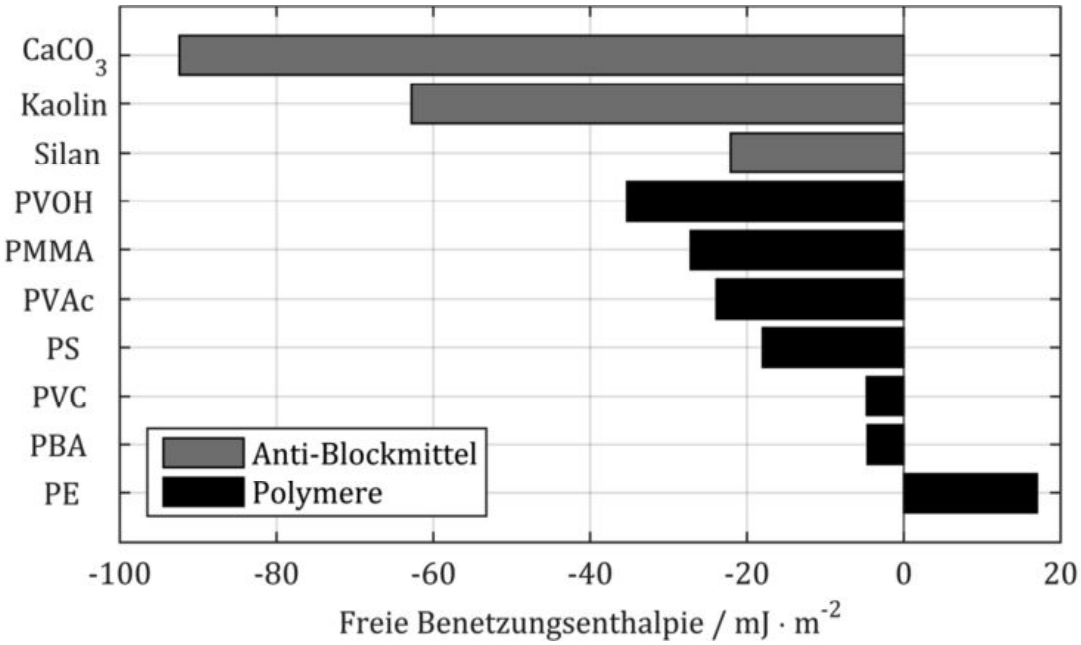


Abb. 29: Die Benetzungsenthalpien zwischen Wasser und den entsprechenden Reinstoffen berechnet aus den dispersiven und polaren Anteilen der Oberflächenenergien und der dispersiven und polaren Anteilen der Oberflächenspannung von Wasser.

Keine der gezeigten Benetzungsenthalpien kann allein durch die Kombinationen der Polymere Werte unter -30 mJ·m^{-2} annehmen. Das Anti-Blockmittel hat damit einen wesentlichen Einfluss auf die freie Benetzungsenthalpie und ist damit eine wesentliche Stellgröße zur Einstellung der Benetzungseigenschaften des Dispersionspulvers. Diese Stellgröße ist besonders wichtig, da nicht nur die Benetzungsenthalpie des Dispersionspulvers eingestellt werden kann, sondern sich das Anti-Blockmittel auf der Partikeloberfläche befindet und somit dieses bei der Benetzung den ersten Kontakt zur Wasseroberfläche herstellt. Dies entscheidet mitunter auch, ob das Partikel nach Wasserkontakt unter die Wasseroberfläche dringt und die zur Redispergierung nötige Scherenergie durch den Rührer erfährt, oder ob es auf der Wasseroberfläche „im Kreis schwimmt“.
Analog zu der Abb. 28 wurden die bestimmten freien Benetzungsenthalpien für die bereit gestellten Pulver der Testmatrix 2 dargestellt (Abb. 30).

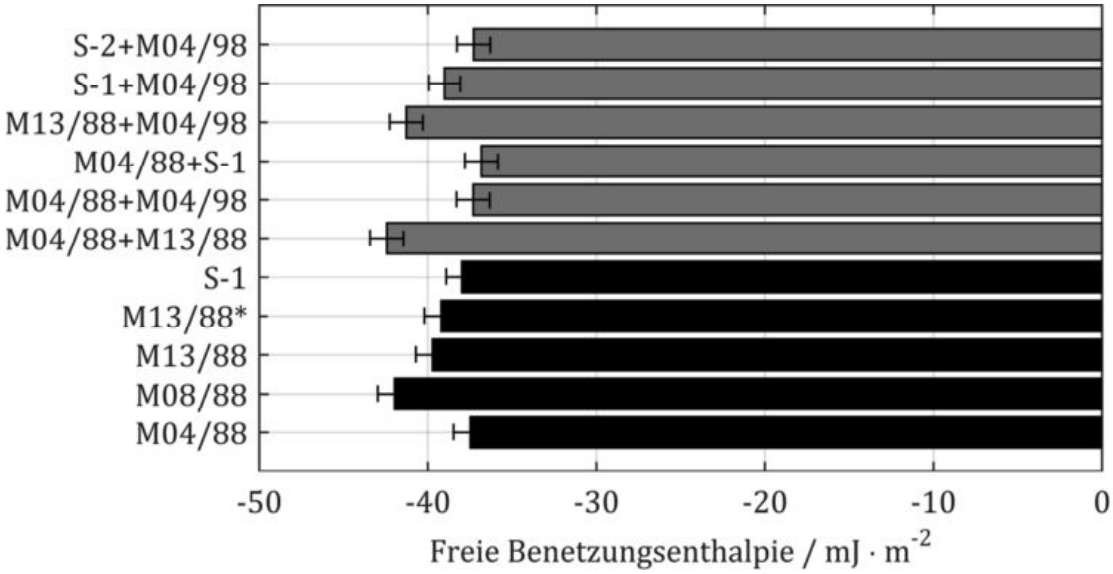


Abb. 30: Bestimmte Benetzungsenthalpien zwischen Wasser und den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 2 berechnet aus den dispersiven und polaren Anteilen der bestimmten Oberflächenenergien und der dispersiven und polaren Anteilen der Oberflächenspannung von Wasser.

Erwartungsgemäß sind bei der freien Benetzungsenthalpie für die jeweiligen Pulver keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Dies stimmt auch mit den in Abb. 24 gezeigten Ergebnissen für die Kontaktwinkelmessungen überein. Nur bei der Probe M04/88+M13/88 wird bei der Kontaktwinkelmessung ein leicht höherer, aber statistisch nicht signifikanter, Wert erhalten. Dies bestätigt die Vermutung, dass die freie Benetzungsenthalpie und damit die Benetzungseigenschaften der Dispersionspulver im Wesentlichen von dem eingesetzten Anti-Blockmittel abhängen. Ein signifikanter Einfluss des PVOH's auf die freie Benetzungsenthalpie scheint aus Abb. 30 nicht hervor zu gehen. Da die genaue Zusammensetzung der im Dispersionspulver verwendeten Copolymere nicht bekannt ist, kann diesbezüglich ein Einfluss nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Um der Frage nachzugehen, welche Komponenten den Haupteinfluss auf die Benetzungsenthalpie haben, wurde für die Pulver der Testmatrix 2 ein arithmetischer Mittelwert aus den Reinstoffkomponenten und ihren jeweiligen Anteilen am Dispersionspulver berechnet. Da die Dispersionspulver, bis auf die Probe 13/88*, alle identische Anteile der jeweiligen Reinstoffkomponenten besitzen, sollte das arithmetische Mittel ähnlich sein. Zur Berechnung der gewichtsmittleren Benetzungsenthalpie wurde die für die Reinstoffkomponenten bereits berechneten freie Benetzungsenthalpien (Tab. 5) mit ihrem Gewichtsanteil multipliziert (Gl. 24).

$$\Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{Benetzung,w}} = \sum \Delta \boldsymbol{G}_{\boldsymbol{Benetzung,i}} \cdot \boldsymbol{w}_{\boldsymbol{i}} \qquad \textbf{Gl. 24}$$

Das arithmetische Mittel der Einzelkomponenten ergibt einen Wert von -31.58 mJ·m^{-2}, welcher ca. 25 % von den bestimmten Werten von -37.30 bis -42.39 mJ·m^{-2} abweicht. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Copolymerlatex des Dispersionspartikels keinen oder kaum Einfluss besitzt, da der Unterschied zwischen bestimmten Benetzungsenthalpien und der berechneten gewichtsmittleren Benetzungsenthalpie stark voneinander abweichen. Dies ist bei genauerer Überlegung auch naheliegend, wenn sich der Aufbau eines Sekundärpartikels nochmal nahe geführt wird (Abb. 31).

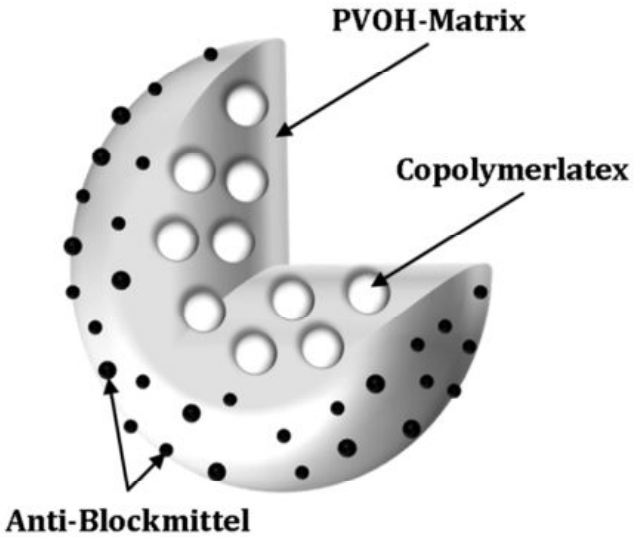


Abb. 31: Schematischer Aufbau eines Sekundärpartikels in aufgebrochener Form. Außen auf der Matrixoberfläche, welche aus PVOH besteht, befindet sich das Anti-Blockmittel auf dem Partikel. Innerhalb der PVOH-Matrix sind die Copolymerlatices dispergiert. Die äußere Grenzfläche des Partikels setzt sich damit nur aus PVOH und Anti-Blockmittel/Modifizierung zusammen.

Der in Abb. 31 gezeigte Sekundärpartikel besteht damit aus einer Copolymerlatex, welche in einer PVOH-Matrix dispergiert ist. Außen auf den Sekundärpartikeln wird während der Sprühtrocknung das Anti-Blockmittel appliziert (vgl. Abschnitt 5.1). Damit bildet die äußere Grenzfläche das Anti-Blockmittel und die PVOH-Matrix. Da die Benetzung einer Oberfläche ein Grenzflächenphänomen ist, wäre es durchaus sinnvoll gemäß Gl. 24 nur die Benetzungsenthalpie von den auf der Oberfläche befindlichen Komponenten zu berechnen. Die zur Berechnung verwendeten Komponenten, die gewählten Gewichtsanteile der Komponenten und die daraus berechnete und experimentell bestimmte freie Benetzungsenthalpie zeigt die folgende Tabelle (Tab. 6).

Tab. 6: Zur Berechnung der freien Benetzungsenthalpie verwendete Komponenten und die jeweiligen Gewichtsanteile. Die berechnete Benetzungsenthalpie wird mit Gl. 24 berechnet. Der Bereich der experimentellen Werte ergibt sich aus den Ergebnissen von Abb. 30.

w_{PVOH}	w_{PVAc}	w_{CaCO3}	w_{Kaolin}	$\Delta G_{berechnet}$ / mJ·m^{-2}	$\Delta G_{exp.}$ / mJ·m^{-2}
73	10	13.5	3.5	-42.8	-37.3-42.4

Aus der Tabelle geht hervor, dass der berechnete Wert mit der Oberflächenzusammensetzung um ca. 1 % von dem maximal experimentell bestimmten Wert (vgl. $\Delta G_{berechnet}$ mit $\Delta G_{exp.}$ in Tab. 6) abweicht. Die Abweichung zum niedrigsten, experimentell bestimmten Wert beträgt ca. 15 %. Diese Abweichung kann darauf zurück zu führen sein, dass während der Sprühtrocknung nicht unbedingt das eingesetzte Anti-Blockmittel vollständig das Sekundärpartikel umgibt. Arbeiten von GRIESING ergaben, dass sich je nach Trocknungstemperatur, Zeitpunkt der Anti-Blockmittel Zugabe und dem verwendeten Anti-Blockmittel die Oberflächenbedeckung der Sekundärpartikel mit Anti-Blockmittel in Bereichen zwischen 30 - 60 % bewegen.[7] Des Weiteren zeigen die Arbeiten auch einen schwachen Einfluss des eingesetzten PVOH. Da bis auf den PVOH die restlichen Einflussfaktoren bei der Sprühtrocknung konstant gehalten wurden, muss ein Einfluss des PVOH vorliegen. Dies ist auch ersichtlich, da unterschiedlich langkettige, bzw. modifizierte PVOHs auch unterschiedliche Viskositäten der zu versprühenden Dispersion bedingen, die sich wiederum auf die Filmbildung während der Sprühtrocknung auswirken. Das Filmbildeverhalten hat aber einen wesentlichen Einfluss auf die oberflächenaktive Zeit, also die Zeit, in welcher die Oberfläche des trocknenden Sekundärpartikels „klebrig“ genug ist, damit das Anti-Blockmittel an ihm haftet. Trifft das Anti-Blockmittel nach dieser Zeitspanne auf das Partikel, prallt es vom Partikel wieder ab und bedeckt diesen entsprechend nicht. Ein weiterer Einfluss des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids wird auf die Sekundärpartikelgröße ausgeübt. Diese steigt mit der Molmasse des verwendeten PVOHs sowie des Massenanteils des PVOHs. Weitere Erläuterungen zum Einfluss der Molmasse des PVOHs auf die Partikelgröße können im Abschnitt 6.8.3 eingesehen werden.

Abschließend stimmen die Tendenzen der Kontaktwinkelmessungen mit denen der berechneten Benetzungsenthalpien im Allgemeinen überein. Abweichungen können auf die Zusammensetzung der einzelnen Dispersionspulver zurückgeführt werden. Wie in diesem Abschnitt schon festgestellt wurde, erweitern die thermodynamischen Betrachtungen zum Benetzungsverhalten das Verständnis zu den ablaufenden Prozessen während der Redispergierung enorm. Es wurde gezeigt, dass der Haupteinfluss auf die Benetzungseigenschaften von den Komponenten ausgeht, welche sich an der Oberfläche

eines Sekundärpartikels befinden. Diese sind die PVOH-Matrix und die verwendeten Anti-Blockmittel. Damit ist der Einfluss der eingesetzten Copolymerdispersion, wenn überhaupt, marginal vorhanden, da die Copolymerdispersion vollständig vom PVOH umhüllt wird. Mithilfe der Gl. 24 kann die freie Benetzungsenthalpie und damit das Benetzungsverhalten anhand der Oberflächenzusammensetzung genau voraus gesagt werden. Die Oberflächenzusammensetzung ergibt sich über den Gewichtsanteil an Polymer zu Anti-Blockmittel, welcher vor der Sprühtrocknung festgelegt wird und damit bekannt ist. Es ist von herausragender Wichtigkeit, dass bei der Berechnung der verwendete Polymeranteil durch PVOH ersetzt wird, da ausschließlich der PVOH an der Oberfläche des Sekundärpartikels lokalisiert ist. Wird dies beachtet, können mithilfe von Gl. 24 die Benetzungseigenschaften des Dispersionspulvers gezielt eingestellt werden. Kinetische Betrachtungen über welche Zeitkonstante die bestimmte Benetzungsenthalpie freigesetzt wird könnten das Verständnis deutlich erweitern. Diesbezüglich wurde in den nachfolgenden Abschnitten eine Methodik erarbeitet, in welcher das zeitliche Benetzungsverhalten, in Form von zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen, betrachtet wird.

6.3.8 *Zeitabhängiges Benetzungsverhalten von Filmen*

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, erlauben Kontaktwinkelmessungen innerhalb kürzester Zeit reproduzierbare Aussagen über die Benetzung eines Feststoffes mit einer Flüssigkeit zu treffen. Diese Aussagen beziehen sich nur auf einen festen Zeitpunkt zu Beginn der Messung, da der Kontaktwinkel kurz nach Berührung der Flüssigkeit mit der Feststoffoberfläche bestimmt wird. Da im Rahmen dieser Arbeit ein dynamischer Prozess, die Redispergierung, betrachtet werden soll, liegt es nahe auch die Benetzung in einem dynamischen Zusammenhang zu betrachten. Hierzu wurden die Kontaktwinkel, wie im Abschnitt 6.3.4 erläutert, über die Zeit hinweg bestimmt. Die zeitlichen Verläufe der Kontaktwinkel zwischen einer Filmober- und –Unterseite aus VAc-E (T_g = 21 °C) mit Wasser sind für jeweils drei Messungen in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 32).

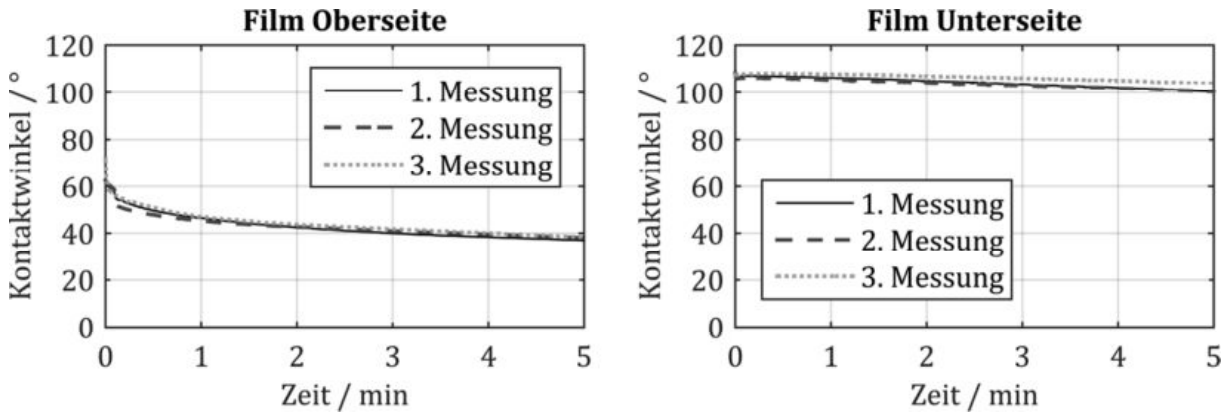


Abb. 32: Vergleich der zeitabhängigen Kontaktwinkel für die Ober- und Unterseite eines aus dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) hergestellten Film. Es wurden beispielhaft drei Messungen pro Seite dargestellt. Sowohl die Höhe des Kontaktwinkels, als auch der Verlauf des Kontaktwinkels zeigen eine starke Abhängigkeit von der untersuchten Seite des jeweiligen Films.

Die in Abb. 32 gezeigten Kontaktwinkelverläufe konnten reproduzierbar ermittelt werden, was auf eine homogene Fläche über die gesamte Filmoberfläche schließen lässt. Auffällig ist der stark unterschiedliche Anfangskontaktwinkel zwischen der Filmoberseite und -Unterseite. Dieser Zusammenhang ist bereits aus der Abb. 20 bekannt und wurde, wie bereits im Abschnitt 6.3.5 diskutiert, auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der beiden Filmseiten zurückgeführt. Unterschiedlich sind des Weiteren auch die Verläufe der Kontaktwinkel. Während der Kontaktwinkel auf der Oberseite einen anfangs fallenden Verlauf zeigt, verhält sich der Kontaktwinkel auf der Unterseite über die Zeit hinweg annähernd linear. Wie bereits vorher diskutiert, reichert sich an der Filmunterseite bei der Trocknung des Filmes ein hydrophober CH-haltiger Stoff, vermutlich PE, an und scheint die zeitabhängige Benetzung, auch Spreitung genannt, stark zu beeinflussen. Auf der Filmoberseite liegt verstärkt hydrophiler PVOH vor. Ein elementarer Unterschied zwischen der Ober- und Unterseite ist, dass der PVOH die Fähigkeit besitzt durch Wasseraufnahme zu quellen, während das PE nicht mit Wasser quellbar ist. Auf die Quellbarkeit der Dispersionspulver wird in dem Abschnitt 6.4 näher eingegangen. Der Unterschied in der Quellbarkeit wäre zumindest eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Verläufe bei der zeitabhängigen Kontaktwinkelbestimmung. Es ist naheliegend, dass ein mit Wasser gequollenes Polymer eine bessere Benetzbarkeit mit Wasser besitzt als ein ungequollenes Polymer, da neben den Adhäsionskräften zwischen zwei unterschiedlichen Stoffen auch die Kohäsionskräfte zwischen Wassermolekülen zusätzlich eine Rolle spielen. Der anfangs stark fallende Verlauf des zeitabhängigen Kontaktwinkels könnte zumindest auf eine stetige Verbesserung der Benetzbarkeit durch Quellung mit Wasser hinweisen. Nach der Quellung kommt es anschließend zu einem linear fallenden Verlauf.

Im Rahmen der in dieser Arbeit entwickelten quantitativen Auswertung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung wurde der lineare Bereich von sechs solcher Messungen mittels einer linearen Regression ausgewertet. Es wurde für jeden Messpunkt des Verlaufs der Mittelwert aus seinen sechs Einzelmessungen gebildet und gleichzeitig die Standardabweichung für jeden Messpunkt bestimmt. Der lineare Bereich wird zwischen 0.5 - 5 min angenommen und dort die Regression durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt sowohl den Verlauf der Mittelwerte mit der zugehörigen Standardabweichung für jeden Messpunkt, als auch die durchgeführte lineare Regression mit Geradengleichung und dem zugehörigen Bestimmtheitsmaß (Abb. 33).

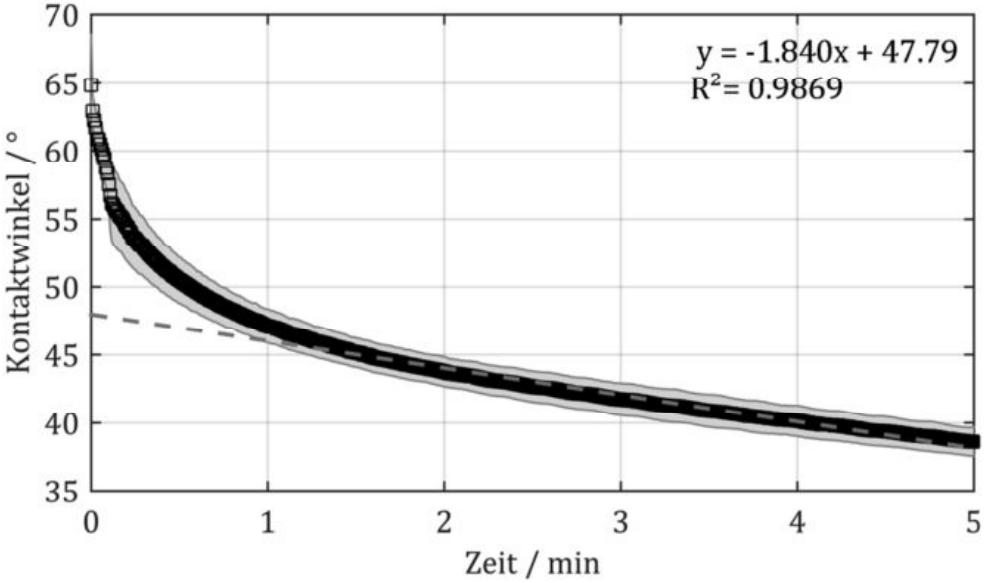


Abb. 33: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessung zwischen Wasser und der Oberseite eines Films hergestellt aus dem hydrophilen Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Die Quadrate stellen die einzelnen Mittelwerte dar, der graue Bereich die entsprechende Standardabweichung und die grau gestrichelte Linie die lineare Anpassung. Zur Auswertung wurden über sechs Messungen der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Die lineare Auswertung wurde im Bereich von 0.5 - 5 min durchgeführt.

Zunächst ist der Abbildung zu entnehmen, dass besonders am Beginn der Messung, aber auch im weiteren Verlauf der Kontaktwinkel, eine hervorragende Reproduzierbarkeit besitzt. Weiterhin kann am Anfang ein steiler Abfall des Kontaktwinkels über die Zeit beobachtet werden. Dies hängt mit der Quellung des Polymerfilms durch Wasser zusammen, was die Benetzbarkeit stark ansteigen lässt und infolgedessen zu einem starken Abfall des Kontaktwinkels führt. Nach einer gewissen Zeitspanne, etwa eine Minute, ist die Verbesserung dieser Benetzungseigenschaften abgeschlossen und der Kontaktwinkel fällt nur noch linear über die Zeit. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Filmoberseite stehen die Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkelbestimmung für die Unterseite desselben Films, welcher mit Wasser benetzt wird, gezeigt in Abb. 34.

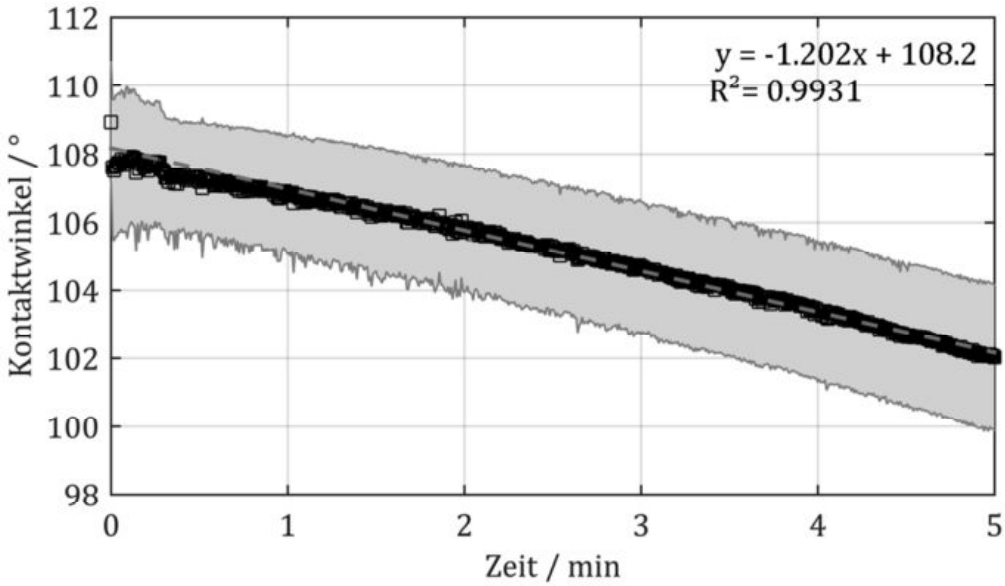


Abb. 34: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessung zwischen Wasser und der Unterseite eines Films hergestellt aus dem hydrophilen Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Die Quadrate stellen die einzelnen Messwerte dar, der graue Bereich die entsprechende Standardabweichung und die grau gestrichelte Linie die lineare Anpassung. Zur Auswertung wurde über sechs Messungen der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Die lineare Auswertung wurde im Bereich von 0.5 - 5 min durchgeführt.

Wie bereits in Abb. 33 gezeigt, liegt auch hier in Abb. 34 die Standardabweichung der sechs Messungen im Schnitt bei einem sehr geringen Wert von ±2 °. Was sofort auffällt, ist der fast doppelt so hohe Anfangskontaktwinkel im Gegensatz zur Oberseite. Des Weiteren zeigt sich nahezu über den gesamten Verlauf ein lineares Verhalten für den Kontaktwinkel über die Zeit. Dies bestätigt die vorher aufgestellte Vermutung, dass durch die Quellung des Polymers die Benetzbarkeit deutlich steigt. Die hier gezeigte Filmunterseite, welche aus PE besteht, zeigt daher keinen stark fallenden Anfangsverlauf, da entsprechend durch Wasser keine Quellung hervorgerufen wird. Zusätzlich dazu ist PE ein schlecht mit Wasser benetzbares Polymer, was den generell deutlich höheren Kontaktwinkel gegenüber der Oberseite erklärt.

Obwohl der gesamte Verlauf einen linearen Zusammenhang in Abb. 34 nahelegt, wurde zur Vergleichbarkeit trotzdem nur der Bereich von 0.5 - 5 min für die lineare Auswertung heran gezogen. Wie aus dem Vergleich von den Abbildungen Abb. 33 und Abb. 34 hervorgeht, ist die Steigung der linearen Regression bei der Filmoberseite höher als bei der Filmunterseite. Die Steigung repräsentiert dabei die Spreitung, also die Änderung des Kontaktwinkels pro Zeiteinheit, während der y-Achsenabschnitt den Anfangskontaktwinkel der Regression zeigt. Es kann also mit dieser Art von Auswertung direkt die zeitliche Benetzung eines Feststoffs über die Zeit quantitativ beschrieben werden.

Der Anfangsbereich einer jeden Messung wird aber bei einer einfachen Auswertung der Änderung des Kontaktwinkels (Spreitung) nicht ordnungsgemäß wiedergegeben, da angenommen wird, dass ab dem Anfangskontaktwinkel ein linearer Verlauf vorliegt. Es werden hierdurch zu hohe Benetzungszeiten, besonders für die Oberseite, erhalten. Für die Unterseite macht dies keinen Unterschied, da Anfangskontaktwinkel und y-Achsenabschnitt der Regression ähnliche Werte annehmen. Dieser Fehler kann leicht umgangen werden, wenn stattdessen der y-Achsenabschnitt durch die Spreitung dividiert wird, da die Auswertung ohnehin im linearen Bereich stattfindet (Gl. 25).

$$\boldsymbol{t_{\theta=0^\circ} = \frac{\theta_{0,linear\ Fit}}{\dot{\theta}}} \qquad \textbf{Gl. 25}$$

Hierbei ist in der gezeigten Gleichung $t_{\theta = 0^\circ}$ die Benetzungszeit, $\theta_{0,\text{linear Fit}}$ der über Regression ermittelte y-Achsenabschnitt und $\dot{\theta}$ die aus der Regression bestimmte Spreitung. Wird diese Art der Analyse angewendet, so kann hieraus die Benetzungszeit in Abhängigkeit der jeweiligen Pulver, gezeigt in Abbildung Abb. 35, erhalten werden.

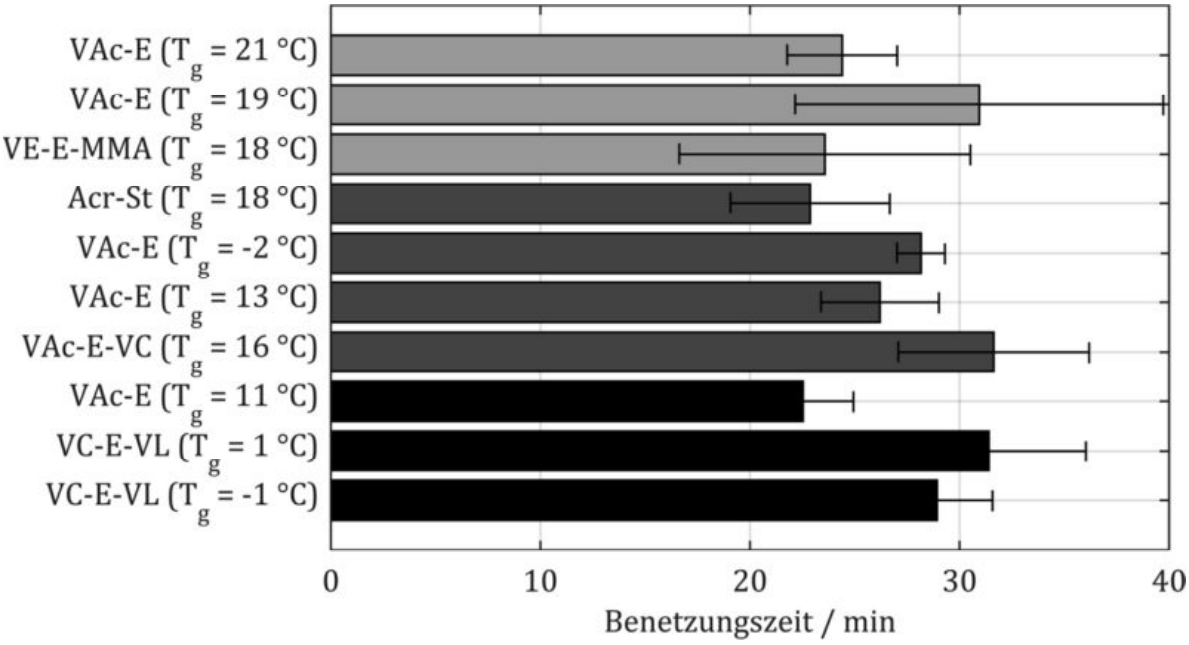


Abb. 35: Berechnete Benetzungszeit für die Oberseite der Filme hergestellt aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 1. Die Benetzungszeit (Zeit zum Erreichen eines Kontaktwinkels $\theta = 0$ °) lässt sich aus der linearen Anpassung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung innerhalb des linearen Bereichs (0.5 - 5 min) bestimmen.

Die Benetzungszeiten für die einzelnen Pulver bewegen sich insgesamt in einem Bereich von 20-32 min, wie der Abbildung zu entnehmen ist. Damit können die einzelnen Pulver wider Erwarten nicht voneinander abgegrenzt werden. Dieser Zusammenhang kann

insofern erklärt werden, dass die Dispersionspulver eine wesentliche Gemeinsamkeit haben: den eingesetzten PVOH als Verdüsungsschutzkolloid vor der Sprühtrocknung eines jeden Pulvers. Selbst wenn die eingesetzten PVOHs nicht absolut identisch in ihrer Kettenlänge, Verzweigungs- und Hydrolysegrad wären, so unterscheiden sich die Benetzungseigenschaften, wie Abb. 24 und Abb. 30 beweisen, nicht voneinander. Wird beachtet, dass bei der Trocknung der Filme der PVOH bevorzugt eine Grenzfläche mit Wasser bildet, da PVOH das Polymer mit der höchsten Hydrophilie ist, so wird dieser bevorzugt auf einer der Außenflächen, genauer der Oberseite, zu finden sein. Auf der Oberseite wird er sich in diesem Fall bevorzugt aufhalten, da auf der Unterseite, wie in Abb. 21 gezeigt, verstärkt PE zu finden ist. Da wie vorher erwähnt jedes Dispersionspulver einen PVOH-Anteil besitzt, werden sich in dem Fall die Benetzungszeiten nicht wesentlich unterscheiden. Die folgende Abbildung zeigt die Benetzungszeit in Abhängigkeit des jeweiligen Dispersionspulvers für die Unterseiten der Filme (Abb. 36).

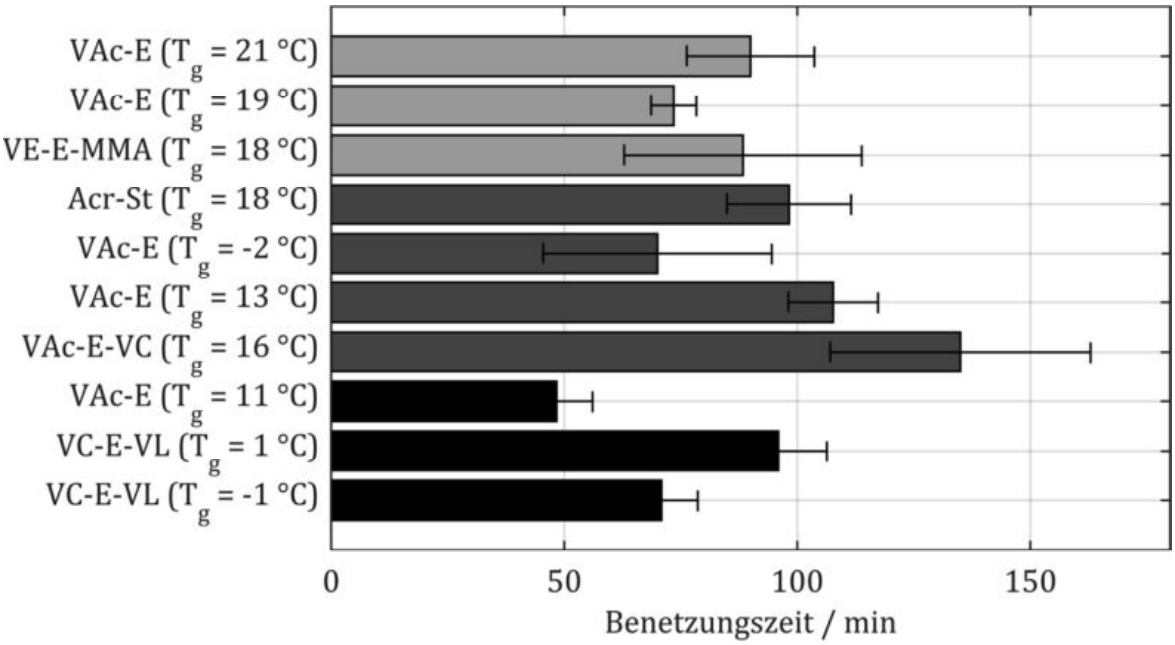


Abb. 36: Berechnete Benetzungszeit für die Unterseite der Filme hergestellt aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 1. Die Benetzungszeit (Zeit zum Erreichen eines Kontaktwinkels θ = 0 °) lässt sich aus der linearen Anpassung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung innerhalb des linearen Bereichs (0.5 - 5 min) bestimmen.

Im Vergleich zu Abb. 35 kann in der Abbildung Abb. 36 eine vielfach höhere Benetzungszeit festgestellt werden. Im Extremfall, wie z.B. VAc-E-VC (T_g = 16 °C), ist die Benetzungszeit um den Faktor vier höher. Es ist anzunehmen, dass hydrophobe Anteile bei der Filmtrocknung auf den Boden der Gießform sinken und sich damit auf der Unterseite des Filmes absetzen. Da VAc-E-VC (T_g = 16 °C) aus einem PVAc/PE-Copolymer hergestellt wurde, auf welches PVC gepfropft wurde, wäre zu erwarten, dass sich das PVC mit

dem PE auf der Unterseite absetzen würde. Dies könnte einen Erklärungsansatz liefern, warum eine höhere Benetzungszeit gegenüber den anderen neutralen Vergleichspulvern erreicht wird. Weitere Interpretationen sind anhand der Benetzungszeit schwierig durchzuführen, da die Dispersionspulver aus verschiedenen Mischungen unterschiedlichster Polymere mit unterschiedlichen, nicht bekannten Kettenlängen und Verzweigungsgraden bestehen. Da diese Eigenschaften die Viskosität der Suspension und damit auch die Absinkgeschwindigkeit der Einzelkomponenten und letztendlich auch die Anreicherung derjenigen wesentlich beeinflussen, können hierzu keine Schlussfolgerungen dargelegt werden.

Abschließend kann an dieser Stelle gesagt werden, dass es gelungen ist ein reproduzierbares Messverfahren zur Bewertung des zeitlichen Benetzungsverhaltens inklusive einer quantitativen Analyse der Messdaten zu erarbeiten. Die Präparationsmethodik weist auf eine reproduzierbare Präparation der einzelnen Filme hin. Es ergeben sich aber durch die Filmtrocknung nicht überwindbare Hindernisse, wie die einsetzende Phasentrennung und hieraus folgernd die Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden Filmseiten. Das erschwert eindeutige, allgemein geltende Schlussfolgerungen zu ziehen. Beispielsweise besitzen Ober- und Unterseite des Filmes unterschiedliche Anfangskontaktwinkel und damit ein vollkommen unterschiedliches zeitliches Benetzungsverhalten. Dies wurde zwar mit der Anreicherung des PVOHs auf der Oberseite, der hydrophoben Polymere (PVC und PE) auf der Unterseite, erklärt, ist aber im Zusammenhang mit der in dieser Arbeit formulierten Fragestellung wenig zielführend. Es konnten hiermit zwar neue Erkenntnisse und eine neue Auswertemethodik erarbeitet werden, eine objektive, kosteneffiziente Unterscheidung der einzelnen Dispersionspulver untereinander konnte damit aber nicht erfüllt werden. Die erarbeitete Mess- und Auswertemethodik wird in diesem Zusammenhang für eine andere Präparationsmethodik, der Tablettenherstellung, im folgenden Abschnitt untersucht.

6.3.9 *Zeitabhängiges Benetzungsverhalten von Tabletten*

Die im vorherigen Abschnitt erarbeitete Auswertemethodik wird innerhalb dieses Kapitels auf das dynamische Benetzungsverhalten von Tabletten erweitert. Es wurden zunächst auch Pulverschüttungen erprobt. Diese bilden bei der Benetzung durch den Wassertropfen, genauer die Verdrängung des Pulvers durch das Eigengewicht des Tropfens, Krater, welche die Kontaktwinkelmessung sichtlich stören. Des Weiteren bleibt der Tropfen bei einem hydrophoben, also einem nicht/schlecht benetzbaren, Dispersionspulver an der Kapillare hängen, wodurch eine Tropfenkonturanalyse unmöglich wird. Schließlich kann es selbst bei idealen Bedingungen passieren, dass sich das locker lie-

gende Dispersionspulver durch die Oberflächenspannung des Tropfens und attraktiven Wechselwirkungen zwischen Pulver und Tropfen auf die Tropfenoberfläche anlagert und damit die Tropfenkonturanalyse verfälscht. Aus diesen Gründen wurde das Dispersionspulver im Rahmen dieser Arbeit zu einer festen Pulverschüttung, einer Tablette, verarbeitet. Es wurde hierbei mit der geringstmöglichen konstanten Kompressionsrate, in dieser Arbeit 2.5 t Kompressionsdruck, gearbeitet, um eine Vergleichbarkeit der Tabletten untereinander zu gewährleisten.

Es wurde zunächst untersucht, ob Unterschiede zwischen den für die Messung präparierten Tabletten und zwischen den Tablettenseiten auf die Kontaktwinkelverläufe bestehen. Die folgende Abbildung zeigt daher jeweils die Messungen auf drei unterschiedlichen Tabletten auf den jeweiligen Seiten (Abb. 37).

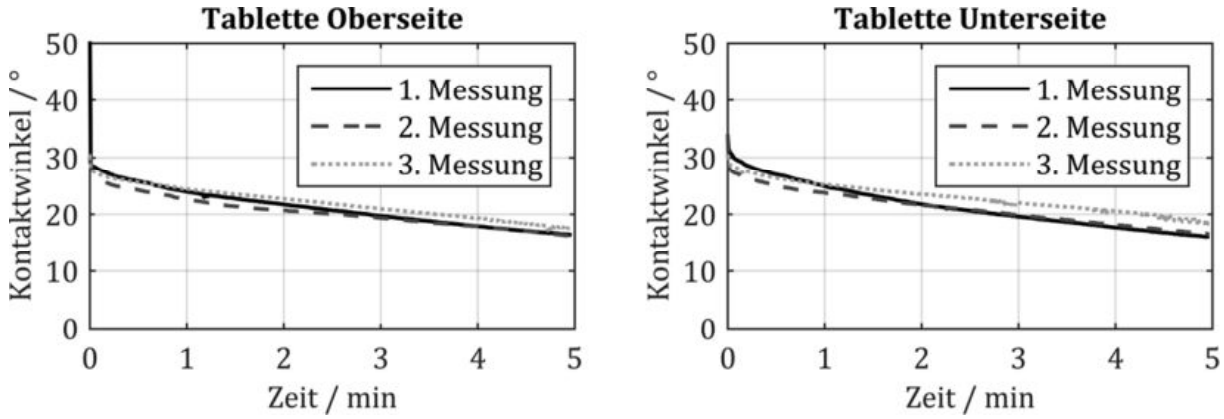


Abb. 37: Vergleich der zeitabhängigen Kontaktwinkel für Ober- und Unterseite von aus dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) hergestellten Tabletten. Die Messungen zeigen sowohl für die Höhe, als auch für den Verlauf des Kontaktwinkels keine Abhängigkeit. Weder besteht eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von den untersuchten Tabletten, noch von der Tablettenseite.

In der Abb. 37 besteht weder ein Unterschied zwischen den einzelnen Tabletten für dasselbe Dispersionspulver untereinander noch zwischen den Tablettenseiten. Ein Unterschied zwischen Tabletten und deren Seiten war auch so nicht zu erwarten. Es kann an dieser Stelle wieder die hervorragende Reproduzierbarkeit über den ganzen Verlauf der Messung gezeigt werden. Des Weiteren kann die Präparationszeit pro Dispersionspulver dramatisch reduziert werden, da pro Tablettenseite zwei Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden können. Bei sechs Einzelmessungen müssen daher gerade einmal zwei Tabletten aus dem Dispersionspulver hergestellt werden. Es werden im Folgenden die Messungen auf verschiedenen Tabletten und Tablettenseiten zu einem Verlauf zusammengefasst. Ein solcher zusammengefasster Verlauf, mit angegebenen Grenzen für die Standardabweichung und einzelnen, gemittelten Messpunkten, ist in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 38).

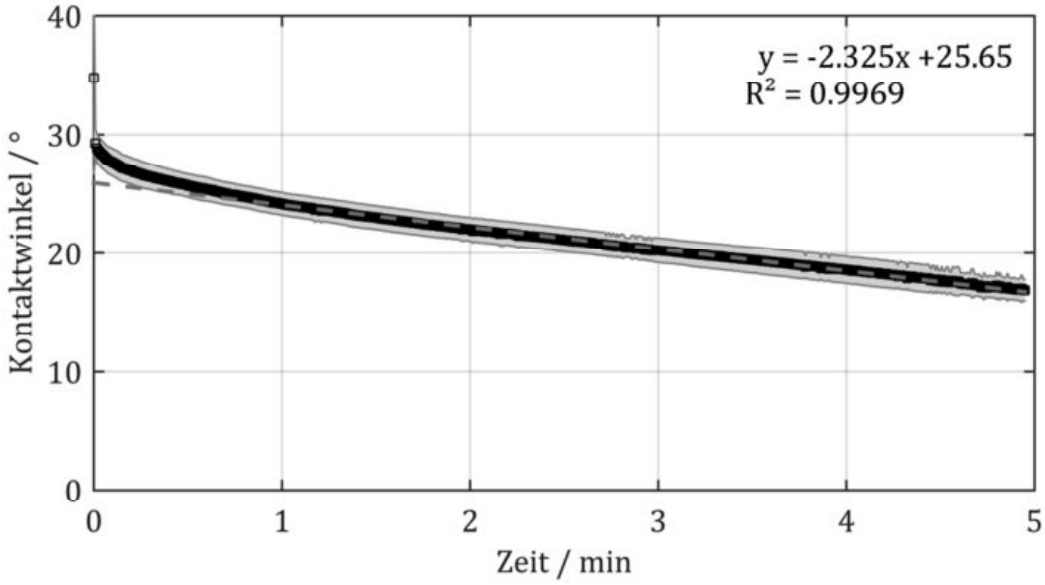


Abb. 38: Zeitabhängige Kontaktwinkelmessung zwischen Wasser und einer Tablette hergestellt aus dem hydrophilen Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Die schwarzen Quadrate stellen die einzelnen Messwerte dar, der graue Bereich (teilweise von Quadraten verdeckt) die entsprechende Standardabweichung und die grau gestrichelte Linie die lineare Anpassung.

Die Abb. 38 zeigt die hervorragende Reproduzierbarkeit nicht nur der Anfangskontaktwinkel, sondern für dessen gesamten zeitlichen Verlauf. Damit können sowohl die Kontaktwinkelmessung an sich, als auch die Probenpräparation als reproduzierbar angesehen werden. Die Standardabweichung für die oben gezeigte Kontaktwinkelmessung liegt bei allen gemittelten Messpunkten bei unter ±1.2 °. Die Regressionsgerade im linearen Bereich (0.5 - 5 min) bildet hier mit einem Regressionskoeffizienten von über 0.99 für die Tabletten eine deutlich sicherere Basis für Aussagen zur zeitlichen Benetzbarkeit als vergleichsweise bei den entsprechenden Messungen auf Filmen, welche in den Abb. 33 und Abb. 34 gezeigt sind.

Die bereits im Abschnitt 6.3.8 erarbeitete Methodik zur Berechnung der Benetzungszeit wird auf die Ergebnisse der linearen Auswertung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung angewendet um damit Abbildung Abb. 39 zu erhalten.

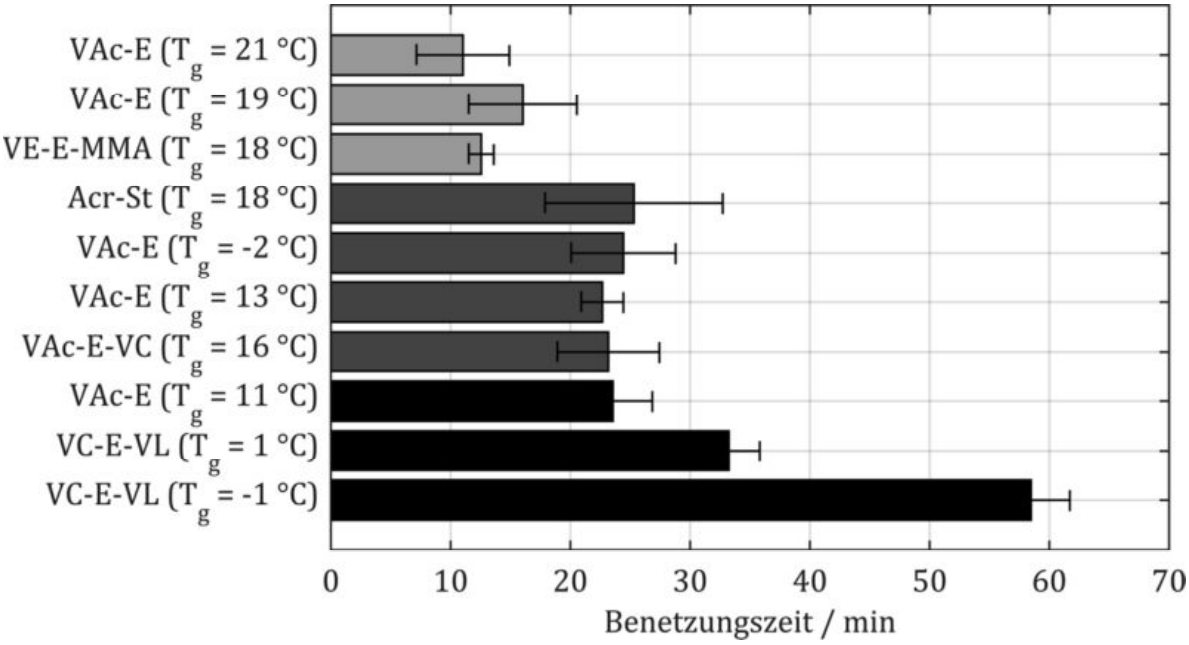


Abb. 39: Berechnete Benetzungszeit für gemessene Tabletten, welche aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 1 hergestellt wurden. Die Benetzungszeit (Zeit zum Erreichen eines Kontaktwinkels θ = 0 °) lässt sich aus der linearen Anpassung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung innerhalb des linearen Bereichs (0.5 - 5 min) mit Gl. 25 bestimmen.

Wie Abb. 39 aufzeigt, können mithilfe der vorgestellten Methodik unter Berücksichtigung der Standardabweichungen die einzelnen Pulverkategorien gegeneinander abgegrenzt werden. Auch kann an dieser Stelle anhand der Standardabweichung die Einheitlichkeit des Pulvers eingeschätzt werden. Die berechneten Benetzungszeiten sind für die hydrophilen Pulver den Erwartungen entsprechend niedrig. Demnach wird ein Pulver ohne Krafteinwirkung von außen, durch z.B. Rühren, nach spätestens 10 min vollständig benetzt sein und wird für die weiteren Dispergierungsprozesse, wie Diffusion, Quellung und Desintegration, die komplette Oberfläche des Pulvers zur Verfügung stellen. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass sich die reale Benetzungszeit auch durch das bloße Aufstreuen des Pulvers und das Absinken durch die Gewichtskraft verringert, da in beiden Fällen Energie eingetragen wird. Dieser Energiebeitrag wird gering sein, auf ein einzelnes Pulverkorn betrachtet und auf die geringe Oberfläche eines solchen Kornes beziehend könnte dieser Energiebeitrag für die Benetzung von Relevanz sein.

Die neutralen Pulver unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Nur die Standardabweichungen unterschieden sich, was auf Produktionsunterschiede hinweisen könnte. Die hydrophoben Pulver können, bis auf das VAc-E (T_g = 11 °C), klar von den neutralen Pulvern abgegrenzt werden und besitzen entsprechend eine höhere Benetzungszeit. Es wird vermutet, dass das Copolymersystem, aus welchem das VAc-E (T_g = 11 °C) besteht, einen nicht unerheblichen Einfluss nach einer Zeitspanne von etwa einer Minute besitzt. Diese These wird besonders von dem hohen Anfangskontaktwinkel

in Abb. 22 gestützt. Zur Verdeutlichung zeigt die folgende Abbildung den Verlauf der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C) (Abb. 40).

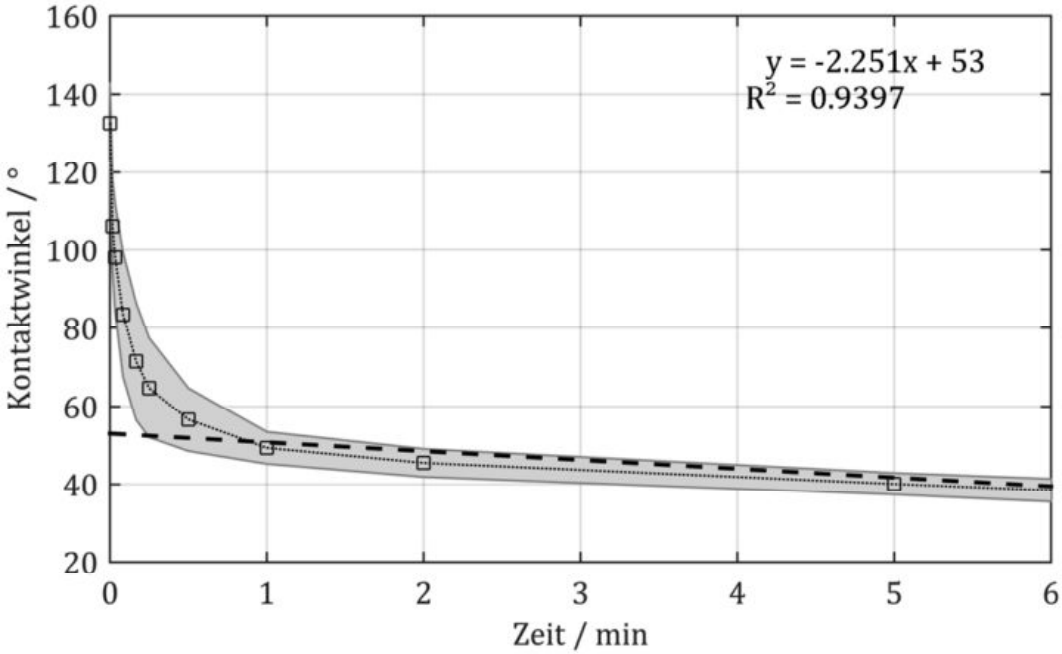


Abb. 40: Zeitabhängiger Kontaktwinkel des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C). Im Gegensatz zum gezeigten Beispiel in Abb. 38, kommt es anfangs zu sehr hohen Kontaktwinkeln aufgrund der Hydrophobierung des Pulvers (Silan). Dieser hohe Kontaktwinkel liegt im Verlauf sehr schnell in einen Bereich von Hydrophilie (θ < 90 °).

Wie die vorige Abbildung zeigt, kommt es aufgrund der hydrophoben Modifizierung dieses Pulvers (Silan) zu einem hohen Kontaktwinkel in den ersten Sekunden der Messung. Dies ist auch sinnvoll, da die Modifizierung sich an der Oberfläche der Dispersionspartikel befindet und beim Benetzungsvorgang als erstes mit dem Wasser in Kontakt tritt. Nach wenigen Sekunden wird bereits ein hydrophiler Bereich (θ < 90 °) erreicht, was darauf hinweist, dass das Anti-Blockmittel nach dieser Zeit an Einfluss verliert. Vermutlich wird das Anti-Blockmittel vom Dispersionspartikel abgestoßen und setzt die PVOH-Grenzfläche frei, welche hydrophiler als das Silan ist (siehe Tab. 5). Entsprechend fällt der Kontaktwinkel über die Zeit in einen hydrophilen Bereich und verhält sich ähnlich der neutralen Pulver der Testmatrix 1. Dies erklärt damit auch die ähnliche Benetzungszeit der Probe VAc-E (T_g = 11 °C) zu den neutralen Pulvern, im Gegensatz zu den anderen hydrophobierten Pulvern (VC-E-VL (T_g = 1 °C) und VC-E-VL (T_g = -1 °C)). Ein Einfluss der Copolymerlatex kann für diesen Fall nicht ganz ausgeschlossen werden, da es bezeichnend ist, dass gerade das hydrophobierte Pulver ein Wechsel von hydrophoben zu hydrophilen Verhalten aufzeigt, welches als einziges eine VAc-E-Copolymerdispersion als Basis besitzt. Um einen Einfluss vollständig auszuschließen, wären weitere Untersuchungen mit der Probe VAc-E (T_g = 11 °C) und unterschiedlichen Anti-

Blockmitteln/Modifizierungen nötig. Letztlich müssten hiernach zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden und deren Verläufe mit dem in Abb. 40 gezeigten verglichen werden.
Die folgende Abbildung zeigt die entsprechenden Benetzungszeiten für die Pulver der Testmatrix 2.

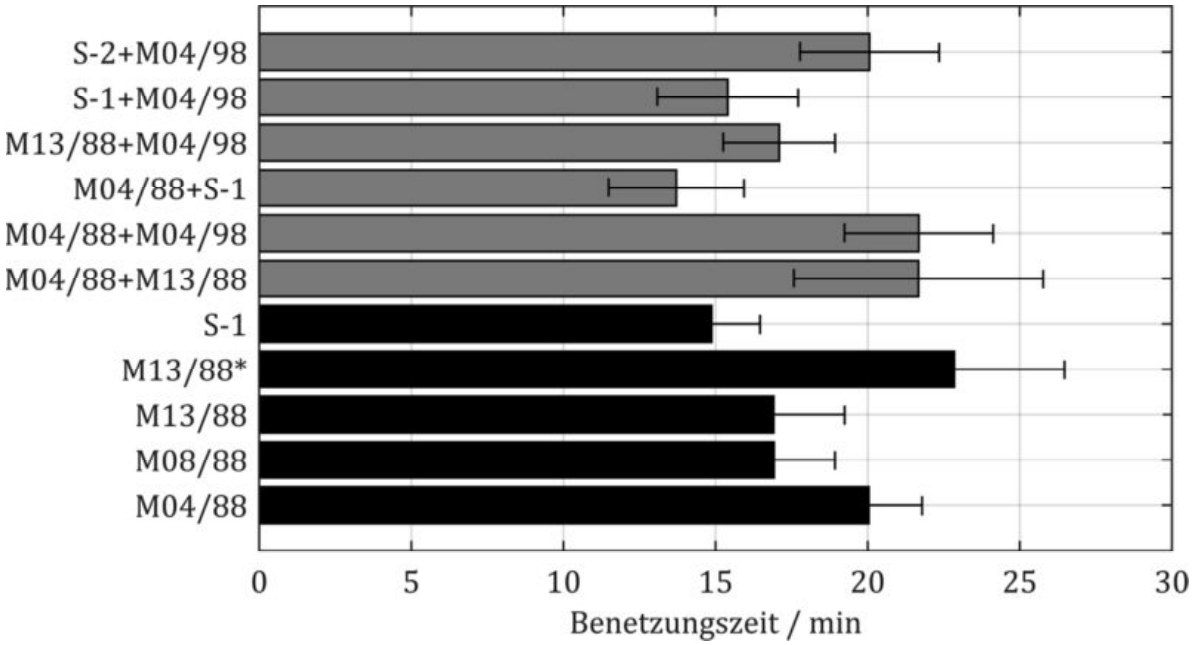


Abb. 41: Berechnete Benetzungszeit für gemessene Tabletten, welche aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 2 hergestellt wurden. Die Benetzungszeit (Zeit zum Erreichen eines Kontaktwinkels θ = 0 °) lässt sich aus der linearen Anpassung der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessung innerhalb des linearen Bereichs (0.5 - 5 min) mit Gl. 25 bestimmen.

Die Pulver der Testmatrix 2 unterscheiden sich in ihrer Benetzungszeit nicht signifikant voneinander, da bei diesen Pulvern nur die eingesetzten PVOHs das Unterscheidungsmerkmal darstellen. Trotz ihrer Unterschiede in Kettenlänge, Hydrolysegrade und Modifizierungen, handelt es sich chemisch gesehen weiterhin um dieselbe Substanz. Des Weiteren macht der PVOH-Zusatz, bezogen auf den Polymeranteil, weniger als 7 % aus. Es kann anhand der Ergebnisse zwar ein Einfluss erkannt werden, besonders bei den Pulvern mit den PVOHs S-1 und M04/88+S-1, dieser ist aber nur in Bezug auf etwa die Hälfte der Pulver signifikant unterschiedlich.
Während der zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen ist es auch möglich das Tropfenvolumen während der Messung zu bestimmen. In diesem Rahmen wurde die Überlegung angestellt, wie die Wasseraufnahme der Tablette verläuft und ob damit Rückschlüsse auf die Diffusion gezogen werden können. Ein Beispiel für den mittleren Volumenverlauf mit Angabe der Standardabweichung eines Wassertropfens auf einer Tablette hergestellt aus dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) zeigt die folgende Abbildung (Abb. 42).

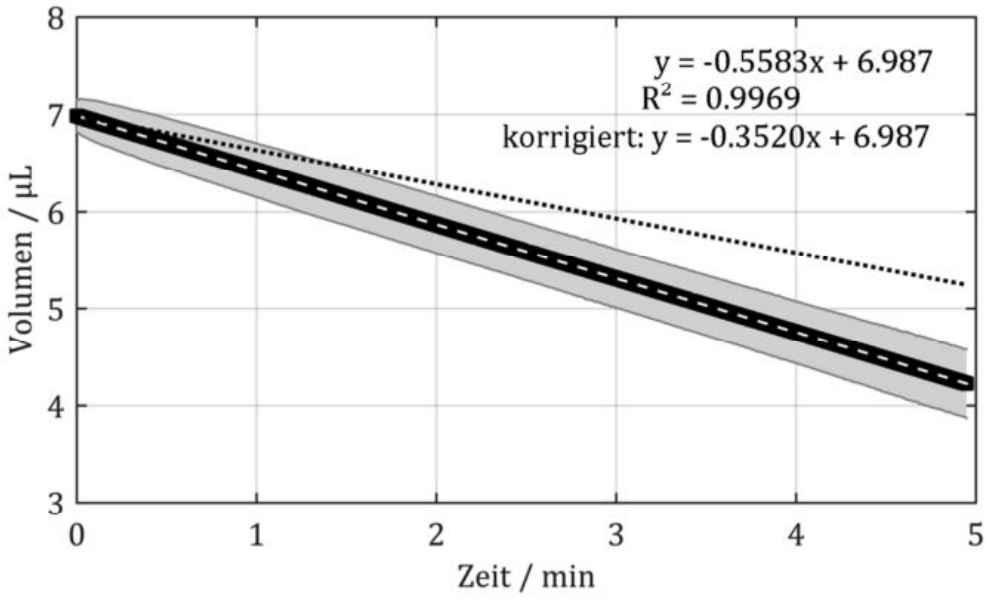


Abb. 42: Bestimmtes Volumen über die Zeit parallel zur zeitabhängige Kontaktwinkelmessung zwischen Wasser und einer Tablette hergestellt aus dem hydrophiles Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Die Quadrate stellen die einzelnen Messwerte dar, der graue Bereich die entsprechende Standardabweichung und die grau gestrichelte Linie die lineare Anpassung. Die gepunktete Linie zeigt den Volumenverlauf nach Korrektur durch Verdunstung des Wassertropfens.

Das Tropfenvolumen verhält sich, wie Abb. 42 verdeutlicht, über die gesamte Messung linear. Dies wurde nicht nur an dem gezeigten Pulver beobachtet, sondern kann für alle Proben beobachtet werden. Entsprechend konnte über den gesamten Verlauf eine lineare Regression durchgeführt werden und damit die Volumenintrusion in die Tablette über die Zeit berechnet werden. An dieser Stelle wurde auch eine Korrektur durchgeführt, um die Verdunstung des Tropfens über die Zeit zu berücksichtigen. Die Volumenbestimmung erfolgte nach Kalibration des Tropfenvolumens automatisch während der Kontaktwinkelbestimmung. Hier zeigt sich auch die Notwendigkeit der reproduzierbaren Bereitstellung eines konstanten Tropfenvolumens. Zwar könnte bei einem abweichenden Tropfenvolumen durch eine Normierung auf das Anfangsvolumen eine Streuung der Verläufe vermieden werden, aber ein unterschiedlich großer Tropfen wird unterschiedlich schnell verdunsten, sodass die Verläufe durch die unterschiedliche Verdunstungsgeschwindigkeit verfälscht würden. Es wurde daher ein konstantes Wasservolumen von 7 µL verwendet und unter konstanten Umgebungsbedingungen (23 °C, 50 % relative Feuchte) gearbeitet. Die bestimmte Intrusionsgeschwindigkeit des Wassertropfens in die Tablette für die Dispersionspulver der Testmatrix 1 zeigt die Abbildung Abb. 43.

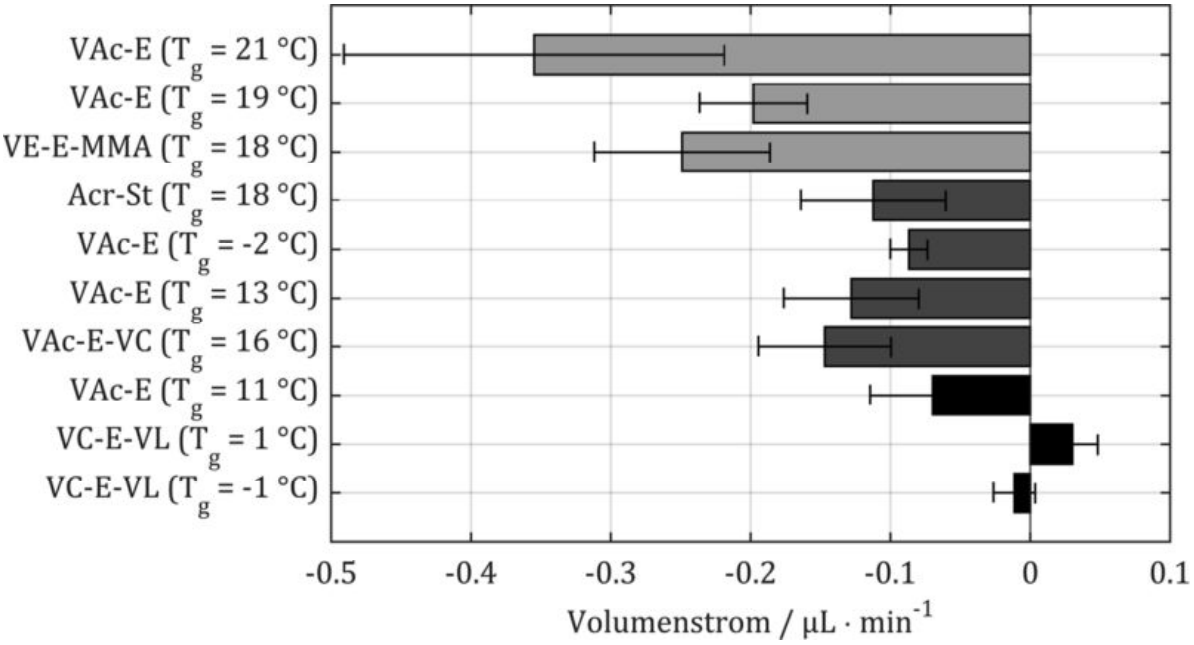


Abb. 43: Bestimmter Volumenstrom für einen Wassertropfen auf einer Tablette hergestellt aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 1. Die vorliegenden Werte wurden bereits um die Verdampfung des Wassertropfens korrigiert. Der bei VC-E-VL (T_g = 1 °C) aus der Tablette anscheinend herausströmende Volumenstrom ist durch das herauslösen von Blockmittel aus der Tablette zu erklären.

Wie in Abb. 43 ersichtlich, intrudiert bei den hydrophilen Pulvern mehr Wasser in die Tablette als bei den neutralen Pulvern. Bei den hydrophoben Pulvern intrudiert über die Zeit gesehen das geringste Wasservolumen. Es ist außerdem zu erkennen, dass mit steigendem Intrusionsvolumen auch die Standardabweichung ansteigt. Besonders auffällig ist dies bei VAc-E (T_g = 21 °C), während auf der anderen Seite des Spektrums, also die hydrophoben Pulver, die Standardabweichung für VC-E-VL (T_g = -1 °C) am geringsten ist. Außerdem wird für die Tablette aus dem Dispersionspulver VC-E-VL (T_g = 1 °C) ein positiver Wert erhalten, was bedeuten würde, dass das Volumen des Wassertropfens über die Zeit zunimmt. Dies hat zwei Gründe: Zum einen wird lockeres Dispersionspulver vom Wassertropfen angezogen und befindet sich so auf der Tropfenoberfläche. Hierdurch wird bei der optischen Auswertung ein größer werdender Tropfen vorgetäuscht, da sich mit der Zeit immer mehr Pulverkörner auf der Tropfenoberfläche befinden und so die Tropfenkontur größer erscheint. Zum anderen können zwar die Umgebungsbedingungen in der sich das Messgerät befindet kontrolliert werden, die unmittelbare Umgebung des Tropfens und die vorliegenden Bedingungen direkt am Tropfen sind aber schwierig messtechnisch erfassbar. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Verdunstung bei gleichem Tropfenvolumen und den bestimmten Umgebungsbedingungen konstant ist. Da aber auch das Tropfenvolumen, die Umgebung und sogar die Tropfenform, je nach Kontaktwinkel, Schwankungen unterliegen, handelt es sich um eine dynamische Verdunstung. Außerdem kommen auch systematische Schwankungen vor. Bei

wechselnden Tageszeiten wird der Tropfen wahlweise durch Sonneneinstrahlung minimal erwärmt und verdunstet schneller, während nachts diese Sonneneinstrahlung entsprechend nicht stattfindet. Da die Tropfentemperatur nicht während der Messung aufgezeichnet werden kann, bleibt dieser Temperatureinfluss auf die Verdunstung unbekannt. Die folgende Abbildung zeigt die entsprechende Volumenintrusion des Wassertropfens in die Tabletten aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 2 (Abb. 44).

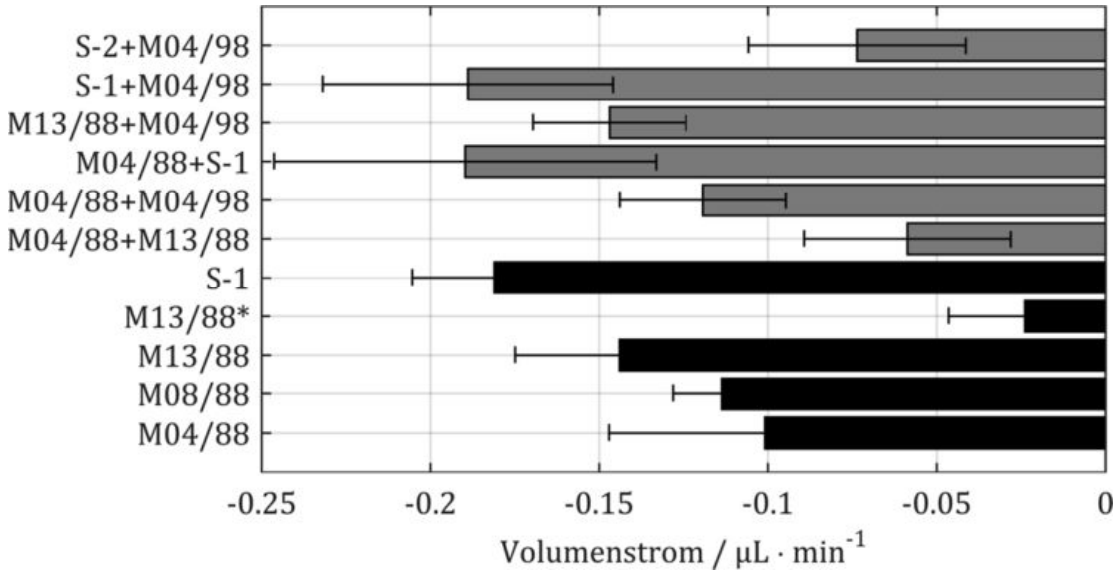


Abb. 44: Bestimmter Volumenstrom für einen Wassertropfen auf einer Tablette hergestellt aus den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 2. Die vorliegenden Werte sind bereits um die Verdunstung des Wassertropfens korrigiert.

An dieser Stelle zeigt die Abbildung keine signifikanten Unterschiede in der Volumenintrusion auf. Die sehr geringe Intrusion von M13/88* ist im Gegensatz zu den anderen Pulvern auffällig. Dies ist zunächst kontraintuitiv, da diese Probe im Gegensatz zu den anderen Pulvern der Testmatrix 2 einen erhöhten Gehalt von PVOH aufweist. Es wäre also zu erwarten, dass die Volumenintrusion stärker als bei den Vergleichspulvern ausgeprägt ist, was nach Abb. 44 nicht der Fall ist. Es wird vermutet, dass nicht nur die Hydrophilie des Dispersionspulvers die Intrusionsgeschwindigkeit beeinflusst, sondern z.B. auch die Härte des Pulvers. Bei einem härteren Pulver entstehen beim Pressen der Tabletten entsprechend mehr Zwischenräume, in welche das Wasser eindringen könnte. Die Intrusionsgeschwindigkeit wäre damit also unter anderem auch von der Kapillarität der Tablette abhängig und nicht nur von der Wechselwirkung zwischen dem Wasser und dem Pulver. Ein hydrophiles Pulver wird in den Zwischenräumen zwar besser benetzt und demnach wird eine höhere Intrusionsgeschwindigkeit erreicht; es kann sich aber auch um ein weiches, hydrophiles Pulver handeln, welches keine Zwischenräume besitzt, womit die Intrusion auch geringer ausfallen würde. Es würde demnach suggeriert

werden, dass das erstgenannte Pulver dem letzteren Überlegen wäre, was aber nur auf die Kapillarität zurück zu führen wäre. Da zwischen Kapillarität und Diffusion, also dem Eindringen des Wassers in die Dispersionspartikel, nicht unterschieden werden konnte, wurde an dieser Stelle auch speziell der Begriff Intrusion verwendet.

6.3.10 *Fazit der Benetzungsuntersuchungen*

In diesem Abschnitt wurden die Benetzungseigenschaften der Dispersionspulver bestimmt. Die Pulver wurden hierzu zu Filmen und Tabletten verarbeitet, um mithilfe der Tropfenkonturanalyse messtechnisch erfassbar gemacht zu werden. Die Filme haben sich diesbezüglich als mäßig geeignet für eine zeit- und kosteneffiziente Arbeitsweise erwiesen, aber konnten zusätzliche Einblicke bezüglich des Einflusses der Polymeranteile gewähren. Die Tabletten haben sich demnach als besonders geeignet erwiesen, da sie bei der Herstellung die geringsten strukturellen Veränderungen erfahren und sich damit am ehesten auf die Eigenschaften der Dispersionspulver schließend lässt. Des Weiteren wurden mehrere Herangehensweisen für die Bestimmung der Benetzungseigenschaften demonstriert. Die einfache Kontaktwinkelbestimmung zwischen der Tablette und Wasser besitzt den Vorteil eine schnelle, zuverlässige und simple Methode zu sein, wobei der Erkenntnisgewinn eher mäßig ist. Die Verwendung dreier Flüssigkeiten und die Bestimmungen der freien Oberflächenenergien mittels OWRK-Plot sind zwar zeitaufwendiger, dafür sind die dispersiven und polaren Anteile der jeweiligen Pulver zugänglich. Hieraus kann die freie Benetzungsenthalpie mit Wasser berechnet werden, welche eine Voraussage über die frei werdende Energie pro Quadratmeter Grenzfläche zulässt. Außerdem wurde mithilfe der Bestimmung der freien Benetzungsenthalpie gezeigt, dass die auf der Oberfläche des Sekundärpartikels befindlichen Komponenten, der PVOH und die Anti-Blockmittel/Modifizierung, einen zentralen Einfluss auf die Benetzung haben. Des Weiteren wurde mithilfe von Gl. 24 eine Möglichkeit aufgezeigt, wie mit der Kenntnis des eingesetzten Anti-Blockmittels bezogen auf den Gesamtpolymergehalt das Benetzungsverhalten des Dispersionspulvers gezielt eingestellt werden kann. Damit war klar, dass sowohl durch die Wahl und Mischung des Anti-Blockmittels, als auch durch das Verhältnis von Anti-Blockmittel zum Polymergehalt ein zentraler Einfluss auf die Benetzungseigenschaften des Dispersionspulvers ausgeübt werden kann. Hierbei verändern sich die Benetzungseigenschaften abhängig vom Anti-Blockmittel/Modifizierung von Calciumcarbonat (ausgezeichnet) über Kaolin (gut) zum Silan (mäßig). Zudem wurde der Kontaktwinkel über die Zeit hinweg aufgezeichnet, um damit auf das zeitliche Benetzungsverhalten schließen zu können. Der große Vorteil dieser Messung ist, dass, neben einer ableitbaren Kinetik, trotzdem ein einfacher Kontaktwinkel am Anfang der

Messung erhalten wird. Die Kinetik wird innerhalb des linearen Bereichs abgeleitet, da die Entwicklung des Kontaktwinkels zwischen 0 - 0.5 min schwierig zu beschreiben ist und sich erst ab 30 Sekunden annähernd linear verhält. Es kann damit ein Anfangswinkel der Regression bestimmt werden und die Änderung des Kontaktwinkels pro Zeit, die sogenannte Spreitung, bestimmt werden. Die Teilung des Anfangswinkels aus der Regression durch die Spreitung ergibt die in diesem Dokument erarbeitete Benetzungszeit. Die Benetzungszeit beschreibt den Zeitraum zur vollständigen Benetzung aller Oberflächen. Die Abweichung des Anfangsverlaufs mit dem später linearen Verlauf wird mit der Quellung des Polymeren durch das eindringende Wasser und infolgedessen einer Verbesserung der Benetzungseigenschaften über die Zeit begründet. Letztendlich kann während der zeitabhängigen Messung auch das Volumen des Wassertropfens verfolgt werden. Diese Wasserintrusion kann aber nicht mit der Diffusion gleichgesetzt werden, da die Diffusion des Wassers in die Partikel nicht von der Aufnahme des Wassers durch die Kapillarkräfte der Tablette getrennt werden können. Zusammengefasst hat sich damit die dynamische Kontaktwinkelbestimmung an Tabletten, hergestellt aus den Dispersionspulvern, als die geeignetste Methode herausgestellt, um die Benetzungseigenschaften mit Blick auf die Redispergierbarkeit, zeit- und kosteneffizient zu beschreiben.

6.4 Quellungsverhalten von Dispersionspartikeln

Nach erfolgter Benetzung eines Dispersionspartikels erfolgt der zweite Schritt bei der Redispergierung, die Quellung. Im Abschnitt 6.2.2 wurde von Diffusion/Quellung gesprochen. Die Diffusion kann aber als solches in Einzelpartikeln nicht messtechnisch erfasst werden. Des Weiteren ist zu beachten, dass über die LAPLACE-Beziehung die Diffusion in ein quellendes Partikel durch den Quelldruck erhöht ist. In vorigen Arbeiten[29] wurde die Diffusion von Wasser durch Filme, welche aus Dispersionspulvern hergestellt worden sind, untersucht, wobei die Quellung aber vernachlässigt wurde. Außerdem handelt es sich bei der Diffusion/Quellung eines Partikels um eine zweidimensionale Diffusion, wofür eine mathematische Beschreibung und die Messtechnik derzeit nicht verfügbar sind. Die Quellung kann nur dann erfolgen, wenn eine Flüssigkeit in den Partikel nachströmt, also Diffusion vorliegt. Da die nachfolgenden Ergebnisse für Quellvorgänge bestimmt wurden, wird in diesem Abschnitt nur von Quellung gesprochen. Es ist bei allen diskutierten Ergebnissen immer im Hinterkopf zu behalten, dass vorhergehend eine Diffusion in das Partikel stattgefunden hat, bevor die Quellung des Partikels eintritt.

6.4.1 *Experimentelle Bestimmung des Quellungsverhaltens*

Zur optischen Analyse von Dispersionspartikeln wurde ein *Leica DMi 8A* Invers-Mikroskop verwendet. Die gewählte Gesamtvergrößerung betrug 100-fach und die Belichtungszeit 100 ms (Bildaufnahmefrequenz: 10 Hz). Um den Kontrast weiterhin zu verbessern, wurde eine Dunkelfeldmessung verwendet. Auf einem Objektträger wurden wenige Partikel mittels Mikrospatel platziert und die Kamera entsprechend auf die Partikel fokussiert. Für die Messungen wurden nur runde Partikel verwendet. Als rund wurde ein Partikel angenommen, wenn der Unterschied zwischen Haupt- und Nebenachse < 5 % betrug. Die Videoaufnahme wurde kurz vor der Zugabe des Wassers gestartet. Dazu wurde mittels einer Pipette ein etwa 10 µL großer Wassertropfen in der Nähe des Partikels abgesetzt. Diesem sitzenden Tropfen wurde anschließend so viel Wasser zugefügt, bis die Flüssigkeitsfront das Partikel berührte. Mit diesem Vorgehen konnte sichergestellt werden, dass das Partikel die Fokusebene nicht verlässt und damit die Verfolgung/Aufzeichnung des gesamten Quellvorganges über einen scharfen Partikelumriss gewährleistet war. Eine sinngemäße Auswertung war weiterhin nur dann möglich, wenn das Partikel isotrop gequollen war. Eine isotrope Quellung ist nötig, da bei der Auswertung runde Partikel angenommen werden.

6.4.2 *Experimentelle Bestimmung der Wasseraufnahme*

Die Partikel, welche in der Auswertung näher betrachtet werden, müssen vor und nach dem Quellvorgang rund sein. Dies ist eine notwendige Bedingung, da die Volumenberechnung sphärische Partikel annimmt. Ist dies gegeben, wurde ab dem Benetzungszeitpunkt der Partikeldurchmesser mit einem zeitlichen Abstand von 0.5 s bestimmt. Das Ende der Messung wurde erreicht, wenn der Partikeldurchmesser sich bei drei aufeinanderfolgenden Bildern nicht mehr als 0.5 % änderte. Aus den bestimmten Partikeldurchmessern konnten die Partikelvolumina mittels Gl. 26 bestimmt werden.

$$\boldsymbol{V_{Kugel} = \frac{1}{6}\pi d^3} \qquad \textbf{Gl. 26}$$

Das Startvolumen wurde dabei kurz vor der Benetzung des Partikels mit Wasser berechnet. Das Endvolumen ergibt sich entsprechend aus dem Partikeldurchmesser des letzten Bildes. Aus den so berechneten Start- und Endvolumina kann der volumenbezogene Quellungsgrad (Gl. 27) berechnet werden.

$$q_V = \frac{V_{GG}}{V_0} \qquad \textbf{Gl. 27}$$

Außerdem kann anhand von Gl. 28 der Volumenanteil von Wasser berechnet werden. Dies gilt nur unter der Annahme, dass die Wasseraufnahme mit einer Volumenzunahme des Partikels einhergeht.

$$\varphi_{Wasser} = \frac{V_0 - V_{GG}}{V_{GG}} \qquad \textbf{Gl. 28}$$

6.4.3 *Experimentelle Bestimmung des Quellkoeffizienten mittels d^2-Gesetz*

Für die Bestimmung des Quellkoeffizienten werden die bestimmten Partikeldurchmesser nach Gl. 12 aufgetragen. Wie auch im Abschnitt 5.3 beschrieben, wurde vereinfacht davon ausgegangen, dass der Quellprozess sich wie ein Trocknungsprozess verhält, nur mit gegenteiligem Vorzeichen.

6.4.4 *Quellungsverhalten von Einzelpartikeln*

Das Quellverhalten des Dispersionspulvers wurde in diesem Abschnitt anhand der Quellung von Einzelpartikeln bestimmt. Hierzu wurde, wie im Abschnitt 6.4.1 beschrieben, optische Mikroskopie an zehn Dispersionspartikeln je Dispersionspulver durchgeführt.
Zunächst konnte die Quellung qualitativ unter realen Bedingungen beobachtet werden. Hierbei wurde beobachtet, dass gerade für hydrophile Pulver eine starke Anziehung des Partikels durch die fortschreitende Wasserfront auftritt. Eine solche starke Anziehung macht sich bei der Videoaufzeichnung durch ein „springen“ des Partikels in Richtung der Wasserfront bemerkbar. Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Wasserfront deutlich langsamer fortschreitet, als das dieses „Springen“ durch eine plötzliche Schwankung der Wasserfront zu erklären wäre. Das „Springen“ ist besonders stark bei den hydrophileren Pulvern, wie VAc-E (T_g = 21 °C), VAc-E (T_g = 19 °C) und VE-E-MMA (T_g = 18 °C), zu beobachten. Bei den hydrophoben Pulvern ist dieses „Springen“ beim VAc-E (T_g = 11 °C) geringer ausgeprägt, bei dem Pulver VC-E-VL (T_g = 1 °C) ist es deutlich geringer und beim VC-E-VL (T_g = -1 °C) tritt es nicht mehr auf. Bei VC-E-VL (T_g = -1 °C) wird das Dispersionspartikel eher von der Wasserfront vor sich her geschoben und langsam benetzt. Eine Erklärung wäre die in Abb. 28 gezeigte Benetzungsenthalpie. Je niedriger diese ist, umso stärker wird das Dispersionspartikel von der Wasseroberfläche angezogen, um

unter Energieminimierung eine Grenzfläche zu bilden. Wie bereits erwähnt, tritt dieses „Springen“ sofort nach dem ersten Kontakt des Partikels mit der Wasseroberfläche auf. Zusätzlich dazu, kann noch eine weitere Beobachtung während der Messung gemacht werden. Diese Beobachtung ist bei allen in dieser Arbeit untersuchten Pulvern aufgetreten und wird in der folgenden Abbildung am Beispiel des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C) dargestellt.

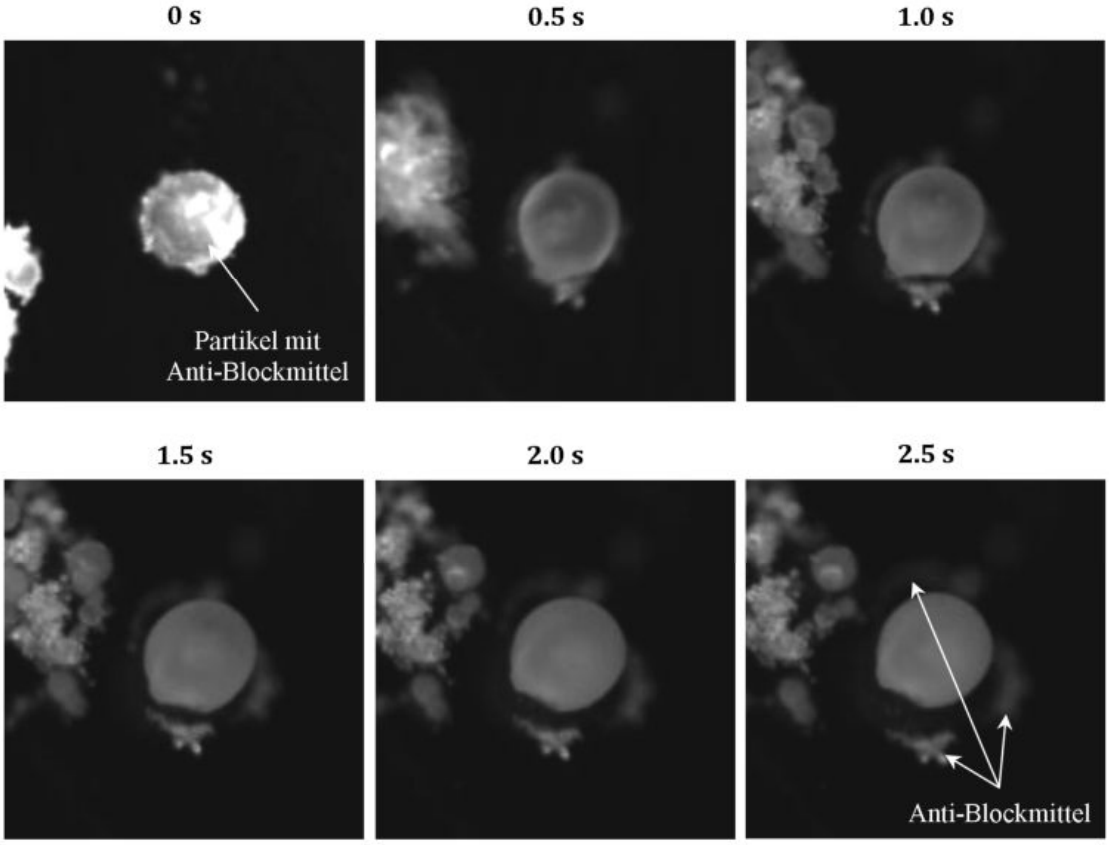


Abb. 45: Bilderfolge eines Einzelpartikels des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C). Deutlich zu erkennen ist nach erfolgter Benetzung zwischen 0-0.5 Sekunden ein in alle Richtungen gleichmäßiges Abstoßen des Anti-Blockmittels. Dies deutet darauf hin, dass während der Messung keine starken Strömungen vorliegen, welche die Diffusion/Quellung beeinflussen würden.

Wie die Abb. 45 zeigt, fällt das Anti-Blockmittel sofort nach Kontakt mit Wasser von der Partikeloberfläche ab. Dies wäre zunächst nicht zu vermuten, da davon ausgegangen wurde, dass das Anti-Blockmittel am Partikel haftet und ein fester Verbund besteht. Dies scheint sich anhand dieser Abbildung als nicht zutreffend zu erweisen und das Partikel scheint das Anti-Blockmittel regelrecht abzustoßen. Die Abstoßung des Anti-Blockmittels ist umso ausgeprägter, je höher die freie Benetzungsenthalpie des Dispersionspulvers ist. Diese wird, wie im Abschnitt 6.3.7 bereits festgestellt, von der PVOH-Matrix, hauptsächlich aber von der Wahl und Menge des eingesetzten Anti-Blockmittels beeinflusst. In dieser Arbeit wurden zwei Anti-Blockmittel (Calciumcarbonat und Kao-

lin) und eine Modifizierung (Silan) zur Herstellung eines Dispersionspulvers verwendet. Für die ersten beiden sind die freien Oberflächenenergien bekannt, für letzteres wurde die freie Oberflächenenergie, nach Abschnitt 6.3.3, bestimmt. Zusammen mit der freien Oberflächenenergie von PVOH und Gl. 5 können die Grenzflächenenergien zwischen PVOH und den jeweiligen Anti-Blockmitteln berechnet werden. Dies beschreibt die Situation des trockenen Dispersionspartikels, an der die Grenzfläche PVOH zum Anti-Blockmittel besteht. Anschließend können analog sowohl die Grenzflächenenergien zwischen dem Anti-Blockmittel und Wasser, als auch zwischen PVOH und Wasser berechnet werden. Dies würde die Situation darstellen, wenn das Partikel die vorher mit Anti-Blockmitteln besetzten Flächen mit Wasser besetzt, bzw. das Anti-Blockmittel die Grenzfläche zum PVOH mit Wasser besetzt. Die Summe der beiden neu gebildeten Grenzflächen, abzüglich der Ausgangsgrenzfläche, ergibt damit den nötigen Energieeintrag, welcher pro Quadratmeter neu gebildeter Fläche benötigt wird. Die folgende Gleichung zeigt die Berechnung am Beispiel von Kaolin (Gl. 29).

$$\boldsymbol{\sigma_{trocken\rightarrow feucht} = \left(\sigma_{PVOH,Wasser} + \sigma_{Kaolin,Wasser}\right) - \sigma_{PVOH,Kaolin}} \qquad \textbf{Gl. 29}$$

In der Gleichung ist $\sigma_{trocken\rightarrow feucht}$ die aufzuwendende Grenzflächenenergie, um das Anti-Blockmittel und PVOH voneinander zu trennen und durch Wasser zu ersetzen. $\sigma_{PVOH,Wasser}$ ist die Grenzflächenenergie zwischen PVOH und Wasser, $\sigma_{Kaolin,Wasser}$ die Grenzflächenenergie zwischen Kaolin und Wasser und $\sigma_{PVOH,Kaolin}$ die Grenzflächenenergie zwischen dem PVOH und Kaolin. Die folgende Tabelle zeigt sowohl die für Gl. 29 benötigten Werte für die jeweiligen Anti-Blockmittel, als auch die aufzuwendende Grenzflächenenergie $\sigma_{trocken\rightarrow feucht}$ (Tab. 7). Die freien Oberflächenenergien der Anti-Blockmittel und des PVOH's, welche zur Berechnung der einzelnen Grenzflächenspannungen benötigt werden, können in Tab. 5 eingesehen werden.

Tab. 7: Die für Gl. 29 benötigten Werte für das jeweilige Anti-Blockmittel (Index: ABM). Die Bezeichnung $\sigma_{trocken\rightarrow feucht}$ bedeutet hierbei den Energieunterschied zwischen der Grenzfläche ABM-PVOH, welche durch die zwei Grenzflächen PVOH-Wasser und ABM-Wasser beim Benetzen des Partikels ersetzt werden.

Anti-Blockmittel	$\sigma_{PVOH,ABM}$ / mJ·m^{-2}	$\sigma_{PVOH,Wasser}$ / mJ·m^{-2}	$\sigma_{ABM,Wasser}$ / mJ·m^{-2}	$\sigma_{trocken\rightarrow feucht}$ / mJ·m^{-2}
Calciumcarbonat	16.91	15.59	2.109	0.7900
Kaolin	7.981	15.59	1.265	8.876
Silan	0.7235	15.59	22.03	36.89

Wie Tab. 7 zu entnehmen ist, steigt der Energieaufwand pro Quadratmeter neuer Grenzfläche von Calciumcarbonat zu Silan an. Dies ist auf zwei Effekte zurück zu führen: Einerseits ist eine hohe Grenzflächenenergie zwischen Anti-Blockmittel und PVOH förderlich für eine Abstoßung des Anti-Blockmittels, da die beiden ungerne gemeinsame Grenzflächen eingehen. Andererseits ist eine niedrige Grenzflächenspannung zwischen Anti-Blockmittel und Wasser auch förderlich, denn hierdurch geht das Anti-Blockmittel bereits bei geringem Energieaufwand eine Grenzfläche mit Wasser ein. Auf die Tabelle bezugnehmend, ist der Fall bei Calciumcarbonat für die Redispergierbarkeit besonders günstig, während für das Silan das Gegenteil gilt. Ein Abstoßen des Anti-Blockmittels von dem Polymerpartikel ist von entscheidender Bedeutung, da so neue Grenzflächen zwischen Wasser und der PVOH-Matrix entstehen, was Diffusionswege verkürzt. Gerade bei dem Dispersionspulver mit der niedrigsten bestimmten Benetzungsenthalpie, also dem höchsten Silananteil (VC-E-VL (T_g = -1 °C)), ist das Abstoßen des Anti-Blockmittels bei der Benetzung kaum zu beobachten. Dies ist nicht nur anhand der Berechnungen aus Tab. 7 zu erklären, sondern auch der Vergleich der dispersiven und polaren Anteile in Tab. 5 zwischen PVOH und Silan zeigt, wie stark die Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Stoffen ist. Die berechnete Grenzflächenenergie zwischen dem PVOH und dem Silan liegt mit 0.7235 mJ·m^{-2} dem Idealwert von 0 mJ·m^{-2} sehr nahe, welcher nur zwischen einem Stoff mit sich selbst erreicht wird. Es könnte an dieser Stelle argumentiert werden, dass es irrelevant sei, ob das Anti-Blockmittel sich vom Partikel ablöst oder am Partikel haften bleibt. Dies ist es aber streng genommen nicht, da das Anti-Blockmittel in kristalliner Form auf dem Dispersionspartikel adsorbiert ist und damit die Grenzfläche für die Prozesse Diffusion und Quellung blockiert. Hier muss die Flüssigkeit, in dieser Arbeit Wasser, von der idealen sphärischen Tropfenform abweichen, um diese Orte zu benetzen, was energetisch ungünstig ist. Im Falle von Calciumcarbonat und Kaolin als Hauptbestandteil der Anti-Blockmittel scheint dies kaum eine Rolle zu spielen, da die Benetzung der beiden Anti-Blockmittel so viel Energie bereitstellt (siehe Abb. 29, S. 65), dass die Partikel in Richtung Wasser „springen“. Für Silan-behandelte Dispersionspulver, welche gemäß Tab. 7 mehr Energie für eine Benetzung mit Wasser benötigen, findet ein solches „springen“ nicht statt. Dies bestätigen auch die hohen Kontaktwinkel (θ > 90 °), welche zwischen den gepressten Silan-behandelten Dispersionspulvern und Wasser gemessen worden sind (siehe Abb. 22, S. 56). Dies führt dann aber auch automatisch dazu, dass sich bei solchen Dispersionspulvern mehr nicht benetzte, mit Luft gefüllte Hohlräume bilden. Diese stehen einerseits nicht für die kommenden Schritte des Redispergierungsmechanismus zur Verfügung und anderseits führen sie zu einer niedrigeren Dichte

und damit zu einem Aufschwimmen des Pulvers (siehe Abb. 26, Seite 62). Aus den Arbeiten von M. GRIESING ging hervor, dass sich, je nach Trocknungstemperatur, Anti-Blockmittel-Zugabezeitpunkt und dem verwendeten Anti-Blockmittel, die Oberflächenbedeckung der Sekundärpartikel mit Anti-Blockmittel in Bereichen zwischen 30-60 % bewegen.[7] Wird hierauf die soeben durch Tab. 7 hergeleitete Erkenntnis angewendet, kann es im Fall von stark anhaftendem Silan an ein Dispersionspartikel zu einem Blockieren von bis zu 60 % der möglichen Grenzflächen kommen, was sich definitiv auf die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auf die Folgeprozesse (Quellung, Zerfall) auswirken sollte. Im Bezug zu dem postulierten Mechanismus zur Diffusion/Quellung in Abschnitt 6.2.2 bestätigen die Ergebnisse eindeutig das Abstoßen der Anti-Blockmittel, unter der Voraussetzung, dass dies energetisch gesehen günstig ist.

6.4.5 *Wasseraufnahmevermögen von Dispersionspartikeln*

Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel haben, bis auf eine Ausnahme, auf welche in Abschnitt 6.4.6 eingegangen wird, einen Gleichgewichtsdurchmesser erreicht. Im Folgenden steht die Wasseraufnahme von Einzelpartikeln im Fokus, welche nach Abschnitt 6.4.2 bestimmt worden ist. Die Ergebnisse des Volumenanteils von Wasser, welche mittels Gl. 28 berechnet wurden, zeigt die folgende Abbildung (Abb. 46).

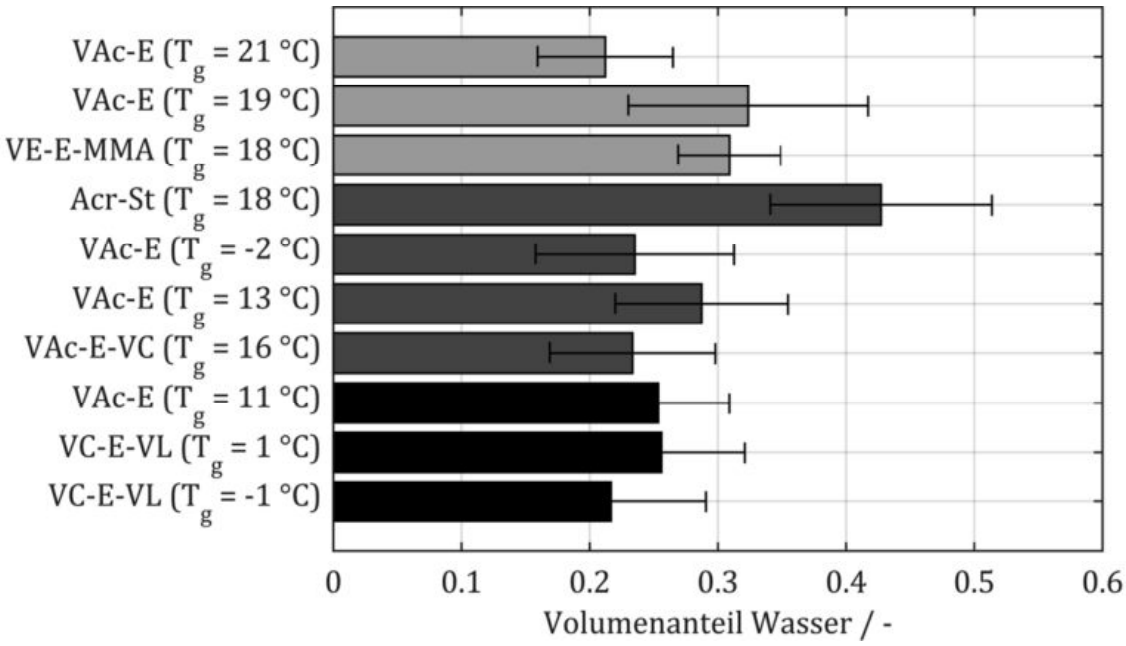


Abb. 46: Absolute gemittelte Volumenanteile von Wasser in den gequollenen Partikeln eines jeweiligen Pulvers der Testmatrix 1 mit Angabe der Standardabweichung. Es wurde je Pulver über zehn Einzelmessungen gemittelt.

Anhand der Abbildung können eindeutige Tendenzen für die einzelnen Pulver erkannt werden. Besonders die Pulver VAc-E (T_g = 19 °C), VE-E-MMA (T_g = 18 °C) und Acr-St

(T_g = 18 °C), als auch teilweise VAc-E (T_g = 13 °C) scheinen eine stärkere Tendenz zu besitzen Wasser aufzunehmen. Anhand der angegebenen Standardabweichungen sind diese Tendenzen nicht signifikant. Nur das Pulver Acr-St (T_g = 18 °C) nimmt im Vergleich mehr Wasser auf.

Es erwies sich als vorteilhaft bei der Messung einen Teilchenbereich zwischen 25-80 µm zur Auswertung zu verwenden, da der Durchmesser kleinerer Partikel bei der verwendeten Vergrößerung einen größeren Fehler aufweist. Die Vergrößerung hätte zwar heraufgesetzt werden können, aber da die Partikel nicht örtlich fixiert waren und eine geringe Bewegung der Teilchen nicht vermieden werden konnte, würden sich diese aus der Beobachtungsebene entfernen. Ein manuelles Verfolgen der Partikel durch Verstellung des Beobachtungsbereichs wäre zwar denkbar, würde aber zu verschmierten Bildern führen und weitere Probleme verursachen. Die Durchmesser der Partikel oberhalb des genannten Größenbereichs sind zwar optisch eindeutiger zu bestimmen, führten an dieser Stelle aber zu anderen Herausforderungen. Nach Kontakt mit der Wasseroberfläche neigten diese dazu sich an die Wasseroberfläche des platzierten Tropfens zu bewegen und damit die Fokusebene zu verlassen. In der folgenden Abbildung können analog zu Abb. 46 die Volumenanteile von Wasser an einem gequollenen Einzelpartikel für die Pulver der Testmatrix 2 eingesehen werden.

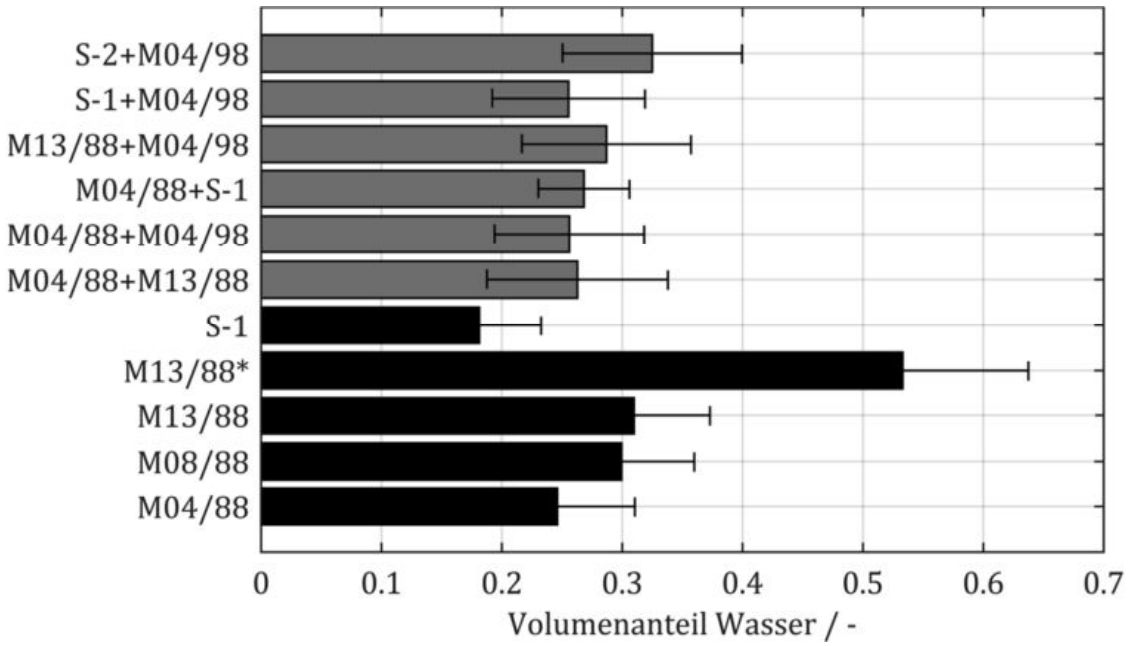


Abb. 47: Absolute gemittelte Volumenanteile von Wasser in den gequollenen Partikeln eines jeweiligen Pulvers der Testmatrix 2 mit Angabe der Standardabweichung. Es wurde je Testpulver über zehn Einzelmessungen gemittelt.

Wie bereits bei Abb. 46 zeigt auch hier die Abb. 47 ähnliche Trends, wie eine hohe experimentelle Abweichung und damit eine fehlende Unterscheidbarkeit der Pulver unterei-

nander. Es gibt an dieser Stelle aber zwei Unterschiede: Die Pulver sind sich untereinander deutlich ähnlicher, wie an den Mittelwerten zu erkennen, da diese sich kaum unterscheiden. Dies ist auch nicht zu erwarten, da bis auf den PVOH alle sonstigen Komponenten konstant gehalten wurden. Der zweite Unterschied liegt darin, dass ein Pulver sich zu den anderen Pulvern unterscheidet. Dieses besitzt das Alleinstellungsmerkmal, dass es als einziges Pulver einen um 2.22 höheren Massenanteil an PVOH besitzt. Die logische Schlussfolgerung wäre damit eine Steigerung der Wasseraufnahme mit zunehmendem PVOH-Anteil. Wie aus den Ergebnissen des Abschnitts 6.3 hervorgeht, hat die Erhöhung des PVOH-Anteils keinen signifikanten Einfluss auf das Benetzungsverhalten des Pulvers. Damit wird durch die Erhöhung des PVOH-Anteils nur die Quellbarkeit des Dispersionspulvers erhöht, wodurch diese durch einen Zusatz an PVOH gezielt eingestellt werden kann.

Um die erhaltenen Ergebnisse aus diesem Abschnitt zu überprüfen, kann die MKA-Gleichung angewendet werden (Gl. 30 und Gl. 31). Die Gleichung beschreibt das Gleichgewicht zwischen Grenzflächenenergie und der Quellungsenergie, welche für lineare, nichtvernetzte Polymerlatices angewendet werden kann.[45,83]

$$\boldsymbol{\Delta G_{Gesamt} = \Delta G_{Grenzfläche} + \Delta G_{Quellung}} \qquad \textbf{Gl. 30}$$

$$\boldsymbol{\Delta G_{Gesamt} = \frac{2V_M\sigma_{sl}}{r} + RT\{ln(1-\varphi_P) + \varphi_P + \chi\varphi_P{}^2\}} \qquad \textbf{Gl. 31}$$

$$\boldsymbol{\Delta G_{Gesamt} = 0} \qquad \textbf{Gl. 32}$$

Wird die Gleichung wie oben gezeigt aufgestellt und gegen den Volumenanteil des Polymers aufgetragen, so gilt am Schnittpunkt mit der x-Achse (Gl. 32) ein Energiegleichgewicht. Dieses sagt demnach ein endliches Quellungsgleichgewicht voraus. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass eine mindestens ternäre Quellung vorliegt, da die PVAc/PE-Latex einen anderen Interaktionsparameter χ besitzen sollte, als die PVOH-Matrix. Des Weiteren enthalten einige Dispersionspulver polymere Additive in Gewichtsanteilen von unter 5 %, welche wiederrum auch einen eigenen Interaktionsparameter mit Wasser besitzen. Zusätzlich müssten die Interaktionsparameter zwischen den einzelnen Polymeren untereinander berücksichtigt werden. Diese müssten zunächst einmal bekannt sein, genauso wie die jeweiligen Anteile aller betrachteten Polymere. Es wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit vereinfachend von einem binären Interaktionsparameter χ ausgegangen.

Die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Parameter, welche zur Anwendung der MKA-Gleichung benötigt werden (Tab. 8). Die Grenzflächenspannung wurde aus den

dispersiven und polaren Anteilen der Polymere und Wasser gemäß Gl. 5 berechnet, wobei hier Literaturwerte verwendet wurden.

Tab. 8: Verwendete Parameter für die theoretische Beschreibung des Quellungsgleichgewichts zwischen verschiedenen Polymeren und Wasser. Gezeigt sind die berechneten Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und den Polymeren σ_{sl} und die entsprechenden FLORY-HUGGINS-Interaktionsparameter χ.

Polymer	PVOH	PVAc	PMMA	PS
σ_{sl} / J·m^{-2}	14.71	14.29	14.66	23.37
χ / -	0.494[84,85]	2.00[86]	3.48[74]	5.91[74]

Die Tab. 8 zeigt, dass die Grenzflächenspannungen für PVOH, PVAc und PMMA mit Wasser sehr ähnlich sind. Je niedriger die Grenzflächenspannung ist, desto weniger Energie muss für die Vergrößerung der Grenzfläche bereitgestellt werden. Dies ist für die drei oben genannten hydrophilen Polymere auch zu erwarten. Ein entsprechend höherer Wert für PS erfüllt die Erwartungen. Für hydrophobere Polymere als PS sind keine Literaturdaten vorhanden, da PS bereits mit Wasser kaum quellbar ist. Die Werte aus Tab. 8 können in Gl. 31 eingefügt werden und gegen den Volumenanteil des Polymers φ_P aufgetragen werden. Eine Auftragung für die vier Polymere zeigt Abb. 48.

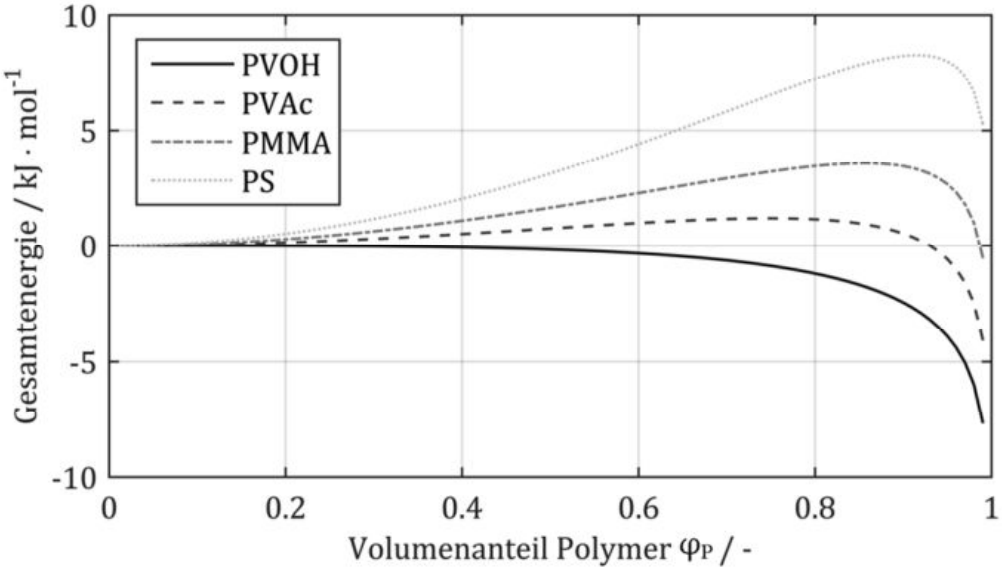


Abb. 48: Gesamtenergie eines quellenden Partikels in Abhängigkeit des Volumenanteils des jeweiligen Polymers. Die Berechnung wurde mit r = 50 µm, R = 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1} und T = 293 K durchgeführt. Der Schnittpunkt der jeweiligen Kurven mit der x-Achse gibt das Quellungsgleichgewicht wieder.

Aus Abb. 48 geht hervor, dass PS mit Wasser keine Quellbarkeit besitzt. Dies wäre zu erwarten, da PS ein hydrophobes Polymer ist, während Wasser eine der hydrophilsten Flüssigkeiten ist. Für PMMA wird eine sehr geringe Quellbarkeit vorausgesagt. Das Quellungsgleichgewicht liegt bei einem polymeren Volumenanteil von 0.9867. Dieses Ergebnis besagt demnach, dass 1.33 % Volumenanteile Wasser sich bei Erreichen des Quellungsgleichgewichts im Kunststoff befinden. Das erscheint auf den ersten Blick unerwartet, da Außenanwendungen aus PMMA (z.B. Plexiglas®) das alltägliche Leben bestimmen und der Anwender eine Quellung nicht erwarten würde. Beispielsweise werden Lärmschutzwände, Dächer bei Gewächshäusern und Schutzvisiere in Motorradhelmen heutzutage aus PMMA hergestellt.[87] Diese sind ständigen Witterungseinflüssen ausgesetzt, wie Regen, häufigen Schwankungen der Luftfeuchte und Temperaturschwankungen. Im Falle des Schutzvisieres für einen Motorradhelm kommen noch die Schwankung der Temperatur durch die Körperwärme und der kontinuierlich ausgeatmete Wasserdampf des Trägers hinzu. Obwohl die Quellung von PMMA durch Wasser nach der MKA-Gleichung minimal erscheint, kommt es dennoch bei Außenanwendungen, wie organischen Verglasungen und PKW-Heckleuchten, zu quellungsbedingten Spannungsrissen und damit zu Materialversagen.[88] Demzufolge bildet die MKA-Gleichung die Realität für diesen Fall entsprechend gut ab.

Die Quellung von PVAc ist im Vergleich zu PMMA etwas stärker ausgeprägt und erreicht bei einem Volumenanteil des Polymers von 0.9300 sein Quellungsgleichgewicht. Zwar besitzt PMMA, wie Tab. 5 und Abb. 29 zeigen, eine höhere Affinität zu Wasser als PVAc, dennoch ist das ausschlaggebende Kriterium für die Quellung des Polymers der FLORY-HUGGINS-Interaktionsparameter χ. Dieser berücksichtigt nicht nur die Mischungsenthalpie zwischen Polymer und Wasser, sondern auch die Entropie. Wird sich an dieser Stelle dem Hydrolyseprodukt von PVAc zugewendet, nämlich PVOH, kann aus Abb. 48 entnommen werden, dass der PVOH kein Quellungsgleichgewicht erreicht, sich also vollständig löst. Dies ist nur bedingt richtig. Es ist bekannt, dass sich teilhydrolysierte PVOHs (Hydrolysegrad: 88 %, M_w = 26600 g·mol^{-1}) nahezu vollständig bei Umgebungsbedingungen in Wasser lösen[62], was die MKA-Gleichung auch genauso voraussagt. Ein vollhydrolysierter PVOH (Hydrolysegrad: 98 %, M_w = 24700 g·mol^{-1}), welcher fast ausschließlich aus hydrophilen –OH-Seitengruppen besteht, besitzt andererseits eine Löslichkeit von weniger als 20 %.[62] Zusätzlich zu den Literaturwerten wurden Untersuchungen zur Löslichkeit von unterschiedlichen PVOH-Typen in Wasser im Abschnitt 6.5 durchgeführt. An dieser Stelle sei gesagt, dass die gemessene Löslichkeit des besagten, vollhydrolysierten PVOH's (Hydrolysegrad: 98 %, M_w = 24700 g·mol^{-1}) nach 5 min bei 20 °C bei fünf Massenanteilen (siehe Abb. 59, Seite 114) liegt. Ein vollhydrolysierter

PVOH besitzt höhere kristalline Anteile,[89,90] welche sich in Wasser bei einer Temperatur von 20 °C nicht lösen.[62] An dieser Stelle versagt die MKA-Gleichung, da der verwendete Interaktionsparameter für einen vollhydrolysierten PVOH in stark verdünnter Polymerlösung bestimmt wurde.[84,85] Es bleibt an dieser Stelle zu erwähnen, dass der Interaktionsparameter auch eine Konzentrationsabhängigkeit besitzt, welche häufig negiert wird[40] und der diskutierte Parameter für PVOH bei starker Verdünnung ($\varphi_P \rightarrow 0$) bestimmt wurde. Den Einfluss, den die Kristallite bei der Quellung ausüben, nämlich gerade nicht in Lösung zu gehen, würde sich bei höheren Konzentrationen in einem Interaktionsparameter größer 0.5 äußern. Die oben gezeigte Kurve für PVOH stimmt in letzter Hinsicht damit für teilhydrolysierte PVOHs über einen ausgedehnten Konzentrationsbereich, für vollhydrolysierte PVOHs aber nur bei extremer Verdünnung.
Die Methodik und die Überlegungen, welche zu Abb. 48 führten, können im Rahmen dieser Arbeit auch zu der Berechnung des Interaktionsparameters χ verwendet werden. Im Quellungsgleichgewicht entsteht aus Gl. 31 die folgende Gleichung (Gl. 33), welche nach dem Interaktionsparameter χ aufgelöst werden kann (Gl. 34).

$$\mathbf{0} = \frac{\mathbf{2}\boldsymbol{V_M}\boldsymbol{\sigma_{sl}}}{\boldsymbol{r}} + \boldsymbol{RT}\left\{\boldsymbol{ln}\left(\mathbf{1} - \boldsymbol{\varphi_{P,GG}}\right) + \boldsymbol{\varphi_{P,GG}} + \boldsymbol{\chi}\boldsymbol{\varphi_{P,GG}}^{\mathbf{2}}\right\} \qquad \textbf{Gl. 33}$$

$$\boldsymbol{\chi} = \frac{\mathbf{2}\boldsymbol{V_M}\boldsymbol{\sigma_{sl}}}{\boldsymbol{rRT}\boldsymbol{\varphi}^{\mathbf{2}}_{\boldsymbol{P,GG}}} - \frac{\mathbf{ln}\left(\mathbf{1} - \boldsymbol{\varphi_{P,GG}}\right)}{\boldsymbol{\varphi}^{\mathbf{2}}_{\boldsymbol{P,GG}}} - \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\varphi_{P,GG}}} \qquad \textbf{Gl. 34}$$

Hierbei sind nur die Parameter φ_P und σ_{sl} unbekannt. Der Polymeranteil im gequollenen Partikel kann aus den Abb. 46 und Abb. 47 mittels der folgenden simplen Gleichung berechnet werden (Gl. 35). Die genannten Abbildungen basieren wiederum auf den Messungen der optischen Mikroskopie.

$$\boldsymbol{\varphi_{P,GG}} = \frac{\boldsymbol{V_{Partikel,0}}}{\boldsymbol{V_{Partikel,GG}}} \qquad \textbf{Gl. 35}$$

Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und dem Dispersionspulver kann aus den bestimmten freien Oberflächenenergien und der Oberflächenspannung entsprechend Gl. 5 berechnet werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das Anti-Blockmittel den Haupteinfluss auf die Oberflächenenergie ausübt, wie im Abschnitt 6.3.7 intensiv diskutiert. Streng genommen gilt die Berechnung der Grenzflächenspannung in Gl. 34 nur zwischen dem Polymer und dem Wasser, da das Anti-Blockmittel nicht zur Quellbarkeit beiträgt. Die Folge wäre, aufgrund der niedriger angenommenen Grenzflächenspannung,

eine verstärkte Wasseraufnahme, welche in der Realität nicht existent ist. In Anbetracht der Ergebnisse von Abb. 48 ist der KELVIN-Term (Gl. 17), welcher die Grenzflächenspannung eines Polymerpartikels und der Quellflüssigkeit berechnet, um fünf Größenordnungen kleiner als der FLORY-HUGGINS-Term (Gl. 18) und übt somit kaum einen Einfluss auf das Quellungsgleichgewicht aus. Der KELVIN-Term spielt für das Quellungsgleichgewicht erst eine Rolle, wenn das betrachtete Partikel eine Größe einiger Nanometer besitzt. Die Abweichung, welche somit bei der Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Polymer auftritt, wird sich in der fünften Nachkommastelle für den Interaktionsparameter bewegen und ist damit zu vernachlässigen. Die Fehler in der Berechnung des Interaktionsparameters χ werden mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung durch die partiellen Ableitungen der fehlerbehafteten Größen σ_{sl} und φ_P berechnet. Zu der Durchführung der Fehlerberechnung sei hier auf die entsprechende Literatur verwiesen.[91] Die folgende Abbildung zeigt die bestimmten Interaktionsparameter für das erste Probenset (Abb. 49).

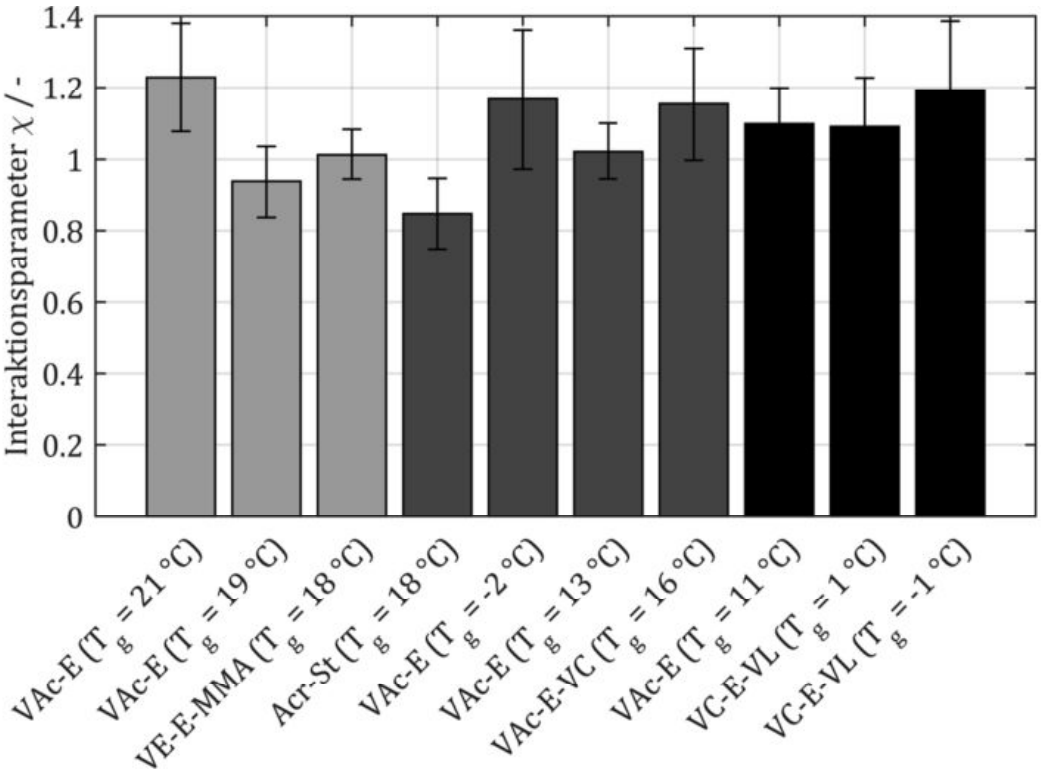


Abb. 49: Bestimmte Interaktionsparameter χ für die Proben der Testmatrix 1 mit Angabe der Standardabweichung, berechnet mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung. Da die ermittelten Werte sehr ähnlich sind, wird ein Haupteinfluss des PVOH's vermutet.

Die in Abb. 49 ermittelten Interaktionsparameter liegen in dem Bereich zwischen PVOH und PVAc (vgl. Tab. 8). Dies war auch so zu erwarten, da alle Proben einen PVOH als Matrixmaterial besitzen und die meisten der untersuchten Proben ein PVAc-haltiges Latexsystem besitzen. Der relative Fehler dieser Bestimmungsmethode liegt zwischen 7-

16 % und kann in Anbetracht der 10-fach Bestimmung des Polymergehaltes für Einzelpartikel als hervorragend betrachtet werden. Vor allem wenn bedacht wird, dass die Partikel einerseits, wie in diesem Abschnitt beschrieben, keine perfekte sphärische Gestalt haben und andererseits, wie im Abschnitt 6.3.6 in Abb. 23 gezeigt, sich auch noch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Es ist durchaus zu bemerken, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Dispersionspulvern, trotz ihrer verschiedenen Latexsysteme, kaum aufgrund der Standardabweichung zu unterscheiden sind. Dies lässt den Schluss zu, dass hauptsächlich der PVOH die Quellbarkeit und damit einen Teil der Redispergierbarkeit beeinflusst. Um dies zu überprüfen, zeigt die folgende Abbildung die bestimmten Interaktionsparameter für die PVOH-modifizierten Pulver (Abb. 50).

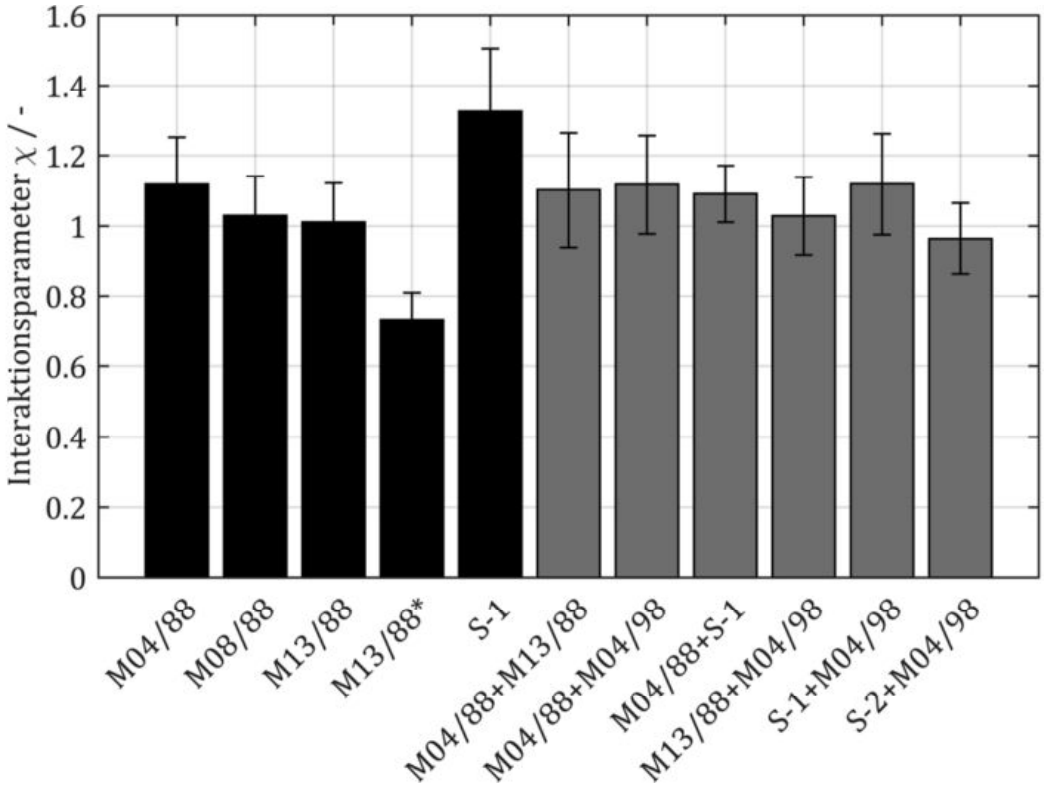


Abb. 50: Bestimmte Interaktionsparameter χ für die PVOH-modifizierten Proben mit Angabe der Standardabweichung, berechnet mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung. Ein geringer Einfluss auf den Interaktionsparameter geht von der Kettenlänge (M04/88 vs. M13/88) des PVOH's und dessen Modifizierung (S-1) aus, den größten Einfluss besitzt aber die Menge an PVOH (M13/88*).

Die Abbildung zeigt zunächst, dass mit steigender Kettenlänge der Interaktionsparameter χ kleiner wird. Das Dispersionspartikel quellt damit stärker, je höher die molare Masse des eingesetzten PVOH's ist. Weiter zeigt die Modifizierung eines vollhydrolysierten PVOH's, Probe S-1, einen erhöhten Interaktionsparameter. Die Quellbarkeit eines vollhydrolysierten PVOH wäre auch niedriger zu erwarten, da er höhere kristalline Anteile besitzt, welche entsprechend nicht quellbar sind. Den größten Einfluss auf den Interaktionsparameter hat die Zusammensetzung des Dispersionspulvers. Dies wird be-

sonders deutlich bei einem Vergleich von M13/88 und M13/88*. Die beiden Proben unterscheidet, dass die letztgenannte Probe einen um den Faktor 2.22 höheren Gewichtsanteil von PVOH besitzt. Da PVOH stärker durch Wasser gequollen wird als PVAc, fällt der Interaktionsparameter mit steigendem PVOH-Gewichtsanteil und entsprechend steigt auch die Quellbarkeit des Dispersionspartikels an. Ein Dispersionspartikel wird sich also eher wie PVOH bei der Quellung verhalten und weniger wie ein PVAc-Latex. Dies zeigt Abb. 50 sehr deutlich, da der bestimmte Wert näher an dem reinen Wert für PVOH (χ_{PVOH} = 0.494[84,85]) liegt, als dem von PVAc (χ_{PVAc} = 2[82]). Bezugnehmend auf ein Dispersionspulver, welches möglichst schnell und vollständig in Wasser redispergieren soll, wäre die Erhöhung des Gesamt-PVOH-Anteils zur Steigerung der Quellfähigkeit von Vorteil. Die gesteigerte Wasseraufnahme würde entsprechend den Quelldruck im Partikel erhöhen und damit zu Spannungsrissen führen. Das Partikel würde schließlich in kleinere Bruchstücke zerfallen und hierdurch neue Grenzflächen mit Wasser bilden. Einerseits wird dadurch die Oberfläche für die Benetzung vergrößert und andererseits die Diffusionswege bei der Quellung für das Wasser verkürzt. Ein Dispersionspartikel würde in letzter Konsequenz schneller redispergieren. Des Weiteren wäre es von Vorteil, einen teilhydrolysierten PVOH gegenüber einem vollhydrolysierten, modifizierten PVOH (vgl. Abb. 47, M13/88 und S-1) zu verwenden. Die maximale Aufnahmefähigkeit für Wasser ist mit dem teilhydrolysierten PVOH höher, als sein modifiziertes, vollhydrolysiertes Pendant.

6.4.6 *Quellungskinetik von Dispersionspartikeln*

Die Teilchendurchmesser wurden über die Zeit bestimmt, auf den Anfangsdurchmesser normiert und anschließend quadriert. Die Zeit wurde entsprechend dem d^2-Gesetz, welches im Abschnitt 6.4.3 erläutert wurde, auf das Quadrat des Anfangsdurchmessers normiert. Das d^2-Gesetz besagt damit, dass die Änderung des quadrierten Teilchendurchmessers, was etwa der Oberfläche entspricht, linear von einer Konstanten und der Zeit abhängt.[92] Bisher wurde dieses Gesetz für die Beschreibung von Verdampfungsvorgängen verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit soll an dieser Stelle geprüft werden, ob eine Eignung für Quellvorgänge vorliegt. Bezugnehmend auf die von M. GRIESING durchgeführte Arbeiten, konnte das d^2-Gesetz bereits für die Trocknung von VAc-E-Copolymerdispersionen verwendet werden und Verdunstungsraten bestimmt werden.[7] Diese sind den hier untersuchten Systemen äquivalent und schließen damit eine Eignung nicht aus. Die folgende Abbildung enthält die nach dem d^2-Gesetz aufgetragenen normierten Teilchendurchmesser und die entsprechende normierte Zeit für zehn Einzelpartikel des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C) (Abb. 51).

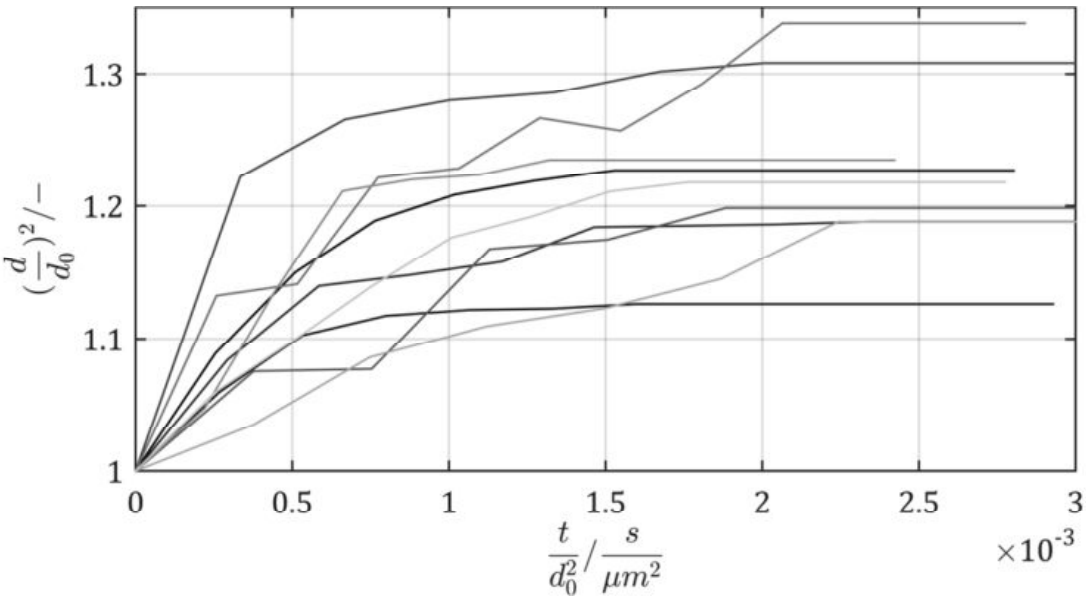


Abb. 51: Auf den Anfangsdurchmesser normierter Durchmesser aufgetragen gegen die normierte Zeit. In verschiedenen graustufen sind zehn Quellungsmessungen von Pulverpartikeln des Pulvers der Testmatrix 1 VAc-E (T_g = 11 °C) gezeigt. Es wurden Partikel einer Größe von 25-80 µm zur Auswertung verwendet.

Abb. 51 zeigt, dass der Verlauf der Messung der zehn Einzelpartikel zumindest anfangs ähnlich ist und sich annähernd linear verhält. Anschließend zeigt jeder der Verläufe ein Plateaubereich, welcher eine Sättigung des Partikels mit Wasser und damit das Ende des Quellungsvorgangs aufzeigt. Dabei ist die Aufnahmefähigkeit eines Einzelpartikels, wie die Abbildung zeigt, keineswegs identisch. Dies hat drei Gründe: Die Partikel besitzen, wie auch die Arbeiten von M. GRIESING beschreiben,[7] einen Hohlraumanteil, welcher bei der Trocknung des Dispersionspartikels auftreten kann. Dieser Hohlraum trägt einerseits nicht zur Quellung bei, andererseits können die quellbaren Anteile des Partikels aber in das Innere quellen. Dies würde das Ergebnis verfälschen. Im Extremfall könnte ein Partikel seinen Partikeldurchmesser beibehalten und damit suggerieren, dass er keine Quellbarkeit aufweist, da die Volumenänderung durch den Hohlraumanteil kompensiert wird. Hohlraumanteile können zwar optisch erfasst werden, wenn das Material ausreichend optisch durchlässig ist und der Hohlraumanteil entsprechend groß ist, dies wird aber durch die zunehmende Trübung des Partikels beim Quellvorgang erschwert, wie in Abb. 52 deutlich ab 2.5 Sekunden zu erkennen ist. Außerdem können Hohlraumbereiche, welche unterhalb des optischen Beugungslimits (ca. < 2 µm) sind, auch unter besten Bedingungen, nicht optisch aufgelöst werden.

Der zweite Grund wurde bereits im Abschnitt 6.3.9 thematisiert: Die Zusammensetzung des Dispersionspulvers scheint keineswegs homogen zu sein. Dies ist zwar bei industriell hergestellten Produkten in Kauf zu nehmen und spielt bei kommerziellen Anwen-

dungen in der Regel eine untergeordnete Rolle, führt bei der hier durchgeführten Methode aber zu Abweichungen in der Quellbarkeit der Einzelpartikel. Die variierende Zusammensetzung könnte an dieser Stelle durch eine Erhöhung der Messanzahl an Einfluss verlieren und so die Standardabweichung der Messung erniedrigen. Die Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen um den Faktor zehn würde die Präzision zwar erhöhen, der experimentelle Aufwand wäre bei 21 Proben aber nicht gerechtfertigt. Da die Analyse der Einzelpartikel aufgrund ihrer Beweglichkeit bei der Messung nicht automatisiert werden kann, steigt der Zeitbedarf exponentiell an. Dies ist nicht mit der Aufgabenstellung, eine kosten- und zeiteffektive Methode zu finden, in Einklang zu bringen. Diesen Nachteil haben alle optischen Verfahren, egal ob es sich um optische Mikroskopie oder Elektronenmikroskopie handelt. Die statistische Sicherheit ist erst ab einem ausreichend großen Ensemble an Einzelpartikeln gewährleistet. Besonders bei biologischen Fragestellungen, welche bevorzugt optische Verfahren einsetzen, wird die Entwicklung der quantitativen Bildanalyse seit geraumer Zeit voran getrieben.[93,94,95]

Als dritter Grund kann die Bestimmung des Durchmessers und damit auch die Volumenberechnung angeführt werden. Diese gehen von kreisrunden Partikeln in der optischen Ebene und von sphärischen Partikeln in dreidimensionaler Ebene aus. Die Auswertung beschränkt sich zwar auf kreisrunde Partikel, wie im Abschnitt 6.4.2 beschrieben, die Beobachtungsebene ist aber zweidimensionaler Natur. Es ist während der Messungen vorgekommen, dass ein kreisrundes Partikel nach der Quellung nicht mehr rund erscheint. Dies kann wiederrum auf zwei Gründe zurückzuführen sein: Zum einen fängt das Partikel an sich zu bewegen, wenn es durch das Wasser benetzt wird und dreht sich um sich selbst. Hierdurch kann das Partikel als nicht sphärisch erkannt werden und wird damit von der Auswertung ausgeschlossen. Zum anderen können die Partikel nicht nur untereinander andere Zusammensetzungen besitzen, es kann auch innerhalb des Partikels zu Inhomogenitäten kommen. Dies würde zu einer anisotropen Quellung führen, wodurch das Partikel seine sphärische Form verliert. Diese beiden Vorgänge können optisch unterschieden werden, indem zum Beispiel Fehlstellen eines Partikels beobachtet werden. Dreht sich das Partikel, wird sich die Fehlstelle mitdrehen. Quillt das Partikel anisotrop, so wird die Fehlstelle an demselben Ort verweilen. Diese Beobachtung ist selbstverständlich nur qualitativer Natur und eignet sich nicht um die anisotrope Quellung quantitativ zu beschreiben.

Die folgende Abbildung (Abb. 52) zeigt anhand einer zeitabhängigen Mikroskopaufnahme ein quellendes Partikel mit Hohlraumanteil. Bei der Diffusion werden die optisch homogenen und klaren Partikel (siehe Abb. 52 bei 0 und 0.5 Sekunden) durch die Auf-

nahme von Wasser trübe. Die Trübung resultiert aus der stärkeren Wasseraufnahmefähigkeit der PVOH-Matrix im Gegensatz zu den Primärlatices.

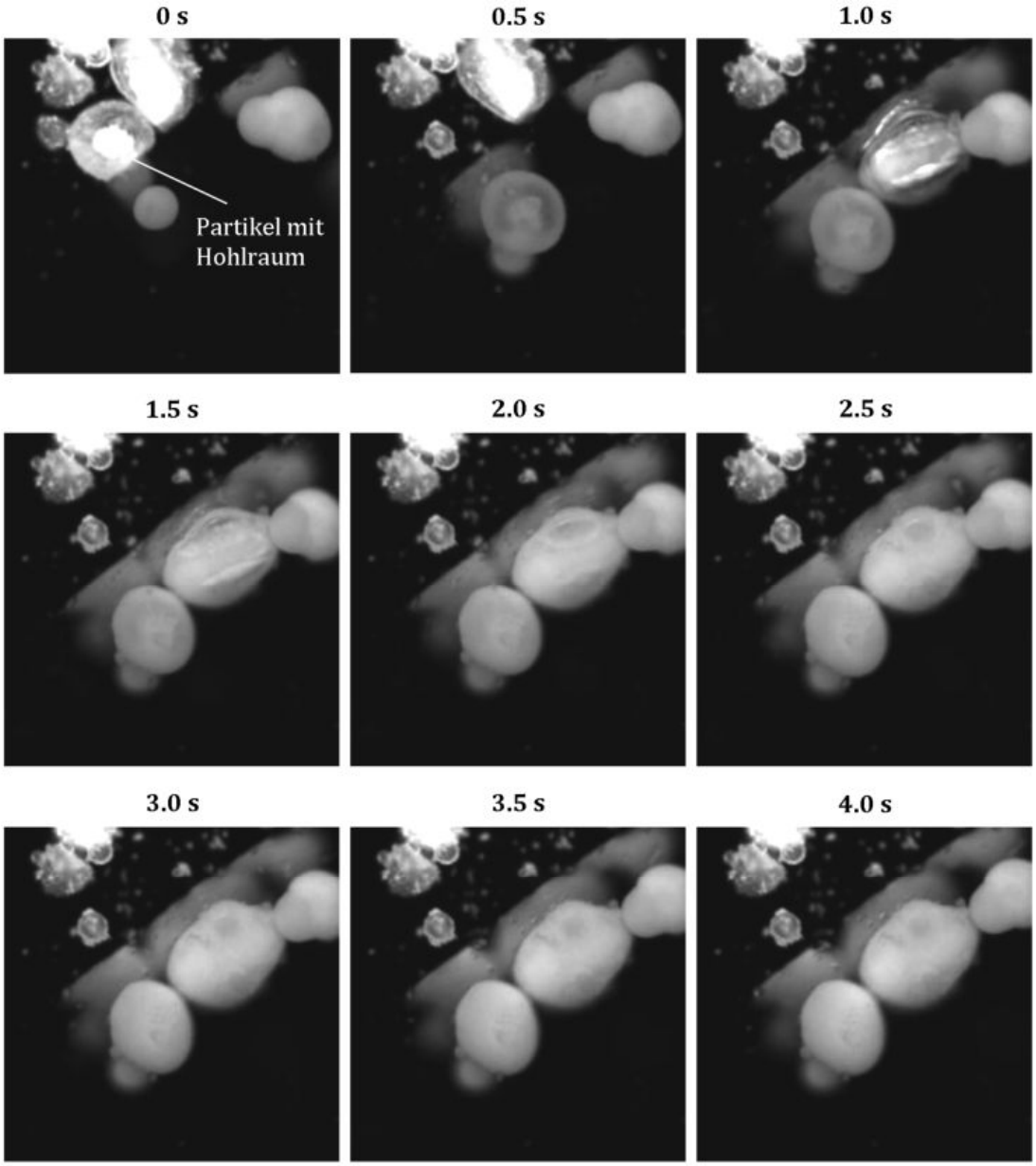


Abb. 52: Partikel mit Hohlraumanteil, welches über einen Zeitraum von 4 Sekunden quillt. Während zu Anfang der Hohlraumanteil noch deutlich zu erkennen ist, kann ab 2.5 Sekunden der Hohlraum nur noch erahnt werden.

Die Abb. 52 verdeutlicht, dass einige der Sekundärpartikel auch Hohlraumanteile besitzen. Dies bedeutet für den im Abschnitt 6.2.1 postulierten Teilabschnitt der Redispergierung (Benetzung), dass bei einem Hohlraumanteil auch der Hohlraum mit Wasser benetzt werden muss. Dies spielt für das „Aufschwimmen“ eines Dispersionspulvers eine zentrale Rolle, da ein innen nicht benetztes Dispersionspartikel Luft enthält, welche die Dichte des Partikels erniedrigt und ein „Aufschwimmen“ begünstigt.

Im Abschnitt 6.4.5 wurde bereits angedeutet das, bis auf wenige Ausnahmen, die Partikel einen Gleichgewichtsdurchmesser während der Quellung erreichten. Es ist nur ein einziges Mal gelungen, trotz mehrstündigen Beobachtungen von Einzelpartikeln (max. 8 h), ein tatsächlich zerfallendes Partikel ohne den Einsatz von Energieeintrag (z.B. durch stoßweise Zugabe von Wasser und dadurch die Auslösung einer konvektiven Strömung) aufzuzeichnen. Eine Bilderabfolge, in welcher das Partikel über 40 Sekunden beobachtet wird, zeigt die nachfolgende Abbildung (Abb. 53).

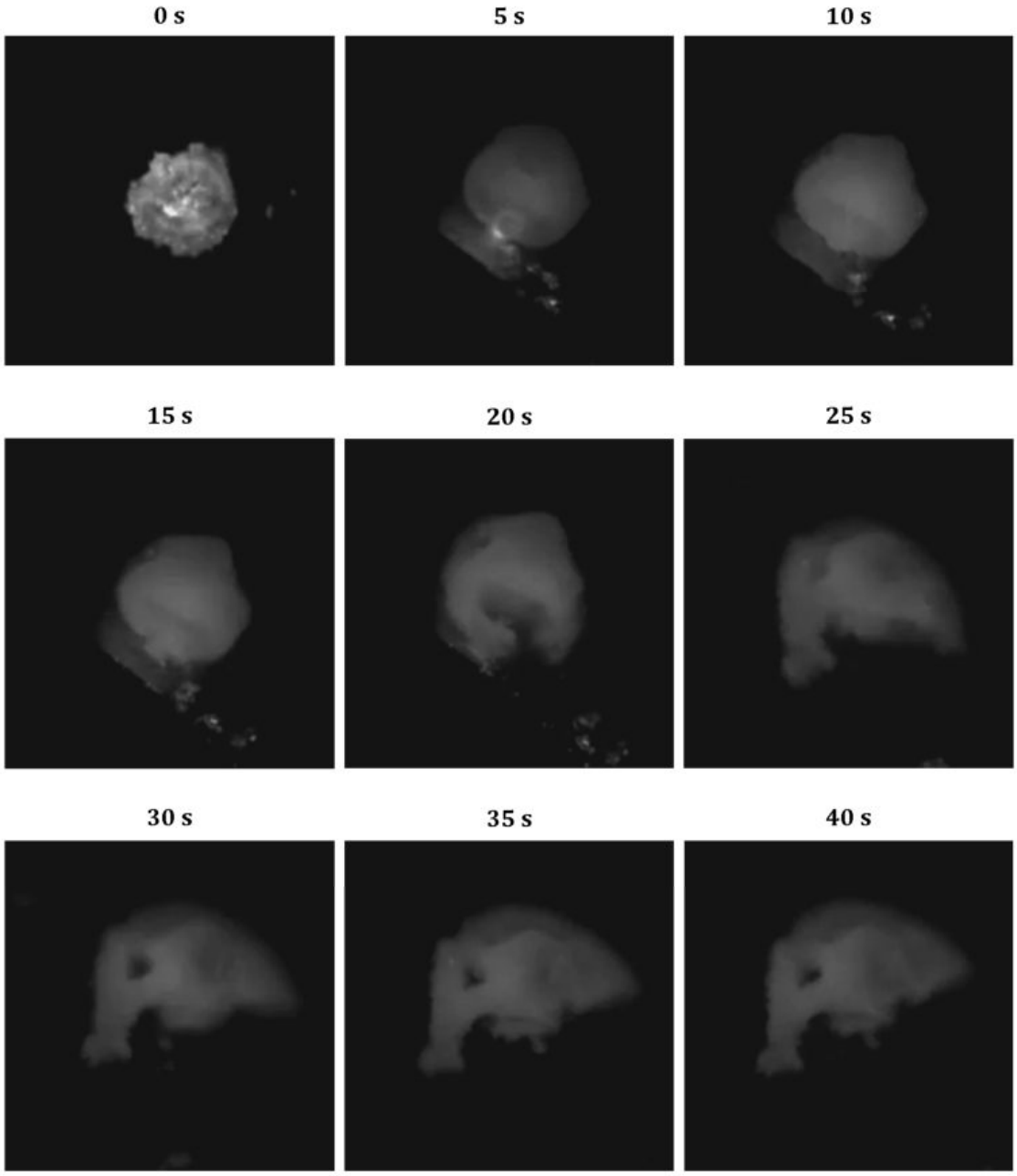


Abb. 53: Bilderabfolge eines zerfallenden Partikels, beobachtet über einen Zeitraum von mehreren Minuten. In der Abfolge wird nur ein Ausschnitt bis 40 Sekunden gezeigt, da hiernach keine weitere Auflösung des Partikels zu erkennen ist.

Dieses Beispiel zeigt eindeutig, dass es innerhalb des Partikels zu Inhomogenitäten in der Zusammensetzung kommen muss und daher zu anisotropen Quellen und Auflösen des Partikels. Dagegen ist es, anders als erwartet, bis auf diesen Einzelfall nicht dazu gekommen, dass sich ein Partikel teilweise, geschweige denn vollständig aufgelöst hätte. Das Ergebnis befindet sich im Widerspruch zu den Erwartungen, dass sich die Partikel innerhalb eines Beobachtungszeitraums von bis zu acht Stunden ohne Einwirkung von außen auflösen/redispergieren. Dies lässt den Schluss zu, dass es zu einer vollständigen Redispergierung innerhalb eines realistischen Zeitrahmens nur durch zusätzliche Energiezufuhr, zum Beispiel Rühreintrag, kommen kann. Zusätzlich zu dem oben genannten Einzelfall eines zerfallenden Partikels konnte im Rahmen der Arbeiten nur noch ein weiteres Partikel beim Zerfallen beobachtet werden (Abb. 54).

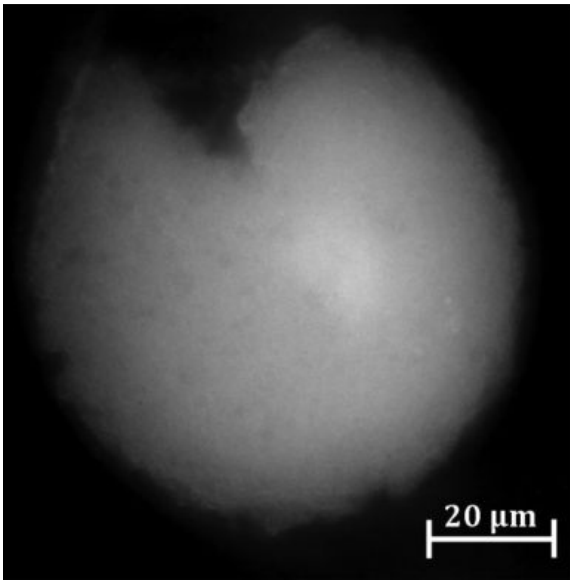


Abb. 54: Nach der Benetzung und Quellung aufgebrochener Sekundärpartikel des Pulvers VAc-E (T_g = 19 °C). Die Aufnahme wurde im Dunkelfeld durchgeführt bei einer 100x-fachen Vergrößerung. Das Partikel ist fünf Sekunden nachdem der Quellvorgang abgeschlossen war (Partikeldurchmesser ändert sich nicht mehr) ohne äußere Einwirkung wie dargestellt aufgebrochen. Anschließend behielt das Partikel seine Form und Position.

Die beiden Beobachtungen der Abb. 53 und Abb. 54 bestätigen den in Abschnitt 6.2.3 aufgestellten Mechanismus des Partikelzerfalls. Dieser kann, wie beschrieben, über den Zerfall in mehrere große Bruchstücke aufgrund von Spannungsrissbildung durch Rühreintrag, Quelldruck oder intrapartikulärer Spannungen erfolgen. Dabei zeigt Abb. 53 wie das runde Partikel aufgrund von Wasseraufnahme „auseinander klappt“, was ein Hinweis auf intrapartikuläre Spannungen ist. In der Abb. 54 hingegen wird ein Partikel gezeigt, welchem einerseits einzelne Primärlatices an seiner Außenschale abgeschert worden sind, andererseits das Partikel einen deutlichen Spannungsriss aufzeigt, was im weiteren Verlauf zum Aufbruch des Partikels führen würde. Damit erscheint der in Abschnitt 6.2.3 gezeigte Mechanismus, welcher auf zwei Wegen vom gequollenen Partikel zur isolierten Primärlatex führt, als naheliegend. Ob der Weg des Partikelzerfalls eher über die Abscherung von Primärlatices oder eher über einen Partikelbruch erfolgt, liegt

wahrscheinlich an Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur, Elastizität des Dispersionspartikels und des Quellverhaltens des Partikels. Um dazu genauere Aussagen zu treffen, wären weitere Untersuchungen nötig.
Die folgende Abbildung (Abb. 55) zeigt den Verlauf der Mittelwerte der zehn Einzelpartikelmessungen und die Standardabweichung zuzüglich der linearen Regression im Anfangsbereich am Beispiel des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C).

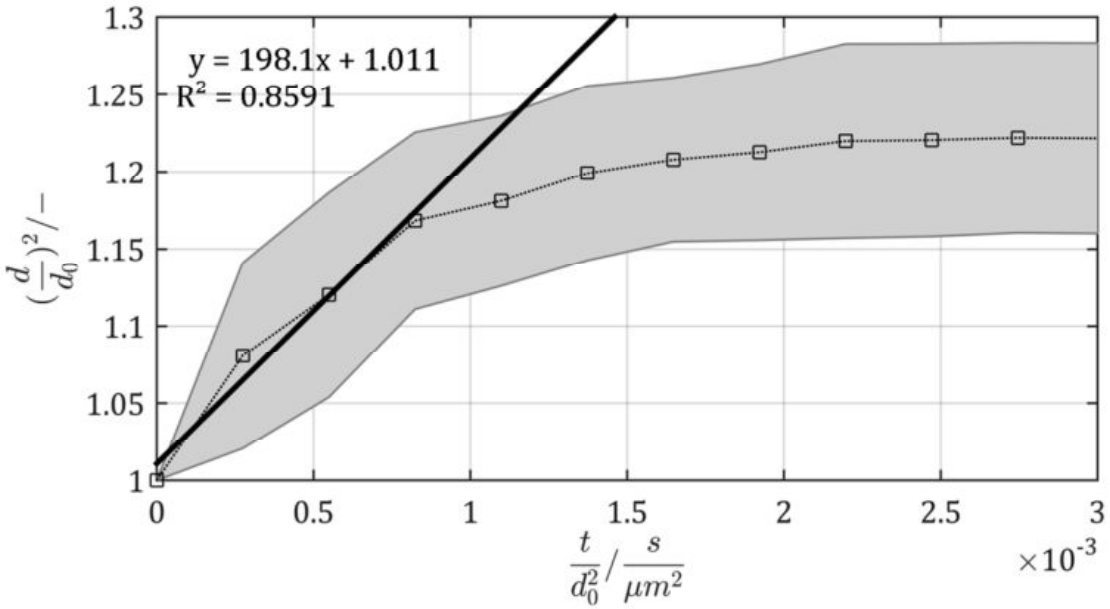


Abb. 55: Gemittelter auf den Anfangsdurchmesser normierter Durchmesser aufgetragen gegen die normierte Zeit mit Angabe der Standardabweichung und linearer Regression im linearen Bereich (0-1 10^{-3} s·µm^{-2}). Gemittelt wurde hierbei über die zehn Quellungsmessungen des Pulvers VAc-E (T_g = 11 °C) aus Abb. 51.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, verhält sich die Quellung nur für den Anfangsbereich annähernd linear, um schließlich einen Gleichgewichtswert zu erreichen. Das Erreichen eines Gleichgewichts wurde in dieser Form erwartet, wie zu Beginn des Abschnittes 5.4 mittels der MKA-Gleichung (Gl. 32) vorausgesagt. Bei fortschreitender Versuchszeit steigt die Standardabweichung des Kurvenverlaufes aufgrund der nicht vollständig auszuschließenden Hohlräume im Partikel (siehe Abb. 52) und der unterschiedlichen Zusammensetzung von Partikel zu Partikel (siehe Abb. 53). Dies hat auch einen Einfluss auf das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression. Daran wird ersichtlich, dass eine andere Beschreibung zur Quellung von Einzelpartikeln nötig sein wird. Wie Anfangs angedeutet, scheint ein exponentiell limitiertes Wachstum vorzuliegen, welches zusätzlich mittels der MKA-Gleichung beschrieben werden kann. Im Folgenden wird daher eine solche neue Beschreibung der Quellung von Einzelpartikeln dargelegt.
Aus der Mathematik sind Beschreibungen von exponentiell limitiertem Wachstum hinreichend genau beschrieben und folgen der allgemeinen Gleichung (Gl. 36)[91]:

$$\boldsymbol{B(t) = S - (S - B_0)e^{-k \cdot t}} \qquad \textbf{Gl. 36}$$

In der vorliegenden Gleichung sind *B(t)* der Funktionswert zum Zeitpunkt *t*, *S* die sogenannte Schranke, also der maximal erreichbare Funktionswert, B_0 der Startwert, *k* die Zeitkonstante und *t* die Zeit. Die Auftragung nach dem d^2-Gesetz erscheint bei Betrachtung der Abb. 55 als sinnig und da weiterhin ein sphärisches Partikel betrachtet wird, sollte die Auftragung entsprechend beibehalten werden, sodass aus Gl. 36 die nachstehende Gleichung folgt (Gl. 37).

$$\boldsymbol{\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = S - (S - B_0)e^{-k \cdot \frac{t}{d_0^2}}} \qquad \textbf{Gl. 37}$$

Sinngemäß wird die Zeitkonstante k durch die Quellkonstante q ersetzt, also auch der Startwert B_0 durch den Ausdruck $(d(t) \cdot d_0^{-1})^2$, welcher durch die Definition des d^2-Gesetzes in jedem der untersuchten Fälle den Wert 1 aufweist. Hierdurch wird Gl. 37 zu Gl. 38:

$$\boldsymbol{\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = S - (S - 1)e^{-q \cdot \frac{t}{d_0^2}}} \qquad \textbf{Gl. 38}$$

An dieser Stelle bleibt die einzige Unbekannte die sogenannte Schranke *S*, also der maximal erreichbare Funktionswert. In dem durch die Gl. 38 beschriebenen Zusammenhang, muss es entsprechend ein Ausdruck sein, der den Gleichgewichtsdurchmesser des Partikels beschreibt. Es ist möglich, diesen Wert graphisch aus der Abb. 55 zu bestimmen (beispielhaft in Abb. 56 gezeigt) und in Gl. 38 zu verwenden, wodurch die folgende Gleichung erhalten wird (Gl. 39).

$$\boldsymbol{\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = \left(\frac{d_{GG}}{d_0}\right)^2 - \left(\left(\frac{d_{GG}}{d_0}\right)^2 - 1\right)e^{-q \cdot \frac{t}{d_0^2}}} \qquad \textbf{Gl. 39}$$

Hierdurch lässt sich der in Abb. 55 gezeigte Verlauf gut beschreiben, allerdings ist eine graphische Auswertung nicht immer erkenntnisfördernd. Eine elegantere Variante wäre ein Bezug zur MKA-Gleichung, welche das Quellungsgleichgewicht der Sekundärpartikel

beschreiben kann. Außerdem lässt sich zeigen, dass der Polymeranteil im Gleichgewichtszustand $\varphi_{P,GG}$ mit dem Gleichgewichtspartikeldurchmesser d_{GG} zusammenhängt:

$$\boldsymbol{\varphi_{P,GG} = \frac{V_{Partikel,0}}{V_{Partikel,GG}} = \frac{\frac{1}{6}\pi d_0^3}{\frac{1}{6}\pi d_{GG}^3} = \left(\frac{d_0}{d_{GG}}\right)^3} \qquad \textbf{Gl. 40}$$

$$\boldsymbol{\left(\frac{d_0}{d_{GG}}\right)^2 = \varphi_{P,GG}{}^{\frac{2}{3}}} \qquad \textbf{Gl. 41}$$

$$\boldsymbol{\left(\frac{d(t)}{d_0}\right)^2 = \varphi_{P,GG}{}^{\frac{2}{3}} - \left(\varphi_{P,GG}{}^{\frac{2}{3}} - 1\right) e^{-q\cdot\frac{t}{d_0^2}}} \qquad \textbf{Gl. 42}$$

Die folgende Abbildung (Abb. 56) zeigt wie auch die Abb. 55 die identische Messung, hier aber mit der entsprechenden neuen Auswertung nach Gl. 42.

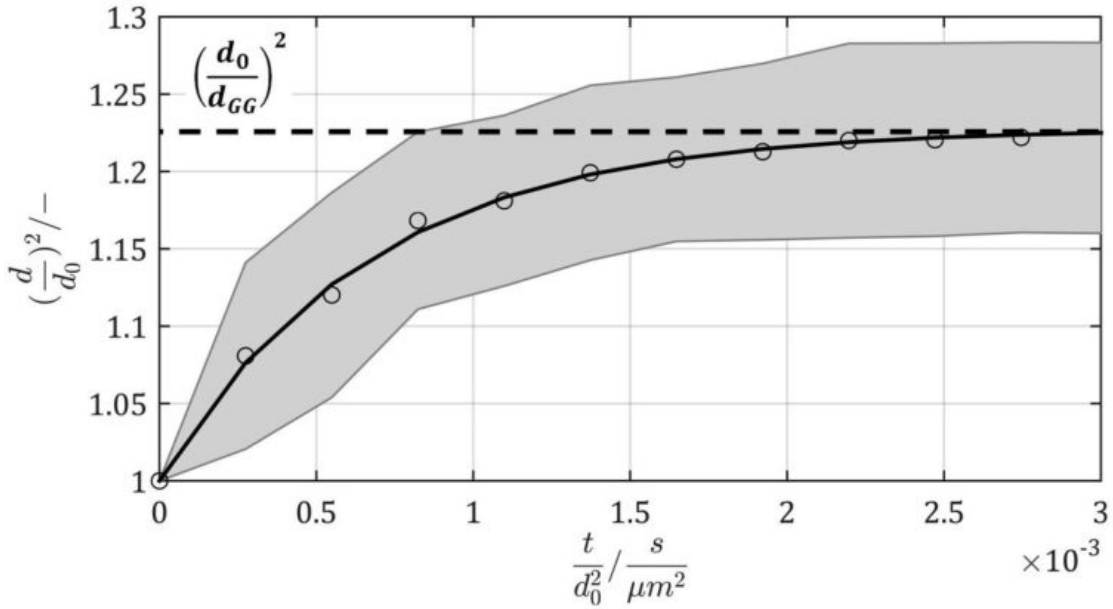


Abb. 56: Gemittelter auf den Anfangsdurchmesser normierter Durchmesser aufgetragen gegen die normierte Zeit mit Angabe der Standardabweichung und Anpassung nach Gl. 42. Gemittelt wurde hierbei über die zehn Quellungsmessungen aus Abb. 51. Die Anpassung gibt den mittleren, normierten Partikeldurchmesser während der Quellung exzellent wieder. Die gestrichelte Linie verdeutlicht das Quellungsgleichgewicht.

Die Abb. 56 zeigt eine deutlich bessere Anpassung an die experimentell ermittelten Werte, als das klassische d^2-Gesetz. Es kann mithilfe von Gl. 41 der Gleichgewichtsdurchmesser direkt aus dem Gleichgewichtspolymeranteil $\varphi_{P,GG}$ errechnet werden. Dieser kann entweder aus den optischen Mikroskopiemessungen gemäß Gl. 35 berechnet werden oder bei einem bekannten Interaktionsparameter χ durch die numerische Lösung von Gl. 33 bestimmt werden. Da selbst der einfachste Computer mit entsprechender Soft-

ware (z.B. *MatLab*) solche sogenannten *Solver* zur numerischen Lösung von Gleichungen verwenden kann, ist die beschriebene Berechnung von $\varphi_{P,GG}$ heutzutage keine Herausforderung mehr. Die damit einzige verbleibende Variable ist der Quellkoeffizient *q*, welcher zur Anpassung der Funktion an die Messdaten bereit steht. Dieser kann ebenso wie vorher $\varphi_{P,GG}$ mittels numerischer Lösung der Gl. 42, bzw. Anpassung an die Mittelwerte der Partikeldurchmesser gegen die normierte Zeit, bestimmt werden. Mit der eben genannten Vorgehensweise ist es damit möglich, den mittleren Quellungsverlauf eines Einzelpartikels, anhand seines Interaktionsparameters und der Gl. 39, genau voraus zu sagen. Des Weiteren kann der ganze Wertebereich in der Auswertung berücksichtigt werden und nicht nur ein limitierter Bereich. Die Gl. 42 beschreibt auch den Übergang in den Gleichgewichtszustand hervorragend. Die so bestimmten Quellkoeffizienten für die unterschiedlichen Latexproben können in der folgenden Abbildung zusammen gefasst eingesehen werden (Abb. 57).

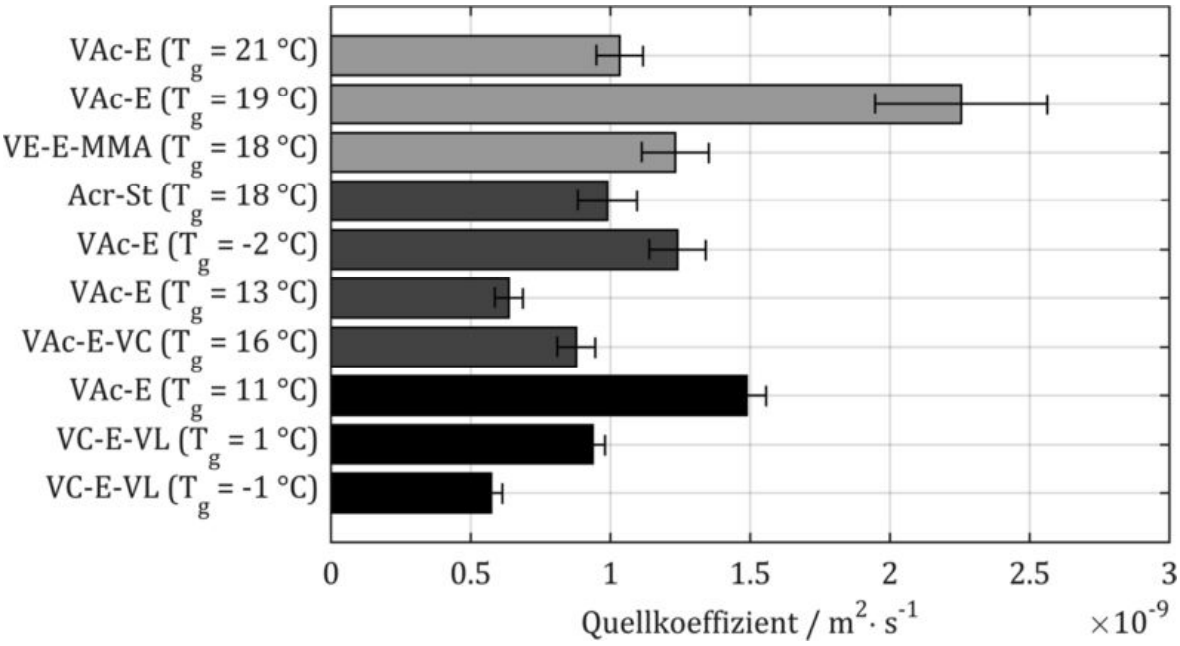


Abb. 57: Berechneter Quellkoeffizient (Diffusionskoeffizient) aus den Quellungsmessungen an Einzelpartikeln je Latexpulver mit Angabe der Standardabweichung. Zur Mittelung wurden jeweils zehn Einzelmessungen ausgewertet. Der Koeffizient wurde gemäß Gl. 42 aus der Anpassung an der gemittelten Quellungsmessung (vgl. Abb. 55) berechnet, die angegebene Standardabweichung entspricht dem Vertrauensintervall für den Quellkoeffizienten *q* aus der Anpassung.

Der Quellkoeffizient kann anhand von Abb. 57, je nach Pulver, als sehr unterschiedlich angesehen werden. Im Gegensatz zu Abb. 46, in welcher keine signifikanten Unterschiede zwischen den Pulvern bezüglich der Volumenanteile Wasser auftreten. Auch wenn die Ergebnisse der beiden Abbildungen derselben Methode entspringen, müssen diese nicht unbedingt identische Trends aufzeigen. Abb. 57 betrachtet die Ergebnisse aus einer kinetischen Sicht, während Abb. 46 den Gleichgewichtszustand beschreibt.

Wird sich die Gruppe der hydrophilen Pulver angeschaut, so können die drei Pulver relativ eindeutig voneinander unterschieden werden. Das Pulver VAc-E (T_g = 19 °C) besitzt im Vergleich aller Pulver den höchsten Quellkoeffizienten. Partikel dieses Pulvers erreichen also am schnellsten ihren Gleichgewichtsdurchmesser. Die wichtigere Erkenntnis bringt aber der Quellkoeffizient des Pulvers VAc-E (T_g = 21 °C). Dieser ist in dem Bereich vom Pulver VC-E-VL (T_g = 1 °C), welches ein hydrophobiertes Pulver darstellt. Hieraus lässt sich die Schlussfolgerung ableiten, dass ein gut redispergierendes Pulver nicht unbedingt schnell quellen muss.

Die zweite Pulvergruppe weist zwar signifikante Unterschiede voneinander auf, wirklich unterscheidbar sind aber nur die Pulver VAc-E (T_g = -2 °C) und VAc-E (T_g = 13 °C). Dies ist eine interessante Erkenntnis, da die Copolymersysteme identisch sind. Ein Unterschied zwischen den beiden kann wahlweise durch ein anderes Verhältnis der Monomere zueinander erreicht werden oder durch eine Änderung des PVOH-Zusatzes.

In der dritten Pulvergruppe können die Pulver eindeutig unterschieden werden. Die Unterschiede sind mit der steigenden Hydrophobierung begründet, welche sich in einem sinkenden Quellkoeffizient äußert. Dies kann mehrere Gründe haben. Zunächst wären wieder ein mögliches unterschiedliches Monomerverhältnis und eine Veränderung des PVOH genannt, letzteres wahlweise durch die Wahl eines kurz/langkettigeren PVOH oder durch die Menge an Zusatz. Letztlich können auch die im Abschnitt 6.4.4 (siehe auch Tab. 7) durchgeführten Überlegungen eine Rolle spielen. Bei zunehmender Hydrophobierung wird stetig mehr Silan als Modifizierung eingesetzt. Dieses bleibt aber bei der Benetzung von Einzelpartikeln an jenen haften und könnte damit die für die Diffusion und Quellung verfügbaren Grenzflächen blockieren. Dies würde in letzter Konsequenz einen niedrigeren Quellkoeffizienten zur Folge haben.

Um die Leistungsfähigkeit von Gl. 42 zu prüfen, zeigt die folgende Tabelle eine Zusammenfassung für die Pulver der Testmatrix 1 über die jeweils bestimmten Quellkoeffizienten und den entsprechenden Regressionskoeffizienten (Tab. 9).

Tab. 9: Vergleich der ermittelten Quellkoeffizienten *q* und Regressionskoeffizienten R^2 für die Auswertungen nach dem d^2-Gesetz, sowie für Gl. 42. Das d^2-Gesetz wurde nur im linearen Bereich zwischen $0\text{-}1\cdot10^{-3}$ s·µm^{-2} angewandt, während Gl. 42 den gesamten Wertebereich verwendet.

	d^2-Gesetz		Nach Gl. 42	
Bezeichnung	q / 10^{-9} m²·s	R^2	q / 10^{-9} m²·s	R^2
VAc-E (T_g = 21 °C)	0.1118	0.8341	1.033	0.9875
VAc-E (T_g = 19 °C)	0.3750	0.7798	2.255	0.9876
VE-E-MMA (T_g = 18 °C)	0.2034	0.9291	1.232	0.9881
Acr-St (T_g = 18 °C)	0.2818	0.9001	0.9891	0.9804
VAc-E (T_g = -2 °C)	0.1490	0.9094	1.240	0.9922
VAc-E (T_g = 13 °C)	0.1528	0.9023	0.6364	0.9860
VAc-E-VC (T_g = 16 °C)	0.1251	0.8848	0.8777	0.9899
VAc-E (T_g = 11 °C)	0.1981	0.8591	1.488	0.9972
VC-E-VL (T_g = 1 °C)	0.1421	0.8969	0.5734	0.9841
VC-E-VL (T_g = -1 °C)	0.07061	0.9158	0.573	0.9841

Die Tab. 9 zeigt, dass die Regressionskoeffizienten, also die Anpassung der Funktion an die Messwerte, bei Verwendung von Gl. 42 deutlich höher ausfallen, als diejenigen des d^2-Gesetzes. Außerdem wird über den gesamten Wertebereich der Regressionskoeffizient bestimmt und nicht nur über den linearen Bereich. Die mit der Gl. 42 erhaltenen Quellkoeffizienten sind ungefähr um den Faktor zehn höher, als die bestimmten Koeffizienten mittels d^2-Gesetz.

Zur Prüfung der Einflüsse, welche vom PVOH ausgehen, wurde für die Testmatrix 2 analog zu Abb. 57 verfahren. Die folgende Abbildung zeigt entsprechend die Zusammenfassung der berechneten Quellkoeffizienten für die jeweiligen Pulver der Testmatrix 2, welche gemäß Gl. 42 aufgetragen und entsprechend ausgewertet wurden (Abb. 58).

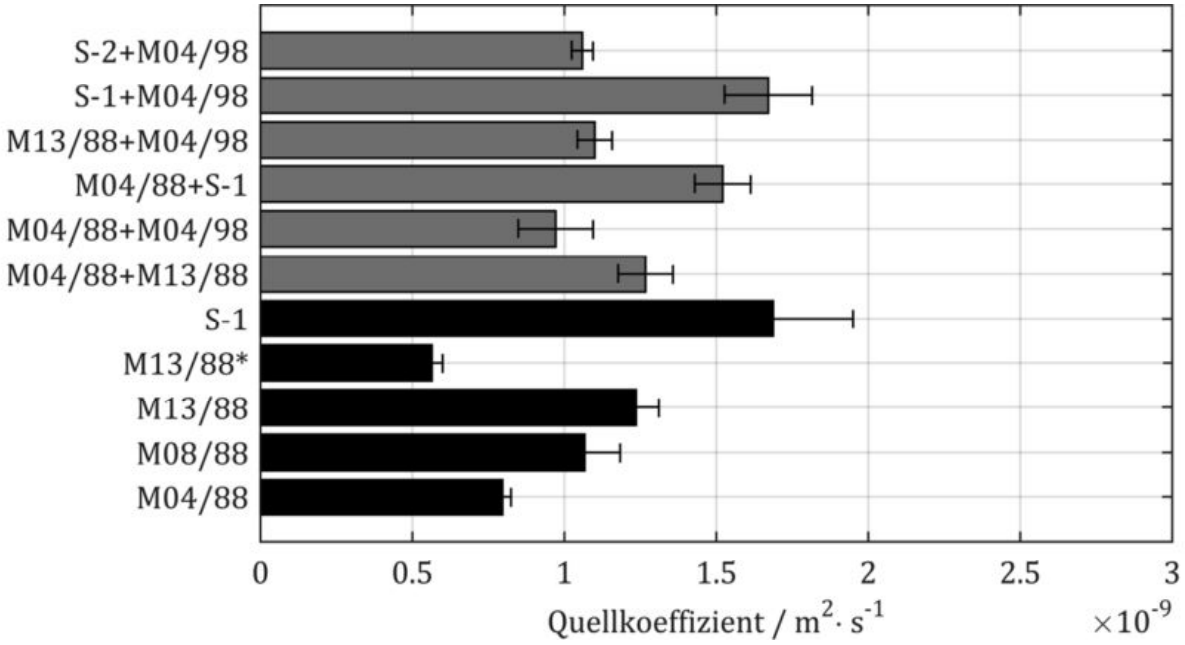


Abb. 58: Berechneter Quellkoeffizient (Diffusionskoeffizient) aus den Quellungsmessungen an Einzelpartikeln je Pulver der Testmatrix 2 mit Angabe der Standardabweichung. Zur Mittelung wurden jeweils zehn Einzelmessungen ausgewertet. Der Koeffizient wurde gemäß Gl. 42 aus der Anpassung an der gemittelten Quellungsmessung (vgl. Abb. 55) berechnet.

Wie Abb. 58 zu entnehmen ist, hat die Wahl des PVOHs einen signifikanten Einfluss auf die Quellung. Mit steigender Kettenlänge des PVOHs steigt auch der Quellkoeffizient an. Der modifizierte PVOH, S-1, sowie seine Mischungen, zeigen den höchsten Quellkoeffizienten von allen Messungen. Eine Erhöhung der PVOH-Anteile (M13/88*) scheint eine Verminderung des Quellkoeffizienten zu bewirken. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Dispersionspartikel der Probe M13/88* zwar langsamer quellen als ihre Vergleichspulver, aus Abb. 47 aber hervorgeht, dass ein Dispersionspartikel fast doppelt so viel Wasser aufnimmt, wie die Vergleichsprobe (M13/88). Des Weiteren führt die Erhöhung der PVOH-Anteile zu härteren Partikeln, da der elastische Latexanteil pro Partikel automatisch sinken muss und der PVOH spröder ist als das Copolymer. Ein härteres Partikel führt folglich zu langsamerer Quellung aufgrund geringerer Kettenbeweglichkeit der Polymerketten. Interessant ist ein Vergleich der Abb. 58 zur Volumenintrusion in Abb. 44, die von den festgestellten Trends, bis auf das Ergebnis der Probe M04/88+M13/88, nahezu identisch sind. Die Bestimmung des Quellkoeffizienten kann anhand eines Vergleichs der Standardabweichungen aber als deutlich präziser festgestellt werden.

6.4.7 *Fazit der Quellungsuntersuchungen*

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit der optischen Mikroskopie eine leistungsfähige Methode bereit steht, welche die Quellung von Einzelpartikeln verfolgen

kann. Durch die reine Beobachtung der unterschiedlichen Dispersionspartikel konnten Erkenntnisse gewonnen werden, wie das instantane Abstoßen des Anti-Blockmittels für Calciumcarbonat. Auf der anderen Seite wurde die Beobachtung gemacht, dass das Silan, eine hydrophobe Modifizierung, auf dem Partikel haften bleibt und wenig Bereitschaft zeigt sich von der Partikeloberfläche zu lösen. In letzter Konsequenz würde das eine Blockierung der Grenzflächen bedeuten und eine Behinderung der Diffusion/Quellung. Dies wurde mithilfe der errechneten Grenzflächenspannungen begründet, da es für das Silan deutlich ungünstiger ist in die Wasserphase zu gehen, als für das Calciumcarbonat. Weiterhin konnte die Beobachtung und Auswertung von über 210 Einzelpartikeln unterschiedlichster Dispersionspulver wichtige Hinweise bezüglich des in Abschnitt 6.2 aufgestellten Mechanismus geben. Dieser wird von den hier präsentierten Ergebnissen vollumfänglich gestützt: Angefangen bei der Benetzung und dem Abstoßen des Anti-Blockmittels, über die Quellung des klaren und anschließend trüben Partikels bis hin zum Partikelzerfall, der über zwei Wege erfolgen kann.

Zusätzlich zur reinen Beobachtung konnten Volumenanteile bestimmt werden und mithilfe der MKA-Gleichung und den Ergebnissen der Tropfenkonturanalyse für die jeweiligen Dispersionspulver die Interaktionsparameter bestimmt werden. Diese ergaben für die Pulver der Testmatrix 1 geringe Unterschiede untereinander. Für die Pulver der Testmatrix 2 konnte festgestellt werden, dass mit steigender Kettenlänge des PVOH's der Interaktionsparameter schwach fällt, die Quellung also zunimmt und mit Erhöhung des PVOH-Anteils der Interaktionsparameter stark fällt. Außerdem konnte das Dispersionspulver mit dem modifizierten, vollhydrolysierten PVOH (S-1) als das am wenigsten quellenden Pulver identifiziert werden. Dies könnte für die Anwendungstechnik interessant sein, da in bestimmten Fällen eine geringe Quellung und der anschließende geringe Schrumpf für Anwendungen im Bausektor ausdrücklich erwünscht sind. Letztlich wurde durch die Auftragung der gemittelten Partikeldurchmesser und anschließende Modifizierung des d^2-Gesetzes eine Möglichkeit eröffnet, um die Quellung von Einzelpartikeln kinetisch zu beschreiben. Dies ermöglicht die Bestimmung eines Quellkoeffizienten, der nicht nur wie bei dem d^2-Gesetz den linearen Bereich umfasst, sondern auch die Quellung über den gesamten Wertebereich. Außerdem bindet das Modell nach Gl. 42 zur Beschreibung des Quellungsgleichgewichts die MKA-Gleichung ein, welche nicht nur zu einer herausragenden Präzision bei der Voraussage des Gleichgewichtes führt, sondern auch die zeitabhängige Entwicklung des Partikeldurchmessers mit hervorragender Genauigkeit wiedergibt.

6.5 Löslichkeiten der verwendeten PVOHs in Wasser

Zur Untersuchung der Redispergierbarkeit wurde unter anderem die Löslichkeit von PVOH-Pulver (≠Testmatrix 2) in Wasser als Funktion von Temperatur und Zeit bestimmt. Da die Löslichkeit des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids eine zentrale Rolle für den letzten Schritt der Redispergierung bildet (Desintegration), sind Untersuchungen zum Lösungsverhalten von PVOH von großem Interesse. Die Messungen der Löslichkeit von PVOH in Wasser wurden hierbei, wie im folgenden Abschnitt geschildert, durchgeführt.

6.5.1 *Experimentelle Bestimmung der Löslichkeit von PVOH in Wasser*

Die Löslichkeit ausgewählter PVOHs wurde in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur durchgeführt.[96] Hierzu wurden 288 g Wasser in einen Doppelmantelreaktor mit Temperaturkontrolle überführt und der Reaktor auf 20 °C temperiert. Der Rührer wurde auf 300 rpm eingestellt und es wurden jeweils 12 g des zu untersuchenden PVOH-Pulvers (≠Dispersionspulver) zu dem Wasser hinzugefügt (4 $m\%_{PVOH}$). Zunächst wurde nach 1, 3 und 5 Minuten 5 g der Lösung entnommen und gravimetrisch, durch Evaporisierung des Wassers, der gelöste PVOH-Anteil in Prozent bestimmt. Es wurde darauf geachtet, dass nicht gelöste Anteile durch einen Filter bei der Probennahme zurückgehalten werden, da nur der gelöste Anteil an PVOH bestimmt werden sollte. Anschließend wurde eine Temperaturrampe von 0.8 $°C \cdot min^{-1}$ verwendet und, analog zu vorher, die gelösten Anteile an PVOH in Abstand von 5 °C bis zu einer Temperatur von 65 °C bestimmt. Abschließend wurde für den PVOH M04/88 der Versuch ohne die Temperaturrampe wiederholt. Die Bestimmung des gelösten PVOHs in Prozent, wurde in der Zeit von 0-30 min mit zeitlichen Abständen von 5 min durchgeführt.

6.5.2 *Löslichkeit von PVOH in Abhängigkeit der Zeit*

Die Ergebnisse werden als gelöster Anteil des PVOHs prozentual vom insgesamt zugegebenen PVOH angegeben (Gl. 43).

$$\%_{gelöster\ PVOH} = \frac{m_{PVOH\ in\ Lsg.}}{m_{PVOH\ Reaktor}} \cdot 100 \qquad \textbf{Gl. 43}$$

Der gelöste Anteil in der folgenden Abbildung wird also in das Verhältnis zur Zielkonzentration (PVOH-Zielmassenanteil in der Lösung: 4 %) gesetzt (Abb. 59).

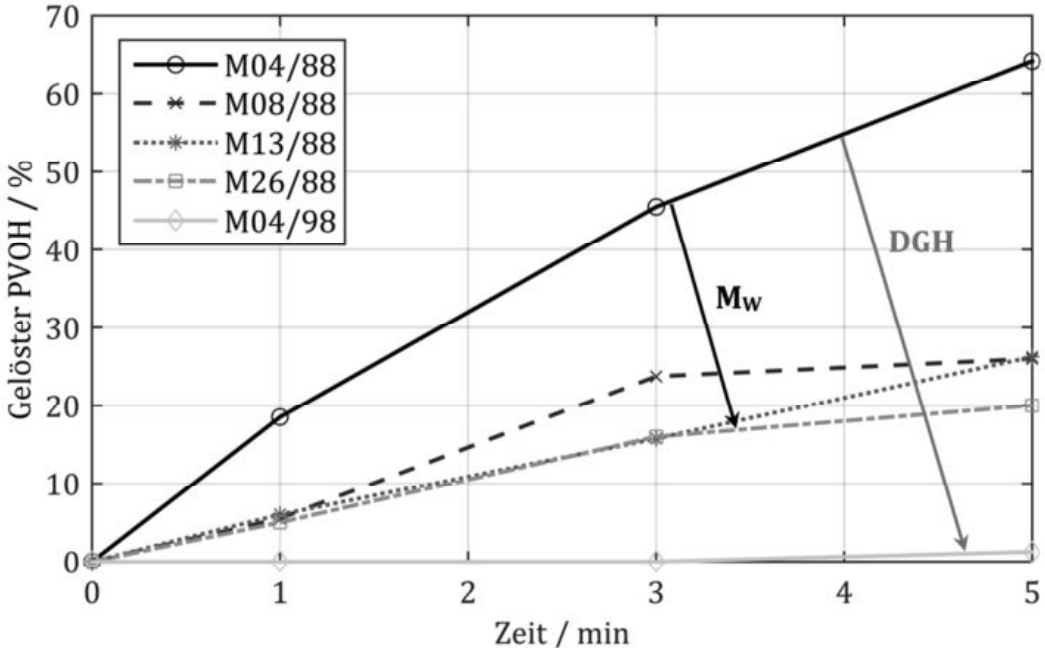


Abb. 59: Gelöste PVOH-Anteile prozentual vom insgesamt zum Wasser (m_{H2O} = 288 g) zugegebenen PVOH (m_{PVOH} = 12 g) in Abhängigkeit der Zeit. Mit steigender Zeit steigt der Anteil an gelöstem PVOH bis zur Löslichkeitsgrenze. Die Löslichkeit fällt mit steigendem Molekulargewicht und fällt sehr stark mit dem Hydrolysegrad (DGH) des PVOHs.

Wie Abb. 59 zeigt, sinkt die Löslichkeit des PVOHs mit steigender Molmasse. Auch die Rate, mit welcher sich der PVOH in Lösung begibt, sinkt mit steigender Molmasse, was der Vergleich zwischen M08/88 und M13/88 zeigt. Der größte Einflussfaktor ist aber der Hydrolysegrad, mit welchem die Löslichkeit in Wasser unter den gegebenen Bedingungen (20 °C, 1014 hPA) nahezu auf null fällt. Der PVOH M04/88 ist bei weitem das am besten in Wasser lösliche Verdüsungsschutzkolloid von den in der Abbildung gezeigten. Dies ist wichtig, da sich beim Redispergierungsprozess das Verdüsungsschutzkolloid im Wasser möglichst schnell löst und idealerweise die Primärpartikel zu 100 % wieder freigeben soll. Höhermolekulare PVOHs haben entsprechend längere Ketten, was deren Löslichkeit in Wasser herabsenkt, wie mit Abb. 59 bewiesen. Genauso gilt eine starke Verminderung der Löslichkeit für vollhydrolysierte PVOHs. Damit sollte, übertragen auf die Dispersionspulver, dasjenige Dispersionspulver am schnellsten und vollständigsten redispergieren, welches den kurzkettigsten PVOH als Verdüsungsschutzkolloid besitzt. Für den in Abschnitt 6.2.3 postulierten Mechanismus bedeutet dies, dass das Abtragen der PVOH-Matrix auch ohne Strömung möglich sein sollte, da ein PVOH-Molekül bestrebt ist in Lösung zu gehen.

6.5.3 *Löslichkeit von PVOH in Abhängigkeit der Temperatur*

Nachfolgend werden die bestimmten Löslichkeiten der untersuchten, reinen PVOHs in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die in Abb. 60 gezeigten Verläufe wurden nach-

folgend zu Abb. 59 bestimmt, indem die noch im Reaktor befindliche PVOH-Dispersion nach 5 min bei 20 °C mit 0.8 °C·min^{-1} erwärmt wurde. Auch in dieser Abbildung kann die steigende allgemeine Löslichkeit des jeweiligen PVOHs mit sinkender Molmasse festgestellt werden.

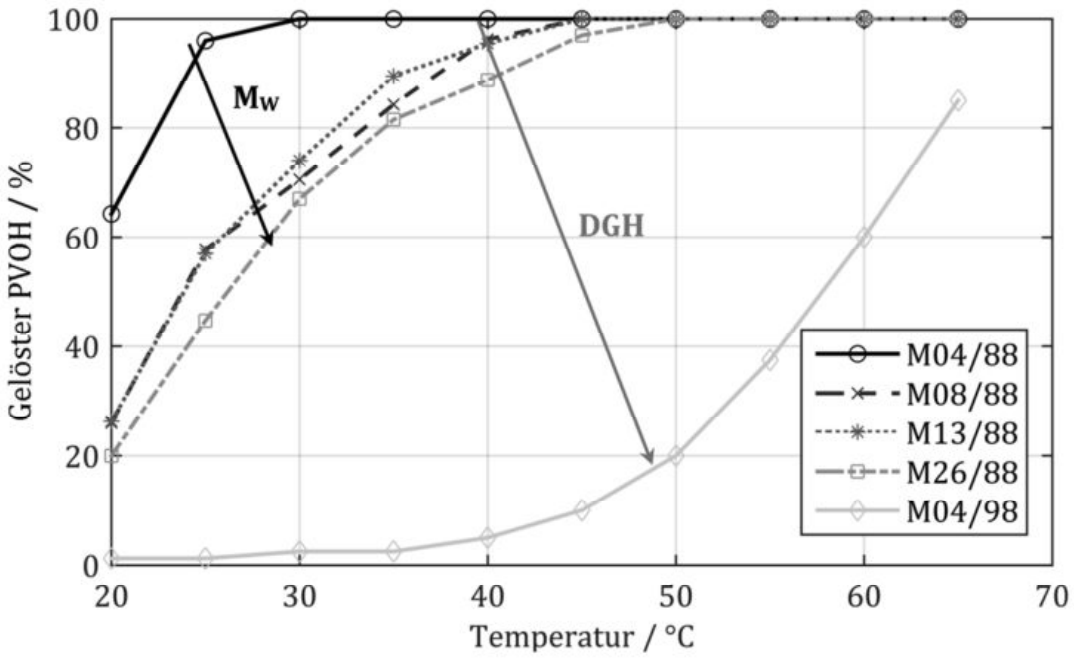


Abb. 60: Gelöste PVOH-Anteile prozentual vom insgesamt zum Wasser zugegebenen PVOH in Abhängigkeit der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigt der Anteil an gelöstem PVOH der PVOH vollständig in Lösung gegangen ist. Die Löslichkeit fällt mit steigendem Molekulargewicht und fällt sehr stark mit dem Hydrolysegrad (DGH) des PVOHs.

Mit steigender Temperatur steigt entsprechend auch die Löslichkeit der jeweiligen PVOHs gegenüber derjenigen bei Normalbedingungen, bis der PVOH zumindest optisch vollständig in Lösung übergetreten ist. Der PVOH M04/98 erreicht die makroskopisch vollständige Löslichkeit erst ab einer Temperatur von 65 °C. Im Vergleich zu seinem teilhydrolysierten Analogon (M04/88), könnte die Löslichkeit kaum unterschiedlicher sein. Bei 30 °C ist M04/88 bereits makroskopisch vollständig in Lösung, während M04/98 sich noch nahezu vollständig im Ursprungszustand, dem suspendierten PVOH, befindet. Die Einschränkung optisch/makroskopisch vollständig in Lösung wurde hier verwendet, da aus der Literatur bekannt ist, dass PVOH einem nicht-idealen Lösungsverhalten in Wasser folgt.[97,98] Nach TACX et. al. können sich mit der Zeit Aggregate durch Reifung bilden, welche von der thermischen Historie des PVOHs und dessen Lösungstemperatur beeinflusst werden.[99] Da zur Lösung des PVOHs sowohl die intramolekularen, als auch die intermolekularen Wechselwirkungen überwunden werden müssen, kann an dieser Stelle nicht von einer, auf mikroskopischer Ebene, vollständigen Löslichkeit gesprochen werden.

6.5.4 *Fazit der Löslichkeitsuntersuchungen*

Werden die Erkenntnisse aus den Abb. 59 und Abb. 60 auf die Anwendung im Dispersionspulver übertragen, so würde ein Dispersionspulver mit ausschließlich M04/98 als Verdüsungsschutzkolloid kaum bei Raumtemperatur in Wasser redispergieren. Zusammengefasst sollte ein Dispersionspulver mit einem teilhydrolysierten kurzkettigen PVOH am schnellsten und vollständigsten redispergieren, da die Redispergierbarkeit eines Dispersionspartikels direkt von der Löslichkeit seines Matrixmaterials, des PVOHs, abhängt (vgl. Abb. 9, mittig). Im Gegensatz dazu wird ein vollhydrolysiertes Analogon sich exakt gegenteilig verhalten, also eher schlecht redispergieren, da der vollhydrolysierte PVOH unter normalen Dispergierbedingungen (20 °C, 1014 hPa) eine schlechte Löslichkeit in Wasser besitzt. Die längerkettigen, teilhydrolysierten PVOHs, wie M08/88, M13/88 und M26/88 besitzen eine intermediäre Löslichkeit zwischen den beiden eben genannten Extrema. Hierbei ist zu bemerken, dass, je höhermolekular der PVOH ist, desto geringer der Unterschied in der Löslichkeit ausfällt.

6.6 Dispergierzeit und dispergierte Anteile von industriellen Dispersionspulvern

Die PDW-Spektroskopie wurde bereits zu Untersuchungen disperser hochstreuender Systeme erfolgreich zur Anwendung gebracht. Nach ersten Experimenten zur Redispergierung stellte sich heraus, dass die Auswertung einer zeitabhängigen Teilchengrößenverteilung auf Basis der bestimmten, effektiven Streukoeffizienten aufgrund der komplexen Matrix nicht ohne Weiteres möglich ist. An dieser Stelle müsste zuvor ein komplexes optisches Modell der Lichtstreuung der Einzelkomponenten und ihrer Abhängigkeit untereinander entwickelt werden, was nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Stattdessen wird im Rahmen dieser Arbeit der bestimmte, effektive Streukoeffizient verwendet, um den Fortschritt der Redispergierung zu verfolgen. Unterstützend zu den PDW-Messungen wurden auch Offline-SLS-Messungen zu ausgewählten Zeitpunkten durchgeführt. Diese gemessenen Partikelgrößenverteilungen werden im Kontext zur PDW-Messung diskutiert und zusammen mit den Ergebnissen der PDW-Spektroskopie präsentiert. Im Folgenden werden der optimierte Versuchsablauf zur Durchführung der PDW-Spektroskopie, der SLS-Messungen und die Überlegungen, welche zu der Optimierung führten, erläutert.

6.6.1 *Experimentelles Vorgehen bei der PDW-Spektroskopie*

Die Redispergierung der Dispersionspulver wurde in einem doppelwandigen Becherglas mit einer Füllmenge von 1000 g und einer konstanten Temperatur von 20 °C durchgeführt. An erster Stelle standen Überlegungen, an welchem Ort die PDW-Fasern platziert werden sollten. Aus Abb. 7 geht hervor, dass von der einkoppelnden Faser eine sphärische Kugelwelle ausgeht, welche von der auskoppelnden Faser örtlich veränderlich detektiert wird. Da die auskoppelnde Faser das Streulicht, welches durch die Trübung der Dispersion entsteht, zur Detektion weiterleitet, sollte von zentraler Bedeutung die Vermeidung von Interaktionen des Messlichts mit anderen Bestandteilen, wie Reaktorwand, -Boden und Wasseroberfläche sein. Die beiden Fasern wurden folglich mittig und achsensymmetrisch in einem Abstand von 2 cm angeordnet. Dies führte zu zwei Herausforderungen: Einerseits darf der Rührer nicht die optischen Fasern berühren, oder durch Scherwirkung verbiegen, andererseits muss die Rührwelle exzentrisch angeordnet werden, um möglichst weit von den Fasern des PDW-Spektrometers entfernt zu sein. Die Folgerung daraus war die Anordnung der Rührblätter unterhalb der Fasern und eine 1 cm vom Mittelpunkt entfernte, exzentrisch angeordnete Rührwelle (siehe Abb. 61). Optimaler wäre eine Einbringung des Rührorgans von der Unterseite des Gefäßes, was aber wieder deutlich höhere Anforderungen an den experimentellen Aufbau mit sich bringen würde. Eine Temperaturkontrolle mit aktiver Kühlung wurde benötigt, da beim Dispergieren genügend Energie in das System eingetragen wurde, dass eine konstante Temperatur nicht mehr gewährleistet werden konnte. Durch Lösungsexperimente des reinen PVOH's konnte nachgewiesen werden (siehe Abb. 60, Seite 115), dass die Löslichkeit eine starke Temperaturabhängigkeit besitzt. Da der PVOH das Matrixmaterial der Dispersionspulver bildet, würde sich eine Temperaturänderung mit Sicherheit auch auf die Redispergierbarkeit und damit auf den Verlauf des effektiven Streukoeffizienten auswirken. Die Wahl des Dispergiergefäßes (doppelwandiges Becherglas) wurde aufgrund der beweglichen PDW-Fasern und einem simpleren Rührerwechsel getroffen. Die Füllmenge orientierte sich an dem Messvolumen, aus welchem der effektive Streukoeffizient mittels PDW-Spektroskopie bestimmt wird (vgl. Abb. 7, Seite 30). Den allgemeinen Versuchsaufbau zeigt Abb. 61.

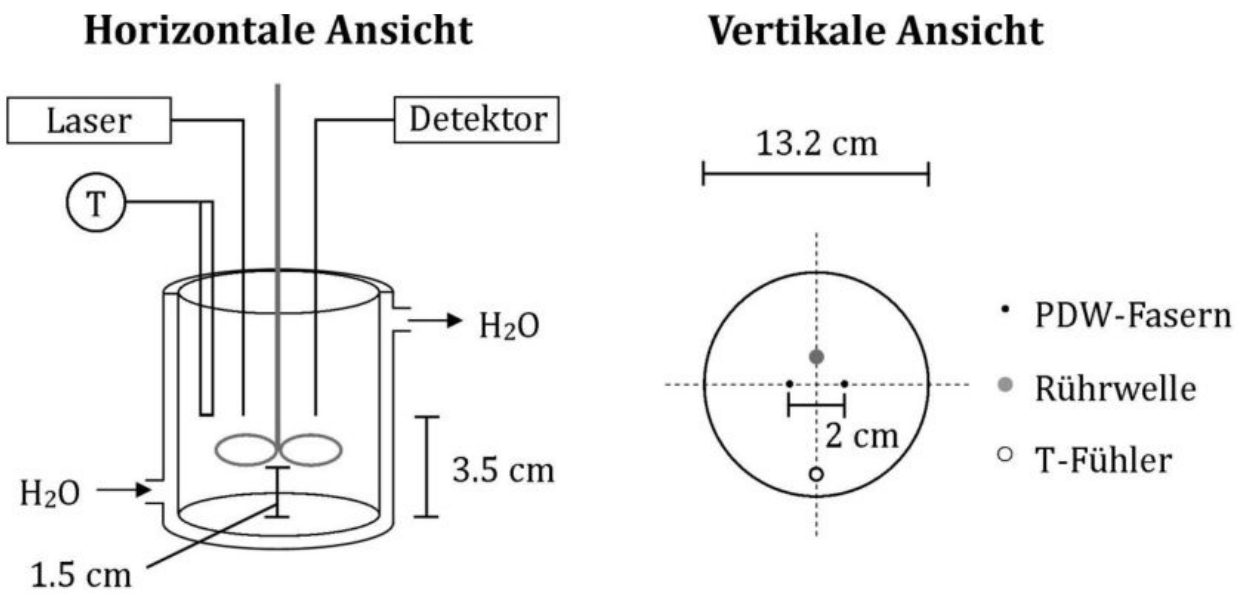


Abb. 61: Allgemeiner Versuchsaufbau zur Durchführung der PDW-Spektroskopie. Die beiden PDW-Fasern (Laser und Detektor), als auch die Rührwelle sind im Abstand von 1 cm von der Mitte angeordnet. Der Temperaturfühler ist 2 cm von der Reaktorwand entfernt angeordnet.

In Vorversuchen wurden unterschiedliche Rührertypen auf ihre Eignung und die maximal mögliche Rührerdrehzahl hin untersucht (siehe Abschnitt 6.6.5). Unterschiedliche Rührer bewirken durch ihre verschiedenartige Geometrie unterschiedliche Energieeinträge in die Dispersion hinein und wirken sich damit unterschiedlich auf die Temperatur aus. Außerdem verursachen sie unterschiedliche Rührtromben, weswegen die maximal mögliche Rührerdrehzahl mit dem Rührertyp hierdurch begrenzt wurde. Als optimales Rührorgan zur Dispergierung der Pulver wurde ein Propellerrührer bei einer optimalen Rührerdrehzahl von 500 rpm verwendet. Die optimale Rührerdrehzahl bildet einen Kompromiss aus maximalem Rühreintrag, da die eingetragene Rührleistung P proportional zur dritten Potenz der Rührerdrehzahl n ist ($P \sim n^3$) und einer minimalen Rührtrombe, um die PDW-Spektroskopie nicht zu beeinflussen. Die Zugabe des Pulvers wurde mithilfe eines Trichters und eines Glasstabs unterhalb der Wasseroberfläche eingebracht, ähnlich dem Prinzip einer Lenzklappe/eines Lenzrohrs. Es ergab sich aus den durchgeführten Experimenten (siehe Abb. 73, Seite 135), dass das Dispersionspulver eine unbestimmte Zeit auf der Wasseroberfläche ohne Immersion verweilt. Diese unbestimmte Zeit kann zwischen Minuten bis 20 h liegen, wobei die Immersion zufällig abläuft und wahlweise komplett oder auch teilweise erfolgen kann. Um dem entgegenzuwirken, da dieses zufällige Benetzen zu nicht reproduzierbaren Verläufen des effektiven Streukoeffizienten führt, wurde entsprechend das Pulver unterhalb der Wasseroberfläche mittels eines Trichters und Glasstabs eingebracht.

Die folgende Tabelle gibt eine zusammenfassende Übersicht über die wichtigsten Mess- und Auswertungsparameter der PDW-Messung (Tab. 10).

Tab. 10: Übersicht der Mess- und Auswertungsparameter für die PDW-Spektroskopie.

Parameter	Wert
Wellenlänge / nm	980
Brechungsindex (980 nm) / -	1.337
Modulationsfrequenz / MHz	10-610, 41 äquidistante Messpunkte
Faserabstand / mm	12-18, 21 äquidistante Messpunkte
Temperatur / °C	20
Rührerdrehzahl / rpm	500
Füllmenge / g	1000
Feststoffgehalt / -	0.05

Der verwendete Brechungsindex wurde für jedes der Pulver der Testmatrix 2 bestimmt, änderte sich aber aufgrund der starken Ähnlichkeit der untersuchten Pulver nicht. Es wurde schließlich der Rührer durch einen T 30 ULTRA-TURRAX der Firma *IKA* ausgetauscht und die Dispersion weitere 15 min bei 1400 rpm dispergiert.
Dieser Rührerwechsel wurde durchgeführt, um kürzere Versuchszeiten zu erreichen, da aus Langzeitmessungen (siehe Abb. 81, Seite 142) bekannt war, dass die Dispersionspulver selbst teilweise nach über 120 h keinen Gleichgewichtszustand erreichten. Andererseits konnte bei der alleinigen Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX festgestellt werden, dass bei diesem Rührertyp bereits ab dem ersten Messpunkt ein nahezu konstanter effektiver Streukoeffizient vorliegt (siehe Abb. 67, Seite 128). Dementsprechend könnten Verläufe nicht aufgezeichnet werden und das zeitliche Redispergierverhalten auch nicht verfolgt werden. Aus diesem Grund wurde die Entscheidung getroffen mit zwei Rührern und dem beschriebenen Rührerwechsel vorzugehen.
Nach dem Rührerwechsel und der Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX wurde der mittlere, effektive Streukoeffizient der Dispersion mittels fünf Wiederholungsmessungen bestimmt. Die folgende Abbildung gibt zusammengefasst den schematischen Ablauf einer Messkampagne wieder (Abb. 62).

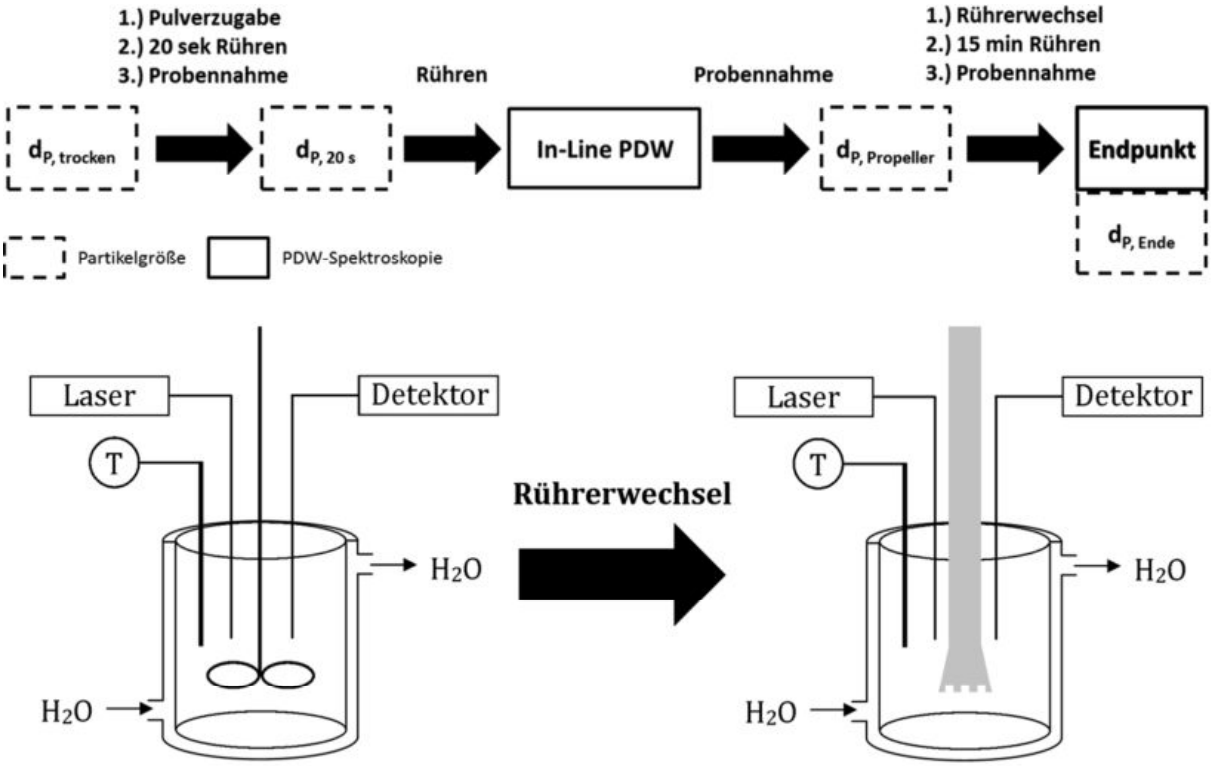


Abb. 62: Schematische Darstellung einer vollständigen Messkampagne für ein Dispersionspulver. Die gestrichelten Linien geben Zeitpunkte wieder, an denen die Partikelgrößenverteilungen der Dispersion bestimmt werden, durchgehende Linien stehen für die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten. Der untere Abschnitt der Abbildung verdeutlicht den Rührerwechsel von Propellerrührer auf einen IKA T 30 ULTRA-TURRAX.

Der Mittelwert dieser Messung wird in der schematischen Darstellung als Endpunkt bezeichnet und markiert damit den maximal erreichbaren effektiven Streukoeffizienten. Aus den Messungen der Partikelgrößenverteilungen bei der alleinigen Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX in Abhängigkeit der Zeit (siehe Abb. 68, Seite 129) ergibt sich, dass auch bei längerer Dispergierung eine nahezu identische Partikelgrößenverteilung erhalten wird. Durch eine Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX in Kombination mit der SLS kann damit die maximale Redispergierbarkeit, z.B. in Form der dispergierten Anteile, angegeben werden. Der Begriff „Endpunkt“ steht damit für den maximalen effektiven Streukoeffizient, da bei unveränderlicher Partikelgrößenverteilung (= unveränderliche mittlere Partikelgröße) auch ein unveränderlicher effektiven Streukoeffizient erhalten wird ($\mu_s' \sim d_p^{-1}$).

Diese sogenannte Messkampagne wurde entsprechend für jedes Pulver der Testmatrix 2 einmal durchgeführt, um einen Vergleich zwischen den Pulvern zu ermöglichen. Um ein Verdunsten des Wassers über längere Messzeiten zu verhindern wurde das Dispergiergefäß nach erfolgter Zugabe mit Parafilm verschlossen.

6.6.2 *Experimentelle Partikelgrößenbestimmung von trockenen Partikeln*

Zur Bestimmung der mittleren trockenen Partikelgröße (Sekundärpartikelgröße) wurde ein Gerät der Firma *Sympatec* verwendet. Genauer wurde die Trockendispergiereinheit HELOS/RHODOS verwendet in einem Messbereich von 0.8-500 µm. Vor Beginn einer Messung wurde eine Leermessung mit Druckluft durchgeführt und der Laser ausgerichtet. Es wurden 2 g der Dispersionspartikel auf der Probenaufgabe platziert und die Druckluft auf 1.5 bar eingestellt. Die zulässige optische Konzentration (= Verminderung des eingestrahlten Lichts durch die Partikel) während einer Messung wurde mit 1-10 % angegeben. Die Messung wurde für jedes Pulver drei Mal durchgeführt.

6.6.3 *Experimentelle Partikelgrößenbestimmung von Dispersionen*

Um den Fortschritt der Redispergierung nicht nur relativ über den effektiven Streukoeffizienten verfolgen zu können, wurden zu ausgewählten Probennahmezeitpunkten während einer Messkampagne Proben zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels statischer Lichtstreuung (SLS) durchgeführt. In der in Abb. 12 dargestellten Messkampagne können die Probennahmezeitpunkte in Bezug zur PDW-Messung eingesehen werden. Zunächst wurde vor der Zugabe des Dispersionspulvers gemäß Abschnitt 6.6.2 die Partikelgrößenverteilung des Dispersionspulvers im trockenen Zustand gemessen ($d_{P,trocken}$), um den Ausgangszustand der Dispersionspulver festzustellen. Nach erfolgter Zugabe und 20 sek Rühren wurde eine Probe entnommen ($d_{P,\ 20\ s}$) und die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im dispergierten Zustand in Abhängigkeit des Probennahmezeitpunkts wurden 40 mg Probe aus der laufenden PDW-Messung entnommen (siehe Abb. 62) und über das *UltraLiquidModule (ULM)* in das LS 13 320 der Firma *Beckman Coulter* aufgegeben. Vor jeder Messkampagne wurde das Gerät kalibriert, die optischen Komponenten neu ausgerichtet und eine Leermessung durchgeführt. Zwischen den Messungen erfolgte ein automatischer Reinigungszyklus, welcher die mehrfache Reinigung des ULMs durch wiederholtes Entleeren, mit demineralisiertem Wasser auffüllen und umwälzen umfasst. Nach Abschluss der Messkampagne wurde das ULM vollständig entleert und gereinigt. Der Messbereich umschließt 40 nm - 2000 µm und die Messung wurde ab einer optischen Konzentration von 6 % durchgeführt. Diese ist erreicht, wenn über 6 % des eingestrahlten Lichts gestreut werden (Intensität $I < 94$ % bei einem Detektionswinkel $\theta_{Detektor} = 0°$). Zur Probenaufgabe reichten in der Regel 1-2 Tropfen der Dispersion (18-22 mg) aus und die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen sind der Mittelwert aus drei Messungen. Als Brechungsindex wurde der bestimmte Wert von $n_{980\ nm} = 1.337$ gewählt.

Nach Abschluss der Dispergierung mittels Propellerrührer wurde eine weitere Probe zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung entnommen ($d_{P,\ Propeller}$). Nach erfolgtem Rührerwechsel und 15 min Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX wurde eine letzte Probe zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung entnommen ($d_{P,\ Ende}$).

6.6.4 *Effektiver Streukoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge*

Zur Durchführung der PDW-Spektroskopie musste zunächst geklärt werden, ob und bei welcher Wellenlänge eine erfolgreiche Messung des effektiven Streukoeffizienten möglich ist und wie sich der effektive Streukoeffizient bei Änderung der Wellenlänge verhält. Eine Vielzahl von Lasern mit unterschiedlichen Wellenlängen (515 nm, 637 nm, 690 nm, 751 nm, 778 nm, 833 nm, 940 nm und 980 nm) stand hierbei zur Verfügung. Die folgende Abbildung zeigt den bestimmten, effektiven Streukoeffizienten über die Zeit für eine 10 h Dispergierung mittels eines Propellerrührers bei 500 rpm des Pulvers der Testmatrix 2 M04/88+M13/88 (Abb. 63).

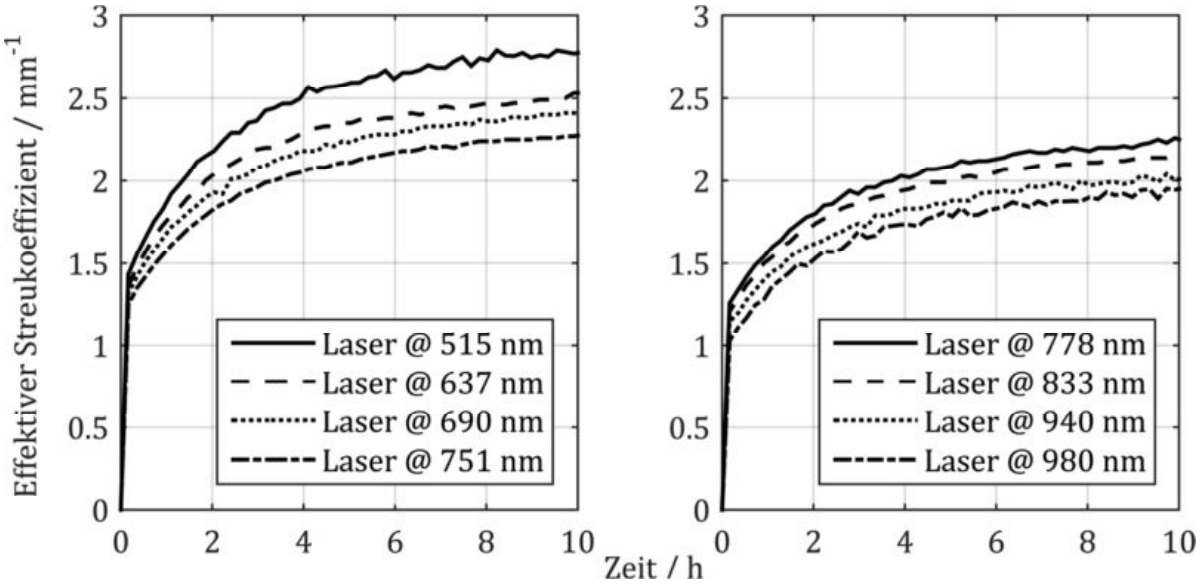


Abb. 63: Vergleich der bestimmten, effektiven Streukoeffizienten über die Zeit bei verschiedenen Wellenlängen für eine 10 h Dispergierung mittels Propellerrührer bei 500 rpm des Pulvers M04/88+M13/88. Es kann deutlich erkannt werden, dass mit steigender Wellenlänge der bestimmte, effektive Streukoeffizient sinkt.

Abb. 63 zeigt, dass mit steigender Wellenlänge der bestimmte, effektive Streukoeffizient kontinuierlich fällt. Weiterhin ist es mit jedem der verwendeten Laser ohne Einschränkungen möglich, über den effektiven Streukoeffizienten den Verlauf der Redispergierung zu verfolgen. Anhand der mittleren, relativen Standardabweichungen über die gesamte Messung (im Bereich 0.5 - 0.85 %) zeigte keine der Wellenlängen ein besonderes Alleinstellungsmerkmal. Zur Prüfung einer linearen Abhängigkeit zwischen der eingesetzten Wellenlänge und dem effektiven Streukoeffizienten wurden die effektiven

Streukoeffizienten bei 6 h, 8 h und 10 h gegen die Wellenlänge aufgetragen. Es wurden speziell fortgeschrittene Versuchszeiten gewählt, da anhand der Abb. 63 klar ersichtlich ist, dass sich anfangs der effektive Streukoeffizient stark ändert. Da zwischen den Messpunkten aber ein messtechnischer Versatz von etwa einer Minute besteht (zeitlicher Abstand 515 nm zu 980 nm, $t \approx 7$ min), soll der Einfluss des zeitlichen Versatzes möglichst gering gehalten werden. Die folgende Abbildung zeigt die Auftragung der effektiven Streukoeffizienten zu verschiedenen Zeiten gegen die Wellenlänge (Abb. 64).

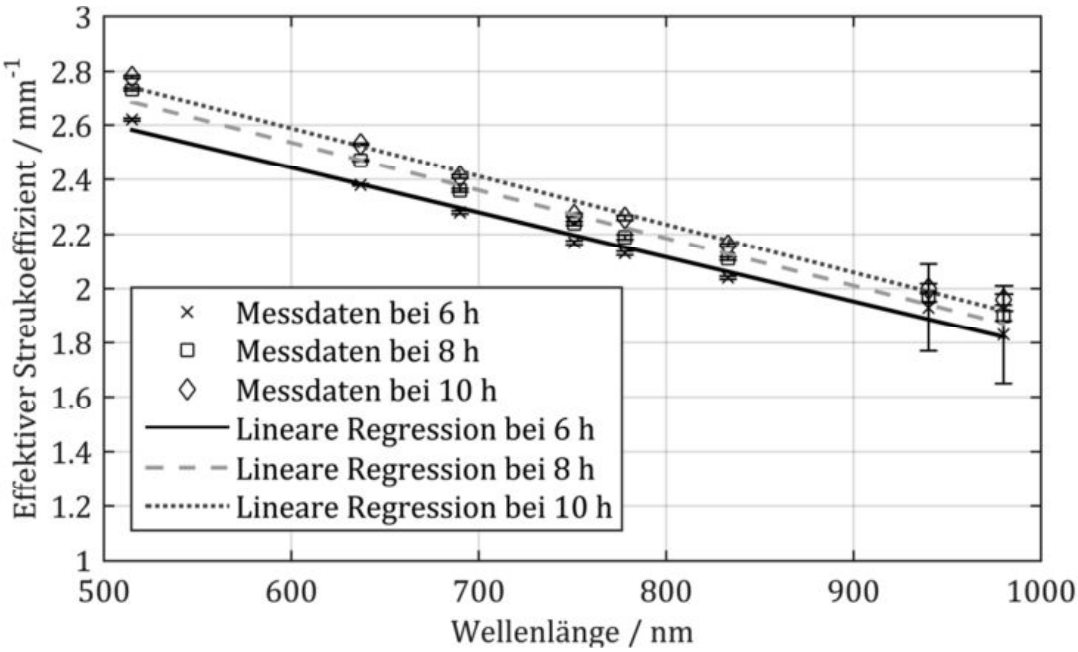


Abb. 64: Auftragung der bestimmten, effektiven Streukoeffizienten bei den Zeitpunkten 6 h, 8 h und 10 h gegen die verwendete Wellenlänge mit Angabe der Standardabweichung. Ein linearer Zusammenhang der Messdaten kann eindeutig erkannt werden. Die Parameter der bestimmten Regressionsgeraden befinden sich zusammengefasst in Tab. 11.

Anhand der Messdaten und den zugehörigen linearen Regressionen die in Abb. 64 gezeigt werden, lässt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der verwendeten Wellenlänge und dem effektiven Streukoeffizienten erkennen. Tab. 11 fasst die bestimmten Parameter der Geradengleichung zusammen.

Tab. 11: Parameter der bestimmten Regressionsgeraden aus Abb. 64 bestehend aus den Faktoren der Geradengleichung (y = ax + b) und dem bestimmten Regressionskoeffizienten R^2.

Zeitpunkt	a	b	R^2
6 h	-0.0016	3.4	0.9883
8 h	-0.0017	3.6	0.9872
10 h	-0.0018	3.6	0.9861

6.6.5 *Optimierung der Messkonzentration, Rührertyp und Rührerdrehzahl*

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse bezüglich einer optimalen Messkonzentration, Rührertyps, Rührerdrehzahl und auch Rührerplatzierung diskutiert. Aufgrund der Verfügbarkeit wurde entschieden im Folgenden mit einer Wellenlänge von 980 nm fortzufahren. Die optimale Messkonzentration wurde durch zwei Überlegungen definiert: Einen möglichst geringen relativen Fehler, welcher sich aus dem Quotienten der Standardabweichung durch das gemessene Signal bildet (Signal-zu-Rausch-Verhältnis) und eine möglichst geringe Probenmenge. Letztere Überlegung basiert auf dem Ansatz, dass eine größere Probenmenge mehr Zeit benötigt um zu redispergieren. Dieser Umstand würde der Anforderung diametral gegenüberstehen, ein Messverfahren bereitzustellen, welches innerhalb eines Arbeitstages (8 h) ein objektives, reproduzierbares Ergebnis bereitstellen kann. Die folgende Abbildung zeigt den effektiven Streukoeffizienten in Abhängigkeit der Zeit für eine wässrige Dispersion mit einem und fünf Massenanteilen an dem Dispersionspulver M04/88+M13/88 im Vergleich zueinander (Abb. 65).

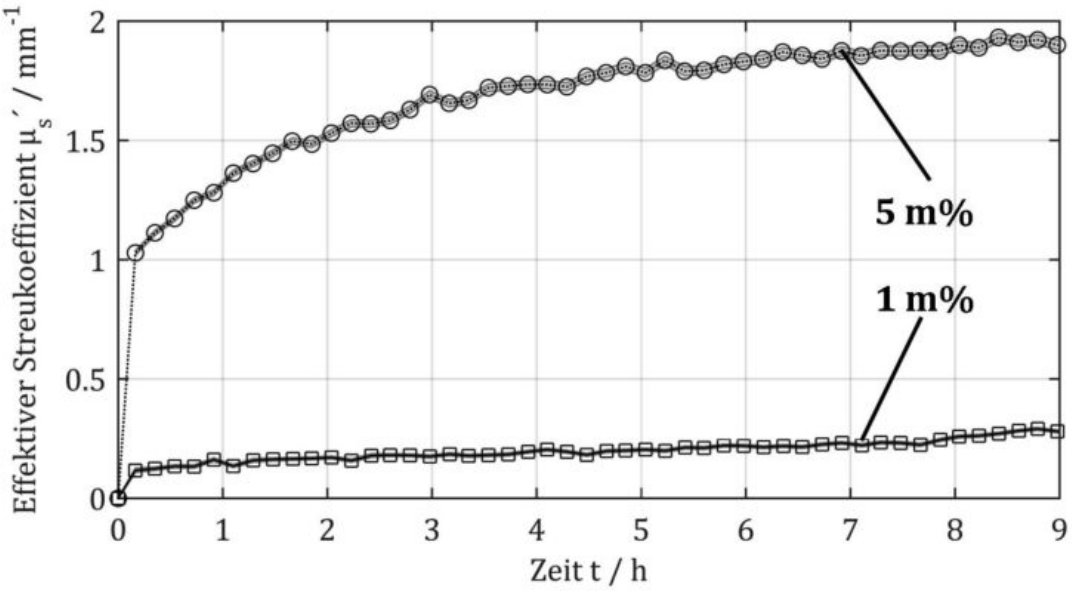


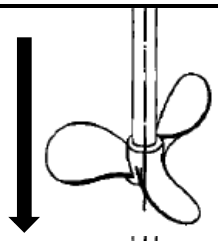
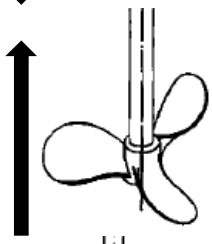
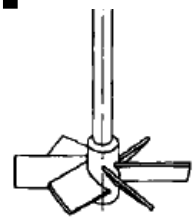
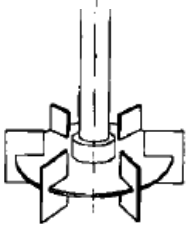
Abb. 65: Vergleich der effektiven Streukoeffizienten bei einer Wellenlänge von 980 nm zwischen Dispersionen mit einem und fünf Massenanteilen an Dispersionspulver (M04/88+M13/88) an einer wässrigen Dispersion. Die Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte sind als grauer Bereich gekennzeichnet. Die mittleren relativen Fehler der Messpunkte betragen 3.3 % für 1 m% und 0.97 % für 5 m%.

Die untersuchten Massenanteile an Dispersionspulver orientierten sich dabei zunächst an dem finalen Gehalt an Dispersionspulver in der Anwendung. Je nach Anwendung befinden sich in den trockenen Formulierungen Anteile an Dispersionspulver von 2 - 10 % für Werkstrockenmörtel, 1 - 10 % in Estrichen und 1 - 6 % in Putzen.[3] Bei der Applikation in Form der wässrigen Dispersionen ist der Anteil des Dispersionspulvers in der

Dispersion schließlich 1.7 - 8.7 % in Vormauermörteln[100] und 0.91 - 9 % in Betonestrichen[101]. Da die Redispergierbarkeit des Pulvers während der Applikation entscheidend für die Materialeigenschaften ist, wäre ein Konzentrationsbereich um fünf Massenanteile an Dispersionspulver in der Dispersion erstrebenswert. Ausschlaggebend für den in der Messung verwendeten Massenanteil an Dispersionspulver ist aber der relative Fehler. Dieser kann zur Bewertung der Messgüte heran gezogen werden. Es wird für die Dispersion mit dem höheren Massenanteil ein relativer Fehler von 0.97 % erhalten, während für den niedrigeren Massenanteil ein Fehler von 3.3 % erhalten wird. Dieser relative Fehler stimmt auch hervorragend mit den Messungenauigkeiten, welche für die PDW-Spektroskopie im Sub-Prozentbereich festgestellt worden sind, überein.[51] Aus diesem Grund wurde für einen Vergleich der elf Pulver der Testmatrix 2 (Abschnitt 6.6.7) mit einem Massenanteil des Pulvers an der zu untersuchenden Dispersion von 5 m% weiter verfahren.

Die Optimierung des Rührertyps und der Rührerdrehzahl wurde anhand zweier Merkmale durchgeführt: Das Erreichen möglichst hoher Umdrehungszahlen des Rührers, um die Messzeit durch höheren Rühreintrag und hierdurch schnellerer Redispergierung zu verringern und das Vermeiden einer zu großen Rührtrombe, da durch die Luft-Wasser-Grenzfläche innerhalb des sich ausbreitenden Lichts die PDW-Messung beeinträchtigt wird. Diese beiden Anforderungen stehen sich gegenläufig gegenüber, da eine höhere Rührerdrehzahl zumeist eine größere Rührtrombe verursacht. Zusätzlich dazu kam eine weitere Herausforderung hinzu, welche im Abschnitt 6.3 bereits intensiv diskutiert wurde und an dieser Stelle aber aufgrund des starken Einflusses auf die Messung nochmals erwähnt werden muss. Die Dispersionspulver neigen dazu, auf der Wasseroberfläche aufzuschwimmen (siehe Abb. 26), was eine Folge der Benetzungsfähigkeit der Dispersionspulver ist. Trotz intensiven Rührens bleibt das Dispersionspulver auch nach 8 h Messzeit an der Wasseroberfläche. Die Benetzungsfähigkeit der Dispersionspulver und dessen Auswirkung auf die Redispergierbarkeit wurde bereits an einer anderen Stelle (Abschnitt 6.3) intensiv diskutiert. Eine Übersicht über die eingesetzten Rührertypen, ihre Primärströmung, die in diesem Versuchsaufbau maximal mögliche Rührerdrehzahl und die Eignung für den Messaufbau zeigt die folgende Tabelle (Tab. 12).

Tab. 12: Zusammenfassung der maximal möglichen Rührerdrehzahl, als auch der Eignung eines Rührertyps für den untersuchten Versuchsaufbau mit Darstellung des Rührorgans.[102] Die Darstellung des ULTRA-TURRAX ist der jeweiligen Literaturstelle nachempfunden.[103]

Rührertyp	Darstellung	Maximale Drehzahl	Rührtrombe	Dispergierung
Propeller – nach unten fördernd		600	kaum vorhanden	schlecht
Propeller – nach oben fördernd		250	nicht vorhanden	sehr schlecht; Pulver klebt an der Wand
Schrägblattrührer		250	stark	mäßig
Blattrührer		250	stark	mäßig
Ankerrührer		200	sehr stark	schlecht
Turbine		300	stark	mäßig
ULTRA-TURRAX		1400	kaum vorhanden	sehr gut

Viele der in der Tabelle genannten Rührertypen haben sich als mäßig geeignet in dieser Versuchsanordnung gezeigt, da Rührerdrehzahlen um 300 rpm bereits eine so starke Trombenbildung verursachten, dass die Messfasern nicht mehr in die Dispersion eintauchten. Im Gegensatz dazu steht der nach oben fördernde Propellerrührer. Zwar besitzt dieser keine Rührtrombe, was für die Messung ideal wäre, führt aber zu Ablagerungen an der Reaktorwand, da das aufschwimmende Pulver von der Strömung aus der Mitte des Reaktors in Richtung der Reaktorwand befördert wird. Dieser Rührertyp wurde daher auch als ungeeignet befunden. Nur zwei Rührer haben sich als geeignet heraus gestellt: Der axial nach unten fördernde Propellerrührer und der ULTRA-TURRAX. Der nach unten fördernde Propellerrührer konnte in dem Versuchsaufbau bis 600 rpm betrieben werden ohne eine zu starke Rührtrombe zu verursachen. Eine entsprechende Aufnahme zeigt die folgende Abbildung (Abb. 66).

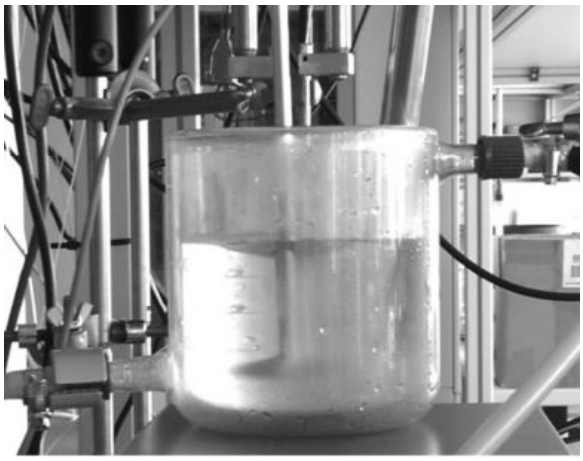


Abb. 66: Versuchsaufbau mit den entsprechenden Messeinbauten. Der Reaktor ist mit Wasser befüllt und wird in diesem Bild mit einem axial nach unten fördernden Propellerrührer bei 600 rpm betrieben. Die sich ausbildende Rührtrombe ist minimal.

Zusätzlich zu dem Propellerrührer eignet sich auch der ULTRA-TURRAX für den Messaufbau, da er für Dispergieraufgaben konzipiert wurde (Rotor-Stator-Prinzip, siehe Tab. 12), gleichzeitig den höchsten Energieeintrag besitzt und eine geringe Rührtrombe ausbildet. Es wurde auf Basis dieser Ergebnisse der nach unten fördernde Propellerrührer und der ULTRA-TURRAX für den weiteren Versuchsteil erprobt. In diesem Zusammenhang werden die Ergebnisse der Messungen mit Propellerrührer bei 500 rpm mit denen des ULTRA-TURRAX bei 1400 rpm miteinander verglichen (Abb. 67).

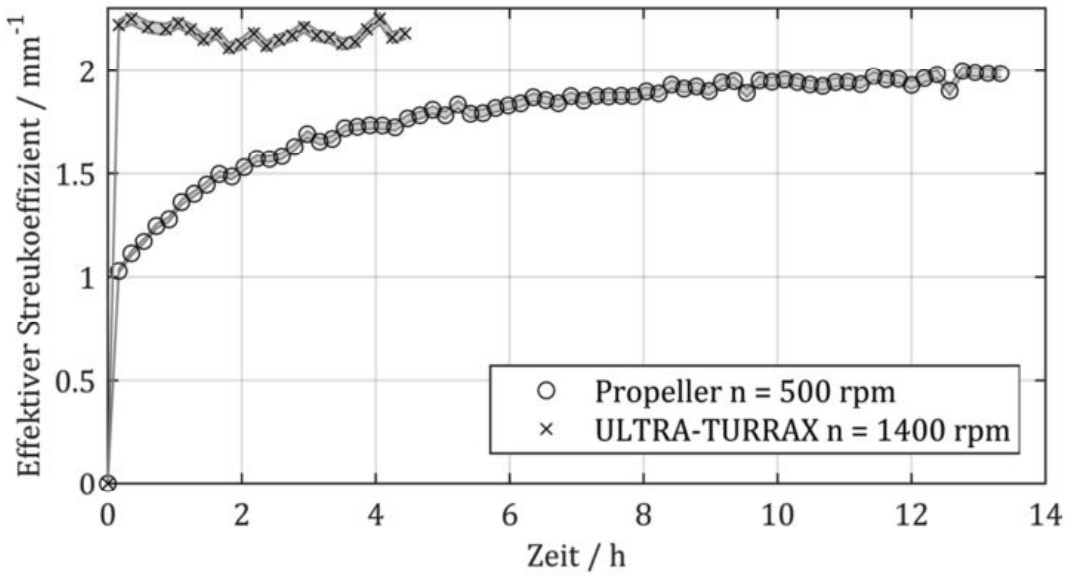


Abb. 67: Vergleich der erhaltenen effektiven Streukoeffizienten bei 980 nm für das Pulver M04/88+M13/88 für den Propellerrührer bei einer Drehzahl von 500 rpm und für den ULTRA-TURRAX bei einer Drehzahl von 1400 rpm. Der ULTRA-TURRAX erreicht bereits bei dem ersten Messpunkt (nach 11 min) einen stabilen Wert, während der Propellerrührer nach 13 h keinen stabilen Wert erreicht. Die Schwankung beim ULTRA-TURRAX kommt aufgrund des Gaseintrags durch die hohen Scherkräfte zustande.

Der ULTRA-TURRAX fügt dem dispersen System bereits anfangs so viel Scherenergie zu, dass der erste gemessene Messwert (abgesehen des Nullwertes, welcher für reines Wasser steht) bereits einen nahezu konstanten Wert über den gesamten Zeitraum der Messung (4.5 h) erreicht. Wird der Verlauf des Propellerrührers vergleichend betrachtet sind die Schwankungen zwischen den Messwerten geringer. Dieser Verlauf hat aber anhand von Abb. 67 nach 13 h erfolgter Messung dennoch keinen Gleichgewichtswert erreicht. Soll das Pulver bis zur vollständigen Redispergierung beobachtet werden, müsste entsprechend die Messzeit deutlich verlängert werden. Auf der anderen Seite ist der Rühreintrag mittels ULTRA-TURRAX so hoch, dass nach 11 min bereits ein annähernd konstanter Wert erreicht wird, was suggeriert, dass damit die Redispergierung abgeschlossen wäre. Um dies zu überprüfen wurden während dieser beiden Messungen zu bestimmten Zeitpunkten Proben zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen entnommen. Die folgende Abbildung zeigt zunächst die gemessenen Partikelgrößenverteilungen für die Messung mit dem ULTRA-TURRAX (Abb. 68).

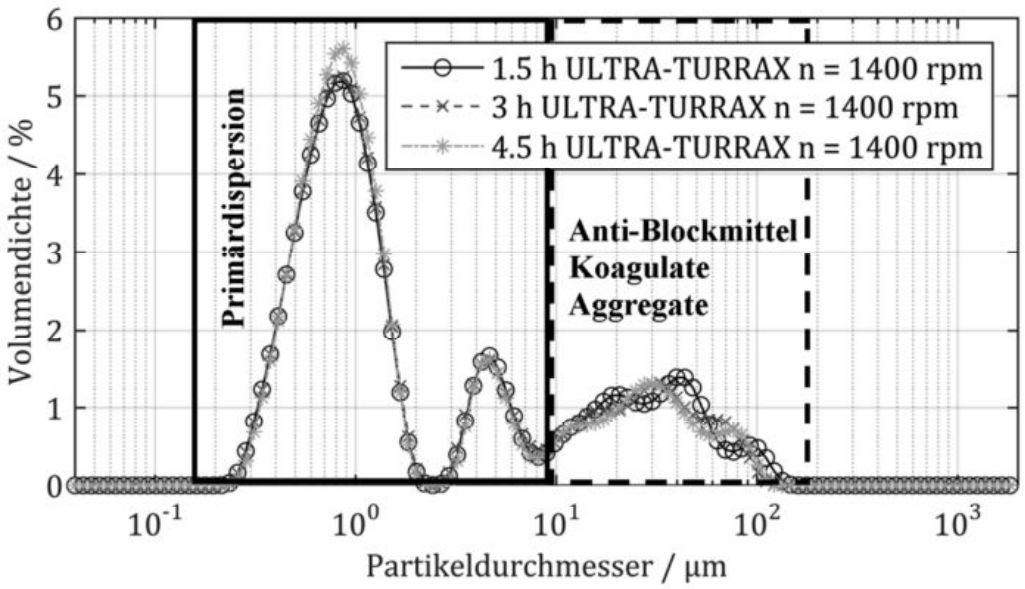


Abb. 68: Volumendichteverteilung des Pulvers M04/88+M13/88 dispergiert mit dem ULTRA-TURRAX bei einer Rührerdrehzahl von 1400 rpm in Abhängigkeit der Zeit. Die Verteilungen sind über die Zeit hinweg nahezu deckungsgleich.

Abb. 68 zeigt, dass sich trotz hohem Rühreintrag mithilfe des ULTRA-TURRAX bei 1400 rpm an den Partikelgrößenverteilungen keine Änderungen ergeben. Dies bestätigt auch der über die Zeit relativ konstante, effektive Streukoeffizient der entsprechenden Messung aus Abb. 67. Besonders wichtig ist hierbei aber auch herauszustellen, dass keinesfalls die Primärteilchen mit steigender Versuchszeit mit dem ULTRA-TURRAX zerstört oder zerteilt werden. Die in Abb. 68 gezeigte bimodale Partikelgrößenverteilung im Bereich 0.1 - 10 µm ist die für die Pulver der Testmatrix 2 eine charakteristische Verteilung und liegt so auch in der Dispersion vor der Sprühtrocknung vor. Es ist daher davon auszugehen, dass alle Partikel über einem Wert von 10 µm nicht vollständig dispergierte Partikel sind. Diese Partikel eignen sich daher hervorragend, um als Qualitätsmerkmal für die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers verwendet zu werden. Je geringer prozentual der Anteil der Sekundärpartikel ist, desto besser ist die Redispergierbarkeit, oder umgekehrt formuliert, je höher der Anteil der dispergierten Teilchen, desto besser ist die Redispergierbarkeit des jeweiligen Dispersionspulvers.

Die Redispergierbarkeit des sprühgetrockneten Polymerpulvers wird daher im Folgenden über den prozentualen Anteil der Partikel mit einer Partikelgröße < 10 µm definiert und wird folglich als dispergierter Anteil $n_{\text{dispergiert}}$ in Prozent bezeichnet (Gl. 44):

$$\boldsymbol{n_{dispergiert}} = \%_{<10\ \mu m} \qquad \textbf{Gl. 44}$$

Vergleichend hierzu sind in der folgenden Abbildung die Partikelgrößenverteilungen bei einem Probennahmezeitpunkt von 20 sek und 10 h bei Redispergierung mit Propeller-

rührer. Diese zwei Verteilungen wurden noch durch zwei weitere ergänzt, nämlich derjenigen der Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers und der Partikelgrößenverteilung, welche nach 4.5 h mit dem ULTRA-TURRAX bei einer Rührerdrehzahl bei 1400 rpm (Abb. 69) erhalten wurde.

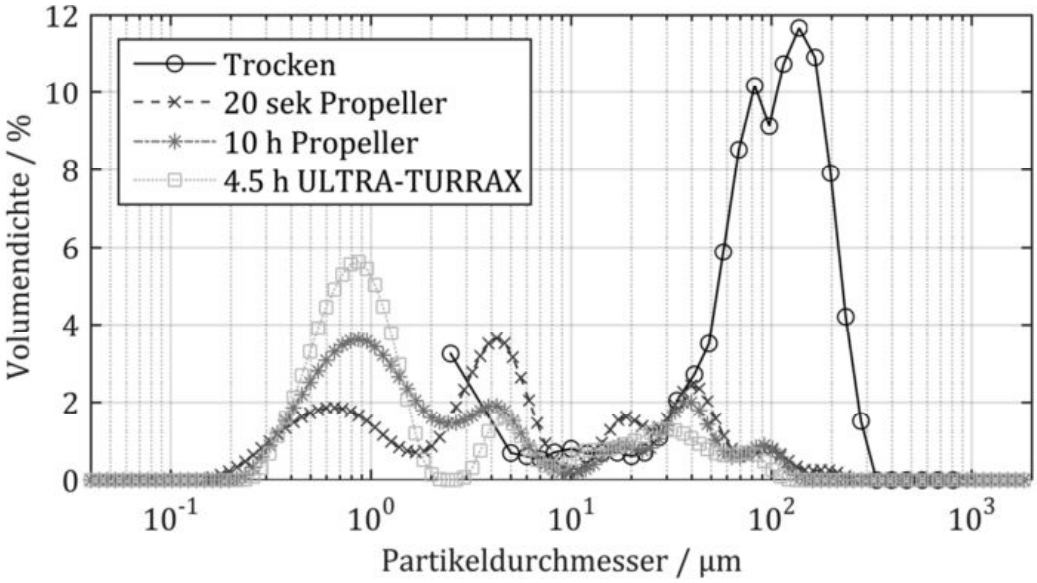


Abb. 69: Partikelgrößenverteilungen des Pulvers M04/88+M13/88, nach 20 sek (Propeller), nach 10 h (Propeller) und nach 4.5 h (ULTRA-TURRAX). Propeller bedeutet hierbei eine Dispergierung mit demjenigen Rührertyp bei 500 rpm, während ULTRA-TURRAX die Verwendung des entsprechenden Rührertyps bei 1400 rpm bedeutet. Es ist deutlich die Veränderung der Verteilungen über die Zeit hin zu kleineren Partikelgrößen zu erkennen.

Abb. 69 ist zu entnehmen, dass die Ausgangsdispersionspartikel eine mittlere Partikelgröße von etwa 100 µm besitzen. Im Verlauf der Messung werden die trockenen, teilweise agglomerierten Sekundärpartikel durch die Immersion in Wasser zunächst zu isolierten Sekundärpartikeln und durch den Rühreintrag schließlich zu ihren Primärlatices redispergiert. Dies führt zu einem fortlaufenden Sinken der mittleren Partikelgröße mit der Zeit. Im Vergleich zu dem Versuch mit dem ULTRA-TURRAX scheint die Partikelgrößenverteilung nach 10 h Dispergierung mit dem Propellerrührer zwar ähnlich, aber nicht annähernd deckungsgleich zu sein. Wird Abb. 68 betrachtet, kann festgestellt werden, dass sich die Partikelgrößenverteilung trotz weiteren Rührens nicht mehr ändert. Es wird in dieser Hinsicht davon ausgegangen, dass die in Abb. 68 gezeigten Partikelgrößenverteilungen das Optimum bei gegebenen Messbedingungen darstellen. Zur besseren Übersicht können die in Abb. 69 gezeigten Verteilungen auch in dispergierten Anteilen ausgedrückt werden (Abb. 70).

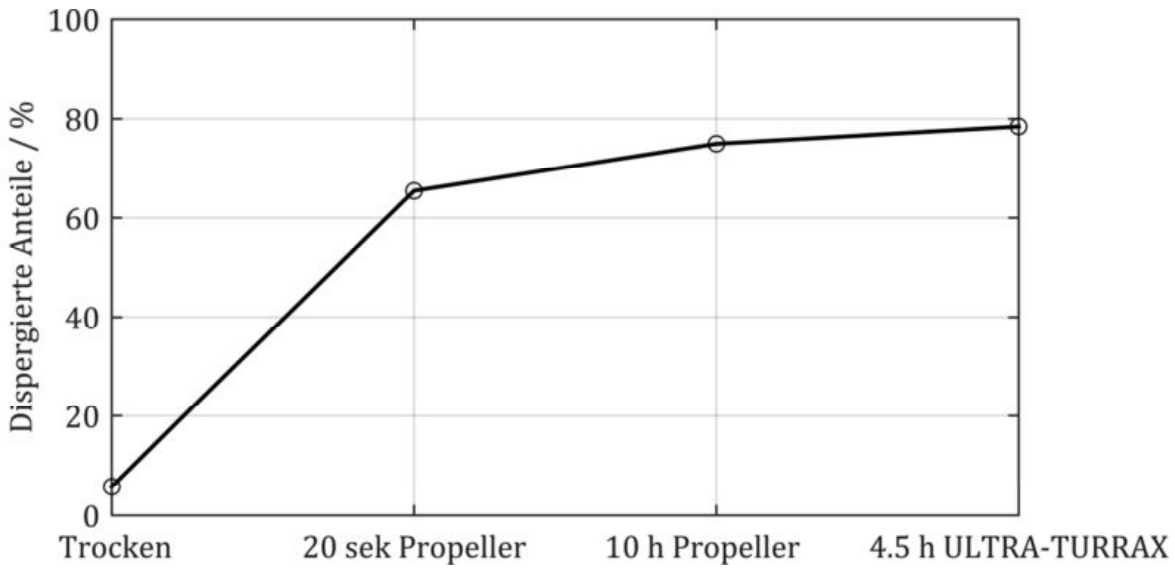


Abb. 70: Auftragung der dispergierten Anteile gegen ihren Probennahmezeitpunkt. Diese Abbildung geht direkt aus Abb. 69 mithilfe der Gl. 44 hervor. Die Abbildung verdeutlicht, dass bereits nach wenigen Sekunden über die Hälfte der Partikel dispergiert sind. Des Weiteren scheinen die dispergierbaren Anteile gegen einen Grenzwert zu streben, welcher hier bei 78.47 % liegt.

Die Abbildung zeigt deutlich einen Anstieg der dispergierten Anteile, wie es auch der Erwartung entsprechen würde. Der Anfangswert liegt hierbei deshalb nicht bei 0 %, da ein geringer Staubanteil von Partikeln mit einer Partikelgröße < 10 µm vorliegt und diese damit nach der aufgestellten Definition der dispergierten Anteile damit als „redispergiert“ gelten. Der dispergierte Anteil scheint in der Abb. 70 gegen einen Grenzwert zu streben. Dies suggeriert auch Abb. 68, da hier zwischen Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Probennahmezeitpunkte kaum unterschieden werden kann.

Um die Messzeit auf einen realistischen Rahmen einzugrenzen wurde für die weiteren Untersuchungen auf ein kombiniertes Rührverfahren gesetzt. Dieses orientiert sich an der anfänglichen Aufgabenstellung, ein quantitatives, objektives und innerhalb eines Tages durchführbares Messverfahren für die Untersuchung der Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers bereit zu stellen. Es wurde der Propellerrührer, wie auch in diesem Abschnitt, weiterverwendet und eine Mindestmesszeit von 10 h festgesetzt. Direkt im Anschluss an diesen Versuch wurde der Propellerrührer durch den ULTRA-TURRAX ersetzt, mit welchem die Dispersion 15 min bei 1400 rpm redispergiert wurde. Anschließend wurde der Propellerrührer wieder bei 500 rpm verwendet und die Dispersion 15 min homogenisiert um mögliche, in die Dispersion eingerührte (siehe Schwankung beim ULTRA-TURRAX in Abb. 67), Luftblasen auszutreiben. Das Vorgehen wurde so gewählt, da die reine Redispergierung mit dem ULTRA-TURRAX innerhalb von 11 min abgeschlossen ist, wie Abb. 67 anhand des nahezu konstanten effektiven Streukoeffizienten zeigt. Abschließend wurde der effektive Streukoeffizient fünf Mal bestimmt. Dieser Wert wird in der schematischen Versuchsabbildung (Abb. 62) und auch in den fol-

genden Ergebnissen als Endpunkt bezeichnet. Weiterhin hat sich ergeben, dass ein einfacher quantitativer Vergleich der effektiven Streukoeffizienten nach der Redispergierung mit dem ULTRA-TURRAX nicht ausreichend ist, da der finale effektive Streukoeffizient (auch Endpunkt genannt) nicht für alle Dispersionspulver identisch ist.

6.6.6 *Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit*

Auf ihre Reproduzierbarkeit wurden der effektive Streukoeffizient am Ende der Messung (Endpunkt), die dispergierten Anteile und schließlich die Verläufe des effektiven Streukoeffizienten an sich anhand ausgewählter Pulver überprüft. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die vier untersuchten Dispersionspulver bezüglich ihres effektiven Streukoeffizienten nach mindestens 10 h Dispergierung mit Propellerrührer und anschließender Dispergierung mittels ULTRA-TURRAX für 15 min zeigt die folgende Abbildung (Abb. 71).

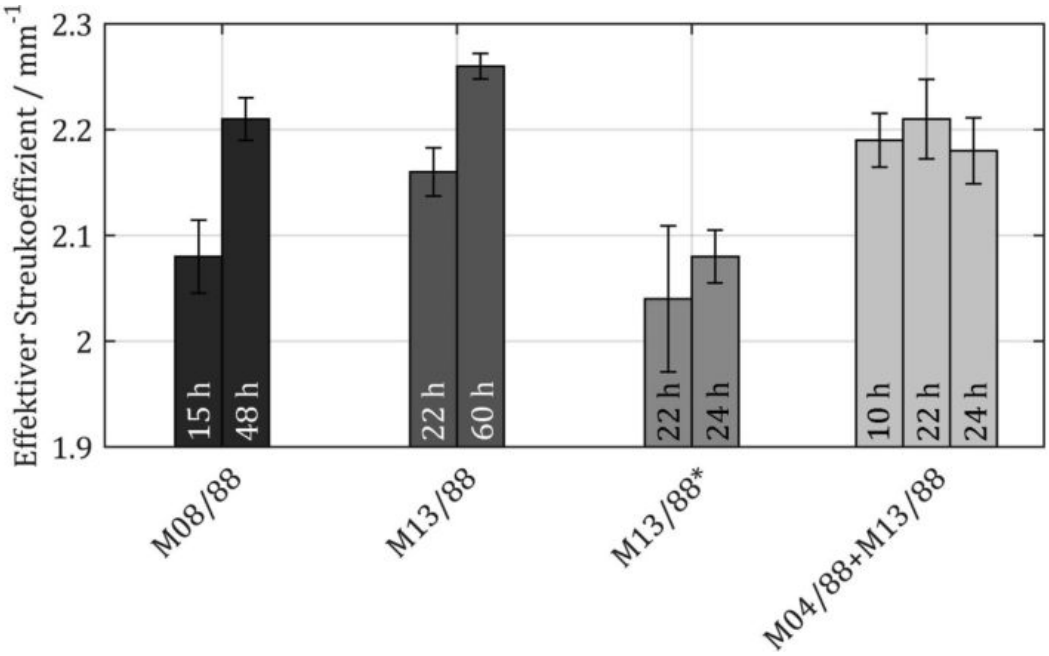


Abb. 71: Effektiver Streukoeffizient nach mindestens 10 h Dispergierung mittels Propellerrührer (500 rpm), 15 min Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX (1400 rpm) und anschließender Entgasung mittels Propellerrührer für 15 min (500 rpm) für ausgewählte Pulver der Testmatrix 2 mit Angabe der Standardabweichung.

Es ist hierbei in den Vordergrund zu stellen, dass mit stark steigender Versuchszeit der effektive Streukoeffizient steigt, wie an den Pulvern M08/88 und M13/88 zu sehen ist. Ein Unterschied in der Zeit zwischen 10 h und 24 h (M04/88+M13/88) kann jedoch nicht festgestellt werden. Es kann an dieser Stelle auch gezeigt werden, dass bei identischen Messbedingungen, ähnliche effektive Streukoeffizienten erhalten werden, auch wenn sich die Proben unterscheiden. Dies wäre auch bei den Pulvern der Testmatrix 2

zu erwarten, da sie einen identischen Massenanteil an Verdüsungsschutzkolloid besitzen. Da die effektiven Streukoeffizienten abhängig von der mittleren Partikelgröße sind, bedeutet ein steigender effektiver Streukoeffizient einen sinkenden, mittleren Partikeldurchmesser am Ende der Messkampagne. Da dies, wie Abb. 8 (Seite 32) zeigt, nicht so einfach verallgemeinert werden kann, gilt es zu überprüfen, ob ein steigender effektiver Streukoeffizient tatsächlich einen geringeren mittleren Teilchendurchmesser hervorruft. Die folgende Abbildung zeigt die Partikelgrößenverteilungen von vier Pulvern der Testmatrix 2 und die hieraus abgeleiteten dispergierten Anteile am Endpunkt (Abb. 72).

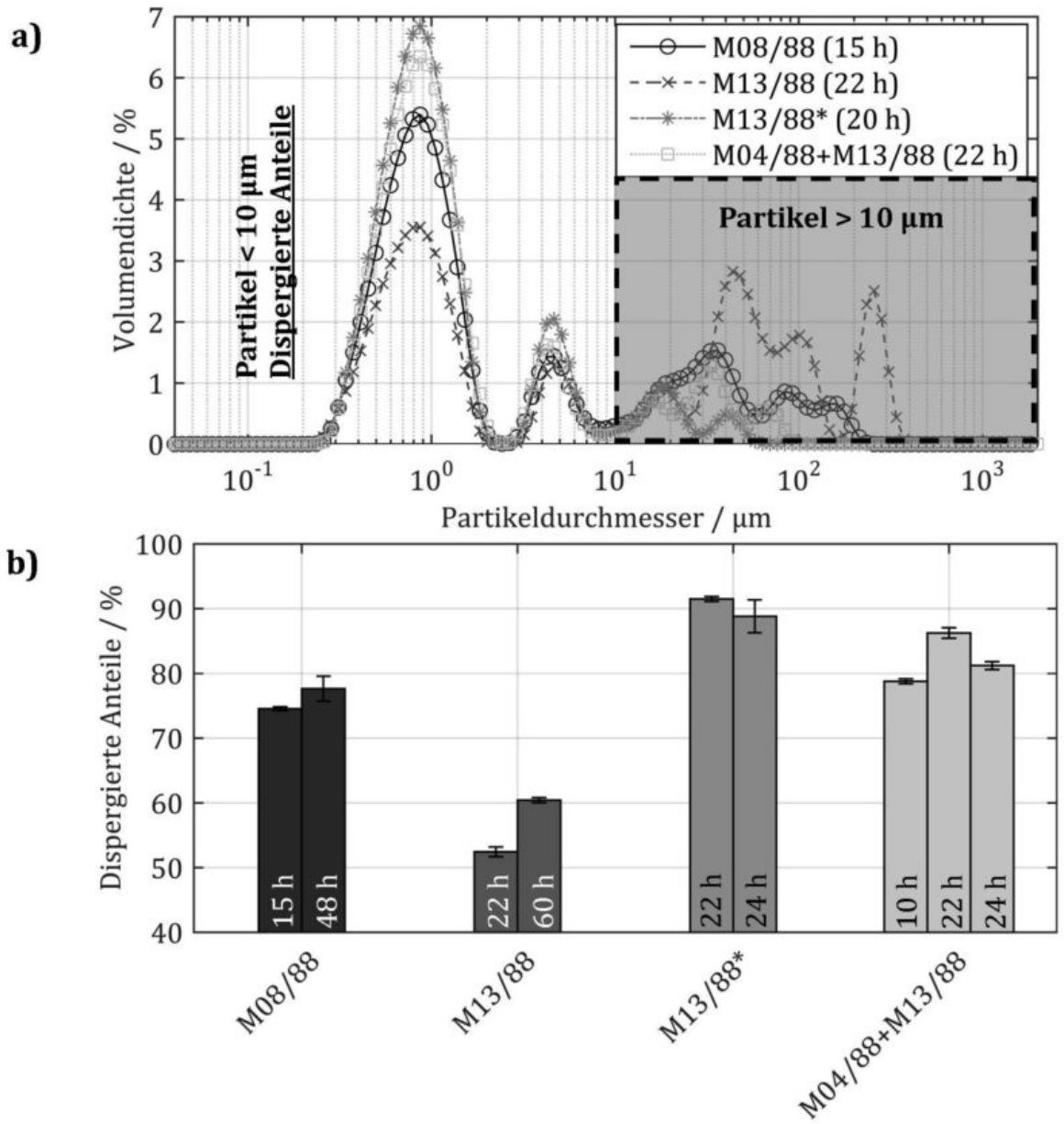


Abb. 72: a) Zugrunde liegende Partikelgrößenverteilungen der gezeigten vier Pulver der Testmatrix 2 mit angegebenen Versuchszeiten und Markierung der dispergierten Anteile (Partikel < 10 µm). b) Aus den Partikelgrößenverteilungen abgeleitete dispergierte Anteile nach unterschiedlich langen Versuchszeiten.

Abb. 72 zeigt für ausgewählte Versuche die dispergierten Anteile aus der Messung der Partikelgrößenverteilungen, die mit der statischen Lichtstreuung bestimmt wurden. Im Vergleich zu Abb. 71 zeigt Abb. 72 signifikante Unterschiede bei den dispergierten Anteilen in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchszeit. Hierbei ist besonders heraus zu stellen, dass bei stark unterschiedlichen Versuchszeiten (siehe Stundenangaben in den Balken in Abb. 72) die dispergierten Anteile mit den Versuchszeiten korrelieren. Besonders auffällig ist das bei den Pulvern M08/88 und M13/88 da sich hier die Versuchszeiten erheblich unterscheiden. Erwartungsgemäß sollten die dispergierten Anteile mit steigender Versuchszeit steigen. Anhand eines Vergleichs der Proben M13/88 und M13/88* kann sehr leicht nachvollzogen werden, was für ein Einfluss die Erhöhung des PVOH-Massenanteils von 6.542 % auf 14.53 % bezogen auf den Polymergehalt des Pulvers bedeutet. Im Mittel kann der dispergierte Anteil nach einer Redispergierung von 56.43 ± 5.65 % auf 92.06 ± 2.50 % erhöht werden. Geringe Unterschiede in der Zusammensetzung sind bei industriellen Produkten keine Seltenheit, womit die Unterschiede in den dispergierten Anteilen bei verschiedenen Versuchszeiten des Pulvers M04/88+M13/88 erklärt werden können. Da es sich zusätzlich um eine Mischung zweier PVOHs handelt, wäre hier eine Schwankung in der Zusammensetzung eher zu erwarten, welche sich auch auf die dispergierten Anteile auswirken würde. Der genaue Einfluss der einzelnen PVOHs auf die dispergierten Anteile und ein Vergleich dessen findet in Abschnitt 6.6.7 ausführlich statt. Dieses Beispiel soll aber verdeutlichen, wie stark der Einfluss des PVOH-Massenanteils auf die dispergierten Anteile ist. Besonders der Vergleich zwischen den beiden genannten Proben bei maximaler und minimaler Dispergierzeit (also M13/88 60 h vs. M13/88* 22 h) zeigt wie gravierend unterschiedlich sich diese beiden Dispersionspulver durch Erhöhung des PVOH-Massenanteils verhalten.

Die Ergebnisse der Abb. 71 zeigen zwar für unterschiedliche Pulver der Testmatrix 2 bei identischem Massenanteil an PVOH einen vergleichbaren effektiven Streukoeffizienten (vgl. M08/88 mit M13/88 in Abb. 71), in Abb. 72 können aber signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Pulvern in Bezug auf deren dispergierte Anteile erkannt werden. Dies könnte aber auch in letzterem Fall daran liegen, dass für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen ein deutlich geringeres Volumen (1-2 Tropfen, etwa 20 mg) verwendet wird, als bei der Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten. Es ist zusätzlich zu erwähnen, dass dieses kleine Probenvolumen intern zur Messung weiterverdünnt wird und von einer Pumpe im Kreis gefördert wird. Ob der Rühreintrag durch Umwälzung bei 20 mg Probensubstanz von Messung zu Messung reproduzierbar ist sei an dieser Stelle dahin gestellt. Dies könnte eine weitere Fehlerquelle sein, warum die dispergierten Anteile einer gewissen Schwankung unterliegen. Da damit Aussagen zur

Reproduzierbarkeit uneindeutig sind, wurde zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit auch der Verlauf der einzelnen Messungen des effektiven Streukoeffizienten heran gezogen. Im Folgenden sind beispielhaft zwei Messungen des Pulvers M13/88* gezeigt (Abb. 73, entsprechen den in Abb. 71 und Abb. 72 gezeigten Proben). Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit der zwei Verläufe wurde hier auf eine Darstellung mit Standardabweichung der Messpunkte verzichtet. Die mittleren relativen Fehler betrugen für die gezeigten Messungen 1.23 % (22 h) bzw. 1.85 % (24 h) und lagen damit für die PDW-Spektroskopie ungewöhnlich hoch.

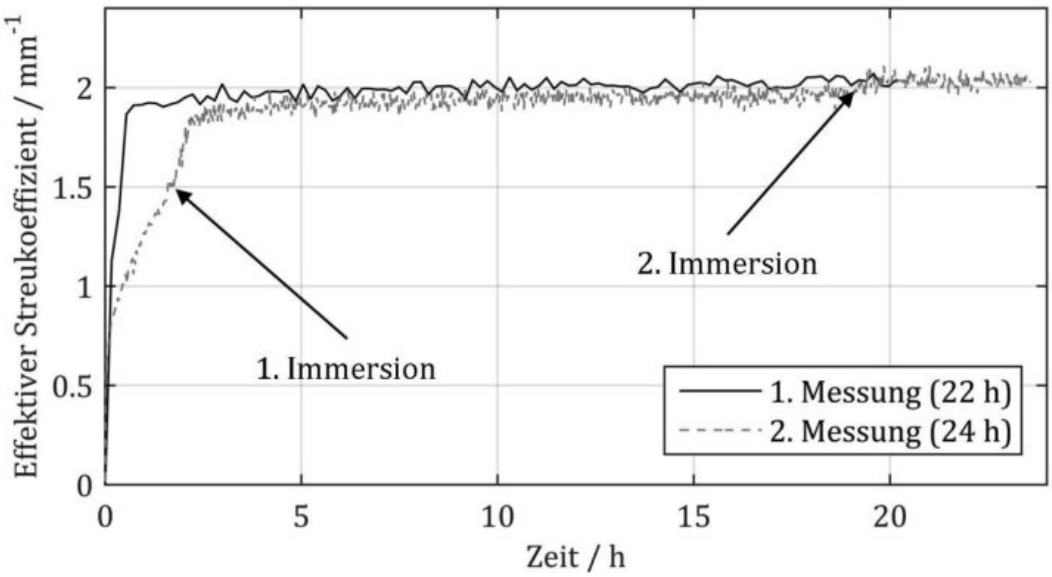


Abb. 73: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm in Abhängigkeit der Zeit für das Pulver M13/88*. Die Pfeile weisen auf eine zufällige, in diesem Beispiel, in zwei Schritten ablaufende Immersion des auf der Wasseroberfläche befindlichen Pulvers bei der 2. Messung hin. Bei der 1. Immersion wechselt das Pulver durch zufällige Benetzung in die Wasserphase, was sich durch einen sprunghaften Anstieg des effektiven Streukoeffizienten äußert. Bei der 2. Immersion wird der Rest des noch aufschwimmenden Pulvers benetzt, wonach der effektive Streukoeffizient der 2. Messung einen zur 1. Messung vergleichbaren Wert erreicht. Dieser Vorgang konnte optisch beobachtet werden (Abb. 74).

Wie die Abbildung zeigt, sind die Verläufe nicht deckungsgleich. Dennoch sind die bestimmten, effektiven Streukoeffizienten der beiden Messungen nach 20 h in etwa gleich ($\mu_s'_{22\,h\ Messung}$ = 2.01 ± 0.03 mm^{-1} und $\mu_s'_{24\,h\ Messung}$ = 2.04 ± 0.05 mm^{-1}). Die unterschiedlichen Verläufe sind anhand der 2. Messung relativ einfach zu begründen, wenn die als 1. Immersion und 2. Immersion bezeichneten Zeitpunkte in Abb. 73 betrachtet werden. Diese markieren nämlich den Zeitpunkt, wo das auf der Wasseroberfläche befindliche Pulver zu dem erstgenannten Zeitpunkt in großen Teilen, aber nicht vollständig, zufällig von Wasser benetzt wird. Hierdurch befinden sich die frisch immersierten Dispersionspartikel im Messvolumen, was sich durch eine rapide Erhöhung des effektiven Streukoeffizienten äußert. Zufällig deswegen, da es keinen einheitlichen Zeitpunkt gab wann das

Pulver teilweise oder vollständig in die Wasserphase übergetreten ist. Die rapide Erhöhung des effektiven Streukoeffizienten wird auch durch die Gl. 22 bewiesen, da der effektive Streukoeffizient vom Volumenanteil der dispersen Phase, den Dispersionspartikeln, abhängt. Etwa eine halbe Stunde nach der 1. Immersion wird zunächst ein stabiler effektiver Streukoeffizient erhalten (etwa 2.5 h), welcher sich nur noch langsam steigert. Diese langsame Steigerung des effektiven Streukoeffizienten ist mit der Redispergierung der Sekundärpartikel zu den Primärlatices verbunden, da bei identischer Probe eine Steigerung des effektiven Streukoeffizienten gleichzeitig eine Erhöhung der dispergierten Anteile, also zerfallender Sekundärpartikel, einhergeht. Die Verläufe der beiden Messungen verlaufen anschließend parallel, aber nicht deckungsgleich zueinander. Der Grund hierfür liegt an der 2. Immersion in Abb. 73, da erst hiernach die restlichen Dispersionspartikel vollständig in die Wasserphase übertreten und durch die PDW-Faser erfasst werden können. Eine Begründung, warum die Immersionen nach etwa 2 h und 19 h stattfinden, oder zweistufig ablaufen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Es bleibt hinzuzufügen, dass trotz identischer Probe das Pulver bei einer Zugabe durch Aufstreuen in manchen Fällen sofort (Abb. 73, 1. Messung), manchmal zeitverzögert, oder mehrstufig (Abb. 73, 2. Messung) benetzt wird. Ab etwa 20 h ist deutlich zu erkennen, dass die Verläufe der beiden Messungen überlappend sind. Die folgende Abbildung zeigt eine Fotoaufnahme der 2. Messung in Abb. 73 vor der 1. Immersion.

Abb. 74: Fotoaufnahme während der 2. Messung des in Abb. 73 gezeigten Verlaufs des effektiven Streukoeffizienten nach 1 h für die Probe M13/88* vor der 1. zufälligen Immersion. Zu sehen ist das teilweise auf der Wasseroberfläche aufschwimmende Dispersionspulver. Zugabeverfahren ist das einfache Aufstreuen auf die Wasseroberfläche. Die zufällige Immersion verläuft zeitlich nicht reproduzierbar.

Um dieses relativ triviale, aber messtechnisch relevante Phänomen des „Aufschwimmens“ des Pulvers zu verdeutlichen, wurde während der 2. Messung in Abb. 73 eine Aufnahme nach 1 h durchgeführt, gezeigt in Abb. 74. Diese Aufnahme verdeutlicht die

Schwierigkeit des ansonsten durchaus simplen und robusten Zugabeverfahrens. Die zufällige Immersion verläuft hierbei alles andere als reproduzierbar. Die 1. Messung besteht näherungsweise nur aus zwei Geraden. Hierbei ist die Steigung der ersten Geraden die Geschwindigkeit der Immersion des Pulvers in Wasser (Volumenanteil der dispersen Phase steigt) und die anschließende, nur geringfügige Steigerung des effektiven Streukoeffizienten auf eine zunehmende Verkleinerung der mittleren Partikelgröße durch Redispergierung zurück zu führen. Die 2. Messung wurde vorher schon ausgiebig diskutiert, hier findet die Immersion anscheinend in 2 Abschnitten statt, beim Start der Messung und den in Abb. 73 markierten Immersionszeitpunkten.
Die Gründe für ein solches „Aufschwimmen“ des Pulvers wurden im Abschnitt 6.3 näher dargelegt, an dieser Stelle soll nur erwähnt werden, dass es mit dem Benetzungsverhalten des Dispersionspulvers zu tun hat. Weiteren Einfluss besitzen auch die Filmbildeeigenschaften des Dispersionspulvers, da sich ein schwimmender Film auf der Wasseroberfläche bilden kann, was die Immersion der Pulverpartikel weiterhin erschwert. Die Erkenntnisse dieses Abschnitts sind vielfältig und mehrschichtig. Kurz zusammengefasst kann gesagt werden, dass für die Pulver der Testmatrix 2 mit ähnlichem PVOH Massenanteil vergleichbare effektive Streukoeffizienten erhalten werden. Im Verlauf einer Messung steigt der effektive Streukoeffizient stetig an, was zunächst mit der Benetzung der Agglomerate einher geht (schneller Anstieg des effektiven Streukoeffizienten) und anschließend mit der Redispergierung der Sekundärpartikel zu Primärpartikeln. Die tatsächlichen Partikelgrößenverteilungen (gezeigt in Abb. 72 a)), welche während der Messungen bestimmt worden sind, zeigen am Endpunkt trotz ähnlicher effektiver Streukoeffizienten signifikante Unterschiede. Diese wurden in Form der dispergierten Anteile analysiert und in Abb. 72 b) dargestellt. Ein Vergleich der effektiven Streukoeffizienten am Endpunkt für die in Abb. 71 gezeigten Pulver offenbart, dass eine einfache Korrelation zwischen effektiven Streukoeffizienten und dispergierbaren Anteilen nicht besteht. Diese Korrelation gilt ausschließlich im Vergleich zwischen identischen Pulvern oder innerhalb derselben Messung. Unterschiede bei ähnlichen Versuchszeiten (M13/88* und M04/88+M13/88 in Abb. 72 b), vgl. 22 h mit 24 h) liegen einerseits an den nicht reproduzierbaren Verläufen der effektiven Streukoeffizienten aufgrund des unterschiedlichen Immersionsverhaltens, trotz exakt identischer Bedingungen. Andererseits sind die Versuchszeiten mit Propellerrührer nicht für alle Versuche identisch, bei identischem Pulver aber stark steigender Versuchszeit steigen auch erwartungsgemäß die dispergierten Anteile. Des Weiteren unterliegen die Pulver der Testmatrix 2 geringen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung und die analysierte Probenmenge für die Partikelgrößenverteilungsmessung aus den Dispersionen ist mit etwa 20 mg Dis-

persion gering und unterliegt allein schon deswegen Schwankungen. Abschließend kann also festgestellt werden, dass mit der PDW-Spektroskopie in Kombination mit der Analyse der Partikelgrößenverteilungen eine robuste, leistungsfähige Methode bereit steht. Es ist hiermit einerseits die Verfolgung der Redispergierung quantitativ über den effektiven Streukoeffizient möglich, andererseits kann mithilfe der statischen Lichtstreuung die genaue Partikelgrößenverteilung zu einem frei wählbaren Zeitpunkt bestimmt werden. Diese lässt sich über eine einfache Angabe der dispergierten Anteile (Anteil der Partikel mit der Partikelgröße: < 10 µm) in einen einfachen, quantitativen Wert umrechnen. Die einzige nennenswerte Fehlerquelle ist das Zugabeverfahren, welches wie folgt gelöst wurde: Die Zugabe erfolgte nicht mehr durch einfaches Aufstreuen des Pulvers auf die Wasseroberfläche, sondern über einen Trichter, ähnlich dem Prinzip einer Lenzklappe/Lenzrohrs. Hierdurch sollte das Pulver zunächst unterhalb der Wasseroberfläche eingebracht werden, um das Aufschwimmen zu verhindern. Des Weiteren sollte das Pulver durch die Rührer-induzierte Strömung mitgeschleppt werden und daher die Rühr- und Scherkräfte reproduzierbarer auf die Partikel übertragen werden. Hieraus würde einerseits folgen, dass weitere Partikel nachrücken und eine Zugabe durch den Trichter zu einer vollständigen Immersion des Pulvers in deutlich kürzerer Zeit führt. Andererseits, wenn die Partikel nach einer deutlich kürzeren Zeitspanne vollständig in Wasser immersiert werden (statt z.B. erst nach 20 h), sie auch über die Zeit hinweg gesehen einen reproduzierbareren Rühreintrag erfahren und damit die bestimmten Partikelgrößenverteilungen und die dispergierten Anteile sich bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit verbessern. Der folgende Absatz befasst sich mit den Ergebnissen nach dem optimierten Zugabeverfahren und deren Auswirkungen auf die Verläufe des effektiven Streukoeffizienten.

Folgend wurde zunächst die Reproduzierbarkeit des neuen Zugabeverfahrens mittels Trichter und Glasstab durch den Abgleich der Verläufe der effektiven Streukoeffizienten überprüft. Die Idee hierbei war, dass der Verlauf bereits nach kurzer Zeit deutliche Unterschiede zeigen sollte bei nicht reproduzierbarem Verhalten (wie in Abb. 73). Zusätzlich dazu wird, im Gegensatz zu der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, der effektive Streukoeffizient aus einem deutlich größeren Analysevolumen gebildet, welcher damit folglich robuster gegen zufällige Schwankungen sein sollte. Im Folgenden werden die effektiven Streukoeffizienten in Abhängigkeit der Zeit gezeigt für dieselbe Probe, wie auch schon in Abb. 73 gezeigt (M13/88*). Zusätzlich zu der Darstellung von Einzelmesswerten mit ihrer Standardabweichung wurde zur Ermöglichung eines besseren Vergleichs dasselbe Diagramm in Form eines Liniendiagramms dargestellt (Abb. 75).

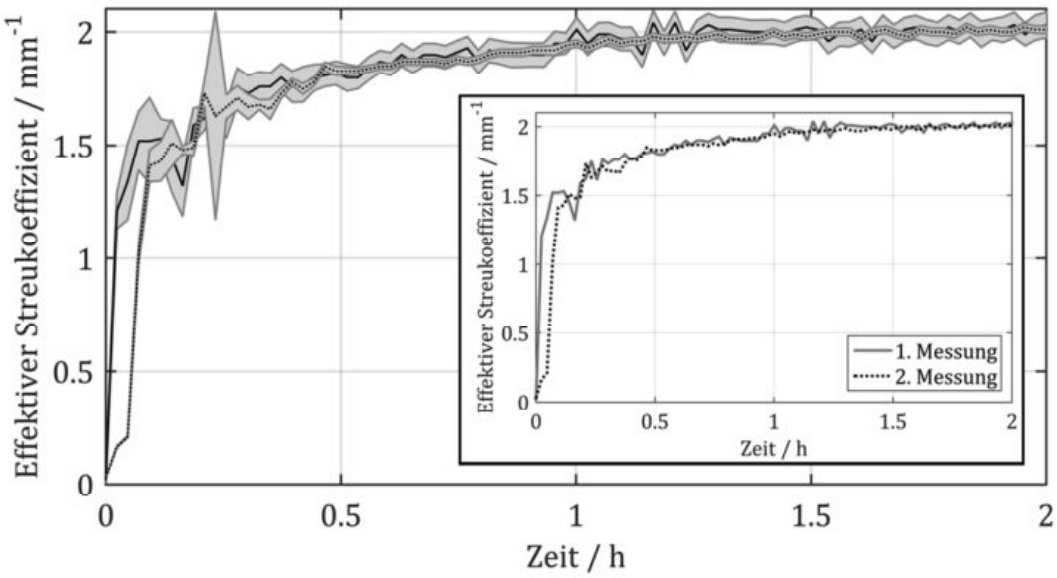


Abb. 75: Wiederholungsmessung des Pulvers M13/88* für das Zugabeverfahren mittels Trichter und Glasstab. Im Gegensatz zu Abb. 73 sind hier die Messungen bezüglich ihrer Messwerte, als auch der Standardabweichungen nahezu deckungsgleich (Übersichtsdiagramm). Zum besseren Vergleich zeigt die innere Abbildung den identischen Verlauf als Liniendiagramm (innen).

Die vorliegende Abbildung zeigt, im Vergleich zu Abb. 73, eindrucksvoll den Unterschied zwischen den beiden Zugabeverfahren. Während in Abb. 73 kein Verlauf dem anderen gleicht, wird hier bereits ab dem vierten Messwert, also etwa nach vier Minuten ein im Rahmen der Standardabweichung reproduzierbarer Wert, erreicht. Wird die geringe Standardabweichung der PDW-Messung bedacht, die einen relativen Fehler von etwa 1 % besitzt, kann hier bereits nach vier Minuten von einer hervorragenden Reproduzierbarkeit gesprochen werden. Wie im Laufe dieses Abschnitts noch gezeigt wird, handelt es sich bei der Probe M13/88* um das am schnellsten und vollständigsten redispergierende Pulver der Testmatrix 2. Dies macht eine Reproduzierbarkeit nach dem vierten Messwert umso außergewöhnlicher. Zusätzlich wurde die Reproduzierbarkeit der Methode an einem anderen Dispersionspulver demonstriert. Die nachfolgende Abbildung zeigt die beiden Messverläufe für den effektiven Streukoeffizienten in Abhängigkeit der Zeit. Wie auch im vorherigen Diagramm sind in der Übersicht die Messpunkte mit ihrer Standardabweichung dargestellt, während in der Vergrößerung die Zeitspanne von 0-2.5 h als Liniendiagramm zur besseren Vergleichbarkeit dargestellt ist (Abb. 76).

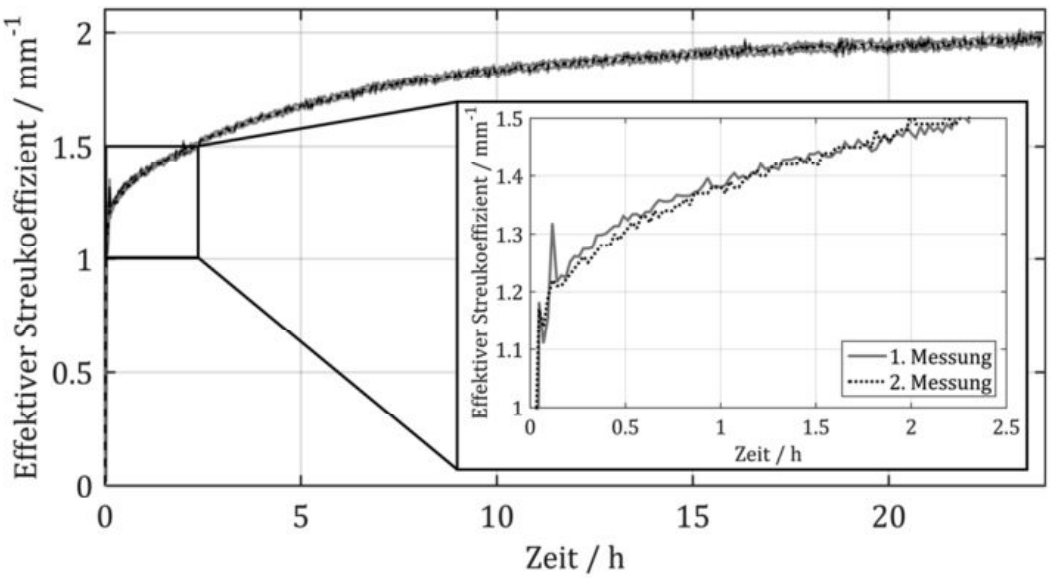


Abb. 76: Wiederholungsmessung des Pulvers M04/88+M13/88 für das Zugabeverfahren mittels Trichter und Glasstab. Die beiden Messungen sind bezüglich ihrer Messwerte, als auch der Standardabweichungen nahezu deckungsgleich (Übersichtsdiagramm). Selbst die Verläufe der beiden Messungen im vergrößerten Bereich von 0-2.5 h als Liniendiagramm sind kaum zu unterscheiden (Vergrößerung).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Verläufe absolut deckungsgleich aufeinander liegen und nicht voneinander zu unterscheiden sind. Selbst in dem vergrößerten Bereich in Abb. 76 lassen sich die beiden Verläufe, bis auf die zwei Messausschläge nach jeweils oben und unten, kaum voneinander unterscheiden. Die zwei Messausschläge am Anfang der Messung lassen sich relativ simpel erklären: Einerseits wird durch das neue Zugabeverfahren die Bildung von Klumpen begünstigt, andererseits werden durch das mechanische Eintragen mittels Glasstab und Trichter auch teilweise Luftblasen in die Dispersion eingetragen. Befindet sich ein solcher „Pulverklumpen“ zwischen den PDW-Fasern, kommt es zu einer starken Streuung des Lichts, der effektive Streukoeffizient steigt kurzzeitig rapide an. Umgekehrt streut eine Luftblase zwar geringfügig das Licht, die Streuung der Dispersion ist im selben Volumenelement aber deutlich stärker, folglich fällt der effektive Streukoeffizient kurzzeitig rapide ab. Die folgende Abbildung zeigt eine solche Klumpenbildung während der Aufnahme der 1. Messung aus Abb. 75.

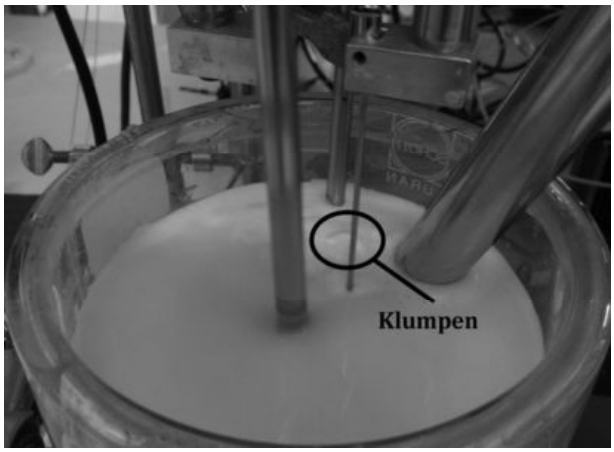


Abb. 77: Fotoaufnahme 5 min nach Beginn der Messung nach Zugabe mittels Glasstab und Trichter der Probe M13/88*. Durch das neue Zugabeverfahren kommt es zur Klumpenbildung und teilweise auch zum Schäumen der Dispersion. Dies führt zu marginalen statistischen Fehlern in Abb. 75.

Werden die Zugabeverfahren optisch beurteilt (vgl. Abb. 77 mit Abb. 74), so ist letzteres dem einfachen Zugeben durch Aufstreuen des Pulvers deutlich überlegen. Zwar sind Klumpen in der Dispersion nicht gerade erstrebenswert, andererseits befinden sie sich unterhalb der Wasseroberfläche und erfahren damit einen Energieeintrag durch den Rührer. Im Gegensatz dazu bildet sich bei dem Aufstreuen ein Polymerfilm auf der Wasseroberfläche, welcher zeitlich unregelmäßig in die Wasserphase immersiert. Die Konsequenz hieraus sind sich gänzlich unterscheidende Verläufe des effektiven Streukoeffizienten (vgl. Abb. 75 mit Abb. 73). Die Anzahl der Messpunktabweichungen in den Abb. 75 und Abb. 76 beträgt zwei Messpunkte, bzw. drei Messpunkte innerhalb von zwei Stunden. In Relation zu den innerhalb von zwei Stunden aufgenommenen Messpunkten, welche in der Anzahl 90 betragen (ein Messpunkt je ca. eine Minute und 20 Sekunden), kann eine Gesamtabweichung aller Messpunkte von 2.2 %, bzw. 3.3 % von Messung zu Messung festgestellt werden. Wird der Beobachtungszeitraum erweitert, so sinkt dieser Fehler in den Sub-Prozentbereich und liegt dann innerhalb der Standardabweichung der einzelnen Messpunkte. In diesem Zusammenhang ist die Zugabe mittels Trichter und Glasstab, die zwar zu marginalsten statistischen Fehlern führt, deutlich der Zugabe mittels Aufstreuen, welche im Gegensatz dazu einen systematischen Fehler verursacht, deutlich vorzuziehen. Auch unter Beachtung des zusätzlichen präparativen Aufwands ist das neue Zugabeverfahren gerechtfertigt, denn das simpelste und damit oft günstigste Messverfahren ist nutzlos, wenn es nicht reproduzierbar ist. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wurde entsprechend mit dem neuen Zugabeverfahren mittels Trichter und Glasstab weiter verfahren.

6.6.7 *Einfluss teilhydrolysierter PVOHs auf die Redispergierbarkeit*

Das im vorigen Abschnitt optimierte und erprobte Messverfahren wurde nun auf die gesamte Testmatrix 2 angewendet. Hierbei wurde zunächst ein qualitativer Vergleich

der Redispergierbarkeit über die einzelnen Verläufe des effektiven Streukoeffizienten durchgeführt. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der effektiven Streukoeffizienten für die Proben M04/88, M08/88, M13/88 und M13/88* in Abhängigkeit der Zeit.

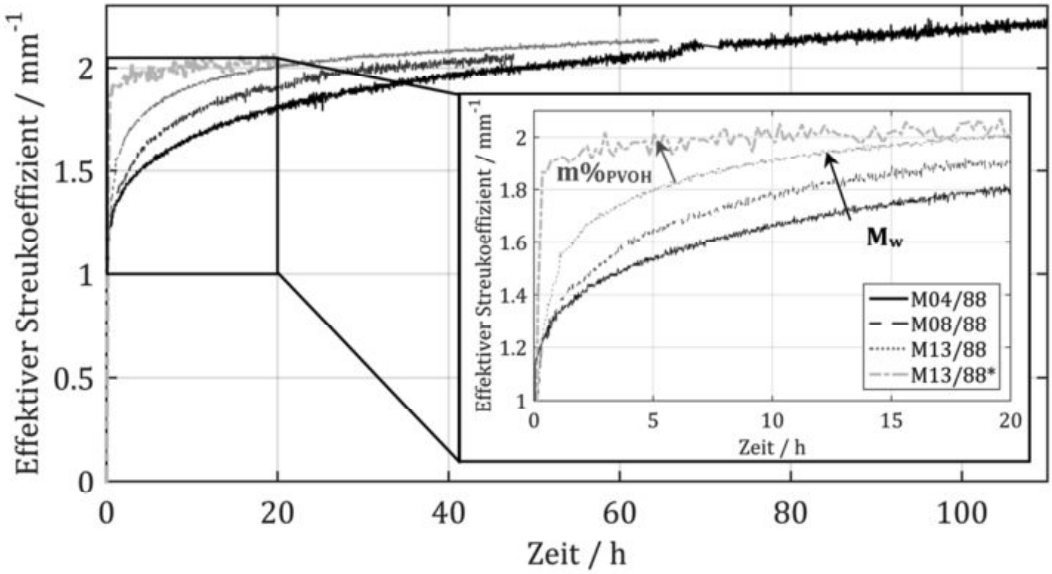


Abb. 78: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm in Abhängigkeit der Zeit für die vier Pulver der Testmatrix 2 M04/88, M08/88, M13/88 und M13/88*. Ein im Verlauf steigender effektiver Streukoeffizient ist ein Indikator für eine besser redispergierte Probe (bei vergleichbaren optischen Eigenschaften). Die Verläufe erreichen mit steigender Molmasse des eingesetzten PVOHs, als auch mit Erhöhung der PVOH-Massenanteile schneller einen höheren effektiven Streukoeffizienten (angedeutet mit Pfeilen).

Der Abbildung kann deutlich entnommen werden, dass die Probe M13/88* mit einem erhöhten PVOH-Massenanteil gegenüber den restlichen Pulvern der Testmatrix 2 (vgl. siehe Abb. 91) nach erfolgter Zugabe einen nahezu konstanten effektiven Streukoeffizienten erreicht. Es besteht die Vermutung, dass innerhalb einer Messung mit einem steigenden effektiven Streukoeffizienten die Redispergierung zunimmt. Dies würde bedeuten, dass ein über die Zeit konstanter effektiver Streukoeffizient eine abgeschlossene Redispergierung, bzw. genauer den Gleichgewichtszustand beschreibt. Dies wird anhand des Pulvers M13/88* für die dispergierten Anteile in Abb. 79 deutlich. Demzufolge würde das Pulver M13/88* in Abb. 78, sowie in Abb. 79 bereits nach kurzer Zeit seinen Gleichgewichtszustand erreichen, während M04/88 nach über 100 h immer noch nicht vollständig den Gleichgewichtszustand erreicht hat. Im Gegensatz zu der in Abb. 78 gezeigten Probe M13/88* zeigt die Probe mit einem niedrigeren PVOH-Massenanteil (M13/88) einen steigenden Verlauf, welcher sich über eine ausgedehnte Zeit von 64 h gegen einen Grenzwert strebt. Es ist also festzustellen, dass die Erhöhung des PVOH-Massenanteils am Dispersionspulver die Redispergierbarkeit des Pulvers massiv ver-

bessert. Dies macht auch durchaus Sinn, da der PVOH sich im Gegensatz zu den VAc-E-Latices in Wasser auflöst, während das Copolymer redispergiert. Wird vor der Sprühtrocknung ein kurzkettiger PVOH verwendet (M04/88, in Abb. 78), führt dies zu einem weniger steilen Verlauf des effektiven Streukoeffizienten. Dies würde ein langsamer redispergierendes Dispersionspulver im Vergleich zu der Probe M13/88 bedeuten. Erwartungsgemäß wäre es, wenn die Probe mit dem kurzkettigen PVOH schneller redispergieren würde, also den Gleichgewichtswert schneller erreichen würde. Wie später gezeigt werden kann, ist aber ein Vergleich der Partikelgrößenverteilungen unerlässlich. Bei Verwendung eines PVOH mit einer Molmasse zwischen M04/88 und M13/88, liegt der Verlauf erwartungsgemäß zwischen den beiden vorher genannten PVOHs. Erwähnenswert wäre hierbei, dass bei kurzen Dispergierzeiten bis 2 h eher der Verlauf der Probe M04/88 ähnelt, während der Verlauf nach 10 h eher der Probe M13/88 ähnelt. Es sei noch erwähnt, dass wenn die Verläufe der Proben M04/88+M13/88 und M13/88 über ihre gemessene Kurve hinaus betrachtet werden, sich die Verläufe nach ca. 80 h mit derjenigen der Probe M04/88 schneiden würden. Schließlich ist noch festzustellen, dass die in Abb. 78 gezeigten Verläufe alle, bis auf M13/88*, einen stetig steigenden effektiven Streukoeffizienten zeigen, welcher bei Messende seinen Gleichgewichtswert anscheinend noch nicht erreicht hat. Dies zeigt, dass es sich bei der vollständigen Redispergierung von Dispersionspulvern um einen anscheinend sehr langwierigen Prozess handelt.

Wie auch in Abb. 70 wird als weiteres Bewertungskriterium für die Redispergierbarkeit der dispergierte Anteil zu einem bestimmten Probennahmezeitpunkt verwendet. Die zusätzliche Bewertung über die Partikelgrößenverteilung ist wichtig, da zwar die Verläufe des effektiven Streukoeffizienten eine relative Verfolgung möglich machen, ein absoluter quantitativer Nachweis, wie viel der Dispersionspartikel redispergiert sind aber fehlt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Probennahmezeitpunkte nicht exakt nach einer identischen Messzeit erfolgten, da dies experimentell vom Ablauf her nicht möglich war. Aus diesem Grund werden zusätzlich zu der folgenden Abbildung in Tab. 13 die genauen Dispergierzeiten mittels Propellerrührer angegeben, die bestimmte, mittlere Partikelgröße (d_{50}) und die bestimmten, dispergierten Anteile am Ende der Redispergierung (X h Propeller bei 500 rpm, 15 min ULTRA-TURRAX bei 1400 rpm und 15 min Propeller bei 500 rpm). Es werden dahingehend die wichtigsten Ergebnisse sinngemäß miteinander verglichen. Die Dispergierzeit, welche bei den meisten Versuchen verwendet wurde, beträgt mindestens 10 h.

Tab. 13: Zuordnung der Probennahmezeitpunkte zu den jeweiligen Pulvern der Testmatrix 2 mit Angabe der Versuchszeit, mittleren Partikelgröße (d_{50}) und dispergierten Anteile. Die angegebenen Standardabweichungen sind die Messabweichungen (geräteintern) der Dreifachbestimmung. Der Probennahmezeitpunkt „Ende Propeller" in folgenden Abbildungen entspricht den hier zugeordneten Versuchszeiten.

Probe	Versuchszeit / h (Ende Propeller)	d_{50} / µm	d. Anteile / %
M04/88	12	2.854 ± 0.5712	72.58 ± 3.46
M08/88	15	2.634 ± 0.3807	71.58 ± 1.32
	48	1.5633 ± 0.089	76.71 ± 0.74
M13/88	22	4.492 ± 0.2943	56.33 ± 0.80
	60	2.597 ± 0.5252	63.47 ± 2.18
M13/88*	2	1.021 ± 0.0136	91.05 ± 0.40
	14	1.085 ± 0.008	90.86 ± 0.15
	20	1.045 ± 0.007	94.94 ± 0.07
	24	0.9922 ± 0.167	90.68 ± 0.31
M04/88+M13/88	10	1.657 ± 0.0576	75.55 ± 0.56
	22	1.448 ± 0.478	73.95 ± 0.60
	24	1.197 ± 0.285	77.09 ± 0.36
M04/88+M04/98	10	4.446 ± 0.5038	59.88 ± 1.94
M13/88+M04/98	10	18.34 ± 4.387	45.73 ± 1.07
S-1	23	8.897 ± 4.081	51.87 ± 2.60
M04/88+S-1	12	4.439 ± 0.7717	60.56 ± 2.87
S-1+M04/98	11	28.49 ± 2.965	40.61 ± 1.42
S-2+M04/88	23	9.573 ± 0.0390	50.91 ± 2.102

Nur für die Proben M13/88, S-1 und S-2+M04/88 beträgt die Versuchszeit mit Propellerrührer bei 500 rpm jeweils 22 h, 23 h und 23 h. Die Versuchszeit ist im Gegensatz zu den anderen Proben fast doppelt so lang. Der Vergleich der dispergierten Anteile des Pulvers M04/88+M13/88 verdeutlicht, dass trotz unterschiedlicher Versuchszeiten ähnliche dispergierte Anteile (75.55 ± 0.56 % vs. 73.95 ± 0.6 %) erhalten werden (siehe Tab. 13, vgl. 10 h und 22 h). Wird diesbezüglich der dispergierte Anteil derselben Probe bei 24 h betrachtet, so kann festgestellt werden, dass ein Wert von 77.09 ± 0.36 % erreicht

wird. Es kann sich hierbei um eine Schwankung der dispergierten Anteile aufgrund geringer Unterschiede in der Zusammensetzung des Dispersionspulvers handeln, oder um methodische Fehler. Letztere sind nicht auszuschließen, da geringe Änderungen in der Messanordnung schon zu anderen Strömungsprofilen führen können. Selbst der Vergleich der dispergierten Anteile der Probe M13/88* bei Versuchszeiten zwischen 2 - 24 h bestätigt die eben aufgestellte Vermutung, da trotz der unterschiedlichen Versuchszeiten ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Ein Vergleich der dispergierten Anteile trotz unterschiedlicher Dispergierzeiten wird aus diesem Grunde schließlich als sinngemäß erachtet.

Die folgende Abbildung zeigt, wie im vorigen Absatz dargelegt, einen Vergleich der dispergierten Anteile nach den in Abb. 62 dargestellten Probennahmezeitpunkten. Die Versuchszeiten der als „Ende Propeller“ bezeichneten Probennahmezeitpunkte sind in Tab. 13 in grau hinterlegt. Es sei nochmal darauf hingewiesen, dass der Probennahmezeitpunkt „Ende Turrax“ eine nachträgliche Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX für 15 min nach der Dispergierung mit dem Propellerrührer bedeutet (≠ 4.5 h ULTRA-TURRAX in Abb. 70). Dem angeschlossen war eine kurze Entgasung, um einen schwankenden, effektiven Streukoeffizient (vgl. Abb. 67) bei der Mittelwertbildung durch hereindispergierte Gasblasen zu unterbinden. Zunächst erfolgt der Vergleich der vier Pulver der Testmatrix 2 M04/88, M08/88, M13/88 und M13/88*.

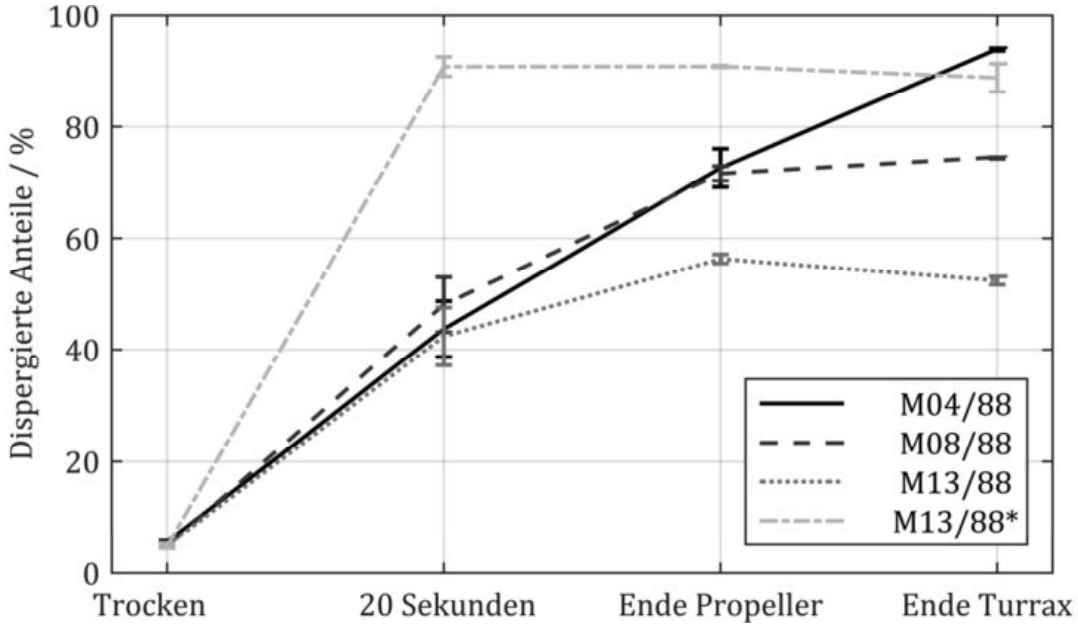


Abb. 79: Dispergierte Anteile in Abhängigkeit des Probennahmezeitpunktes für die Proben M04/88, M08/88, M13/88 und M13/88*. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probe M13/88* am schnellsten redispergiert während die Probe M04/88 die niedrigsten dispergierten Anteile besitzt.

Aus der Abbildung ist klar ersichtlich, dass die Probe mit dem höchsten PVOH-Massenanteil (M13/88*) bereits nach 20 Sekunden in der Wasserphase fast vollständig redispergiert ist. Ab dem Zeitpunkt bleiben die dispergierten Anteile konstant. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die drei Proben mit identischem PVOH-Massenanteil nach 20 Sekunden nicht signifikant voneinander. Je höher die Molmasse des eingesetzten PVOHs (von M04/88 zu M13/88 ansteigend) ist, desto früher wird der Gleichgewichtszustand erreicht (siehe Abb. 78), aber unter Erreichung niedrigerer dispergierter Anteile. Dispersionspulver, welche also einen PVOH mit höherer Molmasse als Verdüsungsschutzkolloid bei der Sprühtrocknung verwenden, redispergieren zwar schneller, aber weniger vollständig. Erwähnenswert ist auch, dass bei dem Vergleich der dispergierten Anteile der Proben M04/88 und M13/88* die erstgenannte signifikant höhere dispergierbare Anteile aufweist. Dies obwohl M13/88* einen höheren PVOH-Massenanteil besitzt, sich damit also die löslichen Anteile erhöhen. Dieser Sachverhalt wurde auch bereits im Zusammenhang mit Abb. 78 diskutiert und führte zu der Erhöhung der dispergierten Anteile von 52.44 % (M13/88, Ende Turrax) zu 88.8 % (M13/88*, Ende Turrax). Im Gegensatz dazu kann mit der Probe M04/88 ein höherer dispergierter Anteil von 93.09 % erreicht werden. Den Zusammenhang zwischen den dispergierten Anteilen nach Dispergierung mittels ULTRA-TURRAX (in Abb. 79, Werte bei Ende Turrax) und der eingesetzten gewichtsmittleren Molmasse des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids zeigt die folgende Abbildung (Abb. 80).

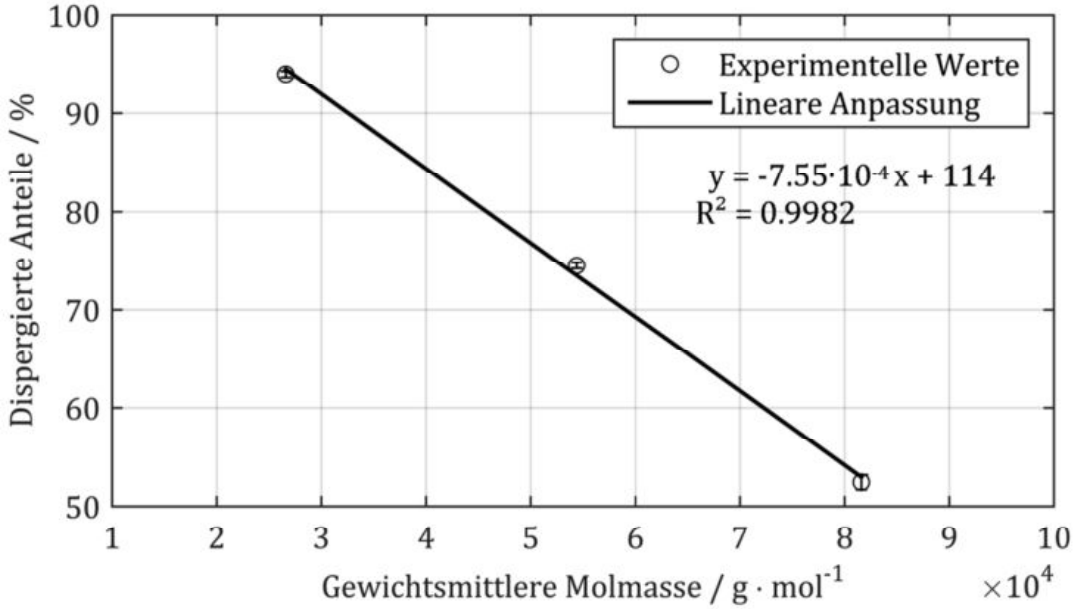


Abb. 80: Auftragung der dispergierten Anteile nach Dispergierung mit ULTRA-TURRAX mit Angabe der Standardabweichung in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse des Verdüsungsschutzkolloids. Gezeigt sind die Ergebnisse der PVOHs M04/88, M08/88 und M13/88. Die dispergierten Anteile fallen deutlichlinear mit steigender Molmasse des PVOHs.

Anhand der Abbildung lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den dispergierten Anteilen und der eingesetzten Molmasse des Verdüsungsschutzkolloids herstellen. Zwar müsste für einen eindeutigen Zusammenhang die Datenlage erweitert werden, anhand der niedrigen Standardabweichung und dem entsprechenden hohen Regressionskoeffizienten (R^2 = 0.9982) können aber zumindest fallende dispergierte Anteile mit steigender Molmasse des PVOHs postuliert werden. Der Unterschied der dispergierten Anteile bei Dispersionspulvern mit höhermolekularen PVOHs bei ansonsten identischen Umständen lässt sich mit den Löslichkeiten der PVOHs begründen. Je langkettiger der PVOH ist (bei identischem Hydrolysegrad), desto schlechter löslich ist dieser in Wasser. Dies ist anhand von Lösungsversuchen mit PVOH unterschiedlicher Molmasse, welche versucht wurden unter Normalbedingungen in Lösung zu bringen, belegt. Hierbei fällt der in Wasser gelöste Anteil nach 45 Minuten mit steigendem Molekulargewicht.[62] Die im Abschnitt 6.5 durchgeführte Untersuchung bezüglich der Löslichkeiten reiner PVOHs in Wasser stützt die zitierte Aussage und die soeben aufgestellte Vermutung.

6.6.8 *Einfluss von PVOH-Mischungen auf die Redispergierbarkeit*

In diesem Abschnitt wird sich mit den Mischungen der PVOH-Typen M04/88 und M13/88 miteinander, als auch eines vollhydrolysierten PVOHs (M04/98) mit den zwei erwähnten PVOH-Typen beschäftigt. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der effektiven Streukoeffizienten als Funktion der Zeit der drei PVOHs (Abb. 81).

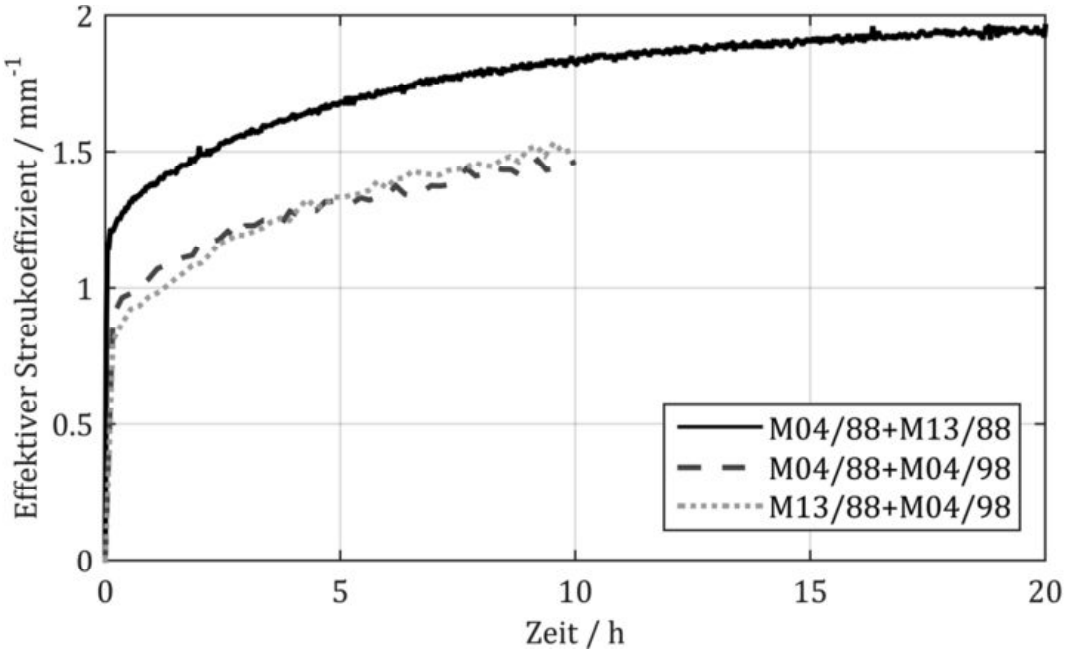


Abb. 81: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm in Abhängigkeit der Zeit für die drei Pulver der Testmatrix 2 M04/88+M13/88, M04/88+M04/98 und M13/88+M04/98. Ein im Verlauf steigender effektiver Streukoeffizient ist ein Indikator für eine besser redispergierte Probe (bei vergleichbaren optischen Eigenschaften).

Es gelten auch an dieser Stelle weiterhin die Überlegungen zu den Löslichkeiten reiner PVOHs (Abschnitt 6.5) in Wasser, sodass die Probe M04/88+M13/88 die schnellste und vollständigste Redispergierbarkeit erreichen sollte, was die Abb. 81 auch bestätigt. Der effektive Streukoeffizient ist bereits nach sehr kurzer Zeit (etwa 2-3 Messpunkte, etwa 2-3 min) für M04/88+M13/88 signifikant höher, als derjenige der beiden anderen Proben. Dies liegt an der deutlich schlechteren Löslichkeit des vollhydrolysierten PVOH's (M04/98) in Wasser bei Raumtemperatur, welche aus den Löslichkeitsversuchen (Abb. 59 und Abb. 60) hervor geht. Entsprechend schlechter im Vergleich ist die Redispergierbarkeit zeitlich und in Form von dispergierten Anteilen. Um dies auch quantitativ und nicht nur relativ zueinander nachweisen zu können, wurden wie in den Messkampagnen üblich, die dispergierten Anteile zu den bekannten Probennahmezeitpunkten bestimmt. Diese sind in der folgenden Abbildung für die diskutierten drei Mischungen dargestellt (Abb. 82).

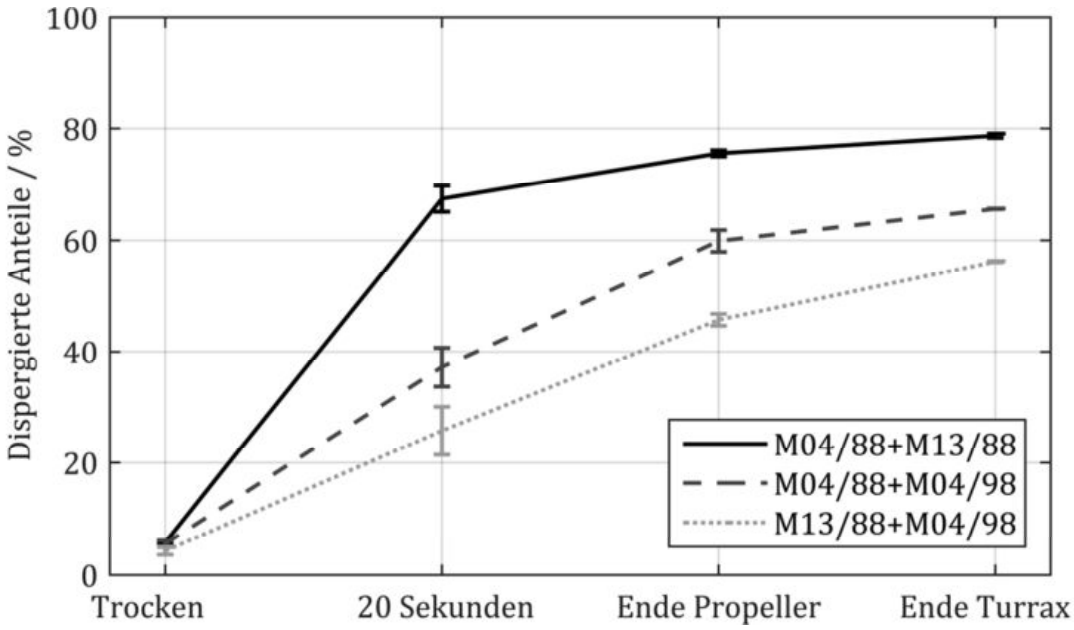


Abb. 82: Dispergierte Anteile in Abhängigkeit des Probennahmezeitpunkts für die Proben M04/88+M13/88, M04/88+M04/98 und M13/88+M04/98. Die Verwendung von ausschließlich teilhydrolysierten PVOHs (M04/88+M13/88) führt zu deutlich höheren dispergierten Anteilen. Bei den beiden übrigen Mischungen führt ein niedermolekularer PVOH-Zusatz zu höheren dispergierten Anteilen.

Die gezeigte Abbildung bestätigt die vorherige Aussage, dass die Mischung aus teilhydrolysierten PVOHs zeitlich schneller und besser redispergiert. Dies kann eindeutig an den höheren dispergierten Anteilen nach 20 Sekunden und an den höheren dispergierten Anteilen über alle Zeitpunkte hinweg erkannt werden. Im Falle der Probe M04/88+M04/98 ist diese im Vergleich zu der höhermolekularen Mischung (M13/88+M04/98) was die zeitliche und absolute Redispergierbarkeit angeht deutlich

im Vorteil. Dies bestätigt auch die Erwartung, dass ein niedermolekularer, teilhydrolysierter PVOH deutlich von Vorteil für die zeitliche und absolute Redispergierbarkeit ist. Die dispergierten Anteile der Probe M04/88+M13/88 liegen dabei zwischen denen der beiden Reinstoffproben M04/88 und M13/88, was auch zu erwarten wäre. Werden die dispergierten Anteile am Ende der Messkampagne der Proben M04/88, M13/88 und M04/88+M13/88 gegen die jeweiligen Anteile des PVOH-Typs aufgetragen, so können mithilfe des Mischungsverhältnisses direkt die dispergierten Anteile abgeschätzt werden (Abb. 83).

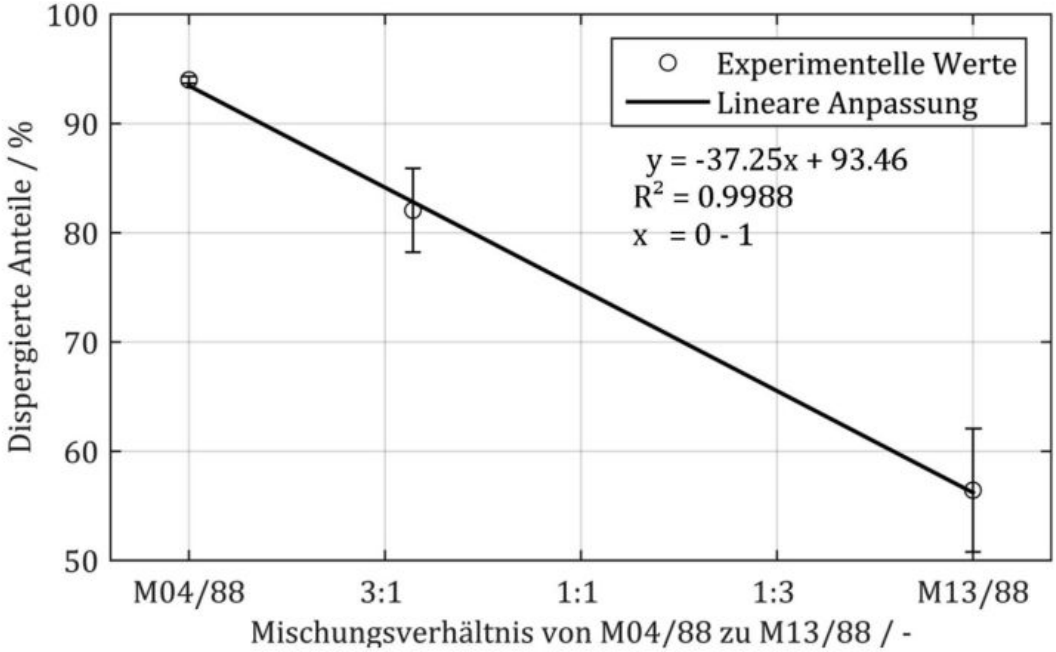


Abb. 83: Dispergierte Anteile am Ende der Messkampagne in Abhängigkeit des verwendeten Verdüsungsschutzkolloids. Die globalen Anteile an PVOH sind für die drei gezeigten Proben identisch. In Anbetracht der gezeigten Standardabweichungen (zwischen den Messungen) kann zunächst von einer linearen Proportionalität ausgegangen werden.

In Anbetracht der gezeigten Standardabweichungen wird zunächst eine lineare Proportionalität zur groben Abschätzung der dispergierten Anteile angenommen. Es ist hiermit möglich, durch gezielte Mischung der beiden PVOHs M04/88 und M13/88 noch vor der Sprühtrocknung einzuschätzen, wie hoch oder niedrig die absoluten dispergierten Anteile sein werden.

6.6.9 *Einfluss modifizierter PVOHs auf die Redispergierbarkeit*

Die vorhergegangenen Unterabschnitte befassten sich mit dem Einfluss von teil- und vollhydrolysierten PVOHs, bzw. deren Mischungen auf die zeitliche Entwicklung des effektiven Streukoeffizienten als auch auf die dispergierten Anteile. An dieser Stelle wird ein vollhydrolysierter, modifizierter PVOH (S-1) mit seinen Mischungen eines teil-

(M04/88+S-1) und vollhydrolysierten (M04/98+S-1) PVOH's miteinander verglichen. Zusätzlich dazu enthält die vierte in diesem Abschnitt diskutierte Probe (M04/88+S-2) den entsprechenden teilhydrolysierten PVOH und einen abweichend modifizierten, vollhydrolysierten PVOH (S-2). Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich der effektiven Streukoeffizienten der vier Proben untereinander in Abhängigkeit der Zeit.

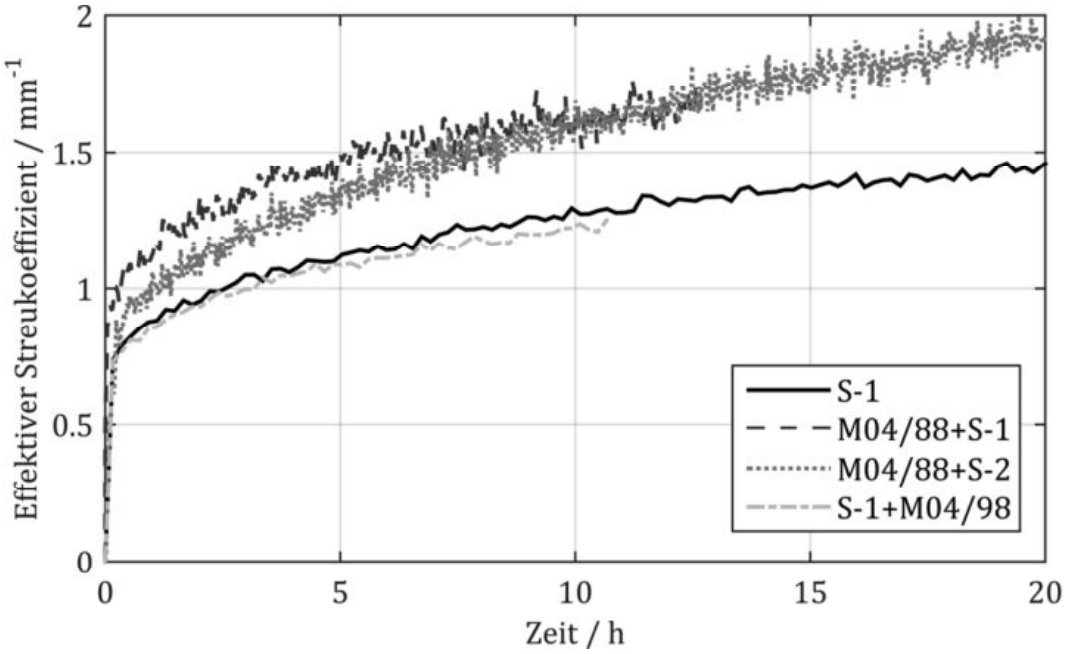


Abb. 84: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm in Abhängigkeit der Zeit für die vier Pulver der Testmatrix 2 S-1, M04/88+S-1, M04/88+S-2 und S-1+M04/98. Ein im Verlauf steigender effektiver Streukoeffizient ist ein Indikator für eine besser redispergierte Probe (bei vergleichbaren optischen Eigenschaften). Die Mischung aus den beiden teilhydrolysierten PVOHs (M04/88+S-1 und M04/88+S-2) erreichen am schnellsten einen hohen effektiven Streukoeffizient. Die beiden Proben mit nur vollhydrolysierten PVOH-Anteilen (S-1 und S-1+M04/98) redispergieren ähnlich langsam im Vergleich.

Wie auch bei den anderen diskutierten Proben der Testmatrix 2 setzt sich auch hier der Trend fort, dass Mischungen mit teilhydrolysierten PVOHs (M04/88+S-1 und M04/88+S-2) schneller redispergieren, als die Proben mit vollhydrolysierten PVOHs. Hierbei kommt es durch die Modifizierung eines vollhydrolysierten PVOH's, es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass M04/98 die Basis für den PVOH mit der Bezeichnung S-1 ist, zu einer signifikanten Verbesserung der zeitlichen Redispergierbarkeit in Form eines stärker steigenden effektiven Streukoeffizienten. Da bereits erwähnt wurde, dass im Vergleich zwischen den Pulvern ein höherer effektiver Streukoeffizient nicht immer automatisch eine bessere Redispergierbarkeit (höhere dispergierte Anteile) bedeutet (siehe Abschnitt 6.6.6), findet hier ein Vergleich der dispergierten Anteile zu den Probennahmezeitpunkten statt. Dieser ist in der folgenden Abbildung entsprechend zusammengefasst.

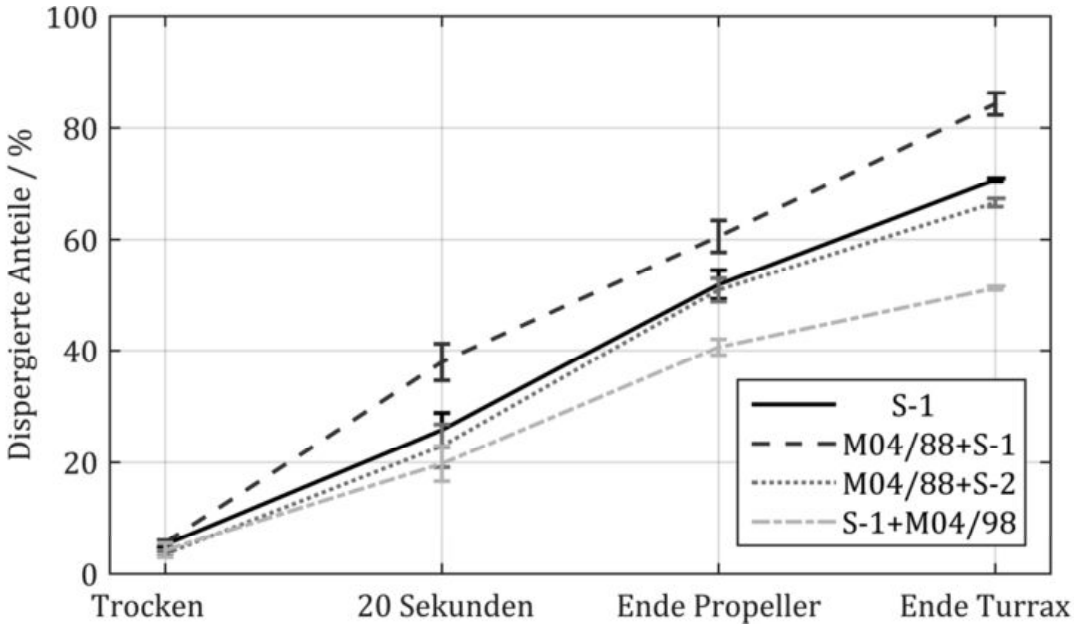


Abb. 85: Dispergierte Anteile in Abhängigkeit des Probennahmezeitpunktes für die Proben S-1, M04/88+S-1, M04/88+S-2 und S-1+M04/98. Die Verwendung der Mischung M04/88+S-1 zeigt die beste Redispergierbarkeit. Die Mischung aus M04/88+S-2 verhält sich in Bezug auf die dispergierten Anteile analog zu dem vollhydrolysierten und modifizierten PVOH (S-1). Aus dem Vergleich von M04/88+S-1 und M04/88+S-2 ergibt sich, dass der erste modifizierte PVOH (S-1) dem zweiten (S-2) bezüglich dispergierte Anteile überlegen ist.

Die Abb. 85 bestätigt hierbei den Eindruck der besseren Redispergierbarkeit durch Modifizierung des M04/98 zum S-1. Der Vorteil der Modifizierung gilt für alle Probennahmezeitpunkte und ist aus dem Vergleich zwischen den Proben S-1 und S-1+M04/98 der obigen Abbildung abzuleiten. Aus dem Vergleich der Proben M04/88+S-1 und M04/88+S-2 geht eindeutig hervor, dass der PVOH S-1 in Bezug auf die Redispergierbarkeit dem PVOH S-2 überlegen ist. Zwar sind die effektiven Streukoeffizienten in Abb. 84 nach etwa 12 h ähnlich, was für einen ähnlich redispergierten Zustand sprechen würde bei identischen optischen Eigenschaften. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und hieraus der dispergierten Anteile eignet sich aber deutlich besser als quantitatives Vergleichskriterium, als der effektive Streukoeffizient, aus den bereits im Abschnitt 6.6.6 genannten Gründen. Aus dem Vergleich der vier Proben zeigt hiermit die Probe M04/88+S-1 die beste Redispergierbarkeit, da in kürzester Zeit die höchsten dispergierten Anteile für alle Probennahmezeitpunkte zu verzeichnen sind. Um den Vorteil der Modifizierung des vollhydrolysierten PVOHs (M04/98) zum modifizierten, vollhydrolysierten PVOH (S-1) noch deutlicher herauszustellen, findet folgend ein Vergleich der Mischungen M04/88+M04/98 und M04/88+S-1 statt. Zusätzlich zu den beiden genannten Mischungen wird die folgende Abbildung noch um die dispergierten Anteile der Proben M04/88 und M13/88 zu einem besseren Vergleich ergänzt.

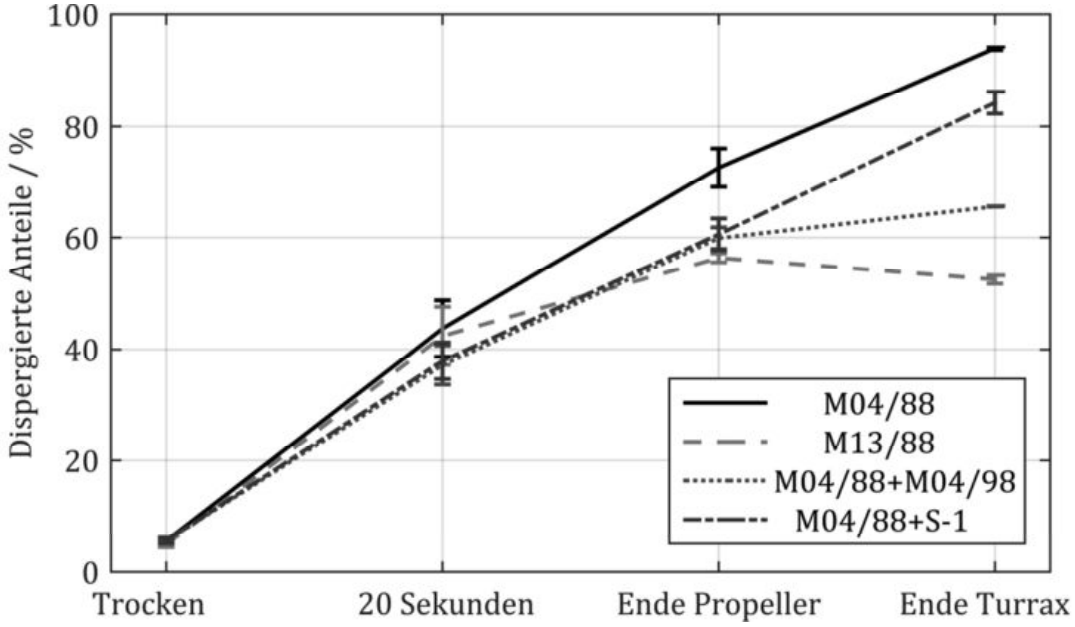


Abb. 86: Vergleich der dispergierten Anteile für die Pulver M04/88, M13/88, M04/88+M04/98 und M04/88+S-1. Die verwendeten Mischungen liegen mit ihren dispergierten Anteilen nach Dispergierung mit ULTRA-TURRAX zwischen denen von M04/88 und M13/88. Der Einsatz von modifiziertem, vollhydrolysiertem Verdüsungsschutzkolloid (M04/88+S-1) führt zu einer Verbesserung gegenüber dem nicht-modifizierten Analogon (M04/88+M04/98) bei identischen Massenanteilen.

Die voraus gegangene Abbildung unterstützt die Vermutung, dass mit der Modifizierung des vollhydrolysierten PVOHs die Redispergierbarkeit in Form von dispergierten Anteilen steigt. Zwar liegen die dispergierten Anteile der Mischungen in beiden Fällen unter denen von M04/88 (93 %), aber immer noch höher als bei M13/88 (52 %). Die erhöhten dispergierten Anteile, die mit der Modifizierung des PVOHs einhergehen, liegen vermutlich an der besseren Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur. Die erhöhte Löslichkeit hängt sehr wahrscheinlich mit der Erniedrigung kristalliner Anteile durch die Einführung nicht/schlecht kristallisierender Gruppen in den PVOH zusammen. Damit kann abschließend gesagt werden, dass eine Verbesserung der Redispergierbarkeit anhand der dispergierten Anteile durch die Modifizierung eines vollhydrolysierten PVOHs erreicht werden kann.

6.6.10 *Voraussage der Dispergierzeit*

An dieser Stelle wird darauf eingegangen, wie die Verläufe der effektiven Streukoeffizienten zu einem quantitativen Wert, der Dispergierzeit, zusammengefasst werden können, welcher einen Vergleich der Pulver untereinander ermöglicht. Die grobe Abschätzung der Dispergierzeit wird beispielhaft an der Probe M04/88 erläutert. Die folgende Abbildung zeigt einen typischen Verlauf des effektiven Streukoeffizienten während der Dispergierung mit dem Propellerrührer und mit anschließender Dispergierung mit

ULTRA-TURRAX. Diese stellt die Daten dar, welche während einer jeden Messkampagne mittels PDW-Spektroskopie aufgezeichnet wurden.

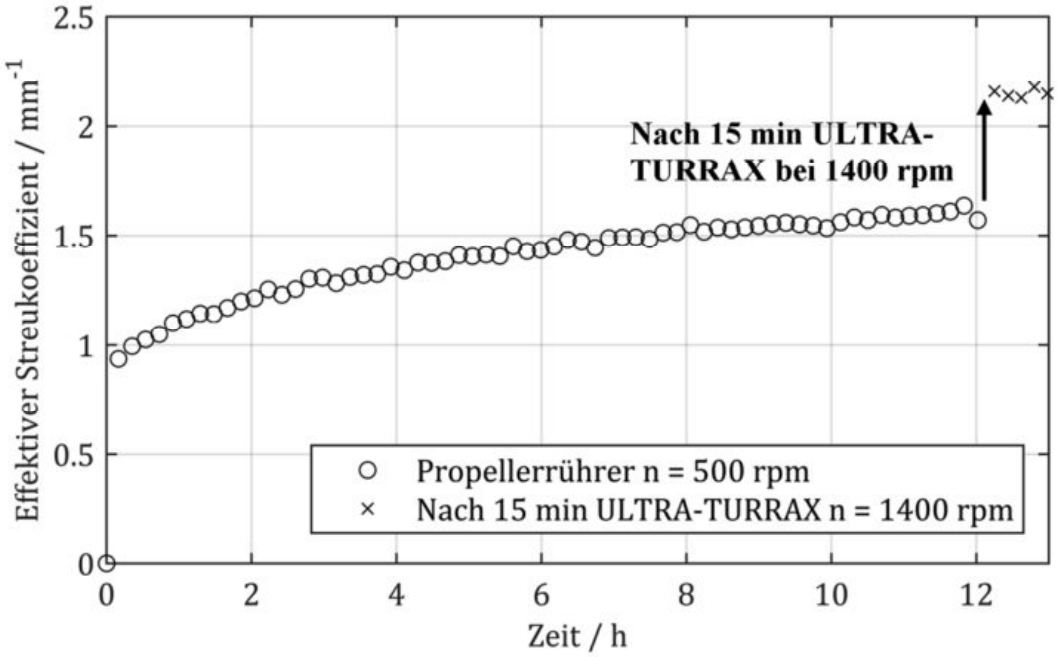


Abb. 87: Erhaltener effektiver Streukoeffizient bei 980 nm während der Redispergierung der Probe M04/88 mittels Propellerrührer (500 rpm), nach 15 min Redispergierung mittels ULTRA-TURRAX (1400 rpm) und anschließend 15 min Entgasen mittels Propellerrührer (500 rpm). Die fünf gezeigten Messpunkte (x) wurden zur Ermittlung der Standardabweichung verwendet. Auffällig ist der deutliche Unterschied im effektiven Streukoeffizienten nach 15 min Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX. Der relative Unterschied der effektiven Streukoeffizienten äußert sich auch in einem quantitativen Unterschied der dispergierten Anteile (siehe Abb. 79, vgl. Zeitpunkt Ende Propeller vs. Ende Turrax für M04/88).

Abb. 87 verdeutlicht den Unterschied zwischen dem effektiven Streukoeffizienten vor und nach der Redispergierung mit dem ULTRA-TURRAX. Wie bereits in den Abb. 67 und Abb. 68 für eine andere Probe gezeigt, ändert sich auch nach längerer Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX weder der effektive Streukoeffizient, noch die Partikelgrößenverteilung und damit die dispergierten Anteile. Die Dispergierung mittels ULTRA-TURRAX stellt damit den maximal erreichbaren Anteil an dispergierten Partikeln bei gegebenem Rühreintrag dar. Maximal deswegen, da anhand von Abb. 68 gezeigt werden konnte, dass mit zusätzlicher Dispergierzeit eine weitere Veränderung der dispergierten Anteile nicht zu erwarten ist.

Aus den fünf konsekutiven Messungen des effektiven Streukoeffizienten wird der Mittelwert gebildet und dieser als maximal möglicher Streukoeffizient verwendet. Zusätzlich dazu erfolgt die Auftragung der Zeitachse in der logarithmischen Darstellung. Bei der Auftragung des effektiven Streukoeffizienten gegen die logarithmische Zeitachse wird angenommen, dass hiernach eine Gerade aus dieser Auftragung erhalten wird. Mithilfe dieser wäre es möglich eine Extrapolation bis zum effektiven Streukoeffizienten

nach Dispergierung mit ULTRA-TURRAX durchzuführen. Der effektive Streukoeffizient nach der Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX stellt hierbei den Gleichgewichtszustand der Dispersion dar und damit das Ende der Redispergierung. Die Extrapolation folgt der Annahme, dass mit dieser Auftragung der logarithmischen Zeitachse ein linearer Zusammenhang zwischen den Extrapolationszeitpunkten herrscht. Unter diesen Bedingungen folgt aus Abb. 87 die folgende Abbildung (Abb. 88).

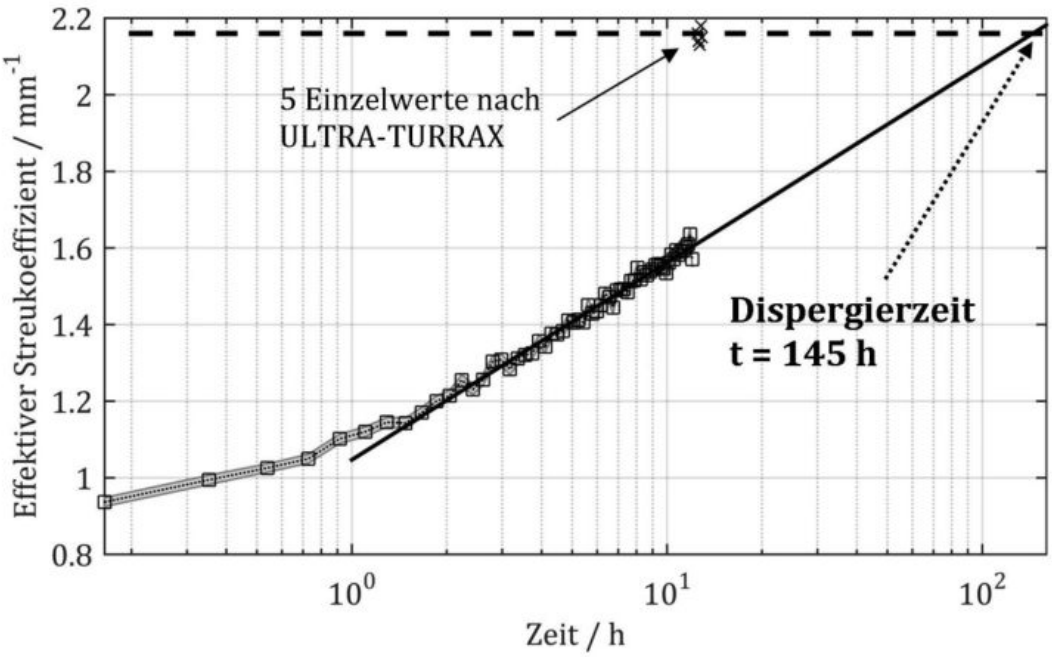


Abb. 88: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm aufgetragen gegen die logarithmierte Zeitachse. Die gestrichelte Linie markiert den Mittelwert der fünf konsekutiven Messungen nach der Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX (Endpunkt). An die Messwerte wurde zwischen 1-10 h eine lineare Funktion angepasst. Der Schnittpunkt der linearen Funktion des effektiven Streukoeffizienten und der gestrichelten Linie (Endpunkt) markiert die voraussichtliche Dispergierzeit.

Mit der in Abb. 88 gezeigten Auswertung ist es damit möglich eine grobe Abschätzung zur Dispergierzeit durchzuführen und die so erhaltenen, quantitativen Dispergierzeiten der elf Pulver der Testmatrix 2 untereinander zu vergleichen. Für die Berechnung der Dispergierzeit muss der Schnittpunkt der folgenden Gleichung ermittelt werden (Gl. 45):

$$\bar{\mu}_{s,GG}' = \dot{\mu}_s' \cdot \boldsymbol{log}(\boldsymbol{t_{Schnittpunkt}}) + \mu_{s,0}' \qquad \textbf{Gl. 45}$$

In der Gleichung sind $\bar{\mu}_{s,GG}'$ der mittlere, effektive Streukoeffizient im Gleichgewichtszustand, $\dot{\mu}_s'$ die bestimmte Steigung des effektiven Streukoeffizienten aus der Auftragung, t die Zeit und $\mu_{s,0}'$ der bestimmte y-Achsenabschnitt aus der Auftragung. Die Gl. 45 kann noch nach t aufgelöst werden, woraus sich Gl. 46 ergibt.

$$t_{Schnittpunkt} = exp\left(\frac{\bar{\mu}_{s,GG}{}' - \mu_{s,0}{}'}{\dot{\mu}_s{}'}\right) \qquad \textbf{Gl. 46}$$

Die Dispergierzeit sagt also aus, wie lange eine Dispersion mit fünf Massenanteilen an Dispersionspulver mit einem Propellerrührer bei 500 rpm gerührt werden muss, bis ein ähnlicher Zustand wie nach 15 min Rühren mit ULTRA-TURRAX bei 1400 rpm erreicht wird. In der folgenden Abbildung erfolgt ein Vergleich der effektiven Streukoeffizienten in Abhängigkeit der logarithmierten Zeit von vier Pulvern der Testmatrix 2, um zu prüfen, ob eine Linearität auch für andere Pulver gilt. Aus diesem Grund wurden neben dem experimentellen effektiven Streukoeffizienten auch die linearen Anpassungen entsprechend in die Abbildung eingefügt (Abb. 89).

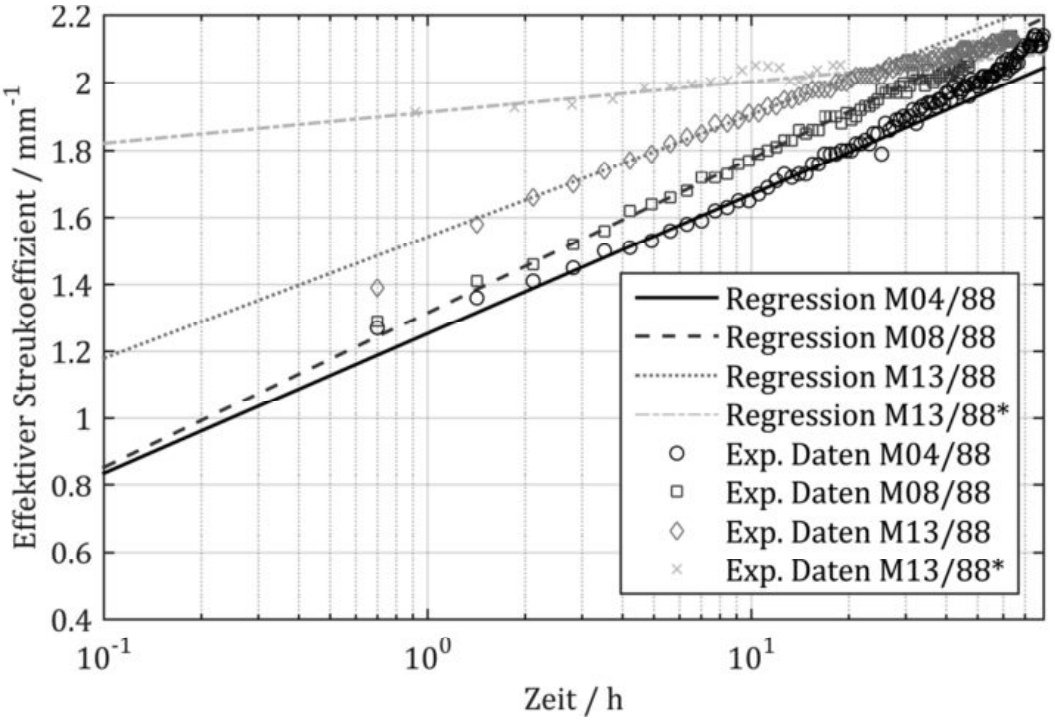


Abb. 89: Effektiver Streukoeffizient bei 980 nm der in der Legende benannten Dispersionspulver aufgetragen gegen die logarithmierte Zeitachse. Die entsprechenden Symbole entsprechen den experimentellen Werten, während die Geraden die linearen Anpassungen im Bereich von 1-10 h darstellen. Ab einer Zeit von 1 h folgen die experimentellen Daten in dieser Auftragung der linearen Anpassung. Aus Darstellungsgründen wird nur jeder 30. Datenpunkt angezeigt.

Die Abb. 89 zeigt wie Abb. 88 eine Linearität der experimentellen Daten bei logarithmierter Zeitachse. Dies zeigt auch, dass die lineare Anpassung, Schnittpunktbestimmung und Abschätzung der Dispergierzeit entsprechend auch für andere Dispersionspulver gilt. Bevor ein Vergleich der voraussichtlichen Dispergierzeiten bewerkstelligt wird, muss an dieser Stelle noch auf zwei Einschränkungen eingegangen werden: Zum einen

kommt für die Auswertung nur der Bereich ab einer Stunde Messzeit in Frage, um eventuelle Immersionseffekte und damit nichtquantitative Benetzung der Dispersionspartikel für die Datenauswertung auszuschließen. Die zur linearen Anpassung verwendete obere Grenze orientiert sich an der maximal verwendeten Messzeit mithilfe des Propellerrührers. Je höher diese ist, desto besser wird auch die Voraussage der Dispergierzeit. Die zweite Einschränkung ist die Schnittpunktbestimmung. Geringe Schwankungen in der Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten nach der Dispergierung mit dem ULTRA-TURRAX (Endpunkt), welche durch die Messabweichung auftreten können, verändern die Lage des Schnittpunktes geringfügig. Zusammen mit der Bestimmung der linearen Anpassung durch die logarithmierte Auftragung potenziert sich aber dieser geringfügige Unterschied, besonders wenn die Steigungen der bestimmten Funktionen größer werden. Als Beispiel sei die maximale Schwankung im effektiven Streukoeffizienten in Abb. 87 erwähnt, welche sich in den Grenzen von 2.13 - 2.18 mm^{-1} bewegt. Bei einer solchen Schwankung bewegt sich die voraussichtliche Dispergierzeit im Rahmen von 126.5 - 158.1 h.

6.6.11 *Abschließender Vergleich aller PVOHs und Schlussbemerkung zur Methodenentwicklung*

Dieser Abschnitt wird sich mit der Zusammenfassung und einem allgemeinem Vergleich aller Ergebnisse der statischer Lichtstreuung und PDW-Spektroskopie befassen. Der Vergleich der dispergierten Anteile zum gegebenen Probennahmezeitpunkt für die elf untersuchten Pulver der Testmatrix 2 ist durch einen direkten Abgleich der dispergierten Anteile eingängig. Hingegen ist der Vergleich der Verläufe auf Basis des effektiven Streukoeffizienten bisher nur relativ/qualitativ möglich.
Die folgende Abbildung fasst deswegen die dispergierten Anteile der elf Pulver (siehe Abb. 79, Abb. 82 und Abb. 85) der Testmatrix 2 an dem Probennahmezeitpunkt „Ende Turrax“ zusammen (Abb. 90).

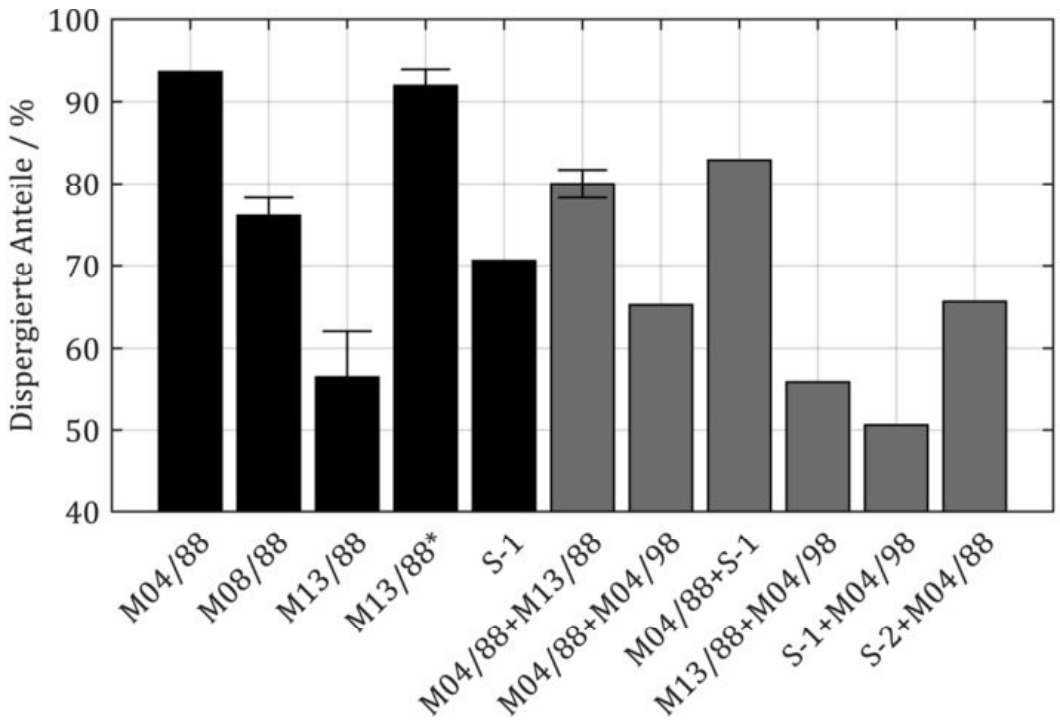


Abb. 90: Übersicht der bestimmten dispergierten Anteile nach mindestens 10 h Dispergierzeit mittels Propellerrührer (500 rpm) und anschließender Dispergierung mittels ULTRA-TURRAX (1400 rpm) für 15 min. Für ausgewählte Proben wurden Standardabweichungen für jeweils drei durchgeführte Messkampagnen bestimmt. Die dispergierten Anteile fallen mit dem Molekulargewicht des verwendeten Verdüsungsschutzkolloids, steigen mit Erhöhung der Anteile an Verdüsungsschutzkolloid und fallen stark mit dem Hydrolysegrad.

Die Abbildung zeigt, dass es für die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers bezüglich der dispergierten Anteile definitiv von Vorteil ist, entweder einen niedermolekularen PVOH (M04/88) einzusetzen, oder den Massenanteil an PVOH am Dispersionspulver zu erhöhen (M13/88*). Weiterhin weisen die Proben M08/88, M04/88+M13/88 und M04/88+S-1 hohe dispergierte Anteile um 80 % auf. Interessant ist ein Vergleich der Proben M04/88 mit seinen Mischungen. Im Vergleich zu M04/88+M13/88 vermindern sich die dispergierbaren Anteile durch die höhere Molmasse des zugesetzten PVOH (M13/88) und die dadurch verminderte Löslichkeit. Ähnlich verhält es sich für M04/88+M04/98, wobei hier die Löslichkeit aufgrund des vollhydrolysierten PVOH's sinkt. Der Abbildung zufolge hat der Hydrolysegrad aber einen deutlich stärkeren Einfluss, als die Molmasse. Wird der vollhydrolysierte, modifizierte PVOH S-1 zusammen mit M04/88 eingesetzt (M04/88+S-1), so erhöhen sich die dispergierten Anteile durch die Modifizierung um nahezu 20 %. Die Modifizierung zum S-2 hat auf die dispergierten Anteile der Abbildung nach keinen Einfluss. Das Ziel ist die Erreichung von dispergierten Anteilen nahe 100 %, da dies einen vollständigen Zerfall der Sekundärpartikel zu Primärlatices und damit zur ursprünglichen Latex-Dispersion bedeuten würde. Da gemäß Definition der Redispergierung in dieser Arbeit nicht nur die Vollständigkeit des Partikelzerfalls ein Kriterium ist, sondern auch die zeitliche Redispergierung, muss diese im

Kontext zu den dispergierten Anteilen gestellt werden. Dazu findet im Folgenden ein Vergleich der zeitlichen Redispergierung in Form der bestimmten Dispergierzeiten statt. Die folgende Abbildung zeigt eine Übersicht der voraussichtlichen Dispergierzeiten für die elf Pulver der Testmatrix 2, welche wie in Abschnitt 6.6.10 nach Gl. 46 bestimmt wurden.

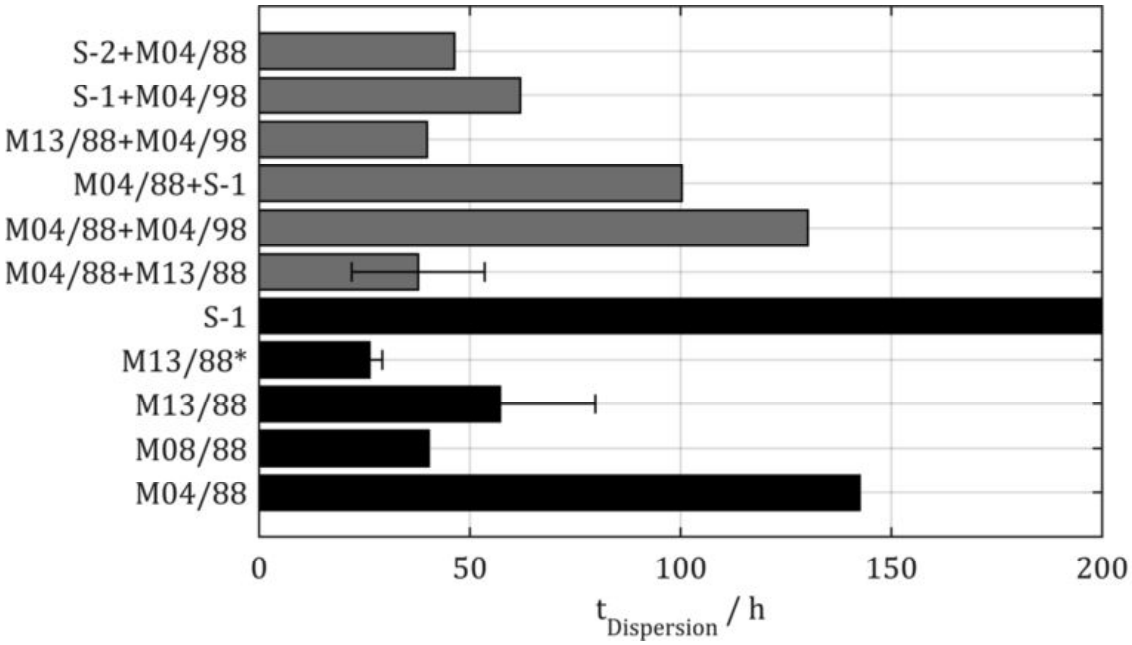


Abb. 91: Übersicht der voraussichtlichen Dispergierzeiten der untersuchten elf Pulver der Testmatrix 2. Die Dispergierzeiten wurden analog zur Abb. 88 aus dem Schnittpunkt der linearen Anpassung der logarithmischen Darstellung mit dem maximalen effektiven Streukoeffizienten (Endpunkt) berechnet. Der für S-1 berechnete Wert beträgt 436.4 h und liegt weit über den Vergleichswerten. Für ausgewählte Dispersionspulver wurden drei Wiederholungsmessungen durchgeführt zur Angabe der Standardabweichung.

Die in der vorliegenden Abbildung angegebenen drei Standardabweichungen wurden aus den Wiederholungen der Messkampagnen für die gezeigten Proben erhalten. Während für die sehr schnell dispergierende Probe (M13/88*) eine geringe relative Standardabweichung von unter 11 % erhalten wird, beträgt diese für M13/88 40 % und für M04/88+M13/88 bereits 41.8 %. Wird ein solcher Vergleich bemüht, so fällt sofort auf, dass die Probe mit einem erhöhten PVOH-Gehalt (M13/88*) was die prognostizierte Dispergierzeit angeht deutlich gegenüber anderen Proben überlegen ist. Weiterhin erscheint auf den ersten Blick die Verwendung reiner PVOHs, mit Ausnahme von M04/88, einen Vorteil für die Dispergierbarkeit zu bedeuten. Ein Vergleich von M04/88 mit seinen Mischungen zeigt etwas Ungewöhnliches auf: die Dispergierzeiten fallen durch den Zusatz von vollhydrolysierten PVOHs. Damit würde zumindest die zeitliche Redispergierung schneller voran schreiten, was durchaus nicht zu erwarten wäre. Erklärbar ist dies mit dem Umstand, dass die Proben anhand von Abb. 90 weniger vollständig redispergie-

ren und sie daher eine kürzere Zeitspanne benötigen. Auch die Mischungen der teilhydrolysierten PVOHs besitzen teilweise niedrige prognostizierte Dispergierzeiten. Es sei an dieser Stelle unbedingt darauf hingewiesen, dass die Schnittpunktanalyse nur die Zeit zum Erreichen eines konstanten effektiven Streukoeffizienten bestimmt. Dieser effektive Streukoeffizient ist aber abhängig vom Grad der Dispergierung, welcher in dieser Arbeit durch die dispergierten Anteile charakterisiert wird.

Eine kurze prognostizierte Dispergierzeit bedeutet keineswegs eine ausgezeichnete Redispergierbarkeit, wie aus Abb. 91 und Abb. 90 abgeleitet werden kann. Verdeutlicht wird dies durch den Vergleich der Dispergierzeiten und der dispergierten Anteile zum Ende einer Messkampagne der Dispersionspulverproben M04/88 und M13/88. Die Dispergierzeiten betragen 142.5 h und 41.23 h, wodurch im Vergleich dieser Werte der höhermolekulare PVOH M13/88 sich für die Redispergierbarkeit als vorteilhaft erweist, da er zeitlich gesehen etwa 100 h weniger benötigt um zu redispergieren. Die dispergierten Anteile liegen bei diesen Proben aber bei 93.7 %, bzw. 52.4 % (siehe Abb. 90). Letztendlich setzt sich die Effizienz des gesamten Redispergierungsvorgangs eines Pulvers aus der Schnelligkeit und der Vollständigkeit der Redispergierung zusammen. Die folgende Abbildung zeigt eine Auftragung genau dieser beiden Abhängigkeiten in Form der dispergierten Anteile gegen die voraussichtliche Dispergierzeit (Abb. 92).

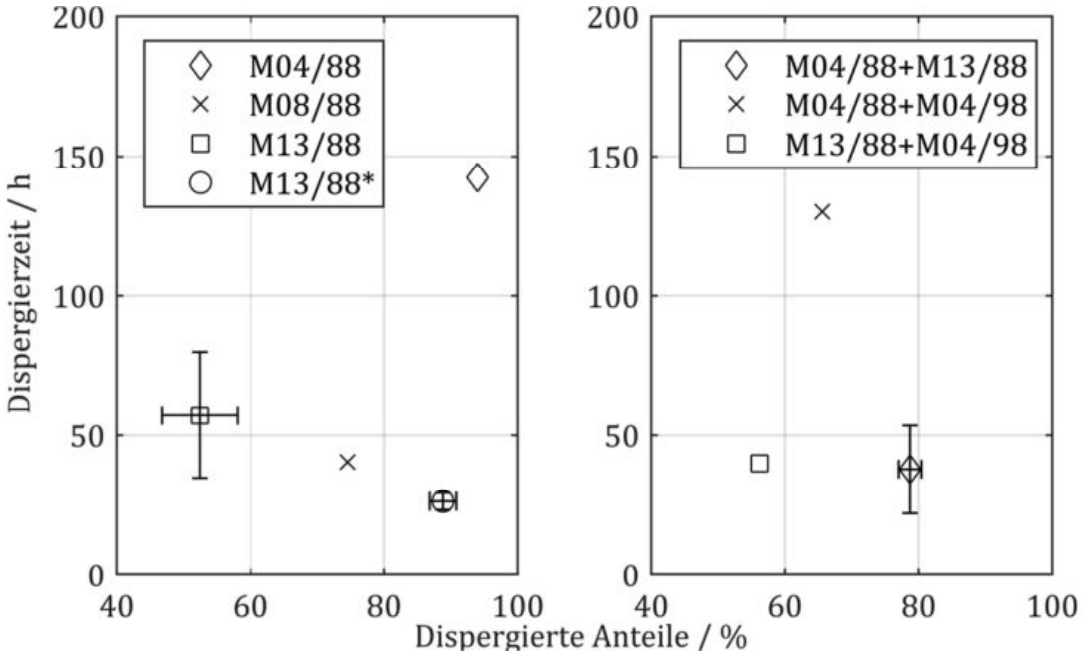


Abb. 92: Auftragung der dispergierten Anteile gegen die voraussichtliche Dispergierzeit für ausgewählte Pulver der Testmatrix 2. Die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers verbessert sich mit den dispergierten Anteilen und mit einer kürzeren Dispergierzeit. In dieser Auftragung wäre M13/88* die Probe mit der besten Redispergierbarkeit.

Idealerweise redispergiert ein Pulver besonders schnell und vollständig, ähnlich sogenannter „Instantpulver“, wie es aus dem Alltag beim löslichen Kaffee bekannt ist. Eine solche Beschreibung trifft aber nur auf die Probe M13/88* zu, denn diese besitzt nicht nur die kürzeste Dispergierzeit, sondern auch vergleichbar hohe dispergierte Anteile, wie M04/88. Die folgende Abbildung zeigt eine ähnliche Auftragung nur mit den modifizierten, vollhydrolysierten PVOH. Zusätzlich dazu wurden noch die Ergebnisse der Proben M04/88 und M13/88 eingefügt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen (Abb. 93).

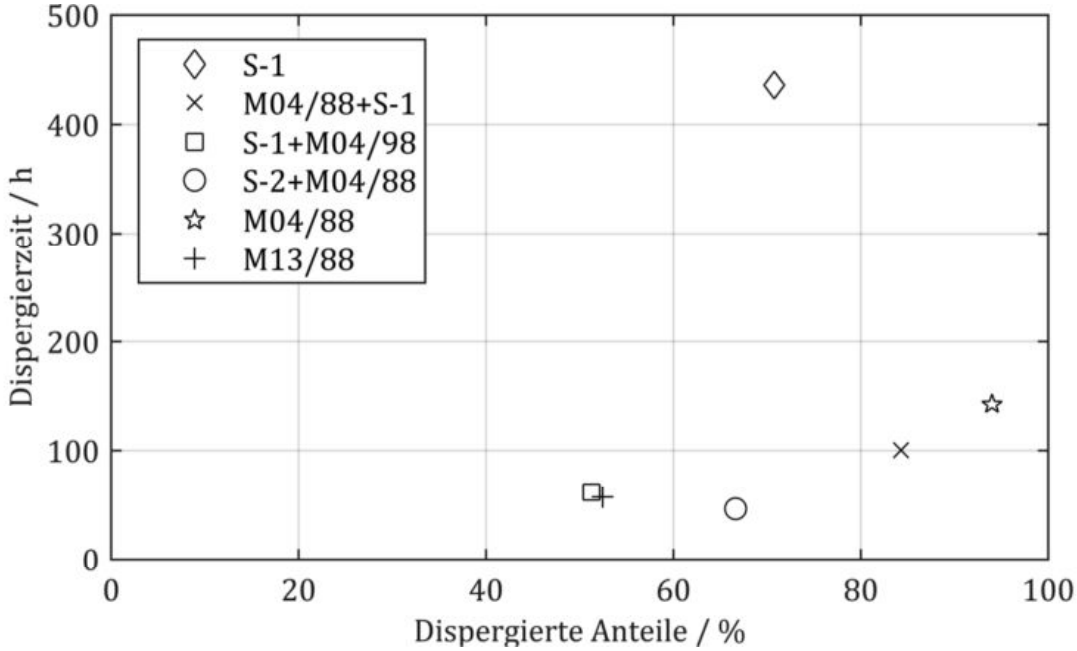


Abb. 93: Auftragung der dispergierten Anteile gegen die voraussichtliche Dispergierzeit für Pulver mit modifizierten, vollhydrolysierten PVOH der Testmatrix 2. Die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers verbessert sich mit den dispergierten Anteilen und mit einer kürzeren Dispergierzeit. In dieser Auftragung wären M04/88 und M04/88+S-1 die Proben mit der besten Redispergierbarkeit.

Um einen Vergleich noch weiter zu vereinfachen, kann durch die Division der dispergierten Anteile durch die voraussichtliche Dispergierzeit nach Gl. 47 gebildet werden.

$$v_{Redispergierung} = \frac{n_{dispergiert}}{t_{Dispersion}} \qquad \textbf{Gl. 47}$$

Der erhaltene Wert gibt damit an, wieviel Prozent an Dispersionspulver pro Zeiteinheit redispergiert wird und kann als Dispergiergeschwindigkeit bezeichnet werden. Damit ist es schließlich möglich, die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Redispergierung in einer quantitativen Größe auszudrücken und Dispersionspulver direkt mitei-

nander vergleichen zu können. Einen solchen Vergleich der Dispersionspulver, stellt die folgende Abbildung dar (Abb. 94).

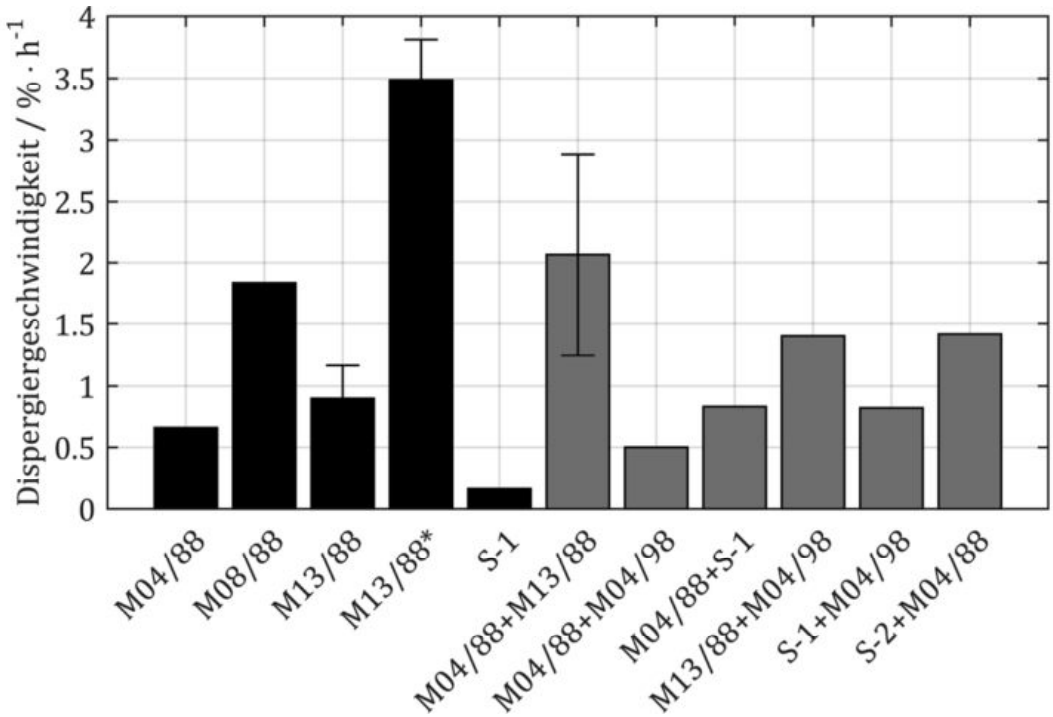


Abb. 94: Berechnete Dispergiergeschwindigkeit aufgetragen gegen das jeweilige Pulver der Testmatrix 2. Je höher die Dispergiergeschwindigkeit, desto besser ist die allgemeine Redispergierbarkeit des Dispersionspulvers. Die angegebenen Standardabweichungen wurden mittels GAUß'scher Fehlerfortpflanzung mithilfe der Standardabweichungen von dispergierten Anteilen und Dispergierzeit berechnet.

Die vorliegende Abbildung macht die Aussagen zur Redispergierbarkeit für ein Dispersionspulver relativ simpel. Je höher die Dispergiergeschwindigkeit ist, desto schneller redispergiert prozentual gesehen das Dispersionspulver bis es den Grenzwert erreicht, welcher von den dispergierten Anteilen diktiert wird. Entsprechend steigt die allgemeine Redispergierbarkeit der Probe. Es wird hierdurch aus der Abbildung ersichtlich, dass die Probe M13/88* mit ihrem erhöhten PVOH-Anteil (14.5 Massenanteile PVOH bezogen auf den Polymergehalt), die mit Abstand beste Redispergierbarkeit von allen Proben aufweist. Dies liegt an dem erhöhten Anteil an löslichem PVOH und an der starken Quellung (siehe Beispiel in Abb. 53), die den Partikelzerfall durch den auftretenden Quelldruck im Inneren des Partikels begünstigt. Damit ist der PVOH-Anteil des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids vor der Sprühtrocknung eine der stärksten Einflussmöglichkeiten auf die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers. Besonders der Vergleich mit der Probe M13/88 (6.54 Massenanteile PVOH bezogen auf den Polymergehalt) zeigt den starken positiven Einfluss auf die Redispergierbarkeit, vor allem was die dispergierten Anteile betrifft (siehe Abb. 90). Werden die restlichen Pulver der Testmatrix 2 mit

identischem PVOH-Anteil untereinander verglichen, so besitzen die Proben M08/88 und M04/88+M13/88 ähnliche Dispergiergeschwindigkeiten. Während sich die beiden genannten Proben (M08/88 und M04/88+M13/88) sowohl in den Dispergierzeiten, als auch dispergierten Anteilen nicht signifikant voneinander unterscheiden, grenzt sich die Probe M04/88 gegen die eben genannten Proben klar ab. Das Dispersionspulver M04/88 redispergiert nämlich einerseits deutlich langsamer (vgl. Abb. 91), aber andererseits dafür auch vollständiger (vgl. Abb. 90).

Ausblickend auf weitere Entwicklungen sollte auf dem erweiterten Messaufbau mit Zugabe über Trichter und Glasstab aufgebaut werden. In dieser Arbeit wurden variable PDW-Fasern verwendet, welche eine größere Flexibilität bei der Abstandswahl zwischen den Fasern ermöglichen. Es wäre aber anzuraten, eine Prozesssonde mit fest eingefassten Fasern für weitere Versuche zu verwenden, da sich die Rüstzeiten zwischen den Versuchen reduzieren. Außerdem muss bei der Reinigung weniger auf die Einhaltung des genauen Faserabstandes geachtet werden. Weiterhin sollte der Versuchsansatz systematischer fortgeführt werden. Dafür gibt es je nach Zeitansatz mehrere Möglichkeiten. Die folgende Tabelle zeigt drei Möglichkeiten auf, mit variierendem Zeitbedarf an den Experimentator. Je nachdem, wie hoch der Arbeitsaufwand für die Bestimmung der Redispergierbarkeit sein darf, um wirtschaftlich zu arbeiten, kann eine der vorgeschlagenen Möglichkeiten attraktiver sein als die andere.

Tab. 14: Übersicht der möglichen systematischen Verfahrensweisen mit unterschiedlichen Zeitansätzen. In jedem Fall wird eine komplette Messkampagne, wie in Abb. 62 gezeigt, durchgeführt. Die Analysezeit beschreibt die Zeit, welche vom Eingang des Analyseauftrags bis zum fertigen, ausgewerteten Ergebnis verstreicht. Die Arbeitszeit hingegen beschreibt diejenige Zeit, welche experimentell durch den Experimentator aufgewendet wird.

Nr.	Verwendete Methoden	Verwendete Rührer	Information	Analyse-zeit	Arbeits-zeit
1	SLS+PDW	Propeller n = 500 rpm und ULTRA-TURRAX n = 1400 rpm	Verlauf eff. Streukoeffizient/ Dispergierte Anteile	2 h	1 h
2			Dispergierzeit (mit Einschränkung)/ Dispergierte Anteile	8 h	2 h
3			Dispergierzeit/ Dispergierte Anteile	18 h	2 h

Wie die Tabelle zeigt, unterscheiden sich die drei vorgeschlagenen Möglichkeiten in der Analyse- und Arbeitszeit. Die Analysezeit beschreibt hierbei die Zeit, welche vom Analyseauftrag bis zum fertigen Ergebnis bei derzeitigem Versuchsaufbau verstreicht. Die Arbeitszeit hingegen beschreibt die Zeit, die ein Mitarbeiter experimentell mit der Analyse beschäftigt ist. Dies umfasst alle relevanten Tätigkeiten, von der Einwaage der Probe und Einstellung des Faserabstandes zu Anfang der Messung, bis zum Rührerumbau, Analyse der dispergierten Anteile mittels SLS und schließlich der Reinigung des Reaktors. Dabei ist die angegebene Arbeitszeit bereits als Summe aller auszuführenden Tätigkeiten zu verstehen.

Hierbei haben sich die angegebenen Analysezeiten an einem normalen Arbeitstag im Labor (8 h pro Tag) orientiert. Die erste angegebene Möglichkeit in Tab. 14 stellt die Durchführung der kompletten Messkampagne in kürzester Zeit dar. Hierbei ist zu beachten, dass zwar der effektive Streukoeffizient innerhalb der ersten zwei Stunden aufgezeichnet werden kann, eine Linearität bei logarithmischer Auftragung des effektiven Streukoeffizienten erst ab 1 -2 h gegeben ist (siehe Abb. 89). Eine Auswertung der voraussichtlichen Dispergierzeit innerhalb dieses kurzen Zeitraumes (von 1 h bis 2 h) wäre sehr wahrscheinlich mit einem großen Fehler behaftet. Dennoch können die Verläufe der effektiven Streukoeffizienten bis zwei Stunden zwischen den Pulvern oder Chargen desselben Pulvers verglichen werden, wie z.B. in Abb. 75 gezeigt. Sind die Verläufe deckungsgleich, wie in Abb. 75, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um vergleichbares/identisches Pulver handelt, was für qualitätssichernde Maßnahmen vollkommen ausreichend ist. Die zweitgenannte Verfahrensweise stellt hierbei die Möglichkeit der Charakterisierung der Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers an einem Arbeitstag dar. Hierbei ist zu bemerken, dass der Experimentator jeweils am Beginn und zum Schluss des Arbeitstages etwa eine Stunde Arbeitszeit für die Analyse aufwenden muss. Die letzte Möglichkeit zeigt die Analyse über Nacht, der Experimentator würde die PDW-Messung in der letzten Stunde seines Arbeitstages beginnen, in der ersten Stunde seines folgenden Arbeitstages die Messung beenden und schließlich die Analyse fertig stellen. Es ist selbstverständlich, dass mit steigender Analysezeit die Vorhersage der Dispergierzeit sicherer ausfällt (vgl. mit Abb. 88). Es wird daher empfohlen, mit der zweiten Verfahrensweise (Analysezeit: 8 h; Arbeitszeit: 2 h) weitere Untersuchungen durchzuführen. Nicht nur weil dies der Mittelweg, zwischen einer guten Vorhersage und Wirtschaftlichkeit darstellt, sondern weil der Experimentator bei Bedarf die zusätzliche Möglichkeit besitzt, bspw. jede Stunde die Partikelgrößenverteilung in der Dispersion zu bestimmen. Dies wird besonders dann interessant, wenn durch weitere Entwicklungen der PDW-Spektroskopie die Analyse von multimodalen Partikelgrößenverteilungen, wie

sie in dieser Arbeit vorliegt, möglich wird. Hiernach kann nämlich auf eine zusätzliche Analyse der Partikelgrößenverteilungen mittels SLS verzichtet werden und damit der wirtschaftliche und zeitliche Aufwand weiter reduziert werden. Für die Kalibrierung und Validierung einer durch PDW-Spektroskopie analysierten multimodalen Verteilung, werden aber Vergleichsdaten benötigt, welche durch zeitaufgelöste, parallele SLS-Messungen, wie hier vorgeschlagen, vorhanden wären.

6.6.12 *Fazit zu den Untersuchungen der Dispergierzeit und dispergierten Anteile*

Es ist im Rahmen dieses Abschnittes gelungen, eine simple und schnelle Bewertung der Redispergierbarkeit eines industriell hergestellten Dispersionspulvers zu erarbeiten. Dies wurde durch den Einsatz der PDW-Spektroskopie gekoppelt mit einer Offline-Analyse mittels statischer Lichtstreuung erreicht. Es können damit Aussagen zur Kinetik (Dispergierzeit), mit der ein Dispersionspulver (Sekundärpartikel) zu seinen Latices (Primärpartikel) zerfällt über die Verläufe des effektiven Streukoeffizienten erhalten werden und damit Prognosen zur Dispergierzeit getroffen werden. Zusätzlich dazu bietet die statische Lichtstreuung die Möglichkeit die Partikelgrößenverteilungen zu einem gewählten Zeitpunkt zu bestimmen, um hieraus die dispergierten Anteile (Partikel < 10 µm, Primärpartikel) bei gegebenem Rühreintrag zu bestimmen. Die allgemeine Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers wurde im Rahmen dieser Arbeit als Kombination der Geschwindigkeit und der Vollständigkeit mit der ein Pulver redispergiert definiert, da beide Faktoren in späteren Anwendungen eine herausragende Relevanz haben. Die Bildung des Quotienten aus den dispergierten Anteilen durch die voraussichtliche Dispergierzeit, die eingeführte Dispergiergeschwindigkeit, wurde daher in dieser Arbeit als simpelste, quantitative Vergleichsgröße der Redispergierbarkeit von Dispersionspulvern angesehen.

Es konnten in diesem Abschnitt die vielfältigen Möglichkeiten in der Ausrichtung der Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers aufgezeigt werden: Soll es möglichst schnell oder möglichst vollständig redispergieren, oder sogar beides. Werden in Abb. 94 die Mischungen aus vollhydrolysierten PVOHs mit denen der vollhydrolysierten, modifizierten PVOHs verglichen, z.B. anhand der Pulver M04/88+M04/98 und M04/88+S-1, so verbessert sich die Redispergierbarkeit durch die Modifizierung des PVOH's. Ein modifizierter, vollhydrolysierter PVOH ist daher einem nichtmodifizierten, auf Basis der hier vorliegenden Ergebnisse, zu bevorzugen. Es sei in diesem Zusammenhang aber auch erwähnt, dass von dem alleinigen Einsatz des PVOH's S-1 als Verdüsungsschutzkolloid vor der Sprühtrocknung abzuraten ist, da ein so hergestelltes Dispersionspulver eine

Dispergierzeit weit über den Vergleichspulvern aufweist. Abschließend kann zu den untersuchten Pulvern der Testmatrix 2 ausblickend gesagt werden, dass eine Mischung eines kurzkettigen (M04/88), eines langkettigen (M13/88) und des vollhydrolysierten, modifizierten PVOH's (S-1) die besten Ergebnisse in Bezug auf die Dispergiergeschwindigkeit aber vor allem Vorteile bei der Flexibilität der Einstellung der unterschiedlichen Anwendungsprofile bieten sollte. Durch die Änderung der Mischverhältnisse der drei genannten PVOHs untereinander wäre es möglich, Dispergierzeiten von 26.23 – 436.4 h und dispergierte Anteile von 51.5 - 94.7 % einzustellen. Zusätzlich dazu können durch die einfache Erhöhung der PVOH-Anteile vor der Sprühtrocknung die Dispergierzeiten reduziert und die dispergierten Anteile maximiert werden.

6.7 Verblockungsneigung von Dispersionspulvern

Bei der Herstellung von Dispersionspulvern werden Anti-Blockmittel zugesetzt, um das Verblocken der im Sprühturm noch fallenden, nicht vollständig trockenen Partikel zu verhindern. Dies beinhaltet sowohl die Aggregation, also das Aufeinandertreffen und zusammenwachsen zweier trocknender Partikel, als auch die Agglomeration, also die bloße Anhaftung der bereits getrockneten Partikel aneinander. Das ABM hat aber noch eine weitere Aufgabe, nämlich die Agglomeration der getrockneten Dispersionspartikel bei Lagerung und Transport zu unterbinden. Wie Abb. 13, als auch die darauffolgenden Überlegungen verdeutlichen, sind Agglomerate, sowie Aggregate zur Redispergierung hinderlich, da sie *de facto* eine Verminderung der Grenzfläche bedeuten, die Diffusionswege verlängern und die Zerstörung der Agglomerate/Aggregate zusätzliche Energie in Form von Rühreintrag erfordert.

6.7.1 *Experimentelle Bestimmung der Zerfallszeit von Tabletten*

Zur Bestimmung des Verblockungsverhaltens unter Kompression wurden jeweils sechs Tabletten aus 500 mg Dispersionspulver mit verschiedenen Kompressionsdrücken hergestellt. Zur Herstellung der Tabletten wurden Drücke von 2.5, 5, 7.5 und 10 t verwendet und eine Matrize mit einem Durchmesser von 1.3 cm und einer planen Geometrie. Die so hergestellten Tabletten wurden in einem Zerfallszeittester (*Erweka, ZT 321*) platziert. Die folgende Abbildung zeigt den verwendeten Zerfallszeittester und den zugehörigen Tablettenkorb (Abb. 95).

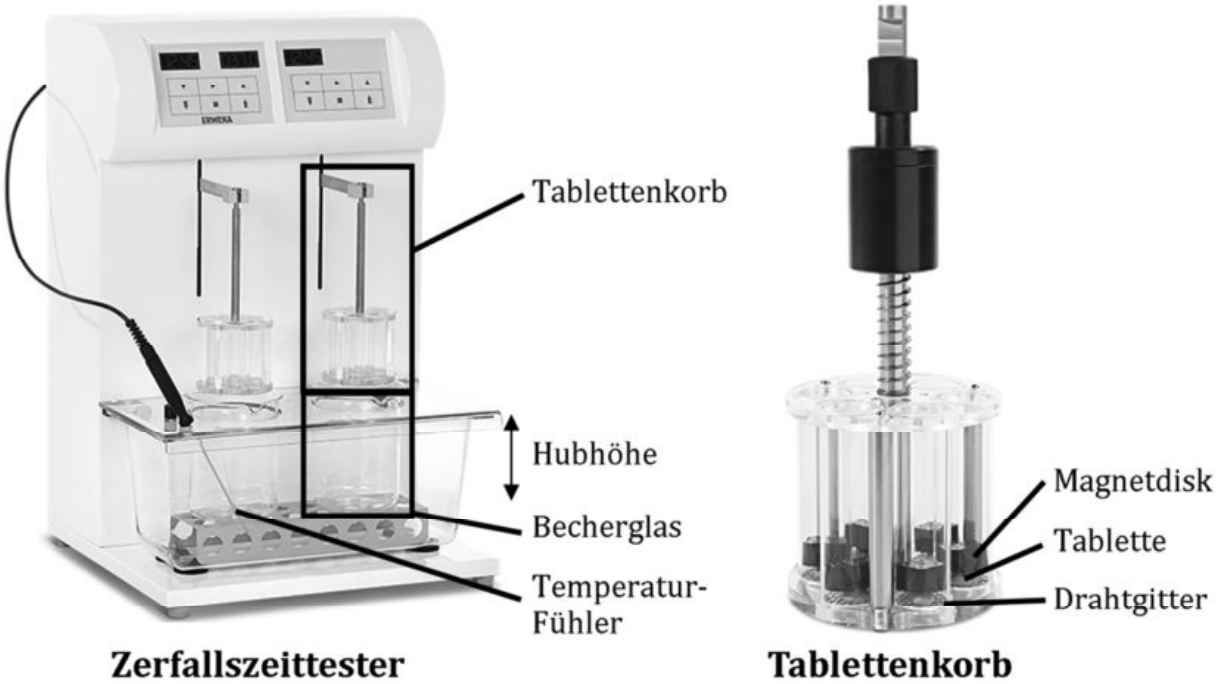


Abb. 95: Verwendeter Zerfallszeittester Typ ZT 321 und zugehöriger Drahtkorb (Prüfkorb Typ A).

Je eine Tablette wird auf dem Drahtgitter in den Röhrchen platziert und mit einer Magnetdisk beschwert. Der befüllte Tablettenkorb wird an dem Gerät befestigt und bei Start der Messung in das Becherglas heruntergefahren und die periodische Bewegung des Korbs gestartet. Sobald sich die Tablette vollständig aufgelöst hat, berührt die Magnetdisk das Drahtgitter und die abgelaufene Zeit pro Tablette wird aufgezeichnet. Der Mittelwert aus sechs Tabletten ergibt die Zerfallszeit. Als Dispersionsmedium diente dabei Wasser mit einem Volumen von 800 mL, welches auf 25 °C temperiert wurde. Die Zerfallszeit für jede einzelne Tablette wurde bestimmt und der Mittelwert über sechs Einzelwerte gebildet. Die Hubfrequenz beträgt 30 ± 1 min^{-1} und die Hubhöhe 55 ± 2 mm. Das Gewicht der verwendeten Magnetdisk wurde zu je 3.00 g bestimmt.

6.7.2 *Untersuchungen der Testmatrix 1*

Den Mittelwert aus sechs Messungen mit Angabe der Standardabweichung für die drei hydrophilen Dispersionspulver in Abhängigkeit der Kompressionsraten zeigt die folgende Abbildung (Abb. 96).

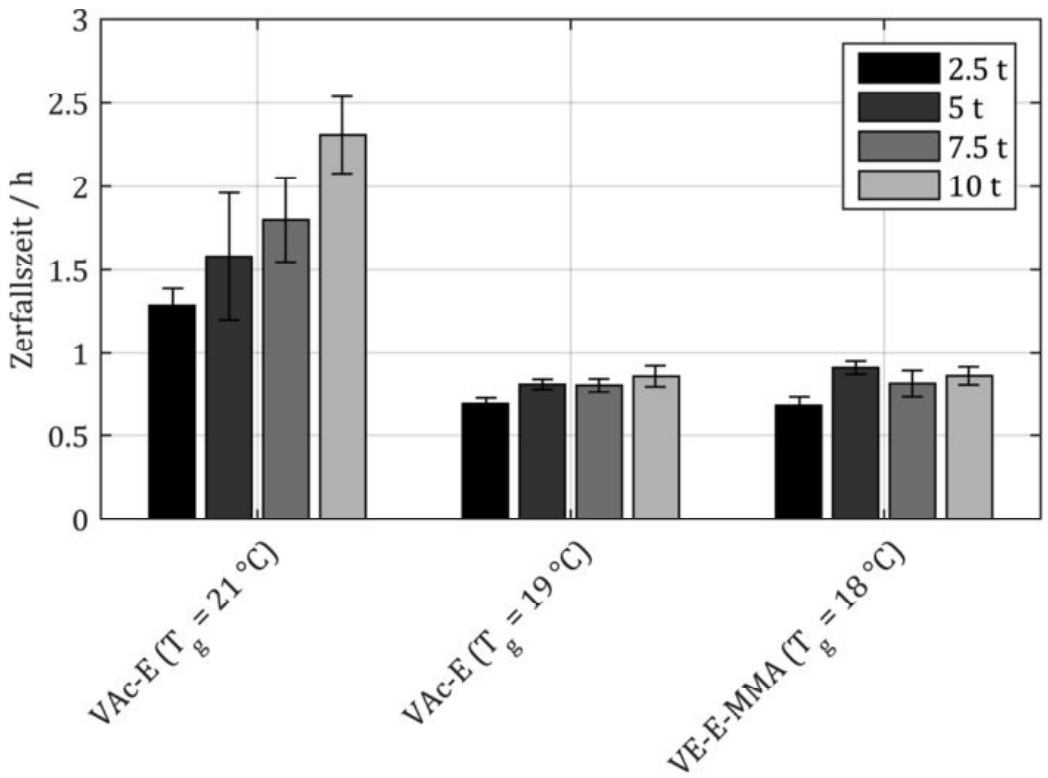


Abb. 96: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen hydrophilen Dispersionspulver.

Die Ergebnisse zeigen für das Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) eine steigende Zerfallszeit mit steigender Kompression. Dies wäre so zu erwarten, da die Polymerpartikel durch die Kompression entsprechend zur Bildung von gemeinsamen Grenzflächen, also demnach Agglomeraten, gezwungen werden. Noch kritischer wäre eine Kompression bei erhöhter Lagertemperatur (z.B. Lagerung in Afrika), da hier schnell die Glasübergangstemperaturen weit überschritten werden können und das Pulver noch stärker verblocken würde. Die Zerfallszeit steigt bei dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) von 1.283 h auf 2.309 h bei Steigerung des Kompressionsdrucks von 2.5 t auf 10 t, während die Zerfallszeiten für die Pulver VAc-E (T_g = 19 °C) und VE-E-MMA (T_g = 18 °C) gerade einmal die Hälfte der Zeit bei niedrigster Kompression benötigen. Die Zerfallszeiten beider Pulver sind sehr ähnlich und liegen bei einer Kompression von 2.5 t bei etwa 0.69 h und steigen geringfügig auf 0.86 h bei 10 t Kompressionsdruck. Die beiden Pulver besitzen unabhängig von einer Kompression eine nahezu identische Zerfallszeit, verglichen mit dem Pulver VAc-E (T_g = 21 °C). Sie sind daher unempfindlich gegenüber Kompression durch Lagerung und Transport und es wäre hierdurch keine Verlängerung der Dispergierzeit zu erwarten. Dies wäre für alle Dispersionspulver eine ideale Eigenschaft, da in der Anwendung die Dispergierzeit festgelegt ist. Die folgende Abbildung zeigt zusammengefasst die Zerfallszeiten der vier neutralen Pulver (Abb. 97).

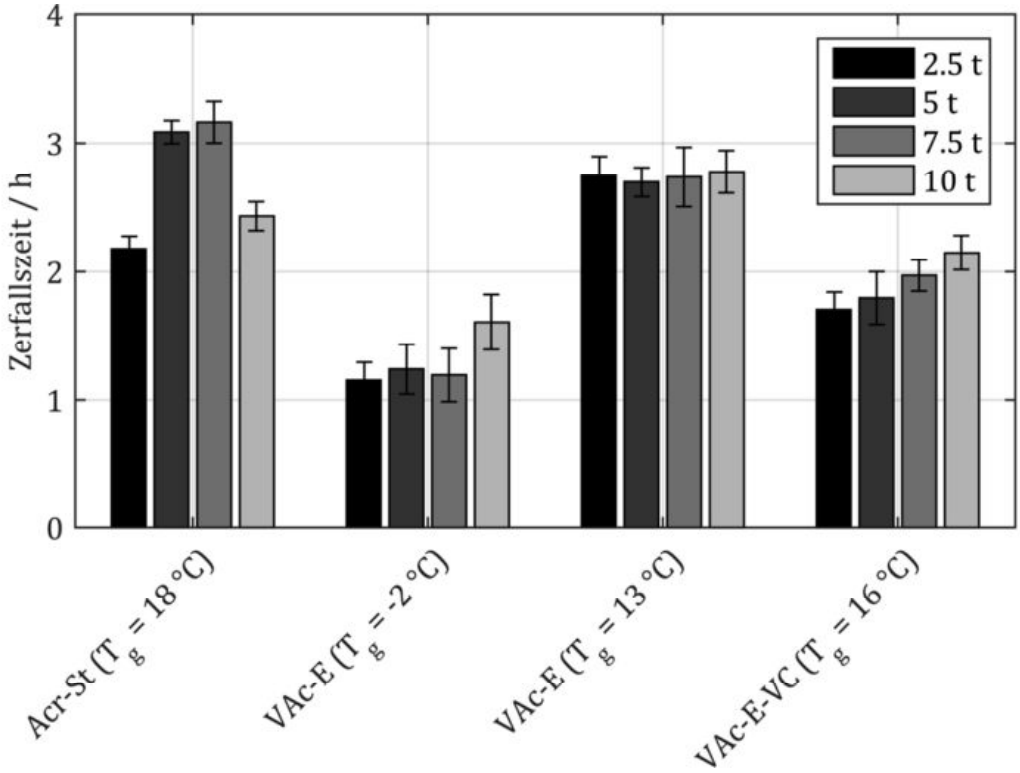


Abb. 97: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen neutralen Dispersionspulver.

Die neutralen Pulver bestätigen die aus Abb. 96 bereits bekannten Trends. Die drei in Abb. 97 erstgenannten Pulver, Acr-St (T_g = 18 °C), VAc-E (T_g = -2 °C) und VAc-E (T_g = 13 °C) zeigen keine Abhängigkeit der Zerfallszeit von dem Kompressionsdruck und sind daher als unempfindlich gegenüber Verblocken bei Transport und Lagerung zu betrachten. Auffällig ist auch, dass die Zerfallszeiten sich von den hydrophilen Pulvern (VAc-E (T_g = 19 °C) und VE-E-MMA (T_g = 18 °C)) klar unterscheiden und deutlich über den Werten liegen. Die Zerfallszeiten der neutralen Pulver sind teilweise bis zu drei Mal höher im Falle von VAc-E (T_g = 13 °C), während verglichen zu VAc-E (T_g = -2 °C) die Zerfallszeiten nur geringfügig höher sind (etwa Faktor 1.4). Das Pulver VAc-E-VC (T_g = 16 °C) stellt, genauso wie das Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) bei den hydrophilen Pulvern, eine Ausnahme dar, da auch hier die Zerfallszeit mit dem Kompressionsdruck korreliert. An dieser Stelle ist unklar, warum es bei dem Pulver Acr-St (T_g = 18 °C) bei einem Kompressionsdruck von 10 t zu einem Abfall in der Zerfallszeit kommt. Die folgende Abbildung zeigt die mittleren Zerfallszeiten für die hydrophobierten Pulver (mit Silan behandelt) für verschiedene Kompressionsdrücke (Abb. 98).

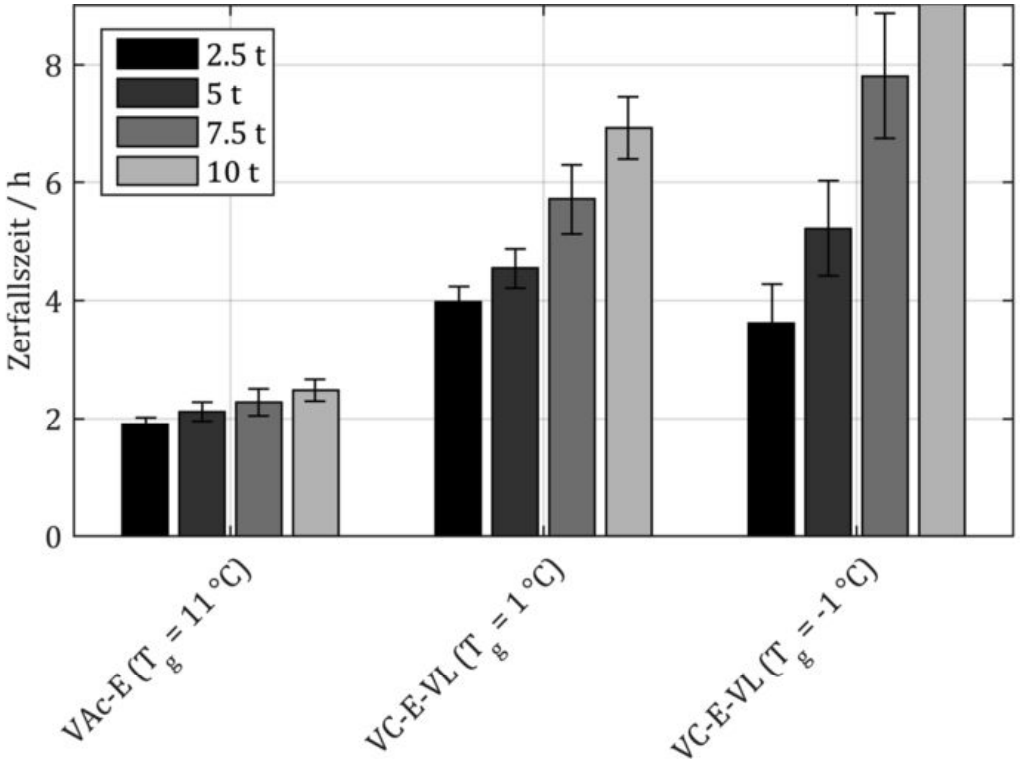


Abb. 98: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen hydrophoben Dispersionspulver. Die Messung der Zerfallszeit des Pulvers VC-E-VL (T_g = -1 °C) bei einem Kompressionsdruck von 10 t wurde nach 24 h abgebrochen.

Eine niedrige Glasübergangstemperatur scheint nicht automatisch zu einem schnellen Zerfall zu führen. Es wäre nämlich zu erwarten, dass bei einer niedrigeren Glasübergangstemperatur die Kettenbeweglichkeit bei Raumtemperatur zunehmen würde, was sich positiv auf die Redispergierbarkeit und damit auch auf die Zerfallszeit auswirken sollte. Damit ist klar, dass das Anti-Blockmittel, bzw. die hydrophobe Modifizierung sich auf die Benetzungseigenschaften der Tablette/Pulver und damit auch auf die Zerfallszeit niederschlägt. Die Zerfallszeiten der hydrophoben Pulver verhalten sich ähnlich der Pulver VAc-E (T_g = 21 °C) und VAc-E-VC (T_g = 16 °C) und zeigen einen deutlichen, signifikanten Anstieg im Zusammenhang mit der Kompressionsrate. In dieser Abbildung, als auch in den Abb. 96 und Abb. 97, erscheint der Anstieg der Zerfallszeit mit der Kompressionsrate einen quadratischen Zusammenhang aufzuweisen, welcher bei den Pulvern aber unterschiedlich ausgeprägt ist. Zur Verdeutlichung wurde die Zerfallszeit in Abhängigkeit des Kompressionsdrucks für die Pulver VAc-E (T_g = 21 °C), VAc-E-VC (T_g = 16 °C), VAc-E (T_g = 11 °C) und VC-E-VL (T_g = 1 °C) aufgetragen, als auch ein quadratischer Zusammenhang mit Angabe der Kurvengleichung und Regressionskoeffizienten (Tab. 15) zwischen den Daten hergestellt (Abb. 99). Ein quadratischer Zusammenhang kann bei dem Pulver VC-E-VL (T_g = -1 °C) zwar nicht ausgeschlossen werden, dieser kann aber nicht untersucht werden, da die Zerfallszeitmessung nach 24 h abgebrochen

wurde und eine quadratische Regression durch die drei verbleibenden Punkte als nicht sinnig erscheint.

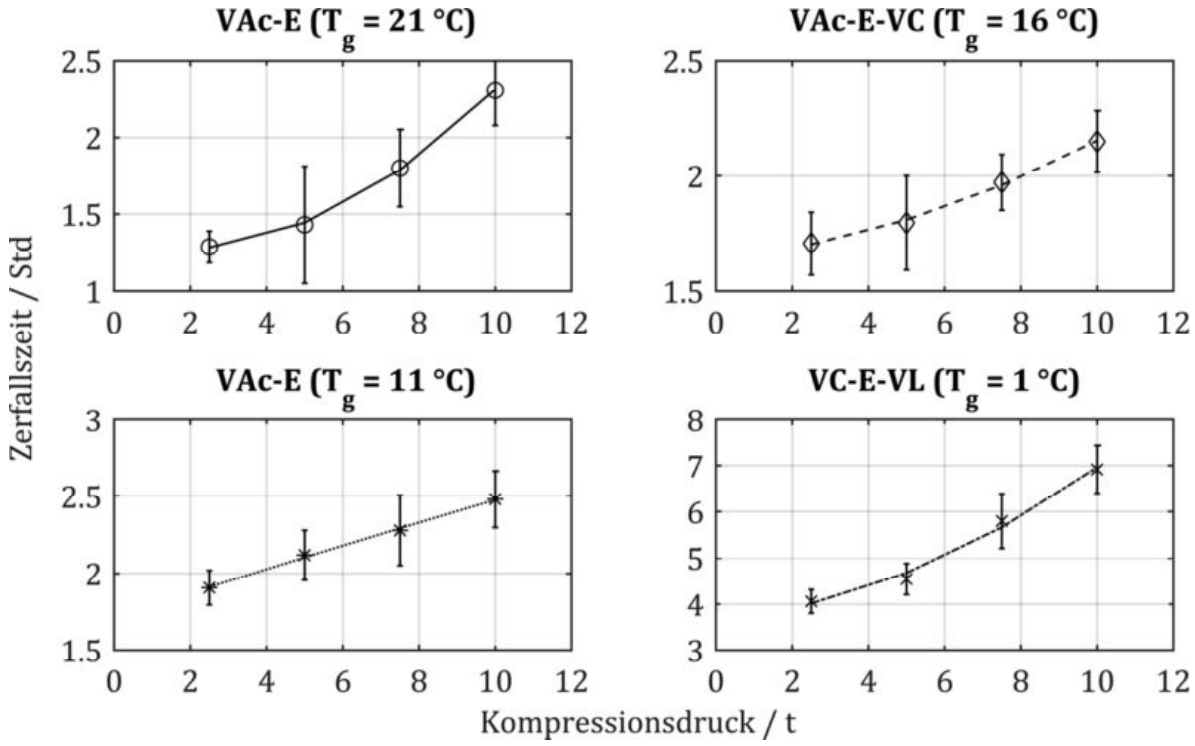


Abb. 99: Mittlere Zerfallszeit der Pulver VAc-E (T_g = 21 °C), VAc-E-VC (T_g = 16 °C), VAc-E (T_g = 11 °C) und VC-E-VL (T_g = 1 °C) in Abhängigkeit des Kompressionsdrucks. Die durchgeführte quadratische Regression mit Angabe der jeweiligen Kurvengleichung, einzelner Parameter und des Regressionskoeffizienten können aus Tab. 15 entnommen werden. Das Pulver VAc-E (T_g = 11 °C) zeigt ein streng lineares Verhalten, da der Parameter für den quadratischen Term *a = 0* ist.

Aus der vorausgegangenen Abbildung ist zu entnehmen, dass die quadratischen Regressionskurven optisch gut mit den jeweiligen Messdaten übereinstimmen. Zur besseren Übersicht über die einzelnen Parameter der jeweiligen Funktionen, als auch die Regressionskoeffizienten, wurden diese in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt (Tab. 15).

Tab. 15: Angabe der Koeffizienten der quadratischen Approximierungsfunktion aus Abb. 99, sowie zugehörige Regressionskoeffizienten. Die quadratische Funktion folgt: $y = a \cdot x + b \cdot x + c$. Hierbei ist *x* die verwendete Kompressionsrate in Tonnen.

Pulver	a	b	c	R^2
VAc-E (T_g = 21 °C)	0.01455	-0.04438	1.302	0.9994
VAc-E-VC (T_g = 16 °C)	0.003513	0.01633	1.639	0.9970
VAc-E (T_g = 11 °C)	0	0.07931	1.716	0.9975
VC-E-VL (T_g = 1 °C)	0.02543	0.07463	3.671	0.9919

Wie die Regressionskoeffizienten aus der Tabelle zeigen, stimmen die quadratischen Funktionen nicht nur optisch sehr gut mit den Messdaten überein, sondern auch absolut. Da vermutet wird, dass die Zerfallszeit und damit auch das Verblockungsverhalten von Dispersionspulvern von mehreren Größen beeinflusst wird, zeigt die folgende Grafik die Linearkombination aus den bestimmten Einflussgrößen von Benetzungszeit ($t_{\theta=0°}$), Quellkoeffizient (q) und Interaktionsparameter (χ) aufgetragen gegen die jeweiligen Zerfallszeiten bei unterschiedlicher Kompression (Abb. 100).

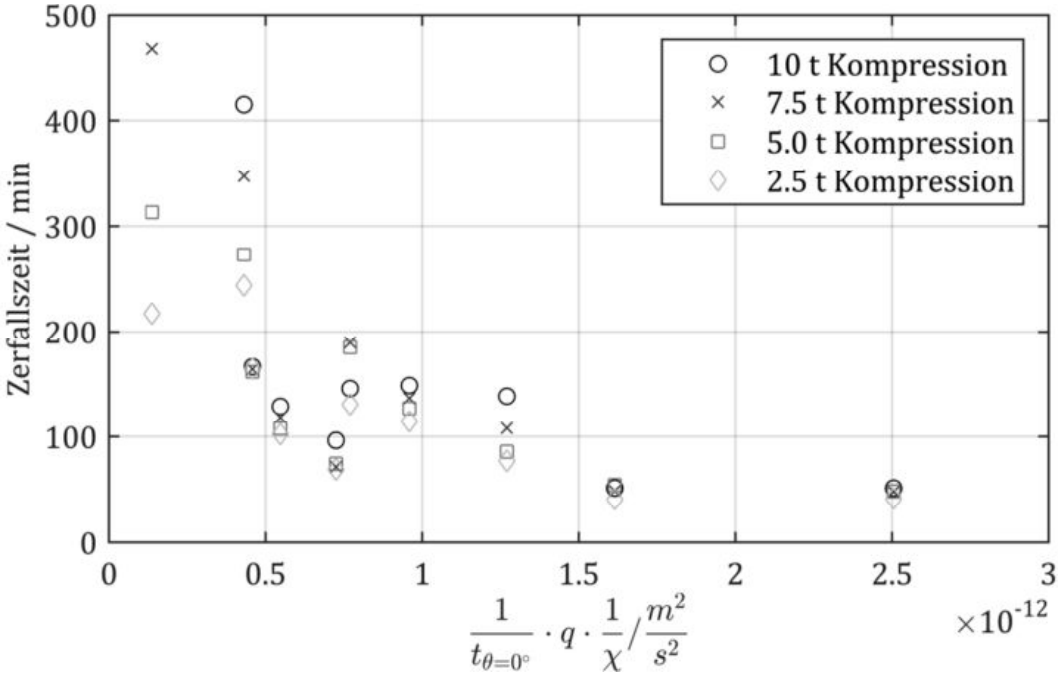


Abb. 100: Auftragung der Linearkombination aus Benetzungszeit ($t_{\theta=0°}$), Quellkoeffizient (q) und Interaktionsparameter (χ) gegen die jeweiligen Zerfallszeiten bei 2.5, 5.0, 7.5 und 10 t Kompression. Der Wert bei 10 t Kompression des Pulvers VC-E-VL (T_g = -1 °C) fehlt in dieser Darstellung, da die Messung nach 24 h abgebrochen wurde.

Anhand der Abbildung kann klar erkannt werden, dass die Zerfallszeiten mit höheren Werten der Linearkombination fallen, also die Verblockungsneigung der Pulver sinkt, wenn die Benetzung schneller und die Quellung schneller, sowie stärker ausgeprägt ist. Eine Prüfung auf einen systematischen linearen, quadratischen oder exponentiellen Zusammenhang ergab keine Korrelationen ($R^2_{lin.} < 0.5$, $R^2_{quadr.} < 0.7$ und $R^2_{exp.} < 0.65$). Weiterhin ist festzustellen, dass je niedriger die in Abb. 100 gezeigten Werte sind, desto stärker gehen die Zerfallszeiten bei Kompression auseinander. Eine auffällig geringe Differenz trotz niedriger Werte der Linearkombination zeigt das Pulver VAc-E (T_g = 13 °C). Dies zeigt, neben einem fehlenden systematischen Zusammenhang, dass bis auf die drei erwähnten Einflussgrößen noch mindestens eine Weitere die Verblockungsneigung von Dispersionspulvern bestimmt.

6.7.3 *Untersuchungen der Testmatrix 2*

Die Zerfallszeiten der Tabletten, hergestellt mit unterschiedlichem Kompressionsdruck, der Testmatrix 2 können in der folgenden Abbildung (Abb. 101) eingesehen werden. Gezeigt sind die Pulver der Testmatrix 2, welche nur mit einem PVOH modifiziert worden sind.

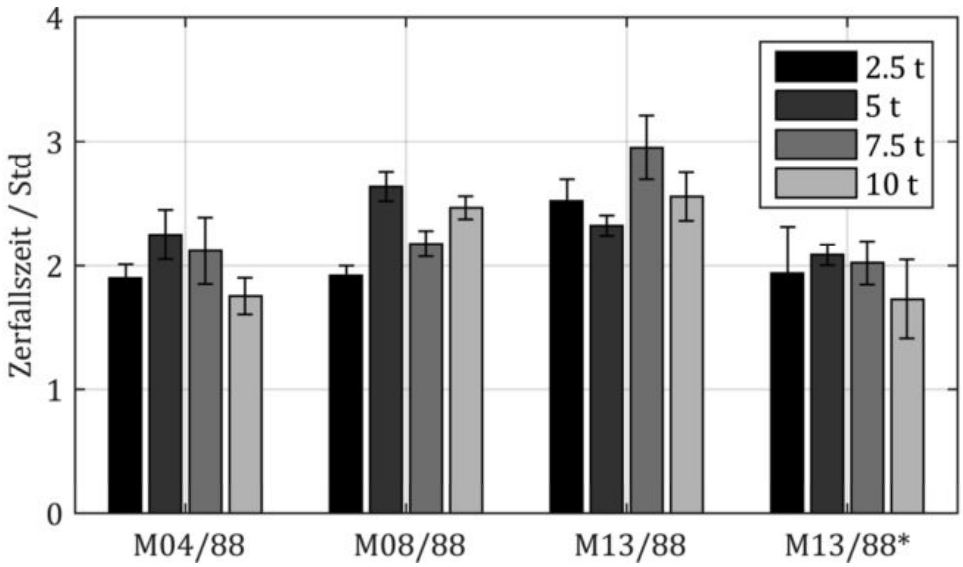


Abb. 101: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen Pulver der Testmatrix 2. Gezeigt sind die Dispersionspulver, welche nur mit einem PVOH modifiziert worden sind.

Aus der Abbildung geht eindeutig hervor, dass die vier gezeigten Dispersionspulver keine Korrelation zwischen dem Kompressionsdruck und der Zerfallszeit zeigen. Dies wurde bereits für die hydrophilen (VAc-E (T_g = 19 °C) und VE-E-MMA (T_g = 18 °C)) und neutralen Pulver (Acr-St (T_g = 18 °C), VAc-E (T_g = -2 °C) und VAc-E (T_g = 13 °C)) in dieser Form beobachtet. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass die Erhöhung der PVOH Konzentration (vgl. M13/88 mit 6.542 % Massenanteilen PVOH zu M13/88* mit 14.53 % Massenanteilen) eine geringfügige Verringerung der Zerfallszeit zur Folge hat. Dies gilt sowohl im Mittel, wenn die Zerfallszeiten über alle Kompressionsdrücke gemittelt werden, als auch bei allen Kompressionsraten im Vergleich untereinander. Wie aus den Ergebnissen des gesamten Abschnitts 6.3 hervor geht, ändert sich das Benetzungsverhalten kaum in Abhängigkeit der verschiedenen PVOHs. Dafür ändert sich aber besonders das Wasseraufnahmevermögen von Einzelpartikeln und der Quellkoeffizient bei der Erhöhung der PVOH Konzentration, wie aus dem Abschnitt 6.4 hervor geht. Die zwar langsamerere aber stärkere Quellung der zu Tabletten komprimierten Dispersionspulver führt letztlich zu schnelleren Zerfallszeiten. Dies ist aus der pharmazeutischen Literatur auch in dieser Form bekannt, wo unter anderem Polymere, wie PVOH als Spreng-

mittel für Tabletten eingesetzt werden, um den Tablettenzerfall in der Anwendung zu beschleunigen.[104] Hierbei beruht die Sprengwirkung des PVOHs hauptsächlich auf der starken Wasseraufnahme durch Quellung. Die hierdurch mechanische Beanspruchung der Tablette und führt schließlich zum Zerfall der Tablette in kleinere Bruchstücke. Diese Überlegungen gelten aber auch für den Zerfall von Sekundärpartikeln, welcher einen wesentlichen Aspekt dieser Arbeit ausmacht. Demnach sind stark quellende PVOHs für eine optimale Redispergierung unbedingt zu bevorzugen.
Des Weiteren kann an dieser Stelle eine steigende Tendenz der mittleren Zerfallszeit von der Probe M04/88 zu M13/88 erkannt werden. Als Hintergrund für die steigende mittlere Zerfallszeit wird eine Erhöhung der Molmasse des eingesetzten PVOHs vermutet. Durch die durchgeführten Molmassenbestimmungen der eingesetzten Verdüsungsschutzkolloide, dessen Ergebnisse die Tab. 2 enthält, sind die gewichtsmittleren Molmassen bekannt. Über die Auftragung der über alle Kompressionsdrücke gemittelten Zerfallszeit mit Angabe der Standardabweichung gegen die gewichtsmittlere Molmasse wird ein Zusammenhang zwischen den beiden ersichtlich (Abb. 102).

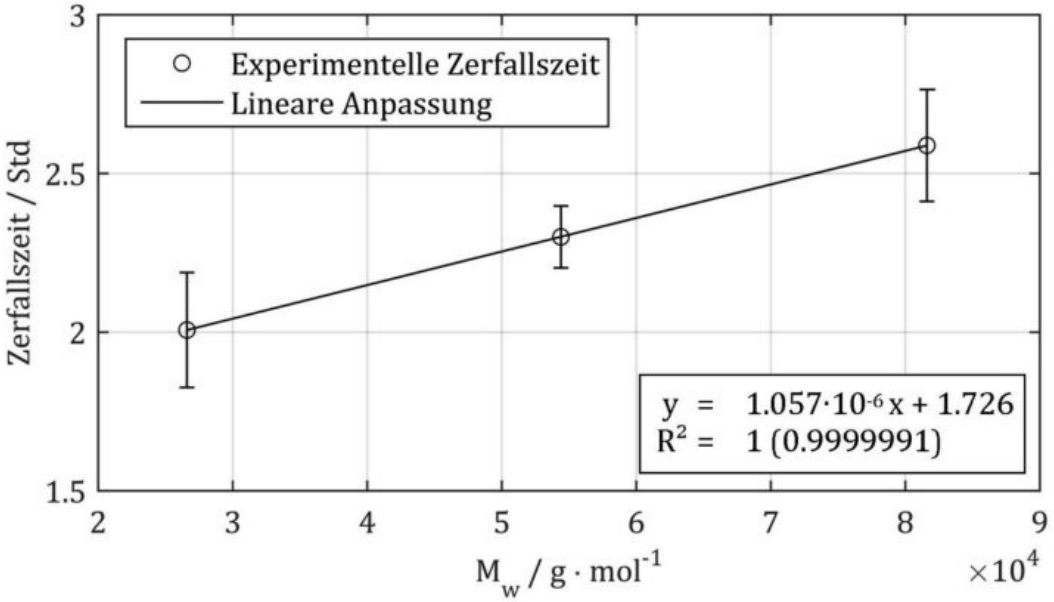


Abb. 102: Abhängigkeit der über alle Kompressionsraten gemittelten Zerfallszeit mit der gewichtsmittleren Molmasse des eingesetzten PVOHs. Die drei hier dargestellten Zerfallszeiten sind die Mittelwerte von M04/88, M08/88 und M13/88 aus Abb. 101.

Anhand der in der Abbildung gezeigten Auftragung kann innerhalb des Wertebereichs ein linearer Zusammenhang für die Daten abgeleitet werden, welcher mit der gewichtsmittleren Molmasse des eingesetzten PVOH korreliert. Die Zerfallszeit steigt damit für die drei Proben linear mit der gewichtsmittleren Molmasse des eingesetzten PVOH an, wenn eine konstante Konzentration desjenigen vorausgesetzt wird. Dies wurde auch so erwartet, da zwar die Quellung des PVOH mit der Kettenlänge steigt[104], die Löslichkeit

des PVOHs mit der Kettenlänge aber signifikant fällt.[62] Letzteres konnte im Abschnitt 6.5 anhand der Lösungsversuche der PVOHs belegt werden. Eine Steigerung der Quellung mit der Kettenlänge wird durch Abb. 58 bestätigt. Des Weiteren besitzt der langkettige PVOH im Gegensatz zu M04/88 eine höhere Duktilität, welche beim Tablettenpressen für einen stärkeren Zusammenhalt der Tablette sorgt. Aus diesen Gründen steigt die Zerfallszeit mit der Kettenlänge des PVOHs auch wenn die Quellung schwach mit der Kettenlänge zunimmt.

Wird an dieser Stelle ein Vergleich zwischen dem gleichen PVOH, aber unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt, so treten hier auch deutliche Unterschiede auf. Während die über alle Kompressionsraten gemittelte Zerfallszeit für M13/88 bei $t_{M13/88}$ = 2.588 ±0.2628 h liegt, ist die Zerfallszeit für die Probe einer höheren Konzentration (M13/88*) bei einem Wert von $t_{M13/88*}$ = 1.945 ± 0.1563 h. Damit bewirkt eine Erhöhung des PVOH-Anteils um einen Faktor von 2.22 eine Erniedrigung der Zerfallszeit von ungefähr 25 %. Dies ist auf die verstärkte Wasseraufnahme des Dispersionspulvers zurückzuführen, wie in Abb. 47 und Abb. 58 gezeigt. Des Weiteren steigt auch der Anteil des löslichen Polymers, PVOH, wodurch auch eine Beeinflussung der Zerfallszeit zu erwarten wäre. Folgend werden die Zerfallszeiten in Abhängigkeit der Kompressionsdrücke für die Testmatrix 2 gezeigt, welche aus Mischungen von teil- und vollhydrolysierten PVOHs bestehen (Abb. 103).

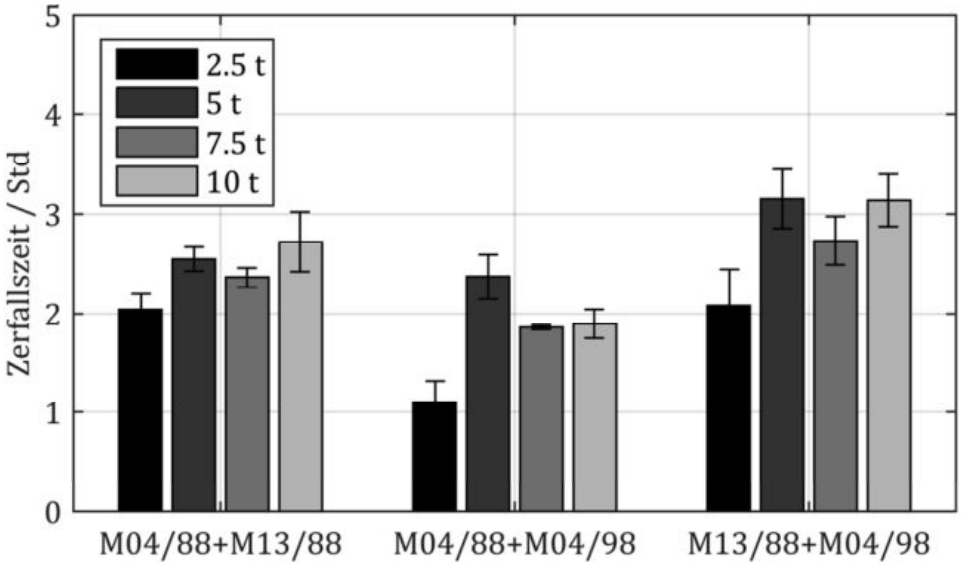


Abb. 103: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen Pulver der Testmatrix 2. Gezeigt sind die Dispersionspulver, welche aus einer Mischung von teil- und vollhydrolysierten PVOHs hergestellt wurden.

Die Abbildung zeigt für das Pulver M04/88+M13/88 eine zu erwartende Zerfallszeit zwischen derer von M04/88 und M13/88. Die Zerfallszeiten für die weiteren zwei Pro-

ben, welche sowohl einen teil- als auch einen vollhydrolysierten PVOH besitzen, liegen in etwa in dem Bereich der Proben ohne Zusatz von vollhydrolysiertem PVOH (Proben M04/88 und M13/88). Ein Unterschied ist an dieser Stelle für beide Proben aber ableitbar. Bei einem geringen Kompressionsdruck von 2.5 t liegen die Zerfallszeiten beider Mischproben aus Abb. 103 signifikant unter den Werten der Vergleichsproben aus Abb. 101. Es ist davon auszugehen, dass der vollhydrolysierte PVOH (M04/98) eine höhere Kristallinität aufweist[90] und deswegen das Dispersionspulver spröder/härter macht. Die spröden Sekundärpartikel führen zu einer geringeren Kohäsion innerhalb der Tablette bei Kompression, weswegen sie früher zerfällt. Dieses Verhalten scheint aber nur bei einer geringen Kompression von 2.5 t stattzufinden, bei höheren Kompressionen erreichen die Mischungen aus teil- und vollhydrolysierten PVOHs die Zerfallszeit der reinen teilhydrolysierten PVOHs. Es kann also durch Zusatz von vollhydrolysierten PVOHs die Resistenz von Verblockung während der Lagerung und des Transports für niedrige Kompressionsdrücke verbessert werden. Eine Verkürzung der Zerfallszeit durch eine Verbesserung der Benetzung mittels Steigerung der Hydrophilie des eingesetzten PVOHs kann durch die Ergebnisse aus dem Abschnitt 6.3 ausgeschlossen werden. Auch ist ein Einfluss der Quellung, anhand der aus dem Abschnitt 6.4 erhaltenen Ergebnisse, für dieses Beispiel auszuschließen. In der folgenden Abbildung (Abb. 104) werden die Zerfallszeiten derjenigen Pulver der Testmatrix 2 dargestellt, welche vollhydrolysierte, modifizierte PVOHs (S-1 und S-2) enthalten.

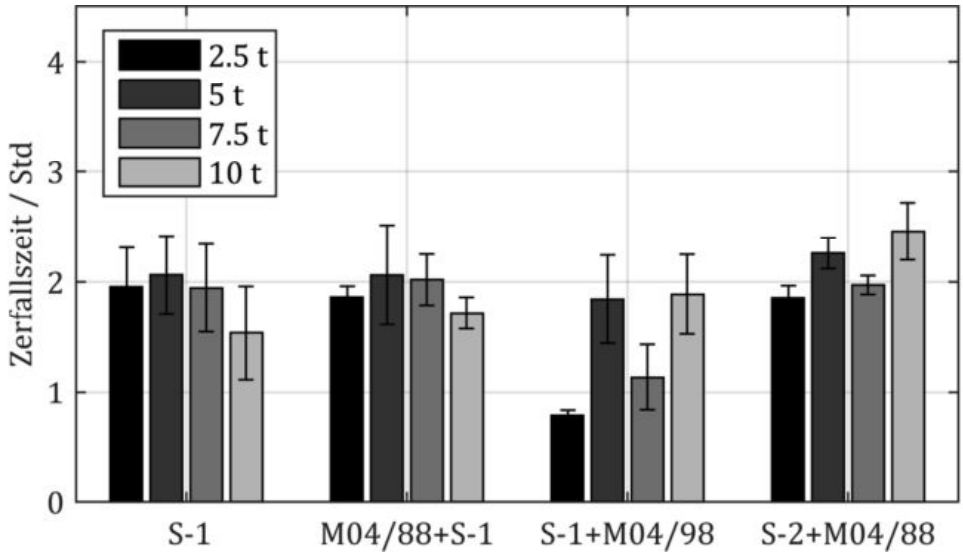


Abb. 104: Mittlere Zerfallszeit von sechs Tabletten hergestellt aus dem jeweiligen Pulver der Testmatrix 2. Gezeigt sind die Dispersionspulver mit vollhydrolysierten, modifizierten PVOHs.

Die Abbildung zeigt für den modifizierten, vollhydrolysierten PVOH mit der Bezeichnung S-1, dass dieser von der Zerfallszeit ähnlich einem teilhydrolysierten PVOH geringer Ket-

tenlänge ist (siehe Abb. 101, M04/88). Anhand der Zerfallszeit wäre der Einsatz von S-1 zur Verbesserung der Redispergierbarkeit betriebswirtschaftlich nicht empfehlenswert, da zusätzliche Energie für die vollständige Hydrolyse, als auch für die Modifizierung aufgewendet werden muss, im Gegensatz zu M04/88. Auch die Mischungen aus M04/88+S-1 und S-2+M04/88 wie der oben gezeigten Abbildung zu entnehmen ist, zeigen keine Verbesserungen der Zerfallszeit, weder für die einzelnen Kompressionsdrücke, noch für die gemittelten Werte. Die einzige Ausnahme bildet an dieser Stelle die Mischung aus S-1+M04/98. Es scheint sich hierbei um denselben Effekt zu handeln, welcher bereits aus Abb. 103 für die vollhydrolysierten PVOHs abgeleitet wurde. Der vollhydrolysierte, nicht-modifizierte PVOH besitzt aufgrund seiner kristallinen Bereiche eine geringere Elastizität, was zu einer verminderten Kohäsion der Sekundärpartikel in der Tablette führt. Dies führt letztlich bei geringeren Kompressionsdrücken zur Verringerung der Zerfallszeit.

6.7.4 *Fazit der Untersuchungen der Zerfallszeit*

Die Messung der Zerfallszeit von zu Tabletten komprimierten Dispersionspulvern ist die schnellste und simpelste Methode, um erste Erkenntnisse bezüglich der Redispergierbarkeit von Dispersionspulvern zu erhalten. Die Zerfallszeiten korrelieren grundsätzlich mit den in den Abschnitten 6.3 und 6.4 gezeigten Trends. Auswertungen bezüglich der Korrelation zwischen der Linearkombination von Benetzungszeit, Quellkoeffizient und dem Interaktionsparameter mit den Zerfallszeiten bei unterschiedlichen Kompressionen zeigen zwar einen Zusammenhang zu kürzeren Zerfallszeiten bei Verbesserung des Benetzungs- und Quellverhaltens, das Fehlen eines systematischen Zusammenhanges verdeutlicht aber, dass es weitere Einflüsse auf die Verblockungsneigung geben muss. Wie die Ergebnisse aus dem Abschnitt 6.7.3 zeigen, kann es sich bei dem Einfluss um die Duktilität/Härte handeln. Durch Einsatz eines vollhydrolysierten, nicht-modifizierten PVOHs (z.B. M04/98) konnte die Zerfallszeit verringert werden, obwohl der Abschnitt 6.3 ein ähnliches Benetzungsverhalten und Abschnitt 6.4 sogar ein vermindertes Quellverhalten für ein so hergestelltes Dispersionspulver aufzeigt. Dies legte die Vermutung nahe, dass der vollhydrolysierte PVOH aufgrund der höheren kristallinen Anteile eine geringere Verformbarkeit des Dispersionspulvers hervorruft, welche sich in einer geringeren Verblockungsneigung und einer geringen Zerfallszeit niederschlägt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verblockungsneigung eines Dispersionspulvers durch die Verbesserung der Benetzungs- und Quellfähigkeiten verringert wird. Zusätzlich dazu wird ein hartes Dispersionspulver weniger die Neigung besitzen zu verblocken, wobei dazu noch weitere systematische Untersuchungen von Nöten wären.

6.8 Ergänzende Ergebnisse und Zusammenfassung untersuchter Methoden

In dem hier vorliegenden letzten Abschnitt der Untersuchungen zur Redispergierbarkeit werden noch ergänzende Ergebnisse präsentiert, welche nur eine untergeordnete Rolle für die Redispergierbarkeit spielen. Zusätzlich dazu wird tabellarisch eine zusammenfassende Übersicht über die im Laufe dieser Arbeit untersuchten Methoden gegeben mit einem abschließenden Kommentar zu denjenigen Methoden, welche nicht für eine Untersuchung der Redispergierbarkeit geeignet waren und gegebenenfalls aus welchen Gründen.

6.8.1 *Experimentelle Bestimmung des Zeta-Potentials von Dispersionen*

Zur Messung des Zeta-Potentials der Dispersion wurde eine 0.1 m% Dispersion des zu untersuchenden Dispersionspulvers angesetzt und für 24 h gerührt. Anschließend wurde 1 mL dieser Dispersion in eine Zeta-Potential Messzelle überführt, sodass sich keine Luftblasen im System befanden. Die Einweg-Kapillarzelle (*Malvern DTS1070*) wurde anschließend in einen *Malvern Zetasizer Nano ZS* platziert und die Messung begonnen. Jeder Messdurchlauf bestand aus zehn Messungen der identischen Dispersion, insgesamt wurden zwei Messdurchläufe durchgeführt. Da die Unterschiede zwischen den Läufen innerhalb der Grenzen der Standardabweichungen lagen, wurde bei späteren Messungen auf den zweiten Messdurchlauf verzichtet.

6.8.2 *Experimentelle Bestimmung der Dichte von Dispersionspulvern*

Zur Bestimmung der Dichte der Dispersionspulver wurde die Heliumpyknometrie (*micromeritics, AccuPyk 1330*) eingesetzt. Der Heliumdruck betrug bei allen Messungen 1.5 bar. Vor Beginn jeder Messreihe, mindestens aber einmal täglich, wurde mithilfe von Kalibrierkugeln bekannter Dichten, Volumina und Massen eine Kalibrierung des Geräts durchgeführt. Hiernach wurde zur Probenmessung ca. 2.5 g des Dispersionspulvers in das vorgesehene Probengefäß überführt. Die bestimmte Dichte ist ein Mittelwert aus zehn aufeinander folgenden Messungen. Die Bestimmung der Dichte wurde je Dispersionspulver drei Mal durchgeführt.

6.8.3 *Übersicht der ergänzenden Ergebnisse*

Folgend findet die Zusammenfassung der ergänzenden Ergebnisse der Dispersionspulver statt. Diese, in der vorliegenden Arbeit als ergänzende Ergebnisse bezeichnet, stellen Eigenschaften der untersuchten Dispersionspulver dar, welche aber nur einen unterge-

ordneten Einfluss auf die Redispergierbarkeit haben. Als Beispiel soll das Zeta-Potential genannt werden, welches sicherlich einen Einfluss auf die Partikelstabilität und damit auf die Redispergierbarkeit haben sollte. Die gemessenen Zeta-Potentiale bewegen sich aber in einem sehr eingeschränkten Bereich (-5 bis -2 mV, bzw. in einem Fall +5.6 mV), bei einem durchaus üblichen Wertebereich von -100 - +100 mV. Es ist daher davon auszugehen, dass innerhalb dieses geringen Wertebereichs kein Einfluss des Zeta-Potentials auf die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers besteht. Bei der Bestimmung des Zeta-Potentials wurde wie nach Abschnitt 6.8.1verfahren. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Dichte der Dispersionspulver. Diese ist bei den Pulvern der Testmatrix 1 unterschiedlich (1.231 – 1.397 $g \cdot cm^{-3}$) und sollte aufgrund der veränderten Gewichtskraft, mit der das Pulver beim Redispergieren auf der Wasseroberfläche liegt, einen geringen Einfluss auf die Redispergierbarkeit haben. Dennoch zeigen die Ergebnisse des Benetzungsverhaltens (Abschnitt 6.3), dass gerade Dispersionspulver mit höherer Dichte länger auf der Wasseroberfläche verweilen ohne in die Wasserphase überzutreten. Der Einfluss der Dichte wurde damit als marginal betrachtet im Gegensatz zum Benetzungsverhalten, welches den Grund des Aufschwimmens bildet (durch fehlende Benetzung). Die Bestimmung der Dichte wurde nach Abschnitt 6.8.2 durchgeführt.
Zusätzlich enthalten die ergänzenden Ergebnisse noch wichtige Kenndaten der Dispersionspulver wie die mittlere, trockene Sekundärpartikelgröße und die berechnete Verteilungsbreite, welche nach Abschnitt 6.6.2 bestimmt worden sind. Letztere ist durch die folgende Gleichung definiert (Gl. 48) und gibt eine quantitative Auskunft über die Breite einer Partikelgrößenverteilung.

$$\boldsymbol{B = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}} \qquad \textbf{Gl. 48}$$

Damit fasst die folgende Tabelle die ergänzenden Ergebnisse für die Pulver der Testmatrix 1 zusammen (Tab. 16).

Tab. 16: Übersicht der ergänzenden Ergebnisse der Pulver der Testmatrix 1. Angegeben sind die mittlere Sekundärpartikelgröße (d_{50}), die Verteilungsbreite (B), das Zeta-Potential der dispergierten Primärpartikel (ζ) und die Dichte (ρ).

Bezeichnung	d_{50} / µm	B / -	ζ / mV	ρ / g·cm^{-3}
VAc-E (T_g = 21 °C)	126.6 ± 1.8	2.337	-3.7 ± 0.2	1.304 ± 0.006
VAc-E (T_g = 19 °C)	89.8 ± 2.3	2.237	-3.6 ± 0.2	1.296 ± 0.010
VE-E-MMA (T_g = 18 °C)	81.1 ± 0.2	2.541	-4.7 ± 0.1	1.293 ± 0.004
Acr-St (T_g = 18 °C)	103.6 ± 2.2	2.200	-3.9 ± 0.3	1.271 ± 0.003
VAc-E (T_g = -2 °C)	94.3 ± 2.5	2.661	5.6 ± 0.5	1.231 ± 0.008
VAc-E (T_g = 13 °C)	109.1 ± 3.3	2.327	-2.8 ± 0.2	1.250 ± 0.001
VAc-E-VC (T_g = 16 °C)	83.4 ± 5.1	2.732	-4.8 ± 0.2	1.302 ± 0.002
VAc-E (T_g = 11 °C)	81.8 ± 4.0	2.663	-3.1 ± 0.2	1.397 ± 0.002
VC-E-VL (T_g = 1 °C)	121.1 ± 7.4	2.752	-2.9 ± 0.2	1.374 ± 0.004
VC-E-VL (T_g = -1 °C)	140.8 ± 6.1	2.732	-2.7 ± 0.2	1.354 ± 0.002

Im Gegensatz zu der vorausgegangenen Tabelle wird in der nachstehenden Tabelle, welche zusammengefasst die ergänzenden Ergebnisse der Pulver der Testmatrix 2 darstellt, auf eine Angabe der Dichte verzichtet. Die Pulver der Testmatrix 2 besitzen nämlich, aufgrund der sehr ähnlichen Zusammensetzung, eine Dichte von ρ = 1.255 ± 0.005 g·cm^{-3}. Dies ist gleichzeitig auch die mittlere Standardabweichung von Messung zu Messung, weshalb auf eine ausgiebige Messreihe bezüglich der Dichte für alle Pulver der Testmatrix 2 verzichtet wurde. Auch aus dem Grund, da die Dichte als ein nicht wesentlicher Einflussfaktor auf die Redispergierbarkeit erachtet wurde. Einzig die Dichte des Pulvers mit erhöhtem PVOH-Anteil (M13/88*) wurde zur Sicherheit bestimmt, welche bei ρ = 1.242 ± 0.024 g·cm^{-3} liegt. Die Dichte liegt damit zwar erwartungsgemäß niedriger als die der anderen Pulver der Testmatrix 2. Ein Einfluss der Dichte wird für die Pulver der Testmatrix 2 deswegen vollkommen ausgeschlossen. Nachfolgend ist die Zusammenfassung der ergänzenden Ergebnisse für die Testmatrix 2 in tabellarischer Form gegeben (Tab. 17).

Tab. 17: Übersicht der ergänzenden Ergebnisse der Pulver der Testmatrix 2. Angegeben sind die mittlere Sekundärpartikelgröße (d_{50}), die Verteilungsbreite (B) und das Zeta-Potential der dispergierten Primärpartikel (ζ).

Bezeichnung	d_{50} / µm	B / -	ζ / mV
M04/88	85.7 ± 5.0	2.354	-2.7 ± 0.2
M08/88	99.9 ± 2.4	2.337	-2.5 ± 0.2
M13/88	110.4 ± 7.4	3.255	-2.1 ± 0.1
M13/88*	127.29 ± 7.3	2.182	-2.0 ± 0.1
S-1	89.8 ± 11.0	2.956	-2.7 ± 0.2
M04/88+M13/88	99.8 ± 0.8	1.804	-2.7 ± 0.2
M04/88+M04/98	71.6 ± 1.9	1.986	-3.1 ± 0.2
M04/88+S-1	74.0 ± 1.6	2.065	-2.7 ± 0.2
M13/88+M04/98	102.4 ± 14.1	3.247	-2.7 ± 0.1
S-1+M04/98	87.5 ± 19.3	4.206	-3.1 ± 0.1
S-2+M04/88	105.5 ± 13.7	4.558	-2.9 ± 0.3

Die hier vorliegende Tabelle zeigt im Vergleich zu Tab. 16 einige erwähnenswerte Besonderheiten auf. Wie bereits im Abschnitt 6.3.7 diskutiert wurde, beeinflusst das Filmbildungsverhalten während der Trocknung im Sprühturm nicht nur die Oberflächenbedeckung, sondern auch die Endpartikelgrößen nach der Sprühtrocknung. Zunächst scheint es mit steigendem Molekulargewicht des eingesetzten PVOH's (M04/88 bis M13/88) eine signifikante Vergrößerung der Sekundärpartikelgröße zu kommen. Doch nicht nur die gewichtsmittlere Molmasse des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids beeinflusst die Filmbildungseigenschaften, sondern auch die Menge an eingesetztem PVOH. Dies äußert sich in einer vergrößerten, mittleren Sekundärpartikelgröße (vgl. 13/88 mit 13/88*, in Tab. 17). Der Einfluss von Menge und Art des eingesetzten PVOH's auf die Filmbildungseigenschaften, (End-)Sekundärpartikelgröße, Hüllbildungszeitpunkt und damit final auf die Oberflächenbedeckung werden auch von den Arbeiten von M. GRIESING gestützt.[7]

Die Vergrößerung der Sekundärpartikelgröße basiert vermutlich auf der Erhöhung der Viskosität der zu versprühenden Dispersion, welche mit der Erhöhung des Molekulargewichts des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids einhergeht. Dies führt dazu, dass es früher zur Hüllbildung des Partikels bei der Sprühtrocknung kommt und das fertige

Dispersionspartikel schließlich größer ist.[7] Ein weiterer Effekt kann eintreten, wenn diese Hülle den Stofftransport des verdampfenden Wassers behindert, in dem Falle kommt es zu Hohlpartikeln. Des Weiteren konnten BAUEREGGER *et al.* nachweisen, dass durch den PVOH-Zusatz, im Gegensatz zur reinen Latexdispersion, die Filmbildung (= Hüllbildung) verzögert wird.[105] Gleichzeitig konnte in der gleichen Arbeit gezeigt werden, dass der Zusatz von Kaolin als Anti-Blockmittel die Filmbildung verbessert, was besonders nach dem späteren Redispergieren in der Anwendung von Vorteil ist. Dies sei auf eine Interaktion zwischen Latex und Kaolin zurückzuführen, welches die Partikeldeformation während der Trocknung des Films begünstigt. Schließlich überwiegt der beschleunigende Effekt des Kaolins bei der Filmformierung über dem retardierenden Effekt des PVOHs. In der folgenden Abbildung wurden die bestimmten mittleren Teilchendurchmesser gegen die gewichtsmittleren Molmassen der eingesetzten Verdüsungsschutzkolloide aufgetragen (Abb. 105). Bei den Mischungen wurde aus den Massenverhältnissen an vorhandenen PVOHs zusammen mit den in Tab. 2 bestimmten Molmassen der gewichtete Mittelwert gebildet.

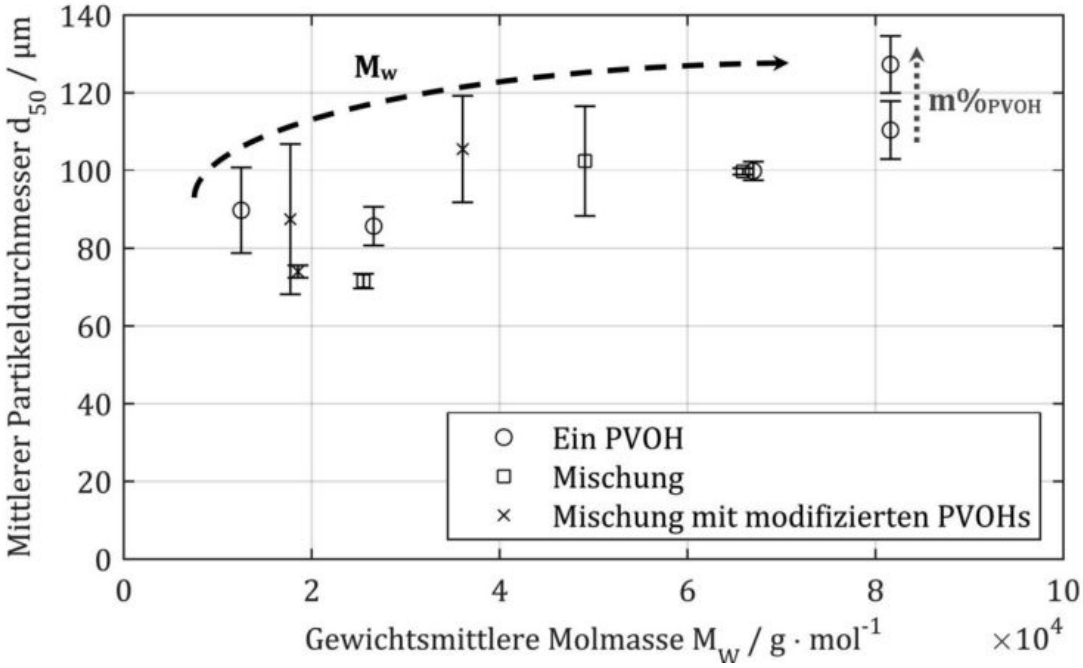


Abb. 105: Der mittlere Partikeldurchmesser aufgetragen gegen die gewichtsmittlere Molmasse des bei der Sprühtrocknung eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids. Es kann ein grober Trend festgestellt werden, dass mit steigender gewichtsmittlerer Molmasse die Partikelgröße steigt. Die beiden Messpunkte oben rechts im Diagramm unterscheiden sich nur im Massenanteil des eingesetzten Verdüsungsschutzkolloids (M13/88 vs. M13/88*), der eine signifikante Steigerung des Partikeldurchmessers bedingt.

Wie Abb. 105 zeigt kommt es sowohl durch die Erhöhung der gewichtsmittleren Molmasse, als auch durch die Erhöhung des PVOH-Massenanteils am Dispersionspulver zu einer signifikanten Steigerung des mittleren Partikeldurchmessers. Es kann also mithilfe

der Grafik durch Wechsel des Verdüsungsschutzkolloids unter sehr ähnlichen Trocknungsbedingungen die Partikelgröße eingestellt werden. Weiterhin ist anzumerken, dass häufig in industriellen Anwendungen definierte Verteilungsbreiten benötigt werden, um wirtschaftlich zu arbeiten. Unter diesen Gesichtspunkten sind besonders diejenigen Dispersionspulver interessant, welche eine besonders schmale Verteilung aufweisen, wie in Tab. 17 die Proben M04/88+M13/88 und M04/88+S-1. Eine lineare Regression durch die Daten mit identischem PVOH-Massenanteil (Datenpunkt von M13/88* ausgenommen) ergab einen Regressionskoeffizienten von R^2 = 0.8004, womit ein linearer Zusammenhang nahezu ausgeschlossen werden kann.

6.8.4 *Übersicht untersuchter Methoden*

Tab. 18 enthält die jeweiligen Methoden, deren Machbarkeit, generelle Eignung und die Eignung zur Untersuchung der Redispergierbarkeit. Hierbei bedeuten die Machbarkeit, die Durchführbarkeit der Methode mit allen 21 in dieser Arbeit diskutierten Dispersionspulvern. Die generelle Eignung beschreibt, ob ein reproduzierbares Ergebnis erhalten wird unter Beachtung der in der Aufgabenstellung aufgestellten Bedingungen (schnelle, kostengünstige Methoden, simple Auswertung). Die Eignung für Untersuchung der Redispergierbarkeit beschreibt schließlich, ob die erhaltenen, reproduzierbaren Ergebnisse sich tatsächlich stark genug unterscheiden, um hieraus signifikante Schlussfolgerungen bezüglich der Redispergierbarkeit zu treffen.

Tab. 18: Übersicht der betrachteten Methoden. Die Symbole bedeuten hierbei: ✓: vorhanden; ○: eingeschränkt vorhanden; ✗: nicht vorhanden. Die Machbarkeit symbolisiert die generelle Durchführbarkeit mit den Dispersionspulvern, die generelle Eignung sagt aus, ob mit der gegebenen Methode überhaupt ein reproduzierbares quantitatives Messergebnis mit den Dispersionspulvern erzielt wird. Die letzte Spalte gibt die Eignung zur Untersuchung der Redispergierbarkeit wieder.

Methode	Machbarkeit	Generelle Eignung	Eignung zur Untersuchung der Redispergierbarkeit
Photonendichtwellen-spektroskopie	✓	✓	✓
Statische Lichtstreuung	✓	✓	✓
Prozessmikroskopie	✓	✓	○
Zeta-Potential	✓	✓	○
Optische Mikroskopie	✓	✓	✓
Tropfenkonturanalyse	✓	✓	✓
Washburn	✓	✓	✗
Picoliter Konturanalyse	✓	✗	✗
ATR-IR Spektroskopie	✓	✓	○
Transmissions-IR Spekt-roskopie	✓	✓	○
IR-Mikroskopie	✓	✓	○
Laserdiffraktometrie	✓	✓	○
Dynamische Lichtstreuung (DLS)	✓	○	○
Zerfallszeit	✓	✓	✓
Quecksilberporosimetrie	✓	○	○
Matrixlösungsversuche	✓	✓	✓
Trübungsmessungen	✓	○	○
Sedimentationsanalyse	✓	○	○
Inverse Gaschromatographie	✗	✗	✗
Intrinsische Lösungsgeschwindigkeit	✗	✗	✗

Folgend wird in den nachfolgenden Absätzen Bezug auf die nicht in dieser Arbeit näher diskutierten Methoden genommen. Die Tropfenkonturanalyse mittels Picolitertropfen-Methode konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Sekundärpartikel einer mittleren Größe um 100 µm experimentell nicht verwenden lassen konnten. Die inverse Gaschromatographie setzt voraus, dass es sich um poröse Partikel einer hohen Oberfläche handelt. BET-Messungen ergaben hierbei eine BET-Oberfläche < 1 $m^{2 \cdot g^{-1}}$ und ergänzen-

de Messungen mittels Quecksilberporosimetrie eine Oberfläche < 20 $m^2 \cdot g^{-1}$. Hiermit war von nicht-porösen Dispersionspartikeln auszugehen, wodurch eine Messung mittels inverser Gaschromatographie als nicht sinnvoll erachtet wurde. Die intrinsische Lösungsgeschwindigkeit ist zwar ein ausgezeichnetes Verfahren, um die Wirkstofffreisetzung von Tabletten in der Pharmaindustrie zu bestimmen, ist aber für eine Untersuchung der Redispergierbarkeit nicht möglich. Dies beruht auf der Auswertung der UV-Absorption, auf welche sich diese Methode stützt. Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz, welches für die quantitative Konzentrationsauswertung eines Analyts angewendet wird, verbietet in seiner Theorie ausdrücklich Intensitätsverlust durch Streueffekte, wenn durch Absorptionsmessungen Analytkonzentrationen bestimmt werden sollen. Da es sich bei den untersuchten Proben um stark streuendes Material handelt wäre die Anwendung der intrinsischen Lösungskinetik wenig vorteilhaft. Die Prozessmikroskopie ist eine hervorragende Methode um eine bildliche Vorstellung zu erhalten, was im Reaktionsgefäß passiert. Einige Hersteller ermöglichen eine Ausgabe eines zeitabhängigen, quantitativen Wertes, wie z.B. der *Relative Backscatter Index* (RBI). Dieser besitzt aber, genau wie Trübungsmessungen, zwei Nachteile. Einerseits zeigte sich in beiden Fällen, durch einen Vergleich mit PDW-Messungen und den zugehörigen SLS-Messungen, dass sowohl der RBI, als auch die Trübungsmessungen frühzeitig einen konstanten Wert aufzeichnen. Es wird von diesen Methoden also eine Konstanz der Partikelform, -Verteilung und –Anzahl angezeigt, welche anhand von PDW- und SLS-Messungen nicht existiert. Dieses „Abriegeln" des Sensors auf einen konstanten Maximalwert wurde auch bereits in der Literatur diskutiert.[106] Besonders problematisch stellen sich Dispersionen hoher Trübung heraus, welche aber zentraler Bestandteil dieser Arbeit sein sollen. Als weiterer Nachteil ist das geringe Messvolumen anzuführen, welches zur Bestimmung des quantitativen Wertes herangezogen wird. Dies führt zu erheblichen Schwankungen des bestimmten Wertes. Die Sedimentationsanalyse zeigt die Stabilität von Dispersionen durch die ortsaufgelöste Intensitätsverteilung über eine Küvette auf. Die daraus abgeleitete Sinkgeschwindigkeit lässt auf die Partikelgröße der sinkenden Teilchen schließen. Dies ist aber nur bei Partikeln identischer Dichte gegeben, was im Dispersionspulver definitiv nicht der Fall ist. Nicht nur, dass die Anti-Blockmittel und Polymerpartikel stark unterschiedliche Dichten haben, sondern zusätzlich die verschiedenen Anti-Blockmittel auch untereinander Dichtedifferenzen aufweisen. Schließlich ist die Aussagekraft einer solchen Sedimentationsmessung bezüglich der Redispergierbarkeit begrenzt. Die Messung der Zeta-Potentiale, der dispergierten (DLS) und trockenen (Laserdiffraktometrie) Partikelgröße, als auch der Dichte der Pulver waren allesamt möglich, bieten aber im Bezug zur Redispergierbarkeit nur bedingt Aussagemöglichkeiten.

7 Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war Primär die Methodenfindung und –Entwicklung zur Charakterisierung der Redispergierbarkeit eines industriell hergestellten Dispersionspulvers. Der Fokus lag zunächst auf dem Methodenscreening, welches erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Als besonders herauszustellende Charakterisierungsmethode zur Bewertung der Redispergierbarkeit hat sich die Kombination aus der Photonendichtewellen-Spektroskopie (PDW-Spektroskopie) und der statischen Lichtstreuung ergeben. Dabei wurde mit der PDW-Spektroskopie die zeitliche Redispergierung anhand des zeitlich aufgelösten effektiven Streukoeffizienten verfolgt, während parallel dazu die SLS verwendet wurde, um die Partikelgrößenverteilungen zu bestimmen. Aufbauend darauf sollte in Zukunft die Optimierung der gefundenen Charakterisierungsmethode, die Kombination aus PDW-Spektroskopie und SLS, im Vordergrund stehen. Die Priorität sollte hierbei auf der Automatisierung der SLS-Probennahme gelegt werden. Im Anschluss könnten diese zeitlich aufgelösten Partikelgrößenverteilungen mit dem effektiven Streukoeffizienten korreliert werden. Zusätzlich können diese Partikelgrößenverteilungen zur Kalibrierung genutzt werden, um die PDW-Spektroskopie auf multimodale Verteilungen anwenden zu können. Auch würde dies Experimente über Nacht ermöglichen, die Zeit- und Kosteneffizienz erhöhen und damit den Forschungsausstoß (= Forschungsergebnisse pro Arbeitszeit) potenzieren. Nach erfolgter Kalibrierung könnte schließlich die PDW-Spektroskopie als einzige Methode zur Charakterisierung der Redispergierbarkeit eingeführt und damit Kosten und Aufwand weiter gesenkt werden.

Als Sekundärziel der Arbeit galt die Findung der Haupteinflussgrößen, welche sich auf die Redispergierbarkeit eines Dispersionspulvers auswirken. Zusätzlich dazu sollten Möglichkeiten aufgezeigt werden, die gezielt einzelne Redispergierungsschritte, wie z.B. die Benetzung, im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten quantitativ bestimmt werden können. Zeitabhängige Kontaktwinkelmessungen auf Tabletten, optische Mikroskopie an Dispersionspulverpartikeln und Lösungsversuche der Polyvinylalkohol-Matrix seien als herauszustellende Methoden zur Beschreibung der Redispergierungsschritte genannt. Es soll an dieser Stelle nicht auf jede einzelne Methode und jeden einzelnen Redispergierungsschritt eingegangen werden, zusammenfassend kann die Steigerung des Automatisierungsgrades erwähnt werden. Wahlweise kann dies durch eine automatisierte Probenaufgabe, Datentransferierung und/oder -Auswertung erfolgen.

Das Tertiärziel dieser Arbeit baute entsprechend auf den Erkenntnissen der vorherigen Ziele auf. Die Fokussierung lag hierbei auf dem Aufstellen eines Mechanismus für die Redispergierung, die daraus resultierende Erweiterung des Verständnisses und die Ableitung von Optimierungsmöglichkeiten für zukünftige Dispersionspulver. Festgestellt wurde in dieser Arbeit ein vierstufiger Mechanismus, welcher hauptsächlich vom Anti-Blockmittel und vom eingesetzten Verdüsungsschutzkolloid, dem PVOH, beeinflusst wird. Während die Veränderungen im Anti-Blockmittelgehalt einen eher eingängigen Einfluss auf die Benetzung und damit auf die Redispergierbarkeit ausübt, ist der Einfluss des eingesetzten PVOH's weniger trivial. Der eingesetzte PVOH beeinflusst alle Teilschritte der Redispergierung, welche teilweise gegenläufig sind. Gerade bei Mischungen aus mehreren PVOHs, wie sie industriell oft vorliegen, ist es besonders herausfordernd gegenläufige Trends zu erkennen und analysieren zu können. Aus diesem Grund wäre die Herstellung weiterer Dispersionspulver, welche aus den PVOHs M04/88, M13/88 und S-1 bestehen, anzuraten. Diese drei PVOHs zeichnen sich nämlich durch eine große Anwendungsbreite aus, nicht nur in Bezug auf Themen der Redispergierbarkeit, wie Dispergierkinetik und dispergierte Anteile, sondern auch in Bezug auf Prozessierbarkeit/Handhabbarkeit des entstehenden Dispersionspulvers. Mit letzteren ist z.B. eine schmale Verteilungsbreite (siehe Tab. 17) des Dispersionspulvers gemeint, welche entscheidend für Weiterverarbeitung (Anforderungen an Explosionsschutz) und Abfüllung sind (Gefahr durch Verstopfen). Letztlich wäre auch der reine Einfluss des im Dispersionspartikel enthaltenen Copolymers auf die Redispergierbarkeit interessant, wenn er auch in dieser Arbeit als marginal eingeschätzt wurde. Beispielsweise wäre interessant zu klären, ob der Wechsel von einem PVAc/PE-System auf ein PBA/PS-System, bzw. die Veränderung des PVAc-PE-Verhältnisses bereits Änderungen im Redispergierverhalten hervorruft.

8 Literatur

1 N. Schröter, I. Hohberg, J. Rumpf, *Jahresbericht 2016/17*, Deutschen Bauchemie e.V., Frankfurt am Main, **2017**, S. 6-7.

2 Autor unbekannt, *Polymere Bindemittel – Chemie, die unserer Welt zusammenhält,* Geschäftsbericht – 2017, Wacker Chemie AG, **2017**, S. 1-22.

3 D. Distler, *Wäßrige Polymerdispersionen,* 1. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, **1998,** S. 241-51.

4 R. Figge, *Redispergierbare Polymerisatpulver und daraus erhältliche wäßrige Polymerisat-Dispersionen*, DE 19601699 A1, **1997.**

5 P. Fritze, M. Killat, *Mit Polymerdispersionen beschichtete Fliesen sowie Verfahren zu deren Herstellung,* DE 102006026699 A1, **2007.**

6 B. Abramzon, W. A. Sirignano, *Droplet Vaporization Model for Spray Combustion Calculations*, Int. J. Heat Mass Transf., 32 / 9, **1989**, S. 1605-18.

7 M. Griesing, *Untersuchung der Trocknungskinetik und Strukturausbildung von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersionen in akustisch levitierten Einzeltropfen*, Dissertation, Uni Hamburg, **2015**, S. 87-97.

8 M. Morton, S. Kaizerman, M.W. Altier, *Swelling of latex particles, J. Coll. Sc., 9 / 4, **1954**,* S. 300-12.

9 H.J. Wolter, *Wie Wacker die Produktion von Dispersionspulver für die Bau-Industrie steigert*, AKTIVonline, **2014**, Zugriff: 19.12.2017.

10 M. Buchmann, *Wahrzeichen mit 63.000 m^3 Beton - Elbphilharmonie in Hamburg*, InformationsZentrum Beton GmbH, **2016.**

11 N. Höhn, *ELBPHILHARMONIE,* HeidelbergCement AG, Marketing Deutschland, **2012.**

12 D. Küchlin, O. Hersel, *Betontechnische Daten*, HeidelbergCement AG, Ausgabe 2017, **2017,** S. 61-69.

13 Autor unbekannt, *Easycrete® Leicht verarbeitbarer Beton,* Heidelberger Beton GmbH, letzter Zugriff: **12.12.2017.**

14 Autor unbekannt, *HAFENCITY Elbphilharmonie: Gefährliche Löcher im Beton*, Hamburger Morgenpost, Onlineausgabe, **16.05.2010.**

15 J. Mischke, *Prüfer entdecken schwere Mängel in Elbphilharmonie,* Hamburger Abendblatt, Onlineausgabe, **17.05.2010.**

16 J. Haarmeyer, *Elbphilharmonie: 8000 Tonnen - hält die Statik das aus?*, Hamburger Abendblatt, Onlineausgabe, **12.11.2012.**

17 V. Kiesel, *Redispergierbare Dispersionspulver auf Basis von Polyacrylaten*, DE 19710381 A1, **1998.**

18 W. Bett, *In Wasser redispergierbare Pulver aus filmbildenden Polymeren auf Basis ethylenisch übersättigter Monomere*, DE 69700692 T2, **2000.**

19 V. Kiesel, *Redispergierbare Polymerisatpulver,* DE 000019756474 A1, **1999.**

20 C. Rulison, *Prognosen zur Dispergierbarkeit im Praxistest – Besser als der Wetterbericht,* KRÜSS USA, Applikationsbericht #224d, **2001**, S. 1-5.

21 Autor unbekannt, *Improved manufacture of dry preparations capable of dispersion in water*, GB 435412A1, 1935.

22 D. Urban, K. Takamura, *Polymer dispersions and their industrial applications*, Vol. 1, WILEY-VCH, Charlotte, North Carolina, USA, **2002**, S. 329-34.

23 Y. Ohama, *Handbook of polymer-modified concrete and mortars,* Vol. 1, Noyes Publications, Park Ridge, **1995**, S. 157-74**.**

24 J. Heckmaier, E. Heil, H. Winkler, *Vorrichtung zum stoerungsfreien Gutdurchsatz bei der Herstellung redispergierbarer, waerme-empfindlicher Pulver im Zerstaeubungstrockner,* DE 1140874 A, **1959.**

25 D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, W.D. Hergeth, *Influence of polyvinyl alcohol on phase development during the hydration of Portland cement,* ZKG International, 63 / 7, **2010**, S. 100-7.

26 K. Matschke, K.J. Rauterkus, D. Seip, W. Zimmermann, *VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES REDISPERGIERBAREN VINYLACETAT/AETHYLEN-POLYMERDISPERIONSPULVERS*, DE 2214410 C3, **1973.**

27 L. Hong, L. Chen, M. Ladika, *Impact of particle size and surface charge density on redispersibility of spray-dried powders,* Coll. Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects, 459, **2014**, S. 274-81.

28 J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces,* Academic Press, Santa Barbara, **2011**.

29 P. Idzikowski, *Untersuchungen zur Redispergierbarkeit von sprühgetrockneten Vinylacetat/Ethylen-Copolymer-Dispersionen,* Masterarbeit, Universität Hamburg, **2014**, nicht veröffentlichte Arbeit.

30 M. Zenkiewicz, *Methods for the calculation of surface free energy of solids,* J. Achievments Mat. Man. Eng., 24 / 1, **2007**, S. 137-45.

31 T. Young, *An essay on the cohesion of fluids*, Phil. Trans. Royal Soc. London, 95, **1805**, S. 65-87.

32 D. Owens; R. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers,* J. Appl. Polym. Sci., 13, **1969**, S. 1741-47.

33 D. H. Kaelble, *Dispersion-polar surface tension properties of organic solids,* J. Adhesion, 2, **1970**S. 66-81.

34 W. Rabel, *Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren,* Farbe und Lack, 77 /10, **1971**, S. 997-1005.

35 R.J. Good, L.A. Girifalco, *A theory for estimation of surface and interfacial Energies. III Estimation of surface energies of solids from contact angle data,* J. Phys. Chem., 64, **1960**, S. 561-565.

36 P.W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2013**, S. 813-21.

37 Y.A. Elabd, M.G. Baschetti, T.A. Barbari, *Time-resolved fourier transform infrared/ attenuated total reflection spectroscopy for the measurement of molecular diffusion in polymers,* Journ. Polym. Sc., Part B: Polym. Phys., 41, **2003**, S. 2794-2807.

38 J. Laackmann, *Aufbau und Automatisierung einer Versuchsapparatur zur Untersuchung der radikalischen Polymerisation in akustisch levitierten Einzeltropfen am Beispiel von N-Vinyl-2-pyrrolidon*, Dissertation, Uni Hamburg, **2014**, S. 16-75.

39 A. Halfar, *Einfluss des Stoff- und Wärmetransports auf die Partikelstruktur bei der Sprühpolymerisation*, Dissertation, Uni Hamburg, **2016**, S. 15-62.

40 P.J. Flory, *Principles of Polymer* Chemistry, 1. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**, S. 495-540.

41 P.J. Flory, *Thermodynamics of High Polymer Solutions*, J. Chem. Phys., 10, **1941**, S. 41-61.

42 M.L. Huggins, *Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds*, J. Phys. Chem., 46, S. 151-8.

43 J.H. Hildebrand, *The Entropy of Solution of Molecules of Different Size*, J. Chem. Phys., 15, S. 225-8.

44 P.J.Flory, J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks*, J. Chem. Phys., 11 / 11, **1943**, S. 521-6.

45 J.L. Gardon, *Emulsion Polymerization. VI. Concentration of Monomers in Latex Particles,* J. Polym. Sc. Part A, 6, **1968**, S. 2859-79.

46 R.G. Gilbert, D.H. Napper, *The Direct Determination of Kinetic Parameters in Emulsion Polymerization Systems,* J. Macromol. Sc., Part C, 23 / 1, **1983,** S. 127-86.

47 I.A. Maxwell, B.R. Morrison, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *Entry of Free Radicals into Latex Particles in Emulsion Polymerization,* Macromolecules, 24 / 7, **1991**, S. 1629-40.

48 K. Tauer, H. Kaspar, M. Antonietti, *Equilibrium swelling of colloidal polymeric particles with water-insoluble organic solvents,* Coll. Polym. Sc., 278 / 9, **2000**, S. 814-20.

49 O. Reich, *Photonendichtewellenspektroskopie mit intensitätsmodulierten Diodenlasern*, Dissertation, Universität Potsdam, **2005.**

50 L. Bressel, J. Wolter, O. Reich, *Particle sizing in highly turbid dispersions by Photon Density Wave spectrscopy, J. Quant. Spect. & Rad. Transf.,* 126, **2013**, S. 122-9.

51 R. Hass, D. Munzke, O. Reich, *Inline-Partikelgrößenmesstechniken für Suspensionen und Emulsionen,* Chem. Ing. Techn., 82 / 4, **2009**, S. 477-90.

52 R. Hass, M. Münzberg, L. Bressel, O. Reich, *Industrial applications of Photon Density Wave spectroscopy for in-line particle sizing,* Appl. Opt., 52 / 7, **2013**, S. 1423-31.

53 O. Reich, L. Bressel, R. Hass, *Sensing emulsification processes by Photon Density Wave spectroscopy*, Proc. SPIE 7753, 21st Int. Conf. Opt. Fiber Sens., **2011**, S. 1-4.

54 E.W. Weisstein, *CRC Concise Encyclopedia of Mathematics*, 1. Auflage., CRC Press, Boca Raton, **1999**.

55 K. M. Case, P. F. Zweifel, Linear Transport Theory, 1. Auflage, Addison-Wesley, Reading, **1967**.

56 R. Hass, O. Reich, *Photon Density Wave Spectroscopy for Dilution-Free Sizing of Highly Concentrated Nanoparticles During Starved-Feed Polymerization,* Chem. Phys. Chem., 12, **2011**, S. 2572-5.

57 J.M. Beechem, *Global analysis of biochemical and biophysical data,* Meth. Enzymol., 210, **1992**, S. 37-54.

58 O. Reich, Optische Sensorik mit Photonendichtewellenspektroskopie – Analyse vektorieller Größen, Tagungsbericht der 4. Fachtagung Messunsicherheit – Messunsicherheit praxisgerecht bestimmen, 12.–13. November, Erfurt, **2008.**

59 S. M. Richter, R. R. Shinde, G. V. Balgi, E. M. Sevick-Muraca, *Particle Sizing Using Frequency Domain Photon Migration,* Part. Part. Syst. Charact., 15, **1998**, S. 9– 15.

60 G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen,* Ann. Phys., 330, **1908**, S. 377– 445.

61 H.-P. Weitzel, M. Schuderer, *Verwendung von Mischpolymerisaten von Vinylester-, (Meth)acrylsäureester- und gegebenenfalls Ethylen-Comonomeren in Baustoffen,* EP 1262465 B1, **2002**, S. 1-13.

62 Clariant, ®*Mowiol Polyvinyl Alcohol*, Clariant GmbH, Division CP, Sulzbach, **1999**.

63 B. Budhlall, *Grafting reactions in the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier*, Lehigh University, **1999**.

64 G.D. Parfitt, *Dispersion of Powders in Liquids,* Zweite Ausgabe, Applied Science Publishers Ltd., London, **1973,** S. 1-39.

65 R. J. Good and E. Elbing*, Ind. Erg. Chem*., 62/3, **1970**, S. 54.

66 B. Jadczuk, T. Bialopiotrowicz, *J. Colloid Interface Sci*., 127, **1989**, S. 189.

67 S. Yu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker Inc., New York, **1982**, S. 151.

68 F. M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56/12, **1964**, S. 40.

69 J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, *Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids,* J. Coll. Int. Sc., 328, **2008**, S. 299-307.

70 E. Nowak, G. Combes, E.H. Stitt, *A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports,* Powder Techn., 233,**2013**, S. 52-64.

71 B.-L. Chen, *Surface properties of corona treated polyethylene films containing N-(2-hydroxyethyl) erucamide as slip agent for enhanced adhesion of aqueous ink*, Tappi J., 81 / 8, **1998**, S. 185-9.

72 M.-S. Sheu, K.L. Mittal, K.-W. Lee, *Tenaciously bound hydrophilic coatings on polymer surfaces*, Polym. Surf. Int., **1997**, S. 83-90.

73 K. Gotoh, J. Tao, M. Tagawa, *Donnan potential and ζ-potential of cellulose acetate membrane in aqueous sodium chloride solutions*, J. Membran Sc., 170 / 1, **2000**, S. 380-544.

74 E.M. Davis, Y.A. Elabd, *Water Clustering in Glassy Polymers,* J. Phys. Chem. B, 117, **2013**, S. 10629-40.

75 W.A. Zisman, *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, Am. Chem. Soc., 43 / 1, **1964**, S. 1-51.

76 M. Yekta-Fard, A.B. Ponter, *Factors affecting the wettability of polymer surfaces,* J. Adh. Sci. Technol., 6 / 2, **1992**, S. 253-77.

77 S. Wu, *Surface and interfacial tensions of polymer melts: I. Polyethylene, polyisobutylene, and polyvinyl acetate*, J. Coll. Interf. Sci., 31, **1969**, S. 153-61.

78 S. Wu, *Interfacial energetics and polymer adhesion,* Org. Coat. Plast. Chem., 31, **1971**, S. 27-38.

79 S. Wu, *Calculation of interfacial tension in polymer systems*, J. Polym. Sci., 34, **1971**, S. 19-30.

80 B. Zuo, Y. Hu, X. Lu, *Surface Properties of Poly(vinyl alcohol) Films Dominated by Spontaneous Adsorption of Ethanol and Governed by Hydrogen Bonding,* J. Phys. Chem. C, 117, **2013**, S. 3396-3406.

81 J. Shang, M. Flury, J.B. Harsh, *Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids,* J. Coll. Interf. Sc., 328, **2008**, S. 299-307.

82 S.A. Redey, S. Razzouk, C. Rey, *Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies,* J. biomed. mat. res., 45 / 2, **1999**, S. 140-7.

83 K. Tauer, H. Kaspar, M. Antonietti, *Equilibrium swelling of colloidal polymeric particles with water-insoluble organic solvents*, Coll. Polym. Sc., 278 / 9, **2000**, S. 814-20.

84 N. A. Peppas, E.W. Merrill, *Determination of Interaction Parameter χ_1 for Poly(vinyl Alcohol) and Water in Gels Crosslinked from Solutions,* J. Polym. Sc., 14, **1976**, S. 459-64.

85 L.K. Koopal, *The unperturbed conformation and interaction parameters of polyvinylalcohol in aqueous solutions. Polydispersity effects.,* Col. & Polym. Sc., 259, **1981**, S. 490-8.

86 L.J. Thompson, F.A. Long, *Molar Volumes, Isotherm and Interaction Parameter for Water in Polyvinyl Acetate,* J. Am. Chem. Soc., 76 / 22, **1954**, S. 5886-7.

87 EVONIK INDUSTRIES, *Oberflächenbehandeln von PLEXIGLAS®,* Evonik Röhm GmbH, Geschäftsbereich Performance Polymers, Darmstadt, **2008**.

88 J. Wieser, G. Geertz, *Beschreibung der durch Medienmigration in Kunststoffbauteilen induzierten Quellspannungen,* Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit Bereich Kunststoffe, IGF-Vorhaben-Nr.: 16654 N, **2013**.

89 O.N. Tretinnikov, S.A. Zagorskaya, *Determination of the Degree of Crystallinity of Poly(Vinyl Alcohol) by FTIR Spectroscopy*, J. Appl. Spectr., 79 / 4, **2012**, S. 521-6.

90 H. Y. Erbil, *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization With Acrylic Monomers*, CRC Press, Florida, USA, **2000**, S. 160-260.

91 L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Band 3,* 7. Auflage, Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden, **2016**, S. 679-94.

92 D. Stegemann, *Modellierung der Multikomponentenverdampfung und Selbstzündung in Dieselmotoren,* Cuvillier Verlag Göttingen, **2005***, S. 7.*

93 M.E. Sieracki, S.E. Reichenbach, K.L. Webb, *Evaluation of Automated Threshold Selection Methods for Accurately Sizing Microscopic Fluorescent Cells by Image Analysis,* Appl. Envirom. Microbiol., 55 / 11, **1989**, S. 2762-2772.

94 E. Metjering, M. Jacob, J.-C.F. Srria, *Design and Validation of a Tool for Neurite Tracing and Analysis in Fluorescence Microscopy Images,* Cytometry Part A, 58A, **2003**, S. 167-76.

95 A.E. Capenter, T.R. Jones, M.R. Lamprecht, *CellProfiler: image analysis software for identifying and quantifying cell phenotypes,* Genome Biol., 7 /10, **2006**, S. 1-11.

96 H. Yanai, Y. Tokuda, J. Tokuyasu, *Polyvinyl alcohol based polymer and method of manufacturing the same*, EP 1516889 B1, **2003.**

97 R.P. Danner, M.S. High, Handbook of Polymer Solution Thermodynamics, American Institute of Chemical Engineers, New York, **1993.**

98 D. Eagland, F.F. Vercauteren, T.G. Scholte, The degree of dispersion of poly(vinyl alcohol) in water/n-propanol solutions, Eur. Poly. J., 22 / 5, **1986**, S. 351-6.

99 J.C.J.F Tacx, H.M. Schoffeleers, A.G.M. Brands, Dissolution behavior and solution properties of polyvinylalcohol as determined by viscometry and light scattering in DMSO, ethyleneglycol and water, Polymer, 41 / 3, **2000**, S. 947-57.

100 SAKRET Trockenbaustoffe Sachsen GmbH & Co. KG, *SAKRET Vormauermörtel,* Technisches Datenblatt, Claußnitz, **2015,** Zugriff: 05.04.2018.

101 Saint-Gobain Building Distribution Deutschland GmbH, *Ultipro Betonestrich 4 mm*, Technisches Datenblatt, Offenbach am Main, Zugriff: 05.04.2018.

102 M. Zlokarnik, *Stirring – Theory and Practice*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 7.

103 https://www.laboratory-equipment.com/dispersers/t-50-digital-ultra-turrax-disperser-ika.php, Zugriff: 29.06.2018.

104 H. Hermann, J. Hager, W. Kern, *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis,* Springer Verlag Berlin Heidelberg GmbH, **1969**, S. 239-43.

105 S. Baueregger, M. Perello, J. Plank, *Influence of Anti-Caking Agent Kaolin on Film Formation of Ethylene-Vinylacetate and Carboxylated Styrene-Butadiene Latex Polymers*, Cement Concrete Res., 58, **2014**, S. 112-120.

106 M. Münzberg, R. Hass, N.D.D. Khanh, O. Reich, *Limitations of turbidity process probes and formazine as their calibration standard,* Anal. Bioanal. Chem., 409 / 3, S. 719-28, **2017.**

107 GESTIS-Gefahrstoffdatenbank, http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu, letzter Zugriff: **27.10.2018**

9 Anhang

9.1 ATR-IR-Vergleichsspektren von Reinstoffen

Nachfolgend sind die ATR-IR-Spektren der verschiedenen Reinstoffe dargestellt, aus welchen die Testmatrix 1 hauptsächlich aufgebaut ist. Die Spektren sind bereits Basislinienkorrigiert (Gummibandmethode), sowie über 21 Punkte geglättet.

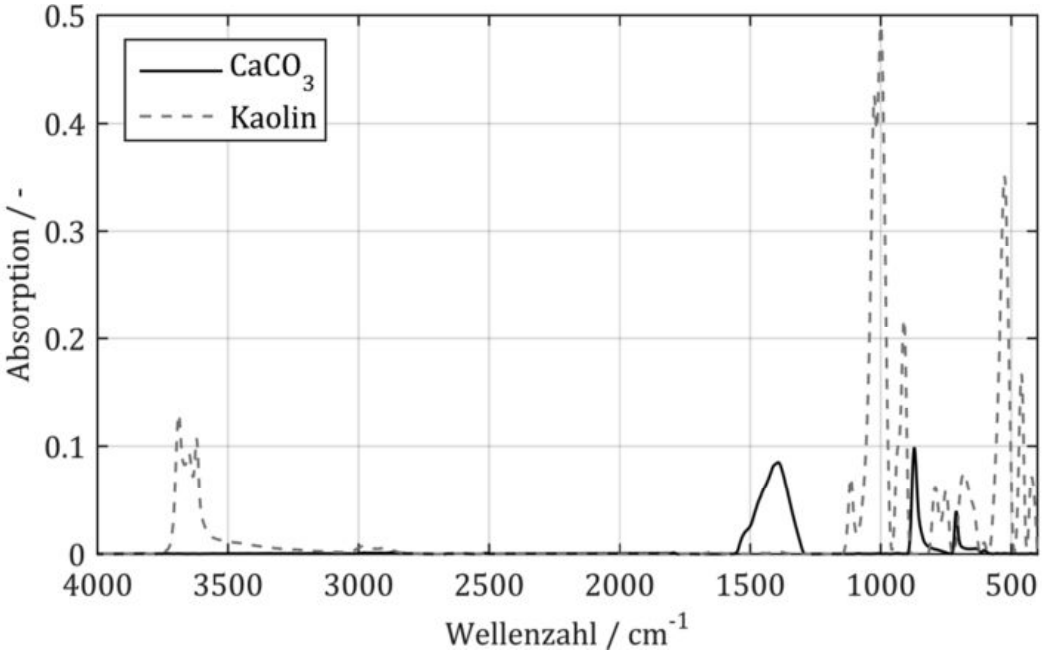


Abb. 106: ATR-IR-Vergleichsspektren von Calciumcarbonat und Kaolin.

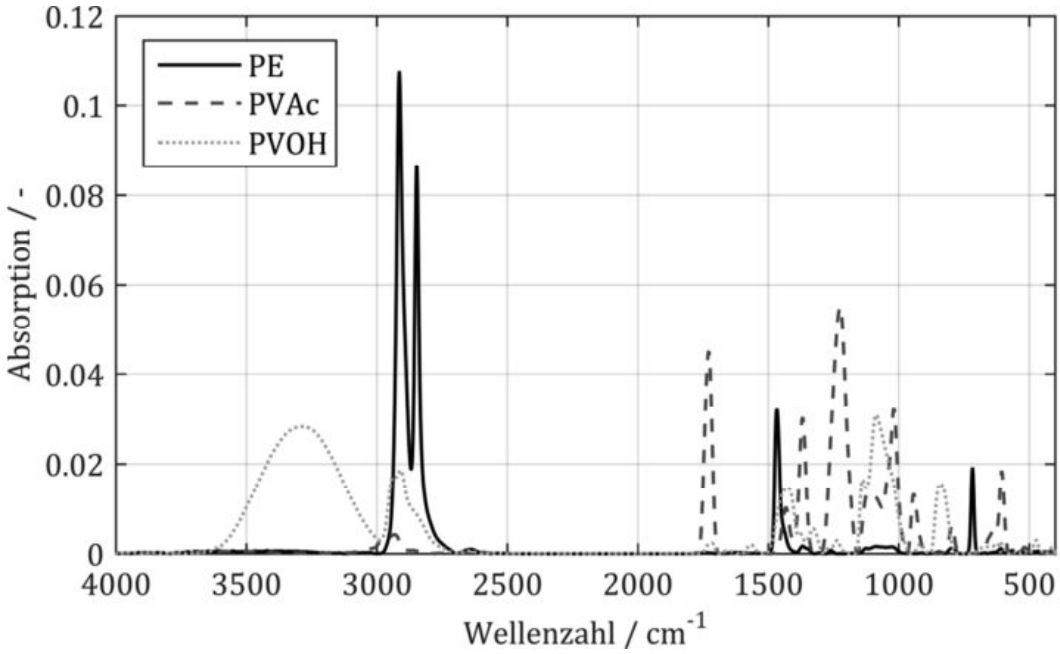


Abb. 107: ATR-IR-Vergleichsspektren von PE, PVAc und PVOH.

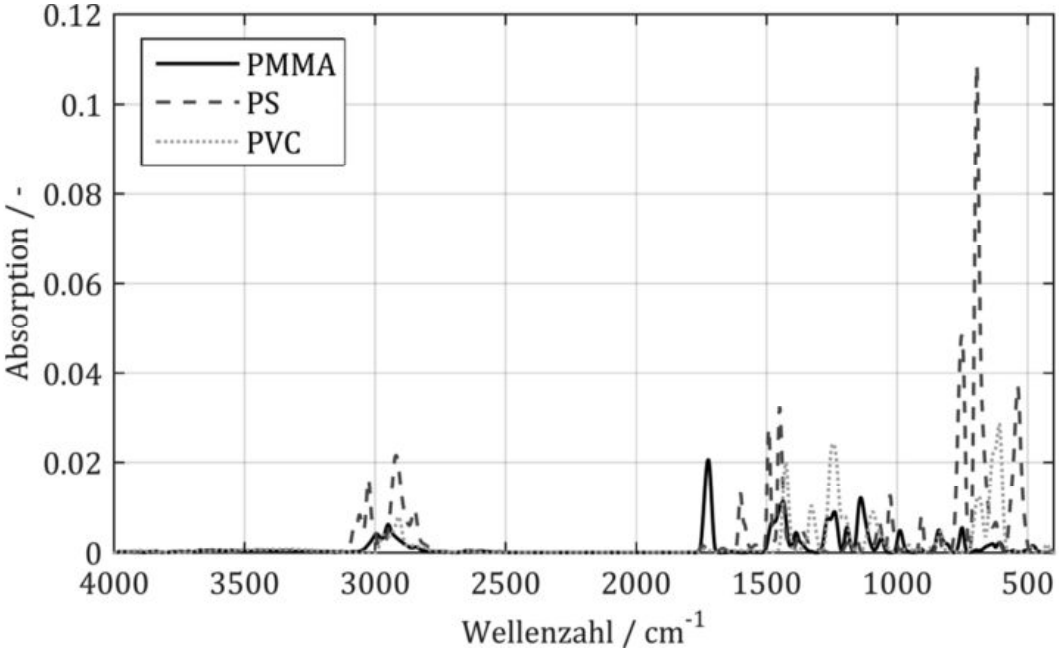


Abb. 108: ATR-IR-Vergleichsspektren von PMMA, PS und PVC.

9.2 Partikelgrößenverteilungen der Dispersionspulver

9.2.1 *Testmatrix 1*

Folgend sind die bestimmten trockenen Partikelgrößenverteilungen der Pulver der Testmatrix 1 dargestellt.

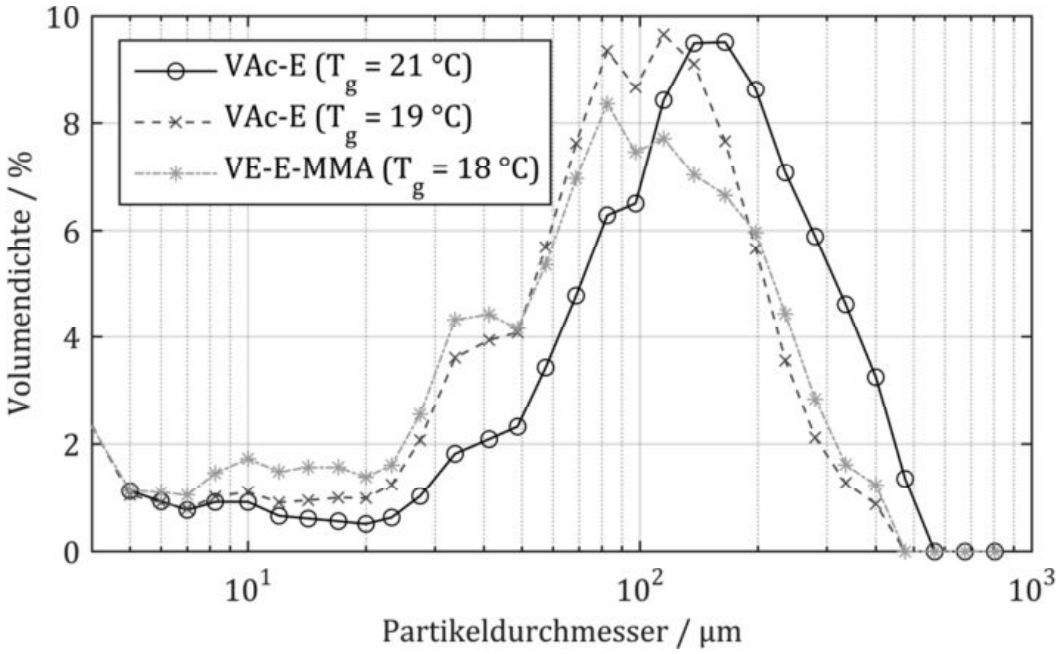


Abb. 109: Trockene Partikelgrößenverteilungen der hydrophilen Pulver der Testmatrix 1.

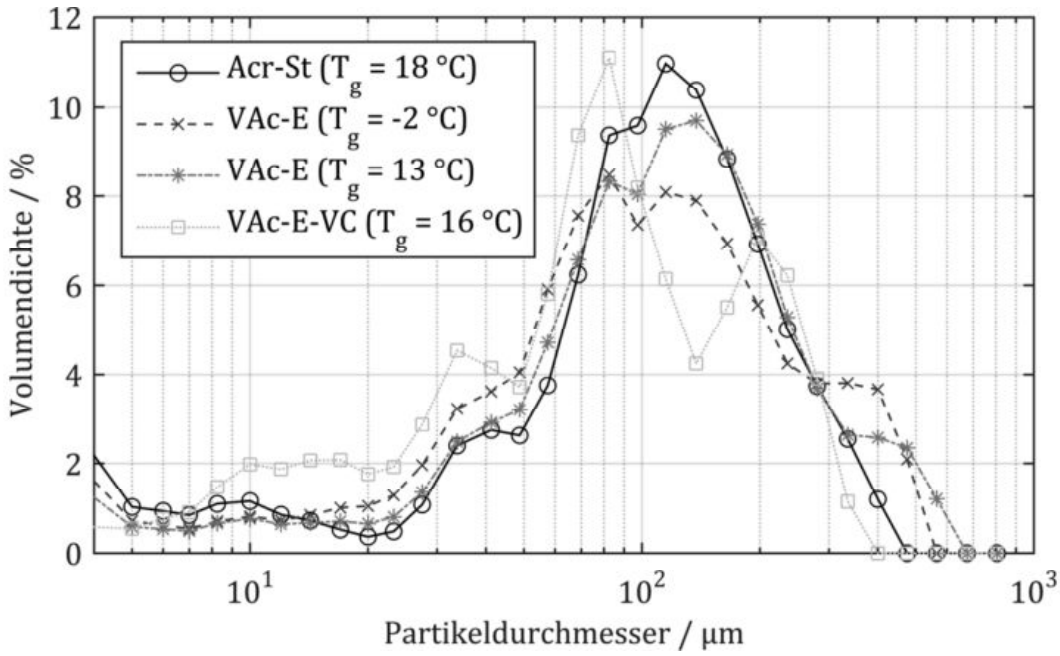


Abb. 110: Trockene Partikelgrößenverteilungen der neutralen Pulver der Testmatrix 1.

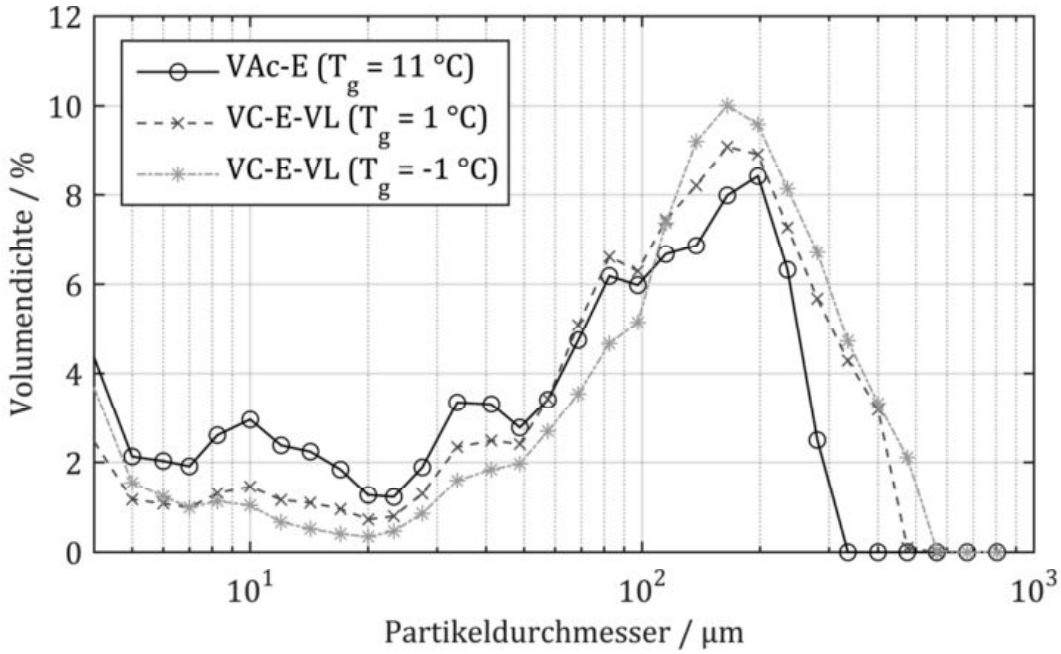


Abb. 111: Trockene Partikelgrößenverteilungen der hydrophoben Pulver der Testmatrix 1.

9.2.2 *Testmatrix 2*

Im Folgenden werden die Partikelgrößenverteilungen der Pulver der Testmatrix 2 in Abhängigkeit der Dispergierzeitpunkte dargestellt.

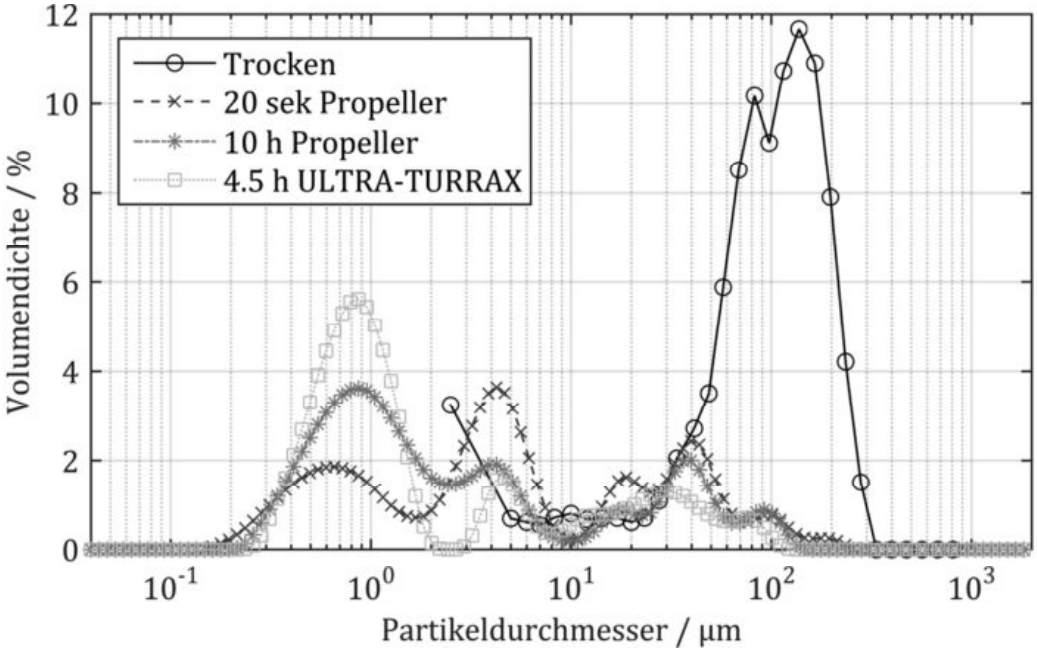


Abb. 112: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M04/88+M13/88.

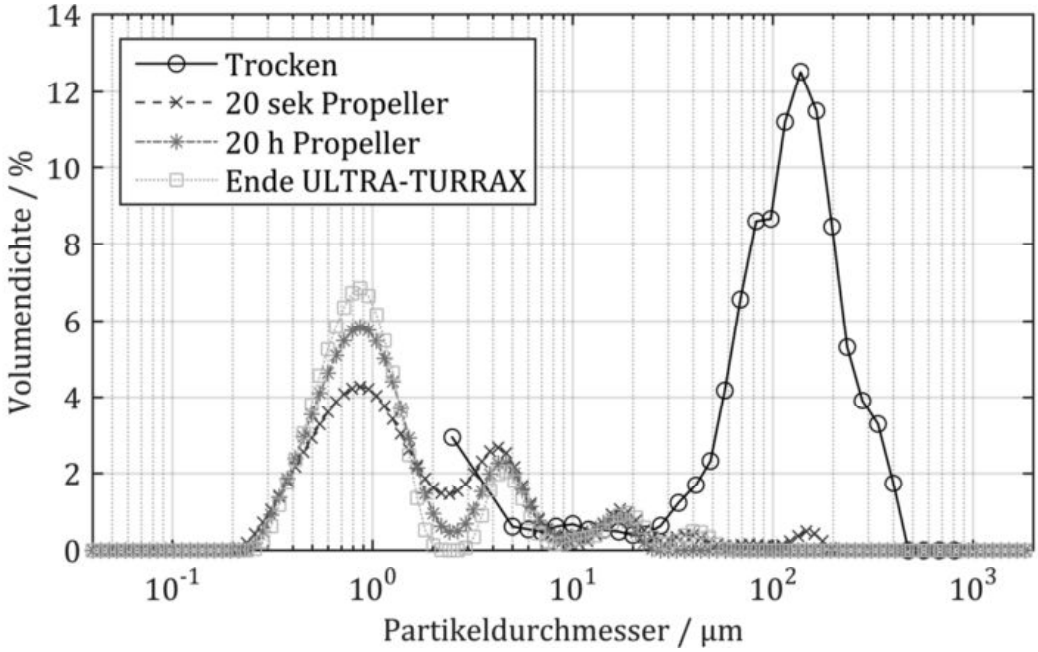


Abb. 113: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M13/88*.

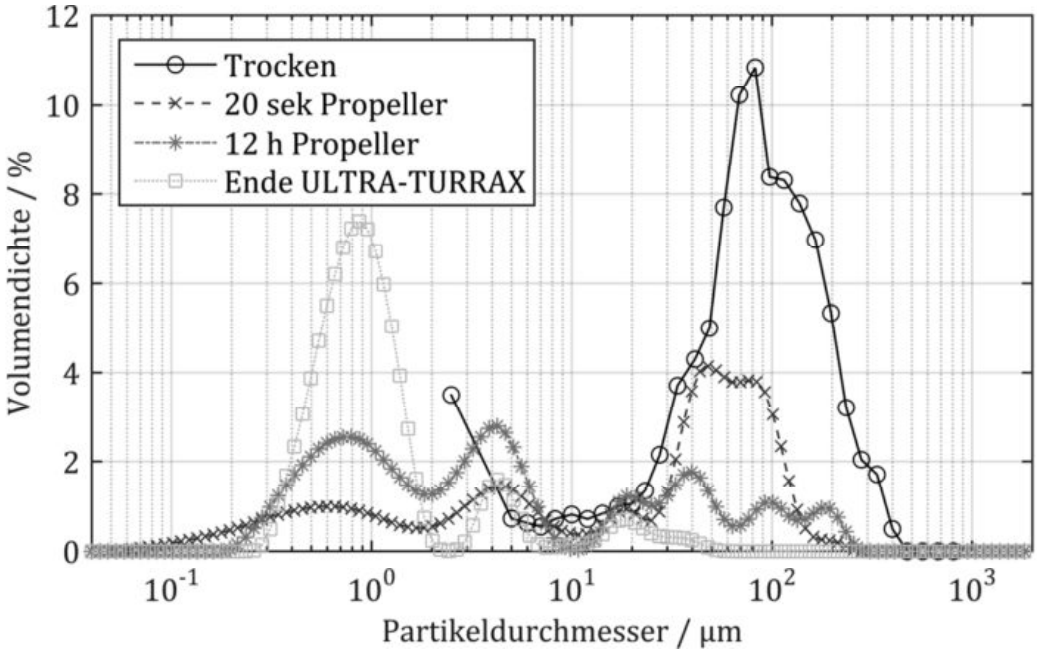


Abb. 114: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M04/88.

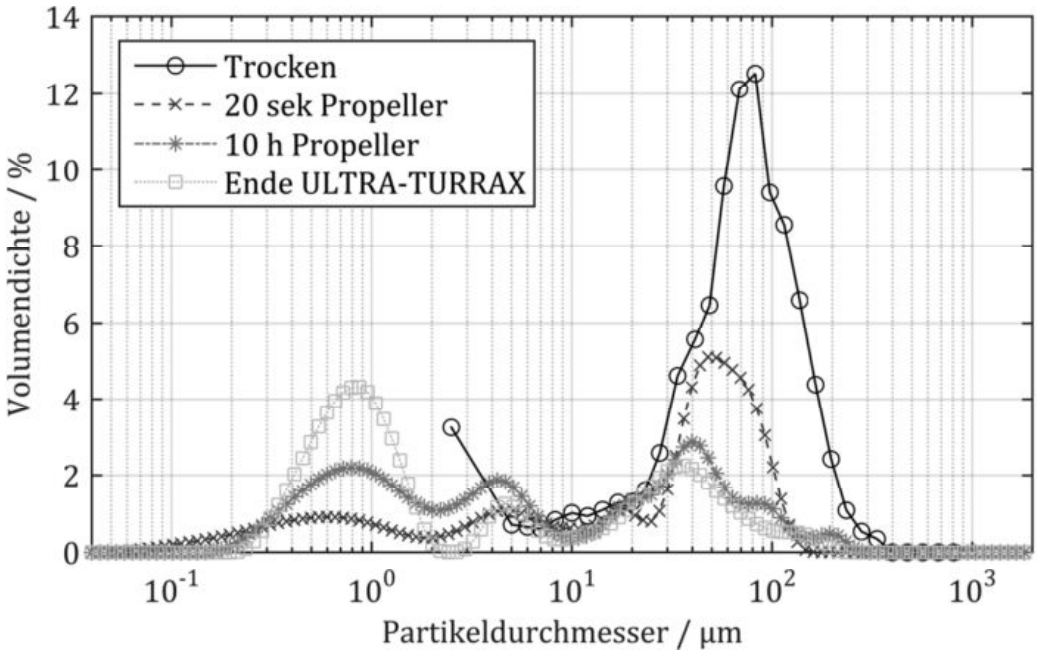


Abb. 115: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M04/88+M04/98.

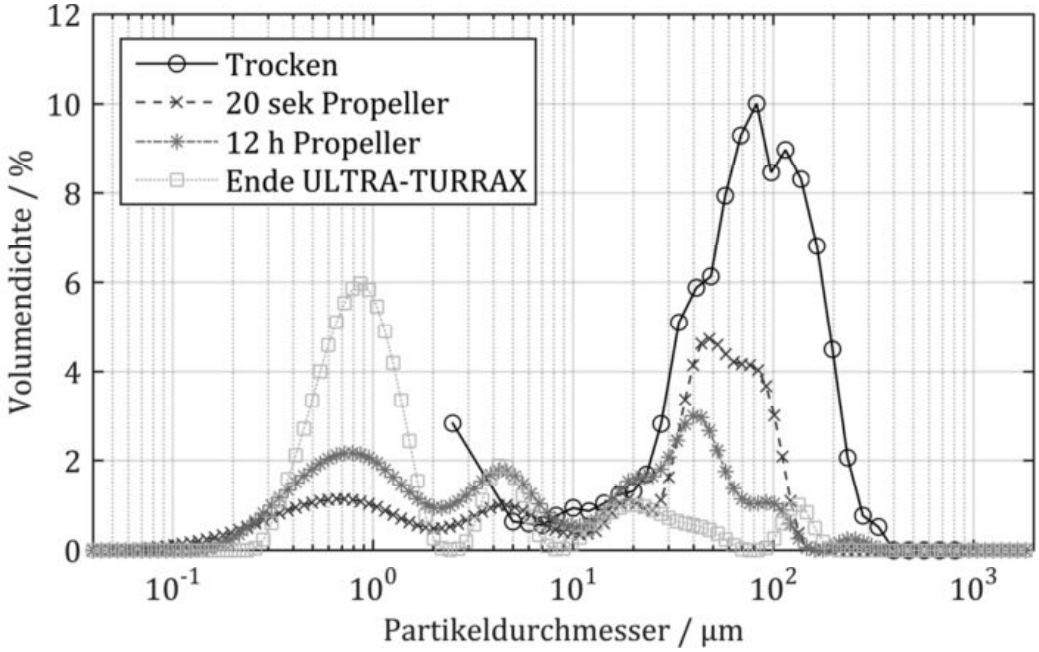


Abb. 116: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M04/88+S-1.

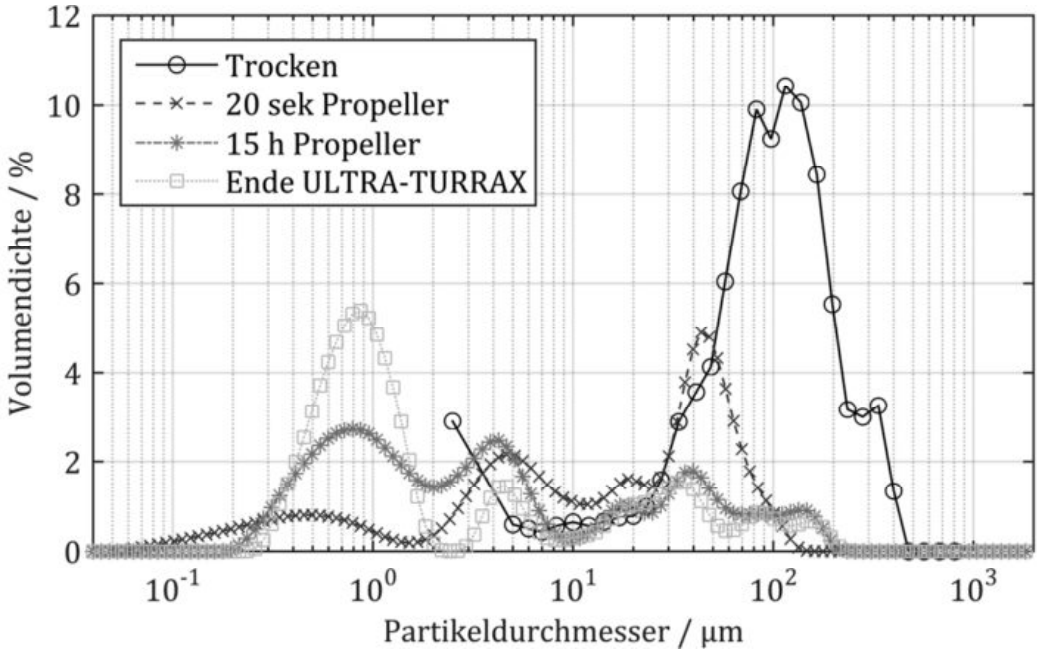


Abb. 117: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M08/88.

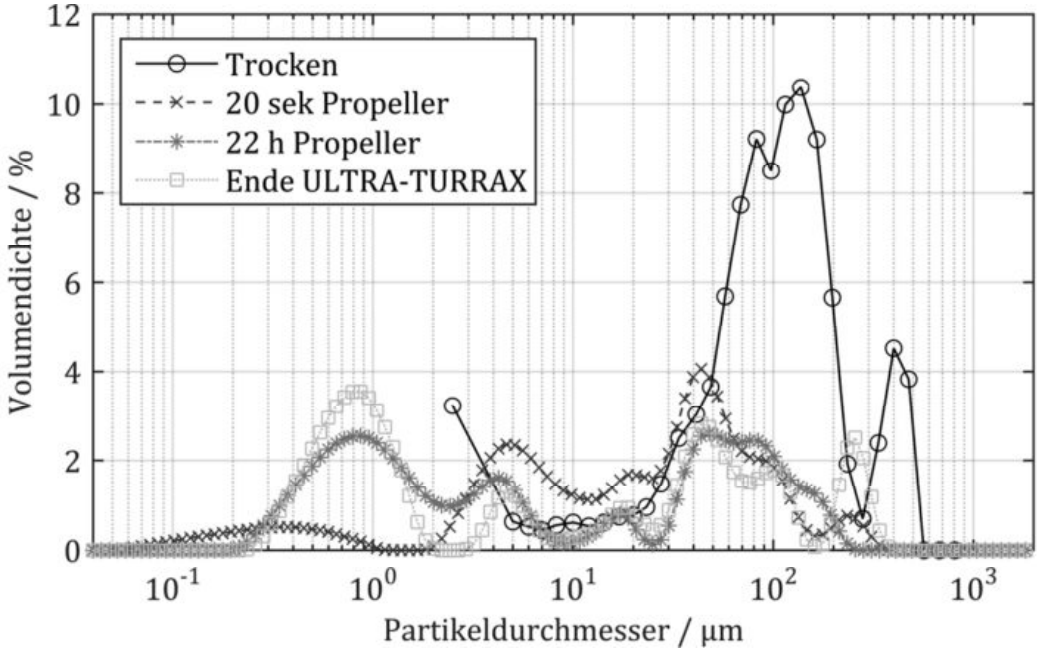


Abb. 118: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M13/88.

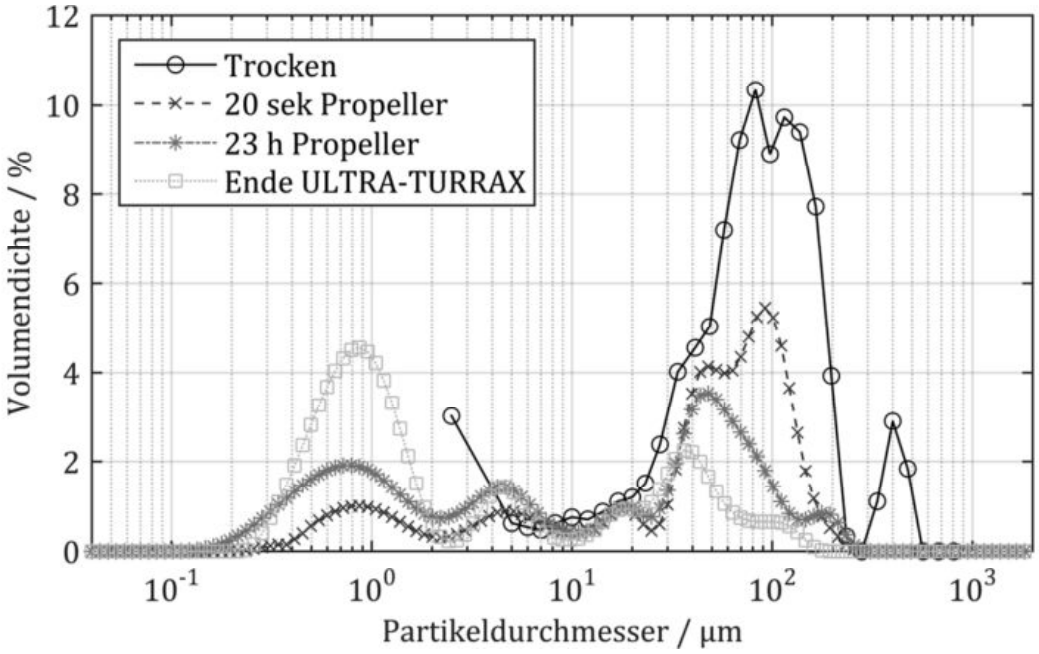


Abb. 119: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe S-1.

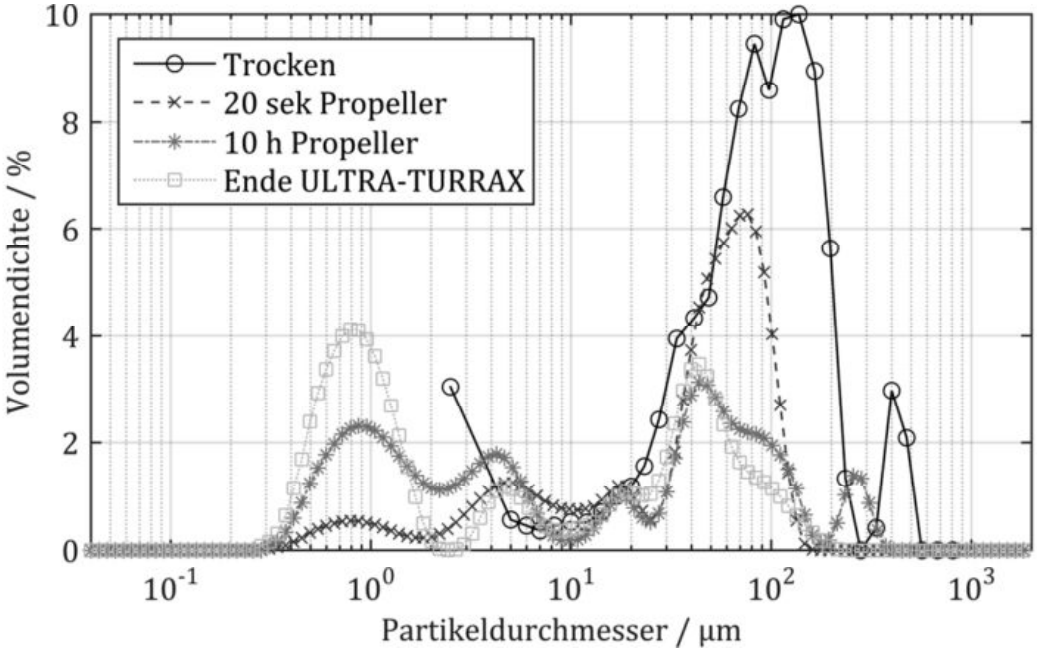


Abb. 120: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe M13/88+M04/98.

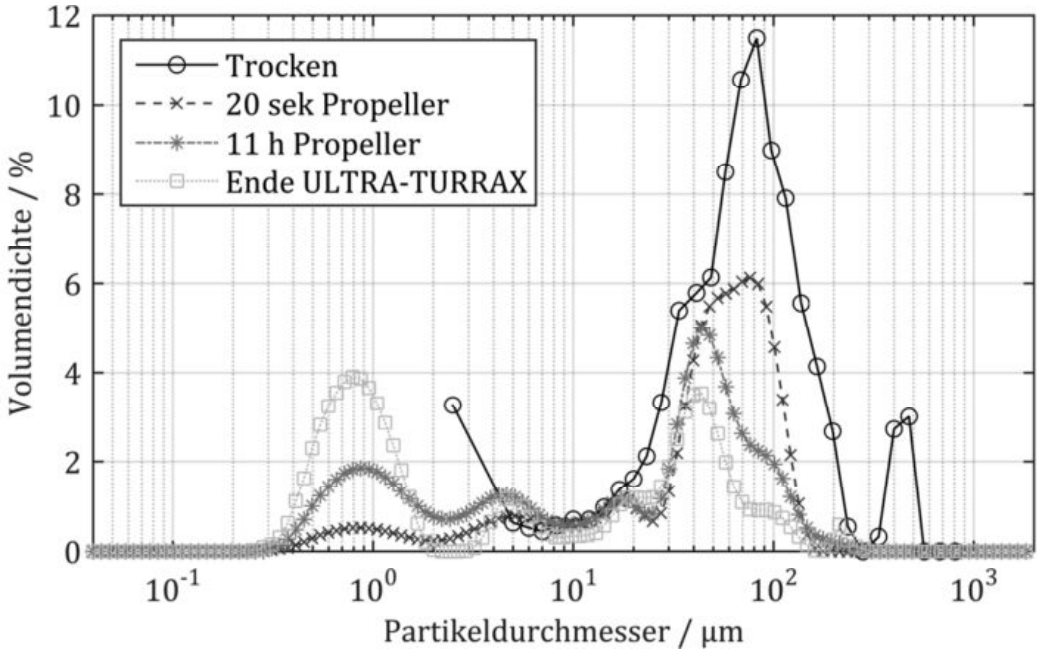


Abb. 121: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe S-1+M04/98.

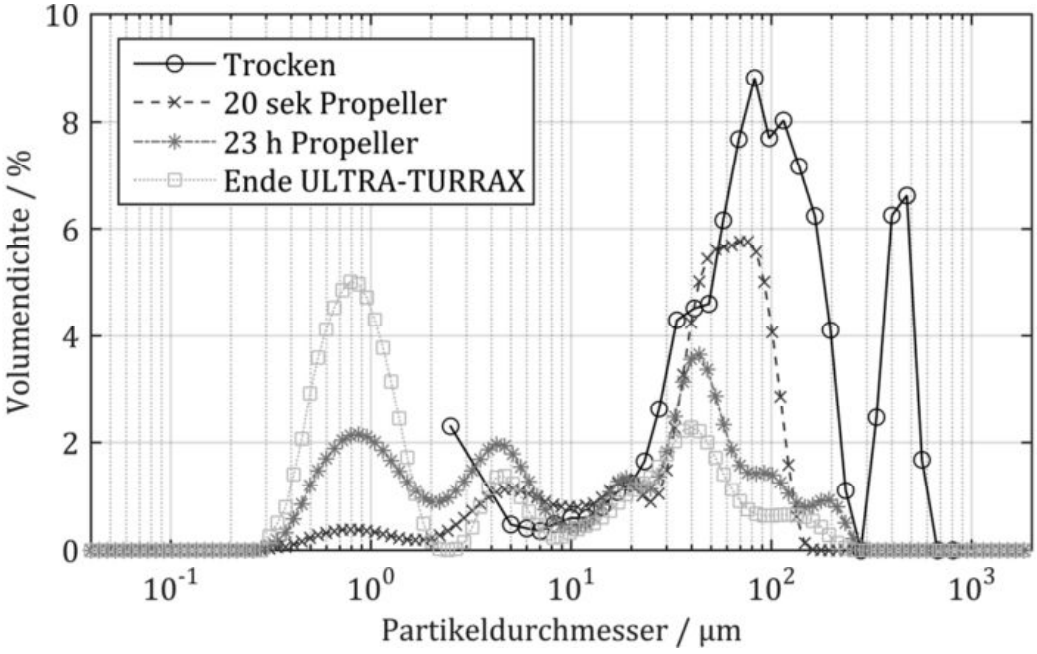


Abb. 122: Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit des Dispergierzeitpunktes der Probe S-2+M04/88.

9.3 Daten zur Quecksilberporosimetrie

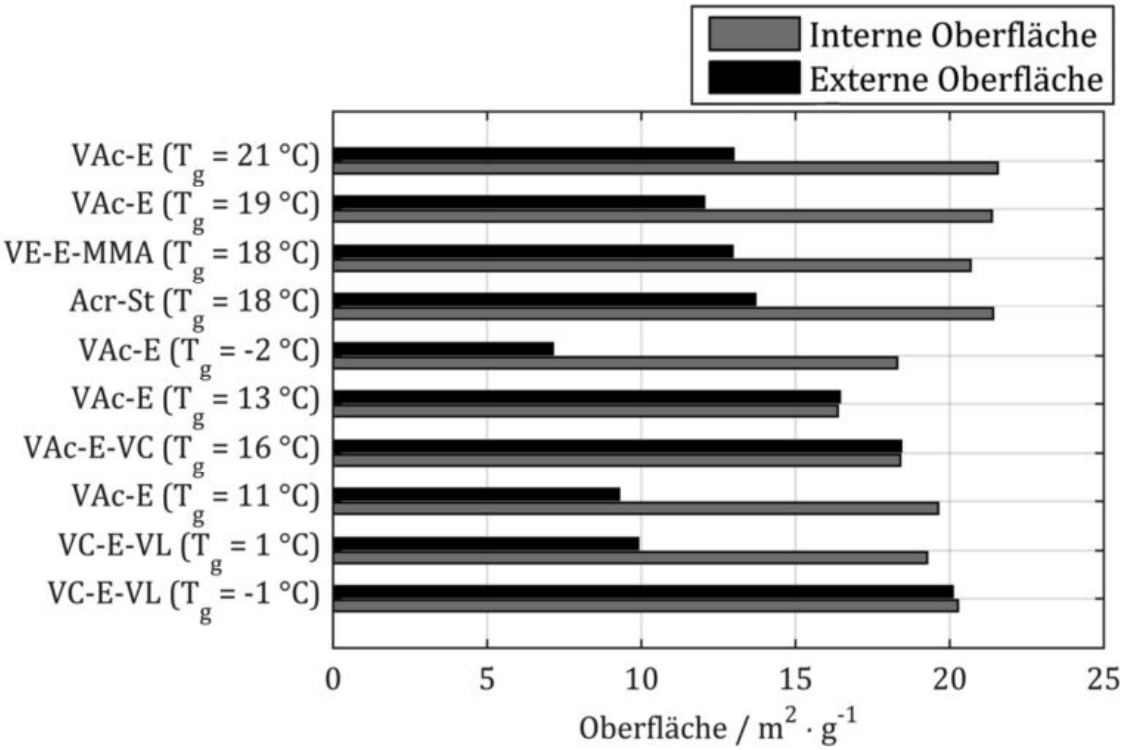


Abb. 123: Bestimmte interne und externe Oberflächen der Dispersionspulver der Testmatrix 1.

9.4 Geräteverzeichnis

Tab. 19: Verwendete Geräte.

Gerät	Hersteller	Typ
DLS	Malvern	Zetasizer Nano-ZS
DSC	Mettler Toledo	DSC821[e]
Heliumpyknometer	Micromeritics Instruments Corp.	Accupyk 1330
IR-Spektrometer	ThermoScientific	Nicolet iS10
IR-Mikroskop	Bruker	Hyperion 2000
Laserdiffraktometer	Sympatec	HELOS/RHODOS
Partikelanalysator	Beckmann Coulter	LS 13 320
Porosimeter	Themo Scientific	Pascal 140+440
Opt. Mikroskop	Leica Microsystems CMS GmbH	DMi8A
Tensiometer	DataPhysics Instruments GmbH	DSA 20
Tensiometer	Krüss	K100
Zerfallszeittester	Erweka	ZT 321

9.5 Softwareverzeichnis

Tab. 20: Verwendete Software.

Software	Hersteller
ADAPT	Beckman Coulter
Design Expert 11	Stat-Ease, Inc.
ERWEKA Disintegration 2.6.0	Erweka GmbH
Krüss Laboratory Desktop 3.1.0.2617	Krüss GmbH
LabView 11.0	National Instruments
Leica Application Suite X 3.3.3.16958	Leica Microsystems CMS GmbH
MatLab R2014b, 8.4.0.150421	MathWorks
Notepad++ v6.6.8	Notepad++ team
Office 2007	Microsoft
Office 2010	Microsoft
OPUS 7.2.139.1294	Bruker
PEAXACT 4.4	S PACT GmbH
SCA 20 4.1.17	DataPhysics Instruments GmbH
Solid 5.1	Thermo Scientific
STAR^{e} SW 11.00	Mettler Toledo
Windows 7	Microsoft
Windows Vista	Microsoft
Zetasizer Software 7.02	Malvern

9.6 Verwendete Gefahrstoffe nach GHS

Die während der Arbeit verwendeten Chemikalien können in Tab. 21 eingesehen werden. Die Entsorgung erfolgte nach dem Entsorgungsschlüssel.

Tab. 21: Verwendete Chemikalien.[107]

Chemikalie	Gefahren-piktogramme/ Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgungs-schlüssel[(a)]
Aceton	Gefahr	225-319-336-EUH066	210-240-305+351+338-403+233	(2)
Diiodmethan	Achtung	302-312-332-315-319-335	261-280-301+312-302+352-304+340-305+351+338	(1)
Demineralisiertes Wasser	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			
Ethylenglycol	Achtung	302-373	-	(2)
n-Heptan	Gefahr	225-304-315-336-410	210-273-301+310-331-302+352-403+235	(2)
Formamid	Gefahr	351-360D-373	201-314	(2)
Polyvinylalkohol	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Polyvinylacetat	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Silan	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Calciumcarbonat	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)

Kaolin	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Polyvinylchlorid	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Polymethylmethacrylat	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Polystyrol	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Polyethylen	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)
Quecksilber	Gefahr	330-360D-372-410	201-273-304+340-308+310	(4)
Dispersionspulver (jeglicher Typus)	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			(3)

(a): (1) In den Behälter “halogenhaltige organische Lösungsmittel“ geben.
(2) In den Behälter “halogenfreie organische Lösungsmittel“ geben.
(3) In den Behälter für Feststoffabfälle geben.
(4) In den Behälter für „quecksilberhaltige Abfälle“ geben.

9.7 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATR	attenuated total reflectance – abgeschwächte Totalabsorption
bspw.	beispielsweise
DGH	*degree of hydrolysis* - Hydrolysegrad
DSC	differential scanning *calorimetry* - Differentialthermoanalyse
DLS	Dynamische Lichtstreuung
FT	fourier transformed – Fourier transformiert
Gl.	Gleichung
IR	infrarot
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PAcrylat	Polyacrylat
PDW	Photonendichtewellen
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
PVEster	Polyvinylester
PVLaurat	Polyvinyllaurat
PVOH	Polyvinylalkohol (*singular)*
PVOHs	Polyvinylalkohole (*plural)*
PVOH‘s	Polyvinylalkohols (*genitiv)*
Tab.	Tabelle
VAc-E	Vinylacetat-Ethylen

9.8 Symbolverzeichnis

β	Verdunstungskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
c	Lichtgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
d	Partikelgröße	nm
d_0	Anfangsdurchmesser des Partikels	m
d_{GG}	Partikelgröße im Gleichgewichtszustand	nm
$d(t)$	Partikeldurchmesser zur Zeit t	m
D	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\Delta G_{Benetzung}$	Freie Benetzungsenthalpie	$mJ \cdot m^{-2}$
$\Delta G_{Quellung}$	Quellungsenthalpie	kJ
$\Delta G_{Grenzfläche}$	Grenzflächenenthalpie	kJ
$g(\lambda)$	Wellenlängenabhängiger Anisotropiefaktor	-
I	Intensität	-
J	Teilchenstromdichte	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
k_{DC}	Zeitunabhängiger Koeffizient	m^{-1}
k_I	Intensitätskoeffizient	m^{-1}
k_ϕ	Phasenkoeffizient	m^{-1}
λ	Wellenlänge	nm
m	Masse	kg
m%	Massenanteile in Prozent	%
$M_{Flüssigkeit}$	Molare Masse der Flüssigkeit	$g \cdot mol^{-1}$
μ_s'	Effektiver Streukoeffizient	m^{-1}
$\mu_{s,theo}'$	Theoretischer, effektiver Streukoeffizient	m^{-1}
μ_a	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
n	Rührerdrehzahl	-
$n_{980\ nm}$	Brechungsindex bei 980 nm	-
$n_{dispergiert}$	Dispergierte Anteile	%
η	Dynamische Viskosität	Pa·s
p^0	Dampfdruck	Pa
p_{in}/p_{ex}	Innen-/Außendruck	Pa
$p_{Oberfläche/Umgebung}$	Druck an der Oberfläche/in der Umgebung	Pa
q	Quellkoeffizient	$m^2 \cdot s$
$Q_s(\lambda)$	Wellenlängenabhängige Streueffizienz	-
r	Radius	m
r_{Faser}	Faserabstand	mm

R	Ideale Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
RBI	*relative backscatter index*	-
ρ	Dichte	$kg \cdot m^3$
$\rho_{Flüssigkeit}$	Dichte der Flüssigkeit	$kg \cdot m^3$
$\rho(r_{Faser},t)$	Photonendichte	m^{-3}
ρ_{DC}^0	Zeitunabhängiger Proportionalitätsfaktor	m^{-2}
ρ_{AC}^0	Zeitabhängiger Proportionalitätsfaktor	m^{-2}
t	Zeit	h
$t_{Dispersion}$	Dispergierzeit	h
$t_{\theta = 0°}$	Zeit zum Erreichen eines Kontaktwinkels $\theta = 0°$	min
T	Temperatur	°C
T_g	Glasübergangstemperatur	°C
θ	Kontaktwinkel	°
$\theta_{0,Lin.\ Fit}$	Anfangskontaktwinkel des linearen Fits	°
$\theta_{Detektor}$	Detektionswinkel bei der SLS	°
ϕ	Volumenanteil der dispersen Spezies	-
$\varphi_{P,GG}$	Volumenanteil des Polymers im Gleichgewicht	-
σ_s	Freie Oberflächenenergie des Feststoffs	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_l	Oberflächenspannung der Flüssigkeit	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_l^D	Dispersiver Anteil der Freien Oberflächenenergie der Flüssigkeit	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_l^P	Polarer Anteil der Freien Oberflächenenergie der Flüssigkeit	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_{sl}	Grenzflächenspannung	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_s^D	Dispersiver Anteil der Freien Oberflächenenergie des Feststoffs	$mJ \cdot m^{-2}$
σ_s^P	Polarer Anteil der Freien Oberflächenenergie des Feststoffs	$mJ \cdot m^{-2}$
V	Volumen	m^{-3}
V_m	Molares Volumen	$m^3 \cdot mol^{-1}$
χ	Flory-Huggins-Interaktionsparameter	-
ω	Modulationskreisfrequenz	s^{-1}

9.9 Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den_____ _____

(Datum) (Unterschrift)