

Entwicklung von maßgeschneiderten Papierbeschichtungen

Doktorarbeit

mit dem Ziel der Erlangung des Doktors der Naturwissenschaften
durchgeführt an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften,

Department Chemie,
Universität Hamburg

vorgelegt von

Kim-Julia Kurth

aus Duderstadt

2018 in Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Professor H.-U. Moritz von April 2015 bis August 2018 angefertigt. Die Arbeit wurde in Kooperation mit einem Karton-produzierenden Unternehmen durchgeführt.

Datum der Verteidigung: 14.12.2018

Druckfreigabe: 14.12.2018

Die folgenden Gutachter empfehlen die Annahme der Doktorarbeit:

1. Gutachter: Professor Dr. Hans-Ulrich Moritz
2. Gutachter: Professor Dr. G. A. Luinstra

PUBLIKATIONSLISTE

Konferenzvorträge

1. K. Kurth, W. Pauer, H.-U. Moritz, *Untersuchungen der Temperatur- und Luftfeuchtheitswirkungen auf das tribologische Verhalten von Polymerfilmen*, 12th Arnold-Tross Kolloquium, **27.05.2016**, Hamburg, Germany.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AcCN	Acrylonitril
AE	Acrylester
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BA	Butylacrylat
BfR	Bundesministerium für Risikoforschung
BLX	Barrisurf LX (Kaolin-Typ)
BMA	Butylmethacrylat
Bu	Butadien
CI	95 % Confidence interval
CMC	kritische Mizellenkonzentration
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CPVC	kritische Pigmentvolumenkonzentration
DCS	Dicarbonsäure
Di-Me-PEG	Dimethylpolyethylenglykol
DLVO-Theorie	DERJAGUIN, LANDAU, VERVEY und OVERBEEK-Theorie
DOE	Design of experiments
DSC	Differential scale calorimetry
E	Ethylen
EA	Ethylacrylat
EA	Essigsäure
EAc	Ethylacetat
EFSA	European Food Safety Authority

EVOH	Ethylvinylalkohol
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Fourier-transform infrared
HDPE	High-density Polyethylen
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HEUR	Hydrophobically modified Ethoxylated Urethane copolymer
HPLC	High performance liquid chromatography
LDPE	Low-density Polyethylen
MA	Methylacrylat
MAA	Methylacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat
MFFT	Minimale Filmbildetemperatur
NaOH	Natronlauge
NCC	Nanokristalline Cellulose
NFD	Nassfilmdicke
N-MAA	N-Methylolacrylamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ODA	Octandiamin
OTR	Oxygen Transmission Rate
PA	Polyamid
PDI	Polydispersity index
PE	Polyethylen
PeMA	Polyethylen- <i>co</i> -Maleinsäureanhydrid
PET	Polyethylenterephthalat

PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
SDD	Silicon drift detector
SDS	Sodiumdodecylsulfat
SDBS	Sodiumdodecylbenzylsulfat
Sty	Styrol
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
UV	unvernetzt
V	vernetzt
VA	Vinylacetat
VC	Vinylchlorid
VL	Vinyllaurat
VOC	<i>volatile organic compounds</i>
VV10	Veova10
WAN-IFRA	World Association of Newspapers-INCA FIEJ Research Association
WVTR	Water Vapor Transmission Rate

SYMBOLVERZEICHNIS

A	HAMAKER Konstante
Al	Aluminium
a_x	Model Koeffizienten von empirischen Modellen
c	Konzentration
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium
χ	Polymer-Solvent-Interaktionsparameter
D	Diffusionskoeffizient
δ	Schichtdicke der Grenzschicht
∂x	Änderung nach dem Ort
ε	Permittivität des Mediums
ε_0	Permittivität des Vakuums
f	Funktionalität des Netzwerkes
$\dot{\gamma}$	Scherrate
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
η	Viskosität
J	Diffusionsfluss
φ	Volumenanteil des Polymeren
φ	Luftfeuchte
κ^{-1}	Ausdehnung der Doppelschicht
K	Kontinuität

k_D	Proportionalitätskonstante nach HENRY
L	Schichtdicke der Membran
λ	Box-Cox Transformationsexponent
n	Fließindex
λ	Power-coefficient der Box-Cox Transformation
m	Masse
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
O	Sauerstoff
p	Partialdruck
P	Permeationskoeffizient
Q	Quellungsgrad
r	centre-to-centre Abstand
R	Radius
R^2	Coefficient of determination
σ	Aufgewendete Spannung
σ_0	Fließspannung
S	Solubilitätskoeffizient
SI	Vernetzungsdichte
Si	Silizium
t	Zeit
T	Temperatur
T	Titer
T_g	Glasübergangstemperatur

V_{vdw}	Van-der-Waals Energie
$V_{\text{Repulsion}}$	Repulsionsenergie
V	Volumen
Ψ	Oberflächenenergie
ω	Angular frequency
X_i	Umsatz

Inhalt

PUBLIKATIONSLISTE.....	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
SYMBOLVERZEICHNIS.....	XI
1. ZUSAMMENFASSUNG.....	1
2. SUMMARY	4
3. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	6
4. STAND DES WISSENS	9
4.2. Wasser-basierte Dispersionsfarben.....	16
4.2.1. Herstellung des Binders	16
4.2.2. Kolloidale Stabilität von Bindern.....	18
4.2.3. Saatemulsionspolymerisation	21
4.3. Latex Rheologie	22
4.4. Filmbildung	25
4.5. Einfluss der Komponenten der Formulierung auf die Filmbildung.....	26
4.6. Transport-Mechanismen durch Polymerfilme	28
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
5.1. PVA-basierte Beschichtungen.....	33
5.1.1. Trocknung.....	34
5.1.2. Einfluss der Formulierkomponenten auf die Vernetzung	39
5.1.3. Mechanische Charakterisierung von PVA-Filmen.....	54
5.1.4. Barriereigenschaften von PVA-Filmen	62
Fazit 5.1	64
5.2. Kommerzielle wässrige Binder	65
5.2.1. Einstellung des Auftragsgewichtes.....	66
5.2.2. Thermische Eigenschaften	74
5.2.3. Abriebfestigkeit	77
5.2.4. Barriereigenschaften.....	80
Fazit 5.2	82

5.3.	Herstellung von maßgeschneiderten Beschichtungen über eine modulare Synthesestrategie.....	82
5.3.1.	Saatherstellung.....	84
5.3.2.	Funktionalisierte Kern-Schale-Schale Materialien.....	85
5.3.3.	Formulierung.....	102
5.3.4.	Materialeigenschaften.....	115
	Fazit 5.3.....	135
6.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	137
	Verwendete Materialien.....	137
	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	137
	PVA-Disperisonen (AAV 1).....	137
	Verwendeter Aufbau zur Herstellung von PVA-Kaolin-Dispersionen.....	138
	Herstellung der Polystyrolsaat (AAV 2).....	138
	Saatpolymerisation zur Herstellung von Kern-Schale-Schale Systemen (AAV 3).....	139
	Formulierung.....	140
	Streichprozess.....	140
	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	141
	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	141
	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	141
	Energieaufgelöste Spektroskopie (EDX).....	142
	Lichtmikroskopie.....	142
	Mikrowellengravimetrie.....	142
	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	142
	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	143
	Scheibenzentrifuge.....	143
	Kontaktwinkelmessung.....	144
	Bestimmung des Auftragsgewichtes.....	144
	Rheologie.....	144
	NMR.....	144
	IR-Spektroskopie.....	145

Kit-Test	145
Cobb-Test.....	146
Potentiometrische Titration	146
Modellbeschreibungen zur Statistische Versuchsplanung	147
Einfluss der Pigmentgröße und des Pigmentanteils.....	147
Einfluss der Luftfeuchte und der Temperatur auf das Abrasionsvolumen	149
Untersuchung des Abriebes von PVA-Filmen.....	150
Bestimmung des Abriebvolumens	151
Durchführung der Quellung bei unterschiedlichen Luftfeuchten	151
Quellung zur Bestimmung der Vernetzung	152
7. AUSBLICK.....	153
8. DANKSAGUNG.....	154
9. ANHANG.....	A1
A1 Gefahrstoffverzeichnis	A1
A2 Verwendete KMR Stoffe	A3
A3 Ergebnisse und Diskussion.....	A4
A4 Literatur	A11
A5 Eidesstattliche Erklärung.....	A21

1. ZUSAMMENFASSUNG

Polymere spielen mit einem Marktanteil von nahezu 40 % bezogen auf eine Gesamtnachfrage von 50 Mio. Tonnen insbesondere in Form von Beschichtungen eine große Rolle in der Verpackungsindustrie. Zur Erfüllung von Qualitätsanforderungen und gesetzlichen Regularien werden polymere Beschichtungen eingesetzt. In der Papier- und Kartonindustrie sind Barrieren gegenüber Fetten und Ölen sowie Mineralölen, Tinten, UV-Licht, Sauerstoff und Wasser von Bedeutung. Herkömmliche Beschichtungsmaterialien sind erdölbasierte Systeme wie Polyethylen (PE) und die Beschichtung mit perfluorierten Derivaten. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung nachhaltiger Alternativen auf der Grundlage von wasser-basierten Beschichtungssystemen mit Barrierewirkungen gegenüber Fetten und Ölen sowie Wasser.

Ein vielversprechendes Beschichtungssystem für die Papierindustrie bilden vernetzte Polyvinylalkohole (PVA). Die Abriebfestigkeit von PVA-Beschichtungen zeigte aufgrund der chemischen Beständigkeit der Polymernetzwerke eine signifikante Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen mit Abriebvolumina von $74.7 \mu\text{m}^3$ bis $915 \mu\text{m}^3$. Des Weiteren bilden PVA-Beschichtungen hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften gegenüber Fetten mit Kit¹ Werten von 2 bis 3 keine hinreichende Alternative zu herkömmlichen Materialien.

Neben den wässrigen Polymerlösungen stellen wasser-basierte Polymerdispersionen eine nachhaltige Alternative zu herkömmlichen Systemen dar. Zur Eingrenzung von geeigneten Polymerklassen erfolgte zunächst die Charakterisierung der Materialeigenschaften von kommerziell erhältlichen Styrol-, Vinylacetat- und Acrylat-basierten Dispersionen. Die untersuchten Styrol-, Vinylacetat- und Acrylat-basierten Materialien sind im Falle einer vollständigen Filmbildung für den Einsatz als Barrierebeschichtung gegenüber Fetten und Ölen mit Kit-Werten bis zu 8 sowie Wasser mit Cobb-Werten² $< 5 \text{ g/m}^2$ geeignet. Der verwendete Dispersionstabilisator hat hierbei einen großen Einfluss auf die Barriereigenschaften vor allem gegenüber Fetten. Für den Einsatz in Dispersionen mit dem Anwendungsgebiet Barrierebeschichtung, sind insbesondere nicht-ionische Stabilisatoren geeignet. Nicht-ionische Emulgatoren sind häufig polymerer Natur und werden daher auch als Schutzkolloide bezeichnet. Diese ergänzen den Polymerfilm und begünstigen zur Ausbildung eines geschlossenen Films. Eine weitere Beurteilung der Muster hinsichtlich der Barriereigenschaften war aufgrund fehlender Informationen über die Zusammensetzung der kommerziellen Dispersionen und der darin verwendeten Additive nicht möglich.

¹ gemäß TAPPI Norm T 559 pm-96, kurz Kit-Test genannt, siehe S. 145.

² gemäß DIN EN ISO 535, kurz Cobb-Test genannt, siehe S. 146.

Zur Aufklärung und zum vertieften Verständnis der Funktionsweise von Barrierebeschichtungen wurde der Einfluss verschiedener Formulierkomponenten analysiert. Es wurde hierbei die Herstellung und Formulierung von funktionalisierten Vinylacetat/VeoVa10™-basierten³ Beschichtungen fokussiert. Die Saattechnik der Emulsionscopolymerisation erwies sich als eine aussichtsreiche Synthesestrategie, die den kontrollierten Aufbau der Latexpartikel ermöglichte. Diese lieferte monodisperse Kern-Schale-Schale-Partikel mit einem Polystyrol-Kern (4 %), einer inneren Schale bestehend aus Vinylacetat und VeoVa10 (78 %) und einer äußeren Schale (18 %). In der äußeren Schale wurden verschiedene Monomere zur Funktionalisierung der Partikeloberfläche, u. a. zur Assoziatbildung bei der Formulierung und der Vernetzung, verwendet: Glycidylmethacrylat (GMA), Diacetonacrylamid (DAAM), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Methacrylsäure (MAA). Die Ausbildung einer geschlossenen Barrierschicht ist neben der Stabilität der Dispersion von den Fließeigenschaften sowie den Materialeigenschaften des Binders abhängig. Die Fließeigenschaften werden durch die Zugabe von Verdickern sowie Pigmenten gesteuert. Für die entwickelten Polymerdispersionen haben sich die Assoziativ-Verdicker Tafigel PUR 41 und 80⁴ für den Viskositätsbereich zwischen 300 mPa·s und 1000 mPa·s als geeignet erwiesen. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Barriereigenschaften sowie des Abriebverhaltens zeigten die HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen auf.

Durch das Reaktivblenden konnten Beschichtungsmaterialien mit Kit Werten bis 11 und einem Wasserrückhaltevermögen mit Cobb₆₀ Werten bis 8 g/m² erzielt werden. Der hergestellte Polymerblend der HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen wies bei halbem Auftragsgewicht optimierte Kit- und Abrasions-Werte sowie einen ähnlichen Cobb-Wert im Vergleich zur Vinylacetat-basierten Referenzbeschichtung Emultex VV 676⁵ (Abb. 1.1). Vernetzte Polymerblends sind somit nicht nur aufgrund ihrer vielversprechenden Barriereigenschaften, sondern auch aufgrund ihrer Abriebfestigkeit mit Abriebvolumina von nur 0.9 µm³ bis 1.1 µm³ für Papierbeschichtungen zu empfehlen.

³ VeoVa 10 ist der Handelsname der Firma Hexion für einen Vinylester der Versatic Säure.

⁴ Tafigel PUR sind Assoziativ-Verdicker der Firma Münzing.

⁵ Emultex VV 676 ist eine Vinylacetat-basierte kommerziell erhältliche Dispersion der Firma Synthomer.

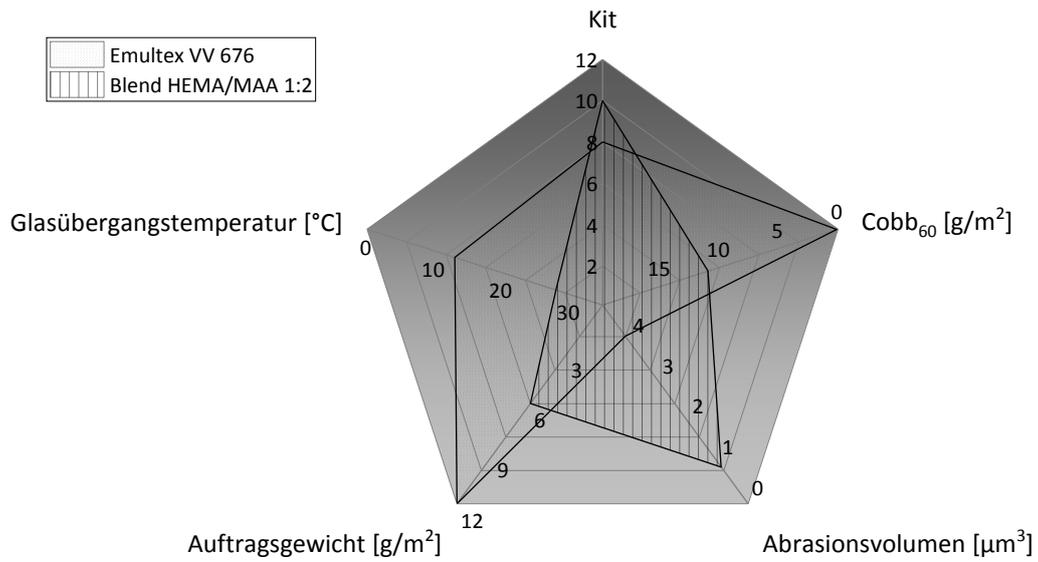


Abb. 1.1. Darstellung der Barriere- und Abrasionseigenschaften von einem vernetzten Polymerblend der HEMA- und MAA-funktionalisierten Kern-Schale-Schale Polymerdispersionen im Vergleich zur Vinylacetat-basierten Referenz Emultex VV 676.

2. SUMMARY

Polymers are widely used in packaging industries, especially in the field of coatings with a market share of about 40 % referred to a total demand of 50 Mt. In this context, polymer coatings were introduced to meet quality requirements and regulations. In paper and board industries, barrier coatings against grease and oil as well as mineral oil, inks, UV light, oxygen and water are of great importance. Conventional coating materials are petroleum-based materials, *e.g.* polyethylene (PE) and coatings from perfluorinated derivatives. The aim of this work is the development of sustainable alternatives based on water-borne coating materials with barriers against grease and oil as well as water.

A promising coating material for paper industries is based on crosslinked polyvinyl alcohol (PVA). However, the abrasion resistance of PVA coatings is limited by the chemical stability of the polymer network which showed a major dependence on the atmospheric conditions resulting in abrasion volumes from 74.7 μm^3 to 915 μm^3 . With respect to the barrier properties with Kit⁶ values from 2 to 3, PVA coatings do not represent an adequate alternative to conventional materials.

Besides aqueous polymer solutions, water-borne dispersions are widely considered as a sustainable alternative for conventional systems. To determine suitable polymer classes, the material properties of commercially available styrene, vinyl acetate and acrylic based polymer dispersions have been evaluated for paper coatings. In case of the homogeneous film formation, styrene, vinyl acetate and acrylic based materials act as suitable barrier coatings against greases and oils with Kit values of 8 and against water with Cobb⁷ values of < 5 g/m². The dispersion stabilizer has a great impact on the barrier properties especially against greases. In the field of barrier coatings in particular, non-ionic stabilizers are eligible for dispersion coatings. Non-ionic emulsifiers usually are polymers and hence are also called protective colloid. These polymeric stabilizers support the polymer film and promote the formation of a homogeneous film. A further evaluation of barrier properties of commercially available dispersions was not possible because of the lack of information on the composition including additives.

For further comprehension of the functionality of barrier coatings, the impact of various formulation components was analyzed. Here, the synthesis and formulation of functionalized vinyl acetate/VeoVa10TM-based⁸ coatings were focused. Seeded technique of emulsion copolymerization proved to be a promising synthesis strategy which allowed the tailor-made design of latex parti-

⁶ according to TAPPI Norm T 559 pm-96, named Kit-test, p. 145.

⁷ according to DIN EN ISO 535, named Cobb-test, p. 146.

⁸ VeoVa 10 is the trade name of Hexion for a vinyl ester of versatic acid.

cles. Seeded emulsion polymerization resulted in the formation of monodisperse core-shell-shell-particles consisting of a styrene core (4 %), an inner shell based on vinyl acetate and Ve-oVa10 (78 %) and an exterior shell (18 %). In the exterior shell various monomers were used to functionalize the surface of latex particles, *i. a.* for the formation of superlattices in the formulation as well as for crosslinking: glycidyl methacrylate (GMA), diacetone acrylamide (DAAM), hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA) and methacrylic acid (MAA). Besides the dispersion stability, the formation of a homogenous barrier coating depends on flow behavior as well as the material properties of the binder. The flow behavior of polymer dispersion has been regulated by thickening agents as well as pigments. Associative thickeners types Tafigel PUR 41 and 80⁹ were found to be suitable for thickening the developed polymer dispersions in a viscosity range of 300 mPa·s and 1000 mPa·s. Regarding the barrier properties and abrasion resistance, HEMA- and MAA-functionalized dispersions showed the best results.

Reactive blending resulted in coating materials with Kit values up to 11 and water retention capacities with Cobb₆₀ values around 8 g/m². Polymer blends of HEMA- and MAA-functionalized dispersions showed at minimized coating weight optimized Kit values and abrasion resistance as well as comparable Cobb₆₀ values in comparison with the vinyl acetate based reference coating Emultex VV 676¹⁰ (Abb. 1.1). Because of their promising barrier properties as well as abrasion resistance with abrasion volumes from 0.9 μm³ to 1.1 μm³, crosslinked polymer blends are recommended as paper coatings.

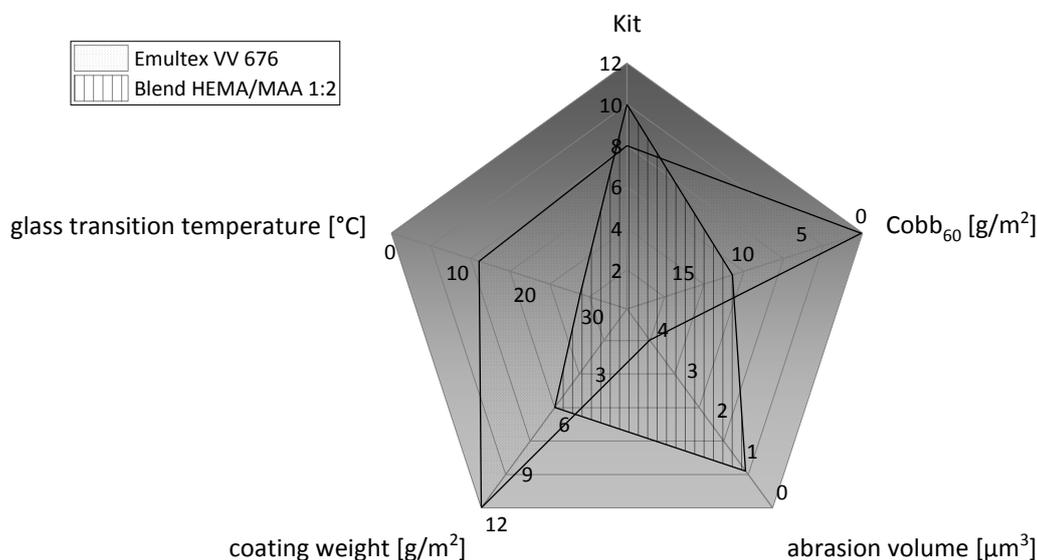


Figure 1. Comparison of barrier properties and abrasion resistance of crosslinked polymer blend of HEMA- and MAA-functionalized core-shell-shell polymer dispersions and vinyl acetate based reference material Emultex VV 676.

⁹ Tafigel PUR types are associative thickeners of the company Münzing.

¹⁰ Emultex VV 676 is a vinyl acetate based commercially available dispersion of the company Synthomer.

3. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Funktionale Polymerbeschichtungen finden in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung wie beispielsweise der Bauindustrie¹⁻³, der Automobilbranche^{1,2,4} und für Konsumgüter^{1-3,5}. Eine große Rolle spielen Polymerbeschichtungen mit nahezu 40 % Marktanteil in Bezug auf eine Polymergesamtachfrage von 49.9 Mio. t in der Verpackungsindustrie (Abb. 3.1).^{1,2,6-9}



Abb. 3.1. Verbrauch von Polymerbeschichtungen in den Hauptmarktsektoren (2016) mit einer Gesamtnachfrage von 49.9 Mio. t.¹

Beschichtungen dienen unter anderem dem Schutz vor Korrosion, Verschmutzung, Durchnässung und der Kontamination durch Bakterien. Verpackungen können hierbei aus Plastik, jedoch insbesondere aus Fasermaterialien wie Papier und Karton bestehen.^{9,10} Die Papier- und Kartonindustrie leistet angesichts einer weltweiten Papier- und Kartonproduktion von 407 Mio. t (2014, WAN-IFRA) einen bedeutenden Beitrag zu Ressourcen-schonenden und nachhaltigen Produkten mit in den letzten 20 Jahren halbiertem CO₂-Footprint.¹¹⁻¹³ Aufgrund wachsender Umweltbelastungen gewinnt das Recycling von Verpackungen heutzutage zunehmend an Bedeutung.¹¹ In Bezug auf die Nachhaltigkeit ist jedoch nicht nur die Recyclingfähigkeit der beschichteten Verpackungsmaterialien sondern auch die Kompostierbarkeit beziehungsweise biologische Abbaubarkeit der Barrierebeschichtung von großem Interesse.

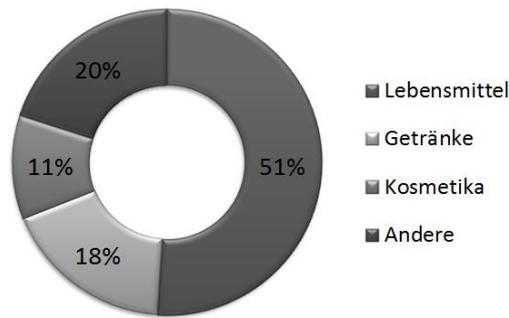


Abb. 3.2. End-Anwendung von Verpackungsmaterialien auf der Basis von Papier- und Karton.¹⁴

80 % der Verpackungsmaterialien werden für Konsumgüter, unter anderem im Lebensmittelbereich, angewendet (Abb. 3.2). In diesem Industriezweig werden hohe Qualitätsanforderungen und gesetzliche Regularien an die Produkte gestellt.^{6,8,9,15-17} Zur Erfüllung von dieser Standards werden polymere Barrierebeschichtungen eingesetzt.^{6,9,18-21} In der Papier- und Kartonindustrie werden Barrieren gegenüber Fetten und Ölen^{19,20,22-25}, Tinten²⁶⁻³³, UV-Licht, verschiedenen Gasen u.a. gegenüber Sauerstoff^{6,8,24,25} und Wasser^{6,8,24,28} gefordert.^{8,18,24,34} Aus gesundheitlichen Gründen fordern die US-amerikanische *Food and Drug Administration* (FDA), die *European Food Safety Authority* (EFSA) und das Bundesministerium für Risikoforschung (BfR) neben den genannten Anforderungen Barrieren gegenüber Mineralölen.^{8,35-38} Mineralöle gelangen über den Recyclingprozess in Papier- und Kartonverpackungen. Das Recycling von bedruckten Medien wie beispielsweise Telefonbüchern, Zeitschriften oder Lebensmittelverpackungen führen zur Kontamination von Recyclingkartonagen durch Mineralöle^{8,35-37}, Phthalate³⁹⁻⁴¹ und Komponenten aus Haftvermittlern⁴¹.

Die Performance der Beschichtungsmaterialien ist abhängig von verschiedenen Material- und Prozess-abhängigen Parametern. Zu den Material-abhängigen Einflussfaktoren gehören das Substrat⁴², der polymere Binder^{6,8,9,43,44} und Additive^{33,43,45-48}. Der Herstellungsprozess des polymeren Binders, die Art⁴⁵ und Geschwindigkeit⁴² der Streichfarbenapplikation sowie trocknungsabhängige Parameter⁴⁹⁻⁵⁴ wie Trocknungszeit, -temperatur und die Luftfeuchte haben einen entscheidenden Einfluss auf die Barriereigenschaften der Beschichtung.

Zu den herkömmlichen Beschichtungsmaterialien für Papier und Karton stellen verschiedene Erdöl-basierte Produkte wie Polypropylen (PP), High-density Polyethylen (HDPE) und Polyethylenterephthalat (PET) sowie fluor-haltige Derivate dar. Diese weisen neben den ausgezeichneten mechanischen und Barriereigenschaften (Abb. 3.3) Nachteile auf, zu denen aus ökologischer Sicht die mangelnde Recycelbarkeit und unter ökonomischen Aspekten die Ressourcenlimitierung gehört.³⁴

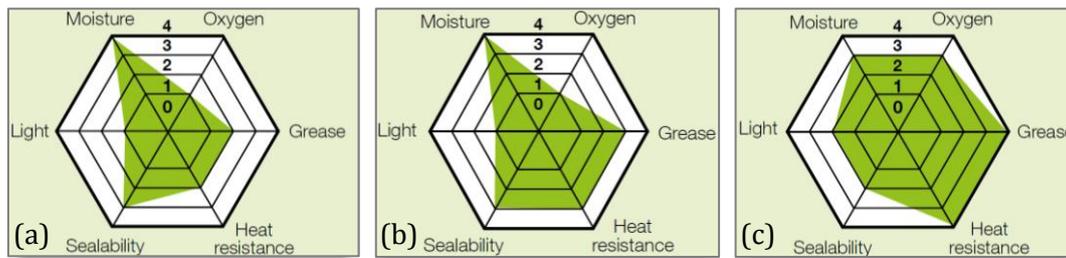


Abb. 3.3 Thermische und Barriereigenschaften von herkömmlichen Erdöl-basierten Beschichtungen: (a) PP, (b) HDPE, (c) PET.³⁴

Wasser-basierte Systeme bilden eine nachhaltige und ressourcen-schonende Alternative zu den herkömmlichen Materialien. Wasser-basierte Dispersionen bestehen aus einem polymeren Binder, Pigmenten und Additiven, zu welchen unter anderem Verdicker, Entschäumer und Vernetzer zu nennen sind.^{33,48,51,54-56}

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer Rezeptur für Papierbeschichtungen mit maßgeschneiderten Barriereigenschaften unter Aufklärung der Einflussparameter der Rezepturkomponenten. Die Barriereigenschaften dieser Materialien sollen hinsichtlich der Migration von Fetten, Ölen und Wasser quantifiziert werden. Die Materialien sollen thermisch und mechanisch stabil sein, um den Beanspruchungen während der Produktion und des Transportes standzuhalten. Die Barrierschicht soll zudem kompostierbar oder biologisch abbaubar und toxikologisch unbedenklich sein, da 80 % der Verpackungsmaterialien für Konsumgüter genutzt und insbesondere in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden.¹⁴ Die bei der Herstellung der Barrierschichten verwendeten Dispersionen sollen des Weiteren aus umwelttechnischen Aspekten wasser-basiert sein.

4. STAND DES WISSENS

Der Verpackungssektor gehört mit 2 % des Bruttoinlandsproduktes in den produzierenden Ländern zu einem der wichtigsten globalen Industriezweige.⁵⁷ Verpackungen können hierbei aus Glas, Metall, Kunststoff und Papier sowie Karton bestehen. Der größte Anteil der Verpackungen besteht aus Plastik (37 %) sowie Papier und Karton (34 %) (Abb. 4.1a).⁹ Die Verwendung von Papier- und Karton als Verpackungsmaterialien stellen aufgrund einer verminderten CO₂-Emission (Abb. 4.1b) und Verbrauch an fossilen Rohstoffen gegenüber anderen Verpackungsmaterialien eine nachhaltigere Alternative dar.

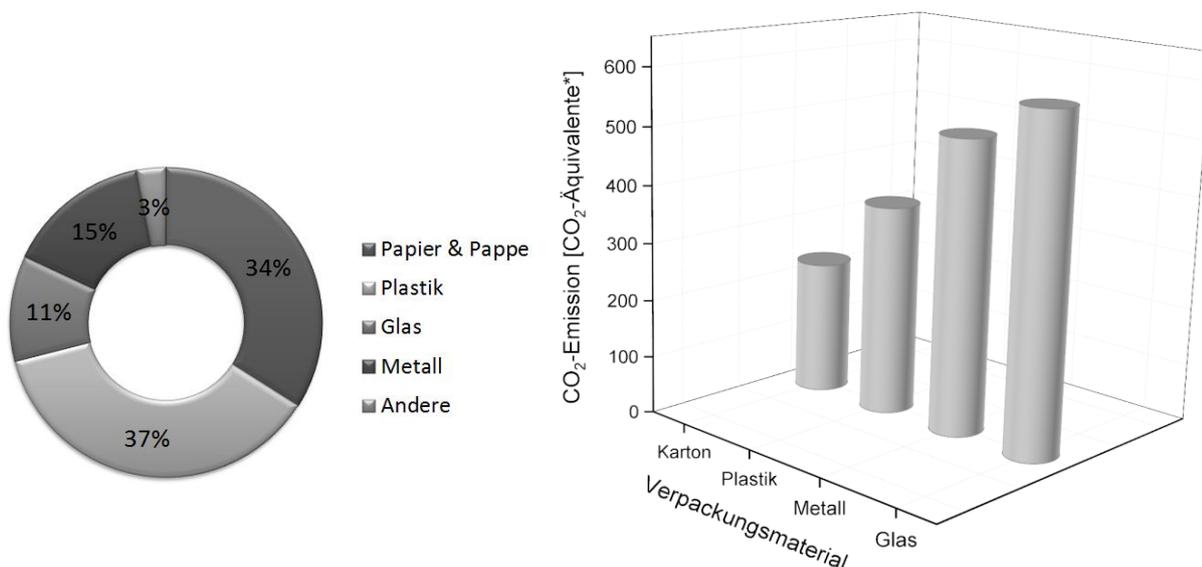


Abb. 4.1 (a) Marktanteil verschiedener Materialien für Verpackungsanwendungen; (b) CO₂-Emission in CO₂ Äquivalenten pro 1000 L verpackte Lebensmittel.^{14,58}

Das Recycling von Verpackungsmaterialien gewinnt aus umwelttechnischen Aspekten zunehmend an Bedeutung. Im Vergleich zu 1991 mit einer Recyclingquote von 40 % wurden 2017 71.5 % des produzierten Papiers- und Kartons über den Recyclingprozess zurück in den Werkstoffkreislauf zurückgeführt.⁵⁹ Die Hälfte aller Papier- und Kartonprodukte wird an die Verpackungsindustrie größtenteils für Lebensmittelanwendungen verkauft.^{14,60}

Lebensmittelverpackungen dienen dem Schutz des Lebensmittels vor äußeren Einflüssen, zur Vermarktung, zur Bereitstellung von Informationen, zur Ermöglichung des Transportes sowie zur effektiven Lagerung.⁹ Äußere Einflüsse können in drei Klassen unterteilt werden: chemische, biologische und physikalische. Ein Schutz vor chemischen Einflüssen minimiert Veränderungen in der Zusammensetzung des Lebensmittels beispielsweise durch die Exposition mit Sauerstoff, Feuchtigkeit und Licht.⁹ Auf biologischer Ebene dienen Verpackungen als Barriere gegenüber Mikroorganismen, Pilzen und Insekten sowie als Präventionsmaßnahme gegen Krankheiten. Der physikalische Schutz von Verpackungen fungiert als Maßnahme gegenüber mechanischen Be-

schädigungen während der Distribution u.a. gegenüber Abrasion. Bei speziellen Lebensmittelanwendungen sowie pharmazeutischen Produkten werden Verpackungen zudem als Schutz vor Verfälschung durch Fremdeinwirkung eingesetzt. Verpackungen dienen der Individualisierung eines bestimmten Produkttyps und der Wiedererkennung durch den Konsumenten. Neben der Vermarktung von Produkten geben Verpackungen Auskunft über den Inhalt, die Produktion, Verarbeitung und die Distribution über den gesamten Werkstoffkreislauf.^{9,61} Hinsichtlich des Transportes und des Handels ohne Verluste insbesondere bei losem Schüttgut sowie zur effektiven Lagerung ist die Verwendung von Verpackungen von Vorteil.⁹ Zur Ermöglichung der Funktion⁹, der gesetzlichen Vorgaben^{8,62,63} und zur Gewährleistung der Qualitätsansprüche^{8,9} von Papier und Karton als Verpackungsmaterial werden Polymerbeschichtungen eingesetzt (Abb. 4.2).^{9,14}

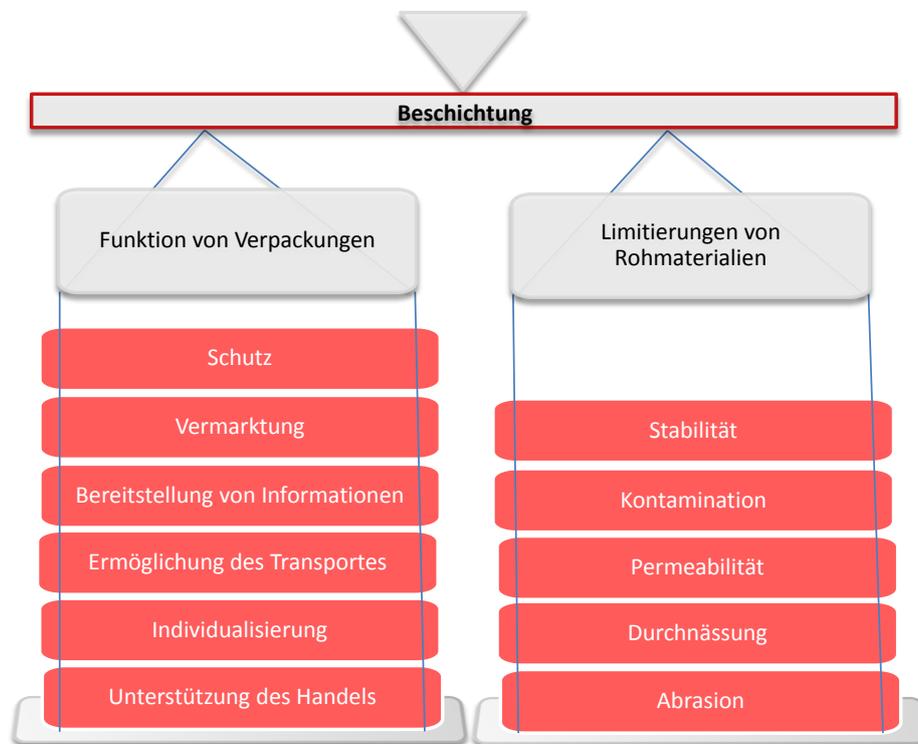


Abb. 4.2 Ausgleich der Limitierung von Papier- und Kartonverpackungen durch die Insertion von Barrierebeschichtungen zur Erfüllung der Funktion der Verpackung.^{9,14}

4.1. Papier- und Kartonbeschichtung

Bei bestimmten Anwendungen ist es notwendig, dass das Material oder Produkt eine Barriere gegenüber niedermolekularen Verbindungen wie beispielsweise Feuchtigkeit aufweist. Hierdurch wird die Erfüllung der jeweiligen Anforderungen ermöglicht. Barrierschichten werden in der Verpackungs-, Medizin- und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. In der Verpackungsindustrie werden die Sperrschichten auf Substrate wie beispielweise Papier- und Karton aufgetragen. Die Einführung einer Sperrschicht erfolgt durch Kaschierung oder dem Beschichten des Substrates. Das Kaschieren eines Substrates erfolgt durch das Aufkleben einer Kunststoffolie.⁹

Die Beschichtung von Papier und Karton erfolgt im Wesentlichen aus Lösung, Emulsion oder aus der Schmelze. Die Beschichtungsmassen werden entweder durch Extrusion oder Streichtechniken auf das Substrat aufgebracht (Tab. 4.1).⁶⁴⁻⁶⁶

Tab. 4.1 Gegenüberstellung verschiedener Beschichtungsarten hinsichtlich Auftragsgeschwindigkeit, Viskosität der Auftragsmasse und der einsetzbaren Beschichtungsmaterialien.^{8,65,67,68}

Applikation <i>via</i>	Geschwindigkeit [m/min]	Viskosität [10 ³ mPa·s]	Auftragsgewicht [g/m ²]	Beschichtungs- material als
Rakelstreichen	250 – 2000	0.5 – 1.5	3 – 12	Lösung, Emulsion
Stabstreichen	200 – 1000	0.1 – 0.3	7 – 20	Lösung, Emulsion
Walzenstreichen	500 – 1500	0.08 – 1	-	Lösung, Emulsion
Messerstreichen	120 – 500	0.05 – 0.5	8 – 12	Lösung, Emulsion
Leimpresen	100 – 1000	-	2 – 5	Lösung, Emulsion
Gravurstreichen	100 – 700	0.015 – 1.5	3 – 20	Lösung, Emulsion
Vorhangbeschichten	100 – 500	50 – 125	8 – 12	Schmelze
Extrusion	300 – 700	0.4 – 500	bis zu 300	Schmelze

Das Ausstreichen von Lösungen und Emulsionen erfolgt mit erhöhten Auftragsgeschwindigkeiten bis zu 2000 m/min im Vergleich zu den Schmelzverfahren wie der Extrusion mit bis zu 700 m/min. Aufgrund der hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit der Streichfarben ist die Fließfähigkeit der Materialien von Bedeutung. Die verwendeten Lösungen und Emulsionen besitzen Viskositäten bis zu 1500 mPas.⁸ Die Auftragsgewichte sind bei den Streichverfahren im Vergleich zu Schmelzverfahren deutlich geringer. Das Auftragsgewicht ist abhängig von prozessabhängigen Parametern. Hierzu zählen die Streichart, die Streichgeschwindigkeit, der Streichdruck und die Nassfilmdicke. Das Auftragsgewicht sinkt mit steigender Auftragsgeschwindigkeit und steigendem Anpressdruck der Streichgeometrie sowie im Falle von einer Rakel mit sinkender Naßfilmdicke.^{69,70} Die Applikationsart bestimmt teilweise die Oberflächentopographie des beschichteten Papiers bzw. Kartons und damit auch das Auftragsgewicht.⁷⁰ Es wird zwischen den Kontour-Beschichtungsverfahren und den Planierungsbeschichtungstechniken unterschieden (Abb. 4.3).⁸ Kontour-Beschichtungsverfahren führen zu einer gleichmäßigen Schichtdicke. Unebenheiten werden hierbei nicht ausgeglichen. Ein Beispiel für eine derartige Auftragsart wäre das Messerstreichverfahren mit Auftragsgewichten bis zu 12 g/m².^{8,65,71} Bei den Planierungstechniken wird eine ebene Oberfläche erzeugt. Das Rakelstreichverfahren stellt ein Beispiel für die Planierungstechnik dar und führt zur Herstellung von geebneten Papiersubstraten mit Auftragsgewichten bis zu 15 g/m².^{8,70} Das Leimpresverfahren liegt von seiner Auftragsart zwischen den Kontour- und den Planierungsbeschichtungstechniken. Hierbei werden Auftragsge-

wichte von bis zu 5 g/m² erzielt.^{8,65} Aufgrund geringer Auftragsgewichte ist das Leimpresverfahren für Barrierebeschichtungen ungeeignet.⁸

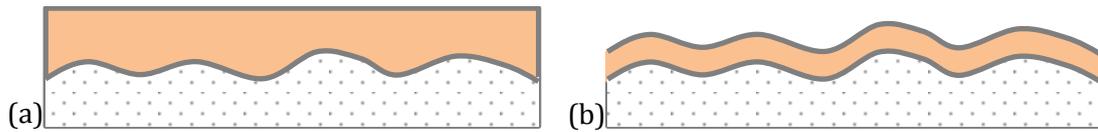


Abb. 4.3 Darstellung (a) einer ebenen Beschichtung (Planierungsverfahren) und (b) gleichmäßigen Beschichtungsdicke (Kontour-Beschichtungstechnik).⁷⁰

Neben den prozessabhängigen Parametern werden das Auftragsgewicht sowie die Güte der Beschichtung von materialabhängigen Faktoren des Papier- bzw. Kartonsubstrates und der Streichfarbe bestimmt. Einen entscheidenden Einfluss auf der Seite des Substrates haben die Oberflächenrauigkeit und die Porosität des Fasermaterials.^{65,70} Diese Faktoren können zu einer unregelmäßigen und fehlerhaften Bedeckung des Substrates und zur Absorption der Streichfarbe in das Papier führen.⁶⁵ Das Auftragsgewicht und die Filmgüte sind abhängig von der Viskosität und dem Feststoffanteil der Streichfarbe. Eine Erhöhung des Feststoffgehaltes und der Viskosität führt zu einer Steigerung des Auftragsgewichtes. Geeignete Barriereigenschaften der Papier- und Kartonsubstrate erfordern eine Beschichtung der Oberfläche mit minimierter Penetration durch die Streichfarbe. Diese Aufgabe ist schwierig aufgrund verschiedener Limitierungen bezüglich eines maximalen Feststoffanteils der Dispersion hinsichtlich der Viskosität sowie kolloidalen Stabilität. Ein zu geringer Feststoffanteil und eine zu geringe Viskosität führen zum Wegschlagen der Dispersion in das Substrat, wodurch sich keine Sperrschicht auf der Oberfläche ausbilden kann. Dispersionen mit einer zu hohen Viskosität und einem zu geringen Feststoffanteil sind hingegen häufig mit Verarbeitungsschwierigkeiten u.a. bei der Trocknung durch Blisterbildung und Verblockung verbunden.^{70,71} Hierbei findet ebenfalls keine Ausbildung einer geschlossenen Sperrschicht statt.

Das Beschichten mit Dispersionsfarben durch das Raketstreichverfahren hat im Vergleich zu anderen Beschichtungsarten den Vorteil, dass hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Im Vergleich zu den traditionellen Beschichtungsformen durch Extrusion und Kaschierung stellen die Streichverfahren mit Dispersionsfarben im Hinblick auf Ressourcenschonung und Kompostierbarkeit eine nachhaltige Alternative dar.⁶⁴ Der Beschichtungsprozess mithilfe einer Rakel ist in Abb. 4.4 schematisch dargestellt.

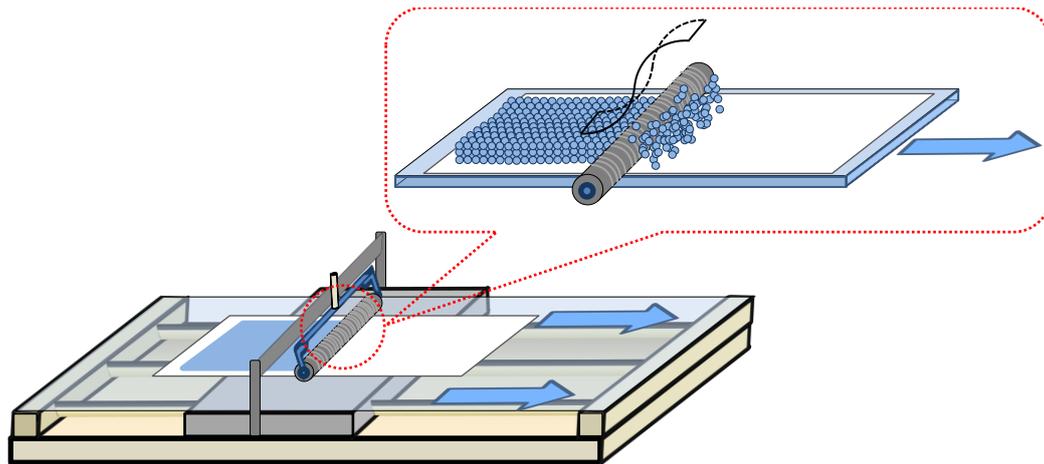


Abb. 4.4 Schematische Darstellung des Rakelprozesses, angelehnt an die Graphik von JIANG *et al.* (2010).⁷²

In der Produktion findet der Auftrag der Beschichtung mithilfe verschiedener Streichverfahren unmittelbar im Anschluss an die Papierherstellung statt (Abb. 4.5).⁴²

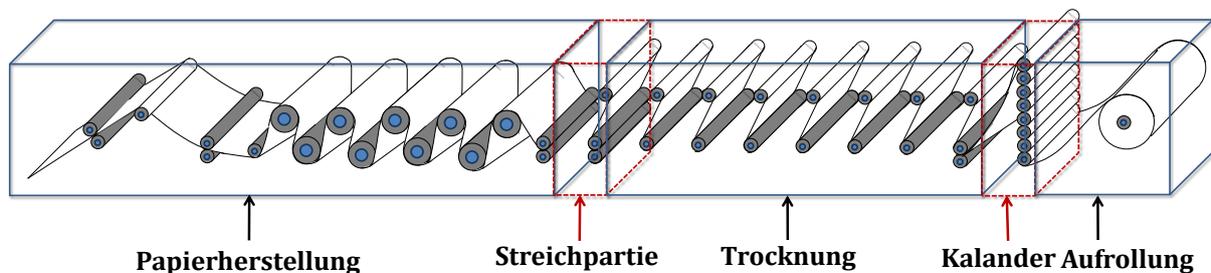


Abb. 4.5. Schematische Darstellung der Produktionsstrecke von beschichteten Papieren und Kartons.⁴²

In der Papier- und Kartonindustrie ist das Rakelstreichverfahren eine der gängigsten Beschichtungsverfahren zur Veredelung von Papier und Karton.⁷³ Beim Rakelstreichprozess werden wie bereits beschrieben beschichtete Produkte mit einheitlichem Auftragsgewicht erzeugt und unebene Oberflächen durch Filme geglättet. Defektformationen im Papier und dem Karton sollen durch die Beschichtung reduziert werden.⁷³ In Abhängigkeit vom Material der Rakel können jedoch beim Rakelprozess Defekte wie beispielsweise Kratzer und Abrasion an den Produkten sowie den Rakelstäben entstehen. Die verwendete Rakel ist üblicherweise aus Stahl gefertigt. Die Rakel müssen aufgrund von Abnutzungserscheinungen mehrere Male täglich ausgetauscht werden. Gemäß TOIVAKKA *et al.* stellt der Einsatz von Polymer-Stahl-Kompositen aufgrund einer höheren Kratz- und Abrasionsfestigkeit eine effektive Alternative zu der Stahl-Rakel dar. Die Verwendung von kratzfesten Rakelmaterialien ist ausschlaggebend für die Herstellung defektfreier Polymerbeschichtungen.⁷³

Im Anschluss an die Materialapplikation erfolgt die Trocknung der Beschichtung. Hierbei sind die Oberflächenrauigkeit sowie die Ausbildung einer geschlossenen Sperrschicht abhängig von der Trocknungsart sowie den Trocknungsbedingungen.^{64,74} Die Oberflächenrauigkeit steigt

beispielsweise für vernetzte Styrol-Copolymere gemäß SCHUMAN *et al.* mit steigender Temperatur. VÄHÄ-NISSI *et al.* bestätigten, dass eine zu intensive Trocknung, d.h. zu hohe Temperaturen und zu lange Trocknungszeiten, einen starken Einfluss auf die Filmqualität haben.⁷⁴ Die Oberflächenrauigkeit steigt hierbei durch die Bildung von Blistern. Die schonendsten Trocknungsmethoden in der Papierindustrie sind die Trocknung mittels IR-Strahlung und die Konvektionstrocknung.^{64,65,74}

Das Kalandrieren wird zur Glättung des Papiers durch Minimierung der Oberflächenrauigkeit und zur Erhöhung des Glanzes verwendet.^{42,64,75} In Abb. 4.6 ist ein unkalandriertes Substrat mit Dispersionsbeschichtung einem beschichteten und kalandrierten Karton gegenübergestellt. Die Fasern wurden durch den Anpressdruck beim Kalandrieren geglättet. Das Kalandrieren kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

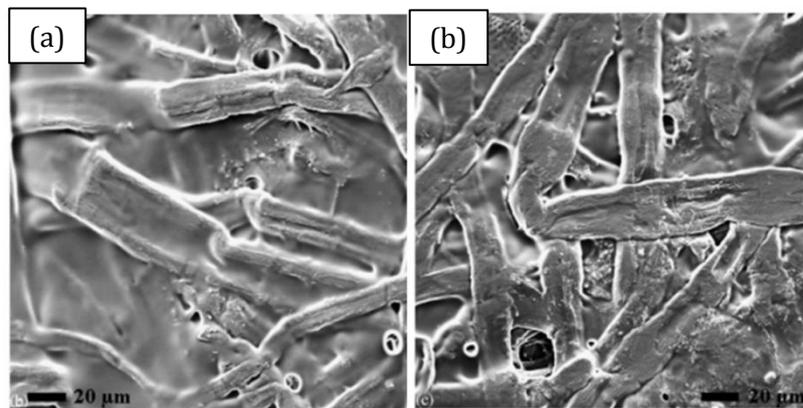


Abb. 4.6. SEM-Aufnahmen von (a) unkalandriertem und (b) hoch-Temperatur-kalandriertem Karton, beschichtet mit einer Dispersionsfarbe auf Basis von Styrol-Butadien.⁶⁴

Laut SCHUMAN *et al.* kommt es beim Kalandrieren eines beschichteten Materials bei hohen Temperaturen zu einer Änderung der Fließeigenschaften der Beschichtung. Hierbei gehen die als Beschichtung verwendeten Polymere durch die Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der verwendeten Temperatur und der Glasübergangstemperatur des Polymeren von einem glasartigen in einen fließenden Zustand über. Der Kontakt mit den Kalandrierrollen führt zu einem Anhaften der Beschichtung an den Maschinenelementen. Im Falle eines Ablösens der Beschichtung kommt es zu einer ungewünschten Reduzierung des Glanzes und im Falle von Barrierebeschichtungen zu einer Steigerung des Wasserabsorptionsvermögens und der Sauerstoffdurchlässigkeit.⁶⁴

Abschließend erfolgt das Aufrollen des veredelten Papiers. In der Industrie werden üblicherweise mehrere Barrierschichten übereinander gestrichen. Diese können entweder in nassem Zustand aufeinander aufgetragen werden⁷⁶ oder in zwei separaten Beschichtungs- und Trocknungsschritten im Anschluss an die in Abb. 4.5 dargestellte Produktionsstrecke^{77,9,38,71}

Die hierbei verwendeten Materialien basieren wie in Tab. 4.1 dargestellt auf der Schmelze, Lösung oder Emulsion eines Binders.⁶⁷ Die Barriereigenschaften von Papier und Karton wurden herkömmlich über die Laminierung mit erdöl-basierten Produkten wie PE, PET und PP^{24,67,78}, die Beschichtung mit fluor-haltigen Derivaten^{24,78} und mit lösungsmittel-haltige Polymerlösungen⁷⁹ eingestellt. Durch die wachsenden Ansprüche der Verbraucher und der steigenden gesetzlichen Restriktionen steht die Entwicklung von zunehmend nachhaltigen Verpackungsmaterialien im Fokus der industriellen Forschung. Hierbei werden einige Anforderungen an die zu entwickelnden Materialien gestellt.⁸⁰ Es sollen weniger gefährliche Materialien verwendet werden. Das Laminieren und die Verarbeitung von lösungsmittel-haltige Farben führt zur Emission von sogenannten *volatile organic compounds* (VOC). Hierzu zählen unter anderem Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton oder Ethylacetat, Additive wie Mineralöl-basierte Entschäumer sowie Rest-Monomergehalte.⁸¹ Wasser-basierte Beschichtungen enthalten hingegen eine deutlich geringere Menge an flüchtigen organischen Substanzen und entsprechen somit den Richtlinien der Europäischen Union zur Verminderung der VOC.^{80,82} Seit 2000 wurde die VOC-Emission für Verpackungen um ca. 50% reduziert (Abb. 4.7).⁸³ Die zugrundeliegenden ISO-Normen zur Messung der VOC-Emission lauten ISO 11890-2 und ISO 17895.⁸¹

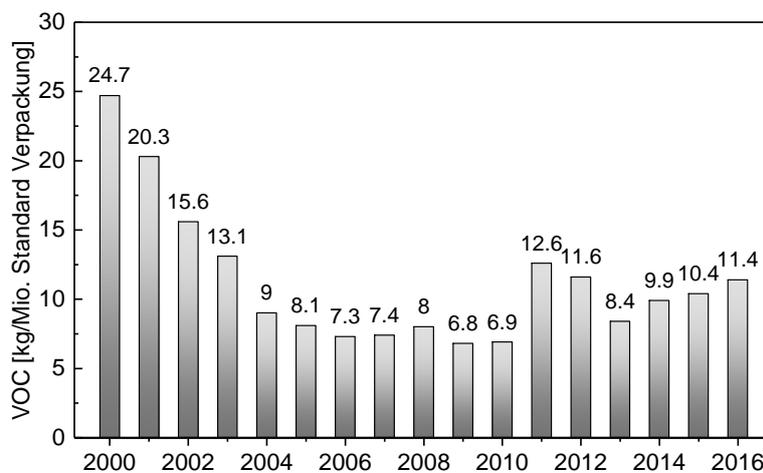


Abb. 4.7. Entwicklung der VOC-Emission in der Verpackungsindustrie von 2000 – 2016.⁸³

Bei der Entwicklung entsprechender Materialien wird zudem auf die biologische Abbaubarkeit bzw. die Kompostierbarkeit der Beschichtungen abgezielt.⁸⁰ Wasser-basierte Systeme sind häufig im Vergleich zu extrudierten Materialien kompostierbar. Dispersionsfarben sind zudem Ressourcen-schonender im Vergleich zu extrudierten Materialien. Die Entwicklung von Fluor-freien Beschichtungen ist auf der Basis des biologischen Abbaus bzw. der Kompostierung von besonderem Interesse.^{24,84,85} Die Entwicklung von wasser-basierten Dispersionsfarben als Barriere-material stellt daher aus ökologischen und ökonomischen Aspekten eine nachhaltige Alternative im Vergleich zu den herkömmlichen Produkten dar.^{8,86} Die am häufigsten verwendeten Dispersio-nen für Barrierebeschichtungen enthalten Polymere und Copolymere von Styrol^{8,74}, Butadien⁸, verschiedener Acrylate^{8,74,87} und Vinylacetat⁸ (Abb. 4.8).^{8,88}

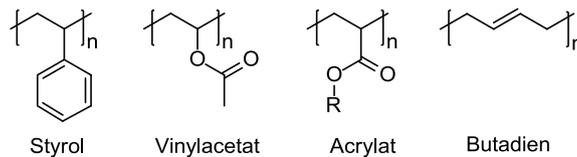


Abb. 4.8. Strukturen von eingesetzten Polymeren in wasser-basierten Dispersionen für Barrierebeschichtungen.⁸

4.2. Wasser-basierte Dispersionsfarben

Beschichtungen auf der Basis von Dispersionsfarben dienen in der Papier- und Kartonindustrie als Barriere material gegenüber Wasser, Wasserdampf, Fetten und Ölen, verschiedenen Gasen u.a. Sauerstoff, Aromen und Licht.^{38,74} Die Materialien müssen des Weiteren rillbar, faltbar sowie siegelbar, verklebbar und abriebfest jedoch nicht verblockend sein.^{74,89}

Wasser-basierte Dispersionsfarben sind Formulierungen aus einer Vielzahl von Komponenten. Sie bestehen zu einem Großteil aus Wasser und Polymerpartikeln sowie aus Pigmenten (Tab. 4.2). Das Wasser und die Polymerpartikel bilden den Binder und dienen dem Abbinden der Pigmente. Bei dem Binder kann es sich um Polymere oder Copolymere von Styrol⁷⁴, Butadien, verschiedener Acrylate^{74,87} und Vinylacetat handeln.^{8,88} Die Pigmente sind meist kostengünstig im Vergleich zum Binder und dienen der Einstellung der Opazität, der Farbaufnahme bei anschließendem Bedrucken, der Glätte, des Weißgrades und der Barriereeigenschaften.^{33,42,51,90} Den geringsten Massenanteil haben die Additive mit 1 bis 2 Gew.-%. Hierzu zählen Emulgatoren und Stabilisatoren, Rheologie-Modifizierer, Entschäumer, Hydrophobierungsmittel sowie Vernetzer.⁵¹ Additive haben trotz ihres geringen Massenanteils einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, die Filmbildung und die resultierenden Eigenschaften der Barrierebeschichtungen.^{55,91,92}

Tab. 4.2. Typische Bestandteile von wasser-basierten Dispersionsfarben.^{51,65}

Binder 25 – 69 Gew.-%	Pigmente 30 – 70 Gew.-%	Additive 1 -2 Gew.-%
z.B.	z.B.	z.B.
<ul style="list-style-type: none"> ▪ PVAc-, ▪ Styrol-Acrylat-, ▪ Styrol-Butadien-, ▪ Styrol-Butylacrylat- ▪ PVA 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kaolin ▪ Calciumkarbonat ▪ Bentonit ▪ Silica ▪ Titandioxid 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Emulgatoren, Stabilisatoren ▪ Rheologie-Modifizierer ▪ Entschäumer ▪ Hydrophobierungsmittel ▪ Vernetzer

4.2.1. Herstellung des Binders

Der Binder entspricht einer Dispersion kolloidaler Teilchen in einer kontinuierlichen wässrigen Phase. Polymerdispersionen werden als Latexes bezeichnet.⁹³ Die Herstellung der Latexes er-

folgt u. a. über die Emulsionspolymerisation. Die resultierenden Eigenschaften des Binders sind hierbei ein Produkt des Polymerisationsprozesses. Der Polymerisationsprozess wird maßgeblich durch die Polymerisationstemperatur⁹³⁻⁹⁵, die Fahrweise (Batch, Semi-batch)^{82,93,96-102} sowie die Rezeptur^{74,82,93,94,103} bestimmt. Die Reaktionsführung beeinflusst hierbei die Partikelgröße^{94,101,102} und -größenverteilung^{93,100,104}, die Viskosität^{98,103,105}, die Molekulargewichtsverteilung^{100,101}, die Partikelmorphologie^{93,95-97} und die Beschaffenheit der Oberfläche des Latex⁹⁷. Die Partikelgröße von kommerziell erhältlichen Dispersionen liegt zwischen 10 und 1000 nm.⁹³ Industriell relevante Dispersionen enthalten in der Regel einen Polymergehalt von 40 – 60 Gew.-%.⁹³ Für hohe Feststoffgehalte ist häufig die Zuhilfenahme der Semi-batch Fahrweise erforderlich.⁹⁸

Polymerdispersionen finden u.a. Anwendung als Bindemittel in Farben und Beschichtungen. Die Herstellung des Binders hat nicht nur einen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymerdispersion, sondern auch auf die resultierenden Eigenschaften der Produkte im jeweiligen Anwendungsbereich. Wichtige Eigenschaften sind die minimale Filmbildetemperatur (MFFT)^{54,106}, die Filmgüte⁹⁷, die Glasübergangstemperatur des Copolymers^{74,93,95}, die Klebrigkeit, die mechanischen Eigenschaften^{74,89,106} wie u.a. die Abriebfestigkeit und die Barriereigenschaften^{74,89}.

Zur Herstellung von Polymerdispersionen mithilfe der Emulsionspolymerisation werden vier Komponenten benötigt. Hierzu zählen die kontinuierliche, wässrige Phase, die diskrete Monomer-Phase, Emulgatoren bzw. Stabilisatoren sowie ein Radikalstarter.^{93,96}

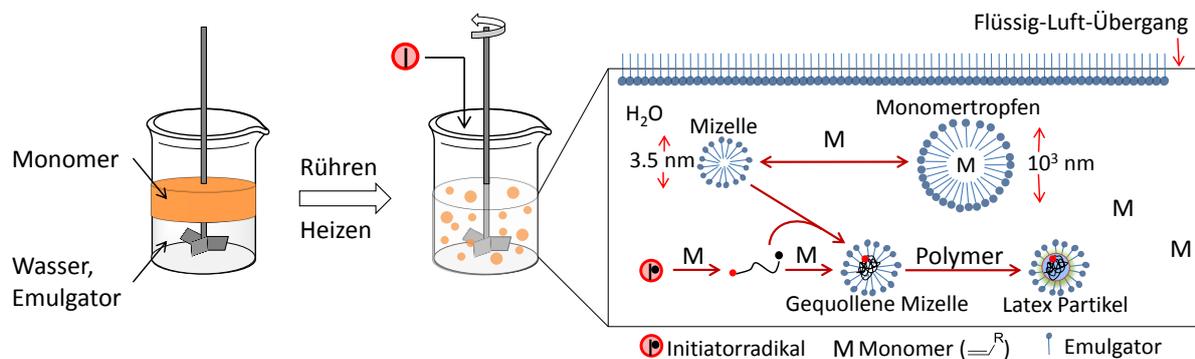


Abb. 4.9. Schematische Darstellung des Emulgierprozesses und des Mechanismus der Emulsionspolymerisation, angelehnt an die Graphik von GOKMEN *et al.*⁹⁶

Die qualitative Beschreibung des Mechanismus der Emulsionspolymerisation basiert auf den Arbeiten von HARKINS.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ SMITH und EDWART beschrieben die Emulsionspolymerisation quantitativ.^{110,111} Zunächst erfolgt die Emulgierung des heterogenen Systems. Nach der Entfernung von Radikalfängern wie beispielsweise Sauerstoff und der Erhitzung des Systems, erfolgt der Start der Polymerisation durch Zugabe des Initiators mit anschließendem Zerfall. Das Initiatorradikal reagiert mit in der Wasserphase gelösten Monomermolekülen zu einem wasserlöslichen Oligomerradikal (Abb. 4.9).^{96,112} Bei weiterer Reaktion mit dem Monomer kommt es zur Bildung

eines wasserunlöslichen Z-mers. Das hydrophobe Z-mer kann nun durch heterogene Nukleierung in die vorhandenen Mizellen eintreten.¹⁰⁸ Da die Oberfläche der Mizellen im Vergleich zu den Monomertropfen ca. um den Faktor 10^3 größer ist, ist ein Eintritt in die Mizellen wahrscheinlicher. Innerhalb der Mizellen ist die Konzentration des Monomeren größer als in der Wasserphase.⁹⁶ Aus diesem Grund steigt nach Eintritt des Z-mers in eine Mizelle die Polymerisationsgeschwindigkeit an. Durch den Eintritt des Z-mers in die Mizelle und das Wachstum kommt es zur Bildung von Latex Partikeln (Abb. 4.9).¹¹³ Eine zweite Möglichkeit ist die homogene Nukleierung.^{113,114} Hierbei werden wasserunlösliche Polymerketten von den in der Wasserphase gelösten Emulgatoren stabilisiert. Anschließend kommt es zur Diffusion von Monomereinheiten in die Partikel und zum Partikelwachstum.

Die homogene Nukleierung spielt insbesondere bei der Verwendung von Monomeren mit hoher Wasserlöslichkeit wie beispielsweise Vinylacetat, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure bzw. Methacrylsäure eine große Rolle.^{112,115} Die homogene Nukleierung ist des Weiteren bei Abwesenheit von Mizellen d.h. bei Arbeiten unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) von Bedeutung.¹¹⁶ Bei wasserunlöslichen Monomeren und oberhalb der CMC läuft bevorzugt die heterogene Nukleierung ab.

4.2.2. Kolloidale Stabilität von Bindern

Die Emulgiermittel und ihre Mischbarkeit bilden die Basis von Heterophasenpolymerisationen wie der Emulsionspolymerisation. Die Emulgiermittel sorgen jedoch nicht nur bei der Emulsionspolymerisation für die kolloidchemische Stabilisierung. Sie schützen die hergestellte Dispersion während des Transportes sowie der Lagerung gegen Agglomeration. Des Weiteren wirken Emulgiermittel einer Scher-induzierten Agglomeration und anderen mechanischen und chemischen Belastungen bei der Formulierung der Dispersionsfarbe entgegen.⁸¹ Bei den Emulgiermitteln werden anionische und kationische Emulgatoren⁹³, polymere Stabilisatoren¹⁰³ sowie natürliche, oberflächenaktive Materialien wie Stärke⁹³ und Gelatine⁹³ unterschieden. Bei der Stabilisierung wird hierbei zwischen der elektrostatischen und der sterischen Stabilisierung unterschieden (Abb. 4.10).

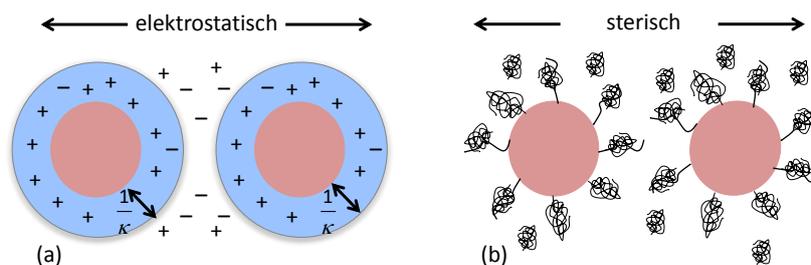


Abb. 4.10. Schematische Darstellung der (a) elektrostatischen und (b) sterischen Stabilisierung von kolloidalen Teilchen.⁸¹

Eine elektrostatische Stabilisierung erfolgt durch niedermolekulare anionische oder kationische Emulgatoren. Die elektrostatische Stabilisierung ist insbesondere bei der Partikelnukleierung von Bedeutung.^{81,103} Erste verständliche Untersuchungen zur kolloidalen Stabilität von elektrostatisch stabilisierten Systemen wurden in den 40ziger Jahren von DERJAGUIN, LANDAU, VERVEY und OVERBEEK durchgeführt. Die Untersuchungen sind zusammengefasst als DLVO-Theorie bekannt.⁵¹ Die kolloidale Stabilität entspricht laut der DLVO-Theorie der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei isolierten Teilchen. Die beiden wichtigsten Wechselwirkungen sind hierbei die attraktiven und die repulsiven Wechselwirkungen.^{51,113}

Die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen sind gemäß Gl. 4.1 mithilfe des Radius R des Partikel, dem *centre-to-centre* Abstand r der Partikel und der HAMAKER Konstante A beschrieben. Die HAMAKER Konstante wird experimentell bestimmt und ist von der Dielektrizitätskonstante und den Materialdichten der Partikel und des Mediums abhängig.

$$V_{vdw} = -\frac{AR}{12(r-2R)} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Die elektrostatische Abstoßung der Ionen wirkt den attraktiven Wechselwirkungen und somit der Koagulation der Teilchen entgegen. Die Repulsionsenergie $V_{\text{Repulsion}}$ wird mithilfe der folgenden Gleichung (Gl. 4.2) beschrieben.^{113,117}

$$V_{\text{Repulsion}} = 2\pi\epsilon\epsilon_0R\psi^2 \exp(-\kappa(r-2R)) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Hierbei entsprechen ϵ und ϵ_0 der Permittivität des Mediums und des Vakuums, ψ dem Oberflächenpotential und $1/\kappa$ der Ausdehnung der Doppelschicht. $1/\kappa$ ist ein Maß für die Ionenstärke des kolloidalen Systems.

Gemäß der DLVO-Theorie werden die repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen addiert. Bei kleinen *centre-to-centre* Abständen dominieren die attraktiven Wechselwirkungen. Die elektrostatische Abstoßung wirkt sich üblicherweise über einen größeren Bereich aus als die VAN-DER-WAALS Kräfte. Das Gesamtpotential besitzt aufgrund dessen einen repulsiven Charakter (Abb. 4.11).

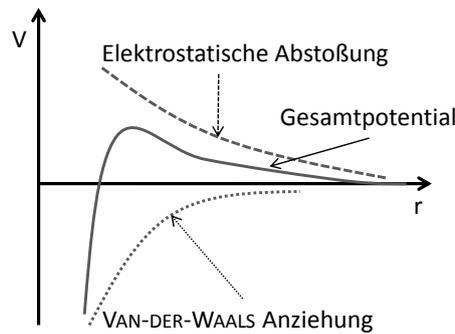


Abb. 4.11. Potentialkurven der elektrostatischen Abstoßung, der VAN-DER-WAALS Kräfte und des Gesamtpotentials gemäß der DLVO-Theorie.⁵¹

Eine Erhöhung der Ionenstärke führt zu einer Abnahme des Gesamtpotentials. Wenn die attraktiven Kräfte überwiegen, wird das System instabil. Aufgrund dessen wirken sich pH-Wert sowie starke Temperaturänderungen in Systemen mit ionischen Emulgatoren negativ auf die kolloidale Stabilität der Dispersion aus.^{51,117} Eine Transport- und Lagerstabilität ist im Zusammenhang mit ausschließlich ionisch stabilisierten Systemen daher häufig schwierig.^{51,81}

Nicht-ionische Stabilisatoren sind häufig polymerer Natur und besitzen einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil.¹¹⁷ Ein nicht-ionisches Tensid ist beispielsweise Polyvinylalkohol.^{96,98,105,118} Der Einsatz von nicht-ionischen Emulgiermitteln beruht auf der sterischen Stabilisierung der kolloidalen Teilchen. Nicht-ionische Stabilisatoren bilden analog zu ionischen Emulgatoren eine Schutzschicht um die Latexteilchen (Abb. 4.10). Die sterische Stabilisierung ist abhängig von der Überlappungskraft Latexteilchen und dem osmotischen Druck (Abb. 4.12). Die Überlappungskraft und der osmotische Druck sind wiederum abhängig vom Gyrationradius. Wird der Abstand zwischen den Teilchen kleiner als die Ausdehnung der nicht-ionischen Stabilisatoren können sich diese nicht mehr zwischen den Latexpartikel anlagern. Aufgrund dessen kommt es zur Ausbildung von lokal unterschiedlichen chemischen Potentialen. Zwischen den Latexpartikeln befindet sich in diesem Fall die Wasserphase ohne Stabilisatoren. In der umliegenden Lösung ist der nicht-ionische Stabilisator gelöst. Durch den Potentialunterschied wirkt eine Kraft auf die Latexpartikel, welche proportional zum osmotischen Druck der Polymerlösung ist. Es kommt durch den äußeren Druck auf die Latexpartikel zu einer Annäherung. Die Annäherung wird durch die attraktiven Kräfte zwischen den Latexpartikeln verstärkt. Eine fortlaufende Annäherung der Latexpartikel führt zur Koagulation.¹¹⁹

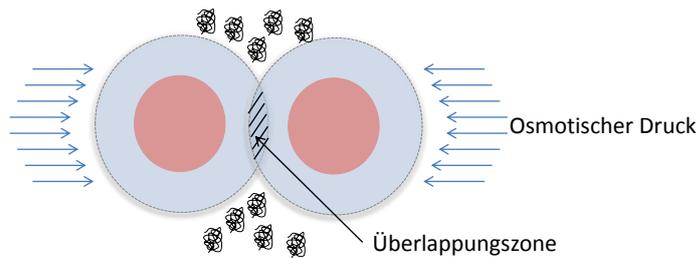


Abb. 4.12. Verarmungserscheinungen von oberflächenaktiven Substanzen an der Oberfläche von kolloidalen Teilchen unter Verwendung von nicht-ionischen Stabilisatoren.¹¹⁹

Die stabilisierenden Eigenschaften von nicht-ionischen Emulgiermitteln sind abhängig von der Temperatur. Dies beruht auf einer Änderung der Löslichkeit bei Veränderung der Temperatur. Eine charakteristische Größe für nicht-ionische Stabilisatoren ist der *Cloud point*. Der *Cloud point* gibt die Temperatur an, bei der die Löslichkeit des Stabilisators stark herabgesetzt ist und es zu einer Phasenseparation kommt.¹¹⁷

Eine effektive sterische Stabilisierung erfordert eine starke Adsorption der Stabilisatoren und eine hohe Packungsdichte der hydrophoben Segmente.¹¹⁷ Im Vergleich zu ionischen Emulgatoren sind nicht-ionische Stabilisatoren häufig weniger geeignet für den Einsatz zur Partikelnukleierung.¹⁰³ Sie spielen jedoch eine große Rolle für die Transport und Lagerstabilität der Polymerdispersionen.¹¹⁷ Sowohl ionische als auch nicht-ionische Emulgiermittel haben Vor- und Nachteile. In der Industrie werden daher häufig Mischungen unterschiedlicher Emulgiermittel eingesetzt.¹²⁰

4.2.3. Saatemulsionspolymerisation

Die Saatemulsionspolymerisation ist eine Synthesetechnik zur Herstellung von Latexpartikeln mit definierter Partikelgrößenverteilung^{121–123}, Molekulargewichtsverteilung¹²² und Oberflächenmorphologie^{124,125}. Weiterhin erlaubt sie eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche^{124–127}. Komposite Latexpartikel werden häufig über eine mehrstufige Saatemulsionspolymerisation hergestellt. Der erste Schritt ist die Herstellung einer monodispersen Saat definierter Größe. Im zweiten Schritt werden in Anwesenheit der feinteiligen Saat ein oder mehrere Monomere polymerisiert.¹²² Die Saat entspricht mit einem Massenanteil von höchstens 5 % lediglich einem geringen Prozentanteil an dem resultierenden Polymerlatex. Die Eigenschaften der Saatpartikel können daher vernachlässigt werden.¹²² Die Saatemulsionspolymerisation führt zur Ausbildung definierter Partikelmorphologien wie der Core-shell-^{124–128} und invertierten Core-Shell-Struktur¹²² sowie komplexen phasenseparierten Systemen wie Hemisphären^{122,127}, Sandwich-¹²², Raspberry-ähnlichen^{122,125,128}, Eichel-förmigen¹²⁸ und ellipsoiden-Strukturen¹²². Die Kontrolle der Partikelmorphologie ist von großer Bedeutung für den Anwendungsbereich des Binders beispielsweise im Klebstoff- und Beschichtungssektor.^{128,129}

Saatpolymerisationen werden in batch-, semi-batch- sowie kontinuierlichen Prozessen eingesetzt.¹²³ Im Rahmen der Saatpolymerisation wird eine definierte Anzahl feinteiliger Saatpartikel vorgelegt.¹²² Die Anzahl der Partikel bleibt im Verlaufe der Saatpolymerisation konstant.¹²³ Eine Partikelnukleierung ist hier unerwünscht (Abb. 4.13c).¹²² Die Größe der Saatpartikel ist von großer Bedeutung bei der Saatpolymerisation. Die Verwendung von möglichst kleinen Partikeln im Bereich von 30 nm führt zur Verminderung der Partikelneubildung bedingt durch das Prinzip der OSTWALD-Reifung.¹²³ Eine weitere Größe zur Vermeidung der Partikelneubildung ist die kritische Mizellenkonzentration (CMC). Zur Vermeidung von Partikelneubildung wird bei der Saatpolymerisation mit Emulgatorkonzentrationen unterhalb der CMC gearbeitet.^{116,130}

Partikelwachstum und Monomerverarmung verlaufen bei der Saatpolymerisation ähnlich zur Emulsionspolymerisation (Abb. 4.13a, b). Zum Start der Polymerisation wird üblicherweise ein wasser-löslicher Initiator verwendet.¹²³ Dieser reagiert mit dem in der Wasserphase gelösten Monomeren zu einem Oligomerradikal. Oligomerradikale können sich nun entweder an der Oberfläche der Saatpartikel anlagern (Abb. 4.13a) oder mit weiterem Monomeren zu einem wasserunlöslichen Z-mer reagieren. Das Z-mer reagiert in Abhängigkeit von den oben genannten Bedingungen (Saatpartikelgröße, CMC etc.) nun entweder zu neuen Partikeln (Abb. 4.13c)¹²² oder wachsen auf die Saatpartikel auf (Abb. 4.13 b).¹³¹

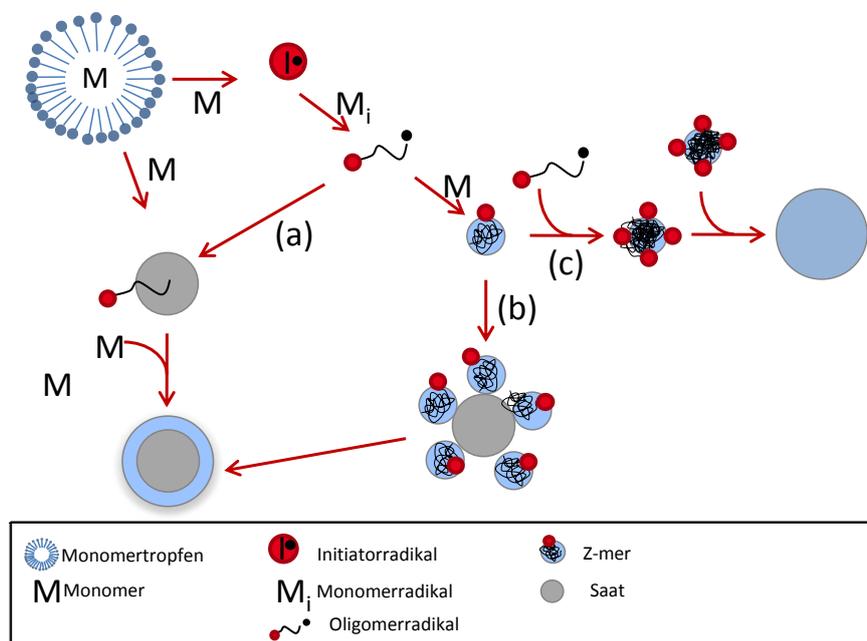


Abb. 4.13. Schematische Darstellung der Saatemulsionspolymerisation, angelehnt an die Graphik von VOGEL *et al.*¹³¹

4.3. Latex Rheologie

Dispersionsfarben müssen hinsichtlich ihrer Anwendungsanforderungen häufig optimiert werden. In Abhängigkeit von der Anwendung werden bestimmte Anforderungen an die Pigmentdis-

pergierbarkeit, die Nivellierung des Auftrages und damit die Filmgüte, das Auftragsgewicht und die Filmdicke gestellt (Abb. 4.14). Diese Eigenschaften werden größtenteils über die rheologischen Eigenschaften der Streichfarbe eingestellt.¹³²

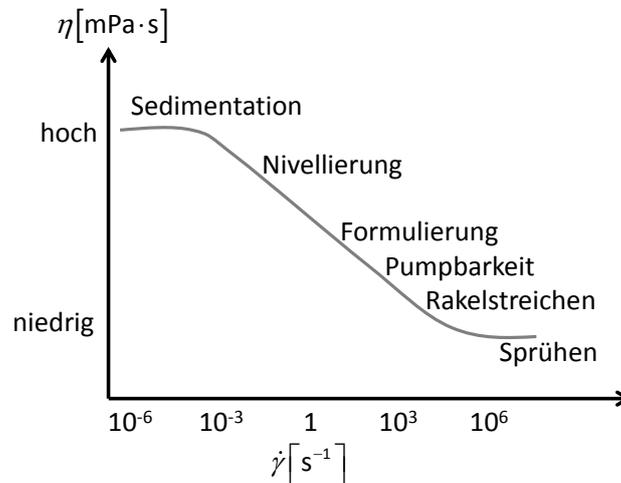


Abb. 4.14. Erforderlicher Viskositätsbereich für verschiedene technische Anwendungsbereiche für Streichfarben unter der Einwirkung von Scherkräften, angelehnt an die Graphik von Malvern Instruments.⁹²

Die gewünschten, rheologischen Eigenschaften werden über Verdicker eingestellt. Hierbei wird zwischen Cellulose-basierten Verdickern, *hydrophobically modified alkali swellable emulsions* (HASE) und *hydrophobically modified ethylene oxide urethanes* (HEUR) unterschieden.¹²² Cellulose-basierte Verdicker sind natürliche, wasserlösliche Polymere. Die verdickende Wirkung der Cellulosederivate beruht auf deren Wechselwirkung mit der wässrigen Phase.¹²² HASE-Verdicker sind carboxy-funktionalisierte Polyacrylatdispersionen. Die Viskosität von HASE-Verdickern ändert sich durch Variation des pH-Wertes. Hierbei kommt es zur Quellung und zur Verdickung der Dispersionsfarbe. Durch das hydrophobe Polymerrückgrat kommt es des Weiteren zu Wechselwirkungen mit den Latexpartikeln der Dispersionsfarbe. HEUR-Verdicker sind Polyethylenglykol gecappte Polyurethane. Sie gehen ebenfalls assoziative, hydrophobe Interaktionen mit den Latexpartikeln ein. Der Verdickungsmechanismus beruht auf der Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes.^{51,122}

Die rheologischen Eigenschaften von Dispersionsfarben werden neben der Viskosität anhand der Fließspannung, der Thixotropie und der visko-elastischen Eigenschaften charakterisiert. Die Fließspannung entspricht bei Anlegung einer Scherkraft der Spannung die aufgewendet werden muss, um das Material von einem ruhenden in einen fließenden Zustand zu versetzen, sowie dem umgekehrten Zustand. Für ein nicht-newtonisches Fluid gilt für die Fließspannung die folgende Formel (Gl. 4.3) gemäß des HERSHEL-BULKLEY Modells.¹³² Die Spannungsdifferenz ist proportional zur Scherrate.

$$\sigma - \sigma_0 = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Gl. 4.3

Hierbei entspricht σ der aufgewendeten Spannung und σ_0 der Fließspannung, K die Kontinuität der Viskosität bei einer definierten Scherrate $\dot{\gamma}$ und n dem Fließindex. Ist der Fließindex größer eins, kommt es zu einer Scher-Verdickung. Von einer Scher-Verdünnung wird bei Fließindizes kleiner eins gesprochen.¹³² Die Fließspannung wird in Abhängigkeit vom zu untersuchenden System mit verschiedenen Scherspannungs-, Kriech- und Oszillationsexperimenten ermittelt.⁹²

Scherverdünnendes Verhalten ist neben der Scherrate zudem von der Beanspruchungszeit abhängig. Eine zeitabhängige Scher-Verdünnung wird als Thixotropie bezeichnet. Die zeitabhängige Scherverdünnung bzw. die Erholung wird durch die kurzzeitige Anlegung von hohen Scherraten ermittelt (Abb. 4.15).

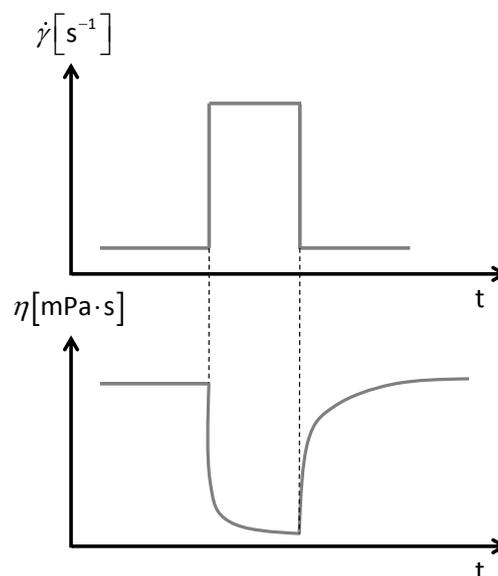


Abb. 4.15. Stufen-Scher-Experiment zur Ermittlung von Thixotropie Verhalten.⁹²

Die viskoelastischen Eigenschaften lassen Aussagen über die Mikrostruktur u.a. die Stabilität von formulierten Dispersionsfarben zu. Viskoelastische Eigenschaften werden mithilfe des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' über Oszillationsexperimente erhalten (Abb. 4.16).

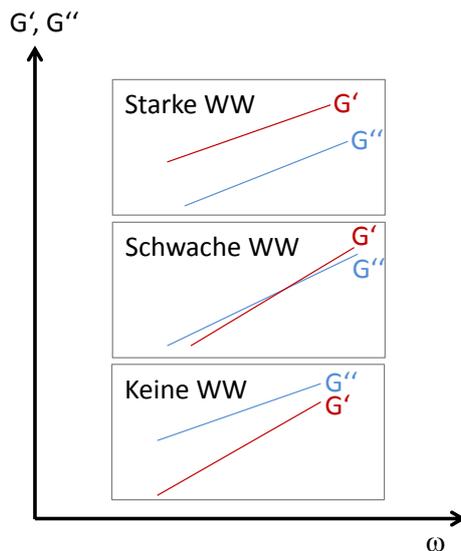


Abb. 4.16. Darstellung der viskoelastischen Eigenschaften anhand von G' und G'' in Abhängigkeit von dem Wechselwirkungszustand der dispergierten Partikel.⁹²

Attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen Latexpartikeln, Pigmenten, Verdickern und Emulgiermitteln beeinflussen die Fließspannung, Thixotropie und die viskoelastischen Eigenschaften der Dispersionsfarben. In Abhängigkeit von der Anwendung muss ein Ausgleich zwischen diesen drei Faktoren gefunden werden.^{92,132}

4.4. Filmbildung

Als Filmbildung wird die Transformation einer stabilen Polymerdispersion in einen kontinuierlichen Film bezeichnet. Der Filmbildungsprozess wird in drei Schritte unterteilt (Abb. 4.17): (1) Trocknung, (2) Partikeldeformation und (3) Diffusion.⁵¹

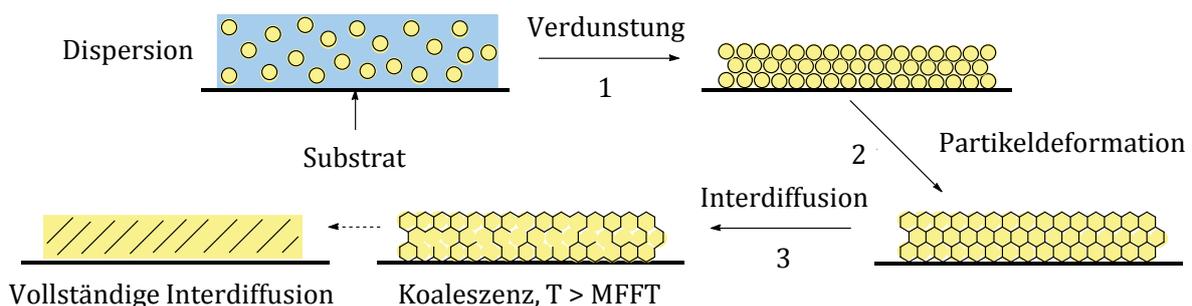


Abb. 4.17. Filmbildungsmechanismus von wasser-basierten Polymerdispersionen in drei Phasen: (1) Verdunstung von Wasser, (2) Partikeldeformation, (3) Interdiffusion.

Nach der Applikation einer Polymerdispersion auf einem Substrat kommt es in der ersten Phase zur Verdunstung von Wasser und zur Ausbildung einer dichtesten Packung von Polymerpartikeln. Diese füllen im Falle von monodispersen Systemen 64 % des Volumens. Das Wasser besetzt die Hohlräume zwischen den Polymerpartikeln. Die Diffusions- und Verdampfungsrate des Wassers ist entscheidend für den Trocknungsprozess und die Filmgüte. Bei Vergleichsweise kleinen

Diffusionsraten des Wassers kommt es zu einer Akkumulation der Polymerpartikel an der Grenzfläche zur Atmosphäre. Gemäß OKUBO *et al.* ist das Ende der ersten Phase der Filmbildung mit der Bildung einer Polymerhaut über dem Latex verbunden.¹³³ BUTT *et al.* berichtete von einer optischen Beobachtung dieser Hautbildung mittels AFM.^{87,134} KEDDIE *et al.* beobachtete, dass die Trocknungsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängig ist. Die Trocknungstemperatur beeinflusst die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers und die Partikeldeformation in der zweiten Phase.¹³⁵ Hierbei kommt es zu einer weiteren Annäherung der Polymerpartikel. Durch diese Annäherung erfahren die sphärischen Latexpartikel eine Deformation. Es resultiert eine hexagonale Morphologie. Die Partikel lagern sich weiterhin zu einer dichtesten Packung zusammen. In der letzten Phase der Filmbildung kommt es bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur zur Interdiffusion der Polymerpartikel. Polymerketten diffundieren hierbei in benachbarte Polymerpartikel. Es kommt zur Ausbildung eines kontinuierlichen Films.⁵¹ Eine unvollständige Filmbildung deutet auf eine ungenügende Partikeldeformation und Polymerinterdiffusion hin.¹³⁶

Die Phasen der beschriebenen Filmbildung überschneiden sich zeitlich und finden typischerweise über die Gesamtfläche des Filmes verteilt nicht einheitlich statt. Inhomogenitäten in der Dispersion, dem Substrat, der Temperatur und der Position im Film können zudem zu Unterschieden in der Filmgüte führen.⁵¹

Im Falle von gelösten Polymeren kommt es direkt nach Beginn des Verdampfens von Lösungsmittel (Phase 1), z.B. Wasser wie im Falle von Polyvinylalkohol (PVA), zum Anstieg der lokalen Konzentration von Polymerketten und zur Ausbildung von Verschlaufungen. Bei vollständigem Verdampfen des Wassers kommt es auch bei gelösten Polymersystemen zur Bildung eines festen Polymerfilms.⁵⁶

4.5. Einfluss der Komponenten der Formulierung auf die Filmbildung

Bei wasser-basierten Dispersionsfarben ist die Herstellung, die Filmapplikation, die Filmbildung und die Trocknung von Komponenten wie den Latexpartikeln, Emulgatoren, Entschäumern, Rheologiomodifizierern und Koaleszenzmitteln abhängig.⁵⁶ Der Einfluss der einzelnen Additive wird im Folgenden erläutert.

Einer der wichtigsten Faktoren bei der Filmbildung ist die Glasübergangstemperatur. Eine Koaleszenz und Partikelinterdiffusion ist nur bei Trocknungstemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur möglich.¹²³ Bei der Filmbildung kann es bedingt durch Kapillarkräfte zu einer Materialkompression kommen. Bei Materialien mit einer hohen Glasübergangstemperatur können die Latexpartikel aufgrund ihrer hohen Steifigkeit nicht deformieren. Die Kompression des Materials geht aufgrund dessen mit einer Rissbildung einher (Abb. 4.18).⁵¹

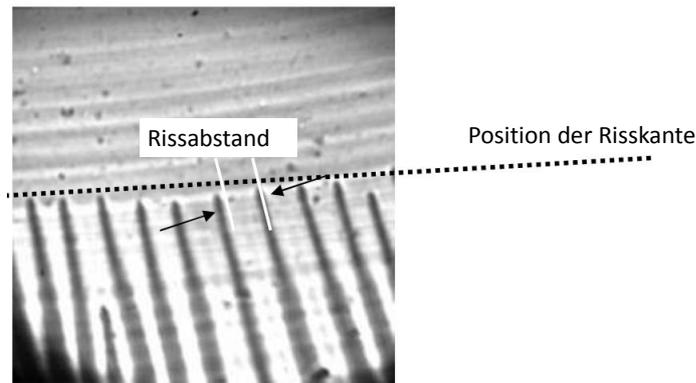


Abb. 4.18. Rissbildungen bei der Filmbildung mit konstanten Rissabständen und einer definierten Risskante für alle entstandenen Risse.⁵¹

Eine Möglichkeit zur Verminderung der Glasübergangstemperatur ist die Zugabe von Koaleszenzmitteln.⁵¹ Die Zugabe von Koaleszenzmitteln führte gemäß TOUSSAINT *et al.* zu einer Verminderung der Glasübergangstemperatur von Polystyrol ($T_g = 100\text{ °C}$). Eine Filmbildung war hierdurch bei Raumtemperatur möglich.^{51,137}

Vernetzer verbessern die Interdiffusion der Polymerketten während der Filmbildung von Dispersionen (Abb. 4.19). Dies konnte u.a. am Beispiel von Adipinsäuredihydrazid vernetzten Polymerfilmen auf der Basis von Diacetonacrylamid-Copolymeren gezeigt werden.⁹⁷ Es kommt hierbei zu einer Erhöhung der Filmhomogenität und Verringerung von Rissbildungen.^{91,97} Bei der Vernetzung muss zwischen der unerwünschten, frühzeitig eintretenden Vernetzung während der Lagerung und der erwünschten Trocknungs-induzierten Vernetzung unterschieden werden.⁵¹ Bei der Vernetzung kann des Weiteren zwischen der physikalischen und der chemischen Vernetzung unterschieden werden.⁸²

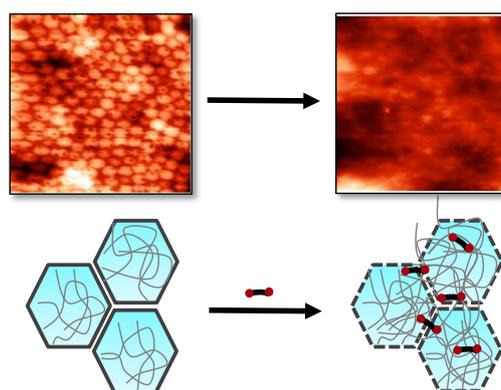


Abb. 4.19. AFM-Aufnahmen und schematische Darstellung der erhöhten Interdiffusion durch chemische Vernetzung, angelehnt an das Bild von SCHULZ *et al.*⁹¹

ARMSTRONG und WRIGHT untersuchten die Abhängigkeit der Filmgüte von der Größe der Latexpartikel. Eine erhöhte Filmqualität konnte hierbei mit Latexpartikeln mit einer Größe von 105 nm erzielt werden im Vergleich zu Partikeln mit einer relativ großen Partikelgröße von

750 nm.^{54,138} Die höhere Filmgüte bei der Verwendung von Latexes mit kleineren Partikelgrößen wurde auf die höhere Koaleszenz der Partikel bei der Interdiffusion zurückgeführt. Einen weiteren Einfluss könnte hierbei zudem die höhere Verdampfungsrate des Wassers bei kleineren Partikeln mit geringeren Zwischenraumvolumina besitzen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers ist abhängig von der Glasübergangstemperatur des Polymers. Dispersionsfarben mit harten Latexpartikeln trocknen gemäß KEDDIE *et al.* zweimal schneller als Formulierungen mit weichen Polymerpartikel.^{54,123,135} Analog zu den Polymerpartikeln wurde die Höhe des Pigmentanteils als Einflussparameter für die Filmbildung bei Verwendung von Pigmentpartikeln ermittelt. Pigment-Binder-Verhältnisse, die die Ausbildung eines geschlossenen Films zulassen, werden durch die kritische Pigmentvolumenkonzentration (CPVC) bestimmt.¹²³

Die Partikelmorphologie bzw. deren Anisotropie spielt für die Filmbildung im Hinblick auf die Bildung einer dichtesten Packung und die Koaleszenz eine wichtige Rolle.¹²³ Die Morphologie von dispergierten Partikeln wie Latexpartikeln und Pigmenten sowie Rheologiemodifizierer beeinflussen des Weiteren die rheologischen Eigenschaften der Dispersionsfarben. Die rheologischen Eigenschaften haben einen Einfluss auf die Nivellierung der Streichfarbe auf dem Substrat.¹²³ Durch die vollständige Nivellierung kommt es zur Ausbildung eines geschlossenen Films.

Neben den thermischen Eigenschaften und den prozessabhängigen Parametern wie der Partikelgröße und der Morphologie der Latexpartikel hat auch die Funktionalität der Oberfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Filmbildung. Polare Gruppen und mit Wasser quellbare Polymere auf der Partikeloberfläche führen zur Ausbildung einer Membranphase in dem sich bildenden Polymerfilm. Diese Phase wirkt wie eine Barriere und somit der Partikelinterdiffusion entgegen.¹²³

Die Stabilisierung der Latexpartikel durch Emulgatoren und Stabilisatoren erschwert die Filmbildung häufig.⁵⁴ BROWN *et al.* berichtete, dass die Filmbildung erst ablaufen kann, sobald attraktive Kräfte zwischen den Partikeln die repulsiven Kräfte überwinden.¹³⁹ Im Gegensatz zu BROWN *et al.* stellt die Gruppe um DILLON die Trocknung und Partikelkoaleszenz als zwei separierte Schritte dar.¹⁰⁶ Die Ausbildung eines kontinuierlichen Films entsteht laut DILLON *et al.* durch das Sintern der Latexpartikel in trockenem Zustand. Gemäß SHEETZ *et al.* ist die Partikeldeformation und Koaleszenz ein Resultat des osmotischen Druckes.^{54,140}

4.6. Transport-Mechanismen durch Polymerfilme

Polymere finden aufgrund ihrer guten Barriereigenschaften häufig Anwendung in Bereichen wie der Verpackungsindustrie, als Schutzschichten beispielsweise in der Automobilindustrie und für die Gasseparation.¹⁴¹ In der Lebensmittelbranche werden Barrierewirkungen gegenüber

Wasser, Fetten, Aroma sowie Sauerstoff gefordert.^{6,8,38} Für herkömmlich in der Lebensmittelindustrie verwendete, extrudierte Polymere wie PE, PET und PP liegen die Sauerstoffbarrieren zwischen 50 und 7750 cc/m²d und die Wasserdampfbarrieren zwischen 6 und 31 g/m²d (Tab. 4.3).^{38,142-144}

Tab. 4.3. Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff (Oxygen Transmission Rate, OTR) und Wasserdampf (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) ausgewählter Polymere mit Anwendung im Lebensmittelsektor. Die Daten wurden bei Schichtdicken von 25 µm erzielt. Die OTR wird nach der ASTM D3985-05 und die WVTR nach den Normen ASTM E 96, DIN 53122-1, ISO 2528, TAPPI T 448 und T 464 bestimmt.^{38,142-144}

Polymer	OTR bei 25 °C, 0 % rF (cc/m ² d)	WVTR bei 38 °C, 90 % rF (g/m ² d)
LDPE	7750	16 – 31
HDPE	1550 – 3100	6
EVOH	0.08 – 0.19	22 – 124
PA	15 – 30	155
PET	50 – 90	16 – 23
PVC	465 – 9300	31 – 465
PS	3100 – 4500	109 – 155
PP	1550 – 2480	6

Das Wasserabsorptionsvermögen von Papier und Pappe wird üblicherweise mit dem Cobb₆₀ Wert angegeben (ISO 535).⁸ Für wasser-abweisende Dispersionsfarben werden Cobb₆₀ Werte von 20 g/m² erwartet. Die Verwendung von hydrophoben Leimungsmitteln wie Paraffinwachsen, Polyurethane und Styrol-Copolymere ermöglicht eine Erhöhung der wasser-abweisenden Wirkung und eine Verringerung des Cobb₆₀ Wertes unter 10 g/m².^{6,8}

Die stetige Weiterentwicklung derartiger Materialien bedingt das Verständnis der zugrunde liegenden Transportmechanismen von Molekülen durch die Barrieremembran.^{119,141} Der Transport eines Kontaminanten durch die Membran wird als Materialeigenschaft des Polymeren betrachtet. Dieser Prozess wird als Lösungs-Diffusions-Mechanismus bezeichnet.¹⁴¹ Der Lösungs-Diffusions-Mechanismus kann in fünf Schritte unterteilt werden (Abb. 4.20). Zunächst kommt es unter höherem Partialdruck p_1 des Kontaminanten zur Diffusion durch die Grenzschicht der Membran mit der Stärke δ_1 (*up-stream side*). Der Kontaminant wird durch chemische Wechselwirkungen oder durch die Solubilisierung von der Polymermembran absorbiert. Innerhalb der Polymermembran kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten $\Delta c_1 c_2$. Es erfolgt die Diffusion des Kontaminanten durch die Membran der Stärke L , eine Desorption an der Membranseite mit niedrigerem Partialdruck p_2 (*down-stream side*) und eine Diffusion durch die Grenzschicht mit der Stärke δ_2 auf der *downstream side*.¹⁴¹

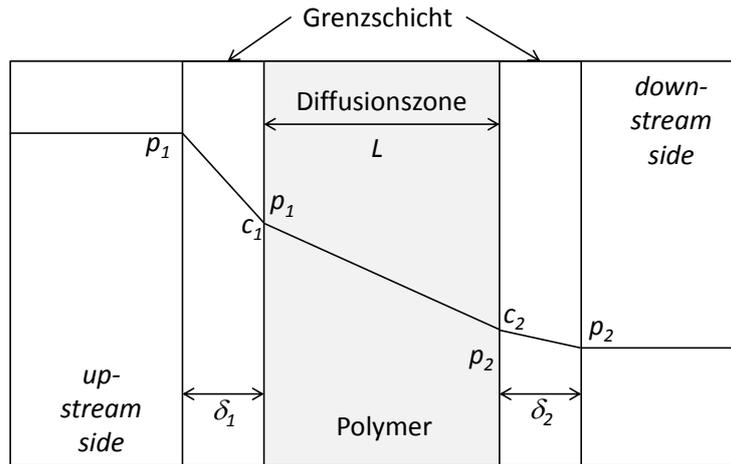


Abb. 4.20. Schematische Darstellung des Lösungs-Diffusions-Mechanismus.¹⁴¹

Das Produkt des Lösungs-Diffusions-Mechanismus ist die Permeation eines Moleküls (Gl. 4.4).

$$P = D \cdot S \quad \text{Gl. 4.4}$$

P entspricht dem Permeations-, D dem Diffusions- und S dem Solubilitätskoeffizienten. Die einzelnen Vorgänge des Lösungs-Diffusions-Mechanismus werden im Folgenden beschrieben.

Die Diffusion beschreibt den Transport von kleinen Molekülen (Flüssigkeiten, Dämpfen, Gasen) durch ein System (z.B. Polymermembran) aufgrund von zufälligen, molekularen Bewegungen. Der Diffusionsfluss J wird mithilfe des 1. FICK'schen Gesetzes beschrieben (Gl. 4.5). Hierbei gilt die Einschränkung, dass die Konzentration des Kontaminanten keine Funktion der Zeit ist und die Diffusion nur in eine Richtung läuft.¹⁴¹

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Hierbei entspricht J dem Diffusionsfluss und ∂x der Änderung nach dem Ort. Falls die Konzentration sowohl einer örtlichen und als auch einer zeitlichen Änderung unterliegt, wird die Diffusion durch das 2. FICK'sche Gesetz beschrieben (Gl. 4.6).

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die FICK'schen Gesetze können nur angewendet werden, wenn der Diffusionsprozess sehr viel langsamer ist als die Relaxation des Polymeren.

Eine weitere wichtige Größe ist die Solubilität. Bei einer gegebenen Temperatur wird die lokale Konzentration eines Kontaminanten in der Polymermembran gelöst. Diese kann über die folgende Gleichung in die Beziehung zum Druck p gesetzt werden (Gl. 4.7).

$$c = S(c)p \quad \text{Gl. 4.7}$$

$S(c)$ entspricht dem Solubilitätskoeffizienten. Dieser kann bedingt durch die Polymer-Kontaminant-Wechselwirkung und die Gaskondensierbarkeit entweder konzentrations- oder druckabhängig sein. Bei geringen Drücken und idealen Gasen, findet das HENRY-Gesetz mit der Proportionalitätskonstante k_D Anwendung (Gl. 4.8).¹⁴¹

$$c = k_D p \quad \text{Gl. 4.8}$$

Bei wasser-basierten Dispersionsfarben sind die Barriereigenschaften neben den prozessabhängigen Parametern insbesondere von den Komponenten der Formulierung abhängig. Allgemein haben alle Komponenten, die die Bildung eines geschlossenen Filmes unterstützen, einen entscheidenden Einfluss auf die Barriereigenschaften (siehe 4.5).¹⁴⁵

Die thermischen, mechanischen und Barriereigenschaften von Polymerfilmen stehen des Weiteren wie nachfolgend gezeigt in engem Zusammenhang mit der chemischen Struktur des Polymeren.¹³⁶ Die Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Fetten werden über die Hydrophobizität des Polymermaterials bestimmt. Die Hydrophobizität steigt hierbei mit der Anzahl und der Länge an hydrophoben Gruppen (Abb. 4.21).

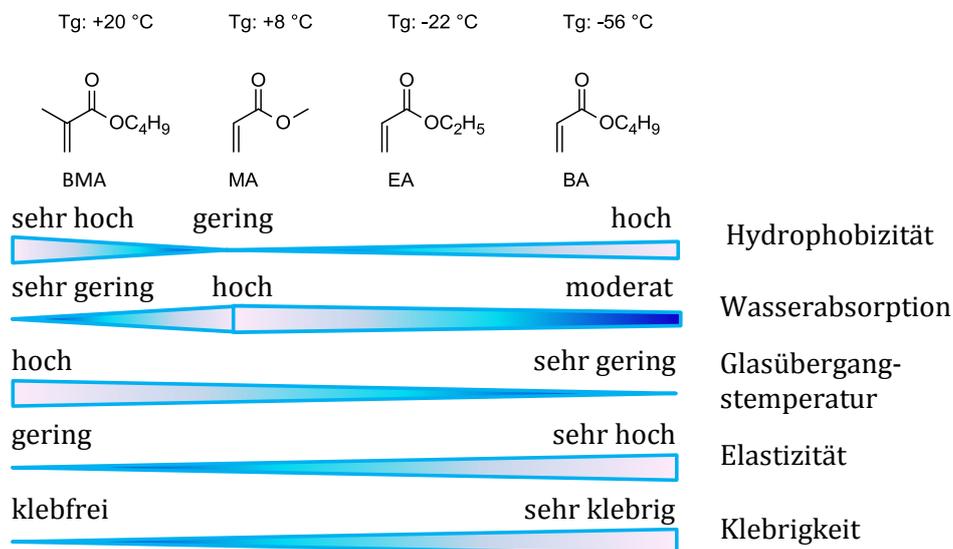


Abb. 4.21. Darstellung der Abhängigkeit der Filmeigenschaften von der Struktur des Monomers.⁸¹

Füllstoffe werden Dispersionsfarben zur Verringerung der Produktionskosten, zur Erhöhung der Opazität und zur Erweiterung der mechanischen Stabilität zugesetzt. Die Zugabe von Füllstoffen führt zudem in Abhängigkeit von ihrer Kompatibilität und dem Füllstoffgehalt zu einer Verringerung der Permeabilität der Membranen (Abb. 4.22). Dispersionsfarben sind kompatibel mit Pigmenten wie Kaolin, Talk, Calciumkarbonat und Titandioxid. Die Barriereigenschaften werden durch die Verlängerung des Diffusionsweges verbessert.^{8,146,147} Neben der Kompatibilität spielt des Weiteren die CPVC eine entscheidende Rolle für die Barriereigenschaften. Nach der

CPVC-Theorie wird gerade so viel Binder eingesetzt, um die Hohlräume zwischen den Pigmentpartikeln zu füllen. In Barrieredisersionen liegt die Pigmentkonzentration in der Regel unterhalb der CPVC. Dies beruht auf einer Erhöhung an Fehlstellen durch ungefüllte Hohlräume zwischen den Pigmentpartikeln und damit zu einer Erhöhung der Permeabilität bei Pigmentkonzentrationen oberhalb der CPVC. Der Binder sorgt des Weiteren für eine entsprechende Flexibilität des Filmes. Die Pigmentkonzentration wird in der Regel hinsichtlich des Optimums beider Faktoren, der Barrierefunktion und der Flexibilität, gewählt.⁸ SCHUMAN et al. berichtete beispielsweise von der Verringerung der WVTR um 50 % unter Verwendung einer gefüllten Styrol-Butadien Dispersion mit einem Pigmentmassengehalt von 60 %. Dieses Ergebnis konnte mit den Pigmenten Talk sowie Kaolin erzielt werden.¹⁴⁸

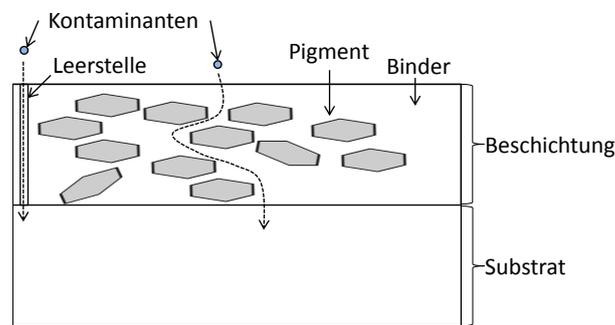


Abb. 4.22. Mechanismus der Barriereoptimierung durch die Verwendung von Pigmenten.⁸

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1. PVA-basierte Beschichtungen

Ein vielfach verwendetes Beschichtungssystem in die Papierindustrie bilden voll- und teilhydrolysierte Polyvinylacetate (PVAc). Hydrolysierte Polyvinylacetate werden als Polyvinylalkohole bezeichnet. Das Polyvinylacetat wird durch die freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat erhalten. Durch die gezielte Hydrolyse des Polymeren wird Polyvinylalkohol mit definierten Hydrolysegraden gebildet (Abb. 5.1.). Diese können wasserbasiert hergestellt werden und sind kompostierbar, nicht toxisch, chemisch und thermisch stabil und mechanisch stabil sowie wasserlöslich. Des Weiteren zeichnen sie sich durch gute Filmbildungseigenschaften aus. Vernetzte Polyvinylalkohole (PVA) verfügen über eine mechanische Stabilität, sind wasserbeständig und besitzen eine Barrierewirkung gegenüber niedermolekularen Verbindungen.¹⁴⁹⁻¹⁵² Die Bildung des PVA-Netzwerkes erfolgte über die Zugabe eines Vernetzers. Als mögliche Vernetzer wurden unter anderem Dicarbonsäuren, cyclische Dicarbonsäureanhydride sowie Dialdehyde eingesetzt (Abb. 5.1).¹⁵¹

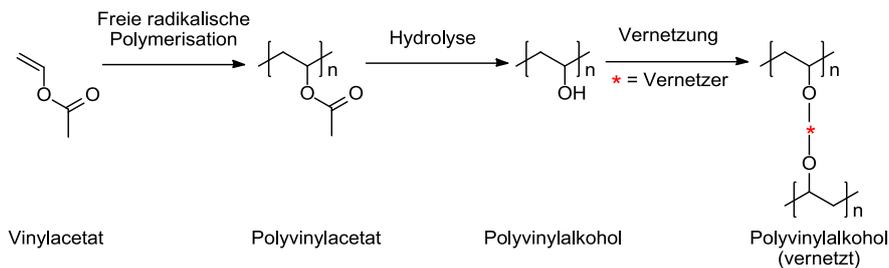


Abb. 5.1. Synthese von Polyvinylalkoholnetzwerken.

Kommerziell erworbene Polyvinylalkohole wurden als potentielle Beschichtungsmaterialien für Papier- und Karton verwendet. Hierbei wurden PVAs mit unterschiedlichen Molmassen und Hydrolysegraden ausgewählt (Tab. 5.1).

Tab. 5.1. Kommerziell erworbene Polyvinylalkohole.

PVA Typ	Hersteller	Viskosität [mPa·s]	Molmasse [kg/mol]	Hydrolysegrad [%]
Aldrich 360627	N.A.	3	10	80.0
Selvol 504	Sekisui	4.5	30	88.0
Selvol 107	Sekisui	6	50	98.0 – 98.8
Selvol E325	Sekisui	30	100	98.0 – 98.8

Die Polyvinylalkohol Pulver wurden mit Kaolin und einer Dicarbonsäure in Wasser gelöst. Die Herstellung erfolgte im 350 g-Maßstab in Rettberg-Glasreaktoren unter Verwendung eines ViscoJet Rührers (Abb. 5.2.).



Abb. 5.2. Screening-Anlage zur Herstellung von PVA-Kaolin-Dispersionen.

Die hergestellten PVA Dispersionen besaßen einen Feststoffgehalt von 25 %. Bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt bestanden sie zu einem Massenanteil von 60 % bis 83 % aus PVA, zu einem Massenanteil von 17 % bis 40 % aus Kaolin und zu einem Massenanteil von 0 % bis 4 % aus der Dicarbonsäure (DCS).

5.1.1. Trocknung

Zur Herstellung der Polymerfilme wurde ein Laborcoater der Firma Erichsen verwendet. Die Trocknung der Filme erfolgte unmittelbar nach dem Filmauftrag in einem konventionellen, belüfteten Trockenofen (Abb. 5.3).

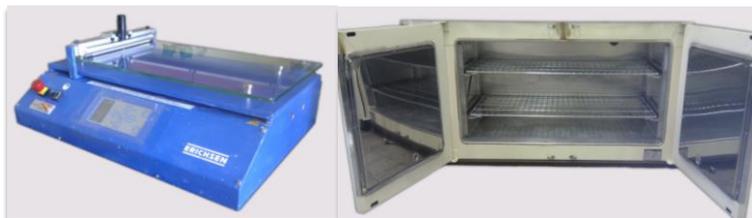


Abb. 5.3. Verwendeter Laborcoater und Trockenofen zur Herstellung von Filmen.

Die Bildung einer geschlossenen Barrierschicht basiert u.a. auf einer geeigneten Trocknung. Aufgrund dessen wurden geeignete Trocknungsbedingungen ermittelt. Die zu untersuchenden Parameter waren die Temperatur und die Zeit. Die Trocknungsuntersuchungen wurden anhand des PVA Typen Selvol 107 durchgeführt. Die Nassfilmdicke (NFD) der verwendeten Rakel betrug 20 μm . Die Trocknungstemperatur wurde zwischen 40 und 150 $^{\circ}\text{C}$ und die Trocknungszeit zwischen 30 s und 300 s variiert. Der erwartete Gewichtsverlust liegt bei einer 25 %igen wässrigen Dispersion bei 75 %. Die Trocknung wurde für die ersten Trocknungsuntersuchungen über die

Mikrowellengravimetrie durchgeführt. Der Grund war die Genauigkeit der Einwaage bei der Verfolgung der Trocknung.

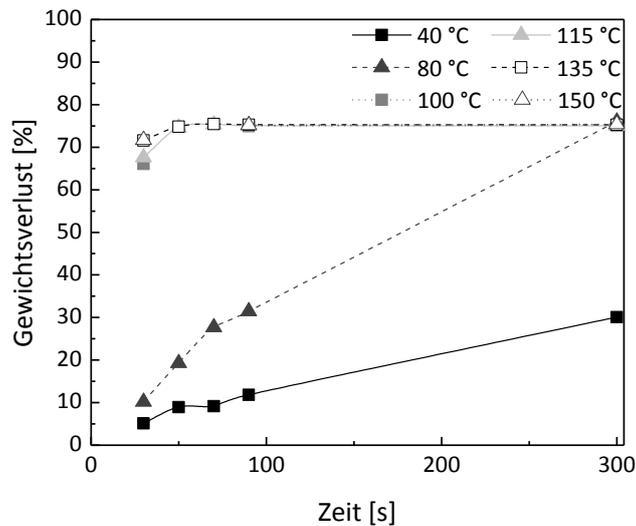


Abb. 5.4. Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit von der Trocknungstemperatur bei der Trocknung von Filmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (Mikrowellengravimetrie).

Die Trocknungsgeschwindigkeit steigt mit steigender Trocknungstemperatur (Abb. 5.4). Geringe Trocknungstemperaturen von 40 °C führen zu einer unvollständigen Trocknung innerhalb der maximal vorgegebenen Trocknungszeit von 300 s. Hierbei wird lediglich ein Gewichtsverlust von 30 % beobachtet, was einem Trocknungsgrad von 40 % entspricht. Bei der doppelten Temperatur von 80 °C wird ein Trocknungsgrad von 100 % nach 300 s erzielt. Ab einer Trocknungstemperatur von 100 °C wird ein Gewichtsverlust von 75 % zwischen 50 s und 90 s erhalten.

Es wurden bei vollständiger Trocknung transparente Filme mit Schichtdicken von 5 µm erhalten (Abb. 5.5). Die dünnen Polymerfilme konnten im REM betrachtet werden.

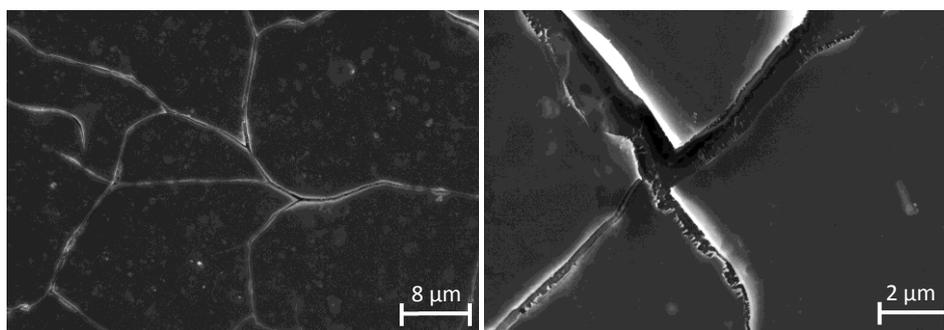


Abb. 5.5. REM-Aufnahmen eines PVA-Films mit 80 % Selvol 107, 16 % Kaolin und 4 % Dicarbonsäure bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (l) mit Vergrößerung um Faktor 5.00 k, (r) Vergrößerung um Faktor 20.0 k; die Risse in den Filmen entstehen durch die Entfernung von Restfeuchtigkeit im Vakuum bei der Präparation der REM-Proben.

Die Abhängigkeit der Trocknung von der Zusammensetzung der Polymer-Kaolin-Dispersion wurde hinsichtlich des Pigmentanteils und des Anteils der DCS untersucht. Bei der Trocknung

von Polymerfilmen bei Pigmentmassenanteilen von 16 % bis 37 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil konnte keine Abhängigkeit der Trocknungskinetik von den Pigmentanteilen in der Polymer-Kaolin-Dispersion beobachtet werden (Abb. 5.6). Die Variation des Massenanteils an DCS resultierte in einer Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit mit steigendem DCS-Anteil von 0.8 % bis 25 % (Abb. 5.6).

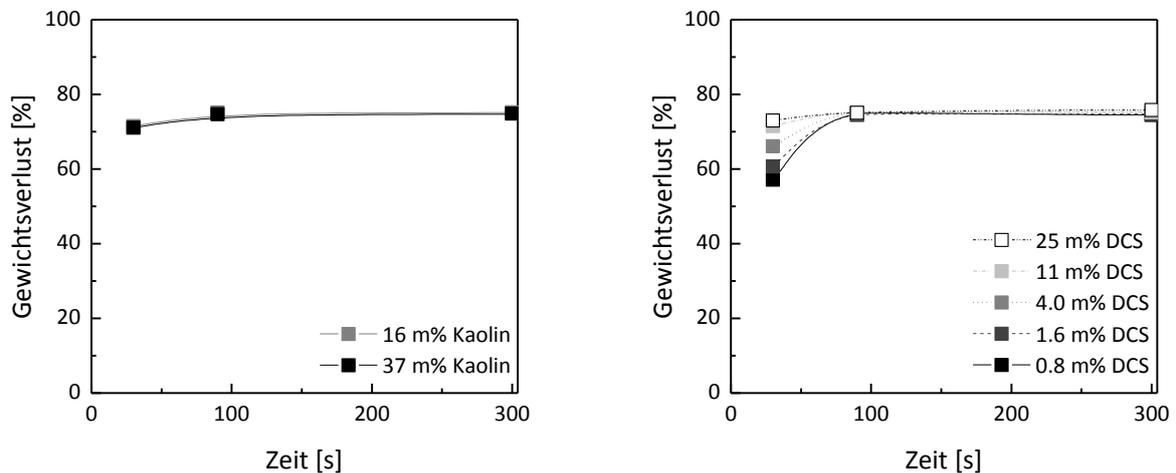


Abb. 5.6. Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Polymer-Kaolin-Dispersion von: (l) dem Anteil an Kaolin als Pigment bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil, mit konstantem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5; (r) dem Massenanteil an Dicarbonsäure bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (0.8 % = PVA/DCS von 100/1, 1.6 % = PVA/DCS von 100/2, 4 % = PVA/DCS von 100/5, 11 % = PVA/DCS von 100/15, 25 % = PVA/DCS von 100/40), mit konstantem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20.

Die Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit bei steigendem DCS-Massenanteil ist vermutlich durch die weichmachende Wirkung der Dicarbonsäure zu begründen. Das Ausbleiben einer vollständigen Vernetzung kann auf eine für die Vernetzungsreaktion zu geringe Temperatur zurückgeführt werden. Die weichenmachende Wirkung konnte mittels DSC über die Verringerung der Glasübergangstemperatur beobachtet werden (Abb. 5.7). Weichmacher führen zu einer Erhöhung der Polymerkettenmobilität. Die höhere Beweglichkeit von Polymerketten während der Trocknung erleichtert die Wasserabgabe und führt aufgrund dessen in kürzerer Zeit zu einem getrockneten Polymerfilm.

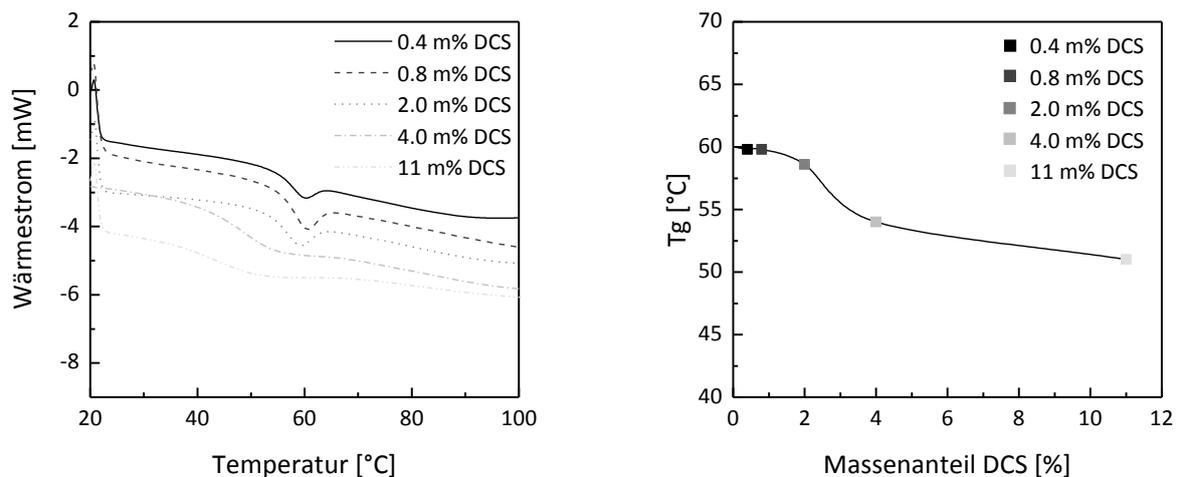


Abb. 5.7. (l) DSC-Heizkurve von 20 bis 200 °C, Heizrate 10 K min⁻¹ für Polymerfilme mit 0.4 % bis 11 % Dicarbonsäure bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil, bei konstantem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20; (r) Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom DCS-Anteil bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (0.4 % = PVA/DCS von 100/0.5, 0.8 % = PVA/DCS von 100/1, 2 % = PVA/DCS von 100/2.5, 4 % = PVA/DCS von 100/5, 11 % = PVA/DCS von 100/15), mit konstantem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20.

Für die Herstellung von ausreichenden Probenmengen in angemessenen Abmessungen (A3-Format) sollten die nachfolgenden Trocknungen in einem belüfteten Trockenofen erfolgen. Aufgrund der Abhängigkeit der Trocknung von der Trocknungsmethode wurden die mittels Mikrowellentrocknung erzielten Ergebnisse mithilfe eines Trockenofens validiert. Hierbei wurde die Trocknungstemperatur zwischen 100 °C und 150 °C sowie die Trocknungszeit zwischen 30 s und 300 s variiert. Im Vergleich zur Mikrowellentrocknung scheint die Trocknung im Trockenofen langsamer von statten zu gehen (Abb. 5.8). Eine vollständige Trocknung kann jedoch auch hier innerhalb von 90 s erzielt werden. Im Folgenden wurde die Trocknung mittels Trockenofen als Trocknungsmethode etabliert.

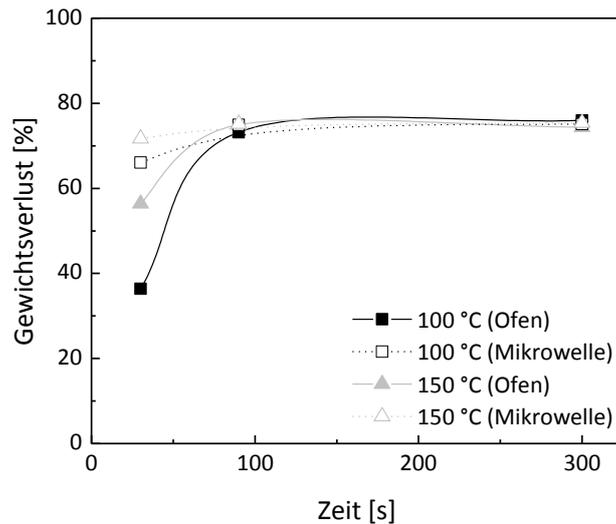


Abb. 5.8. Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit von der Trocknungstemperatur bei der Trocknung von Filmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (Trockenofen, Mikrowelle).

Neben dem Einfluss der Temperatur, der Trocknungszeit und der Zusammensetzung der Formulierung besitzt zudem die Planarität und somit die Schichtdicke des Filmes einen entscheidenden Einfluss auf die Trocknung. Die Einflussparameter auf die Schichtdicke werden in 5.2 genauer erläutert. Die Applikation eines planaren Films auf ein Substrat erfolgt durch den Rakelstreichprozess und wird durch die raumklimatischen Bedingungen bestimmt.

Planare Polymerfilme werden bei Raumtemperaturen unter 25 °C und bei Luftfeuchten von unter 50 %rF erzielt. Bei höheren Luftfeuchten als 50 %rF und höheren Raumtemperaturen von 35 °C werden parabolische Filmprofile erhalten (Abb. 5.9).

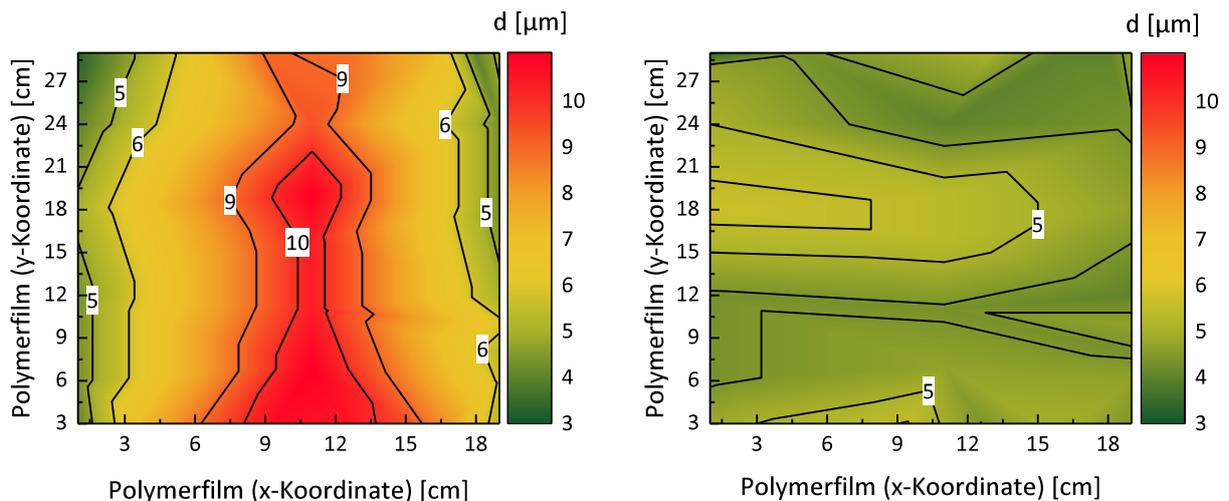


Abb. 5.9. Abhängigkeit der Filmplanarität von der Luftfeuchte im Raum, Daten erhalten anhand von Filmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 %; (l) Ausstreichen des Filmes bei einer Raumtemperatur von 35 °C und einer Luftfeuchte von 50 %rF bis 80 %rF; (r) Ausstreichen des Filmes bei einer Raumtemperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 36 %rF.

Mögliche Erklärungen für dieses Verhalten sind die Krümmung des Substrates bei unterschiedlichen Luftfeuchten sowie die Beeinflussung der Rakelausdehnung durch die Temperatur. Aufgrund dieser Einflussfaktoren wurde der Rakelprozess im Folgenden in einem klimatisierten Raum bei 23 °C und 40 %rF durchgeführt. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der Filmapplikation wurden Papier- und Kartonsubstrate bei 23 °C und 50 %rF in einem Klimaschrank der Firma WEISS für mindestens 24 h konditioniert. Die Homogenität und die Planarität der Beschichtung wurde mithilfe der Lichtmikroskopie untersucht (Abb. 5.10).

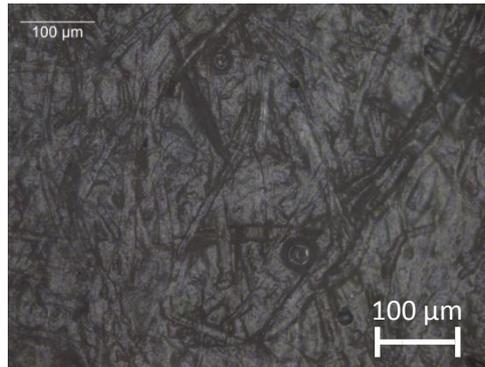


Abb. 5.10. Beschichtetes Papiersubstrat mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 %.

5.1.2. Einfluss der Formulierkomponenten auf die Vernetzung

Die Vernetzung erfolgt durch die Veresterung der Hydroxylgruppen des PVA und den Säuregruppen der DCS. Die Kondensation erfolgt hierbei in der Wärme unter Wasserabgabe. Der Pigmentanteil der Formulierung ist für erste Untersuchungen zur Vernetzung nicht von Bedeutung und wird mit einem PVA/Pigment-Verhältnis von 100/20 konstant gehalten. Das temperaturabhängige Einsetzen der Vernetzung wurde mittels DSC untersucht. Es wurden bei 100 °C getrocknete Filme untersucht.

Anhand der Thermogramme konnte zum einen eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur bei Vergleich der beiden Heizläufe und zum anderen ein exothermes Signal oberhalb von 120 °C im ersten Heizlauf beobachtet werden. Die Kühlläufe ergaben identische Ergebnisse. Dieses Ergebnis ist am Beispiel von einem Polymerfilm mit einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem DCS Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil in Abb. 5.11 dargestellt.

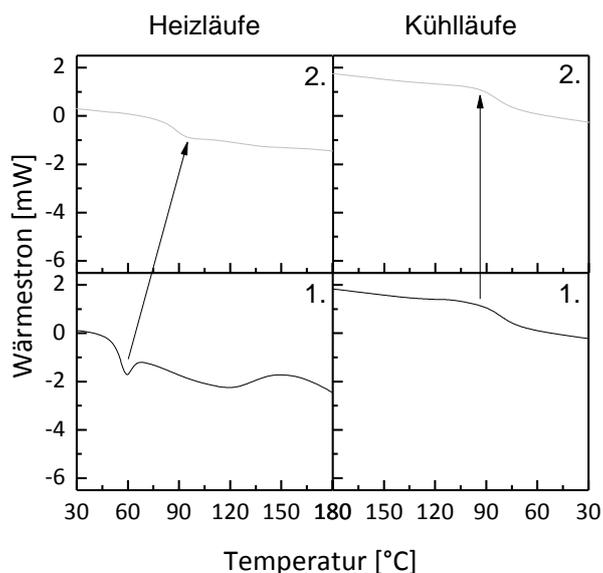


Abb. 5.11. Darstellung der Heiz- (links) und Kühlläufe (rechts) von einem Polymerfilm mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem DCS Massenanteil von 4%; Aufnahme von 20 °C bis 200 °C mit 10 Kmin⁻¹.

Die Vernetzungsreaktion erfolgt erst oberhalb von 120 °C und war bei den bei 100 °C getrockneten Filmen im ersten Heizlauf der DSC zu beobachten (Abb. 5.11). Das bedeutet, dass die Vernetzung der bei 100 °C getrockneten Filme vermutlich noch nicht vollständig abgelaufen ist. Die Nachvernetzungsreaktion wurde daher mithilfe der DSC über die Variation der Temperaturmaxima der Heizläufe untersucht (Abb. 5.12, links). Bei Verwendung eines niedrigen Temperaturmaximums von 80 °C konnte beim Vergleich der beiden Heizläufe keine Erhöhung des Glasübergangspunktes festgestellt werden. Bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C kam es zu einer Steigerung der Glasübergangstemperatur um 10 °C. Bei weiterer Erhöhung des Temperaturmaximums auf 200 °C wurde eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von bis zu 40 °C erzielt. In Abhängigkeit von dem Dicarbonsäuremassenanteil zeigt sich im ersten Heizlauf eine Abnahme des T_g um bis zu 10 °C durch die weichmachende Wirkung von der unreaktierten DCS mit steigendem Dicarbonsäureanteil (Abb. 5.12, rechts). Bei Betrachtung des zweiten Heizlaufes wird ein gegenläufiger Trend beobachtet. Dies spricht für eine Nachreaktion der Hydroxylgruppen des PVA mit den Säuregruppen der DCS. Eine Trocknungstemperatur von mindestens 120 °C ist somit notwendig, um einen quantitative Umsatz der DCS mit den Hydroxylgruppen gewährleisten zu können.

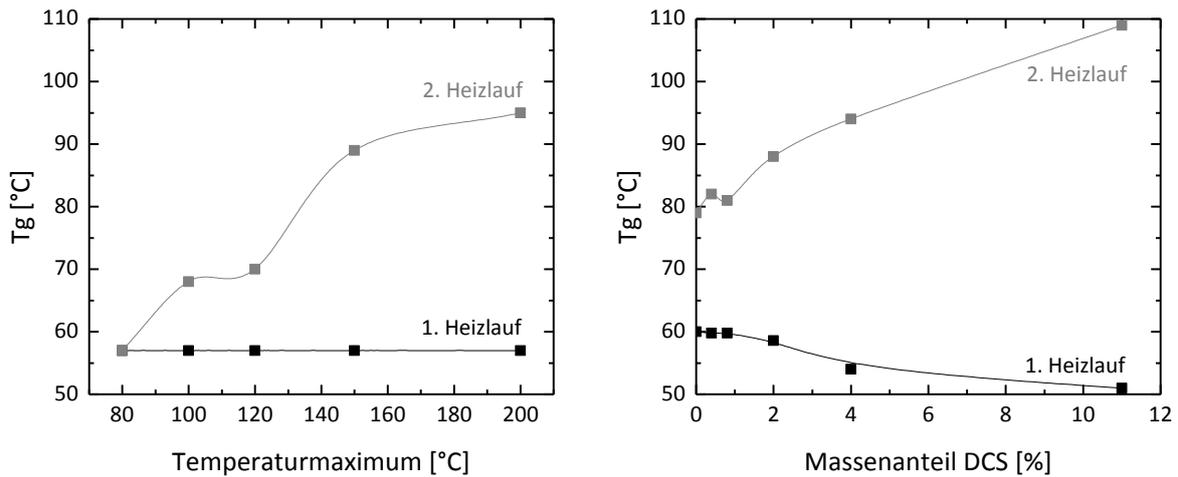


Abb. 5.12. Glasübergangstemperaturen des 1. und 2. Heizlaufes in Abhängigkeit von den Temperaturmaxima während der Messung (80 °C – 200 °C) von Polymerfilmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem DCS Massenanteil von 4% bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (links) und des DCS Massenanteils von 0.4 % bis 11 % (rechts); DSC Aufnahme bei Temperaturen von 20 °C bis 200 °C mit 10 Kmin⁻¹.

Zur weiteren Untersuchung der Vernetzungsreaktion zwischen den oben genannten Komponenten wurden die Säuregruppen mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Dicarbonsäuren besitzen zwei Äquivalenzpunkte. Die Titration von 0.44 mmol Säuregruppen erfolgte mit 0.1 M Natronlauge. Bis zum ersten Äquivalenzpunkt werden alle Säuregruppen einfach verseift. Am zweiten Äquivalenzpunkt wurden alle Säuregruppen quantitativ verseift (Abb. 5.13). Bei Vorliegen von ausschließlich freien Säuregruppen entspricht das benötigte Volumen zur Erreichung des ersten Äquivalenzpunktes dem halben Volumen des zweiten Äquivalenzpunktes. Im Falle der Reaktion von Säuregruppen verschiebt sich dieses Verhältnis.

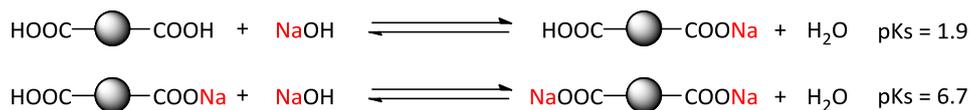


Abb. 5.13. Schematische Darstellung der Titration der Säuregruppen einer zweiprotonigen Säure mit NaOH.

Die mögliche Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen des PVA und den Säuregruppen der DCS bereits in der ungetrockneten PVA-Kaolin-Dispersion wurde mittels potentiometrischer Titration charakterisiert. Die zu erwartenden Produkte im Falle einer Reaktion des PVA mit der DCS in der Streichfarbe sind die einfach-reagierte Dicarbonsäure mit einer verbleibenden freien Säurefunktion und der Diester in Bezug auf eine DCS Einheit (Abb. 5.14).

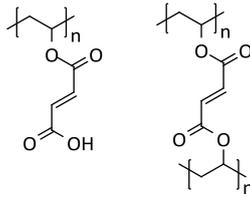


Abb. 5.14. Darstellung der Produkte einer möglichen Vorvernetzung in der Streichfarbe zwischen den Hydroxylgruppen des PVA und den Carboxylgruppen der DCS.

Hierbei wurde der Massenanteil an Dicarbonsäure von 0.8 % bis 25 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil variiert. Der erste Äquivalenzpunkt verschiebt sich bei den untersuchten PVA-Kaolin-Dispersionen mit abnehmendem Anteil an Dicarbonsäure bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil zu kleineren Volumina der zu titrierenden Base (Abb. 5.15). Dies deutet auf eine Verringerung der Konzentration der freien Säuregruppen hin. Bei Verwendung von einem Massenanteil von 0.8 % kommt es nicht zur Ausbildung des ersten Äquivalenzpunktes. Bis zu 50 % der Säuregruppen haben somit in Abhängigkeit von dem Massenanteil der Säurekomponente bereits mit dem PVA reagiert. Der Umsatz X_i der Säuregruppen wurde anhand der folgenden Formel bestimmt (Gl. 5.1).

$$X_i = \frac{c_{\text{COOH/gebunden}}}{2 \cdot c_{\text{COOH/ges}}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.1}$$

Hierbei entspricht $c_{\text{COOH/gebunden}}$ der Konzentration der gebundenen Dicarbonsäure und $c_{\text{COOH/ges}}$ der Gesamtkonzentration an Dicarbonsäure. Der Anteil an gebundener Dicarbonsäure wird mithilfe des Verbrauches an Natronlauge am ersten und zweiten Äquivalenzpunkt bestimmt. $c_{\text{COOH/gebunden}}$ entspricht hierbei der Differenz aus dem halben Verbrauch am zweiten V_2 und dem Verbrauch am 1. Äquivalenzpunkt V_1 (Gl. 5.2).

$$c_{\text{COOH/gebunden}} = \frac{(0.5 \cdot V_2 - V_1) \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot T}{V_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 5.2.}$$

Hierbei entspricht c_{NaOH} der Konzentration und T dem Titer der Natronlauge sowie V_{Probe} dem verwendeten Probenvolumen. Die Gesamtkonzentration der Dicarbonsäure $c_{\text{COOH/ges}}$ ergibt sich entsprechend aus dem halben Verbrauch am zweiten Äquivalenzpunkt V_2 (Gl. 5.3).

$$c_{\text{COOH/ges}} = \frac{(0.5 \cdot V_2) \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot T}{V_{\text{Probe}}} \quad \text{Gl. 5.3.}$$

Bei Verwendung einer Dicarbonsäure ist es im Hinblick auf die pKs-Werte von 1.9 und 6.7 am wahrscheinlichen, dass es zunächst zu einer Bindung der DCS mit lediglich bis zu einer Säuregruppe pro Dicarbonsäure kommt. Eine Vorreaktion zwischen den Hydroxylgruppen des PVA und einer Säuregruppe pro DCS Einheit konnte somit beobachtet werden.

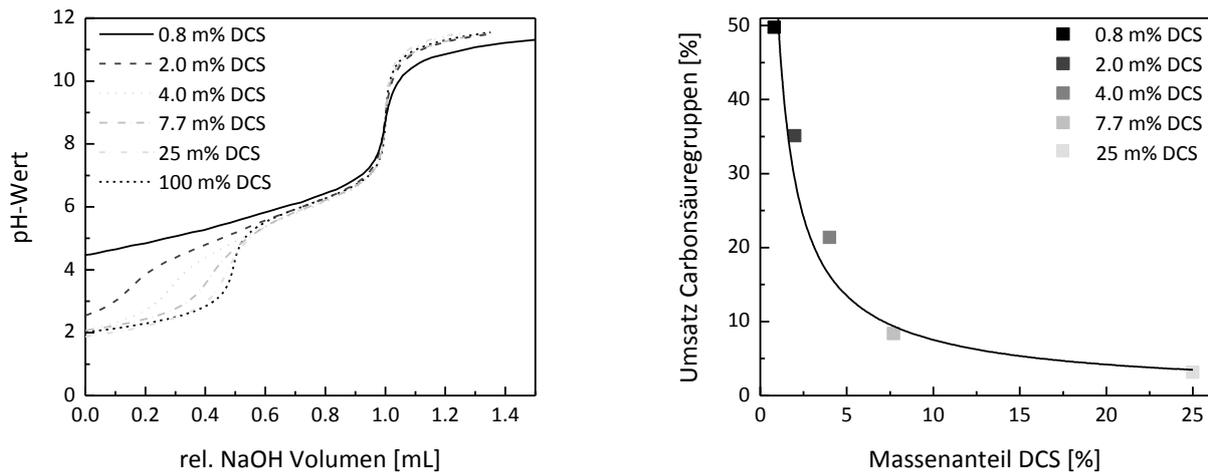


Abb. 5.15. Abhängigkeit der Vorreaktion der Hydroxylgruppen der PVA Ketten und der Dicarbonsäure (DCS); PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 der Dispersionen; Variation der Dicarbonsäuremassenanteile zwischen 0.8 % und 25 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil (0.8 % = PVA/DCS von 100/1 , 2 % = PVA/DCS von 100/2.5 , 4 % = PVA/DCS von 100/5, 7.7 % = PVA/DCS von 100/10, 25 % = PVA/DCS von 100/40); 100 % als Referenz entspricht reiner DCS; Messungen wurden von Jan Dilcher durchgeführt.

Eine Verschiebung des ersten Äquivalenzpunktes konnte des Weiteren in Abhängigkeit von der Lagerzeit beobachtet werden. Es wurden Dispersionen mit einer Lagerzeit von 1 d mit Dispersionen mit einer Lagerzeit von 14 d verglichen. Hierbei hat sich bei einer Dispersion mit 4 % Dicarbonsäure der Umsatz an Carbonsäuregruppen bezogen auf den Gesamtumsatz um 2 % gesteigert. Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden Versuche lediglich mit frisch hergestellten PVA-Kaolin-Dispersionen durchgeführt.

Die Vernetzung des PVA und der Dicarbonsäure wurde mithilfe von vier Trocknungsstufen untersucht. Die Trocknungsstufen variieren mit der Länge der Trocknungszeit. Die Trocknung wurde bei 120 °C mit Trocknungszeiten von 0 min bis 60 min durchgeführt. Zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion wurden 5 g einer Dispersion mit 4 % Dicarbonsäure bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 verwendet. Die erzielten Gewichtsverluste und Beobachtungen sind in Tab. 5.2 dargestellt. Nach einer Trocknungszeit von 15 min konnte ein Gewichtsverlust von 10.9 % und die Ausbildung einer oberflächlichen Filmbildung beobachtet werden. Nach 30 min und 25.8 % Gewichtsverlust war eine geringfügige Blasenbildung zu erkennen. Nach 60 min wurde ein Gewichtsverlust von 46.9 % verzeichnet und eine starke Blasenbildung hatte eingesetzt.

Tab. 5.2. Trocknungsstufen inklusive Gewichtsverlust und Beobachtung zur die Untersuchung der Vernetzungsreaktion zwischen PVA und Dicarbonsäure; die Trocknung wurde im Trockenofen bei 120 °C durchgeführt.

Trockenzeit [min]	Gewichtsverlust [Gew. %]	Beobachtung
0	0.0	flüssige Dispersion
15	10.9	oberflächliche Filmbildung
30	25.8	geringe Blasenbildung
60	46.9	starke Blasenbildung

Die Konzentration der freien Carbonsäure und damit der Umsatz an Carbonsäuregruppen sind vom Trocknungsstand abhängig. Zur Extraktion der freien Carbonsäure wurden die Dispersionen der unterschiedlichen Trockenstufen mit einer definierten Menge Wasser über eine definierte Zeit gewaschen. Aufgrund der Unlöslichkeit des vernetzten Materials kann die Menge an einfach gebundener Dicarbonsäure nicht bestimmt und in die Berechnung des Umsatzes einbezogen werden. Der Umsatz der Dicarbonsäure wurde aufgrund dessen mithilfe der Konzentration der freien Säure zum Zeitpunkt t_0 (c_{COOH/t_0}) und der Konzentration der freien Säure zum Zeitpunkt t ($c_{COOH/t}$) bestimmt (Gl. 5.4).

$$X_i = \left(1 - \frac{c_{COOH/t}}{c_{COOH/t_0}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.4}$$

Mit steigendem Massenverlust an Wasser kommt es zu einem Anstieg des Säuregruppenumsatzes X_i . Der Umsatz betrug nach 60 min 11.6 % (Abb. 5.16).

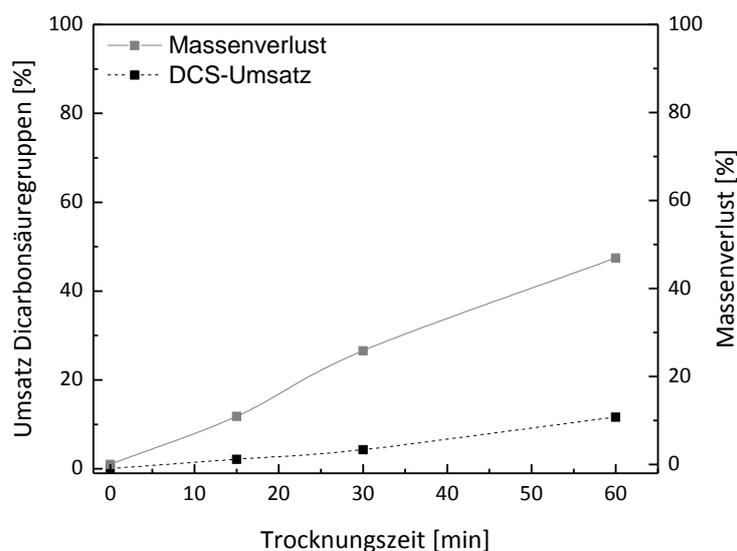


Abb. 5.16. Darstellung des Dicarbonsäureumsatzes und des Massenverlustes in Abhängigkeit von der Trocknungszeit im Trockenschrank bei 120 °C bei der Trocknung von Dispersionen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil; Messungen wurden von Jan Dilcher durchgeführt.

Aufgrund der Unlöslichkeit des vernetzten Materials und möglicher Einschlüsse freier Dicarbonsäureanteile im Polymernetzwerk, die durch die titrimetrische Messung nicht erfasst werden, wurde die Methode der Titration zur Charakterisierung der Vernetzung der Polymernetzwerke nicht weiter verwendet.

Eine alternative Methode zur Untersuchung der Vernetzung von Polymerfilmen bietet die Quellung. Hierbei kann über den Quellungsgrad Q mithilfe der FLORY-REHNER-Beziehung die Vernetzungsdichte SI bestimmt werden. Der Quellungsgrad Q errechnet sich aus der Masse an gequollenen Polymer m_{Quellung} und der Masse des getrockneten Polymeren m_{Trocken} (Gl. 5.5).

$$Q = \frac{m_{\text{Quellung}}}{m_{\text{Trocken}}} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Der Quellungsgrad ist antiproportional zu dem Volumenanteil des Polymeren φ (Gl. 5.6).^{153,154}

$$Q = \frac{1}{\varphi} \quad \text{Gl. 5.6.}$$

Der Volumenanteil des Polymeren geht in die FLORY-REHNER-Gleichung zur Berechnung der Vernetzungsdichte SI ein (Gl. 5.7).^{153,154}

$$SI = - \frac{\left[\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi \cdot \varphi^2 \right]}{V \cdot \left[\varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{2}{f} \cdot \varphi \right]} \quad \text{Gl. 5.7.}$$

χ entspricht hierbei dem Polymer-Solvent-Interaktionsparameter¹⁵⁵, V dem Molvolumen des Lösungsmittels¹⁵⁵ (Lösungsmittel = Wasser) und f der Funktionalität des Netzwerkes ($f = 2$ für DCS).

Analog zur titrimetrischen Analyse wurde zunächst der Einfluss des Dicarbonsäureanteils auf die Vernetzungsdichte untersucht. Eine Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von dem Massenanteil an der Dicarbonsäure konnte beobachtet werden (Abb. 5.17). Die Erhöhung des DCS-Massenanteils zwischen 0.4 % und 11 % führt zu einer Steigerung der Vernetzungsdichte um 40 %. Bei vollständigem DCS-Umsatz wird eine theoretische chemische Vernetzungsdichte zwischen 0.001 mol/cm³ und 0.006 mol/cm³ erwartet. Alle ermittelten Vernetzungsdichten liegen oberhalb der theoretischen chemischen SI . Es kann somit angenommen werden, dass es neben der chemischen Vernetzung zu einer physikalischen Vernetzung kommt. Die chemische und physikalische Vernetzung werden weiter untersucht.

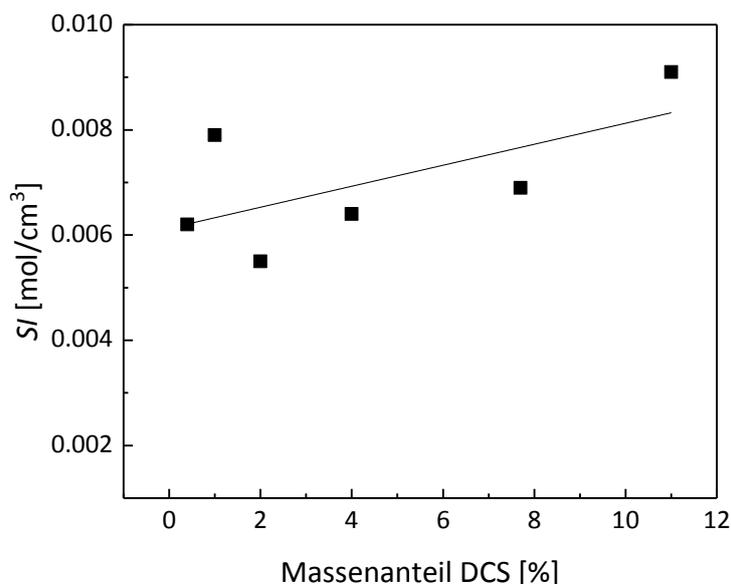


Abb. 5.17. Abhängigkeit der Vernetzungsdichte S von dem Massenanteil der Dicarbonsäure von 0.4 % bis 11 % (0.4 % = PVA/DCS von 100/0.5 , 0.8 % = PVA/DCS von 100/1, 2% = PVA/DCS von 100/2.5, 4 % = PVA/DCS von 100/5, 7.7 % = PVA/DCS von 100/10, 11 % = PVA/DCS von 100/15); PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20.

Die Variation der gewichtsmittleren Molmasse M_w zwischen 30 kg/mol und 100 kg/mol und dem Hydrolysegrad zwischen 88.0 % und 98.8 % führte zu einer deutlichen Verringerung der Vernetzungsdichte. Für die Untersuchungen wurden die folgenden Polyvinylalkoholtypen verwendet (Tab. 5.3).

Tab. 5.3. Kommerziell erworbene Polyvinylalkohole.

PVA Typ	Viskosität [mPas]	Molmasse M_w [kg/mol]	Hydrolysegrad [%]	SI [g/cm³]
Selvol 504	4.5	30	88.0	0.0052
Selvol 107	6	50	98.0 – 98.8	0.0067
Selvol E325	30	100	98.0 – 98.8	0.0075

Eine Verringerung des Hydrolysegrades von 98.8 % auf 88.0 % sowie eine Verringerung der Molmasse von 50 kg/mol auf 30 kg/mol führen zu einer Abnahme der Vernetzungsdichte. PVA-Typen mit Hydrolysegraden < 98.0 % könnten zu einer geringeren Wechselwirkung der Polymerkette mit dem Wasser während der Streichfarbenherstellung geführt haben. Aufgrund dessen ist es vermutlich zu keinem vollständigen Lösungszustand gekommen, was sich in einer Verringerung der Filmbildungseigenschaften insbesondere in Bezug auf die Partikelinterdiffusion widerspiegelt. Des Weiteren konnte eine Erhöhung der Vernetzungsdichte mit Erhöhung der Molmasse von 50 kg/mol auf 100 kg/mol beobachtet werden. Höhere Molmassen führen zu einer höheren Steifigkeit der Polymerketten durch Verschlaufungen. Die höhere Kettensteifigkeit sowie die Verschlaufungen sind mit einer Erhöhung der intramolekularen Wechselwirkungen verbunden. Die Vernetzungsdichte steigt aufgrund eines vermehrten Anteils an physikalischen

Wechselwirkungen an. Die höhere Kettensteifigkeit bei Verwendung von höhermolekularen PVA-Typen ist jedoch mit einer geringeren Beweglichkeit der Polymerketten verbunden. Durch die verminderte Kettenbeweglichkeit kommt es zu einer verminderten intermolekularen Interdiffusion während der Filmbildung und zu einer vermehrten intramolekularen Vernetzung. Der Polymerfilm wird aufgrund der fehlenden intermolekularen Interdiffusion trotz höherer Vernetzungsdichte labil. Die erhöhte Viskosität bei Verwendung hoher Molmassen ist zudem hinsichtlich des Streichprozesses problematisch. Der PVA-Typ Selvol 107 hat sich somit hinsichtlich der intermolekularen Vernetzung sowie seiner Streicheigenschaften am geeignetsten erwiesen.

Die Zunahme der Vernetzungsdichte konnte bis zu einer Temperatur von 140 °C beobachtet werden (Abb. 5.18). Die Vernetzungsreaktion wurde in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur analog zur DSC mittels Quellung untersucht. Die Untersuchungen erfolgten an Polymerfilmen mit einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem DCS Massenanteil von 4 %. Die Trocknungstemperatur zur Präparation der Filme wurde zwischen 50 °C und 200 °C variiert. Die Quellung der Filme erfolgte anschließend bei Raumtemperatur. Die Vernetzungsdichte besitzt ein Maximum bei 140 °C. Durch die Erhöhung der Trocknungstemperatur von 50 °C auf 140 °C kommt es zu einer Vervierfachung der Vernetzungsdichte. Bei Trocknungstemperaturen oberhalb von 140 °C hingegen wird eine Abnahme der Vernetzungsdichte von 0.009 mol/cm³ auf 0.0007 mol/cm³ beobachtet. Die Trocknung der Polymerfilme sollte auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse bei Trocknungstemperaturen zwischen 120 °C und 140 °C erfolgen.

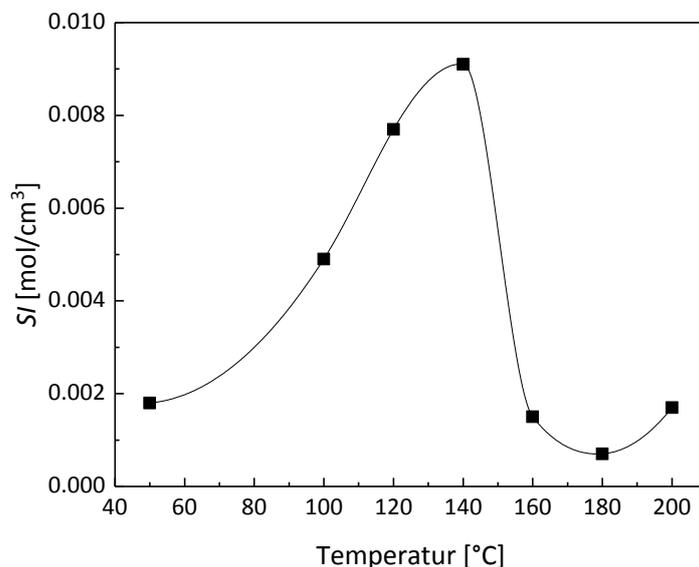


Abb. 5.18. Darstellung der Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur der Filme (50 °C – 200 °C) bei der Trocknung von Dispersionen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und einem Massenanteil der DCS von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die chemische Vernetzung zwischen dem PVA und der DCS wurde mittels DSC, potentiometrischer Titration und der Quellung ohne Betrachtung des Pigments untersucht. Die Vernetzungsdichte des Systems wurde nun in Abhängigkeit von der Pigmentgröße und dem Pigmentanteil

untersucht. Es wurde zunächst angenommen, dass die Vernetzung mit dem Pigment hierbei sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein könnte. Die verwendeten kommerziell erworbenen Pigmente und ihre Partikelgrößen sind in Tab. 5.4 dargestellt. Die Partikelgrößen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung näherungsweise bestimmt. Eine Bestimmung der Partikelgröße mittels REM und XRD war aufgrund der Partikelform und der Ungleichheit der kristallinen Domänen und der Partikelgrößen nicht möglich.

Tab. 5.4. Partikelgrößen der eingesetzten Pigmenttypen.

Kaolin-Typ	Pigmentgröße [nm]
ASP G90	252
ASP 602	289
Barrisurf LX	335
Kaolin <i>heavy powder</i>	559
Florisil	862

In Abb. 5.19 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Pigmente dargestellt. Die Pigment-Typen Barrisurf LX (links oben), Kaolin *heavy powder* (mitte oben), ASP G90 (links unten), ASP 602 (mitte unten) sowie Talk (Florisil) weisen plättchenförmige Strukturen auf. Beim Talk lagern sich die Plättchen in trockenem Zustand zu größeren Agglomeraten zusammen.

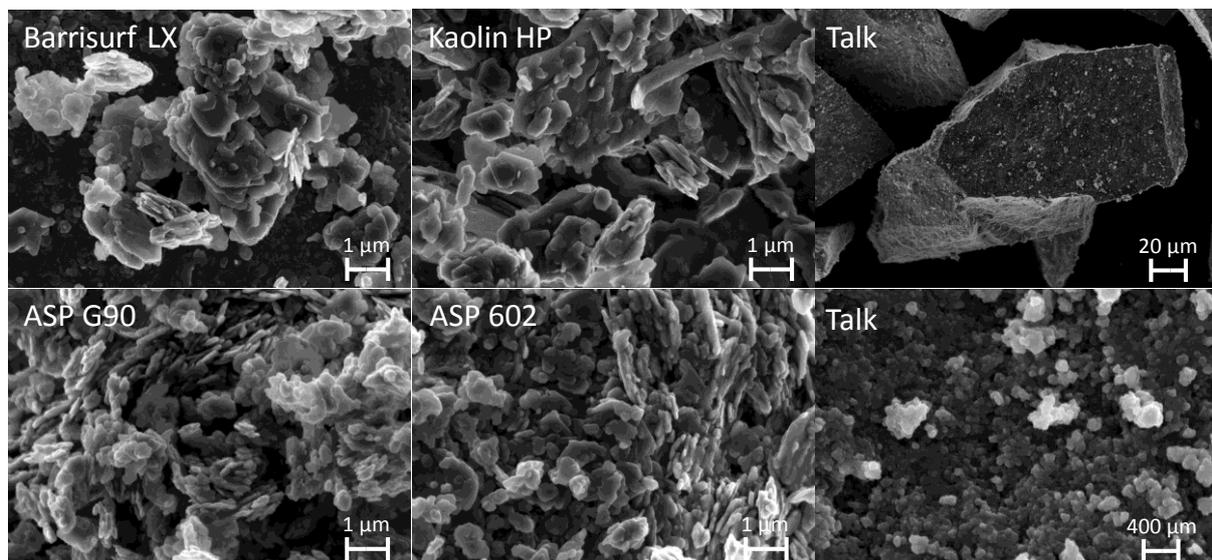


Abb. 5.19. REM-Aufnahmen der Pigmente Barrisurf LX (25.00 k x Vergrößerung), Kaolin HP (25.00 k x Vergrößerung), Talk/Florisil (1.00 k x Vergrößerung und 50.00 k x Vergrößerung), ASP G90 (25.00 k x Vergrößerung), ASP 602 (25.00 k x Vergrößerung).

Die Charakterisierung der Vernetzungsdichte von PVA-Filmen hinsichtlich des Einflusses des Pigmentes wurde mithilfe der Faktoren Pigmentgröße, Pigmentanteil und DCS-Anteil unter-

sucht. Die Pigmentgrößen bildeten diskrete Werte und wurden deshalb nicht statistisch gewählt (Tab. 5.4). Für den Pigmentanteil wurden eine Untergrenze von 20.25 % und eine Obergrenze und 65.89 % bezogen auf den PVA-Anteil angegeben. Der Faktor DCS-Anteil wurde zuvor bereits hinsichtlich des Einflusses auf die Vernetzungsdichte charakterisiert und wurde kategorisch für eine mögliche Wechselwirkung mit dem Pigment in die Betrachtung einbezogen. Der Faktor DCS-Anteil besaß zwei Niveaus. Die beiden Niveaus waren „0“ für „nicht enthalten“ und „1“ für „enthalten“. Die verwendeten Grenzen der Faktoren sind in Tab. 5.5 und in Abb. 5.20 schematisch dargestellt. Für die Experimente wurden PVA-Filme mit einem PVA/DCS-Verhältnis von 0 oder 5 und einem PVA/Pigment-Verhältnis von 100/20.25 bis 100/65.98 verwendet. Die theoretisch errechnete chemische Vernetzung betrug 0.001 mol/cm^3 .

Tab. 5.5. Darstellung der gewählten Grenzen für die statistische Versuchsplanung zur Bestimmung des Einflusses der Pigmentpartikelgröße und des Pigmentanteils.

Faktor		Low	High
A	Partikelgröße [nm]	252	862
B	Pigmentanteil [%]	20.25	65.98
C	DCS-Anteil [nein/ja]	0	1

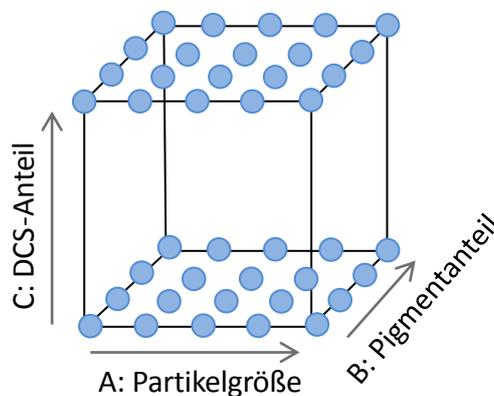


Abb. 5.20. Darstellung des erstellten *two-factorial* Designs mit den numerischen Faktoren Pigmentgröße und Pigmentanteil sowie dem kategorischen Faktor DCS-Anteil.

Mittels multipler linearer Regression wurde ein empirisches Modell entwickelt, um die Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von der Pigmentpartikelgröße und dem Pigmentanteil sowie dem kategorischen Faktor DCS-Anteil zu beschreiben. Die Parameter Pigmentgröße (A) und Pigmentanteil (B) wiesen Wahrscheinlichkeitswerte (*p-values*) von kleiner 0.0001 auf. Gemäß der Statistik weisen diese Terme eine statistische Signifikanz für das Modell auf. Die ANOVA gibt hierbei Auskunft über die signifikanten Faktoren, die zur Kalkulation des Modells notwendig sind. Die Ergebnisse der ANOVA wie beispielsweise die *p-values* der Faktoren und ihre zugehörigen Mo-

dellkoeffizienten in den *coded* und den *actual* Werten sind in der Tab. 5.6 dargestellt. Die codierten Faktoren geben normalisierte dimensionslose Werte zwischen [+1] und [-1] an. Sie geben somit Auskunft über den relativen Einfluss des Faktors. Die erzielten Vernetzungsdichten liegen oberhalb der theoretisch bestimmten chemischen Vernetzungsdichte von 0.001 mol/cm³. Dies deutet neben der chemischen Vernetzung auf die Anwesenheit von physikalischen Vernetzungspunkten hin. Den größten Einfluss auf die Vernetzungsdichte hat in dem vorliegenden Modell der Pigmentanteil. Es zeigt sich zudem eine Erhöhung der Vernetzungsdichte unter Einbeziehung des kategorischen Faktors DCS-Anteil.

Tab. 5.6. Wahrscheinlichkeitswerte für die statistisch signifikanten Terme und Modellkoeffizienten in der codierten und realen Form für die Gruppe 1 (DCS-Anteil = 0) und die Gruppe 2 (DCS-Anteil = 1) für die Beschreibung der Vernetzungsdichte unter Einbeziehung des kategorischen Faktors DCS-Anteil.

Parameter	<i>p-value</i>	Koeffizient	<i>Coded</i>	<i>actual</i> (Gr. 1) /·10 ³	<i>actual</i> (Gr. 2) /·10 ³
Modell (Subplot)	< 0.0001	a ₀	+ 0.00260	+ 3.37	+ 8.57
A: Pigmentgröße	< 0.0001	a ₁ [nm]	- 0.00550	- 0.0180	- 0.0180
B: Pigmentanteil	< 0.0001	a ₂ [%]	+ 0.0116	+ 0.580	+ 0.508
R ² = 0.800					

Die das Modell beschreibende Formel ist in Gl. 5.8 dargestellt.

$$SI = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B \quad \text{Gl. 5.8}$$

Die Kontourplots für die Gruppen 1 (DCS-Anteil = 0) und 2 (DCS-Anteil = 1) zeigten analog zu den statistischen Werten eine Zunahme der Vernetzungsdichte in Richtung kleinerer Partikelgrößen und höherer Pigmentanteile (Abb. 5.21). Unter Einbeziehung des kategorischen Faktors DCS-Anteil kommt es zu einer Verringerung des realen Wertes des Faktors B (Pigmentanteil) sowie zu einer Erhöhung des realen Wertes des Modells um den Faktor 2.5. Die Differenz der Vernetzungsdichten bei hohen Pigmentanteilen von 65.98 % und geringen Partikelgrößen von 252 nm liegt mit einem Wert von 0.005 mol/cm³ weiterhin oberhalb der theoretisch bestimmten chemischen Vernetzungsdichte. Dies deutet auf eine Beeinflussung der Vernetzungsdichte durch den DCS-Vernetzer über die chemische Vernetzung jedoch auch eine Zunahme der physikalischen Vernetzung hin.

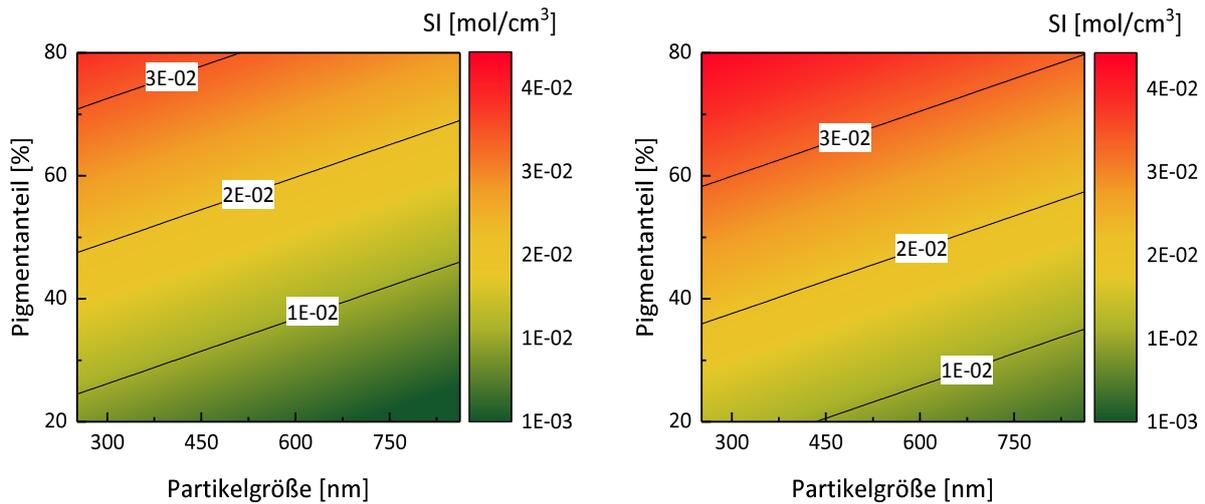


Abb. 5.21. Einfluss von Pigmenten auf die Vernetzungsdichte SI ohne Verwendung eines chemischen Vernetzers (links) und unter Verwendung einer Dicarbonsäure als Vernetzer (rechts).

Die Evaluation der Daten im Hinblick auf eine BOX-COX POWER Transformation ergab für λ den besten Wert bei 0.55 (Wurzeltransformation). Die Transformation wurde jedoch nicht durchgeführt, da dies zu einer Eliminierung des kategorischen Faktors DCS-Anteil geführt hätte. Die Eliminierung ist hierbei auf einen *aliased* Term zurückzuführen, welcher auf eine komplexe Interaktion hoher Ordnung zwischen den Faktoren hinweist. Die ANOVA sowie die zum wurzeltransformierten Modell-gehörige Gleichung sind in A3 dargestellt. Die Abhängigkeit von dem Anteil des Vernetzer konnte noch nicht vollständig geklärt werden.

Zur weiteren Untersuchung der komplexen Interaktionen bezüglich der Vernetzungsdichte wurde die Wechselwirkung des Pigmentes mit der DCS IR-spektroskopisch charakterisiert. Hierbei wurden Kaolin (BLX) als Pigment, die einfache Säurekomponente Essigsäure sowie ein Hydroxylgruppen-freier polymerer Emulgator, das Dimethylpolyethylenglykol (Di-Me-PEG), verwendet. Das Pigment wurde im Di-Me-PEG/BLX-Verhältnis von 100/66 bezogen auf den Emulgator und die Säurekomponente im Verhältnis von 100/5 bzw. 100/40 bezogen auf den polymeren Emulgator eingesetzt. Die Di-Me-PEG/BLX/EA Dispersionen wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von PVA-Kaolin-Dispersionen hergestellt. Die Dispersionen wurden im Anschluss bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Zunächst wurden die Reinspektren sowie die Mischspektren der Komponenten aufgenommen (Abb. 5.22).

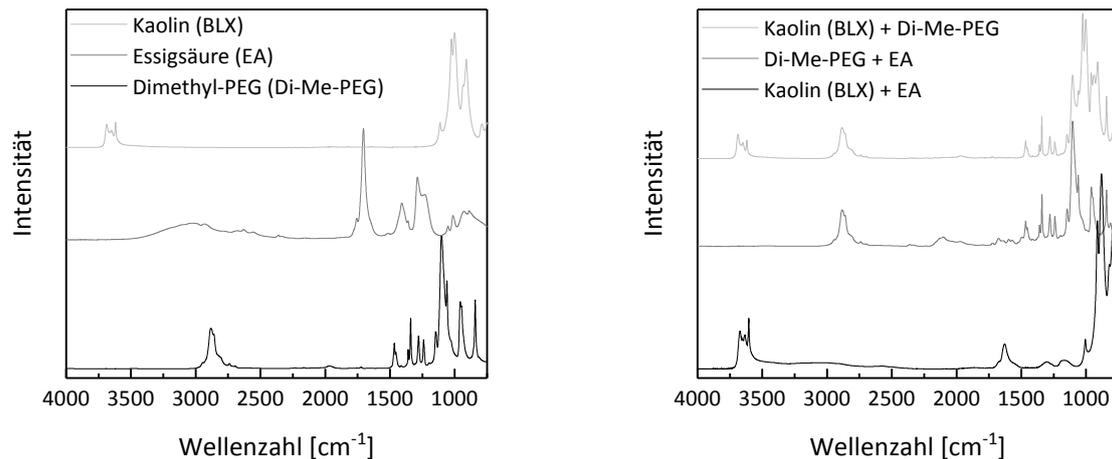


Abb. 5.22. (l) IR-Spektren der verwendeten Komponenten BLX, EA, Di-Me-PEG (M_w 2 kg/mol) ; (r) Spektren der Mischungen der Komponenten BLX + Di-Me-PEG, Di-Me-PEG + EA, BLX +EA (verwendete Verhältnisse der Komponenten wie in der Dispersion).

Die Schwingungsbande der Carbonylgruppe der Essigsäure befindet sich bei 1715 cm^{-1} (Abb. 5.22, links, mittleres Spektrum). Diese ist zudem in den Mischungen BLX/EA und Di-Me-PEG/EA zu sehen. In den Mischspektren wurde des Weiteren die Schwingungsbande des Essigsäuredimers bei 1752 cm^{-1} beobachtet (Abb. 5.22, rechts, unteres und mittleres Spektrum). Das Signal des Dimers ist in dem Essigsäurespektrum (Abb. 5.22, links, mittleres Spektrum) als Schulter des Säuresignals zu sehen.

Die Acetatschwingung wird bei 1738 cm^{-1} beobachtet. Die Lage der Acetatschwingung wurde mithilfe einer Kalibrierung mit Essigsäure (EA) und Ethylacetat (EAc) ermittelt (Abb. 5.23). Die Kalibrierspektren zeigen die Signale der Säure bei 1715 cm^{-1} , des Acetats bei 1738 cm^{-1} und das Signal des Säure-Dimeren bei 1752 cm^{-1} . Die Schwingung des Esters ist somit zwischen dem Säure- und dem Dimer-Signal zu beobachten.

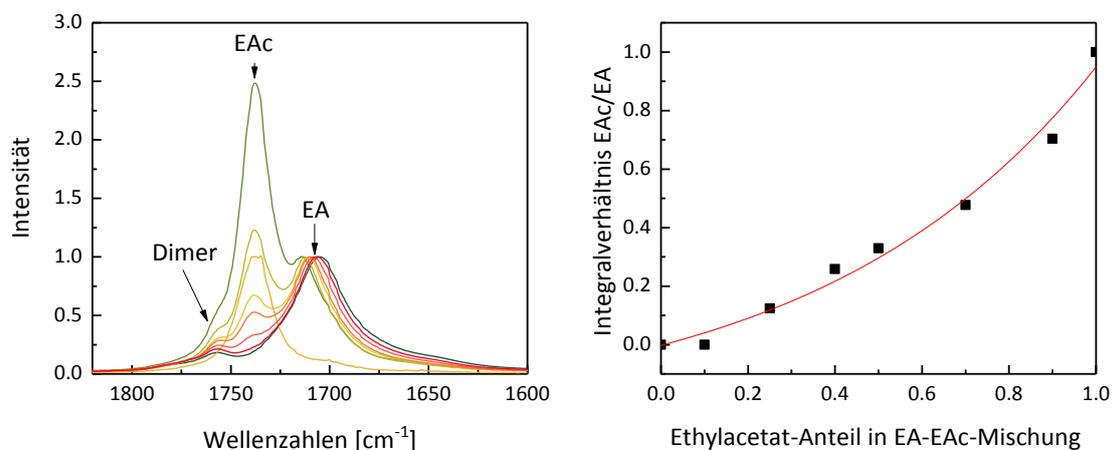


Abb. 5.23. (l) IR-Spektren der Essigsäure-Ethylacetat-Mischungen in einem Bereich von 1600 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} mit den drei charakteristischen Peaks für die Säure (EA), das Acetat (EAc) und das Dimer; (r) Kalibriergerade basierend auf dem Integralverhältnis der Essigsäure-Ethylacetat-Mischspektren mit $R^2 = 0.975$.

Die zugehörige Kalibriergleichung (Abb. 5.23, rechts) ist im Folgenden dargestellt (Gl. 5.9).

$$x = dx \cdot \ln \left(\frac{(A_1 + A_2)}{y - A_2} - 1 \right) + x_0 \quad \text{Gl. 5.9}$$

Die Werte der Koeffizienten sind in Tab. 5.7 dargestellt.

Tab. 5.7. Darstellung der Koeffizienten A_1 , A_2 , x_0 und dx der Essigsäure-Ethylacetat-Kalibrierung mit der Fit-Funktion nach BOLTZMANN.

Koeffizienten	Wert
Modell (Boltzmann)	
A_1	- 0.2542
A_2	+ 672.5
x_0	+ 5.040
dx	+ 0.6387
$R^2 = 0.975$	

Die IR-spektroskopische Analyse der getrockneten Di-Me-PEG/BLX/EA-Proben mit Di-Me-PEG/EA-Verhältnissen von 100/5 und 100/40 bezogen auf Di-Me-PEG zeigte die Bildung einer Schwingungsbande bei 1738 cm^{-1} (Abb. 5.24). Diese weist gemäß der Essigsäure-Ethylacetat-Kalibrierung auf die Anwesenheit eines Esters hin. Die Bildung eines Esters ist unter Verwendung von einem Hydroxylgruppen-freien Emulgator auf die Reaktion der Säurefunktion mit den Hydroxylgruppen des Pigmentes zurückzuführen. Eine Vernetzung mit der DCS erfolgt auf der Grundlage dieser Ergebnisse vermutlich nicht ausschließlich mit den Hydroxylgruppen des PVA sondern auch mit denen des Pigments.

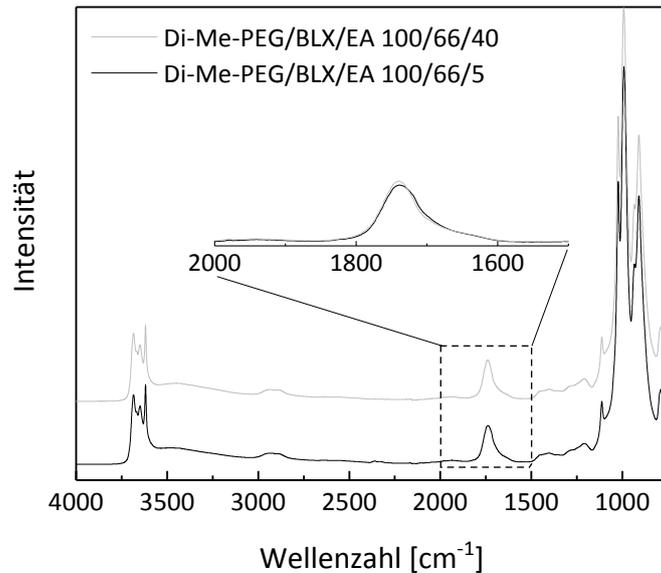


Abb. 5.24. Normierte IR-Spektren der Di-Me-PEG/BLX/EA-Gemische mit Mischungsverhältnissen von Di-Me-PEG/BLX von 100/66 und Di-Me-PEG/EA von 100/5 und 100/40.

Änderungen in der Vernetzungsdichte, wie *via* Quellung festgestellt werden konnte, führten zu keiner signifikanten Änderungen hinsichtlich der Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur lag zwischen 80 °C und 86 °C. Diese zeigt keine Abhängigkeit von der Partikelgröße der Pigmente und dem Pigmentanteil (Abb. 5.25).

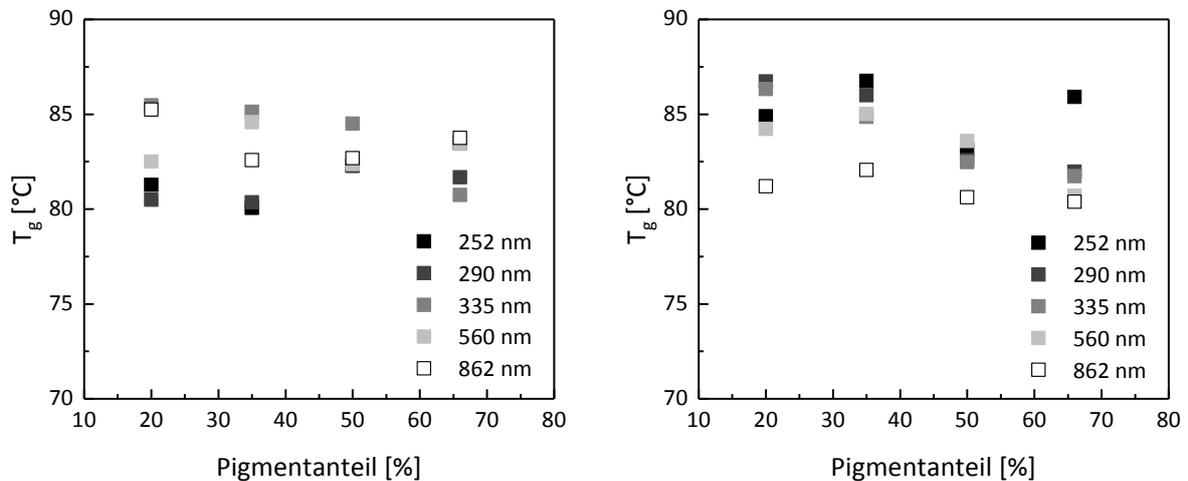


Abb. 5.25. Glasübergangstemperaturen der PVA-Filme unterschiedlichen Pigmenten (Variation Pigmentgröße, Pigmentanteil) (l) ohne die Zugabe von DCS, (r) bei Zugabe von DCS mit einem PVA/DSC-Verhältnis von 100/5.

5.1.3. Mechanische Charakterisierung von PVA-Filmen

Die mechanischen Eigenschaften werden von der Rauigkeit der Oberfläche und der Elastizität bzw. Steifigkeit eines Materials bei Anlegen einer Kraft bestimmt. Die Rauigkeit von beschichtetem Papier und Karton ist bedingt durch die Rauigkeit des Substrates insbesondere bei geringen Auftragsgewichten, der Güte der Filmbildung, Blisterbildung sowie der homogenen Verteilung von Füllstoffen wie Pigmenten (Abb. 5.26).

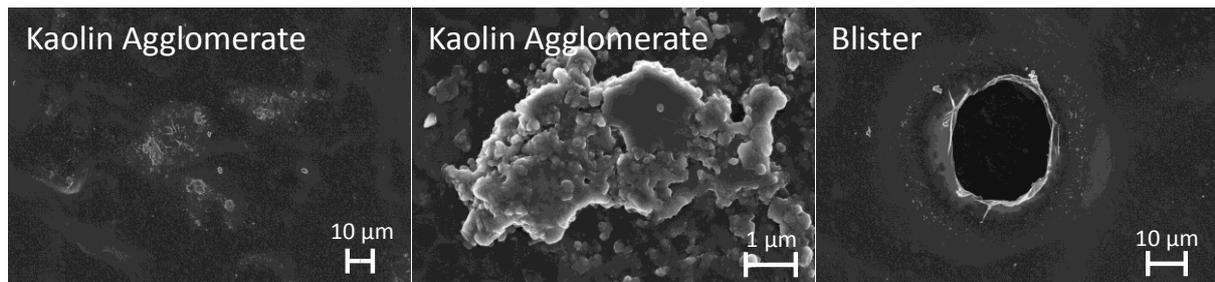


Abb. 5.26. Darstellung von Kaolin-Agglomeraten (l: 1.00 k x, m: 25.0 k x Vergrößerung) und einem Blister (r: 2.00 k x Vergrößerung) in dem PVA-Film mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Abriebfestigkeit ist zudem von der Normalkraft und der Reibkraft abhängig, die auf das Material wirken. Hierbei wird zwischen der Haftreibung, der Gleitreibung und der Rollreibung unterschieden. Für die Abriebfestigkeit von Beschichtungen auf Papier- und Karton ist insbesondere die Haft- und die Gleitreibung von Interesse.¹⁵⁶ Die Haft- und die Gleitreibung kann hierbei über das Bürstenmodell nach GROPP beschrieben werden.¹⁵⁷ Die Haftreibung ist beispielsweise beim Anfahren der Produktionsanlage von Bedeutung. Haftreibung ist die Reibung, die einer Bewegung beim Übergang vom unbewegten in den bewegten Zustand entgegenwirkt. Da Produktionsanlagen idealerweise immer laufen wird die Haftreibung vernachlässigt. Die Gleitreibung tritt im laufenden Betrieb in der Papier- und Kartonindustrie beispielsweise an Rollen und Walzen auf. Gleitreibung liegt hierbei vor, wenn ein Körper auf einem anderen Körper gleitet.

Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten PVA-Filme wurden mittels tribologischer Messungen unter Verwendung einer *ball-on-three-plates* Geometrie untersucht. Ziel der tribologischen Untersuchungen ist die Charakterisierung des Abrasionsverhaltens durch die Gleitreibung. Das Abrasionsverhalten ist von großer Bedeutung für die Beständigkeit der Beschichtung während des Herstellungsprozesses von Verpackungsmaterialien und deren Transport. Die Abriebfestigkeit eines Materials wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Abrasionsvolumens beschrieben. Das Abrasionsvolumen wurde nach der tribologischen Messung über ein Weißlicht-Interferometer bestimmt.

Die tribologische Vermessung wurde zunächst an PVA-Filmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt durchgeführt. Es wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der analytischen Methode untersucht. Die Reproduzierbarkeit der tribologischen Messung innerhalb eines Tages wurde mithilfe von einer Dreifachbestimmung verifiziert (Abb. 5.27). Die Güte der Reproduzierbarkeit scheint hierbei abhängig von den Umgebungsbedingungen zu sein. Bei Temperaturen von 25 °C und 70 %rF sind die 95%-Konfidenzintervalle deutlich geringer als bei vergleichbaren Temperaturen jedoch deutlich geringeren Luftfeuchten von 30 %rF. Wie an Abb. 5.27 deutlich wird, kommt es zudem zu einer signifikanten Änderung der Reibungszahl und dem Verlauf der STRIBECK-Kurve bei der Messung von PVA-Filmen gleicher Zusammensetzung bei Änderung des Raumklimas.

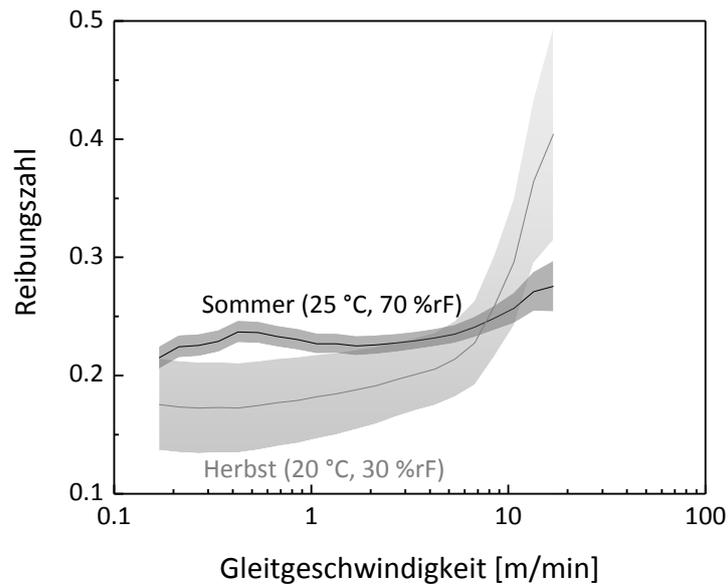


Abb. 5.27. Darstellung von STRIBECK-Kurven (gemittelt aus drei Messungen) und ihre 95%-Konfidenzintervalle (Geschwindigkeitsrampe von 0.17 m/min bis 16.9 m/min) für PVA-Filme mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil bei Änderung des Raumklimas (bestimmt durch die Temperatur und die Luftfeuchte).

Im Folgenden sind REM-Aufnahmen zu dem erhaltenen Abrieb dargestellt. Hierbei konnten plättchenartige Strukturen (Abb. 5.28 links, mitte) sowie Polymerfasern (Abb. 5.28 rechts) beobachtet werden.

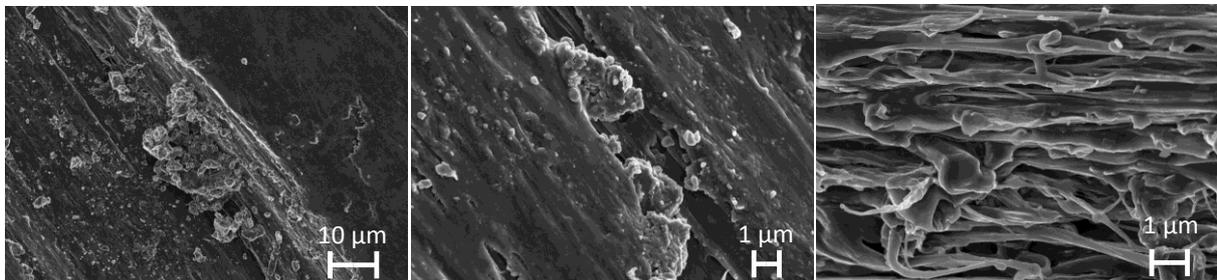


Abb. 5.28. REM-Aufnahmen des Abriebes von PVA-Filmen mit für PVA-Filme mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil bei (l) 2.00 k x, (m) 10.0 k x und (r) 15.0 k x Vergrößerung.

Die Untersuchung mittels EDX zeigte, dass es sich bei dem erhaltenen Abrieb um Kaolin-haltige Beschichtung handelt (Abb. 5.29). Bei dem Kaolin handelt es sich um ein Aluminiumschichtsilikat. Das Vorfinden von Silizium, Aluminium und Sauerstoff als Elemente lässt auf die Anwesenheit von Kaolin im Abrieb schließen. Calcium und Kohlenstoff könnten durch Anteile an Calciumkarbonat in dem Pigment hervorgerufen worden sein. Kohlenstoff ist des Weiteren Teil des Polymers. Kohlenstoff ist zudem durch das Bedampfen mit Kohlenstoff bei der SEM-Probenpräparation enthalten.

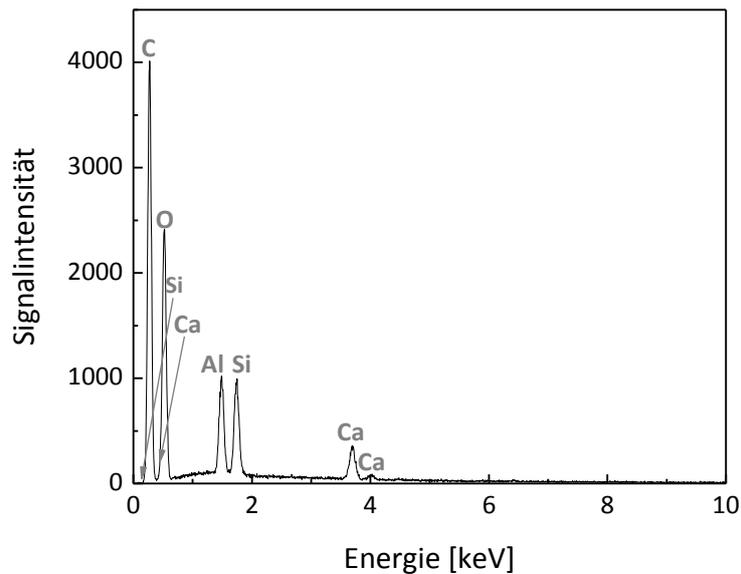


Abb. 5.29. EDX-Spektrum des Abriebes von PVA-Filme mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Abriebfestigkeit der Polymerfilme scheint gemäß Abb. 5.27 analog zur Filmbildung eine Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchte aufzuweisen (Abb. 5.30). Die gezielte Quellung von PVA-Filmen wurde in hermetisch verschlossenen Behältern bei relativen Luftfeuchten zwischen 11.3 %rF und 96.3 %rF durchgeführt. Hierbei kommt es zu einer Zunahme des Quellungsgrades durch eine Erhöhung der relativen Luftfeuchte.

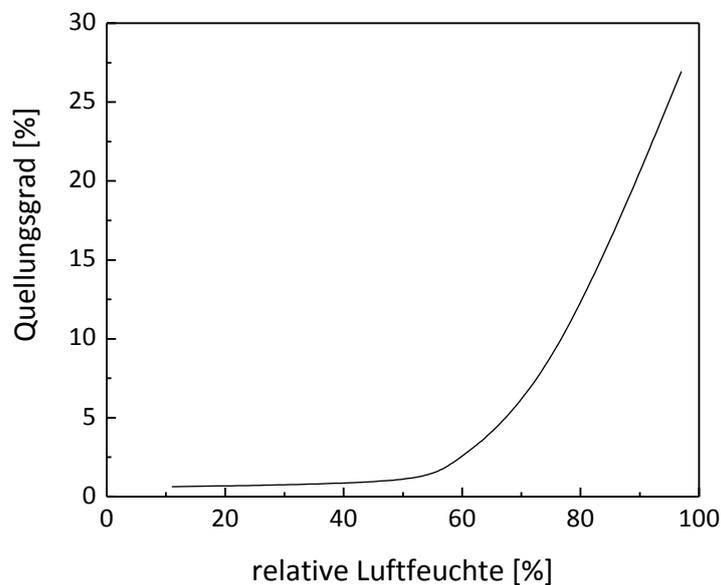


Abb. 5.30. Darstellung der Abhängigkeit des Quellungsgrades von der relativen Luftfeuchte bei 20 °C (11.3 %rF - 96.8 %rF), gemessen mit PVA-Filme mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Abhängigkeit der Abriebfestigkeit vom Raumklima konnte durch die Quellung der Polymerfilme bei unterschiedlichen Luftfeuchten vermutet werden. Das tribologische Verhalten von PVA-basierten Filmen wurde unter Variation von der Luftfeuchte, der Temperatur und einer

Kombination beider Faktoren charakterisiert. Die Luftfeuchte besaß eine Unter- und eine Obergrenze von 10 %rF und 70 %rF. Die Temperatur besaß eine Unter- und eine Obergrenze von 25 °C und 70 °C. Die verwendeten Grenzen der Faktoren sind in Tab. 5.8 und Abb. 5.31 schematisch dargestellt. Für die Experimente wurden PVA-Filme mit einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/ 5 und einem PVA/Pigment-Verhältnis von 100/20 verwendet.

Tab. 5.8. Darstellung der gewählten Grenzen für die statistische Versuchsplanung zur Bestimmung des Einflusses der Luftfeuchte und Temperatur auf die Abriebfestigkeit.

Faktor		Low	High
A	Temperatur [°C]	25	70
B	Luftfeuchte [%rF]	10	70

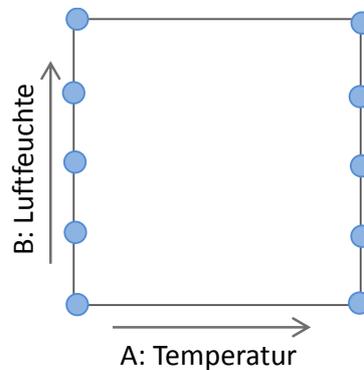


Abb. 5.31. Darstellung des erstellten *two-factorial* Designs mit den numerischen Faktoren Temperatur und Luftfeuchte.

Die Abriebpositionen wurden nach der tribologischen Messung mit dem Weißlicht-Interferometer untersucht. Die zur Bestimmung des Abriebvolumens verwendeten Interferogramme sind in Abb. 5.32 dargestellt. Die Interferogramme zeigen Höhen- bzw. Tiefenprofile der kugelförmigen Abriebpositionen.

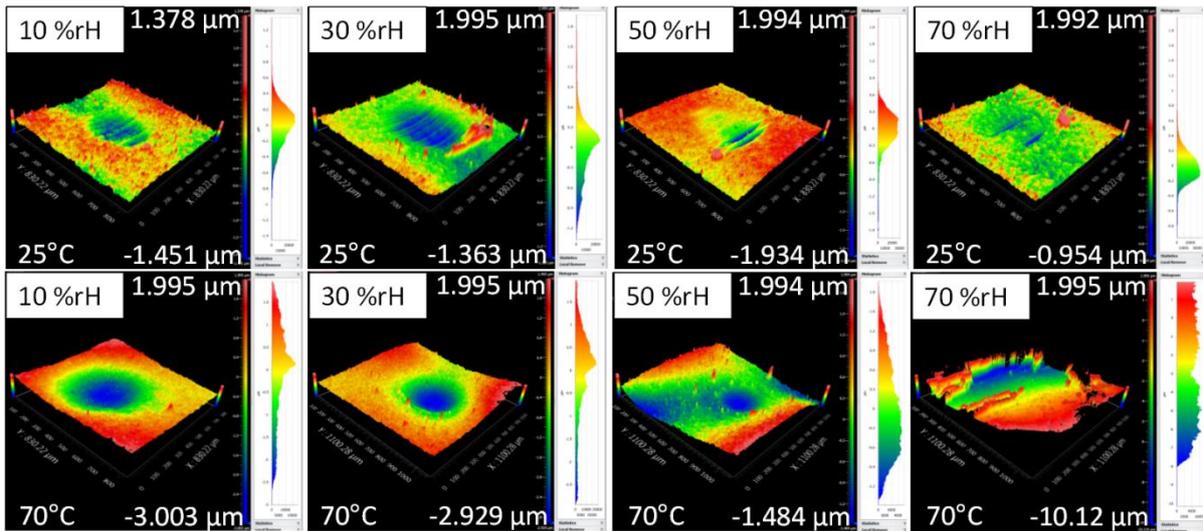


Abb. 5.32. Darstellung der Interferogramme für variierte Luftfeuchten von 10 %rF bis 70 %rF bei 25 °C und 70 °C; Untersuchung von Folien mit PVA/Pigment-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5.

Mittels multipler linearer Regression wurde ein empirisches Modell entwickelt, um die Abhängigkeit des Abrasionsvolumens von der Temperatur und der Luftfeuchte zu beschreiben. Der Faktor Temperatur T (A) sowie der Wechselwirkungsterm der Temperatur und der Luftfeuchte (AB) wiesen Wahrscheinlichkeitswerte (p -values) von weniger als 0.05 auf. Diese Terme sind somit signifikant. Der Faktor Luftfeuchte φ (B) besitzt einen p -value größer 0.1 und ist somit nicht signifikant. Er wird zur Aufrechterhaltung der Hierarchie dennoch berücksichtigt. Die Ergebnisse der ANOVA sind in Tab. 5.9 dargestellt. Den größten Einfluss auf das Abrasionsvolumen haben in dem vorliegenden Modell die Temperatur sowie der Wechselwirkungsterm der Temperatur und der Luftfeuchte.

Tab. 5.9. Wahrscheinlichkeitswerte für die statistisch signifikanten Terme und Modellkoeffizienten in der codierten und realen Form für die Beschreibung des Abrasionsverhaltens bei Variation der Temperatur und der Luftfeuchte.

Parameter	p -value	Koeffizient	<i>coded</i>	<i>actual</i>
Modell	0.00120	a_0	+ 468	+ 675
A:Temperatur	0.000800	a_1	+ 191	- 5.11
B:Luftfeuchte	0.390	a_2	+ 26.7	- 15.2
AB	0.00120	a_3	+ 229	+ 0.340
$R^2 = 0.97$				

Die dem Modell zugrunde gelegte Formel ist in Gl. 5.10 dargestellt.

$$V_{Abrasion} = a_0 + a_1 \cdot \varphi + a_2 \cdot T + a_3 \cdot \varphi \cdot T \quad \text{Gl. 5.10}$$

Der Kontourplot der gemessenen Abrasionsvolumina ist in Abb. 5.33 in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und der relativen Luftfeuchte dargestellt. Eine Erhöhung der Abriebfestigkeit bei moderaten Temperaturen von 25 °C und steigenden Luftfeuchtigkeiten bis zu 70 %rF ist auf eine Steigerung der Elastizität des Materials und damit einer Verringerung der Flächenpressung pro Flächeneinheit bei diesen Bedingungen zurückzuführen. Das E-Modul von PVA-Filmen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Anteil von 4 % beträgt bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 %rF 112 MPa. Bei hohen Temperaturen von 70 °C kommt es hingegen mit der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit bis zu 70 %rF zu einer Verringerung der Abriebfestigkeit. Dieser Trend ist vermutlich auf die mangelnde Stabilität des Polymernetzwerkes unter diesen Bedingungen zurückzuführen. Das chemische Netzwerk kann bei erhöhten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten durch die Reversibilität der Veresterungsreaktion unter der thermischen und mechanischen Belastung zerstört werden. Die Abriebfestigkeit ist auf der einen Seite durch die steigende Elastizität begünstigt, jedoch auf der anderen Seite limitiert durch die chemische Stabilität des Polymernetzwerkes. Zur Gewährleistung der Abriebfestigkeit von PVA-Filmen sind daher moderate Temperaturen von 25 °C und hohe Luftfeuchtigkeiten > 40 % rF zu bevorzugen.

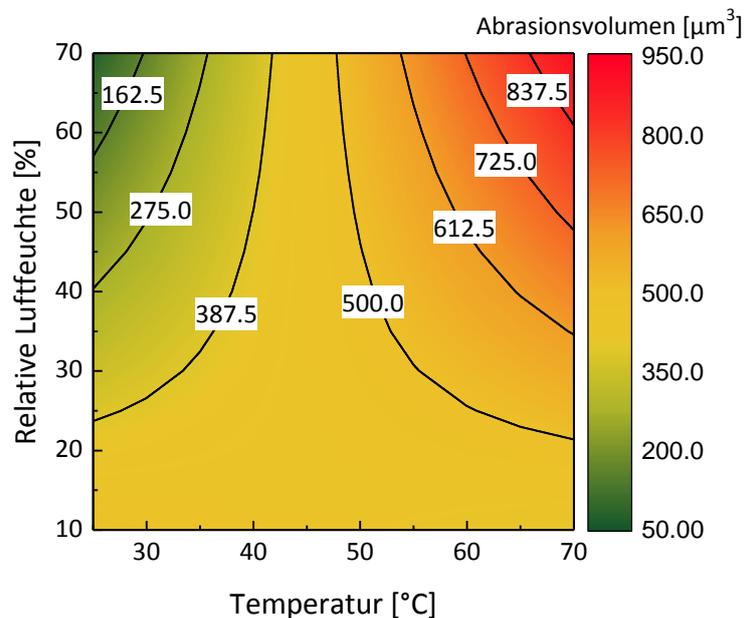


Abb. 5.33 Abhängigkeit des Abrasionsvolumens von der Temperatur und der Luftfeuchte.

Die Untersuchung der Abriebfestigkeit wurde bis zu diesem Zeitpunkt bei der Anton Paar GmbH in Stuttgart durchgeführt. Die Messungen dienten der Bestätigung der Abhängigkeit der Abriebfestigkeit von den Umgebungsbedingungen. Für kommende Studien wurde eine Klimakammer konstruiert, mit der weitere Untersuchungen unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt werden sollten. Der Aufbau der Klimazelle ist in Abb. 5.34 dargestellt.

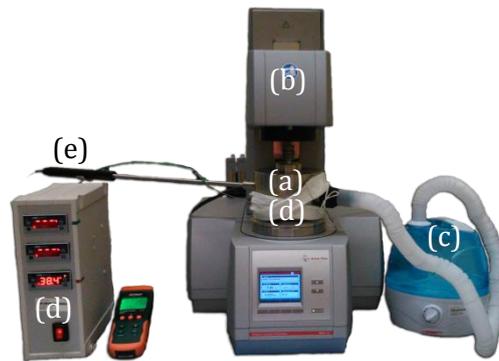


Abb. 5.34 Darstellung der konstruierten Klimakammer (a), welche für ein Rheometer (b) der Firma Anton Paar angefertigt wurde; Zubehör: Ultraschallverdampfer (c), Temperaturregler mit Heizband (d), Hygrometer (e).

Die Messtemperatur konnte nun, neben der Temperierung über das Rheometer, durch ein Heizband an der Außenseite der Kammer eingestellt werden. Die Temperatur in der Heizkammer wird über eine Kontrollbox mithilfe eines Temperaturfühlers in der Kammer gesteuert. Die Einstellung einer konstanten Messtemperatur in der Kammer benötigt ca. eine Stunde (Abb. 5.35). Die Einstellung der Luftfeuchte erfolgt manuell über einen Ultraschallverdampfer und ein Hygrometer. Die Verteilung der Luftfeuchte erfolgt über Konvektion mittels Druckluft. Die Luftfeuchte wird über die manuelle Steuerung des Ultraschallverdampfers im Abstand von 30 s eingestellt. Bei genauer Steuerung kann nach einer Einlaufphase von ca. 10 min die gewünschte Luftfeuchte mit einer Abweichung von $\pm 1\%$ rF bis $\pm 4\%$ rF erzielt werden (Abb. 5.35).

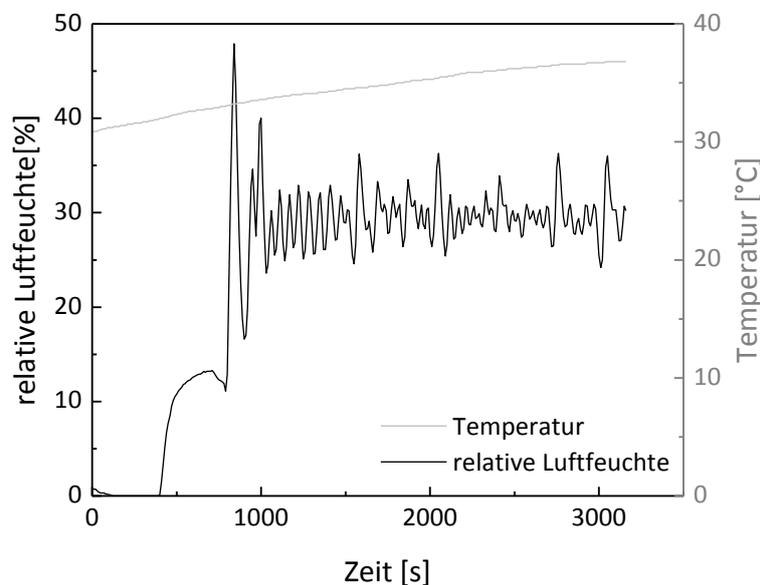


Abb. 5.35. Darstellung der Steuerung der Temperatur und der Luftfeuchte in der Klimakammer.

Durch Verringerung der Hydrophilie sowie Variation der Kettenbeweglichkeit sollte die Abriebfestigkeit von PVA-Filmen erhöht werden. Die Signifikanz des Einflusses des Hydrolysegrades und des Molekulargewichtes auf die Materialeigenschaften wurde zunächst anhand von Quellungsexperimenten bei unterschiedlichen Luftfeuchten getestet. Im Falle einer signifikanten

Änderung des Quellungsverhaltens, d.h. der Wechselwirkung des Polymers mit der Luftfeuchte, kann angenommen werden, dass es zu einer Erhöhung der chemischen Stabilität des Polymernetzwerkes sowie des damit in Verbindung stehenden Abrasionsverhaltens kommt. Bei PVA Filmen mit gewichtsmittleren Molmassen von 10 kg/mol bis 50 kg/mol und Hydrolysegraden von 80 % bis 98 % konnte bei Variation der Luftfeuchte zwischen 11.3 %rF und 97.6 %rF ein Anstieg des Quellungsgrades auf bis zu 30 % ermittelt werden. Das Quellungsverhalten von Filmen unterschiedlicher Hydrolysegrade und Molekulargewichte unterschied sich unter gleichen Bedingungen lediglich um bis zu 3 % (Abb. 5.36). Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Abriebfestigkeit von der Temperatur und der Luftfeuchte war eine signifikante Verbesserung der Abriebfestigkeit durch Variation des Hydrolysegrades sowie des Molekulargewichtes nicht zu erwarten.

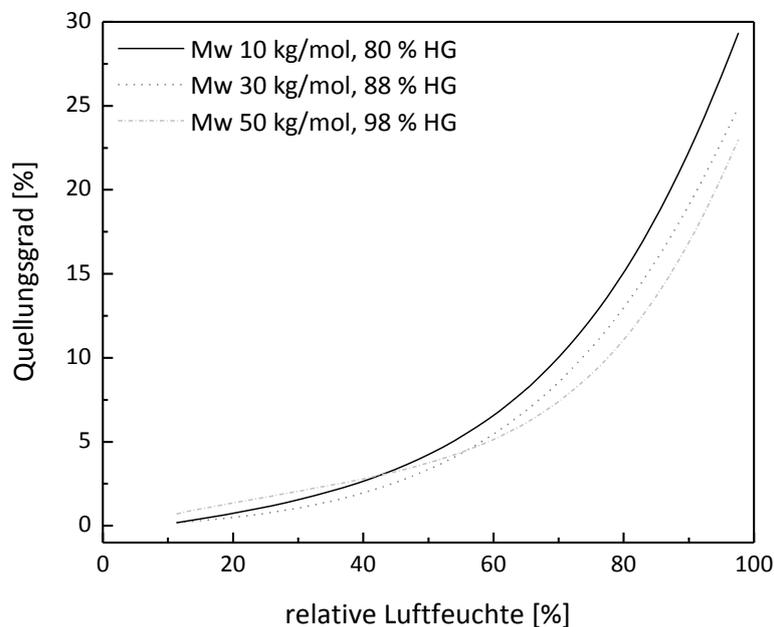


Abb. 5.36. Abhängigkeit des Quellungsgrades von PVA-Filmen bei gewichtsmittleren Molmassen (M_w) von 10 kg/mol bis 50 kg/mol und Hydrolysegraden (HG) von 80 % bis 98 % von der relativen Luftfeuchte bei 20 °C; verwendete Filme mit PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/66, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und ein DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Weitere Untersuchungen zur Abriebfestigkeit von PVA-Filmen mit unterschiedlichen Hydrolysegraden und Molekulargewichten wurden basierend auf den Ergebnissen der Quellung und aufgrund der begrenzten Barriereigenschaften (5.1.4) nicht durchgeführt.

5.1.4. Barriereigenschaften von PVA-Filmen

Neben den thermischen Eigenschaften und der Abrasionsfestigkeit wurde die Durchlässigkeit der hergestellten Polymerfilme gegenüber Ölen und Fetten untersucht. Die Barriere gegenüber Fetten und Ölen wurde mittels der TAPPI Norm T 559 pm-96, kurz Kit-Test, getestet. Zunächst wird die Kit-Lösung aus dem Vorratsbehälter auf das beschichtete Substrat getropft. Die Be-

schichtung wird für 15 s penetriert und die Kit-Lösung anschließend weggewischt (Abb. 5.37). Die Beurteilung der penetrierten Position erfolgt unmittelbar nach dem Wegwischen.

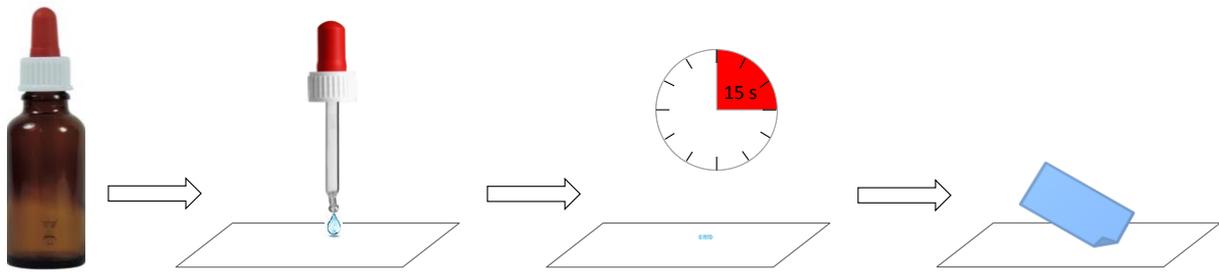


Abb. 5.37. Schematische Darstellung der Durchführung des Kit-Tests.

Die Untersuchung der Barriereigenschaften wurde für PVA-Beschichtungen mit einem PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/20 und einem PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 sowie einem DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil durchgeführt. Hierbei konnten mit Hilfe des Kit-Tests Kit-Zahlen zwischen 2 und 3 erzielt werden (Abb. 5.38). Kit-Zahlen von 2 bis 3 weisen auf eine mäßige Barrierewirkung gegenüber Fetten und Ölen hin. Die Beschichtung ist somit nicht nur hinsichtlich der mechanischen sondern ebenso hinsichtlich der Barriereigenschaften zu optimieren.

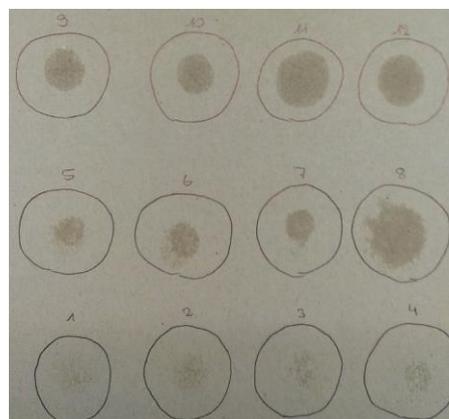


Abb. 5.38. Beispiel für PVA beschichtetes Substrat an dem der Kit-Test mit den Kit-Lösungen 1 bis 12 durchgeführt wurde; verwendete Beschichtung mit PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/66, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und ein DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Eine Optimierung der PVA-Beschichtungen hinsichtlich der Fettdichte ist durch Variationen wie dem Hydrolysegrad und der Molmasse nicht zu erwarten. Eine Verringerung des Hydrolysegrades von 98.8 % auf 88.0 % würde zu einer Verringerung der Hydrophilie führen. Eine Verringerung in der Hydrophilie würde wiederum zu einer geringeren Fettdichte führen. Eine Erhöhung der Molmasse von 50 kgmol^{-1} auf 100 kgmol^{-1} würde die Interdiffusion während der Filmbildung erschweren und somit zu einer geringeren Filmgüte führen, deren Rückhaltevermögen gegen-

über Fetten nicht gewährleistet ist. Das Molekulargewicht hat des Weiteren einen Einfluss auf die Viskosität der Streichfarben (Abb. 5.39). Die Viskosität steigt mit steigendem Hydrolysegrad und steigendem Molekulargewicht. Die Viskosität hat wiederum einen hohen Einfluss auf die Filmbildung. Der Kit-Test wurde aufgrund der negativen Beeinflussung der Filmbildung der Beschichtungen durch die veränderte Viskosität nicht an Beschichtungen mit variiertem Hydrolysegrad und variiertem Molekulargewicht durchgeführt.

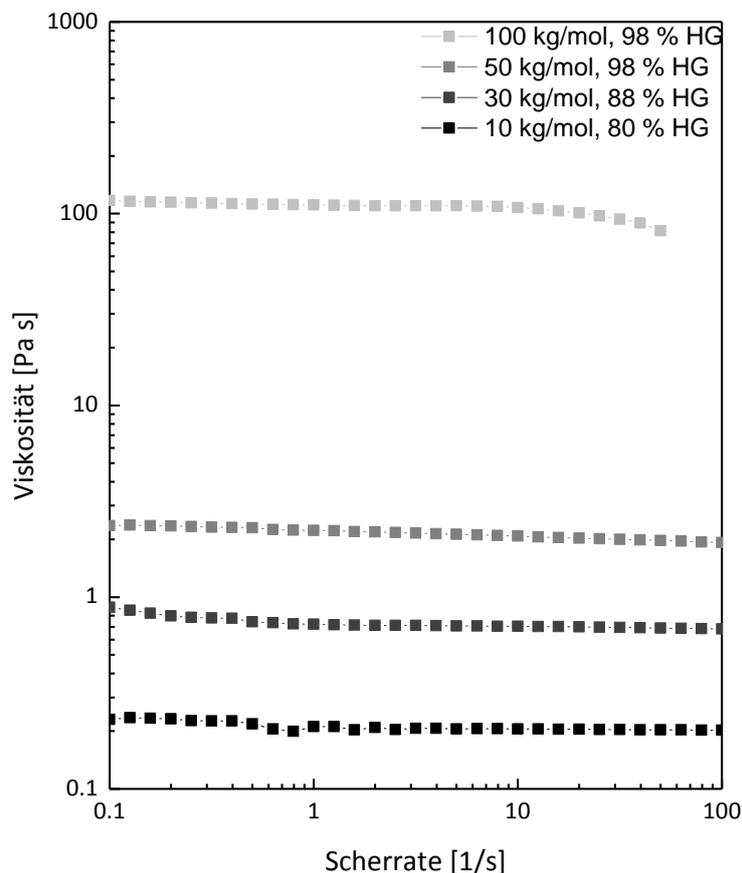


Abb. 5.39. Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate von Polyvinylalkohol Dispersionen mit PVA/Kaolin-Verhältnis von 100/66, PVA/DCS-Verhältnis von 100/5 und ein DCS-Massenanteil von 4 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil; die verwendeten PVA-Typen besaßen eine gewichtsmittlere Molmasse von 10 kg/mol bis 100 kg/mol und einen Hydrolysegrad von 80 % bis 98 %.

Fazit 5.1

Die Abriebfestigkeit von PVA-Beschichtungen ist aufgrund des hydrophilen Charakters abhängig von den klimatischen Bedingungen und aufgrund der Elastizität und der chemischen Beständigkeit des Polymernetzwerkes begrenzt. Des Weiteren bilden PVA-Beschichtungen hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften gegenüber Fetten keine Alternative zu herkömmlichen Materialien. Es wird im Folgenden der Fokus auf die Entwicklung von alternativen Materialien mit unterschiedlichen Hydrophilien gelegt. Das komplette Anforderungsprofil d.h. hohe Fettdichte, geringes Wasserabsorptionsvermögen, Abriebfestigkeit usw. soll hierbei durch die Kombination verschiedener Materialien erfüllt werden.

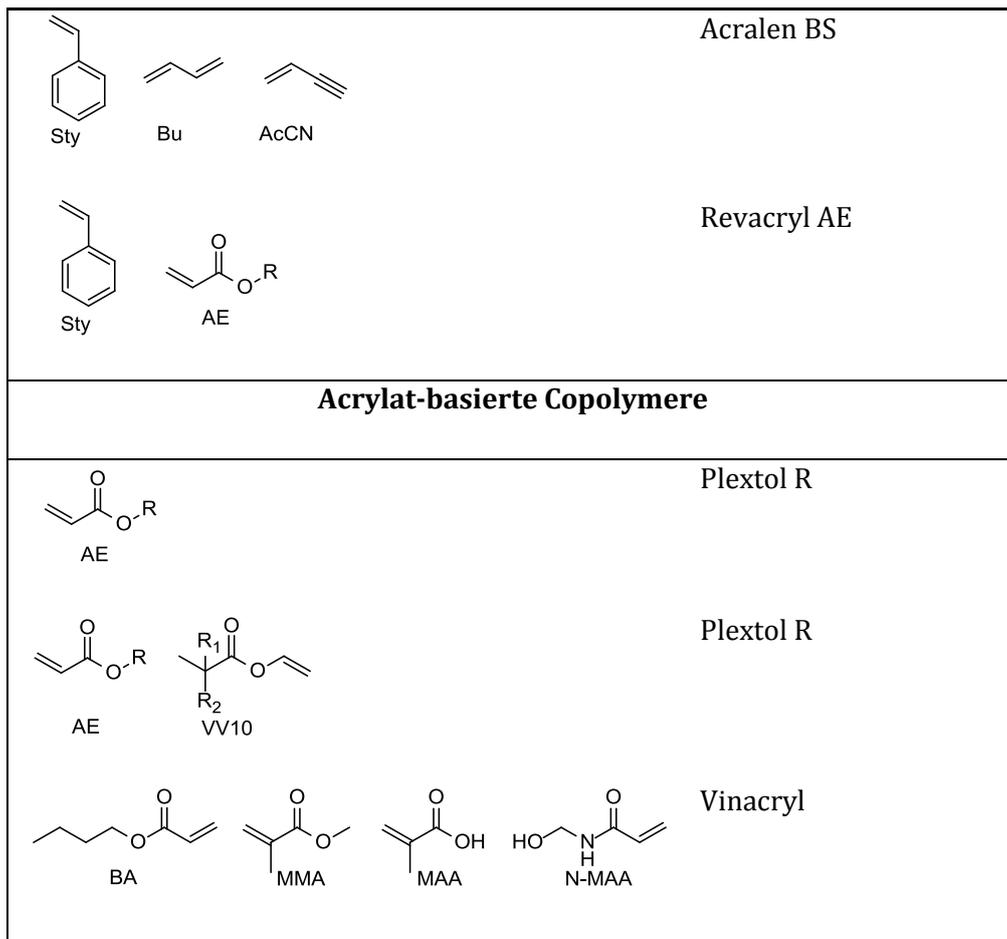
5.2. Kommerzielle wässrige Binder

Die Verarbeitung von PVA-beschichteten Kartonagen im Rahmen des Herstellungsprozesses und der Lieferkette ist aufgrund der Abhängigkeit der Abriebfestigkeit von den Umgebungsbedingungen erschwert. Ziel ist es Materialien herzustellen deren mechanische Eigenschaften unabhängig von den klimatischen Bedingungen und eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen. Des Weiteren sollen die Barriereigenschaften optimiert werden. Zur Eingrenzung von potentiellen Polymerdispersionen wurden kommerzielle Muster von Dispersionsherstellern (CELANESE, SYNTHOMER, WACKER) verglichen. Die folgenden Arbeiten erfolgten in Zusammenarbeit mit M. BENDIG.¹⁵⁸

Es wurden Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierte Dispersionen untersucht. Die enthaltenen Copolymere wurden den Datenblättern der Hersteller entnommen (Tab. 5.10).

Tab. 5.10. Polymerbasis der kommerziell erworbenen Dispersionen unterteilt in Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierte Systeme.

Vinylacetat-basierte Copolymere	
 VA	Emultex
 VA VV10	Emultex FR
 VA AE VV10	Emultex VV, Emultex FR
 VA E	Mowilith, Vinnapas
 VA VL VC	Vinnapas
Styrol-basierte Copolymere	
 Sty Bu	Lipaton SB, Litex P



5.2.1. Einstellung des Auftragsgewichtes

Die kommerziell erworbenen Dispersionen wurden hinsichtlich der Filmbildung auf Papier und Karton als Substrat untersucht. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wurde das Auftragsgewicht durch Variation der Nassfilmdicke sowie der Viskosität eingestellt. Das Soll-Auftragsgewicht betrug $10 \text{ gm}^{-2} (\pm 2 \text{ gm}^{-2})$.

Das Auftragsgewicht wird beim Rakelstreichverfahren maßgeblich über die verwendete Nassfilmdicke der Rakel bestimmt. Die Nassfilmdicke der Rakel zur Einstellung des Auftragsgewichtes von kommerziell erworbenen Dispersionen betrug $0 \text{ }\mu\text{m}$ (glatte Rakel) bis $20 \text{ }\mu\text{m}$. In Abb. 5.40 sind die Auftragsgewichte verschiedener kommerzieller Vinylacetat- (l), Styrol- (m) und Acrylat-basierter Dispersionen (r) dargestellt. Die größte Gruppe stellen hierbei die Vinylacetat-basierten Dispersionen dar. Mit einer Nassfilmdicke von $20 \text{ }\mu\text{m}$ können geeignete Auftragsgewichte von ca. 10 gm^{-2} für die Vinylacetat-basierten Beschichtungen Emultex 378 und Mowilith PE 292 S, für die Styrol-basierten Beschichtungen Revacryl AE 3723 und 3826 sowie für die Acrylat-basierte Beschichtung Vinacryl 4333 erzielt werden. Bei zu hohen Auftragsgewichten wurde die Nassfilmdicke von $20 \text{ }\mu\text{m}$ auf $10 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $0 \text{ }\mu\text{m}$ verringert. Durch die Verringerung der Nassfilmdicke konnte das Auftragsgewicht verringert werden. Im Falle von den Vinylacetat-

basierten Beschichtungen Mowilith LDM 1081 und Emultex VV 679 sowie der Acrylat-basierten Beschichtung Plextol R 825 wurde das Auftragsgewicht dem Sollauftrag durch Verringerung der Nassfilmdicke angeglichen. Bei zu niedrigen Auftragsgewichten kann das Auftragsgewicht unter Umständen durch die Synthese von Dispersionen mit höherem Feststoffanteil erhöht werden. In Falle der verwendeten Dispersionen lag der Feststoffanteil der Dispersionen jedoch bereits zwischen 40 % und 55 %. Ein niedriges Auftragsgewicht trotz einem hohen Feststoffgehalt lässt auf eine unzureichende Benetzung des Substrates schließen. Bei einer unzureichenden Benetzung des Substrates wird der Überschuss an Streichfarbe durch die Rakel von dem Substrat heruntergeschoben.

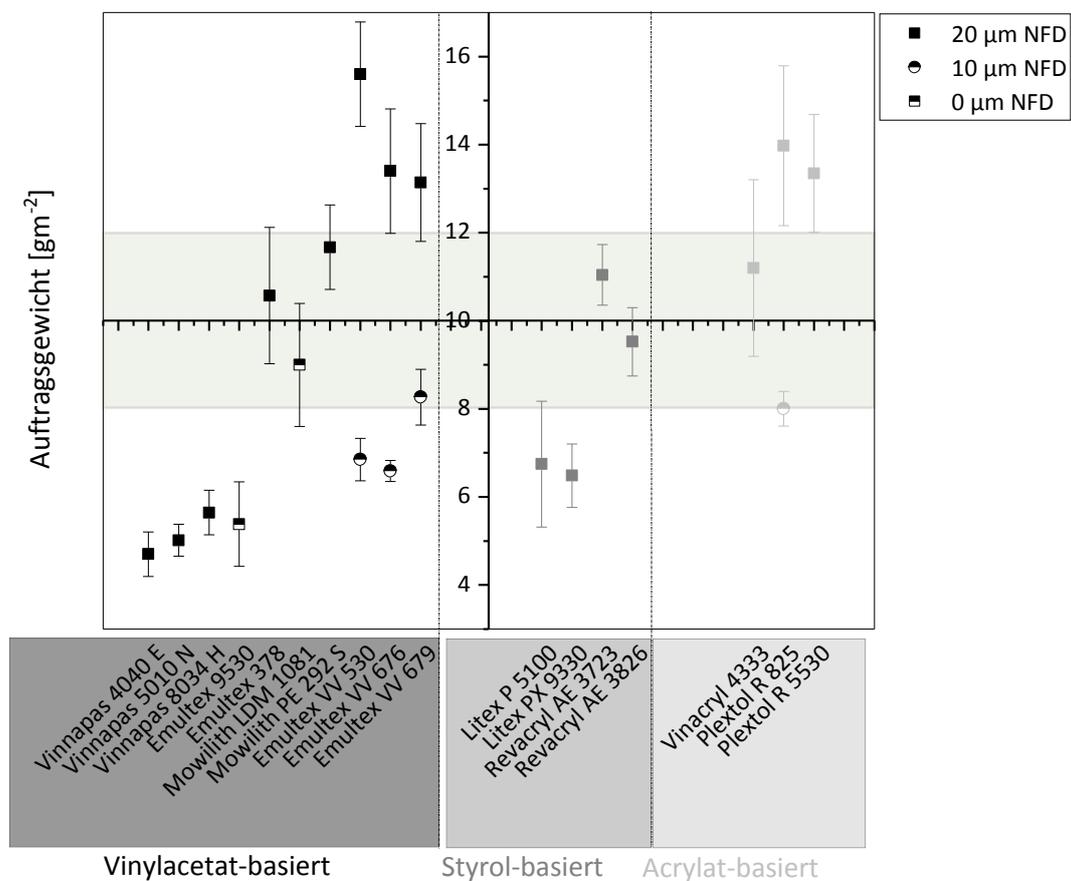


Abb. 5.40. Darstellung der Auftragsgewichte unter Verwendung von Nassfilmdicken (NFD) von 0 μm bis 20 μm für verschiedene Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierte Beschichtungen; (Datenerfassung von M. BENDIG).

Die Substratbenetzung ist zum einen abhängig von den Komponenten der Dispersion wie beispielsweise den Emulgatoren sowie der Hydrophilie der Dispersion und des Substrates sowie zum anderen von den rheologischen Eigenschaften. Die genaue Zusammensetzung der kommerziell erworbenen Dispersion war nicht bekannt. Eine Abschätzung des Einflusses der Komponenten auf den Polymerfilm sowie die Filmbildung auf der Basis von kommerziell erworbenen Dispersionen waren somit nicht möglich. Der Einfluss der Komponenten der Dispersion auf die Filmbildung wird in Kapitel 5.3 anhand von im Rahmen der Promotion hergestellten Proben

beschrieben. Die rheologischen Eigenschaften beeinflussen das Fließverhalten der Polymerdispersionen, das für die Bildung eines einheitlichen Films notwendig ist. Die Viskosität der erworbenen Polymerdispersionen mit einem Feststoffgehalt von 40 % bis 55 % liegt gemäß Hersteller zwischen 10 mPa·s und 10 Pa·s (Abb. 5.41).

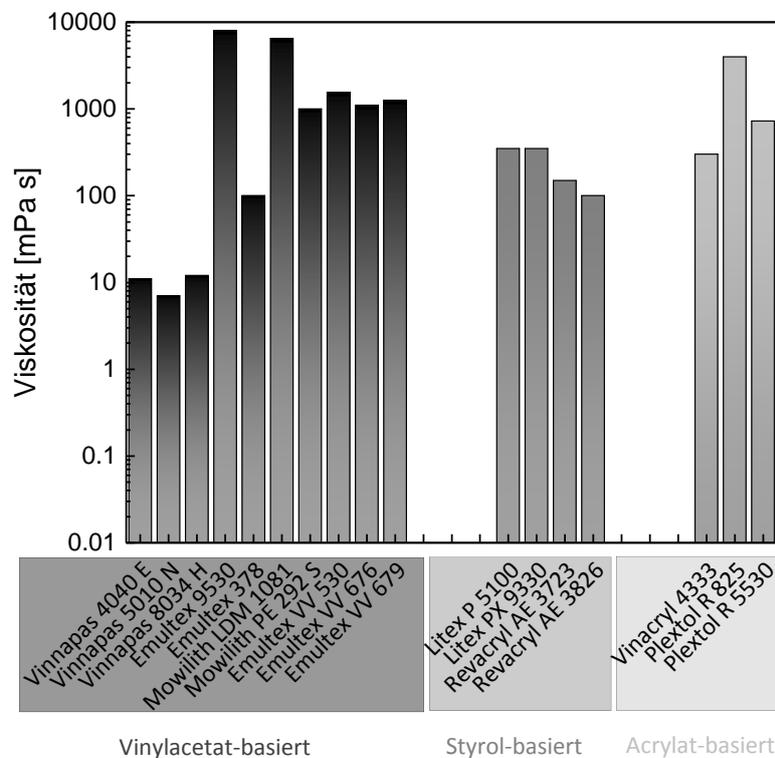


Abb. 5.41. Viskositäten der erworbenen Polymerdispersionen gemäß der Datenblätter; Viskositäten wurden mit Hilfe der Brookfield Methode nach den ISO-Normen 1652 und 2555 sowie über eine Rotationsviskosimeter nach der Norm ISO 3219 ermittelt.

Die Viskositäten von ausgewählten Disperisonen, Mowilith LDM 1081, Mowilith PE 292 S und Vinacryl 4333, wurden zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der Herstellerangaben mithilfe des Brookfield Viskosimeters reproduziert (Tab. 5.11). Die vom Hersteller angegebenen Viskositäten konnten für die ausgewählten Dispersionen mithilfe der Brookfield Viskosimetrie reproduziert werden. Die vom Hersteller angegebenen Viskositäten wurden daher als zuverlässig eingeschätzt.

Tab. 5.11. Gemessene Viskositäten mittels Brookfield RVT Viskosimeters unter Angabe der Spindel und der Geschwindigkeit für ausgewählte Polymerdispersionen.

Brookfield RVT			
Polymerdispersion	Spindel	Geschwindigkeit [rpm]	Viskosität [mPa·s]
Mowilith LDM 1081	3	5	8350
Mowilith PE 292 S	1	20	292.5
Vinacryl 4333	1	20	42.5

Eine Steigerung der Viskosität führt zu einer Erhöhung des Auftragsgewichtes. Vinylacetatdispersionen mit geringen Viskositäten um 10 mPa·s führen zu Auftragsgewichten um 5 g·m⁻² während Dispersionen mit höheren Viskositäten oberhalb von 1000 mPa·s zu einer Erhöhung des Auftragsgewichtes bis zu 16 g·m⁻² führen. Es zeigt sich somit eine Abhängigkeit des Auftragsgewichtes von der Viskosität der Dispersionen. Neben den Nassfilmdicken kann das Auftragsgewicht somit auch über die Viskosität eingestellt werden.

Die Viskosität der kommerziell erworbenen Polymerdispersionen wurde durch Verdünnung mit Wasser um ca. 50 % auf ca. 10 mPa·s reduziert. Die Brookfield RVT Viskosimetrie eignet sich hierbei für die Bestimmung von Viskositäten, welche deutlich unterhalb von 100 mPa·s liegen, nicht. Aufgrund dessen wurde die Rotationsviskosimetrie hinzugezogen. Es wurden zunächst die Viskositäten von Mowilith LDM 1081, Mowilith PE 292 S und Vinacryl 4333 in Abhängigkeit von der Scherrate bei Scherraten zwischen 0.1 und 100 s⁻¹ untersucht. Mit der Brookfield Viskosimetrie werden vergleichbare Viskositäten bei einer Scherrate von ca. 5 s⁻¹ erzielt. Die Viskositätskurven sind in Abb. 5.42 dargestellt. Die Vinylacetatdispersionen Mowilith LDM 1081 und Mowilith PE 292 S weisen eine strukturviskose Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate auf. Die Acrylat-basierte Dispersion Vinacryl 4333 zeigt ein nahezu NEWTON'sches Scherverhalten. Das strukturviskose Scherverhalten bei den Vinylacetat-Ethylen-Copolymeren könnte unter Umständen auf die Anwesenheit von langen hydrophoben Seitenketten hinweisen. Das nahezu NEWTON'sche Verhalten von Vinacryl 4333 hingegen weist auf kurze hydrophobe Seitenketten beispielsweise die Methylgruppen der Monomereinheiten hin. Die Unterschiede in den Viskositäten lassen sich zum einen durch den Unterschied in den Feststoffgehalten und zum anderen durch Unterschiede in der chemischen Struktur von Vinylacetat- und Acrylat-Copolymeren erklären. Der Unterschied in den Viskositäten könnte des Weiteren auf Unterschiede in den Molekulargewichten zurückzuführen sein. Die Molekulargewichte sind für die kommerziell erworbenen polymeren Binder jedoch nicht bekannt.

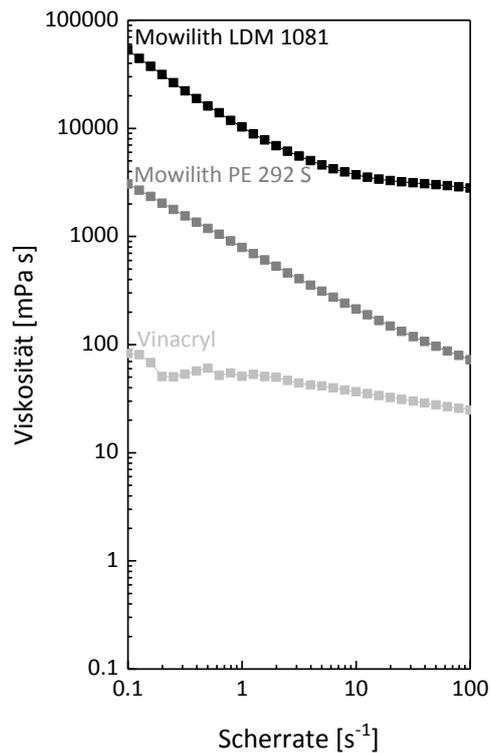


Abb. 5.42. Darstellung der Viskositätskurven von den Vinylacetat-basierten Dispersionen Mowilith LDM 1081 (54 m%), Mowilith PE 292 S (53 m%) und der Acrylat-basierten Dispersion Vinacryl 4333 (40 m%); Durchführung der Messungen von Susanne Grieser für die Beschichtungsarbeiten von Mareike Bendig und Kim Kurth.

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Barriereigenschaften wurden die Auftragsgewichte um 10 g·m⁻² über die Viskosität eingestellt. Die Viskositätskurven der verdünnten Dispersionen sind in Abb. 5.43 dargestellt. Die Dispensionsmuster besitzen Viskositäten zwischen 5 mPa·s und 20 mPa·s und weisen ein NEWTON'sches Fließverhalten auf.

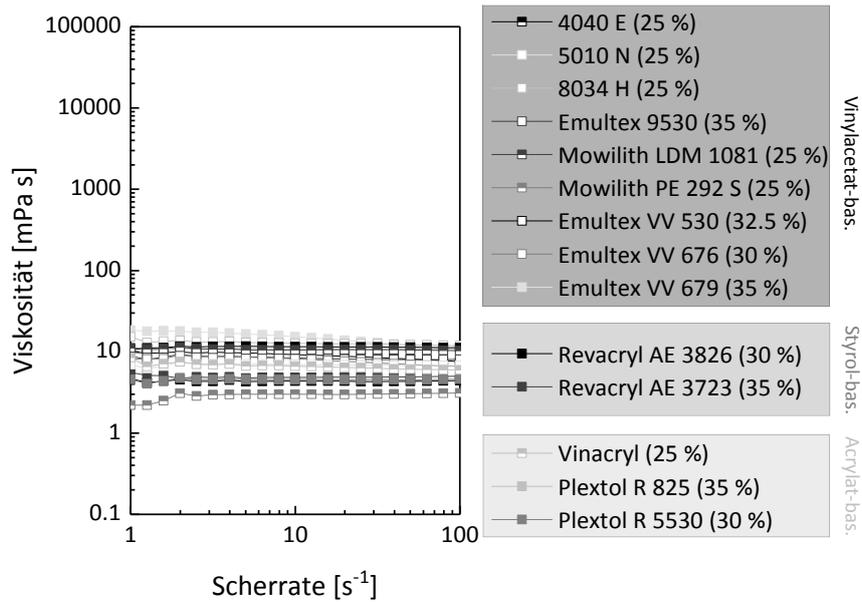


Abb. 5.43. Viskositätskurven von den verdünnten Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierten Dispersionen; jeweilige Verdünnung ist in der Legende angegeben; Durchführung der Messungen von Susanne Grieser für die Beschichtungsarbeiten von Mareike Bendig und Kim Kurth.

Die Einstellung der Viskosität um 10 mPa·s führte bei nahezu allen kommerziell erworbenen Polymerdispersionen mithilfe einer Nassfilmdicke von 20 µm zu einheitlichen Auftragsgewichten um 10 g·m⁻². Die Auftragsgewichte sind in Abb. 5.44 dargestellt.

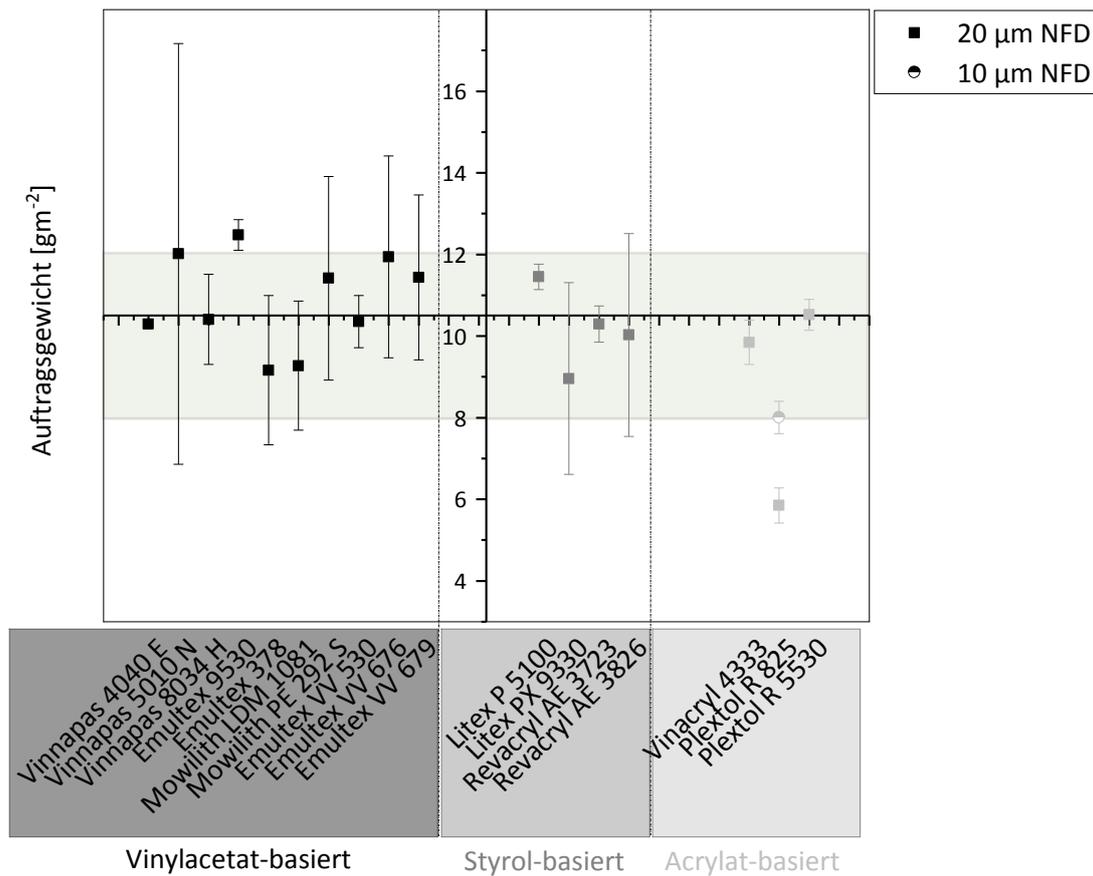


Abb. 5.44. Darstellung der Auftragsgewichte unter Verwendung von Nassfilmdicken von 10 µm bis 20 µm für verschiedene verdünnte Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierte Beschichtungen.

Die Filmbildung wurde mithilfe von zwei Kriterien, dem Tropftest und der Lichtmikroskopie, bei Beschichtungen mit einheitlichem Auftragsgewicht um 10 g·m⁻², beurteilt. Das erste Beurteilungskriterium für eine vollständige und einheitliche Filmbildung war die Einheitlichkeit der Durchdringung der Beschichtung beim Auftropfen von Kit 9. Kit 9 wurde hierbei in Längs- und in Querrichtung über den Papierbogen verteilt und die Einheitlichkeit des Durchtritts unmittelbar im Anschluss beurteilt. Ein gleichmäßiger Durchtritt bzw. kein Durchtritt lässt auf eine einheitliche Filmbildung schließen (Abb. 5.45 oben). Eine ungleichmäßige bzw. unvollständige Filmbildung wird durch einen unregelmäßigen Durchtritt angezeigt (Abb. 5.45 unten).

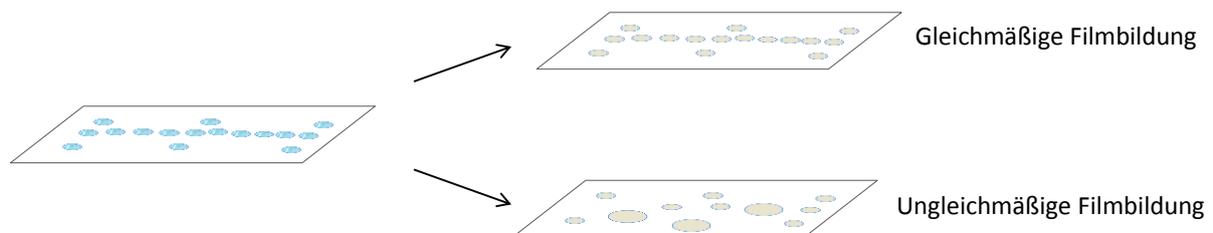


Abb. 5.45. Schematische Darstellung der Filmgütebeurteilung mithilfe von Kit 9: gleichmäßige Filmbildung (oben), ungleichmäßige Filmbildung (unten).

Das zweite Kriterium ist die optische Beurteilung der Einheitlichkeit bzw. von Fehlstellen mittels Lichtmikroskopie. Mikroskopaufnahmen von Emultex 9530 und Litex P 5100 sind beispielhaft

für eine Beschichtung mit Fehlstellen sowie eine einheitliche Beschichtung dargestellt (Abb. 5.46). Weitere Mikroskopaufnahmen von Beschichtungen aus kommerziell erworbenen Dispersionen sind in A3.2 dargestellt.

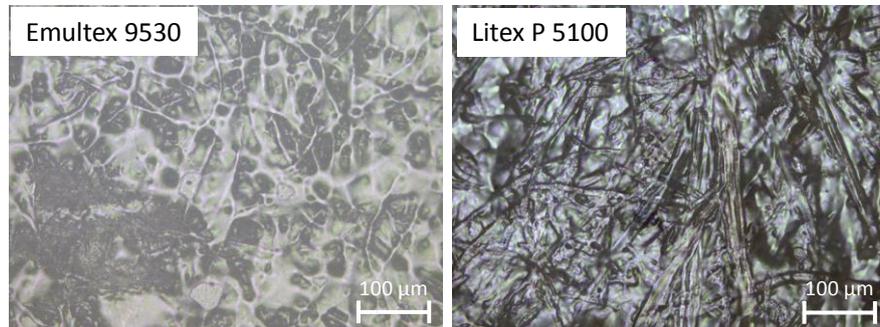


Abb. 5.46. Mikroskopaufnahmen von einer Beschichtung mit Fehlstellen am Beispiel von Emultex 9530 und einer einheitlichen Beschichtung am Beispiel von Litex P 5100; Aufnahmen von M. BENDIG.

Das zweite Kriterium kann bei eindeutiger Ermittlung der Filmgüte mithilfe des ersten Kriteriums vernachlässigt werden. Die Beurteilung der Filmbildung mittels Tropftest und Lichtmikroskopie für die kommerziell erworbenen Beschichtungsmuster ist in Tab. 5.12 dargestellt.

Tab. 5.12. Beurteilung der Filmbildung mithilfe des Tropftests mit Kit 9 (Kriterium 1) und mithilfe der Lichtmikroskopie (Kriterium 2); ✓ Filmbildung erfolgreich, ✗ keine/unvollständige Filmbildung, - Messung vernachlässigt.

	Polymerdispersion	Tropftest mit Kit 9	Lichtmikroskopie
Vinylacetat-basiert	Vinnapas 4040 E	✗	-
	Vinnapas 5010 N	✗	-
	Vinnapas 8034 H	✗	✗
	Emultex 9530	✗	✗
	Emultex 378	✓	-
	Mowilith LDM 1081	✗	-
	Mowilith PE 292 S	✓	-
	Emultex VV 530	✓	-
	Emultex VV 676	✓	✓
	Emultex VV 679	✗	-

	Polymerdispersion	Tropftest mit Kit 9	Lichtmikroskopie
Styrol-basiert	Litex P 5100	✓	✓
	Litex PX 9330	✗	-
	Revacryl AE 3723	✓	✓
	Revacryl AE 3826	✓	✓
Acrylat-basiert	Vinacryl 4333	✓	-
	Plextol R 825	✗	-
	Plextol R 5530	✗	✗

Eine einheitliche Filmbildung konnte anhand des ersten bzw. zweiten Beurteilungskriteriums bei den folgenden Beschichtungen mit einem Auftragsgewicht um $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ beobachtet werden: Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Litex P 5100, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826 und Vinacryl 4333. Zur Ermittlung von Einflussparametern auf die Produkteigenschaften wurden die ausgewählten Beschichtungsmuster im Folgenden hinsichtlich ihrer thermischen, mechanischen und Barriereigenschaften untersucht.

5.2.2. Thermische Eigenschaften

Die kommerziell erworbenen und in 5.2.1 bezüglich ihrer filmbildenden Eigenschaften auf Papier ausgewählten Dispersionen wurden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften betrachtet. Die Glasübergangstemperaturen der Dispersionen sind in Tab. 5.13 dargestellt.

Tab. 5.13. Monomersysteme und Glasübergangstemperaturen der in 5.2.1 ausgewählten Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierten; VA = Vinylacetat, E = Ethylen, BA = Butylacrylat, S = Styrol, MMA = Methymethacrylat, MAA = Methacrylsäure, NMA = N-Methylolacrylamide.

	Polymerdispersion	Monomersystem	Glasübergangstemperatur [°C]
Vinylacetat-basiert	Mowilith PE 292 S	VA, E	9
	Emultex VV 530	VA, VeoVa10, BA	14
	Emultex VV 676	VA, VeoVa10, Acrylat	13

	Polymerdispersion	Monomersystem	Glasübergangstemperatur [°C]
Styrol-basiert	Litex P 5100	S, BA	-2
	Revacryl AE 3723	S, Acrylester	10
	Revacryl AE 3826	S, Acrylester	9
Acrylat-basiert	Vinacryl 4333	BA, MMA, MAA, NMA	-21

Die Glasübergangstemperatur gibt über die Fox Beziehung Auskunft über die Copolymer-Zusammensetzung. Die Fox-Gleichung zur Bestimmung der Copolymer-Zusammensetzung ist in Gl. 5.11 dargestellt.¹⁵⁹

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{w_i}{T_{g,i}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Hierbei entspricht T_g der Glasübergangstemperatur des Copolymers, w_i dem Massenanteil der Komponente i und $T_{g,i}$ der Glasübergangstemperatur des Homopolymers der Komponente i . In Tab. 5.14 sind die Glasübergangstemperaturen der relevanten Homopolymere dargestellt.

Tab. 5.14. Glasübergangstemperaturen der Homopolymere der Komponenten i ; PVAc = Polyvinylacetat, PE = Polyethylen, PBA = Polybutylacrylat, PS = Polystyrol, PMMA = Polymethymethacrylat, PMAA = Polymethacrylsäure, PNMA = Poly-(N-Methylolacrylamide).^{155,160,161}

Homopolymer	T_g [°C]
PVAc	29
PE	-125
Poly-VeoVa10	-2
PS	100
PBA	-53
PMMA	105
PMAA	228
PNMA	239

Die Copolymere bestehen zu über 99 % aus der Basis (Vinylacetat, Styrol oder Butylacrylat) und zu 0.5 % bis 1 % aus dem Comonomeren. Die Berechnung der Copolymer-Zusammensetzung mithilfe der Fox Gleichung lässt sich effektiv nur auf ein System mit zwei Monomer-Arten anwenden. Für Vinacryl 4333 wurden Butylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptkomponenten angenommen. Methacrylsäure sowie N-Methylolacrylamid werden häufig lediglich in geringen Mengen zur Einstellung bestimmter Eigenschaften eingesetzt und wurden aufgrund dessen bei der Berechnung vernachlässigt. Die Revacryl AE-Typen 3723 und 3826 konnten aufgrund fehlender Kenntnis über den verwendeten Acrylester bei der Berechnung der Zusammensetzung nicht berücksichtigt werden. Die thermischen Eigenschaften können neben der Copolymer-Zusammensetzung durch Additive beeinflusst werden. In der Berechnung der Copolymer-Zusammensetzung werden Additive jedoch nicht einbezogen, weshalb die erzielten Ergebnisse lediglich eine Näherung darstellen. Die berechnete Polymerzusammensetzung ist in Abb. 5.47 mit den in Tab. 5.15 vermerkten Monomeren M_1 und M_2 zur Berechnung der Massenanteile w_1 und w_2 dargestellt.

Tab. 5.15. Verwendete Monomere M_1 und M_2 zur Berechnung der Massenanteile der Monomere w_1 und w_2 nach der Fox Beziehung.

Polymerdispersion	M_1	M_2
Mowilith PE 292 S	Vinylacetat	Ethylen
Emultex VV 530	Vinylacetat	Veova10
Emultex VV 676	Vinylacetat	Veova10
Litex P 5100	Styrol	Butylacrylat
Revacryl AE 3723	Styrol	Acrylester
Revacryl AE 3826	Styrol	Acrylester
Vinacryl 4333	Butylacrylat	Methylmethacrylat

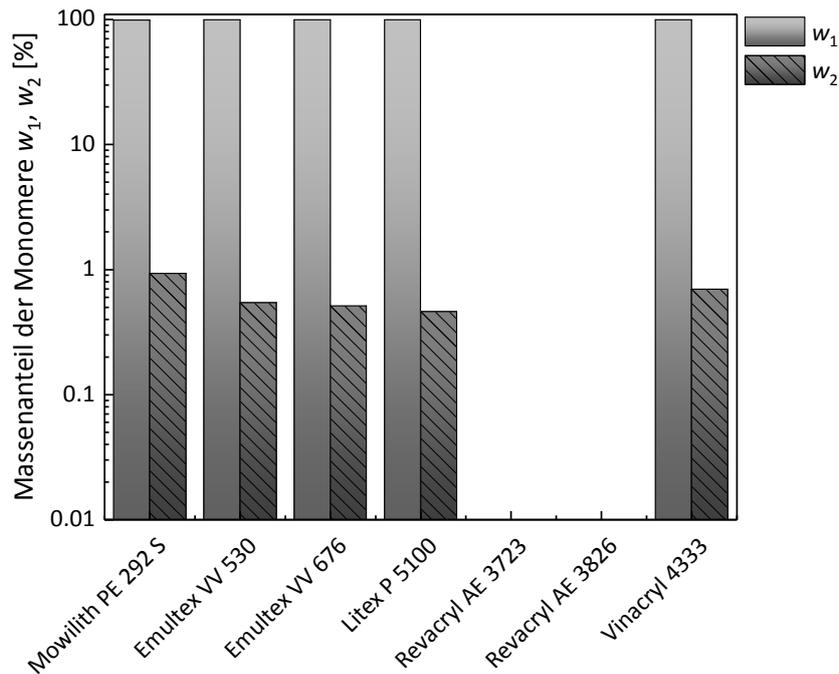


Abb. 5.47. Darstellung der Comonomerzusammensetzung von kommerziell erworbenen Polymerdispersionen mit geeigneter Filmbildung mithilfe der Fox Beziehung.

5.2.3. Abriebfestigkeit

Die mechanischen Eigenschaften der kommerziell erworbenen Beschichtungsmuster wurden mittels tribologischer Messungen unter Verwendung einer *pin-on-disc* Geometrie und von 3 Stahlkugeln untersucht. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 24 °C und einer Luftfeuchte von 50 %rF durchgeführt. Ziel der tribologischen Untersuchungen ist die Charakterisierung des Abrasionsverhaltens. Die Abriebfestigkeit des Materials wurde analog zu den hergestellten PVA-Filmen mit Hilfe des Abrasionsvolumens beschrieben. Das Abrasionsvolumen wurde nach der tribologischen Messung über die Weißlicht-Interferometer bestimmt.

Die Abrasionsbeständigkeit wurde an den Proben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Revacryl AE 3723 und 3826 sowie an Vinacryl 4333 Beschichtungen bei einem Auftragsgewicht von 10 g·m⁻² durchgeführt (Abb. 5.48). Das unbeschichtete Papier ColorCopy besaß ein Abriebvolumen von 1.82 µm³. Die Beschichtung des Papiers mit den kommerziell erworbenen Vinylacetat- und Acrylat-basierten Dispersionen Mowilith PE 292S und Vinacryl 4333 führte zu einer Verringerung des Abriebvolumens bis zu 55 %. Die untersuchten Beschichtungsmuster wiesen mittlere Abriebvolumina von 0.82 bis 4.13 µm³ auf. Insbesondere bei Vergleich der Vinylacetat-basierten Muster wurden Unterschiede in der Abriebfestigkeit von bis zu 80 % festgestellt. Die Differenz zwischen den Abrasionsvolumina von Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530 und Emultex VV 676 ist aufgrund ähnlicher Copolymerverhältnisse (Abb. 5.47) nicht über die chemische Struktur des Binders zu erklären. Das Abrasionsvolumen scheint somit von den Additiven der Polymerdispersionen abhängig zu sein. Die Abhängigkeit von einzelnen Komponenten kann nicht geklärt werden, da keine Information über die enthaltenen Additive vorliegen.

Aufgrund ähnlicher Glasübergangstemperaturen (Tab. 5.13) ist anzunehmen, dass die Abriebeeigenschaften der Styrol- und Acrylat-basierten Beschichtungsmuster analog zu den Vinylacetat-basierten Beschichtungen ebenso von Additiven abhängig sind.

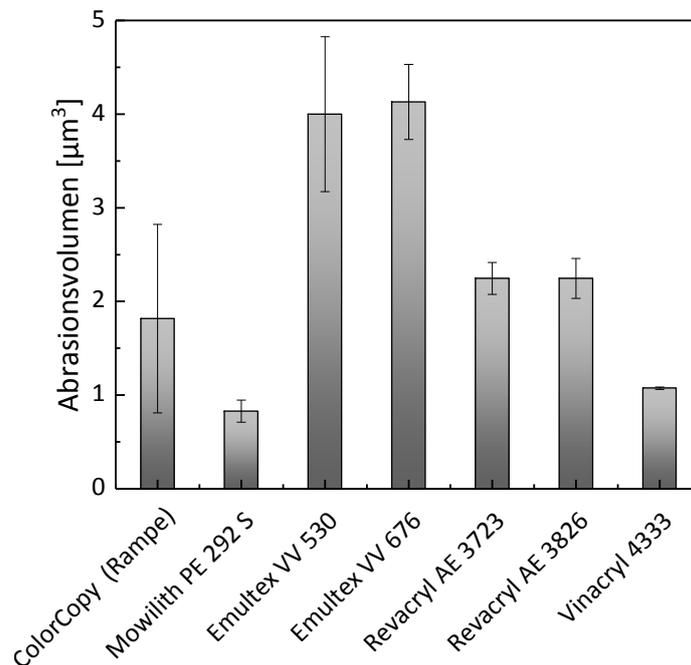


Abb. 5.48. Mittlere Abriebvolumina des unbeschichteten ColorCopy Papiers und der untersuchten Beschichtungsmuster basierend auf den kommerziellen Dispersionsfarben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333; Mittelwerte wurden aus zwei tribologisch behandelten Probekörpern und je drei Kontourmessungen an unterschiedlichen Abriebpositionen mithilfe der Weißlichtinterferometrie erhalten; die dem Diagramm zugrunde liegenden Interferogramme sind in A3.2 dargestellt.

Bei Vergleich der Abriebvolumina von Dispersions-basierten Beschichtungen ($0.82 \mu\text{m}^3$ – $4.13 \mu\text{m}^3$) mit bei der Kaschierung verwendeten, herkömmlichen Polyethylen-basierten Materialien mit einem Abriebvolumen von $0.005 \mu\text{m}^3$ zeigt sich eine Erhöhung des Abriebvolumens. Die höhere Abriebfestigkeit von PE-basierten Beschichtungen ist vermutlich durch eine dichtere Anlagerung der Ketten aneinander und eine geringere Verunreinigung durch Additive zu begründen. Additive wie Emulgatoren stören die Filmbildung. Additive wirken somit der Ausbildung von dichten Polymerpackungen entgegen.

Das Abrasionsvolumen zeigt eine Abhängigkeit von der Klebrigkeit der Beschichtungsmaterialien (Abb. 5.49). Die Beschichtungen mit den geringsten Abriebvolumina Mowilith PE 292 S und Vinacryl 4333 weisen hierbei gleichzeitig die geringsten Klebrigkeiten auf. Die Klebrigkeit der verwendeten Binder kann durch die Zugabe von Pigmenten wie Kaolin ausgeglichen werden.¹⁶²⁻

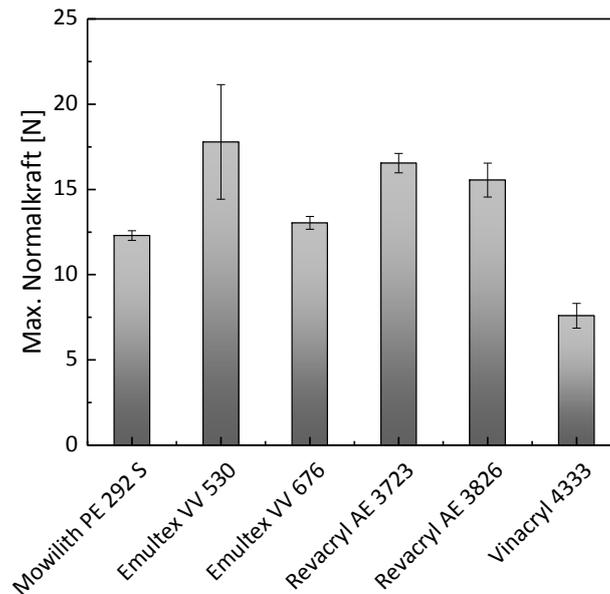


Abb. 5.49. Klebrigkeit der untersuchten Beschichtungsmuster basierend auf den kommerziellen Dispersionsfarben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333; Messungen wurden beim Kooperationspartner durchgeführt.

Neben der Beurteilung des Abriebes anhand des Abrasionsvolumens wurde zusätzlich die Art des Abriebes an der Kugel mikroskopisch untersucht. Bei der Art des Abriebes wurde das Vorliegen von feinen Partikeln bzw. der Aufbau zu Agglomeraten sowie die Klebrigkeit beurteilt. Im Hinblick auf eine Anwendung der Beschichtungen für Papiere und Kartons in direkten Lebensmittelkontakt ist der Aufbau zu Agglomeraten und somit die Verunreinigung von u.a. losem Schüttgut zu vermeiden. Die Vinylacetat-basierten Copolymeren Emultex VV 530 und Emultex VV 676 wiesen einen feinen, pulverartigen Abrieb auf. Das Vinylacetat-basierte Mowilith PE 292 S zeigte keinen Abrieb auf der Kugeloberfläche. Ein Aufbau des Abriebes zu Agglomeraten konnte bei den Acrylat-haltigen Copolymeren Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826 und Vinacryl beobachtet werden. Die Abriebmassen aller getesteten Beschichtungsmuster, welche auf der Kugeloberfläche vorgefunden wurden, waren klebrig. Die Klebrigkeit des Abriebes kann hierbei neben der Klebrigkeit des Polymeren zusätzlich durch einen mechanisch induzierten Kettenabbau erklärt werden. Die Klebrigkeit könnte hierbei in Abhängigkeit von der Reißfestigkeit der Polymerketten durch einen Abbau zu geringeren Kettenlängen hervorgerufen werden. Das geeignetste Beschichtungsmuster scheint in Bezug auf die Abriebfestigkeit Mowilith PE 292 S zu sein. Das unterschiedliche Abriebverhalten kann aufgrund fehlender Kenntnis über die Zusammensetzung der Dispersionsformulierungen nicht geklärt werden.

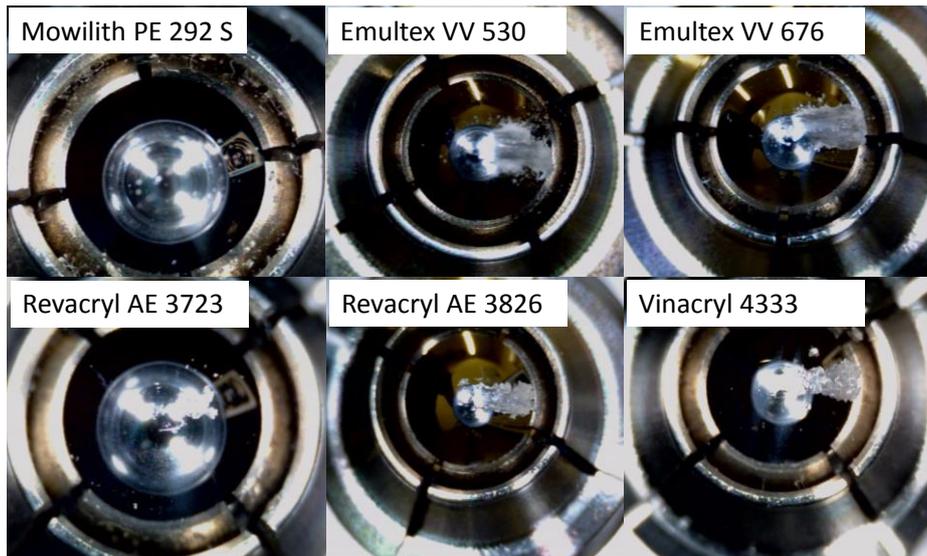


Abb. 5.50. Abriebmassen auf der Kugel nach der tribologischen Messung der untersuchten Beschichtungsmuster basierend auf den kommerziellen Dispersionsfarben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333.

5.2.4. Barriereigenschaften

Neben den thermischen Eigenschaften und der Abrasionsfestigkeit wurden die Durchlässigkeit der Polymerfilme aus kommerziellen Dispersionen gegenüber Ölen und Fetten sowie Wasser untersucht. Die Barriereigenschaften wurden an den Proben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Litex P 5100, Revacryl AE 3723 und 3826 sowie an Vinacryl 4333 Beschichtungen bei einem Auftragsgewicht von $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ durchgeführt.

Die Barriere gegenüber Fetten und Ölen wurde mittels der TAPPI Norm T 559 pm-96, kurz Kit-Test, getestet. Die Beurteilung der penetrierten Position erfolgt analog zu den PVA-Beschichtungen unmittelbar nach der Penetration. Das unbeschichtete Papier weist einen Kit von 0 auf. Es kommt bereits bei Kit 1 zum Durchtritt. Die höchsten Fettdichten mit einem Kit von 8 konnten mithilfe der Vinylacetat- und Styrol-basierten Beschichtungsmuster Emultex VV 676 und Revacryl AE 3723 erzielt werden. Mittlere Kit Werte von 5 wiesen die Styrol-basierten Beschichtungen Litex P 5100 und Revacryl AE 3826 auf. Die geringen Kit Werte von Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530 sowie Vinacryl 4333 können durch die Stabilisierung durch ionische Emulgatoren (Stabilisatorart in den Datenblättern angegeben) erklärt werden. Diese stören die Filmbildung und führen durch den eigenen Platzbedarf zu Fehlstellen in der polymeren Beschichtung. Eine Stabilisierung mit nicht-ionischen Emulgatoren, bei welchen es sich meist ebenfalls um polymere Systeme handelt, führt hingegen zu einem geschlossenen Polymerfilm. Aufgrund dessen werden bei Emultex VV 676, Litex P 5100, Revacryl AE 3723 und Revacryl AE 3826 höhere Fettdichten beobachtet.

Tab. 5.16. Kit-Werte des Rohpapierses und der untersuchten Beschichtungsmuster basierend auf den kommerziellen Dispersionsfarben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Litex P 5100, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333.

Dispersion	Kit
Color Copy	0
PE 292 S	2
Emultex VV 530	3
Emultex VV 676	8
Litex P 5100	5
Revacryl AE 3723	8
Revacryl AE 3826	5
Vinacryl 4333	4

Das Wasserabsorptionsvermögen der Beschichtungen d.h. die Barrierewirkung gegenüber Wasser wurde mithilfe des $Cobb_{60}$ nach DIN EN ISO 535 bestimmt. Beim Cobb-Test werden gemäß der Norm eine Fläche von 100 cm^2 für 45 s dem Druck von 100 mL Wasser ausgesetzt und nach weiteren 15 s wird das Überschüssige Wasser mithilfe eines Löschpapiers abgelöst. Das unbeschichtete Papier wies hierbei einen $Cobb_{60}$ von $30\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ auf. Alle Vinylacetat-, Styrol- und Acrylat-basierten Beschichtungsmuster mit vollständiger Filmbildung zeigten $Cobb_{60}$ Werte unter $4\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Gemäß ANDERSSON *et al.* sprechen $Cobb_{60}$ Werte unter $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ für sehr gute Barrieren gegenüber Wasser.^{6,8}

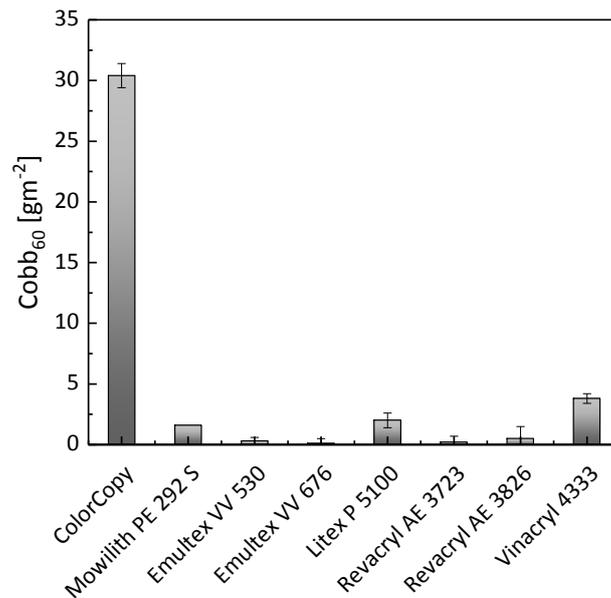


Abb. 5.51. Darstellung der Cobb₆₀ Werte des unbeschichteten Papieres sowie der Beschichtungsmuster Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Litex P 5100, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333, Messungen von M. BENDIG.

Fazit 5.2

Eine Korrelation der Materialeigenschaften mit der chemischen Struktur des Binders konnte nicht gezeigt werden. Vinylacetat-, Sytrol- und Acrylat-basierte Materialien sind im Falle einer vollständigen Filmbildung für den Einsatz als Barrierebeschichtung gegenüber Fetten und Wasser geeignet. Der verwendete Stabilisator hat einen großen Einfluss auf die Barriereigenschaften vor allem gegenüber Fetten. Ionische Emulgatoren führen zu Fehlstellen im Polymerfilm, welche zu einer Durchlässigkeit gegenüber Kontaminanten führen. Nicht-ionische Emulgatoren sind häufig polymerer Natur. Diese ergänzen den Polymerfilm und führen zur Ausbildung eines geschlossenen Films. Im Falle von nicht-ionischen Emulgatoren können Barriere-membranen mit hohem Rückhaltevermögen gegenüber Fetten und Wasser gebildet werden. Eine weitere Eingrenzung bzw. Erläuterung der Barrierewirkung der dargestellten Muster ist aufgrund fehlender Informationen über die Zusammensetzung der Dispersionen und die verwendeten Additive nicht möglich. Eine Abhängigkeit der Barriereigenschaften von weiteren Additiven neben den Emulgatoren ist nicht möglich. Der Einfluss der einzelnen Komponenten des Binders und der Formulierung sollen im Folgenden weiter untersucht werden.

5.3. Herstellung von maßgeschneiderten Beschichtungen über eine modulare Synthesestrategie

Im Folgenden Kapitel werden der Einfluss der einzelnen Komponenten des Binders sowie der Formulierung untersucht. Es wird der Einfluss von der Polymerzusammensetzung, der Art der

Stabilisatoren sowie der Formulieradditive, Pigmente, Verdicker und Vernetzer analysiert. Der Fokus wird in dieser Arbeit auf Vinylacetat-basierte Systeme gelegt.

Die Vernetzung ist von zentraler Bedeutung für die Partikelinterdiffusion und somit die Bildung eines geschlossenen Polymerfilms. Vinylacetat besitzt keine funktionellen Gruppen, welche zur Vernetzung dienen könnten. Zur Ermöglichung der Vernetzung der Partikel nach der Reaktion müssen die Partikel zunächst funktionalisiert werden. Die Funktionalisierung erfolgt üblicherweise über die Copolymerisation mit Monomeren, welche über funktionelle Gruppen verfügen. Die Copolymerisation von Vinylacetat ist auf der Grundlage der Copolymerisationsparameter lediglich mit Ethylen und VeoVa 9 sowie 10 möglich. Die Reaktivität von VeoVa 10 gegenüber anderen Comonomeren als Vinylacetat ist analog zu Vinylacetat ebenfalls gering (Tab. 5.17).

Tab. 5.17. Darstellung der Copolymerisationsparameter von Vinylacetat (VA) und VeoVa 10 und verschiedenen Comonomeren (Styrol, Methylmethacrylat (MMA), Butylacrylat (BA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)).¹⁶⁵

Monomer 1	Monomer 2	T [°C]	r ₁	r ₂
VA	VeoVa 10	60	0.99	0.92
VA	Ethylen	130	1.02	0.97
MMA	VA	60	20	0.015
BA	VA	N/A	5.89	0.05
Styrol	VeoVa 10	140	25	0.04
HEMA	VeoVa 10	140	10.5	0.08

Die Funktionalisierung von Vinylacetat-Copolymeren erfolgt in dieser Arbeit über die Saatemulsionspolymerisation. Die Saatemulsionspolymerisation erfordert die Verwendung einer feinteiligen Saat, auf die aufgrund der Oberflächenspannung Monomeres bzw. Oligomere aufwachsen können. Dies führt zur Bildung von Kern-Schale-Partikelmorphologien. Die Art und Herkunft der feinteiligen Saat ist aufgrund des geringen prozentualen Anteils am Gesamtvolumen der Partikel von untergeordneter Bedeutung. Im Anschluss an die Herstellung der Kern-Schale-Partikel können die Latexdispersionen vernetzt werden (Abb. 5.52). In dieser Arbeit wurden Glycidyl-, Carbonyl-, Hydroxy- und Carboxygruppen auf die Partikeloberflächen aufgebracht.

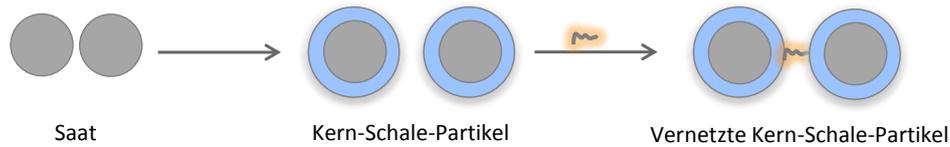


Abb. 5.52. Vereinfachte schematische Darstellung der Synthesestrategie zur Herstellung von vernetzten Kern-Schale Strukturen.

5.3.1. Saatherstellung

Die Herstellung einer feinteiligen Saat mit Partikelgrößen unterhalb von 50 nm ist im Hinblick auf den Mechanismus der Saatemulsionspolymerisation von großer Bedeutung. Die Verwendung von Polyvinylacetat-Saaten ist nicht bekannt. Dies beruht vermutlich auf der hohen Wasserlöslichkeit von Vinylacetat, wodurch es zu einer vermehrten Polymerisation in der Wasserphase und zur Bildung von Agglomeraten kommt. Für Vinylacetat sind keine Techniken bekannt, mit denen bei vollem Umsatz Partikelgrößen unter 150 nm erzielt werden können. Aufgrund des prozentual geringen Anteils der Saat von 4 % am Gesamtvolumen der resultierenden Kern-Schale-Partikel kann die Art der Saat im Hinblick auf die Produkteigenschaften vernachlässigt werden.

In der Literatur wird häufig Polystyrol als Saat für die Saatemulsionspolymerisation verwendet.^{116,123,124,166,167} Die Herstellung der Polystyrol-Saat erfolgte im Batch-Verfahren in einem Rc1e Stahlkalorimeter bei 95 °C. Die verwendete Rezeptur ist in Tab. 5.18 dargestellt.

Tab. 5.18. Rezeptur der Styrol-Saatherstellung; der Massenanteil bezieht sich auf die Gesamtmasse.

Substanz	m [g]	Massenanteil [%]
H ₂ O	774	76.8
Styrol	200	19.8
SDS	34	3.37
APS	2	0.198

Mit Hilfe dieser Rezeptur konnte eine feinteilige Polystyrol-Saat mit einer Partikelgröße von 35 nm und einer gewichtsmittleren Molmasse M_w von $2.34 \cdot 10^5$ g/mol dargestellt werden. Die Partikelgröße- und Molmassenverteilung sind in Abb. 5.53 dargestellt.

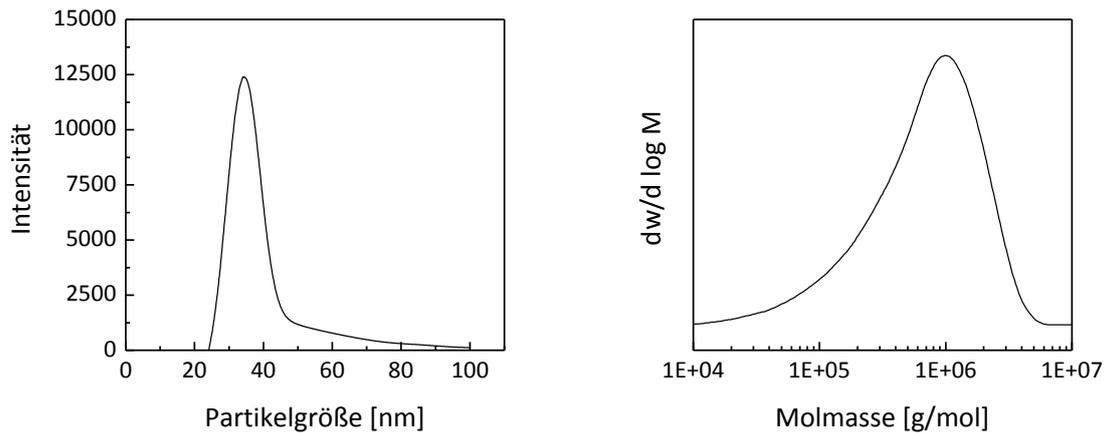


Abb. 5.53. Darstellung der Partikelgröße anhand der Scheibenzentrifuge (l) und Darstellung der Molmassenverteilung von Styrol-Saaten (r) gemäß der Rezeptur in Tab. 5.18.

Die hergestellte Styrol-Saat wurde im Anschluss in der in 5.3.2 beschriebenen Saatemulsionspolymerisation zur Herstellung von Kern-Schale-Schale Materialien verwendet.

5.3.2. Funktionalisierte Kern-Schale-Schale Materialien

Die Kern-Schale-Schale Materialien wurden mithilfe der Saatemulsionspolymerisation unter Verwendung einer Styrol-Saat hergestellt. Die Kern-Schale-Schale Materialien bestanden zu einem Massenanteil von 4.0 % aus der Styrol-Saat, von 78 % aus einer ersten Schale aus Vinylacetat und VeoVa 10 und von 18% aus einem funktionalisierenden Monomer sowie einem Comonomer. Die zweite Schale dient gemäß dem geringen Massenanteil lediglich der Funktionalisierung der Partikel. Mithilfe der Funktionalisierung sollen nicht vernetzbare Vinylacetat-VeoVa 10 Polymerpartikel vernetzt werden können. Die Funktionalisierung erfolgte auf der Basis von vier Monomeren: Glycidylmethacrylat (GMA), Diacetonacrylamid (DAAM), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Methacrylsäure (MAA) (Abb. 5.54).

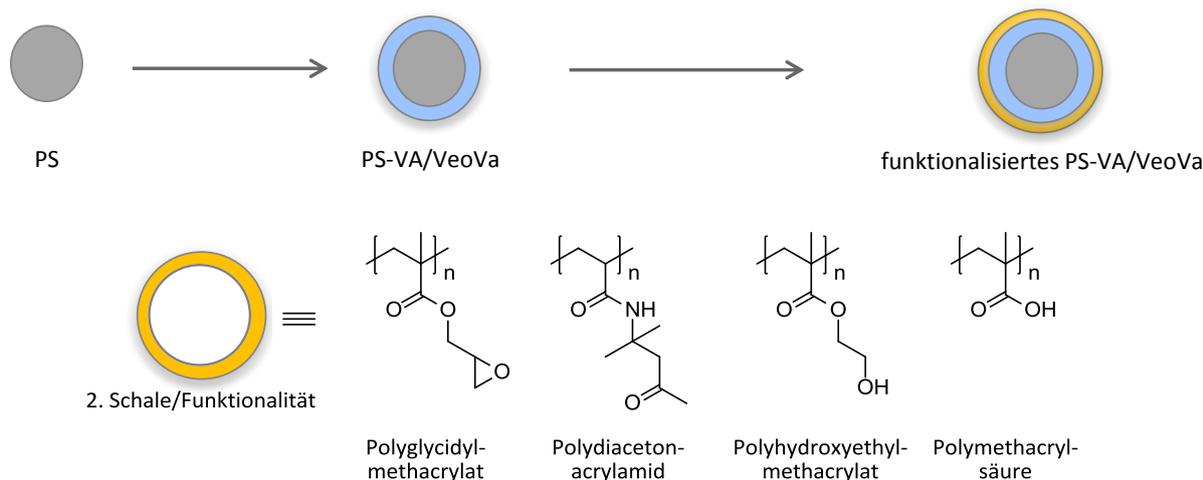


Abb. 5.54. Schematische Darstellung der Bildung von Kern-Schale-Schale Partikeln bestehend aus einer Polystyrolsaat (4%), einer Vinylacetat-VeoVa10 Schale (78 %) und einer funktionalisierenden Schale (18 %) mit Glycidylmethacrylat, Diacetonacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat oder Methacrylsäure als vernetzende Monomere.

Einfluss des Stabilisators auf die Weiterverarbeitung und Latenzzeit

Es wurde zunächst ein geeignetes Emulgatorsystem zur Herstellung der Kern-Schale-Schale Systeme sowie zur Gewährleistung der Weiterverarbeitung und Latenzzeit ermittelt. Es wurden ionische und nicht-ionische Emulgatoren sowie deren Mischungen hinsichtlich ihrer Eignung zur Stabilisierung von Kern-Schale-Schale Systemen während der Synthese von Kern und Schale sowie ihrer stabilisierenden Wirkung nach der Reaktion untersucht. Hierzu wurden die Eignung von Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) als ionischer Emulgator und Polyethylenglykolsorbitanmonolaurat (Tween 20) als nicht-ionischer Stabilisator gegenübergestellt (Abb. 5.55).

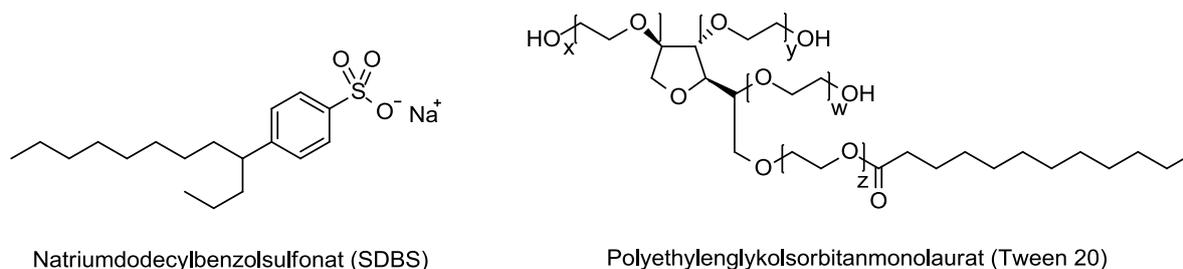


Abb. 5.55. Chemische Strukturen von den Stabilisatoren Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) und Polyethylenglykolsorbitanmonolaurat (Tween 20).

Die Kern-Schale-Schale Partikel bestehen zu einem Großteil aus Vinylacetat und VeoVa 10. Es wurden nun zunächst Vinylacetat-VeoVa 10-Copolymer Dispersionen zum einen mit SDBS und zum anderen mit Tween 20 dargestellt. Zur Ermittlung der Gewährleistung der Weiterverarbeitung wurde die pH-Stabilität der Dispersionen getestet. Zu diesem Zweck wurde nach der Synthese von sauren, wässrigen Vinylacetat-VeoVa 10-Copolymer Dispersionen 5 molare Natronlauge zugegeben. Ionisch stabilisierte Dispersionen kollabierten bei Zugabe von Natronlauge aufgrund ihrer Ionenstärke im neutralen sowie basischen pH-Bereich. Dispersionen, welche mit

nicht-ionischen Tensiden stabilisiert waren, waren hingegen über den gesamten pH-Bereich stabil (Tab. 5.19).

Tab. 5.19. Stabilität von ionisch stabilisierten Vinylacetat-VeoVa 10 Copolymerdispersionen mit SDBS und nicht-ionisch mit Tween 20 stabilisierten Copolymerdispersionen; Variation des pH-Wertes durch die Zugabe von 5 N Natronlauge (NaOH).

Probe	pH-Wert	Stabil?
VA-VeoVa (ionisch stabili.) (original)	4.59	✓
VA-VeoVa (ionisch stabili.) (NaOH)	7.00	✗
VA-VeoVa (ionisch stabili.) (NaOH)	10.0	✗
VA-VeoVa (nicht-ionisch stabili.) (original)	3.63	✓
VA-VeoVa (nicht-ionisch stabili.) (NaOH)	7.00	✓
VA-VeoVa (nicht-ionisch stabili.) (NaOH)	10.9	✓

Ionisch und nicht-ionisch stabilisierte Vinylacetat-VeoVa 10-Copolymer Dispersionen wurden bei 40 °C bzw. 65 °C mit einem Redox-Initiatorsystem aus tert-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure/FeSO₄ · 7·H₂O im semi-batch Verfahren hergestellt. Das semi-batch Verfahren wurde gewählt, um die Konzentration des zudosierenden Monomers gering zu halten. Durch das semi-batch Verfahren sollten die Agglomeration der Partikel unterbunden und so definierte Partikelgrößen gewährleistet werden.^{93,122,168} Bei Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser der in Tab. 5.19 dargestellten sauren Polymerdispersionen, welche bei 40 °C synthetisiert wurden, zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Partikelgröße unter Verwendung des nicht-ionischen Stabilisators Tween 20 im Vergleich zur Polymerdispersion mit SDBS (Abb. 5.56). Mithilfe eines ionischen Emulgators konnte ein hydrodynamischer Durchmesser von 100 nm erzielt. Mithilfe von Tween 20 wurde hingegen ein Durchmesser von 220 nm ermittelt. Der höhere hydrodynamische Durchmesser bei Verwendung eines nicht-ionischen Emulgators ist zum einen auf eine unzureichende Stabilisierung der Partikel während der Partikelnukleierung und zum anderen auf eine mögliche Nebenreaktionen durch das Aufpfropfen des Tween 20 auf das Polymer zurückzuführen. Eine Erhöhung der Temperatur führte unter Verwendung von Tween 20 nicht zu der erwünschten Verkleinerung der Partikel sondern zu einer Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers auf 615 nm (Abb. 5.56). Die Erhöhung der Temperatur hatte vermutlich die Geschwindigkeitserhöhung der Nebenreaktion und somit einer Steigerung des hydrodynamischen Durchmessers zur Folge.

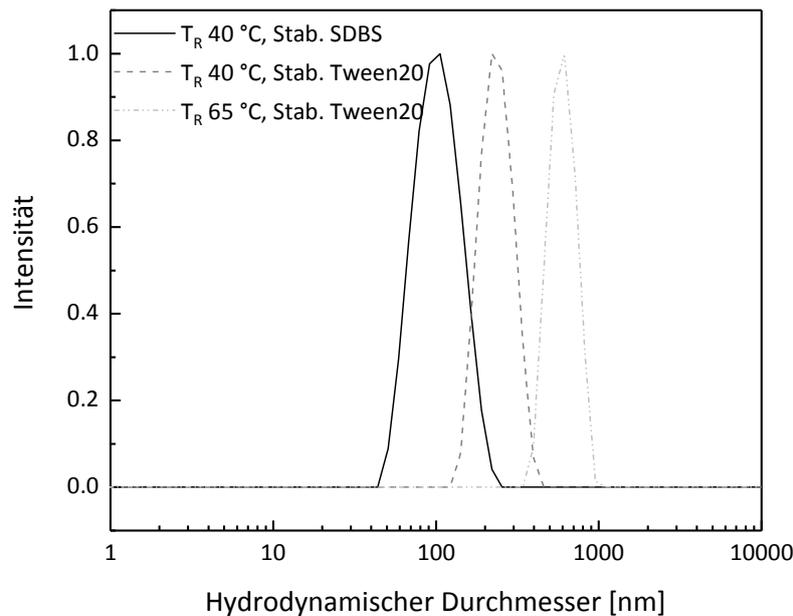


Abb. 5.56. Darstellung des intensitätsmittleren hydrodynamischen Durchmessers von ionisch stabilisierten Vinylacetat-VeoVa 10 Copolymerdispersionen mit SDBS (2 m% bezogen auf das Monomer) und nicht-ionisch mit Tween 20 stabilisierten (1 m% bezogen auf das Monomer) Copolymerdispersionen; Variation des Stabilisators (SDBS, Tween 20) und der Reaktionstemperatur zwischen 40 °C und 65 °C.

Der Reaktionsverlauf der Polymerisationen bei 40 °C erfolgte mittels online-Raman Spektroskopie. Zur Verfolgung der Monomerkonzentration wurde die C=C-Doppelbindungsschwingung bei 1647 cm^{-1} verwendet. In Abb. 5.57 sind die Konzentrationsverläufe der Monomerdoppelbindungsschwingung dargestellt. Unter Verwendung des ionischen Emulgators SDBS kommt es zu Beginn der Dosierung zunächst zu einem kurzen Anstieg der Monomerkonzentration. Die Dosierung erfolgte über 3 Stunden mit 1.73 g/min. Ab 60 min Reaktionszeit nahm die Monomerkonzentration stetig ab. Der Einsatz von Tween 20 als nicht-ionischer Stabilisator führte wie bereits anhand der hydrodynamischen Durchmesser zu vermuten war, zu einer Störung der Reaktion unter Bildung von Agglomeraten. Die Agglomerate führten durch Belagsbildung zu einem schwankenden Raman-Schwingungssignal, welches sich im Konzentrationsverlauf widerspiegelt. Die Belagsbildung konnte im Reaktor nach der Reaktion bestätigt werden. Anhand des Konzentrationsverlaufes kann zudem beobachtet werden, dass es bereits im frühen Stadium der Polymerisation d.h. bereits bei der Partikelbildung zu Störungen der Raman-spektroskopischen Messung kommt, was auf eine unzureichende Stabilisierung der Partikel während der Partikelnukleierung schließen lässt.

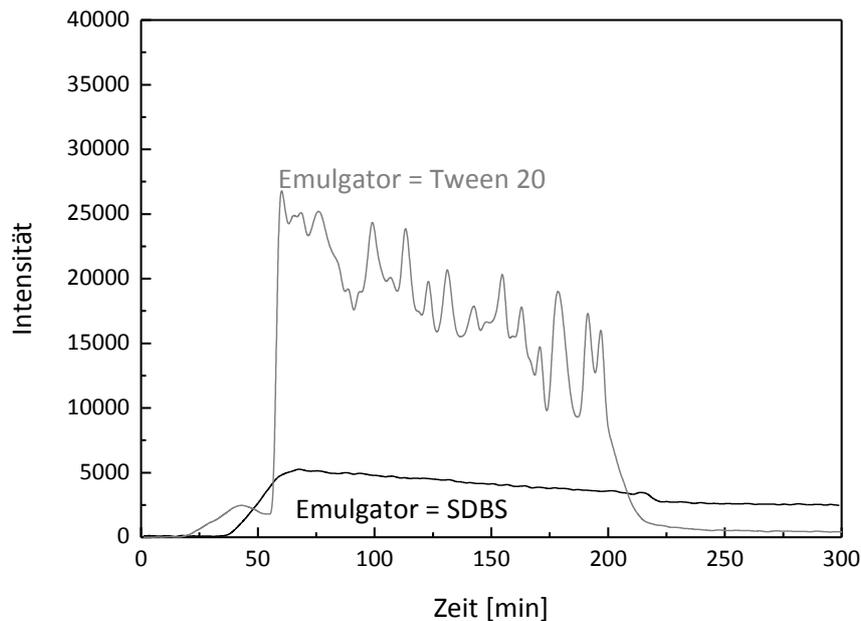


Abb. 5.57. Reaktionsverfolgung mittels Raman Spektroskopie über die Doppelbindungsschwingung bei 1647 cm^{-1} für die Reaktionen bei 40 °C mit einem ionischen Emulgator (SDBS) und einem nicht-ionischen Stabilisator (Tween 20).

Wie bereits erläutert besitzen sowohl ionische als auch nicht-ionische Stabilisatoren Vor- und Nachteile. Diese werden im Folgenden noch einmal in Tab. 5.20 zusammengefasst. Der ionische Emulgator SDBS stabilisiert die Dispersion insbesondere während der Polymerisation. Hierbei ist vor allem die Stabilisierung während der Partikelnukleierung hervorzuheben. Dies führt zu Dispersionen, welche keine Agglomerate und keine Belagsbildung aufweisen. Der Nachteil ist von SDBS stabilisierten Dispersionen ist die pH-Instabilität durch die hohe Ionenstärke. Die Stabilisierung mit Tween 20 führte hingegen zur Agglomerat- und Belagsbildung während der Reaktion, zeigte jedoch kein Kollabieren der Dispersion bei Variation des pH-Wertes zwischen pH 5 und 10. Der nicht-ionische Emulgator Tween 20 gewährleistet die Stabilität eines Produktes bei der Lagerung und der Weiterverarbeitung.

Tab. 5.20. Vor- und Nachteile der Verwendung von ionischen und nicht-ionischen Stabilisatoren für die Herstellung von Vinylacetat-VeoVa 10-Copolymeren.

	SDBS (ionisch stabili.)	Tween 20 (nicht-ionisch stabili.)
Belagsbildung	+	-
pH-Stabilität	-	+
Agglomeration	+	-
Fazit	Stabilisierung bei der Partikelbildung	Stabilisierung bei Lagerung und Weiterverarbeitung

Zur Kombination der Vorteile beider Emulgator Arten wurde die stabilisierende Wirkung von SDBS/Tween 20-Gemischen untersucht. Hierzu wurde zunächst eine (Styrol)-(Vinylacetat-VeoVa 10)-(Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat)-Copolymer (Kern)-(Schale)-(Schale)-Dispersion hergestellt, welche mit SDS sowie mit Tween 20 stabilisiert war. Die Rezeptur ist in Tab. 5.21 dargestellt.

Tab. 5.21. Rezeptur der Saatpolymerisation mit GMA als funktionalisierendes Monomer.

Substanz	m [g]	Massenanteil _{Gesamt} [%]	Massenanteil _{Monomer} [%]
H ₂ O	700.0	65.3	
PS-Saat (SDS stab.)	15.04	1.40	
Vinylacetat	224.1	20.9	
Veova 10	57.26	5.34	
GMA	24.48	2.28	
MMA	40.24	3.75	
NaHCO ₃	0.3500	0.0323	0.10
Tween 20	8.65	0.79	2.50
APS	1.730	0.160	0.50

Die verwendete Polystyrol-Saat war, wie der Saat-Rezeptur in 5.3.1 zu entnehmen ist, SDS-stabilisiert. Die Konzentration des ionischen Emulgators in der Kern-Schale-Schale-Polymerisation betrug 0.5 mg/g Dispersion (1.61 mM). Die Konzentration von Tween 20 betrug 8.43 mg/g Dispersion (6.57 mM). Es ist eine deutliche Erhöhung der pH-Stabilität für eine Dispersion gemäß der in Tab. 5.21 beschriebenen Rezeptur (Abb. 5.58, 2. Probe rechts) im Vergleich zu einer rein ionisch stabilisierten Dispersion zu beobachten (Abb. 5.58, 1. Probe rechts). Eine pH-Stabilität konnte für eine Dispersion mit der in Tab. 5.21 beschriebenen Rezeptur jedoch nicht erzielt werden. Zur Ermittlung einer geeigneten Tween 20 Konzentration wurde nach der Polymerisation die Tween 20-Konzentration von 8.43 mg/g Dispersion (6.57 mM) auf bis zu 48.4 mg/g Dispersion (21.0 mM) erhöht. Die pH-Stabilität der Dispersionen unter Variation der Tween 20 Konzentration wurde durch Zugabe von 5 N NaOH bei einem pH-Wert von 10 getestet (Abb. 5.58). Eine pH-Stabilität über den gesamten pH-Bereich ohne die Bildung von Agglomeraten war ab einer Tween 20 Konzentration von 33 mg/g Dispersion (14.3 mM) möglich. Für die

folgenden Polymerisationen wurde der Tween 20 Massenanteil aufgrund dessen auf 8.00 % (21.0 mM) bezogen auf das Monomer erhöht.

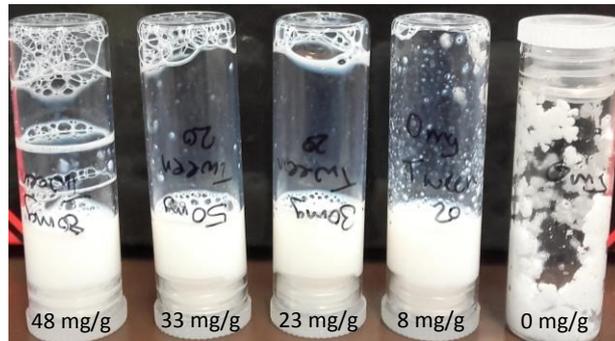


Abb. 5.58. Darstellung der pH-Stabilität von Dispersionen der Rezeptur aus Tab. 5.21 bei nachträglicher Variation der Tween 20 Konzentration zwischen 8 mg/g Dispersion und 48 g/g Dispersion; eine Referenz ohne Tween 20 und lediglich ionisch mit SDBS stabilisiert ist rechts mit 0 g/g Dispersion dargestellt; der PH-Wert der dargestellten Proben lag bei pH 10.

Variation des nicht-ionischen Emulgators

Mithilfe des (Styrol)-(Vinylacetat-VeoVa 10)-(Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat)-Copolymer (Kern)-(Schale)-(Schale)-Systems sollte nun ein geeigneter nicht ionischer Emulgator ermittelt werden. Im Folgenden wurde die Art des nicht-ionischen Emulgators variiert. Es wurde die Eignung von Tween 20, Triton X 100 und Triton X 405 als nicht-ionische Stabilisatoren untersucht (Abb. 5.59). Diese wurden auf der Basis ihres Cloud-Points gewählt. Der Cloud-Point sollte oberhalb oder bei 65 °C liegen, um den Start der Polymerisation mit dem Initiator APS gewährleisten zu können. Die Initiierungstemperatur beträgt für APS 50 °C.^{155,169} Die Cloud-Point Temperaturen sowie ergänzend zur Orientierung die kritischen Mizellenkonzentrationen der nicht-ionischen Stabilisatoren sind in Tab. 5.22 dargestellt.

Tab. 5.22. Cloud Point Temperaturen und kritische Mizellenkonzentrationen der auf ihre Eignung untersuchten nicht-ionischen Stabilisatoren.¹⁷⁰⁻¹⁷⁴

Schutzkolloid	CMC [mM]	Cloud Point [°C]
Tween 20	0.060	76
Triton X 100	0.24	63 – 69
Triton X 405	0.40	> 100

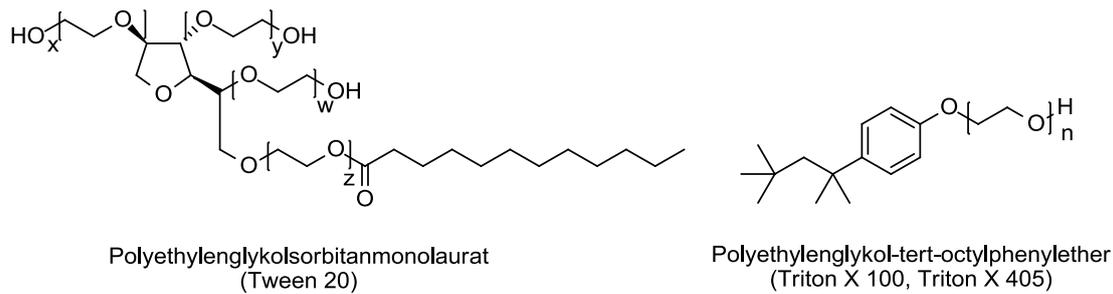


Abb. 5.59. Chemische Strukturen von den Stabilisatoren Polyethylenglykolsorbitanmonolaurat (Tween 20) und den zwei Polyethylenglykol-tert-octylphenylethern Triton X 100 und Triton X 405; Triton Typen unterscheiden sich in Kettenlänge.

Die Konzentrationen der nicht-ionischen Schutzkolloide müssen bei der Saatpolymerisation unterhalb der CMC liegen. Dies war aus Gründen der Stabilität der Dispersion wie zuvor gezeigt nicht möglich. Aufgrund dessen sollte die Konzentration der Tenside so gering wie möglich gehalten werden, um einer Partikelneubildung bei der Saatpolymerisation entgegenzuwirken. Der Stabilisatormassenanteil wurde hierbei zwischen 2.5 m% (6.57 mM) und 8 m% (21.0 mM) bezogen auf das Monomer variiert. Vor Beginn der Versuche wurde rechnerisch in Bezug auf eine eigens definierte Zielpartikelgröße von 160 nm die Masse der einzusetzenden Monomere bestimmt. Es wurde zunächst für den Kern, die 1. Schale und die 2. Schale die Volumina pro einzelnen Partikel $V_{1\text{Partikel}}$ berechnet. Zur Berechnung wurde der hydrodynamische Durchmesser d der Polystyrolsaat verwendet.

$$V_{1\text{Partikel}} = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{d}{2} \right)^3 \quad \text{Gl. 5.12}$$

Mithilfe des Volumens aller Partikel $V_{\text{Saat-Ges.}}$, die bei einer Polymerisation eingesetzt werden, und dem Volumen des einzelnen Saatpartikels $V_{1\text{Partikel}}$ wurde die Anzahl N der Saatpartikel pro Polymerisation berechnet. Das Volumen aller Saatpartikel wurde anhand des Gesamtansatzes von 1.3 L definiert und somit an die Größe des Reaktors angepasst.

$$N = \frac{V_{\text{Saat-Ges.}}}{V_{1\text{Partikel}}} \quad \text{Gl. 5.13}$$

Mithilfe der Anzahl der Partikel und der Volumina der ersten Schale und der zweiten Schale wurden die Volumina der eingesetzten Monomere $V_{\text{ges.Monomer}(x.\text{Schale})}$ bestimmt.

$$V_{\text{ges.Monomer}(x.\text{Schale})} = N \cdot V_{x.\text{Schale}} \quad \text{Gl. 5.14}$$

Die errechneten Monomervolumina für das Stabilisator-Screening der Saatpolymerisation sowie die zugehörige Rezeptur ist in Tab. 5.23 dargestellt.

Tab. 5.23. Screening-Rezeptur der Saatpolymerisation mit GMA als funktionalisierendes Monomer (1.3 L-Ansatz); das zusätzliche SDBS wurde erfahrungsgemäß zur besseren Stabilisierung während der Reaktion zugegeben, wird aber nicht weiter diskutiert.

Substanz	m [g]	Massenanteil _{Gesamt} [%]	Massenanteil _{Monomer} [%]
H ₂ O	875.0	64.2	
PS-Saat (SDS stab.)	18.80	1.38	
Vinylacetat	280.1	20.5	
Veova 10	71.58	5.25	
GMA	30.60	2.24	
MMA	50.29	3.69	
NaHCO ₃	0.4300	0.0317	0.10
Stabilisator		0.80, 1.28, 2.54	2.5, 4, 8
SDBS	0.0631	0.0046	0.01
APS	2.163	0.159	0.50

Für alle Produkte, die mit der in Tab. 5.23 dargestellten Rezeptur erzielt wurden, wurden unabhängig von der Menge und Art des Stabilisators vollständige Umsätze mit einem Feststoffgehalt um 35.5 % erzielt.

Für die Polymerisation wurden Wasser, die Polystyrol-Saat, der Stabilisator, Natriumhydrogencarbonat und SDBS vorgelegt. Die Reaktionsmasse sowie die Monomere wurden entgast. Anschließend wurde der Reaktor auf 70 °C erhitzt und der Initiator APS zugegeben. Die Dosierung von Vinylacetat und Veova 10 erfolgte über 75 min. Nach 60 min wurden die Dosierströme 2 und 3 gestartet. Die Dosierung des GMA erfolgte über 42 min. Die Dosierung des MMA erfolgte über 36 min. Anschließend wurde die Reaktion für 180 min fortgeführt und letztlich abgekühlt. Die Prozedur wurde unabhängig von der Art und dem Massenanteil des Stabilisators bei den folgenden Reaktionen wie hier beschrieben durchgeführt (Abb. 5.60).

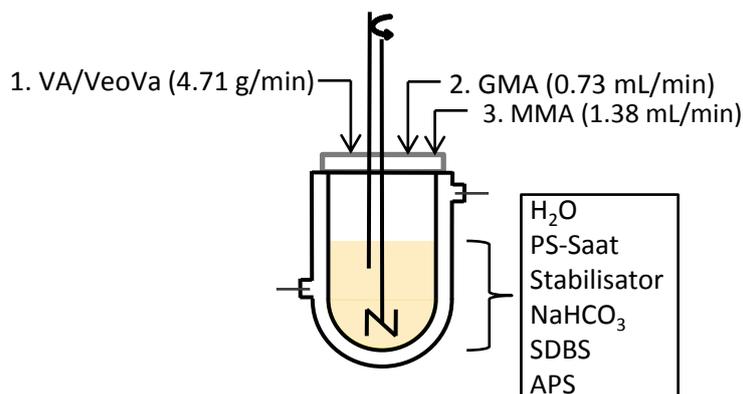


Abb. 5.60. Darstellung des Reaktionsaufbau, der Dosierströme sowie der Rezepturkomponenten.

Variation des nicht-ionischen Emulgators: Tween 20

Unter Verwendung von Tween 20 als Stabilisator kam es, wie anhand der vorangegangenen Versuche zu vermuten war, zu einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung sowie zu einer Erhöhung der Partikelgröße auf bis zu 225 nm bei Verringerung des Emulgatoranteils auf 2.5 m% (6.41 mM). Die besten Ergebnisse seitens der Partikelgröße ergaben sich bei einem Tween-Massenanteil von 4 m% (10.2 mM) mit einer Partikelgröße von 166 nm obgleich einer Verbreiterung der Größenverteilung sowie bei einem Massenanteil des Stabilisators von 8 m% (20.5 mM) mit einer resultierenden Partikelgröße von 140 nm. Die Partikelgröße bei der höchsten Tween-Konzentration liegt unterhalb des theoretischen Wertes von 160 nm. Dies könnte unter Umständen auf eine heterogene Partikelgrößenverteilung zurückzuführen sein. Die heterogene Partikelgrößenverteilung ist anhand zweier Schultern bei der Partikelgrößenverteilung unter Verwendung von einem Massenanteil des Stabilisators von 8 m% zu belegen.

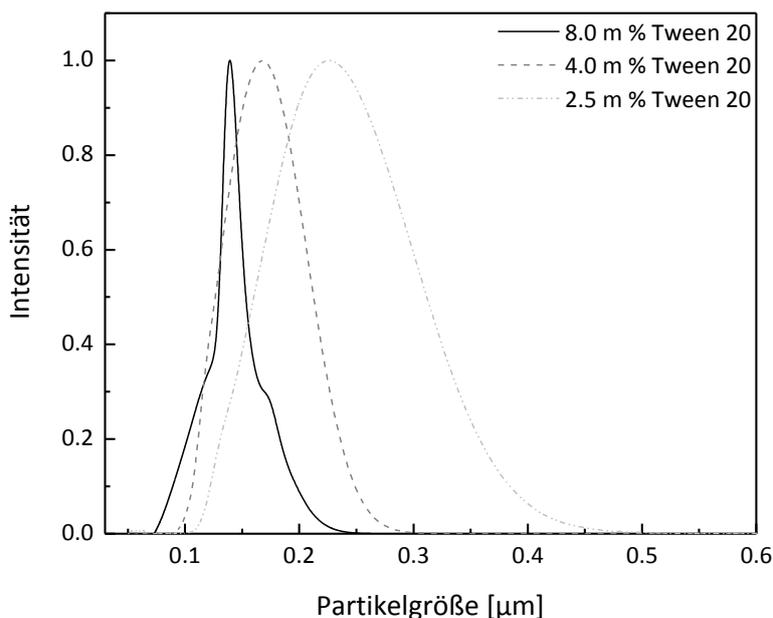


Abb. 5.61 Partikelgrößenverteilung von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (2.5 m% - 8 m%; 6.41 mM - 20.5 mM); ermittelt mittels Scheibenzentrifuge.

Der Massenanteil des Stabilisators scheint anders als bei der Partikelgröße keinen großen Einfluss auf die Molmassenverteilung zu haben. Es konnten gewichtsmittlere Molmassen von $2.02 \cdot 10^5$ g/mol bis $2.76 \cdot 10^5$ g/mol ermittelt werden. Die Molmassenverteilungen bei unterschiedlichen Emulgatormassenanteilen zwischen 2.5 m% (6.41 mM) und 8.0 m% (21.0 mM) unterscheiden sich lediglich durch die Größe der Schulter bei geringeren Molekulargewichten. Hierbei nimmt die Ausprägung der Schulter mit steigendem Tween 20 Massenanteil zu. Dies spricht für die anhand der Partikelgröße bereits vermutete Sekundärpartikelbildung während der Saatpolymerisation (dargestellt in Abb. 4.13). Eine Sekundärreaktion sollte durch die Verwendung von möglichst kleinen Saatpartikeln sowie die Verwendung einer möglichst geringen Stabilisatorkonzentration unterbunden werden. Eine Verringerung der Emulgatorkonzentration ist aufgrund fehlender pH-Stabilisierung bereits bei 4.0 m% (10.2 mM) Tween 20 keine Option.

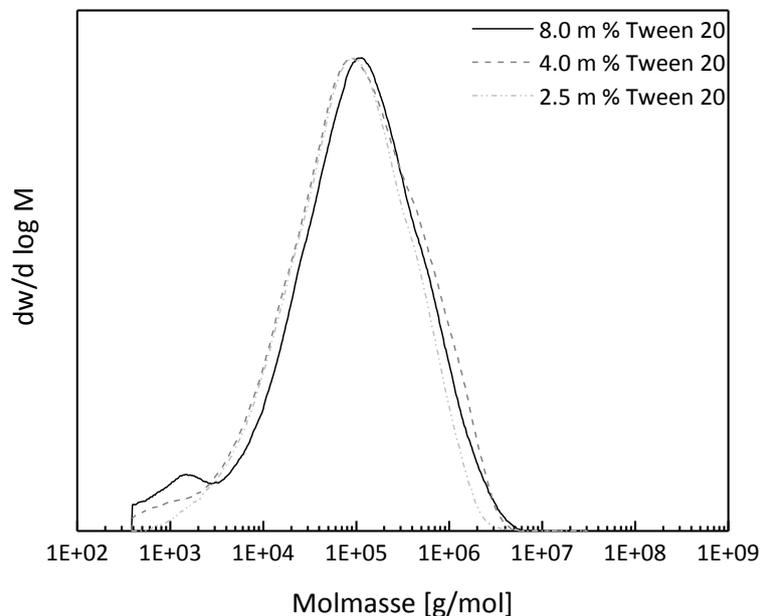


Abb. 5.62. Molmassenverteilungen von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (2.5 m% - 8 m%; 6.41 mM - 20.5 mM).

Variation des nicht-ionischen Emulgators: Triton X 405

Im Vergleich zu den Tween 20 stabilisierten Polymerisationen sowie zu den theoretisch erwarteten Partikelgrößen wurden unter Beibehaltung der Rezeptur (Tab. 5.23) unter Verwendung von Triton X 405 deutlich geringere Partikelgrößen mithilfe der Scheibenzentrifuge erhalten (Abb. 5.63). Die Partikelgrößen lagen bei einem Massenanteil von 8.0 % (100 mM) bei 63 nm. Analog zu den Versuchen mit Tween 20 konnte eine Erhöhung der Partikelgröße mit sinkender Stabilisatorkonzentration beobachtet werden. Bei einem Massenanteil von 4.0 % (50.3 mM) wurde eine Partikelgröße von 78 nm und bei 2.5 % (31.4 mM) eine Partikelgröße von 95 nm erzielt. Aufgrund der geringen Partikeldurchmesser ist bei Triton X 405 bei allen verwendeten Konzentrationen von einer Partikelneubildung auszugehen. Unter Verwendung von Triton X 405

scheint sich somit die Verwendung von Stabilisatorkonzentrationen oberhalb der CMC hinsichtlich der Sekundärreaktion deutlich stärker auszuwirken. Analog zu den Reaktionen mit Tween 20 sind die Dispersionen bei niedrigen Stabilisatormassenanteilen von 2.5 % und 4 % ebenfalls nicht über den gesamten pH-Bereich stabil. Die Verwendung von hohen Triton X 405 Massenanteilen von 8 % ist aufgrund der starken Sekundärreaktion im Vergleich zu Tween 20 von geringerem Interesse.

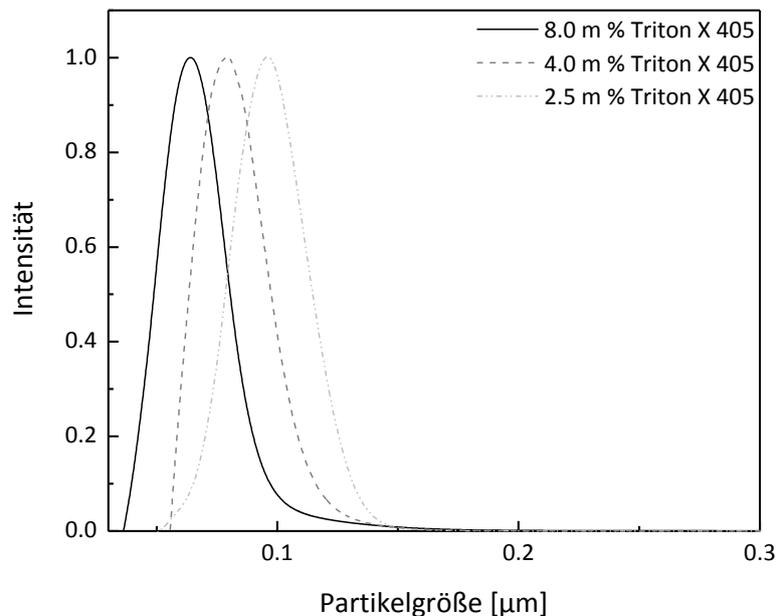


Abb. 5.63. Partikelgrößenverteilung von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA Schale hergestellt mit Triton X 405 als Stabilisator (2.5 m% - 8 m%; 31.4 mM - 100 mM); ermittelt mittels Scheibenzentrifuge.

Das Ausmaß der Partikelneubildung konnte analog zu den Tween 20 stabilisierten Dispersionen mittels GPC anhand der Molmassenverteilung und dem Wert der gewichtsmittleren Molmasse beobachtet werden. Es konnten gewichtsmittlere Molmassen von $1.74 \cdot 10^5$ g/mol bis $2.43 \cdot 10^5$ g/mol ermittelt werden. Hierbei wurden bei Massenanteilen von 8 % für Triton X 405 die geringste Molmasse erzielt. Die Molmassenverteilungen bei unterschiedlichen Emulgatormassenanteilen zwischen 2.5 m% und 8.0 m% unterscheiden sich zudem durch die Größe der Schulter bei geringeren Molekulargewichten. Hierbei nimmt die Ausprägung der Schulter mit steigendem Triton X 405 Massenanteil zu. Dies spricht für die anhand der Partikelgröße bereits vermutete Zunahme der Sekundärpartikelbildung bei Erhöhung der Emulgatorkonzentration.

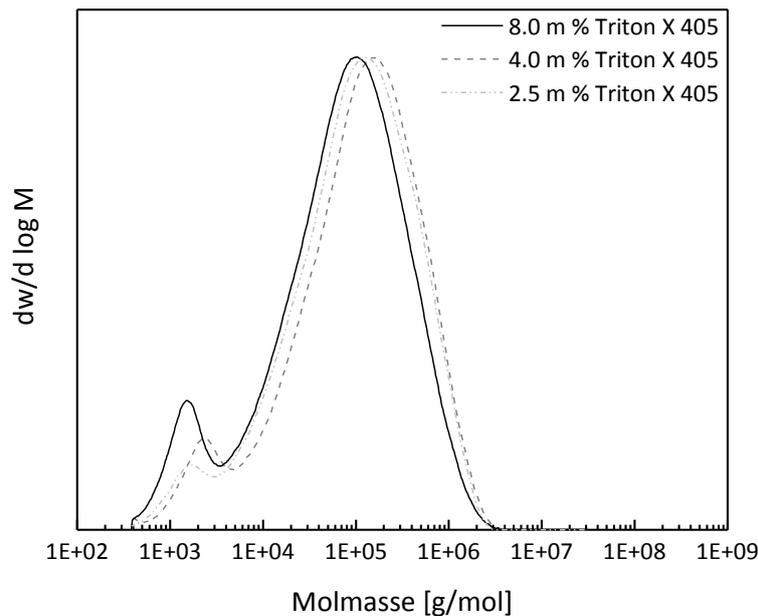


Abb. 5.64. Molmassenverteilungen von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA Schale hergestellt mit Triton X 405 als Stabilisator (2.5 m% - 8 m%; 31.4 mM - 100 mM).

Variation des nicht-ionischen Emulgators: Triton X 100

Mithilfe von Triton X 100 konnten bei keinem Massenanteil zwischen 2.5 % und 8 % (12.6 mM - 40.3 mM) ein stabiles Emulsionspolymerisat erzielt werden. Es besteht die Annahme, dass es zu erhöhter Partikelneubildung unter Verwendung von Triton X 100 gekommen ist, wodurch der Emulgatoranteil nicht mehr ausgereicht hat, um die Partikel zu stabilisieren. Es kam aufgrund dessen zur Agglomeration und zum Kollabieren der Emulsion.

Die besten Ergebnisse konnten hinsichtlich der Stabilisierung während der Reaktion, der Minimierung der Sekundärreaktion sowie der pH-Stabilität nach der Reaktion mittels 8 m% (20.5 mM) Tween 20 erzielt werden. Für die folgenden Reaktionen unter Variation des funktionalisierenden Monomers wurde aufgrund dessen ein Massenanteil von 8 % Tween 20 verwendet.

Variation des funktionalisierenden Monomers: Hydrophobe Monomere

Das der Vernetzung dienende, funktionalisierende Monomer, welches bisher GMA war, wurde nun variiert. Es wurde neben der Verwendung von GMA in der Schale zudem die Polymerisation von DAAM, HEMA und MAA als funktionalisierende Monomere in der zweiten Schale untersucht. Für die hydrophoben Monomere GMA und DAAM führte die in Abb. 5.60 beschriebene Prozedur unter Einhaltung der beschriebenen Dosierzeiten und Reaktionszeit zu stabilen Polymerdispersionen mit vergleichbaren Partikelgrößen zwischen 130 nm und 140 nm (Abb. 5.65). Hierbei wies das DAAM-funktionalisierte Kern-Schale-Schale System eine deutlich schmalere und homogenere Partikelgrößenverteilung auf als das GMA-funktionalisierte Äquivalent. Es ist somit zu

vermuten, dass unter Verwendung von DAAM ein geringeres Maß bzw. keine Sekundärreaktion stattgefunden hat im Vergleich zu der Funktionalisierung mit GMA.

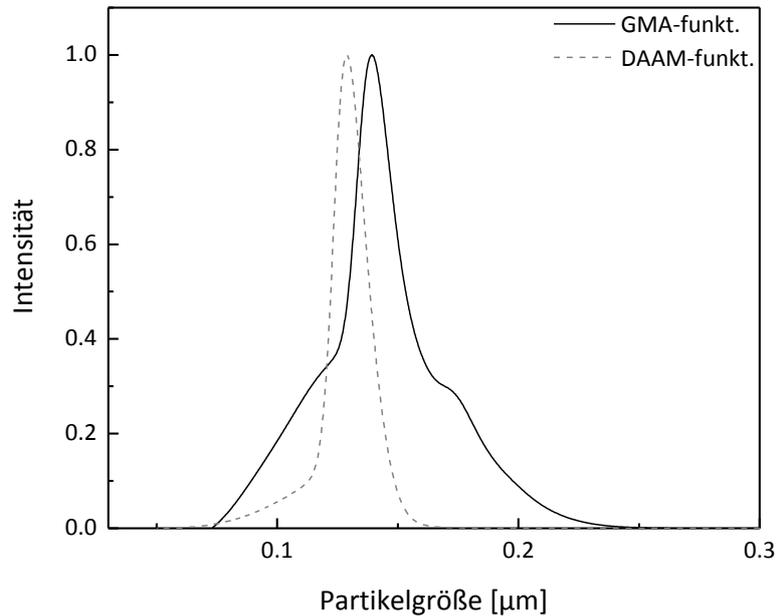


Abb. 5.65. Partikelgrößenverteilung von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA bzw. DAAM/MMA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (8 m%; 20.5 mM); ermittelt mittels Scheibenzentrifuge.

Anhand der Molmassenverteilungen bestätigte sich die Annahme, dass es unter Verwendung von DAAM im Vergleich zu GMA nicht zu einer Sekundärreaktion d.h. zur Partikelneubildung gekommen ist (Abb. 5.66). Die gewichtsmittlere Molmasse der DAAM-haltigen Kern-Schale-Schale Strukturen lag analog zu den GMA-funktionalisierten Dispersionen bei $2.42 \cdot 10^5$ g/mol.

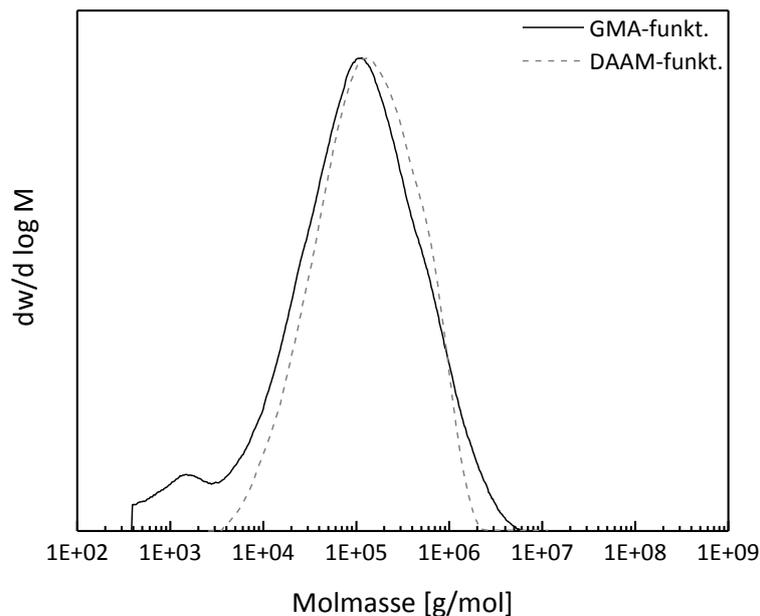


Abb. 5.66. Molmassenverteilungen von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA bzw. DAAM/MMA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (8 m%; 20.5 mM).

Das Ausbleiben der Sekundärreaktion im Vergleich zu den GMA-funktionalisierten Dispersionen ist vermutlich auf eine geringere Copolymerisationsgeschwindigkeit des DAAM mit dem MMA bedingt durch die Copolymerisationsparameter zurückzuführen. Die Copolymerisationsparameter sind in Tab. 5.24 dargestellt. Des Weiteren ist im Falle von Methacrylaten bzw. sterisch gehinderten Monomeren wie bei DAAM und MMA die Homopolymerisationsgeschwindigkeit gehemmt.¹⁷⁵ Aufgrund dessen kommt es im Falle der Polymerisation mit DAAM und MMA zu einer verringerten Wachstumsgeschwindigkeit der Oligomerradikale im Vergleich zu einem GMA-funktionalisierten System. Durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und der hohen Oberfläche der Saatpartikel im Vergleich zur Oberfläche der Oligomerradikale steigt zudem die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines Oligomerradikals mit einem Saatpartikel im Vergleich zum GMA-funktionalisierten System. Hierdurch wird die Sekundärreaktion im Falle des DAAM-funktionalisierten Emulsionspolymerisats unterbunden.

Tab. 5.24. Copolymerisationsparameter von MMA mit GMA und DAAM.^{155,176,177}

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2
MMA	GMA	0.76	0.88
MMA	DAAM	1.52	0.43

Variation des funktionalisierenden Monomers: Hydrophile Monomere

Für die hydrophilen Monomere HEMA und MAA, welche stark wasserlöslich sind und deshalb relativ lange in der Wasserphase polymerisieren können, führte die in Abb. 5.60 beschriebene Prozedur unter Einhaltung der beschriebenen Dosierzeiten und Reaktionszeit nicht zu stabilen Polymerdispersionen. Es kam zu einer starken Agglomeratbildung, die zum vollständigen Kollabieren der Polymerdispersion führte (Abb. 5.67).



Abb. 5.67. Darstellung einer kollabierten Dispersion nach der Saatpolymerisation mit einem wasserlöslichen Monomer (HEMA).

Die Ursache für die Agglomeratbildung ist in Abb. 5.68 dargestellt. Unter Verwendung von wasserlöslichen Monomeren kommt es neben den in 4.2.3 beschriebenen Möglichkeiten des Partikelwachstums bei der Saatemulsionspolymerisation zu einer dritten Art des Partikelwachstums. Ab der sogenannten kritischen Oberflächensättigungsreaktion z.B. durch Hydroxy- oder Carboxylgruppen kommt es hierbei zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Polymerpartikeln sowie mit Stabilisatormolekülen. Aus diesem Grund nähern sich die Partikel an und das Polymer fällt aus.

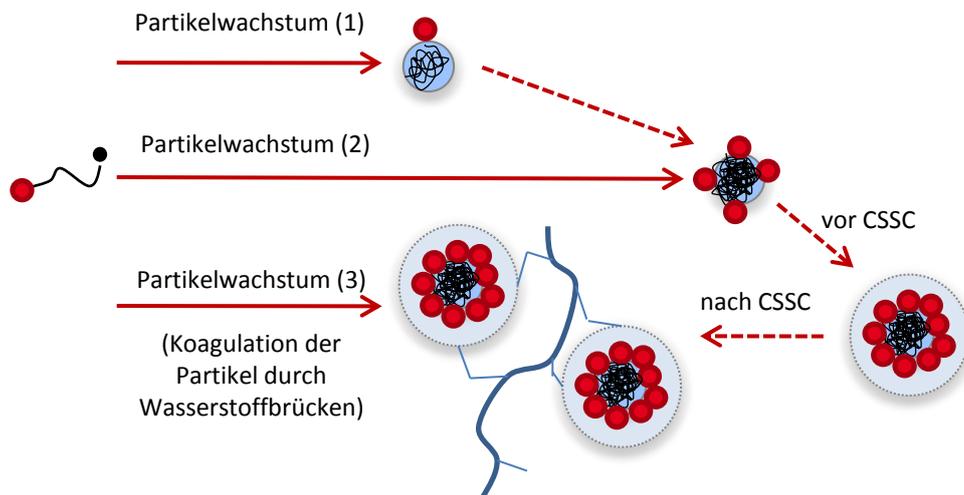


Abb. 5.68. Schematische Darstellung des Einflusses von wasserlöslichen Monomeren bei der Emulsionspolymerisation; CSSC = kritische Oberflächensättigungskonzentration; angelehnt an die Graphik von EL-AASSER *et al.*¹¹²

Das Partikelwachstum (3) wurde auf zwei Arten umgangen. Zum einen wurde die Konzentration des wasserlöslichen Monomers in der Emulsion durch Verringerung der Dosiergeschwindigkeit herabgesetzt und zum anderen auf der Partikeloberfläche durch Verringerung der Menge des zu

dosierenden Monomeren. Der Anteil der hydrophilen Monomere wurde von 2 % auf 1 % herabgesetzt. Die Dosiergeschwindigkeit betrug 0.15 mL/min für die Dosierung der wasserlöslichen Monomere. Die Dosierung erfolgte über 90 min.

Durch die Anpassung der Prozedur konnten für die HEMA- und MAA-funktionalisierten Systeme vergleichbare Partikelgrößen von 128 nm und 149 nm im Vergleich zu den Dispersionen mit hydrophoben Monomeren in der zweiten Schale erzielt werden (Abb. 5.69). Die Verteilungen waren analog zu dem DAAM-funktionalisiertem System ebenfalls schmäler als die Partikelgrößenverteilung der GMA-funktionalisierten Dispersion. Es kann also auch hier davon ausgegangen werden, dass es unter der veränderten Reaktionsführung nicht zu einer Sekundärreaktion gekommen ist.

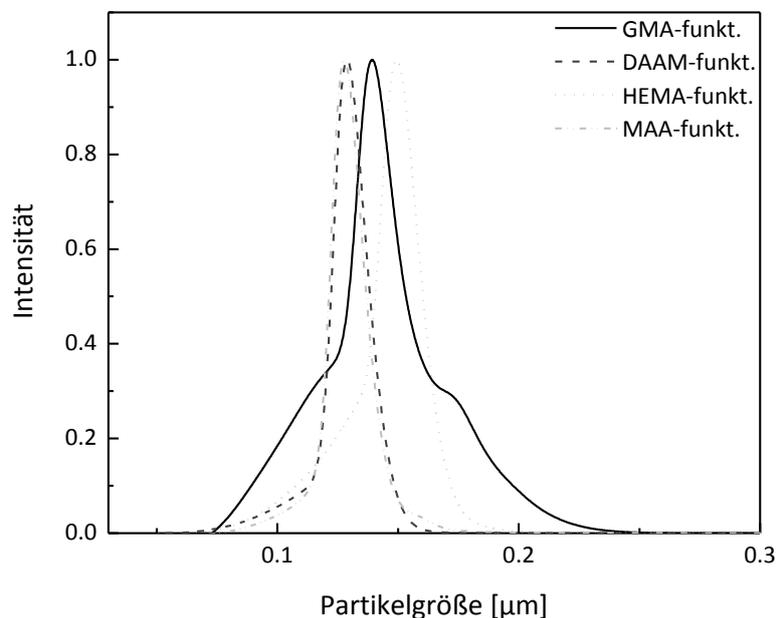


Abb. 5.69. Partikelgrößenverteilung von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA, DAAM/MMA, HEMA/MA bzw. MAA/MA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (8 m%; 20.5 mM); ermittelt mittels Scheibenzentrifuge.

Analog zu den Partikelgrößen konnten mit den hydrophilen Monomeren unter Verwendung der angepassten Versuchsprozedur vergleichbare Molmassen und Molekulargewichtsverteilungen wie mit den hydrophoben Monomeren erzielt werden (Abb. 5.70). Es konnten gewichtsmittlere Molmassen von $2.64 \cdot 10^5$ g/mol und $1.51 \cdot 10^5$ g/mol für die HEMA- und MAA-funktionalisierten Polymerpartikel erzielt werden.

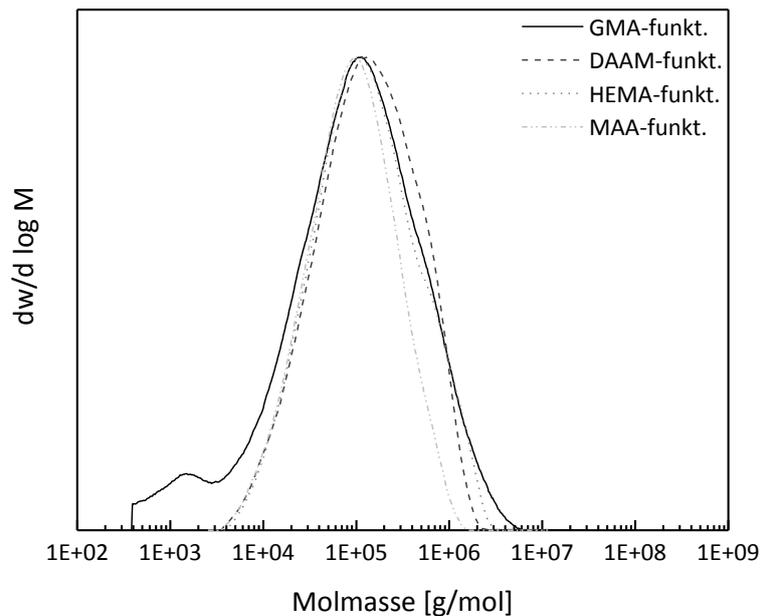


Abb. 5.70. Molmassenverteilungen von Kern-Schale-Schale Emulsionspolymerisaten auf der Basis von einem Styrol Kern, einer Vinylacetat/VeoVa10 sowie einer GMA/MMA, DAAM/MMA, HEMA/MA bzw. MAA/MA Schale hergestellt mit Tween 20 als Stabilisator (8 m%; 20.5 mM).

Die hergestellten Polymerdispersionen mit Glycidyl-, Carbonyl-, Hydroxy- und Carboxyl-Funktionalisierung wurden im Anschluss mit Additiven vermischt, ausgetrichen und hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils getestet. Zur Erzielung eines geeigneten Auftrages mussten zunächst die Fließeigenschaften der Streichfarben mithilfe von Pigmenten sowie Verdickern eingestellt werden. Der Einfluss von Pigmenten sowie Verdickern auf die rheologischen Eigenschaften ist in 5.3.3 beschrieben.

5.3.3. Formulierung

Die in 5.3.2 hergestellten funktionalisierten Vinylacetat-VeoVa 10 Binder wurden zur weiteren Verarbeitung mit Additiven wie Pigmenten und Verdickern versetzt. Hierbei wurde ein Tween 20 stabilisiertes (Styrol)-(Vinylacetat-VeoVa 10)-(Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat)-Copolymer (Kern)-(Schale)-(Schale)-System verwendet. Das Kaolin Barrisurf LX diente für die folgenden Experimente als Pigment. Es wurde des Weiteren die Eignung verschiedener Verdickertypen untersucht. Zum einen wurde die Eignung von dem Cellulosederivat nanokristalline Cellulose der Firma CELLUFORCE und zum anderen der Einsatz von den hydrophob modifizierten ethoxylierten Polyurethan Copolymeren (HEUR) Tafigel PUR 41 und 80 zur Verdickung des hier vorgestellten Kern-Schale-Schale Systems charakterisiert.

Im Folgenden wurden zur Ermittlung der Wechselwirkung der Komponenten der Formulierung das Speicher- und Verlustmodul G' und G'' herangezogen. Mithilfe von G' und G'' wurde die Gelbildung bzw. die Zunahme des Hydrogelcharakters beurteilt. Hierbei gelten die folgenden Gesetzmäßigkeiten.

$G' > G'' \triangleq$ starke Wechselwirkung (Gel)

$G' \approx G'' \triangleq$ schwache Wechselwirkung (schwaches Gel)

$G' < G'' \triangleq$ keine Wechselwirkung (kein Gel)

Die Viskosität der Dispersionen wurde mithilfe von Scherexperimenten ermittelt. Zur Gewährleistung der Pumpbarkeit sowie des Verstreichens müssen hierbei bestimmte Richtwerte hinsichtlich der Viskosität eingehalten werden. Diese Richtwerte sollten nicht überschritten jedoch auch nicht stark unterschritten werden. Die Richtwerte sind im Folgenden dargestellt.

$10 \text{ s}^{-1} \triangleq \eta < 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$100 \text{ s}^{-1} \triangleq \eta < 300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

$1000 \text{ s}^{-1} \triangleq \eta < 300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Präparation von Hydrogelen aus nanokristalliner Cellulose

Die nanokristalline Cellulose wurde zunächst in destilliertem Wasser gelöst. Zum Auflösen von Agglomeraten und zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der folgenden Experimente wurde die Lösung mittels Ultraschall behandelt. Die Ultraschallbehandlung sollte erfolgen, bis keine weitere Veränderung der Viskosität beobachtet werden konnte. Die Ultraschallbehandlung (US) betrug 0 min bis 7 min (Abb. 5.71). Das Auflösen von Agglomeraten war bei einer Ultraschallbehandlung von 5 min abgeschlossen.

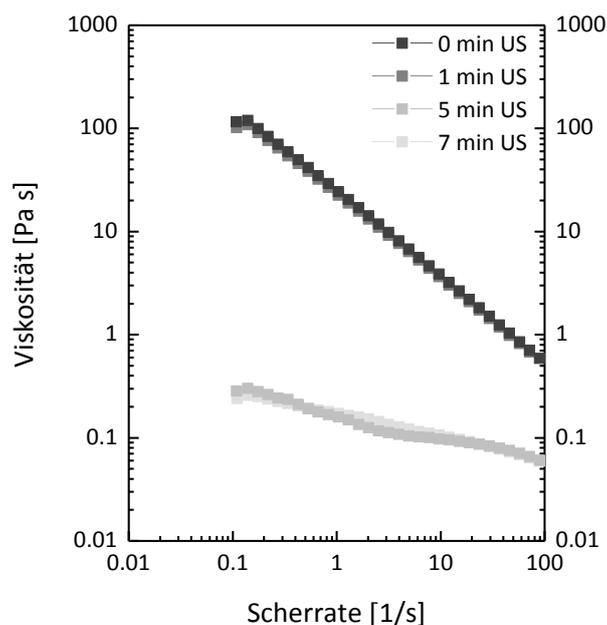


Abb. 5.71. Viskositätsverlauf von einer nanokristalline Cellulose Lösung mit einem Massenanteil von 5 % nach Ultraschallbehandlungen (US) mit einer Sonotrode zwischen 0 min und 7 min.

Einfluss von nanokristalliner Cellulose und Pigmenten auf die Fließeigenschaften

Verdickende Wirkung von Nanocellulose

Im Folgenden wurden jeweils frisch angesetzte und mit Ultraschall behandelte Proben untersucht. Bei Variation des Nanocellulose Massenanteils zwischen 5 % und 10 % war die Ausbildung eines Gels ab einem Massenanteil von 7.5 % zu beobachten (Abb. 5.72). Die Gelstärke nahm mit steigender Nanocellulose Konzentration zu und führte zur Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes. Bei der Lösung mit 5 m% Nanocellulose war lediglich eine schwache Wechselwirkung der Nanocellulose mit der Wasserphase zu beobachten.

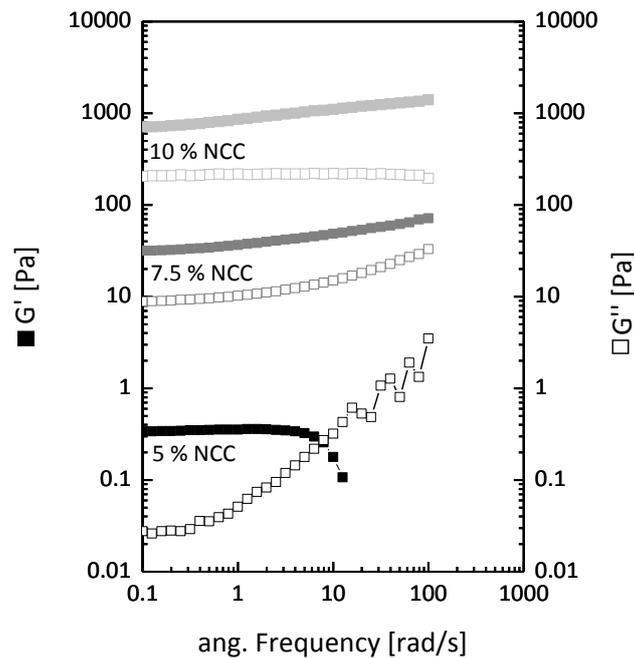


Abb. 5.72. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Nanocellulose Lösungen mit Konzentrationen zwischen 5 % und 10 % zur Darstellung der Gelstärke.

Die verdickende Wirkung von nanokristalliner Cellulose (NCC) beruht auf der Quellbarkeit von sulfonierter Cellulose (bedingt durch die Herstellung), der Ausbildung von Überstrukturen und Verschlaufungen in der Wasserphase (Abb. 5.73). Die Ausbildung von Überstrukturen erfolgt durch die Wechselwirkung zweier Celluloseketten (b). Verschlaufungen erfolgen innerhalb einer Kette (a). Aufgrund des geringen Molekulargewichtes der NCC von $2.12 \cdot 10^4$ g/mol überwiegt hier die Ausbildung von Überstrukturen.

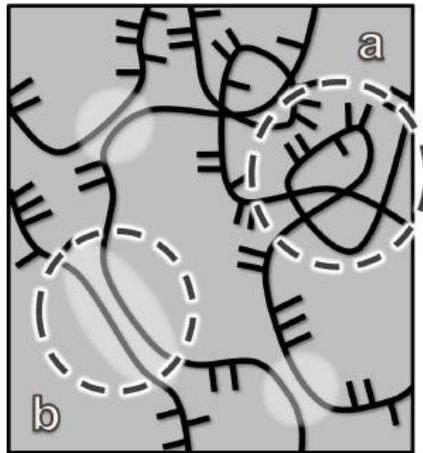


Abb. 5.73. Schematische Darstellung der verdickenden Wirkung von Nanokristalliner Cellulose durch die Ausbildung von Verschlaufungen (a) und Überstrukturen (b).¹⁷⁸

Wechselwirkung von Nanocellulose und Kaolin

Die Zugabe von einem Kaolin Massenanteil von 5.3 % führte bei NCC-Anteilen zwischen 4.7 % und 9.5 % zu einer Verringerung der Wechselwirkung der Nanocellulose mit der Wasserphase. Es kommt somit zu einer Störung der Wechselwirkung durch die Verwendung von Pigmenten. Die Beeinflussung des Systems durch das Pigment nimmt mit steigender NCC Konzentration ab (Abb. 5.74). Bei 9.5 % NCC in der NCC-Kaolin Dispersion können vergleichbare Ergebnisse für das Speicher- und Verlustmodul wie für die NCC Lösung mit einem Massenanteil von 10 % erzielt werden.

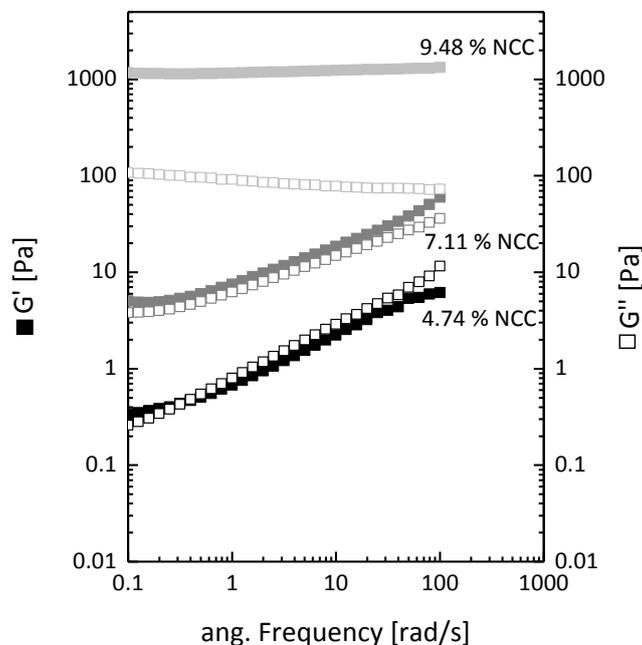


Abb. 5.74. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Nanocellulose-Kaolin Dispersionen mit NCC Konzentrationen zwischen 4.74 % und 9.48 % und einer Kaolin Konzentration von 5.3 % zur Darstellung der Gelstärke; Konzentrationen beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Bei Betrachtung unterschiedlicher Kaolin Massenanteile zwischen 3.0 % und 9.8 % konnte bei Erhöhung des Kaolin Anteils eine Steigerung der Gelstärke beobachtet werden. Die Erhöhung der Gelstärke mit dem Kaolin-Anteil ist hier bei einem Nanocellulose Anteil von 7.5 % gezeigt. Ab 7.5 m% Kaolin kommt es neben der Verdickung durch die nanokristalline Cellulose zusätzlich zu einer Verdickung durch das Kaolin, welche sich in einer Steigerung des Speichermoduls und des Verlustmoduls im Vergleich zu geringeren Kaolin Anteilen sowie im Vergleich zur pigment-freien NCC Lösung widerspiegelt (Abb. 5.75 im Vergleich zu Abb. 5.72, Abb. 5.73).

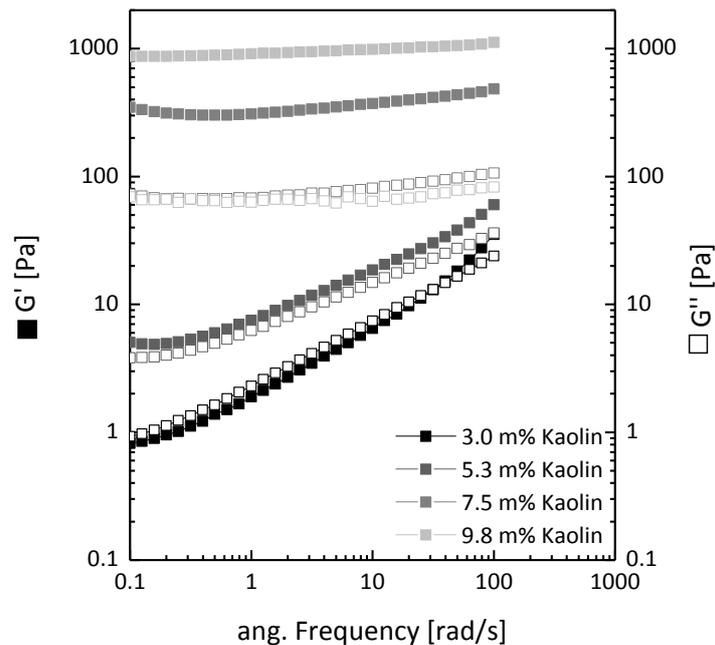


Abb. 5.75. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Nanocellulose-Kaolin Dispersionen mit einer NCC Konzentration von 7.5 % und Kaolin Konzentrationen zwischen 3.0 % und 9.8 % zur Darstellung der Gelstärke; Konzentrationen beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Fließverhalten von NCC verdickten und gefüllten Polymerdispersionen

Im Folgenden wurde der Einfluss des Kaolingehaltes auf die rheologischen Eigenschaften des NCC/Binder/Pigment Systems untersucht. Hierbei wurde das NCC/Polymer Verhältnis mit 0.3/1 konstant gehalten. Der Kaolin Massenanteil wurde zwischen 3.0 % und 9.8 % variiert. Analog zu den Binder-freien Systemen konnte eine Erhöhung der Gelstärke bis zu einem Kaolin-Anteil von 7.5 % beobachtet werden (Abb. 5.76).

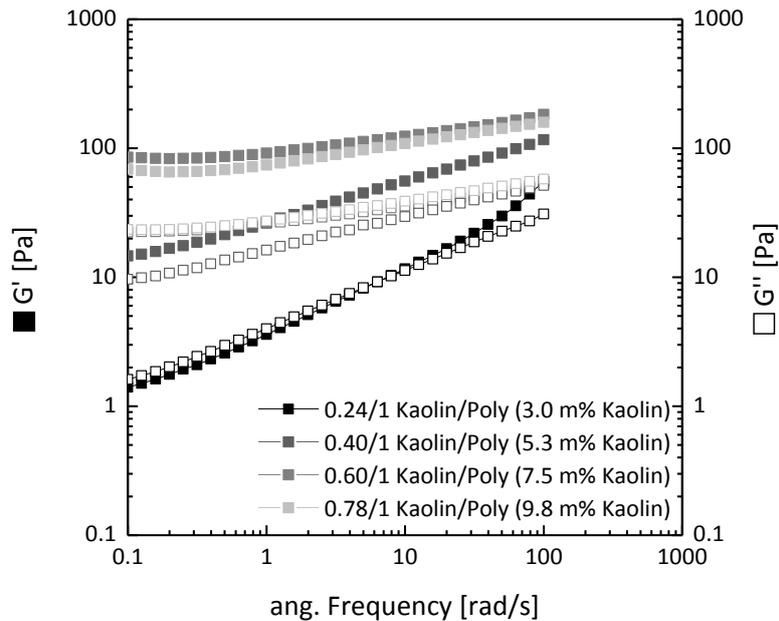


Abb. 5.76. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Nanocellulose-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem NCC/Polymer Verhältnis von 0.3/1 und einem Kaolin/Polymer Verhältnis zwischen 0.24/1 und 0.78/1 (3.0 m% - 9.8 m%) zur Darstellung der Gelstärke; die Verhältnisse beziehen sich auf die jeweiligen Feststoffgehalte und die Massenanteile auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Beeinflussung des Fließverhaltens bei unterschiedlichen NCC/Polymer Verhältnissen zwischen 0.1/1 und 0.3/1 wurde bei konstanter Pigmentmenge mit einem Kaolin/Polymer Verhältnis von 0.78/1 untersucht. Hierbei konnte die Gelstärke mit steigendem NCC Massenanteil erhöht werden (Abb. 5.77).

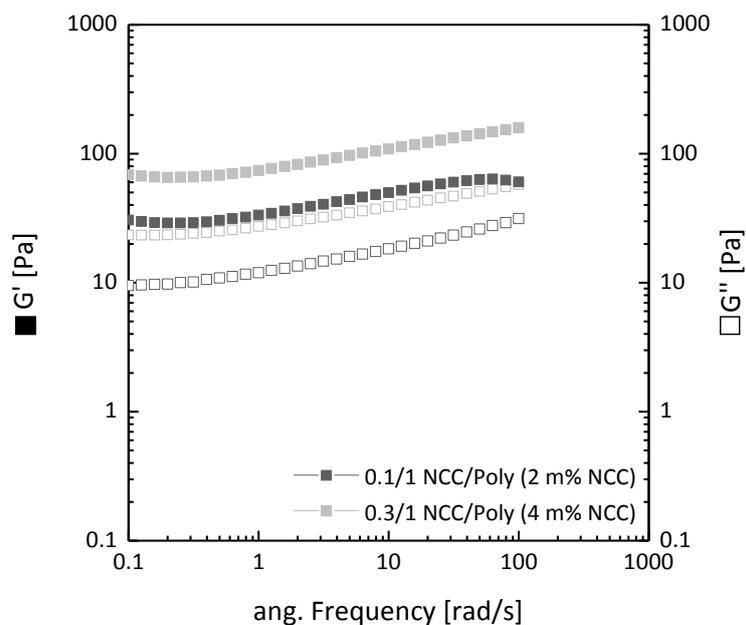


Abb. 5.77. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Nanocellulose-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem NCC/Polymer Verhältnis von 0.1/1 bis 0.3/1 und einem Kaolin/Polymer Verhältnis zwischen 0.78/1 (9.8 m%) zur Darstellung der Gelstärke; die Verhältnisse beziehen sich auf die jeweiligen Feststoffgehalte und die Massenanteile auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Verdickung erfolgt wie zuvor gezeigt in dem Nanocellulose-Kaolin-Polymer System einerseits über den Verdicker, nanokristalline Cellulose, und zum anderen über das Pigment, das Kaolin. Zur Gewährleistung der Pumpbarkeit sowie des Verstreichens der Dispersionen muss die Viskosität 300 mPa·s bis 1000 mPa·s bei Scherkräften von 10 s⁻¹ bis 1000 s⁻¹ betragen. Die Viskosität wurde im Folgenden bei Scherkräften von 0.1 s⁻¹ bis 100 s⁻¹ ermittelt (Abb. 5.78). Der NCC Massenanteil wurde zwischen 0.1 % und 6 % variiert. Das Kaolin/Polymer Verhältnis wurde mit 0.6/1 konstant gehalten.

Unter Verringerung des NCC Massenanteil wurden hierbei eine Abnahme der Viskosität sowie ein Scher-verdünnendes Verhalten beobachtet. Die zur Gewährleistung der Verarbeitbarkeit einzuhaltenden Viskositäten konnten oberhalb von NCC Massenanteilen von 0.2 % nicht eingehalten werden (Abb. 5.78). Eine weitere Verringerung des NCC Massenanteils auf 0.1 % führte zu einem Absinken der Viskosität bei Scherraten ab 10 s⁻¹ unter 100 mPa·s. Die Verwendung von NCC als Verdicker ist mit starken Viskositätsunterschieden bei niedrigen Scherraten von 0.1 mPa·s und hohen Scherraten von 100 mPa·s um den Faktor 100 verbunden. Bei Erhöhung der Scherrate auf 1000 mPa·s ist eine weitere Viskositätsabnahme zu erwarten. Derart niedrige Viskositäten sind hinsichtlich des Wegschlagens von Streichfarben in das Papier problematisch. Das Wegschlagen geht mit einer deutlichen Herabsetzung der Barrierewirkung einher. Aufgrund des strukturviskosen Verhaltens mit Viskositäten nahe oder unter 100 mPa·s bei Scherraten von 100 s⁻¹ ist die Nanocellulose ungeeignet zur Verdickung des vorgestellten Systems. Diese würden unter Prozessbedingungen zum Wegschlagen der Streichfarbe führen. Eine Herabsetzung des strukturviskosen Verhaltens bzw. allgemein eine Verbesserung des Fließverhaltens kann durch eine Erhöhung des Pigmentanteils oder durch Verwendung eines anderen Verdickersystems erzielt werden. Aufgrund der Einschränkung hinsichtlich der Viskositätsgrenzen ist eine Erhöhung des Pigmentanteils unter Verwendung von NCC als Verdicker nicht möglich.

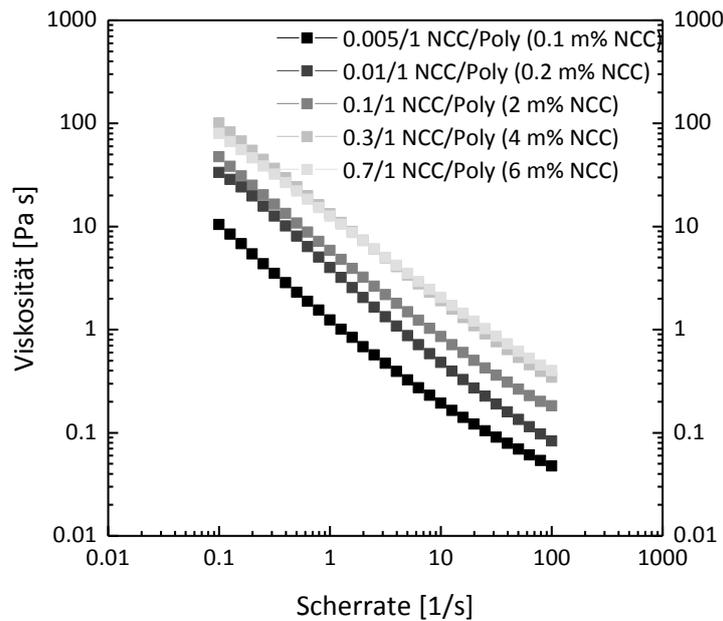


Abb. 5.78. Viskositätsverlauf von Nanocellulose-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem NCC/Polymer Verhältnis von 0.005/1 bis 0.7/1 und einem Kaolin/Polymer Verhältnis zwischen 0.78/1 (9.8 m%) zur Darstellung der Gelstärke; die Verhältnisse beziehen sich auf die jeweiligen Feststoffgehalte und die Massenanteile auf den Gesamtfeststoffanteil.

Einfluss von HEUR Verdickern und Pigmenten auf die Fließeigenschaften

Verdickende Wirkung von HEUR Verdickern

Neben Cellulose-Derivaten wurden des Weiteren HEUR Additive als mögliches System zur Verdickung von Kern-Schale-Schale Polymerdispersionen auf der Hauptbasis von Vinylacetet und VeoVa 10 untersucht. HEUR Verdicker sind ethoxylierte Polyurethane, welche an den Enden hydrophob modifiziert wurden (Abb. 5.79). Die hydrophoben Enden gehen Wechselwirkungen mit den Polymerpartikeln ein und adsorbieren zum Teil an die Oberfläche. Die Polyurethan Hauptkette ermöglicht die Wasserverträglichkeit des Additivs über Wasserstoffbrückenbindungen. Die chemische Struktur eines HEUR Verdickers mit den hydrophoben Kettenenden R_1 und Wiederholungseinheiten von m und n für das Polyurethansegment ist in Abb. 5.79 dargestellt.

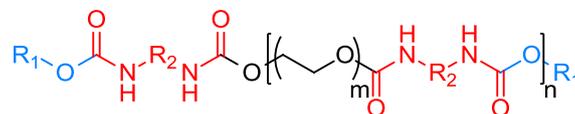


Abb. 5.79. Schematische Darstellung von HEUR Verdickern wie Tafigel PUR 41 und 80.

Die HEUR Verdicker Tafigel PUR 41 und 80 werden als wässrige Dispersionen verwendet. HEUR Verdicker zeigen unter Variation der Scherrate ein NEWTON'sches Fließverhalten. Der Verdickungsmechanismus wird im Folgenden zunächst am Beispiel von Tafigel PUR 41 erläutert. Eine Erhöhung der Verdickerkonzentration von 7.5 % auf 27.5 % führt zu einer Viskositätssteigerung von 1000 mPa·s auf 4000 mPa·s (Abb. 5.80).

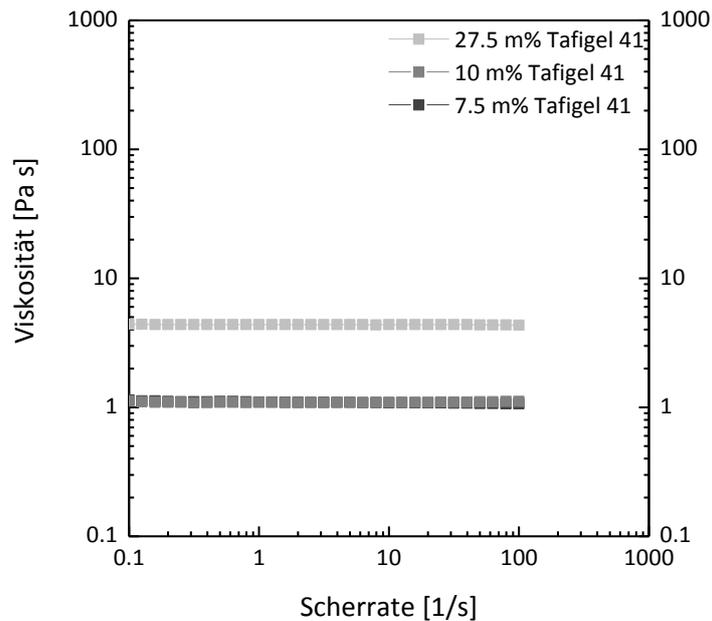


Abb. 5.80. Viskositätsverlauf von Tafigel PUR 41 Lösungen mit einem Massenanteil von 7.5 % bis 27.5 %.

Die relativ geringe Zunahme der Viskosität mit steigendem Tafigel Anteil ist mit dem Mechanismus der Verdickung von HEUR Additiven zu begründen. Es kommt zur Ausbildung von Schlaufenmizellen mit einem hydrophoben Kern (Abb. 5.81). Die Verdickermoleküle können hierbei zum einen innerhalb einer Mizelle eine Verschlaufung ausbilden (A) als auch Teil verschiedener Mizellen sein (B). Die Verdickung beruht auf der Wechselwirkung der Schlaufenmizellen mit den Polymerpartikeln. Die Stärke der Wechselwirkung ist hierbei abhängig von der Verdickerkonzentration und der Zugänglichkeit der Polymeroberfläche.

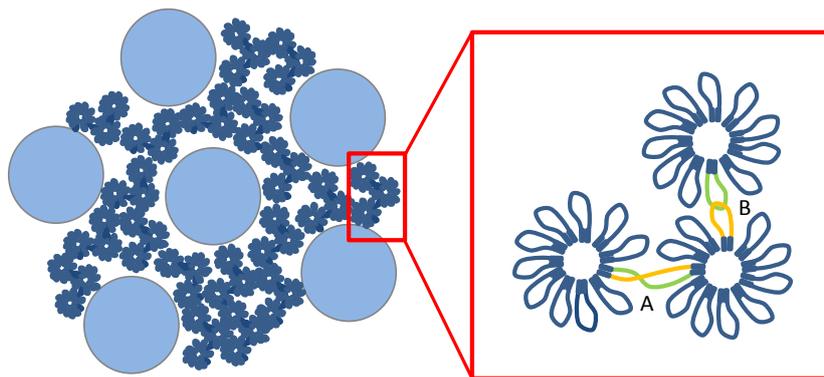


Abb. 5.81. Mechanismus der Verdickung mittels HEUR Additiven; (A) Verschlaufung über mehrere Mizellen, (B) Verschlaufung innerhalb einer Mizelle.

Die Art des Stabilisators hat einen großen Einfluss auf die Zugänglichkeit der Polymerpartikel und ist daher von Bedeutung für die Viskosität des Systems unter Verwendung von HEUR Verdickern (Abb. 5.82). Der ionische Emulgator SDBS mit einem Molekulargewicht von 342 g/mol lässt hierbei eine stärkere Wechselwirkung der Polymerpartikel mit dem HEUR Verdicker zu als

der höher molekulare Stabilisator Tween 20, welcher in den zuvor vorgestellten rheologischen Experimenten verwendet wurde, mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 1228 g/mol.

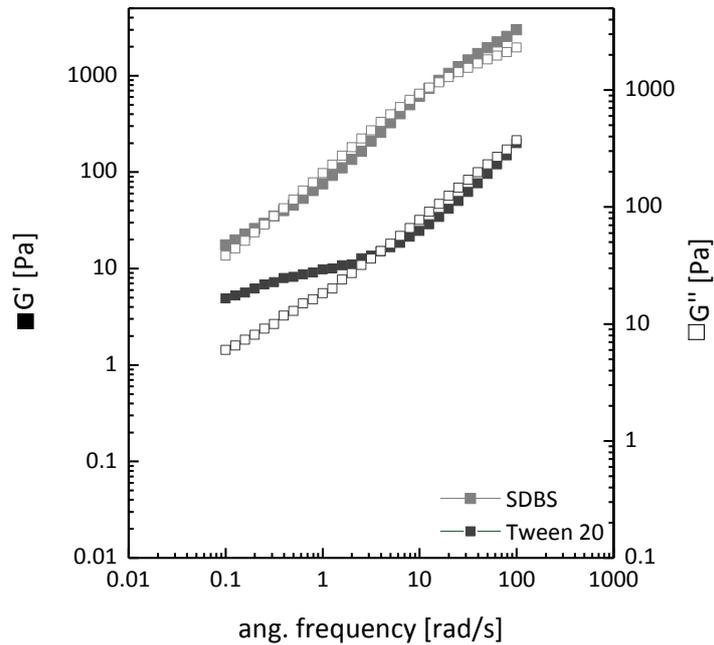


Abb. 5.82. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Tafigel PUR 41-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Massenanteil von 7.2 %, einem Kaolin Anteil von 10 % und einem Polymeranteil von 26 % unter Variation des Stabilisators (SDBS, Tween 20) zur Darstellung der Gelstärke; die Massenanteile beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Wechselwirkung von Tafigel PUR 41 und Kaolin

Die Zugabe von Kaolin Massenanteilen von 5.25 % bis 9.75 % zu einer Tafigel PUR 41 Lösung führte zu einer Zunahme der Viskosität bei einer geringen Scherrate von 0.1 s^{-1} (Abb. 5.83). Bei hohen Scherraten um 100 s^{-1} konnte hingegen keine Erhöhung der Viskosität unter steigendem Kaolin-Anteil beobachtet werden.

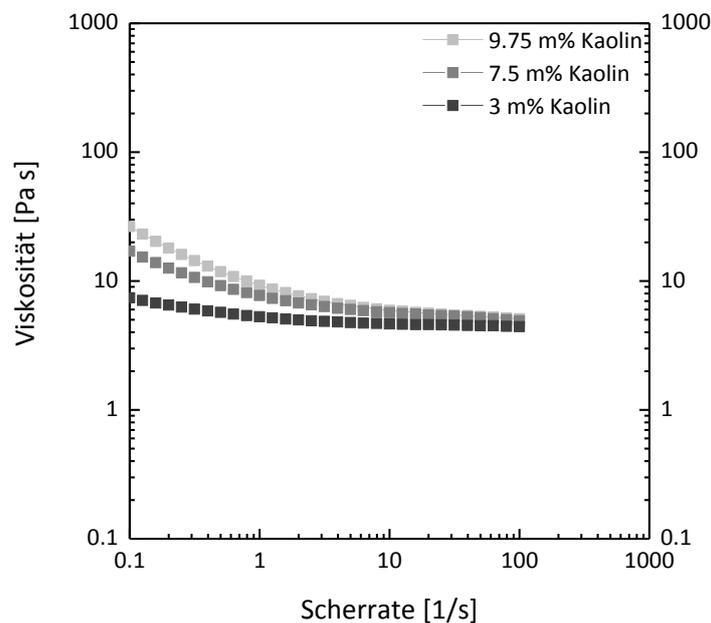


Abb. 5.83. Viskositätsverlauf von Tafigel PUR 41-Kaolin Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Massenanteil von 27.5 % und Kaolin Anteilen zwischen 5.25 % und 9.75 %; Massenanteile beziehen sich auf die Gesamtmasse der Mischung; der Kaolinmassenanteil bezogen den Gesamtfeststoffanteil liegt zwischen 16 % und 26 %.

Unter Betrachtung des Speicher- und Verlustmoduls der Tafigel PUR 41-Kaolin Dispersionen mit $G'' > G'$ wird deutlich, dass es zu geringen bis keinen Wechselwirkungen des Kaolins mit dem Tafigel kommt. Mit steigendem Kaolin Anteil ist eine Annäherung der Modulverläufe zu beobachten (Abb. 5.84). Die Annäherung von G' und G'' ist hierbei größtenteils auf die Verdickung durch das Kaolin zurückzuführen. Die verdickende Wirkung des Tafigel erfolgt erst durch die Wechselwirkung mit dem Polymeren.

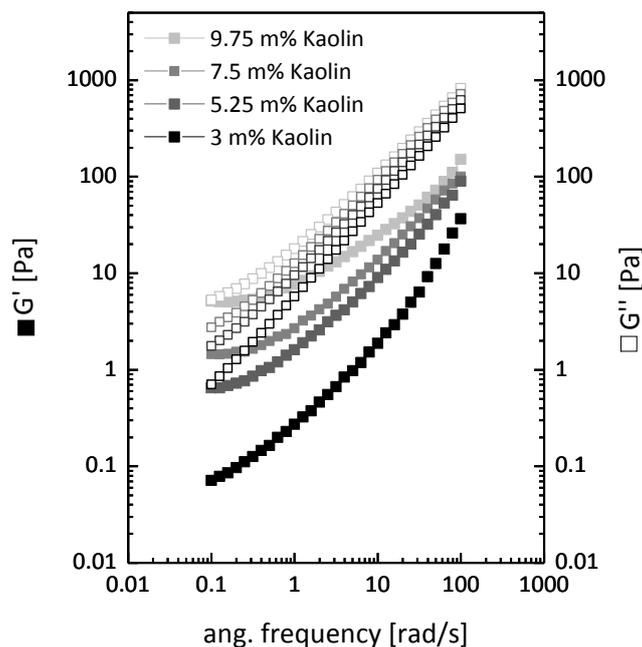


Abb. 5.84. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Tafigel PUR 41-Kaolin Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Massenanteil von 27.5 % und einem Kaolin Anteil zwischen 5.25 % und 9.75 % zur Darstellung der Gelstärke; Massenanteile beziehen sich auf die Gesamtmasse der Mischung; der Kaolinmassenanteil bezogen den Gesamtfeststoffanteil liegt zwischen 16 % und 26 %.

Fließverhalten von Tafigel PUR verdickten und gefüllten Polymerdispersionen

Im Folgenden wurde der Einfluss des Verdickeranteils auf die rheologischen Eigenschaften des Tafigel PUR 41/Binder/Pigment Systems untersucht. Bei Variation des Verdickeranteils zwischen 1.6 % und 7.2 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil konnte eine Zunahme der Viskosität von Tafigel PUR 41-Kaolin-Polymer Dispersionen beobachtet werden (Abb. 5.84). Ab Massenanteilen des Tafigel PUR 41 von 3.4 % war ein nahezu NEWTON'sches Verhalten mit leicht strukturviskosem Charakter zu beobachten. Mit steigenden Tafigelmassenanteilen konnte eine Abnahme des strukturviskosen Verhaltens beobachtet werden. Das Scher-verdünnende Verhalten kann durch eine Scher-induzierte Änderung der durch den HEUR-Verdicker gebildeten Überstruktur kommen. Diese Änderung der Überstruktur wirkt sich stärker bei geringeren Tafigel PUR 41 Massenanteilen aufgrund der geringeren Konzentration an Schlaufenmizellen aus.

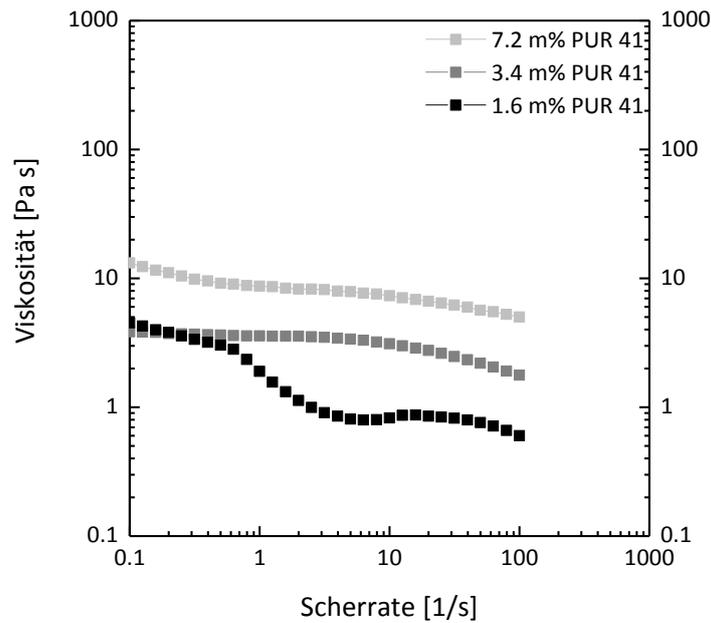


Abb. 5.85. Viskositätsverlauf von Tafigel PUR 41-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Anteil von 1.6 m% bis 7.2 %, einem Kaolin Anteil von 10 % und einem Polymer Massenanteil um 85 %; die Massenanteile auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die Verdickung mit Tafigel PUR 41 Massenanteilen zwischen 1.6 % und 7.2 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil geht mit der Ausbildung von schwachen Gelstrukturen einher (Abb. 5.86). Hierbei kommt es zu einem Anstieg der Module G' und G'' mit steigendem Tafigel PUR 41 Massenanteil.

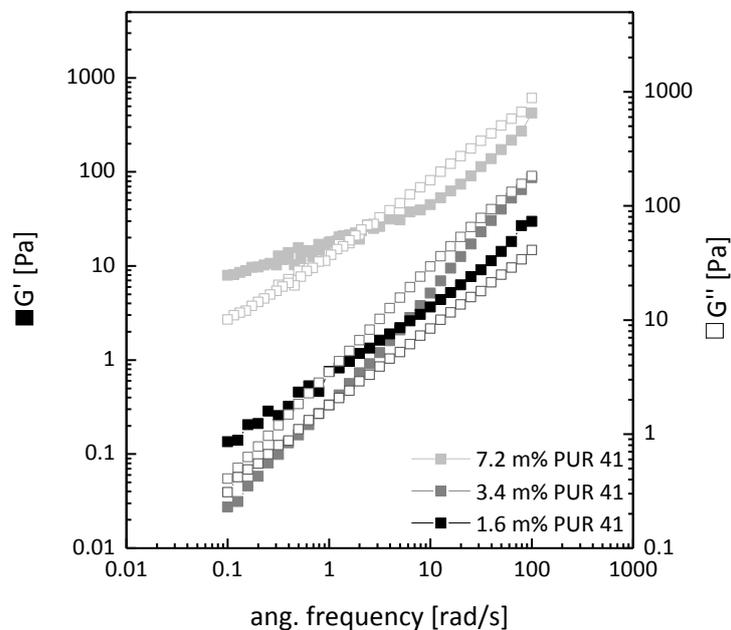


Abb. 5.86. Speicher- und Verlustmodul Verlauf von Tafigel PUR 41-Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Massenanteil von 1.6 % bis 7.2 %, einem Kaolin Anteil von 10 % und einem Polymeranteil um 85 % unter Variation der Stabilisator Art zur Darstellung der Gelstärke; die Massenanteile beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Die verwendeten Verdicker Konzentrationen sowie die Zugabe von Kaolin führten unter Betrachtung der zuvor definierten Richtwerte zu einer zu hohen Viskosität. Aufgrund dessen wur-

de eine weitere Verringerung des Verdicker Anteils vorgenommen. Der Kaolin Anteil musste im Hinblick auf die erforderlichen Materialeigenschaften und die Kosten auf 30 % erhöht. Eine Erhöhung des Kaolin Anteils wirkt hierbei dem scher-verdünnenden Verhalten entgegen. Der erhöhte Kaolinanteil führt somit zu einem deutlich konstanteren Fließverhalten verglichen mit Dispersionen mit einem Kaolin Anteil von lediglich 10 % bei geringen Verdickeranteilen (Abb. 5.85). Dies konnte sowohl für Tafigel PUR 41 als auch PUR 80 beobachtet werden (Abb. 5.87).

Die beiden HEUR Verdicker Tafigel PUR 41 und 80 unterscheiden sich in der Länge der hydrophoben Kettenenden. Hierbei besitzt das Tafigel PUR 80 kürzere Kettenenden als das Tafigel PUR 41. Polyurethan Verdicker wie die Tafigel PUR Typen führen zu einer gezielten Viskositäts-erhöhung im hohen Scherbereich. Sowohl die Verwendung von Tafigel PUR 41 als auch die Verwendung von Tafigel PUR 80 führte hierbei jedoch zu niedrigen Viskositäten unter 100 mPas im hohen Scherbereich $>100 \text{ s}^{-1}$ (Abb. 5.87). Durch den Zusatz von Verdickern mit kürzeren Kettenenden wie Tafigel PUR 80 zu dem strukturviskosen Typen Tafigel PUR 41 kann eine Viskositäts-Steigerung im Bereich von hohen Scherkräften erzielt werden. Die Viskositätsverläufe der Kaolin-Polymer Dispersionen versetzt mit einer Verdickermischung von Tafigel PUR 41 und 80 führte gemäß Abb. 5.87 zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität ab einer Scherrate von 0.1 s^{-1} im Vergleich zur Verdickung mit den einzelnen Tafigel PUR Verdickern. Der Tafigel PUR 41 Massenanteil wurde hierbei konstant bei 0.11 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil gehalten. Der Tafigel PUR 80 Anteil wurde zwischen 0.00 % und 0.54 % variiert. Die Verwendung eines Gemisches aus Tafigel PUR 41 und 80 (im Verhältnis 1:2) führte zu einer Viskositäts-erhöhung. Eine weitere Erhöhung des Tafigel PUR 80 Massenanteils hatte keine signifikante Steigerung der Viskosität zur Folge. Es wurde aufgrund dessen der geringere Tafigel PUR 80 Massenanteil von 0.22 % in Kombination mit einem Tafigel PUR 41 Massenanteil von 0.11 % für die folgenden Versuche gewählt.

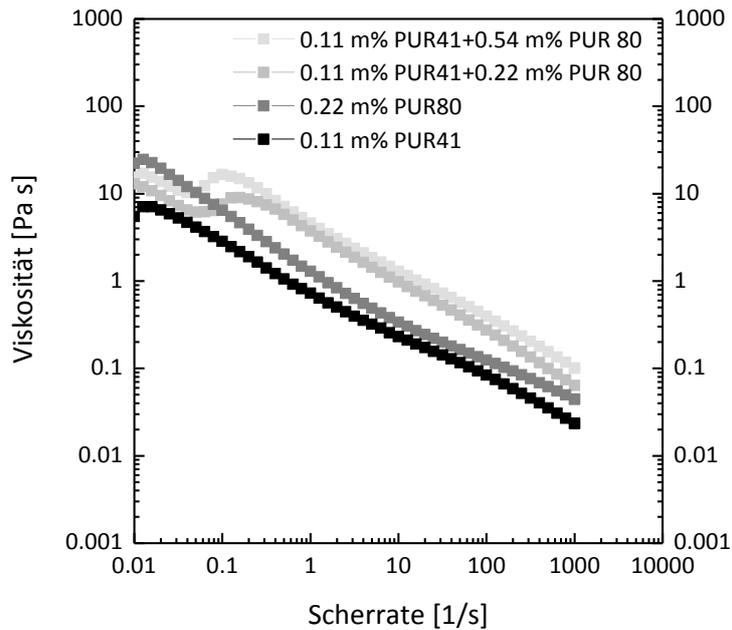


Abb. 5.87. Viskositätsverlauf von Tafigel PUR -Kaolin-Polymer Dispersionen mit einem Tafigel PUR 41 Anteil von 0.11 %, einem Tafigel PUR 80 Anteil von 0.22 % bis 0.54 %, einem Kaolin Anteil von 30 % und einem Polymer Massenanteil von 69 %; die Massenanteile beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Im Vergleich zur Verdickung mittels Nanocellulose kann unter Verwendung von HEUR Verdickern ein weniger stark ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten bei Scherraten von 0.1 s^{-1} und 100 s^{-1} beobachtet werden. HEUR Verdicker scheinen sich somit unter den untersuchten Verdickertypen zur Verdickung von Polymerdispersionen mit den synthetisierten Kern-Schale-Schale Partikeln besser zu eignen als die Nanocellulose. Die angefertigten Formulierungen wurden im Anschluss mittels Rakel auf Mondi Color Papier ausgestrichen und die Filme hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften untersucht.

5.3.4. Materialeigenschaften

Die Polymerfilme wurden hinsichtlich ihrer Oberflächen-, thermischen, Abrieb- und Barriereigenschaften untersucht. Die Materialeigenschaften wurden an unvernetzten und vernetzten Filmen untersucht. Die Vernetzung der funktionellen Gruppen der zweiten Schale der Kern-Schale-Schale Systeme sollte eine Optimierung der Materialeigenschaften herbeiführen. Die zu vernetzenden Gruppen der zweiten Schale sind die Glycidyl-, Carbonyl-, Hydroxy- sowie Carboxygruppe (Abb. 5.88). Die Epoxid-Gruppe sollte mit einem Amin, die Carbonylgruppe mit einem Hydrazin, die Hydroxygruppe mit einer Carbonsäure und die Carboxygruppe mit einem Alkohol umgesetzt werden, um eine Vernetzung herbeizuführen.

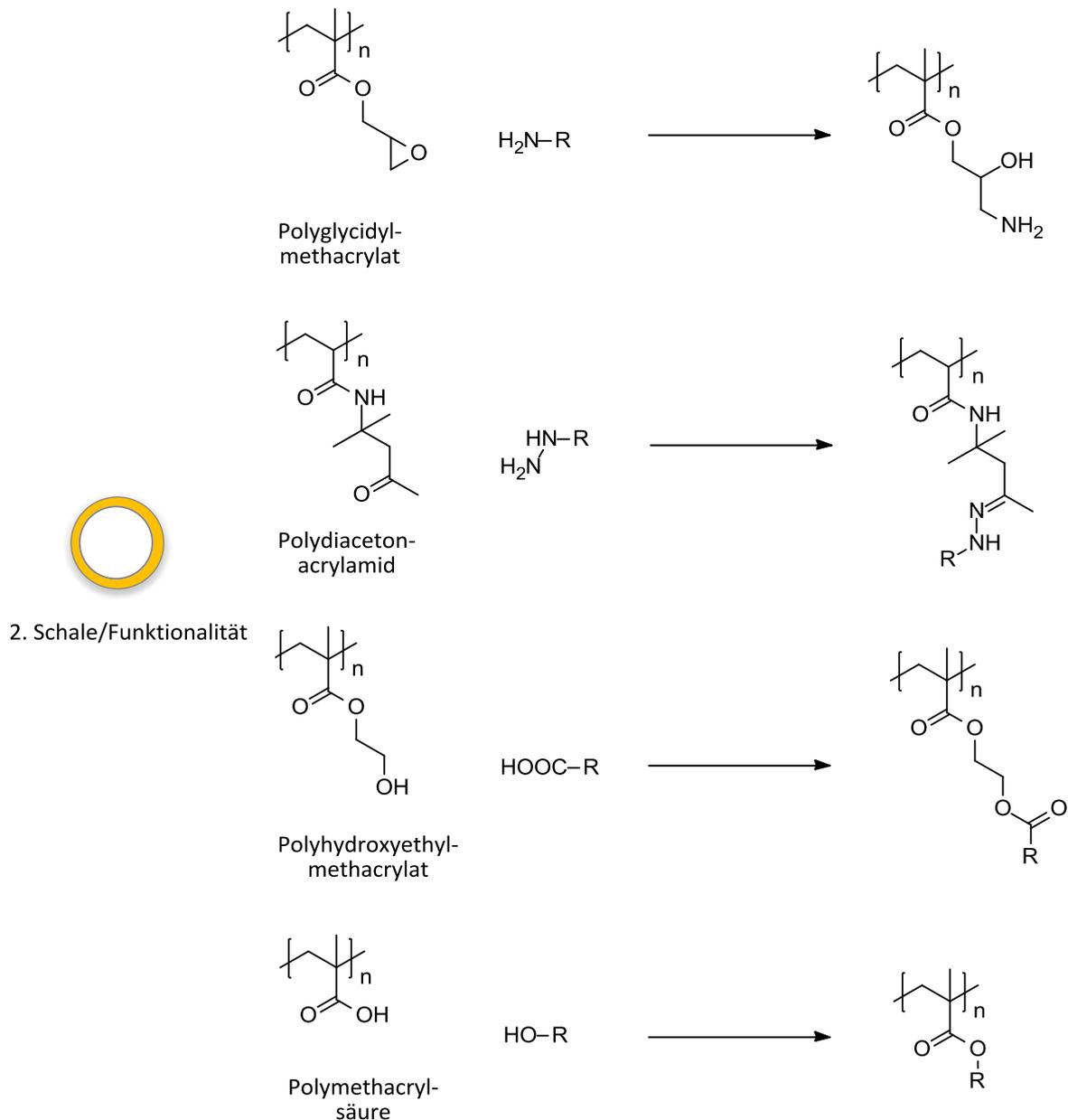


Abb. 5.88. Funktionalitäten der synthetisierten Kern-Schale-Schale Systeme auf der Basis von einer Polystyrolsart (4%), einer Vinylacetat-VeoVa10 Schale (78 %) und einer funktionalisierenden Schale (18 %) mit Glycidylmethacrylat, Diacetonacrylamid, Hydroxyethylmethacrylat oder Methacrylsäure als vernetzende Monomere sowie die verwendeten Vernetzer und Vernetzungsprodukte.

Die vernetzenden Systeme müssen für den Einsatz in der Industrie als fertig abgemischte Formulierungen neben der in 5.3.2 diskutierten Lagerstabilität bedingt durch Stabilisatoren des Weiteren eine Latenzzeit hinsichtlich der Vernetzungsreaktion aufweisen. Hierbei wird zwischen den kalthärtenden und warmhärtenden Systemen unterschieden. Die Epoxid-Amin- sowie die Carbonyl-Hydrazin-Reaktion sind kalthärtende Systeme. Die Veresterung ist beispielsweise, wie in 5.1 dargestellt, ein warmhärtendes System. Ein warmhärtendes System besitzt im Vergleich zu einem kalthärtenden System den Vorteil, dass die Latenzzeit bereits durch die Wahl einer geeigneten Lagertemperatur gewährleistet werden kann. Für kalthärtende Systeme kann eine Latenzzeit durch eine Stimuli-induzierte Vernetzung wie beispielsweise den pH-Wert ge-

währleistet werden. Die Reaktion von Diacetonacrylamid und Adipinsäuredihydrazin (ADH) ist säure-katalysiert. Durch die Zugabe von Ammoniak und damit einer Erhöhung des pH-Wertes kann die unerwünschte Vernetzung während der Lagerung der Dispersion unterbunden werden. Nach dem Ausstreichen der Formulierung kommt es bei der Trocknung zum Verdampfen des Ammoniaks und dadurch zu einer Verringerung des pH-Wertes. Im sauren Milieu kommt es zur Vernetzungsreaktion (Abb. 5.89).⁹⁷

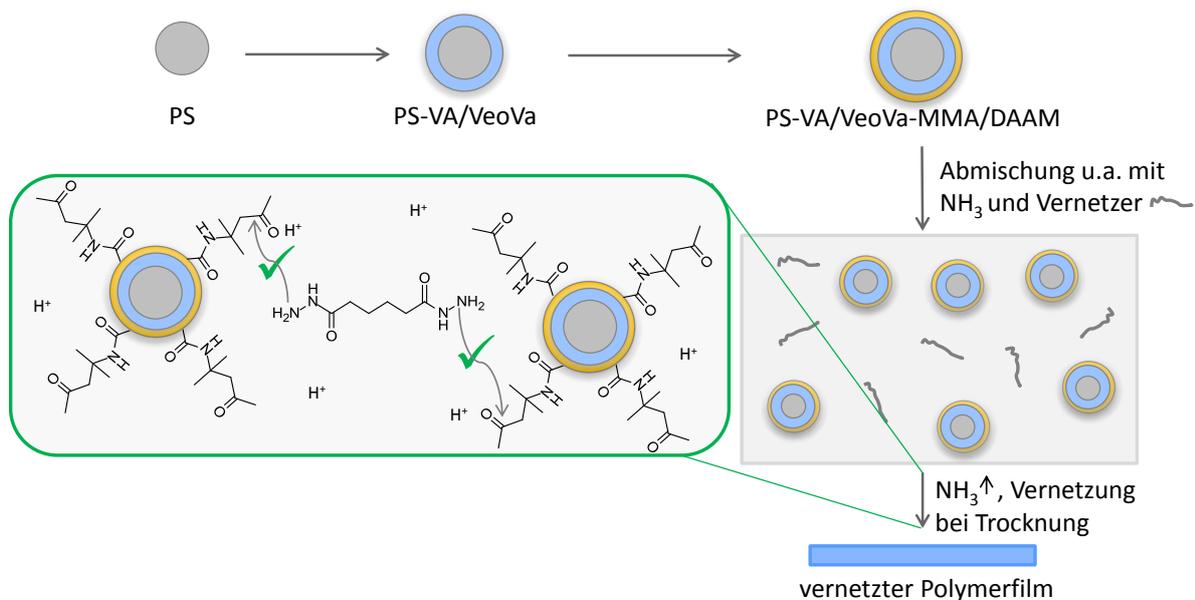


Abb. 5.89. Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion von ammoniakalisch stabilisierten DAAM-Copolymeren und unter Verwendung von ADH in der Formulierung.

Für das Epoxid-Amin-System konnten in der Literatur keine Angaben zur Latenzzeit der Vernetzungsreaktion erhalten werden. Aufgrund dessen wurde für dieses System die Vernetzungsreaktion näher untersucht.

Vernetzung

Die Latenzzeit der Glycidylmethacrylat-funktionalisierten Kern-Schale-Schale Partikel mit dem Amin sollte analog zum DAAM-ADH System über den pH-Wert gesteuert werden. Die Vernetzungsreaktion sollte auch hier erst bei der Trocknung einsetzen (Abb. 5.90).

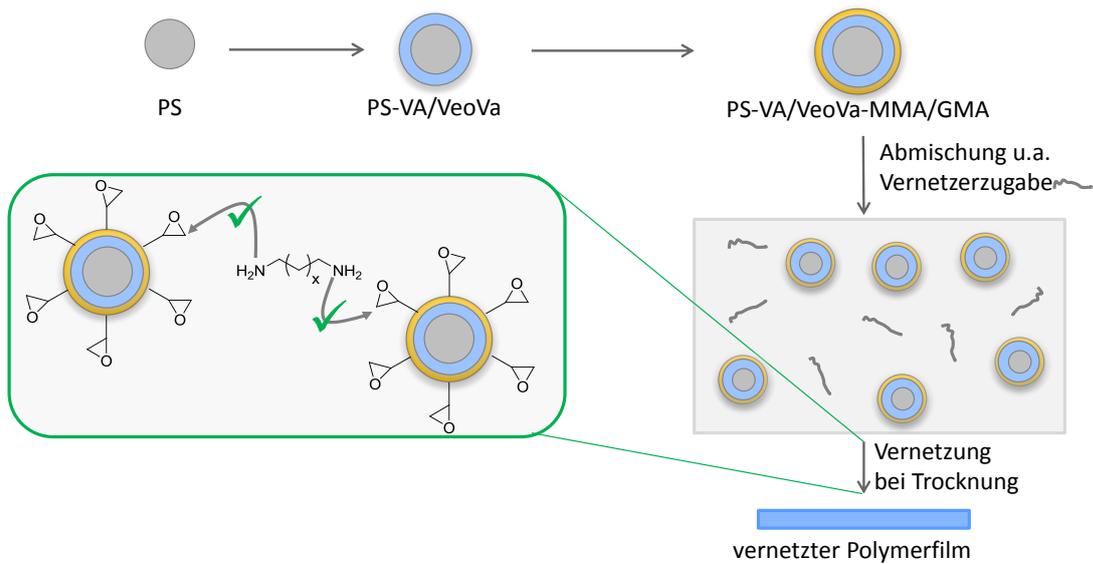


Abb. 5.90. Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion von GMA-Copolymeren und unter Verwendung von einem Amin in der Formulierung.

Zur Untersuchung von geeigneten Reaktionsbedingungen für die Vernetzungsreaktion und der Latenzzeit der Vernetzungsreaktion in der Formulierung wurden Glycidylmethacrylat und Octandiamin (ODA) als Modellsystem verwendet. Es kann zur Bildung des einfach sowie der mehrfach substituierten Produktes kommen (Abb. 5.91).

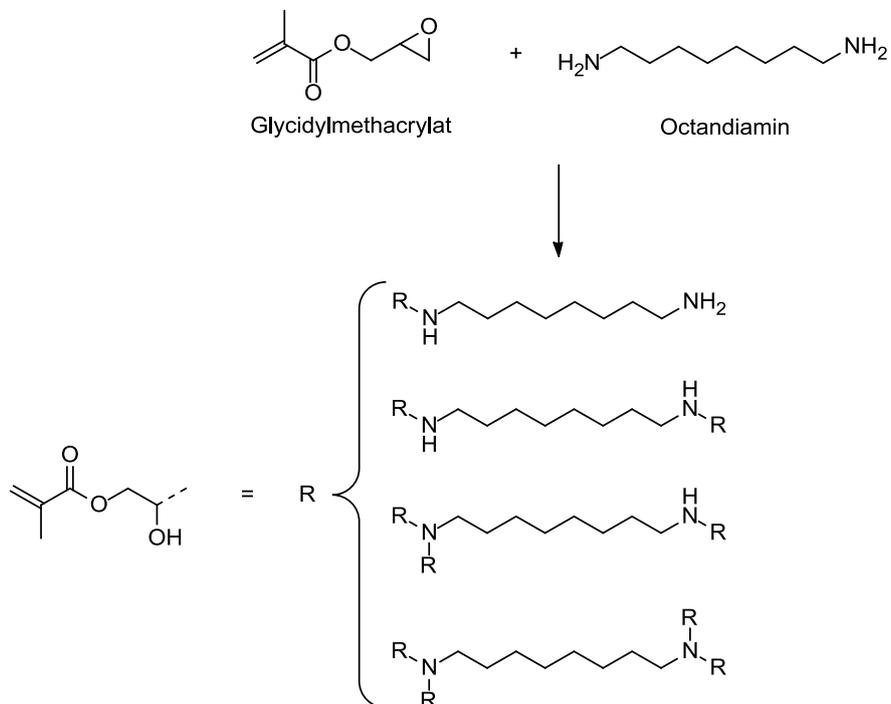


Abb. 5.91. Darstellung der Produkte der GMA-ODA Reaktion.

Die untersuchten potentiellen Einflussfaktoren für die Vernetzungsreaktion sind in Tab. 5.25 dargestellt.

Tab. 5.25. Potentielle Einflussfaktoren für die Epoxid-Amin Vernetzungsreaktion.

Faktor	Bedingungen
Temperatur [°C]	23 – 70
Zeit [h]	0 – 24
pH-Wert	4 – 10
Epoxid-Amin-Verhältnis	[2:1] – [100:1]

Die Reaktionsverfolgung wurde mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie durchgeführt. Hierfür wurde zunächst das Spektrum des Glycidylmethacrylat Monomers betrachtet (Abb. 5.92). Zur Verfolgung der Vernetzungsreaktion werden das Signal der reagierenden Position sowie eine Referenz benötigt. Die Methylenprotonen 1 und 1' mit chemischen Verschiebungen von 5.61 ppm und 6.10 ppm wurden als interner Standard definiert, da angenommen wurde, dass die Intensität der Methylen- und Methinprotonen der Vinylgruppe sich bei der Epoxid-Amin-Reaktion nicht ändert. Bei den Signalen der Protonen am Epoxid-Ring, dem Ort der Reaktion, wurde eine Verschiebung bei eintretender Reaktion vermutet. Die Protonensignale 9 und 9' der Methylengruppe am Epoxidring bei einer chemischen Verschiebung von 2.60 ppm und 2.76 ppm sind in relativer Nähe zum Wassersignal bei einer chemischen Verschiebung von 2.50 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist bei eintretender Vernetzung daher eine Überlappung der Methylenprotonensignale 9 und 9' durch das Wassersignal zu erwarten. Das Signal des Methinprotons 8 hingegen ist bei einer chemischen Verschiebung von 3.18 ppm isoliert von anderen Signalen und wird für die Reaktionsverfolgung herangezogen.

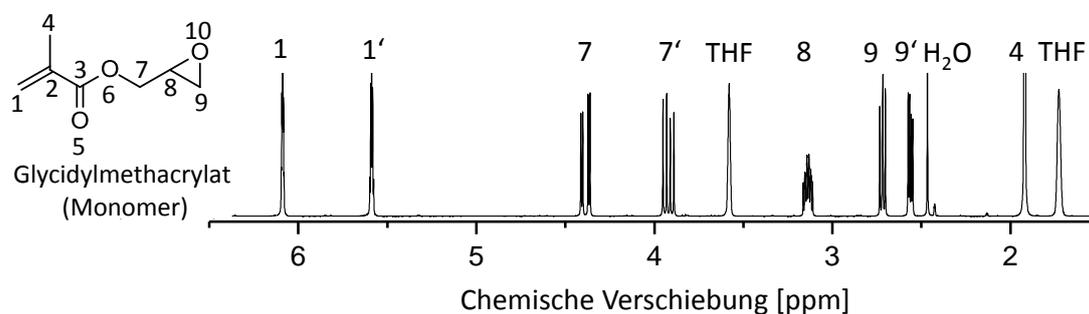


Abb. 5.92. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Glycidylmethacrylat einschließlich der Zuordnung der Signale.

Zur Verfolgung der Vernetzungsreaktion wird Octandiamin in Wasser gelöst, zu dem GMA Monomer hinzugegeben und bei einer definierten Temperaturen, einem bestimmten pH-Wert und Epoxid-Amin-Verhältnis sowie für eine definierte Zeit durchmischt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch abgekühlt und die organische Phase entnommen.

Zunächst erfolgte die Variation der Temperatur und des pH-Wertes bei einer Reaktionszeit von 60 min und einem Epoxid-Amin-Verhältnis von [2:1]. Unter basischen Bedingungen bei pH 10 kommt es bei Temperaturen zwischen 23 °C und 70 °C zur Polyetherbildung (Abb. 5.93). Die Polyetherbildung weist auf die Interaktion des Amins mit dem Epoxid hin. Das Amin startet hierbei die Polymerisation durch die Ringöffnung des Epoxides. Die Polyetherbildung kann mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie beobachtet werden (Abb. 5.93, geschlossene Boxen).

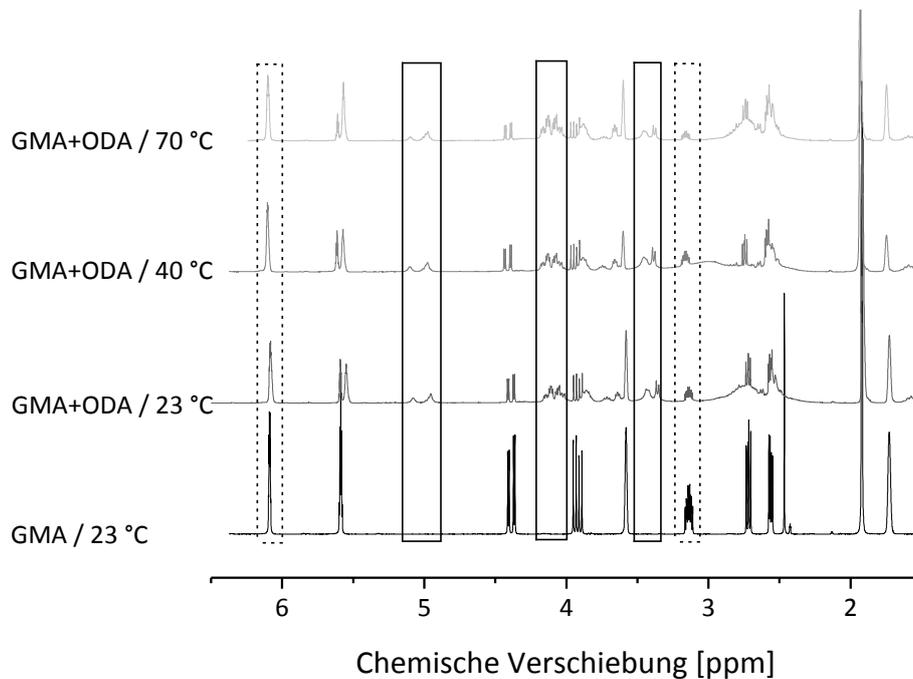


Abb. 5.93. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von GMA und GMA-ODA Mischungen im Verhältnis von [2:1], bei Temperaturen zwischen 23 °C und 70 °C, einer Reaktionszeit von 60 min und im basischen Milieu (pH 10); geschlossener Kasten: Produktsignale des Polyethers; offener Kasten: Edukt-Signale von H-1 und H-8, die zur Auswertung verwendet wurden.

Es konnte eine pH-Wert Abhängigkeit der Epoxid-Amin Reaktion beobachtet werden. Im basischen Milieu bei pH 10 wurde innerhalb der ersten 60 min ein vollständiger Umsatz des Amins sowie die Bildung von Polyethern beobachtet (Abb. 5.93, Tab. 5.26). Unter Verwendung der Epoxid-funktionalisierten Kern-Schale-Schale partikulären Dispersionen ist die Bildung von Polyethern aufgrund der räumlichen Entfernung und der geringen Mobilität der Epoxidgruppen unwahrscheinlich. Die Anwesenheit von Polyethern in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren ist aufgrund dessen von untergeordneter Bedeutung für die Charakterisierung der Vernetzungsreaktion und muss nicht betrachtet werden. Die Verringerung des pH-Wertes bis zur Neutralisation führte zu einer Inhibierung der Epoxid-Amin-Reaktion in einem Temperaturbereich von 23 °C bis 40 °C und bei einer Reaktionszeit von 60 min sowie einem Epoxid-Amin Verhältnis von 2:1. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 70 °C führte unter diesen Bedingungen zu einem Epoxid Umsatz von 13 %. Eine Erhöhung der Reaktionszeit führt zu einer Erhöhung des Epoxid Umsatzes. Bei weiterer Verringerung des pH-Wertes auf einen pH-Wert von 4 konnte ein Umsatz des Epoxides erst ab einer Reaktionszeit von 180 min und einer Temperatur von 70 °C beobachtet wer-

den. Die Erhöhung des Epoxid-Amin Verhältnisses führte unabhängig vom pH-Wert zu einer Verringerung des Epoxid-Umsatzes sowie der Polyetherbildung. Beim Scale-Up auf einen Ansatz mit 360 g Volumen können ähnliche Ergebnisse wie bei der 4 g-Ansätzen erzielt werden.

Tab. 5.26. Übersicht über die Reaktionsbedingungen, Integrale von H-1 und H-8, deren Integralverhältnisse und dem Epoxid Umsatz.

Nr.	t [min]	T [°C]	pH	Epo./Amin	Epoxid-Umsatz
0	0	23	-	2	0
1	60	23	10	2	0.47
2	60	40	10	2	0.52
3	60	70	10	2	0.74
4	60	23	7	2	0
5	60	40	7	2	0
6	60	70	7	2	0.13
7	60	23	4	2	0
8	60	40	4	2	0
9	60	70	4	2	0
13	180	23	7	2	0.04
14	180	40	7	2	0.04
15	180	70	7	2	0.74
16	180	23	4	2	0
17	180	40	4	2	0
18	180	70	4	2	0.71
19	10 d	23	7	2	0.76
20	10 d	23	4	2	0.82
25	60	70	7	10	0.18
26	60	70	7	50	0.01
27	60	70	7	100	0.05
28	60	70	9	10	0.19
29	60	70	9	50	0.07
30	60	70	9	100	0.05
31*	60	70	9	10	0.32
32*	60	23	9	10	0.01
33	60	23	9	10	0.05
34	60	23	9	50	0.03
35	60	23	9	100	0.03

* Scale Up von 4 g auf 360 g-Ansatz zur Nachstellung der Epoxid und Amin-Konzentrationen im Maßstab der Polymerisation

Zur Gewährleistung der Latenzzeit muss aufgrund der pH-Wert abhängig der Epoxid-Amin Reaktion das in Wasser gelöste Amin als äquimolares Amin-Essigsäure Gemisch zugegeben werden. Auf der Basis der Temperatur-Abhängigkeit der Reaktion kann unter Verwendung eines äquimolaren Amin-Essigsäure Verhältnisses die Vernetzung durch Erhöhung der Temperatur herbeigeführt werden. Des Weiteren wurde ein Epoxid-Amin Verhältnis von 10 für die folgenden Reaktionen ausgewählt.

Filmeigenschaften

Thermische Eigenschaften

Zunächst wurden die für die Filmbildung relevanten thermischen Eigenschaften, die Minimale Filmbildtemperatur und die Glasübergangstemperatur, bestimmt. Die thermischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Emulgatorart (Triton X405, Tween 20), der Art der Funktionalisierung, der Formulierkomponenten sowie der Vernetzung untersucht. Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften wurde in Abwesenheit von Kaolin durchgeführt.

Die minimale Filmbildtemperatur der funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVA Kern-Schale-Schale Dispersionen zeigt keine Abhängigkeit von der Emulgatorart (Triton X405, Tween 20). Es konnte bei einem Emulgatormassenanteil von 8 % für beide stabilisierten Dispersionen eine MFFT von 22.3 °C erhalten werden. Die MFFT zeigt eine Abhängigkeit von der Emulgatormenge in der Dispersion (Abb. 5.94, Abb. 9.3). Bei Erhöhung des Emulgatoranteils von 2.5 % auf 8.0 % kommt es hierbei zu einer Herabsetzung der MFFT von 4.3 °C. Die Verringerung der MFFT mit steigendem Emulgatoranteil ist auf die weichmachende Wirkung von niedermolekularen Verbindungen zurückzuführen.

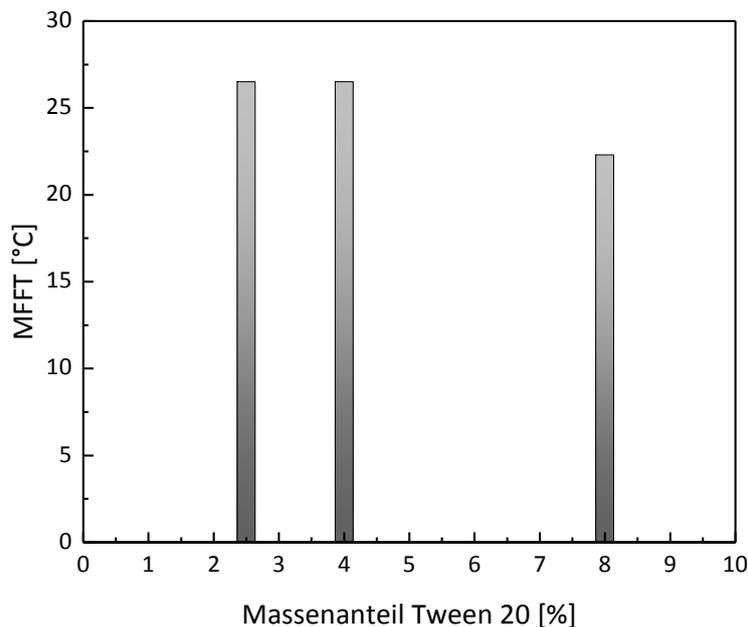


Abb. 5.94. Minimale Filmbildtemperatur von Tween 20 stabilisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-GMA/MMA Kern-Schale-Schale Dispersionen mit Tween 20 Massenanteilen von 2.5 % bis 8 % (6.41 mM – 20.5 mM).

Analog zur minimalen Filmbildtemperatur kommt es auch hinsichtlich der Glasübergangstemperatur zu einer Abnahme mit steigendem Massenanteil des Stabilisators von 2.5 % auf bis zu 8 % (Tween 20, Triton X405). Ein Absinken der Glasübergangstemperatur mit steigendem Stabilisatoranteil bestätigt die Vermutung der weichmachenden Wirkung der verwendeten Stabilisatoren (Abb. 5.95, Abb. 9.4).

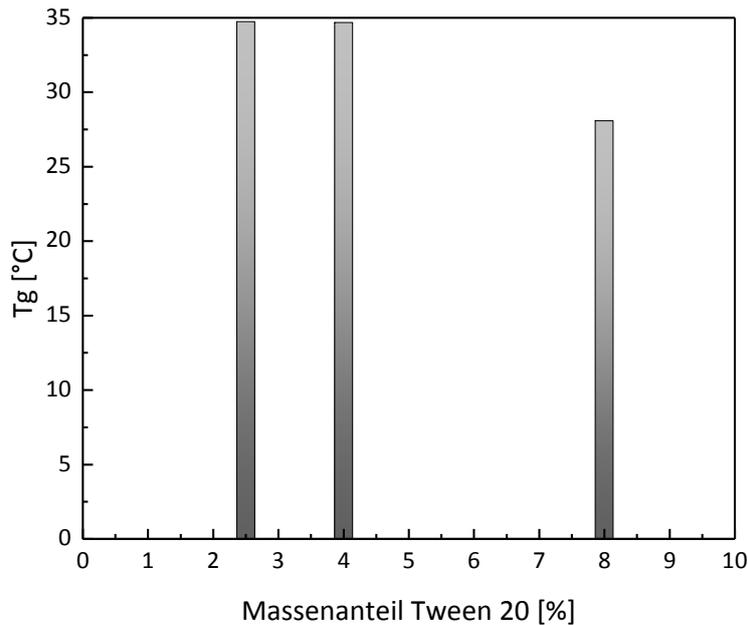


Abb. 5.95. Glasübergangstemperaturen von Tween 20 stabilisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-GMA/MMA Kern-Schale-Schale Dispersionen mit Tween 20 Massenanteilen von 2.5 % bis 8 % (6.41 mM - 20.5 mM).

Unter Verwendung von Tween 20 als Stabilisator mit einem Massenanteil von 8 % konnte keine Abhängigkeit der MFFT von der Funktionalisierung mit GMA, DAAM, HEMA oder MAA festgestellt werden. Für alle Kern-Schale-Schale Systeme wurde eine MFFT von 22.3 °C erhalten. Eine Änderung der MFFT unter Zugabe der Formulierungskomponente Verdicker (Tafigel PUR 41, Tafigel PUR 80, NCC) war ebenfalls nicht zu beobachten. Die MFFT von unvernetzten und vernetzten GMA- sowie DAAM-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Filmen führte zu keiner Änderung der MFFT (Abb. 9.5).

Analog zur MFFT konnte keine signifikante Änderung der Glasübergangstemperatur bei Zugabe eines Vernetzers mit Mol-Verhältnissen bezogen auf die funktionellen Gruppen der Partikel (V/F) von 0 bis 1 ermittelt werden. Dies konnte sowohl für GMA/MMA- (Abb. 9.6) als auch DAAM/MMA-funktionalisierte Polymerdispersionen (Abb. 9.7) unter Zugabe der Vernetzer Octandiamin bzw. Adipinsäuredihydrazid beobachtet werden.

Neben der Vernetzung durch niedermolekulare Verbindungen wurde zudem die Vernetzung von Polymeren durch reaktives Blenden untersucht. Für das reaktive Blenden wurden zunächst die HEMA- und MAA-funktionalisierten Polymerdispersionen eingesetzt. Die Polymerdispersionen wurden in einem Stoffmengenanteil COOH bezogen auf OH von 0.38 bis 0.86 variiert. Im Folgenden sind die Glasübergangstemperaturen der HEMA- sowie MAA- funktionalisierten Systeme sowie der geblendeten und veresterten Polymerdispersionen dargestellt. Das HEMA-funktionalisierte System besitzt hierbei eine Glasübergangstemperatur von 28.1 °C und die MAA-funktionalisierte Dispersion eine Glasübergangstemperatur von 30.5 °C. Die geblendeten

Polymerdispersionen weisen je nach dem Stoffmengenanteil der Dispersionen eine Glasübergangstemperatur zwischen 28.1 °C und 30.5 °C auf.

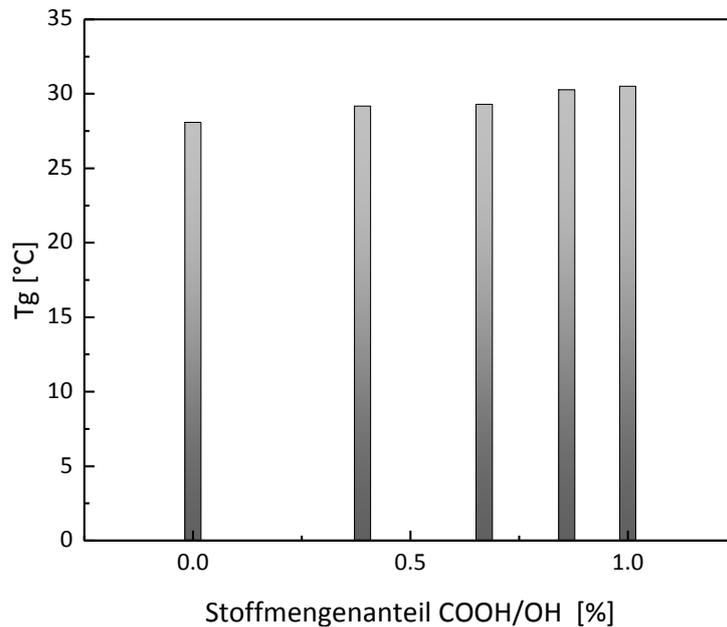


Abb. 5.96. Glasübergangstemperatur von geblendeten HEMA/MA- und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Kern-Schale-Schale Dispersionen mit einem Tween 20 Massenanteil von 8 % (20.5 mM) und mit einem Vernetzer/funktionelle Gruppe Mol-Verhältnis von 0.63 bis 6 (mol% COOH/OH 0.38 – 0.86); als Referenz sind die HEMA-funktionalisierte Dispersion mit 0 mol % COOH-Gruppen und die MAA-funktionalisierte Polymerdispersion mit 100 % COOH-Gruppen dargestellt.

Die Konstanz der thermischen Eigenschaften von funktionalisierten Kern-Schale-Schale Systemen ist vermutlich auf die prozentual geringen Mengen von funktionalisierenden Monomeren und Additiven wie dem Verdicker zurückzuführen. Aus dem gleichen Grund konnte zudem keine Erhöhung der minimalen Filmbildtemperatur bzw. Glasübergangstemperatur bei Zugabe eines Vernetzers beobachtet werden.

Barriereigenschaften

Nach Sicherstellung der Erfüllung der thermischen Rahmenparameter zur Ausbildung eines Polymerfilms, wurden die Ausbildung eines geschlossenen Films und somit die Barrierewirkung des Polymerfilms untersucht. Die Barriereigenschaften wurden hinsichtlich der Fettdurchlässigkeit mithilfe des Kit-Wertes nach TAPPI Norm T 559 pm-96 und hinsichtlich des Wasserrückhaltevermögens nach DIN EN ISO 535 mittels Cobb₆₀-Wert charakterisiert. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wurden alle Beschichtungsmuster auf ein mittleres Auftragsgewicht von 6.2 g/m² eingestellt. Die im Folgenden verwendeten Polymerdispersionen sind in Tab. 5.27 zusammengefasst.

Tab. 5.27. Darstellung der verwendeten Polymerdispersionen, der Funktionalität der 2. Schale sowie des hierfür verwendeten Monomeren und der Massenanteil des funktionalisierenden Monomers bezogen auf die Gesamtmasse der Dispersion.

Dispersion-Nr.	Monomer 2. Schale	Funktionalität	Massenanteil funktio. Monomer [%]
35	GMA	Epoxid	2.4
55	DAAM	Carbonyl	0.90
62	HEMA	Hydroxyl	1.1
64	MAA	Carboxyl	1.2

Zunächst wurden die Barriereigenschaften von unvernetzten und vernetzten Polymerfilmen, die auf den GMA-, DAAM-, HEMA- und MAA-funktionalisierten Polymerdispersionen basieren, charakterisiert. Es konnte für nahezu alle Polymerfilme keine Fettbarriere und moderate bis schlechte Cobb₆₀-Werte > 10 g/m² erzielt werden (Abb. 5.97).

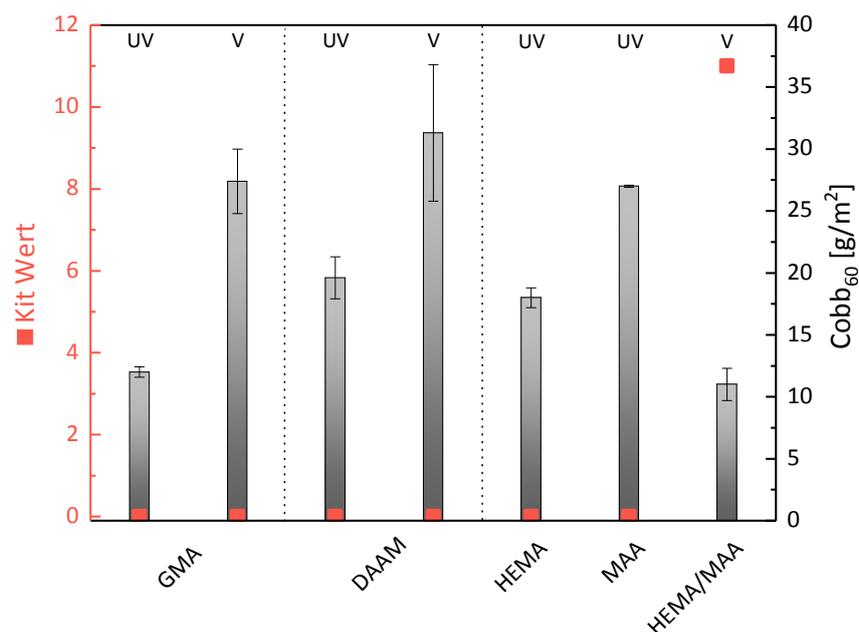


Abb. 5.97. Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) von Polymerfilmen auf der Basis von GMA/MMA-, DAAM/MMA-, HEMA/MA- und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; Formulierung (F_i) mit 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; UV = unvernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für GMA- und DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1 und das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 2.

Die unzureichende Barrierewirkung kann auf verschiedene Defektstellen zurückgeführt werden. Im Falle von unvernetzten Polymerfilmen können Defektstellen durch Agglomeratbildung des Pigmentes vermutlich bedingt durch die Unverträglichkeit mit dem Binder, durch Fehlstellen, Rissbildungen und eine unzureichende Bedeckung der Cellulosefasern entstehen (Abb. 5.98).

Die Rissbildung sowie andere Fehlstellen von Polymerfilmen, hier gezeigt am Beispiel von un- vernetzten DAAM-funktionalisierten Filmen, können durch eine geringe Interdiffusion bei der Filmbildung entstehen. Eine unzureichende Bedeckung der Cellulosefasern kann mit einem Wegschlagen der Dispersion in das Papier durch die Hydrophilie insbesondere bei HEMA- und MAA-funktionalisierten Filmen erklärt werden (Abb. 5.98).

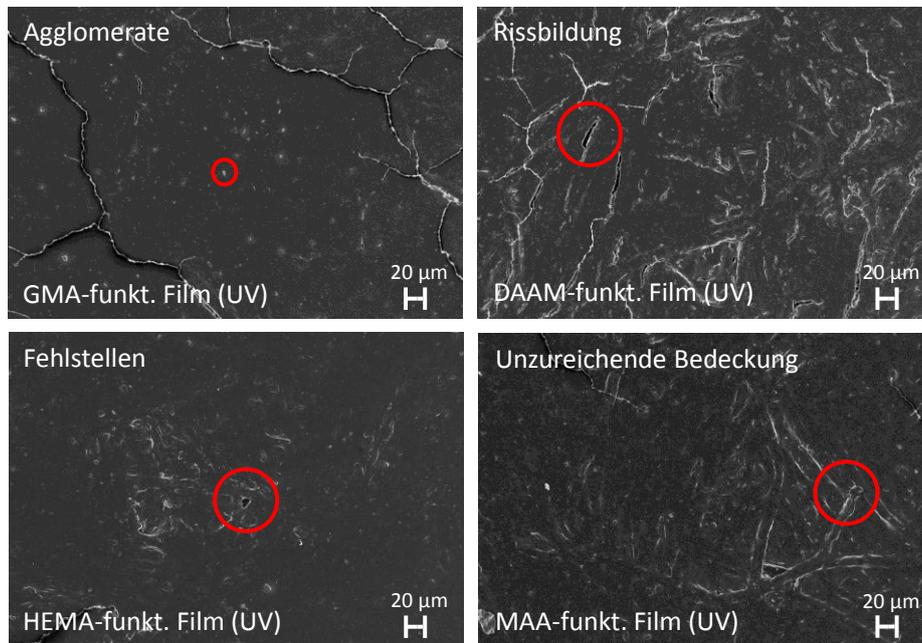


Abb. 5.98. REM Aufnahmen von GMA-, DAAM-, HEMA- und MAA-funktionalisierten und un- vernetzten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Filmen (2.5 k x Vergrößerung) basierend auf der Formulierung F₁ mit 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; UV = un- vernetzt.

Die Rissbildung des Polymeren konnte mit steigendem Kaolinanteil herabgesetzt werden. Pig- mentagglomerate waren bei Erhöhung des Pigmentanteils weiterhin an der Filmoberfläche zu beobachten (Abb. 5.99). Unter Erhöhung des Pigmentanteils konnte keine Verbesserung der Barriereeigenschaften beobachtet werden.

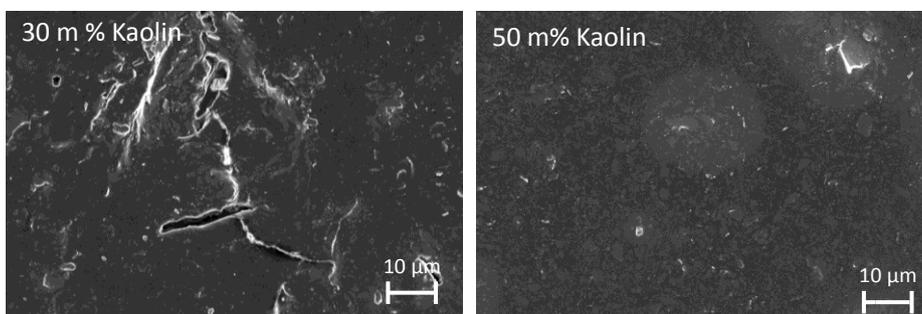


Abb. 5.99. REM Aufnahmen von un- vernetzten DAAM-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Fil- men (2.5 k x Vergrößerung) basierend auf den Formulierung F₁ mit 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel- Verdicker (41, 80), 69m % Polymer und F₂ mit 50.0 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 49.7 m% Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil.

Unter Einsatz des reaktiven Blendens von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen mit einem COOH/OH-Verhältnis von 2 konnte ein Kit-Wert von 11 und ein Cobb₆₀ Wert von 11 g/m² erzielt werden (Abb. 5.97). Durch das reaktive Blenden kommt es zu einer erhöhten Interdiffusion bei der Filmbildung, welche zur Ausbildung eines dichten und geschlossenen Film führt und der Separation einzelner Polymerketten entgegenwirkt. Bei allen anderen Beschichtungsmustern ist es nicht zur Ausbildung eines geschlossenen Films gekommen, was sich im Hinblick auf die Barriereigenschaften äußert. Wie anhand der REM Aufnahmen deutlich wird, kommt es durch das reaktive Blenden der HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen zur Ausbildung eines glatten, homogenen Polymerfilms im Vergleich zu einer unzureichenden Faserbedeckung des unvernetzten MAA-funktionalisierten Materials (Abb. 5.100). Auf der Basis der Ausbildung eines geschlossenen Polymerfilms sind die Barriereigenschaften gegenüber Fetten sowie das Wasserrückhaltevermögen zu erklären. Dies wird insbesondere bei Betrachtung der unvernetzten und vernetzten DAAM-funktionalisierten Äquivalente deutlich. Durch die Vernetzung kommt es unter Verwendung einer DAAM-funktionalisierten Polymerdispersion nicht zur Ausbildung eines geschlossenen Films (Abb. 5.100). Dies spiegelt sich in den Barriereigenschaften wieder.

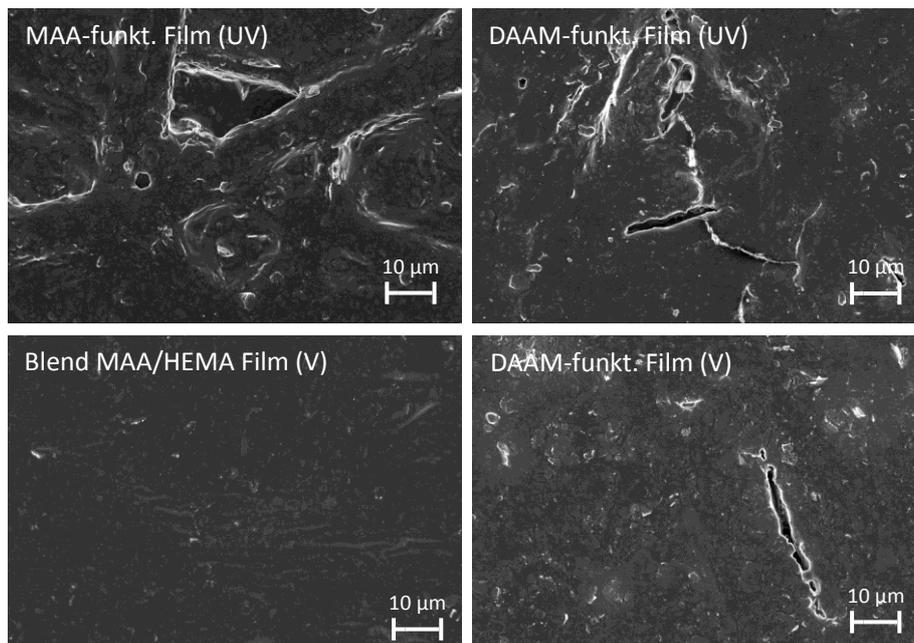


Abb. 5.100. REM Aufnahmen von DAAM- und MAA-funktionalisierten vernetzten und unvernetzten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Filmen (2.5 k x Vergrößerung) basierend auf der Formulierung F₁ mit 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; UV = unvernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1 und das COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 2.

Die Auftragsgewichte, Kit- und Cobb-Werte sowie der Kontaktwinkel der in Abb. 5.97 dargestellten Polymerfilme sind in Tab. 5.28 tabellarisch dargestellt. Der Kontaktwinkel der Polymerfilme

lag zwischen 63 ° und 75 °. Anhand des Kontaktwinkels konnten keine Rückschlüsse auf die Barriere getroffen werden.

Tab. 5.28. Tabellarische Übersicht über die Auftragsgewichte, die für die Barriere charakteristischen Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) sowie der Kontaktwinkel von Polymerfilmen auf der Basis von GMA/MMA-, DAAM/MMA-, HEMA/MA- und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; hergestellt nach Formulierung F₁ mit 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; UV = unvernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für GMA- und DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1 und das COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 2.

Beschichtung	Auftragsgewicht [g/m ²]	Kit	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Kontaktwinkel
GMA-UV	6.1±0.80	0	12±0.42	72.9±3.12
GMA-V	6.4±0.76	0	27.4±2.6	75.3±0.25
DAAM-UV	6.8±0.25	0	19.6±1.7	68.2±2.53
DAAM-V	6.5±0.84	0	31.3±5.5	66.2±0.66
HEMA-UV	5.2±0.05	0	18±0.8	67.6±6.40
MAA-UV	6.4±0.35	0	27±0.08	73.4±1.51
HEMA/MAA-V (1:2)	6.1±1.05	11	11±1.3	62.9±2.50

Zusammenfassend führte die Verwendung von niedermolekularen Vernetzern für GMA- und DAAM-funktionalisierte Polymerfilme zu einer Erhöhung der Cobb₆₀ Werte und zeigte keine Verbesserung des Kits. Mit Hydrophob funktionalisierten Dispersionen konnten somit bisher keine geschlossenen Filme hergestellt werden. Durch das Reaktivblending von HEMA und MAA-funktionalisierten Dispersionen konnte hingegen eine Verbesserung der Barriereigenschaften gegenüber Fetten und Wasser erzielt werden.

Hydrophobierung

Die Verbesserung der Barriereigenschaften von Filmen auf der Basis von hydrophob funktionalisierten Polymerdispersionen wurde durch verschiedene Hydrophobierungsmaßnahmen angestrebt. Die Hydrophobierung und Verdichtung der Polymerfilme sollte hierbei durch die Zugabe von Polystrol, mikrokristalliner Cellulose (MCC) und langkettigen Alkanen in Form von wässrigen Wachsdispersionen erzielt werden (Abb. 5.101).

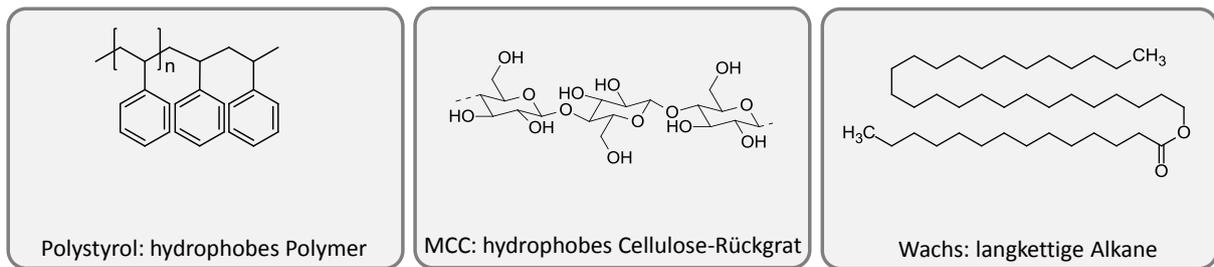


Abb. 5.101. Übersicht über die Hydrophobierungsmittel Polystyrol, mikrokristalline Cellulose und Wachs zur Einstellung der Barriereigenschaften von Polymerfilmen auf der Basis von GMA- und DAAM-funktionalisierten Polymerdispersionen.

Die Effektivität der Hydrophobierungsmaßnahmen wurde zunächst an Polymerdispersionen auf der Basis von Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-DAAM/MMA untersucht. Die Auftragsgewichte wurden zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Beschichtungen einheitlich auf 7.4 g/m² eingestellt. Analog zu den Polymerfilmen ohne weitere Modifizierung der Dispersionen konnte keine Barriere gegenüber Fetten und Ölen sowie moderate bis geringe Wasserrückhaltevermögen ermittelt werden (Abb. 5.102 und Abb. 5.103). Es kam also auch hier aufgrund unzureichender Interdiffusion nicht zur Ausbildung eines geschlossenen Films.

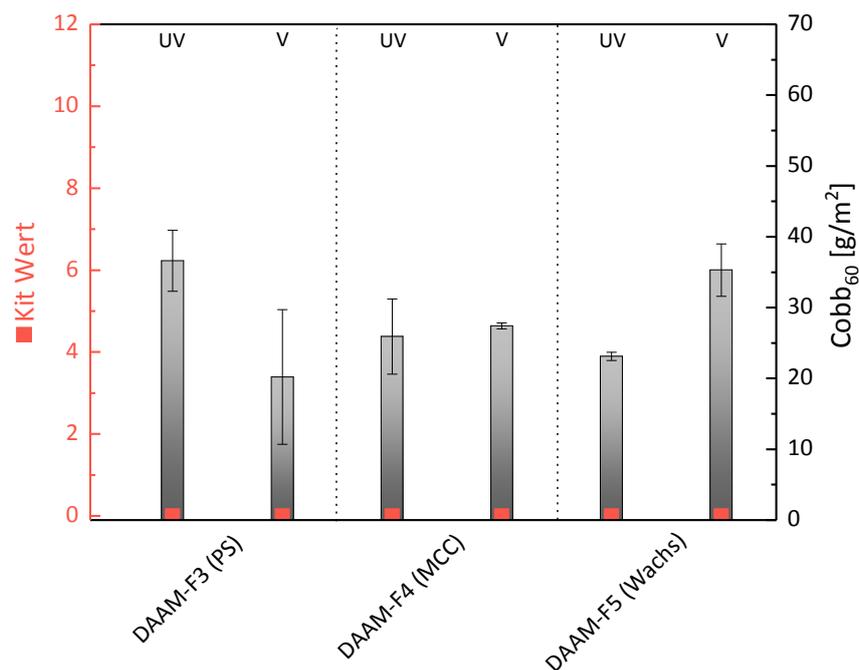


Abb. 5.102. Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) von Polymerfilmen auf der Basis von DAAM/MMA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; Formulierung F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; F₃: F₁ + 2 m% Polystyrol (nicht-ionisch stab.); F₄: F₁ + 2 m% MCC; F₅: F₁ + 2 m% Wachs; m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; m% Polystyrol, MCC, Wachs bezogen auf Polymeranteil; UV = unvernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1.

Es kam analog zu den unmodifizierten DAAM-funktionalisierten Filmen auch hier aufgrund unzureichender Interdiffusion sowie Unverträglichkeit mit dem Pigment nicht zur Ausbildung eines geschlossenen Films. Bei allen mit Hydrophobierungsmitteln behandelten Filmen konnten

Agglomeratbildungen sowie eine hohe Oberflächenrauigkeit beobachtet werden, was hinsichtlich der Abriebfestigkeit ein Ausschlusskriterium darstellen würde (Abb. 5.103).

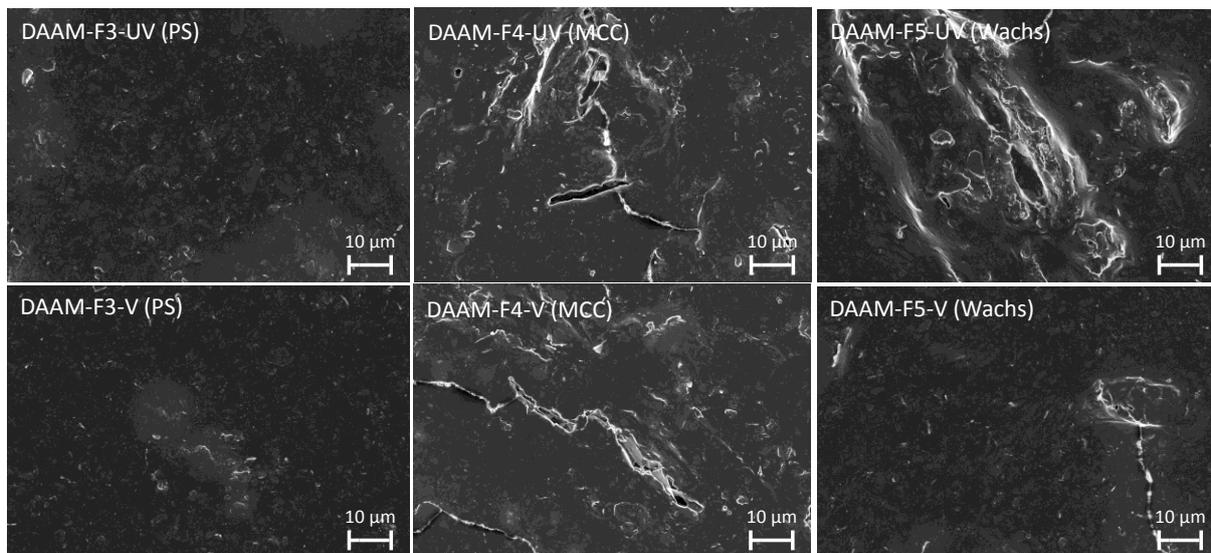


Abb. 5.103. REM Aufnahmen von DAAM modifizierten, DAAM-funktionalisierten, vernetzten und unernetzten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Filmen (2.5 k x Vergrößerung) basierend auf den Formulierungen F₃, F₄, F₅; Formulierung F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; F₃: F₁ + 2 m% Polystyrol (nicht-ionisch stab.); F₄: F₁ + 2 m% MCC; F₅: F₁ + 2 m% Wachs; m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; m% Polystyrol, MCC, Wachs bezogen auf Polymeranteil; UV = unernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1.

Die Auftragsgewichte, Kit- und Cobb-Werte der in Abb. 5.102 dargestellten Polymerfilme sind zur Übersicht in Tab. 5.29 numerisch dargestellt.

Tab. 5.29. Tabellarische Übersicht über die Auftragsgewichte und die für die Barriere charakteristischen Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) von Polymerfilmen auf der Basis von DAAM/MMA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; Formulierung F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; F₃: F₁ + 2 m% Polystyrol (nicht-ionisch stab.); F₄: F₁ + 2 m% MCC; F₅: F₁ + 2 m% Wachs; m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; m% Polystyrol, MCC, Wachs bezogen auf Polymeranteil; UV = unernetzt, V = vernetzt; das molare Vernetzer/Funktionalität-Verhältnis betrug für DAAM-funktionalisierte Dispersionen 0.1.

Beschichtung	Hydrophobierung	Auftragsgewicht [g/m ²]	Kit	Cobb ₆₀ [g/m ²]
DAAM-F ₃ -UV	Polystyrol	7.1±0.61	0	36.6±4.3
DAAM-F ₃ -V	Polystyrol	7.1±0.61	0	20.2±9.5
DAAM-F ₄ -UV	MCC	7.2±0.68	0	25.9±5.3
DAAM-F ₄ -V	MCC	7.2±0.68	0	27.4±0.42
DAAM-F ₅ -UV	Wachs	5.6±0.70	0	23.1±0.58
DAAM-F ₅ -V	Wachs	5.6±0.70	0	35.3±3.7

Die Verwendung der Hydrophobierungsmittel führte nicht zu einer Verbesserung Barriereigenschaften gegenüber Wasser aufgrund mangelnder Filmbildung.

Reaktiv-Blending von Polymeren

Das Reaktivblending von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen lieferte hinsichtlich der Ausbildung geschlossener Filme mit geeigneten Barriereigenschaften gegenüber Fetten und Wasser die bisher besten Ergebnisse. Aufgrund dessen wurde das reaktive Blenden von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen weiter verfolgt. Im folgenden Kapitel sollten die hydrophil funktionalisierten Dispersionen mit verschiedenen Lösungspolymeren reaktiv geblendet werden und der Einfluss auf die Barriereigenschaften bestimmt werden. Es wurden neben den HEMA-MAA-Blends (1) des Weiteren Blends aus HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Polyethylen-co-Maleinsäureanhydrid (PeMA) (3a) sowie MAA-funktionalisierten Dispersionen und Polyvinylalkohol (3b) angefertigt (Abb. 5.104). Als Referenz hinsichtlich der Güte der Barriereigenschaften wurde des Weiteren der niedermolekulare Vernetzer Maleinsäure zur Vernetzung von HEMA-funktionalisierten Polymerdispersionen eingesetzt (2).

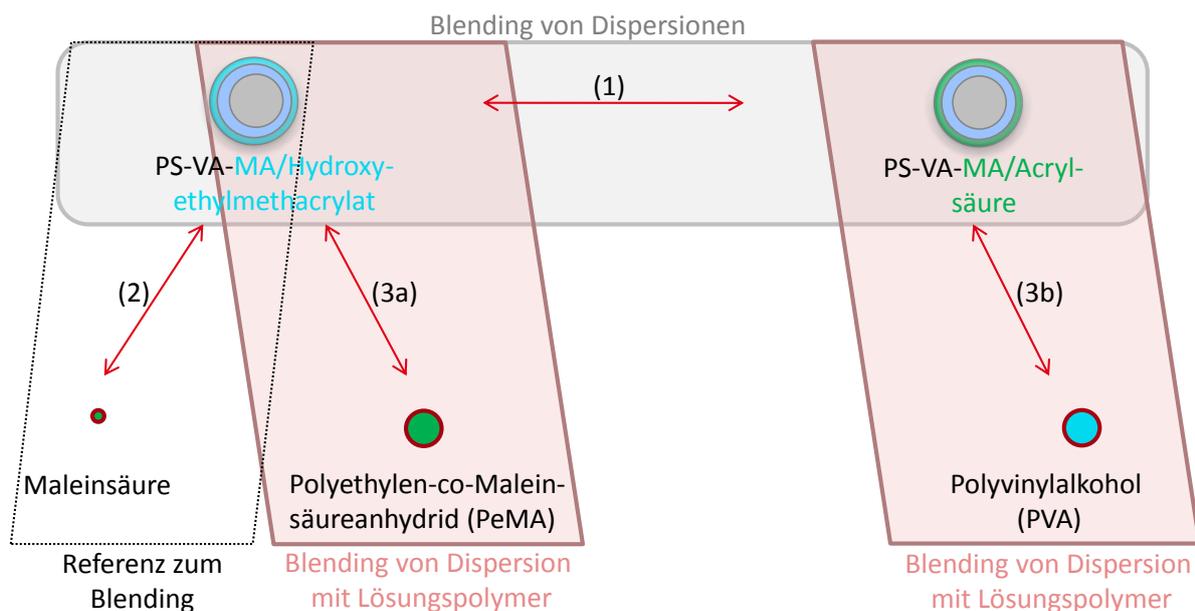


Abb. 5.104. Übersicht über die untersuchten vernetzten Polymerblends, die im Folgenden hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften untersucht werden; (1) Blending von Dispersionen (HEMA- und MAA-Funktionalisierte Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen), (2) Referenz zum Blending von HEMA-funktionalisierter Dispersion mit niedermolekularem Vernetzer Maleinsäure, (3) Blending von Dispersion mit Lösungspolymer: (a) Blending von HEMA-funktionalisierter Dispersion und Polyethylen-co-Maleinsäureanhydrid (PeMA), (b) Blending von MAA-funktionalisierter Dispersion und PVA.

Zur Vergleichbarkeit wurden die Auftragsgewichte einheitlich auf 6.5 g/m² eingestellt. Für nahezu alle vernetzten Polymerblends konnten Kit Werte bis 11 und Cobb₆₀ Werte bis zu 8 g/m² erzielt werden. Die geblendeten Polymerdispersionen besaßen ein höheres Wasserrückhaltevermögen als die mit Lösungspolymeren wie PeMA und PVA geblendeten Dispersionen. Das Was-

serrückhaltevermögen von einem Polymerfilm, der mit einer niedermolekularen Verbindung vernetzt wurde, lag im Bereich des Wasserrückhaltevermögens der geblendeten Dispersionen. Der Kit-Wert von der niedermolekular-vernetzten, HEMA-haltigen Polymerdispersion lag mit Kit 8 unterhalb der Werte der geblendeten Polymerdispersionen. Das Blenden mit PVA führte zu einer deutlichen Herabsetzung der Fettdichtigkeit im Vergleich zu den geblendeten Polymerdispersionen (Abb. 5.105 und Tab. 5.30).

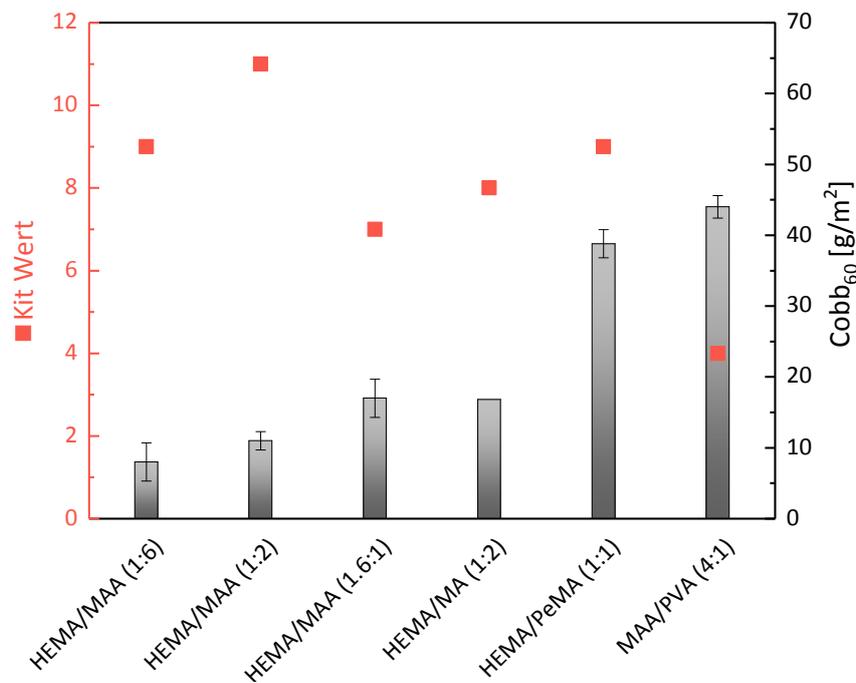


Abb. 5.105. Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) von Polymerfilmen auf der Basis von HEMA/MA- und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; Formulierung basierend auf F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; es handelt sich um geblendete und vernetzte Polymerfilme; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 1.6 bis 6; molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Maleinsäure (MA) von 2; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur HEMA- bzw. MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

Die Herabsetzung der Barrierewirkung von Blends aus einer Polymerdispersion und einem Lösungspolymer im Vergleich zu einem Blend aus Polymerdispersionen ist auf die Entmischung des Lösungspolymer und der Dispersion zurückzuführen (Abb. 5.106 mitte und rechts oben). Mit der Entmischung geht eine unzureichende Einbindung des Pigments einher (Abb. 5.106 mitte und rechts unten). Im Vergleich hierzu steht der Reaktivblend der MAA- und HEMA-funktionalisierten Polymerdispersionen, welcher sich durch eine glatte, geschlossene Oberfläche mit einer feinen Verteilung der Pigmente in dem Polymerfilm auszeichnet (Abb. 5.106, links oben und unten). Die Verwendung von Polymerblends von Polymeren in gleichartigem Zustand d.h. entweder Polymerdispersion oder Lösungspolymer ist der Mischung gegenüber zu bevorzugen, um einen geschlossenen Film mit geeigneten Barriereigenschaften zu erzielen.

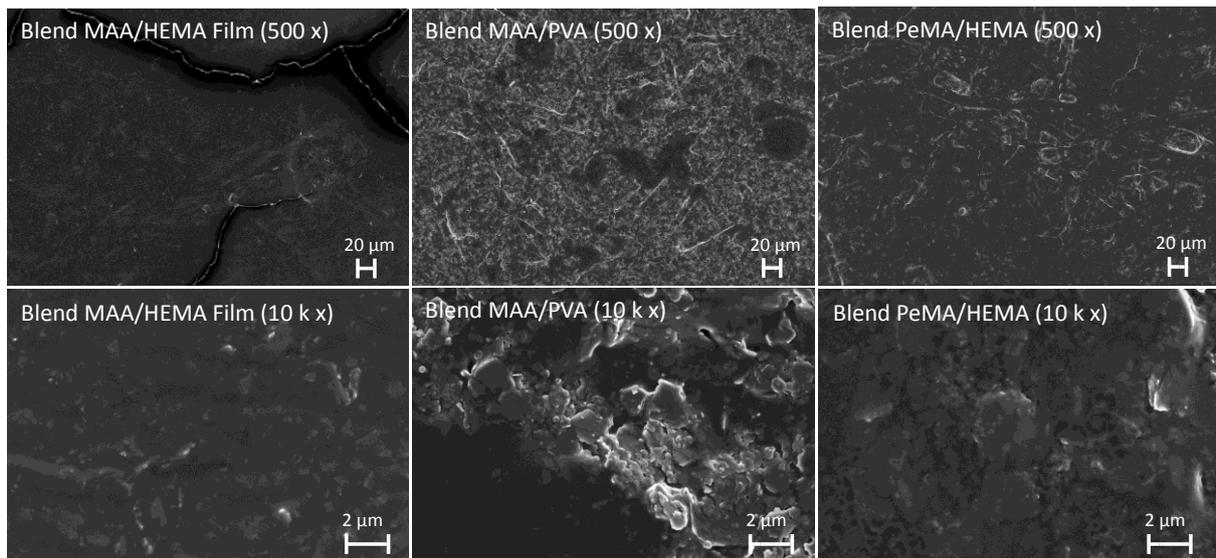


Abb. 5.106. REM Aufnahmen von geblendeten MAA- und HEMA-funktionalisierten, vernetzten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Filmen (500 x, 10 k x Vergrößerung) basierend auf der Formulierung F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 1.6 bis 6; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur HEMA- bzw. MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

Die Auftragsgewichte, Kit- und Cobb-Werte sowie der Kontaktwinkel der in Abb. 5.105 dargestellten Polymerfilme sind in Tab. 5.30 tabellarisch dargestellt. Der Kontaktwinkel der Polymerfilme lag zwischen 62 ° und 66 °. Analog zu den bisherigen Ergebnissen in 5.3.4 konnten anhand des Kontaktwinkels keine Rückschlüsse auf die Barriere getroffen werden.

Tab. 5.30. Tabellarische Übersicht über die Auftragsgewichte, Kit (TAPPI Norm T 559 pm-96) und Cobb Werte (DIN EN ISO 535) und die Kontaktwinkel von Polymerfilmen auf der Basis von HEMA/MA- und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-Polymerdispersionen; Formulierung basierend auf F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; es handelt sich um geblendete und vernetzte Polymerfilme; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 1.6 bis 6; molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Maleinsäure von 2; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

Beschichtung	Auftragsgewicht [g/m ²]	Kit	Cobb ₆₀ [g/m ²]	Kontaktwinkel
HEMA/MAA (1:6)	6.1±1.05	9	8.00±2.7	66.2±0.40
HEMA/MAA (1:2)	6.1±1.05	11	11.0±1.3	62.9±2.5
HEMA/MAA (1.6:1)	6.1±1.05	7	17.0±2.7	63.8±2.9
HEMA/MA (1:2)	6.2±0.67	8	16.8	-
HEMA/PeMA (1:1)	7.1±0.61	9	38.8±2.0	-
MAA/PVA (4:1)	7.1±1.7	4	44.0±1.6	-

Auf der Basis von geeigneten Barriereigenschaften wurden die in Abb. 5.105 und Tab. 5.30 dargestellten Polymerblends für die Abriebuntersuchungen ausgewählt. Es wurden des Weiteren die unvernetzten HEMA- sowie MAA-funktionalisierte Filme tribologisch untersucht. Es zeigt sich bei allen untersuchten Beschichtungen eine Verringerung des Abriebvolumens des Rohpapiers Mondi Color Copy. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Abriebfestigkeit wiesen die Polymerblends der HEMA und MAA-funktionalisierten Dispersionen in einem molaren OH/COOH-Verhältnis von 1:2 und der Blend der HEMA-funktionalisierten Dispersion mit dem PeMA in einem Massenverhältnis von 1:1 auf. Die hohe Abriebfestigkeit im Falle des HEMA/MAA-Blends ist vermutlich auf den erhöhten Vernetzungsgrad im Vergleich zu dem Äquivalent mit einem molaren Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:6 zurückzuführen. Die erhöhte Abriebfestigkeit im Falle des HEMA/PeMA-Blends im Vergleich zu anderen untersuchten Materialien ist vermutlich auf die erhöhte Abriebfestigkeit des PE-Anteils, wie in 5.2.3 gezeigt, zurückzuführen.

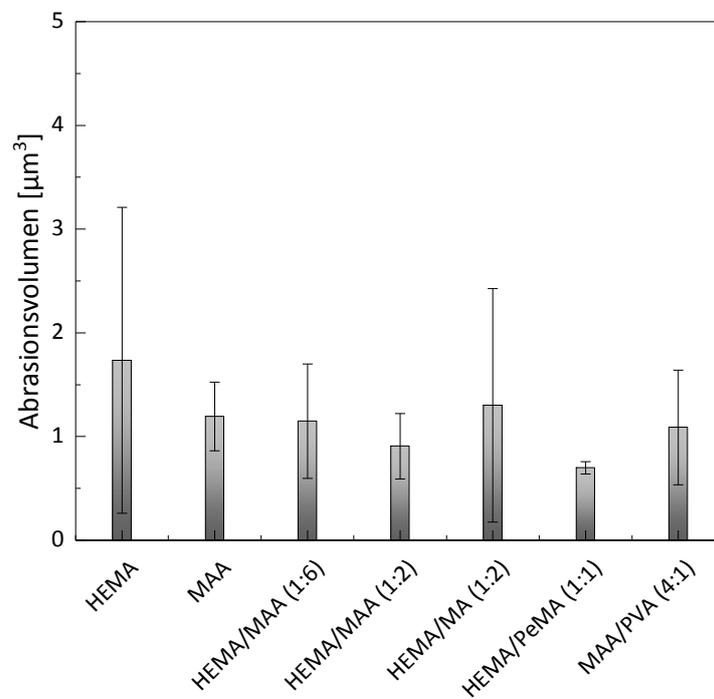


Abb. 5.107. Abrasionsvolumina von HEMA- und MAA-funktionalisierten Polymerdispersionen auf der Basis von Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 sowie der Polymerblends; Formulierung basierend auf F1: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; es handelt sich um geblendete und vernetzte Polymerfilme; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 1.6 bis 6; molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Maleinsäure von 2; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur HEMA- bzw. MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

Alle Beschichtungen hinterließen einen geringen und pulverförmigen sowie nicht klebrigen Abrieb auf den zur tribologischen Messung verwendeten Kugeln. Polymerbeschichtungen mit keinem bzw. wenig sowie nicht aufbauendem Abrieb sind gegenüber anderen zu bevorzugen. Aufgrund dessen sind alle hinsichtlich der Abriebfestigkeit getesteten Materialien für Papierbeschichtungen geeignet.

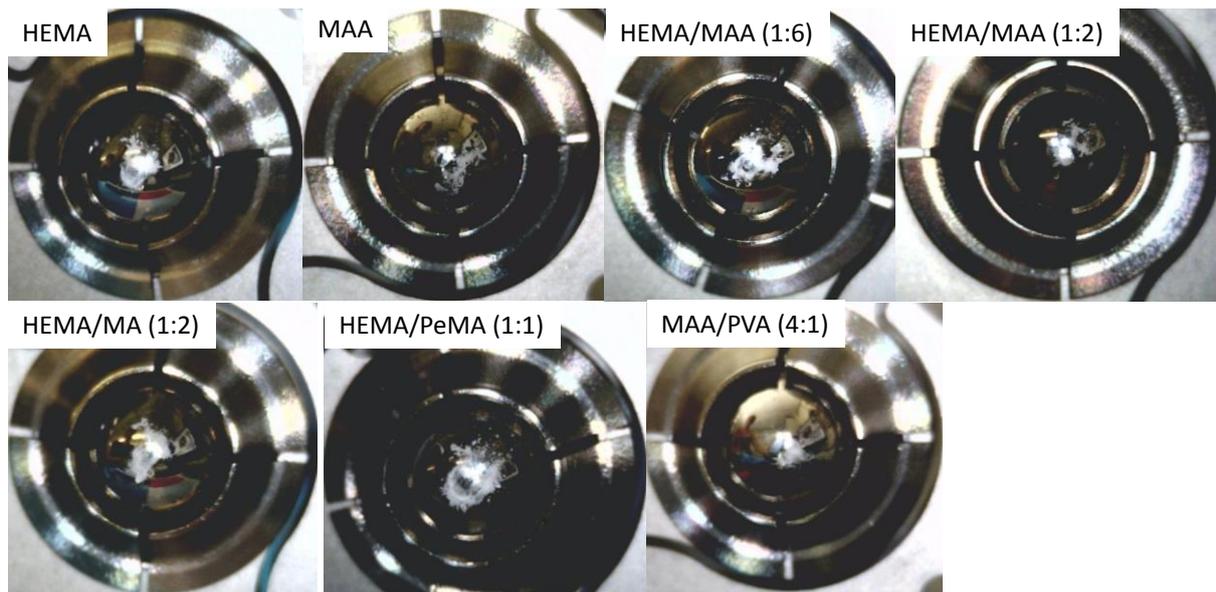


Abb. 5.108. Ablagerung des Polymerabriebes an den Kugel, die zur tribologischen Messung verwendet wurden; Abrieb von HEMA- (62) und MAA- (64) funktionalisierten Polymerdispersionen auf der Basis von Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 sowie der Polymerblends; Formulierung basierend auf F₂: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; es handelt sich um geblendete und vernetzte Polymerfilme; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 1.6 bis 6; molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Maleinsäure von 2; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur HEMA- bzw. MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

Fazit 5.3

Der Einfluss der einzelnen Komponenten des Binders und der Formulierung sowie die Entwicklung einer geeigneten Synthesestrategie für funktionalisierte Vinylacetat/VeoVa10-basierte Binder und Formulierungen erfolgten in 5.3. Auf der Basis der Saatemulsionspolymerisation konnten unter Zuhilfenahme des Semi-batch Betriebes monodisperse Kern-Schale-Schale Partikel mit einem Polystyrol Kern, einer inneren Schale bestehend aus Vinylacetat und VeoVa10, welche mit 78 % den Hauptanteil des Polymerpartikels bildet und einer äußeren Schale, die der Oberflächenfunktionalisierung dient. Hierbei wurden die Monomere GMA, DAAM, HEMA und MAA eingesetzt. Die Ausbildung einer geschlossenen Barrierschicht ist neben den Materialeigenschaften des Binders zudem von der Stabilität der Dispersion sowie den Fließeigenschaften abhängig. Eine ausreichende Stabilität der Dispersionen konnte unter Verwendung von geeigneten Stabilisatoren erzielt werden. Papierstriche müssen häufig hinsichtlich der pH-Anforderungen verschiedener Additive wie beispielsweise Rheologieadditiven und Vernetzern über einen breiten pH-Bereich stabil sein. Aufgrund dessen sind in diesem Fall insbesondere nicht-ionische Emulgatoren wie Tween 20 zu empfehlen. Die Fließeigenschaften werden über die Zugabe von Verdickern sowie Pigmente gesteuert. Für die entwickelten Polymerdispersionen haben sich die HEUR-Verdicker der Firma Münzing Tafigel PUR 41 und 80 für den Viskositätsbereich zwischen 300 mPa·s und 1000 mPa·s als geeignet erwiesen. Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Materialeigenschaften wiesen die Polymerblends der HEMA- und MAA-

funktionalisierten Dispersionen auf. Das reaktive Blenden von Polymeren in gleichartigem Zustand d.h. entweder das Blenden von Polymerdispersionen oder Lösungen ist der Mischung gegenüber zu bevorzugen. Abschließend sind insbesondere vernetzte Polymerblends zum einen aufgrund ihrer Barriereigenschaften aber auch hinsichtlich ihrer Abriebfestigkeit für Papierbeschichtungen zu empfehlen.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Materialien

Aceton (CAS: 67-64-1, Sigma Aldrich), Adipinsäuredihydrazid (CAS: 1071-93-8, Sigma Aldrich), Ammoniak (CAS: 7664-41-7, Sigma Aldrich), Ammoniumperoxodisulfat (CAS: 7727-54-0, Hersteller), Aquacer 1547 (BYK), ASP 602 (CAS: 1332-58-7, BASF), ASP G90 (CAS: 1332-58-7, BASF), Barrisurf LX (CAS: 1332-58-7, Imerys Minerals Ltd.), Diacetonacrylamid (CAS: 2873-97-4, Sigma Aldrich), Diaminooctan (CAS: 373-44-4, Sigma Aldrich), Dimethylpolyethylenglykol (CAS: 24991-55-7, Sigma Aldrich), Essigsäure (CAS: 64-19-7, Sigma Aldrich), Ethylacetat (CAS: 141-78-6, Sigma Aldrich), Florisil (CAS: 1343-88-0, Merck), Glycidylmethacrylat (CAS: 106-91-2, Sigma Aldrich), Hydroxyethylmethacrylat (CAS: 868-77-9, Sigma Aldrich), Kaliumsulfat (CAS: 7778-80-5, Merck), Kaolin Heavy Powder (CAS: 1332-58-7, Sigma Aldrich), Lithiumchlorid (CAS: 7447-41-8, Merck), Magnesiumnitrat-Hexahydrat (CAS: 13446-18-9, Merck), Maleinsäure (CAS: 110-16-7, DSM N.V.), Methylacrylat (CAS: 96-33-3, Sigma Aldrich), Methacrylsäure (CAS: 79-41-4, Sigma Aldrich), Methylmethacrylat (CAS: 80-62-6, Sigma Aldrich), Mikrokristalline Cellulose (CAS: 9004-34-6, Sigma Aldrich), Nanokristalline Cellulose (Celluforce), Natriumbromid (CAS: 7647-15-6, Merck), Natriumchlorid (CAS: 7647-14-5, Merck), Natriumhydrogencarbonat (CAS: 144-55-8, Sigma Aldrich), Natriumhydroxid (CAS: 1310-73-2, Sigma Aldrich), n-Heptan (CAS: 142-82-5, Sigma Aldrich), Polyethylen (CAS: 9002-88-4, Sabic), Polyethylen-co-Maleinsäureanhydrid (CAS: 9006-26-2, Sigma Aldrich), Polyvinylalkohol (CAS: 9002-89-5, Sekisui), Rizinusöl (CAS: 8001-79-4, Sigma Aldrich), Natriumdodecylbenzylsulfat (CAS: 25155-30-0, Sigma Aldrich), Natriumdodecylsulfat (CAS: 151-21-3, Sigma Aldrich), Styrol (CAS: 100-42-5, BASF), Tafigel PUR 41 (Münzing), Tafigel PUR 80 (Münzing), Toluol (CAS: 108-88-3, Sigma Aldrich), Triton X 100 (CAS: 9002-93-1, Sigma Aldrich), Triton X 405 (CAS: 9036-19-5, Sigma Aldrich), Tween 20 (CAS: 9005-64-5, Sigma Aldrich), Vinylacetat (CAS: 108-05-4, Wacker), VeoVa10 (CAS: 51000-52-3, Wacker), biaxial orientierte Polyethylenterephthalat-Folie (PET) Hostaphan (Mitsubishi Polyester Film GmbH).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) verwendet. Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

PVA-Disperisonen (AAV 1)

Es wurde zunächst 263.5 g Wasser vorgelegt. Unter Verwendung einer Rührgeschwindigkeit von 400 min^{-1} wurde Pigment zugegeben und die Dispersion für 10 min dispergiert. Es erfolgte die Zugabe von Polyvinylalkohol mit einer anschließenden Dispergierzeit von 10 min. Die Dispersi-

on wurde auf 95 °C erhitzt und für 90 min unter Rückflusskühlung bei 95 °C gerührt. Nach der Lösung des Polyvinylalkohols wurde eine Dicarbonsäure zugegeben und die Mischung für 30 min gerührt. Anschließend wurde die Heizquelle entfernt und die Dispersion unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Verwendeter Aufbau zur Herstellung von PVA-Kaolin-Dispersionen

Die Herstellung der gefüllten PVA-Kaolin-Dispersionen erfolgte in einem 500 mL-Glasreaktor mit Rückflusskühler, einem Visco Jet VJ100-Rührblatt, der über eine magnetisch gekoppelte Welle von einem Rührwerk IKA EUROSTAR 400 digital angetrieben wurde. Der Reaktor wurde durch ein Ölbad auf einem Heizrührgerät MR Hei-Tec der Firma Heidolph Instruments GmbH beheizt. Ein Pt 100-Tempersensordatensensor war in der Dispersion eingetaucht und an das Heizrührgerät angeschlossen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 6.1 gezeigt.

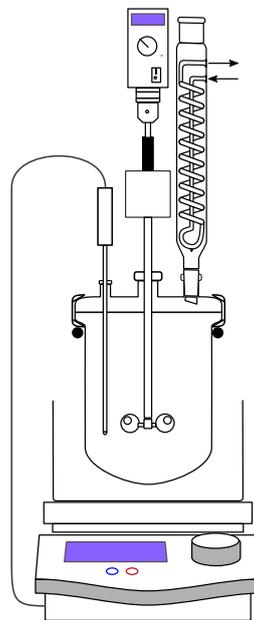


Abb. 6.1. Reaktoraufbau für die Herstellung von PVA-Kaolin-Dispersionen.

Herstellung der Polystyrolsaat (AAV 2)

Die Durchführung erfolgte in einem Rc1e Stahlkalorimeter (xx). Es wurden zunächst 774 g Wasser, 34 g Sodiumdodecylsulfat (SDS) und 200 g (1.92 mol) Styrol vorgelegt. Bei 500 U/min wurde das Gemisch unter Stickstoffatmosphäre für 30 min entgast. Anschließend wurde das Gemisch im Reaktor auf 95 °C erhitzt. Zur Verhinderung der Kondensation am Deckel wurde der Reaktordeckel auf 100 °C erhitzt. 2 g (8.77 mmol) des Initiators APS wurde in 3 mL destilliertem Wasser gelöst und unter 5 bar Druck über eine Kartusche zum Reaktionsgemisch dosiert. Das Gemisch reagierte für 3 h bei 95 °C und wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.



Abb. 6.2. Rc1e Stahlkalorimeter.

Saatpolymerisation zur Herstellung von Kern-Schale-Schale Systemen (AAV 3)

Die Polymerisation wurde analog zur Saatherstellung in einem Rc1e Stahlkalorimeter durchgeführt. Für die Reaktion wurden 875 g destilliertes Wasser, 18.8 g Polystyrol-Saat, 35.1 g Stabilisator, 0.439 g Natriumhydrogencarbonat und 0.0631 g SDBS vorgelegt. Die Reaktionsmasse sowie die Monomere Vinylacetat (280 g, 3.25 mol), VeoVa 10 (71.6 g, 0.362 mol) und MMA oder MA bzw. GMA, DAAM, HEMA oder MAA wurden für 30 min unter Stickstoffzufuhr entgast. Anschließend wurde der Reaktor auf 70 °C erhitzt und 2.16 g (9.40 mmol) des Initiators APS in 4 mL destilliertem Wasser zugegeben. Die Dosierung von Vinylacetat und VeoVa 10 erfolgte über 75 min. Nach 60 min wurden die Dosierströme 2 (GMA, DAAM, HEMA oder MAA) und 3 (MMA oder MA) gestartet. Der zweite Dosierstrom erfolgte über 42 min. Der dritte Dosierstrom erfolgte über 36 min. Anschließend wurde die Reaktion für 180 min fortgeführt und letztlich abgekühlt. Die Dosierströme der Monomere der äußeren Schale sind im Folgenden dargestellt (Tab. 6.1).

Tab. 6.1. Art der Monomere der äußeren Schale, Masse, Stoffmenge und Dosiergeschwindigkeit.

Art des Monomeren	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Dosiergeschwindigkeit [mL/min]
MMA	73.5	0.734	1.31
MA	65.1	0.756	0.396

Art des Monomeren	Masse [g]	Stoffmenge [mol]	Dosiergeschwindigkeit [mL/min]
GMA	23.6	0.166	1.29
DAAM	3.84*	0.0227	1.13
HEMA	14.7	0.113	0.150
MAA	15.4	0.214	0.171

* In 45 mL H₂O gelöst.

Formulierung

Es werden zunächst die Verdicker-Lösungen vorbereitet. Es wird eine Tafigel PUR 41 Lösung mit einem Massenanteil des Polyurethans von 1 % und eine Tafigel PUR 80 Lösung mit einem Polyurethanmassenanteil von 2 % präpariert. Anschließend wird in dem in Abb. 6.1 dargestellten 500 mL Glasreaktor die Polymerdispersion vorgelegt und unter Rühren auf 28.9 m% mit Wasser verdünnt. Die verdünnten Verdicker-Lösungen werden mit einem Massenanteil bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil von 0.03 % (PUR 41) und 0.06 % (PUR 80) zur Dispersion dosiert. Es erfolgt die Zugabe von einem Massenanteil von 30 % bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil. Anschließend wird falls notwendig der pH-Wert mit Ammoniak bzw. Natronlauge angepasst und der Vernetzer zugegeben. Die molaren Verhältnisse der Vernetzergruppen zu den funktionellen Gruppen der Partikel sind im Folgenden dargestellt (Tab. 6.2).

Tab. 6.2. Darstellung der verwendeten Vernetzungssysteme und ihrer molaren Verhältnisse.

Funktionalisierendes Monomer der Dispersion	Vernetzer	Molares Verhältnis
GMA	ODA	10:1
DAAM	ADH	10:1
OH	MAA	1.6:1; 1:2; 1:6
OH	MA	1:2
OH	PeMA	1:1
MAA	PVA	4:1

Streichprozess

Die Polymerfilme wurden auf einem COATMASTER 510 mit einem Spiral-Filmziehgerät der Erichsen GmbH & Co. KG hergestellt. Eine schematische Darstellung des Gerätes zeigt Abb. 6.3. Dabei wurden Rakel mit Nassfilmdicken von 0 µm bis 80 µm benutzt. Als Substrat wurden Pa-

pier, Karton sowie Folie aus PET (Hostaphan) benutzt. Diese war auf der Glasplatte mit Klebestreifen fixiert. Es wurden etwa 3 mL bis 5 mL Polymerdispersion an der Filmziehschleife entlang gleichmäßig verteilt. Anschließend wurde der Film mit einer Geschwindigkeit von 25 mm s⁻¹ (verwendet bei Papier und Karton) und 100 mm s⁻¹ (verwendet bei einer PET-Folie) gezogen. Danach wurde das Substrat zügig von der Glasplatte entfernt und für 90 s bei Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C getrocknet.

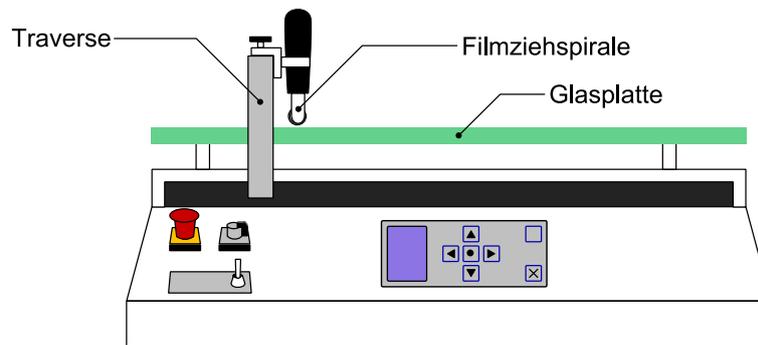


Abb. 6.3. Rakelfilmziehgerät mit Traverse, Glasplatte und Filmziehschleife, schematische Darstellung gemäß dem Original der Firma ERICHSEN.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde mittels DSC bestimmt. Die Messung erfolgte mit einem DSC 1 der Mettler-Toledo GmbH unter inerter Stickstoffatmosphäre. Es wurden 10–20 mg Polymerfilm in einem Aluminiumtiegel eingekapselt und der Deckel gelocht. Zur Beseitigung der thermischen Vorgeschichte wurde die Probe von -20 °C bis auf 200 °C mit 10 K min^{-1} aufgeheizt und für 2 min bei 200 °C getempert. Dann wurde die Probe von 200 °C bis auf -20 °C mit 10 K min^{-1} abgekühlt. Bei -20 °C wurde sie für 2 min getempert und der Zyklus wiederholt. Die Auswertung wurde mit der Software STARe 13.00 durchgeführt. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde als Mittelpunkt nach ISO aus der zweiten Heizkurve bestimmt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität der Polymerfilme wurde eine TGA durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem TGA 1 (LF) der Mettler-Toledo GmbH. Es wurden 20–30 mg Polymerfilm in einem Probengläschen zur Messung abgegeben. Unter Stickstoffzufuhr (20 mL min^{-1}) wurde die Probe über einen Bereich von $25\text{--}700\text{ °C}$ bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} temperiert. Die Auswertung wurde mit der Software STARe 13.00 durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Vor der Probenvorbereitung wurden die Arbeitsfläche sowie das Equipment gründlich mit Ethanol gesäubert. Die Proben wurden auf einen mit einer Klebefolie versehenen Probenteller aufge-

bracht. Pulver (bsp. Pigmente) wurden direkt auf die Träger gestreut und der Überschuss entfernt. Zur Messung von Polymerfilmen wurden diese zunächst mittels Raketstreichen auf ein Substrat (Papier, Karton, PET-Folie) aufgetragen. Anschließend wurde mit einer gesäuberten Schere ein Stück herausgeschnitten und mit dem Substrat auf den Probenteller geklebt. Es wurde ein Gemini LEO 1525 Feldemissionsrasterelektronenmikroskop benutzt. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einem InLens-Detektor.

Energieaufgelöste Spektroskopie (EDX)

Die SEM-EDX Messungen wurden bei Elektronenbeschleunigung von 20 kV unter Verwendung eines Octan plus Silicon drift detector (SDD) durchgeführt. Die atomare Zusammensetzung der Proben wurde mithilfe der Software Team V 4.1.

Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Leica DMI8 A Mikroskop der Firma Leica Mikrosystems CMS GmbH mithilfe der Software Leica Applikation Suite X (LAS X) Version 3.3.3.16958 durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Auflicht BF mit einem N Plan EPI BD 10 x10.25 dry Objektiv, einem 360 ° LU, LU-Axis Polarisationsfiltern und einem DMI L ICIP 180 ° rotierbaren Analysator.

Mikrowellengravimetrie

Die gravimetrischen Messungen der beschichteten und unbeschichteten Papierproben sowie der Feststoffgehalt der Dispersionen wurden mithilfe der Mikrowellengravimetrie bestimmt. Hierbei wurde ein Smart System 5 Gerät der Firma CEM GmbH verwendet. Der Kalkulationsmodus war auf die Messung des Feststoffs eingestellt und maß bis zur Gewichtskonstanz mit einer Höchsttemperatur von 120 °C.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Messung der Molekulargewichtsverteilungen erfolgte mit Hilfe einer GPC-Anlage, die sich aus den folgenden Einzelteilen zusammensetzt: Leitungsentgaser K-4002 2 der Firma Knauer, FLOM Intelligent Pump AI-12-13, Knauer Smartline 3800 Autosampler mit einer 20 µm Probenschleife, einer PLgel 10 µm Guard sowie zweier PLgel 10 µm MIXED-B Säulen der Firma Agilent, Hitachi-Merck 655A variablen Wellenlängen UV-Detektor, RI 2000 Detektor der Firma Schambeck SFD GmbH und einem elektrischen 6-Port Schaltventil der Firma Knauer. Als Eluent wurde THF bei einer Flussrate von 1 mL/min mit Toluol als interner Standard verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit linearen Polystyrol-Standards bei verschiedenen Molmassen. Als Messsoftware wurde Chromatographica M der Version V1.0.02 verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der

Software Chromatographica Version V1.0.25. 100 mg Dispersion wurde in 5 mL bis zur vollständigen Lösung für drei Tage geschüttelt, unter Spritzenfiltration in ein Probenvile überführt und anschließend mit 20 µL Toluol Standard versetzt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die hydrodynamischen Durchmesser wurden Zetasizer Nano series Gerät der Firma Malvern Instruments Ltd. gemessen. Hierbei wurde die Zetasizer Software der Version 7.02 verwendet. Bei der Probenpräparation wurden 3 mL destilliertes Wasser vorgelegt und anschließend mit einem Tropfen der Dispersion versetzt. Die verdünnte Dispersion wurde homogenisiert, in eine Einmalmikroküvette (40 µL) überführt und anschließend vermessen. Eine Messung bestand aus drei Bestimmungen mit je 10 Durchgängen.

Scheibenzentrifuge

Die Partikelgrößen der hergestellten Saat- sowie Kern-Schale-Schale-Partikel erfolgte mit einer CPS Scheibenzentrifuge DC24000 des Hersteller CPS Instruments Inc. Die Messung erfolgte bei 24000 Umdrehungen/min. Die Kammer wurde zunächst mit einem Succrose Gradienten aus einer 2 m% und 8 m% Succrose Lösung befüllt (Tab. 6.3).

Tab. 6.3. Verwendete Succrosegemische zur Ausbildung des Gradienten bei Scheibenzentrifugen-Messung zur Bestimmung der Partikelgrößen.

8 m% Succrose Lsg. [mL]	2 m% Succrose Lsg. [mL]
1.4	0.0
1.2	0.2
1.0	0.4
0.8	0.6
0.6	0.8
0.4	1.0
0.2	1.2
0.0	1.4

Als interner Standard wurde in Wasser gelöstes PVC verwendet. Bei der Probenpräparation wurden 5 mg der Dispersion mit 5 mL destilliertem Wasser verdünnt und anschließend vermessen.

Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel der Polymerfilme wurde mit einem Contact Angle System OCA 20 der Firma Dataphysics Instruments bestimmt. Hierbei wurde die Software SCA202 Version 4.1.17 verwendet. Die Proben wurden wie unter Streichprozess beschrieben hergestellt. Die Messungen erfolgten mit Papier als Substrat.

Bestimmung des Auftragsgewichtes

Zur Bestimmung des Auftragsgewichtes wurden Probekörper von unbeschichtetem und beschichtetem Papier mit einer Fläche von 10 cm² hergestellt. Die Trockengewichte wurden mittels Mikrowellenwaage bestimmt. Anschließend wurde das Auftragsgewicht in g/m² mithilfe der folgenden Formel bestimmt (Gl. 6.1).

$$m_{\text{Auftrag}} = \frac{(m_{\text{beschichtetesPapier}} - m_{\text{Rohpapier}})}{0.006} \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \quad \text{Gl. 6.1}$$

Rheologie

Das Fließverhalten der Formulierungen wurde an ein AR G2 der Firma TA Instruments Ltd. unter Verwendung einer Kegel-Platte Geometrie mit einem Durchmesser von 40 mm und einem Winkel von 1 ° bestimmt. Die Messung erfolgte mit dem Programm Rheology Advantage Instrument Control AR Version V5.8.0. Für alle Formulierungen wurde zur Viskositätsbestimmung ein Steady State Flow Scherexperiment mit Scherraten von 0.01 s⁻¹ bis 1000 s⁻¹ durchgeführt. Zusätzlich wurden des Weiteren Oszillationsexperimente zur Bestimmung der Speicher- und Verlustmodule mit angular Frequencies von 0.1 rad/s bis 100 rad/s durchgeführt. Die Deformation mit Werten von 0.4 % bis 1 % wurde im linear viscoelastischen Bereich bei einer Temperatur von 298.15 K gehalten. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Rheology Advantage Data Analysis Version V5.7.0.

NMR

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Avance 300 NMR-Spektrometer der Firma Bruker mit einer Frequenz von 300 MHz durchgeführt. Für die Spektrenaufnahme wurden 50 mg Probe in 0.7 mL THF-d8 gelöst. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur unmittelbar nach der Herstellung der Proben vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mithilfe der Software MestReNova (Version: 7.1.1-9649) der Firma Mestrelab Research.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Thermo Scientific Nicolet iS10 AT-FTIR Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden in einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels multivariater Datenanalyse mit dem Unscrambler X 10.3.

Kit-Test

Der Kit-Test wird nach TAPPI Norm T 559 pm-96 durchgeführt. Die Kit-Lösungen 1 bis 12 werden gemäß der folgenden Tabelle angesetzt.

Tab. 6.4. Zusammensetzung der Kit-Lösungen 1 bis 12.

Kit Nr.	Kastoröl[g]	Toluol [mL]	n-Heptan [mL]
1	969.0	0	0
2	872.1	50	50
3	775.2	100	100
4	678.3	150	150
5	581.4	200	200
6	484.5	250	250
7	387.6	300	300
8	290.7	350	350
9	193.8	400	400
10	96.9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Die Aufbewahrung der Kit-Lösungen erfolgt in 250 mL Braunglasflaschen für Flüssigkeiten. Für den täglichen Gebrauch werden geringe Mengen in 10 mL Apothekerfläschen abgefüllt.

Die Probe wird auf einer sauberen Oberfläche und einem klimatisierten Raum (23 °C , 50 \%rF) platziert. Die Kit-Lösung wird aus einer Höhe von 13 mm auf die zu testende Oberfläche getropft. Die Oberfläche wird der Kit-Lösung für 15 s ausgesetzt. Nach genau 15 s muss der Tropfen der Kit-Lösung mit einem Fusselfreien Tuch entfernt werden. Die getestete Position muss sofort im Anschluss beurteilt werden. Sind bei Betrachtung dunkle Stellen zu erkennen, so ist die Kit-Lösung durchgefallen und es muss eine niedrigere Kit-Lösung gewählt werden.

Cobb-Test

Die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens wird nach DIN EN ISO 535 durchgeführt und als Cobb-Test bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Cobb_{60} -Wert bestimmt. Es werden Probekörper mit einer Testfläche von 100 cm^2 vorbereitet. 100 mL Wasser werden in den Cobb-DIN-Topf gegeben (Abb. 6.4). Das beschichtete Papier (mit der beschichteten Seite in Richtung des Wassers) und eine Dichtung werden zwischen den Topf und einen Deckel eingespannt. Der Topf wird gedreht, sodass das Wasser auf die Beschichtung wirkt. Nach 45 s wird der Topf zurückgedreht und die Schrauben gelöst. Nach 60 s wird das beschichtete Papier auf ein Löschblatt gelegt und mit einem weiteren Löschblatt bedeckt. Das überschüssige Wasser wird durch einmaliges Hin- und Herrollen mit einer Walze mit einem Gewicht von 10 kg entfernt. Die Gewichtszunahme in g/m^2 wird gravimetrisch direkt im Anschluss bis auf die dritte Nachkommastelle bestimmt.



Abb. 6.4. Cobb-DIN-Topf, Deckel, Gummi-Dichtung und Schrauben zum Verschließen.

Potentiometrische Titration

In Abhängigkeit von dem Massenanteil der DCS wurde 0.5 g bis 12 g der PVA-Kaolin-Dispersion eingewogen. Der Säure-Anteil wurde hierbei konstant bei 0.44 mmol Säure gehalten. Die eingewogene Dispersion wurde mit 25 mL demineralisiertem Wasser verdünnt und für 5 min homogenisiert. Die Dispersion wurde mit einer wässrigen NaOH mit einer Konzentration von 0.1 M titriert. Die Titration erfolgte dynamisch über ca. 5 min mit einem Titrator der Firma Metrohm (Abb. 6.5). Für die Messung wurde eine IoLine-pHT-A120MF DIN-N Elektrode verwendet. Die Steuerung der Messung erfolgte mit der zugehörigen Software Titrisoft Version 2.73.



Abb. 6.5. Verwendeter Titrator der Firma Metrohm.

Modellbeschreibungen zur Statistische Versuchsplanung

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit erstellten Modelle zur statistischen Versuchsplanung beschrieben. Das Design of Experiments (DoE), die zugehörige Kalkulation der empirischen Modelle sowie die Bewertung der Ergebnisse wurde mit dem Programm DESIGN EXPERT 11 (Stat-Easy, Inc.) vorgenommen.

Einfluss der Pigmentgröße und des Pigmentanteils

Zu Beginn wurde ein *two-level-factorial* Design ausgewählt. Die Faktoren wurden durch die zuvor durchgeführten Experimente mit unterschiedlichen Rezepturzusammensetzungen ermittelt. Die numerischen Faktoren waren dabei die Pigmentgröße und der Pigmentanteil. Die Pigmentgrößen bildeten diskrete Werte und konnten deshalb nicht statistisch gewählt werden. Für den Pigmentanteil wurden eine Unter- und eine Obergrenze von 20.25 und 65.89 angegeben. Es wurde zusätzlich der DCS-Anteil als kategorischer Faktor eingeführt. Der Faktor DCS-Anteil besaß zwei Niveaus. DCS war entweder nicht enthalten („0“) oder enthalten („1“). Zur Charakterisierung des Systems wurde ein Reduced 2FI Design verwendet. An dem erstellten Modell wurde unter Einbeziehung des kategorischen Faktors keine Transformation durchgeführt. Im Falle einer Box-Cox Transformation werden die Daten wurzeltransformiert. Hierbei muss das Modell um den kategorischen Faktor reduziert werden. Die Experimente wurden entsprechend des kategorischen Faktors in zwei Gruppen mit je 20 Versuchen eingeteilt (Tab. 6.5).

Tab. 6.5. Darstellung des Versuchsplans zur Untersuchung des Einflusses der Pigmente auf die Vernetzung von PVA-Filmen mit der Run-Nummer, der Gruppe (1: ohne DCS; 2: mit DCS), den numerischen Faktoren Partikelgröße und Pigmentanteil und dem kategorischen Faktor DCS-Anteil und dem Zielwert der Vernetzungsdichte.

Run Nr.	Gruppe	A: Partikelgröße [nm]	B: Pigmentanteil [%]	C: DCS-Anteil [%]	Vernetzungsdichte [mol/cm ³]
1	1	862	66.0	0	0.0266

Run Nr.	Gruppe	A: Partikelgröße [nm]	B: Pigmentanteil [%]	C: DCS-Anteil [%]	Vernetzungsdichte [mol/cm ³]
2	1	252	66.0	0	0.0305
3	1	560	20.3	0	0.00870
4	1	862	50.8	0	0.0192
5	1	560	35.5	0	0.0121
6	1	560	50.8	0	0.0221
7	1	560	66.0	0	0.0232
8	1	862	20.3	0	0.00150
9	1	252	20.3	0	0.0123
10	1	862	35.5	0	0.00180
11	1	252	50.8	0	0.0193
12	1	252	35.5	0	0.0112
13	1	335	20.3	0	0.00960
14	1	335	35.5	0	0.0120
15	1	335	50.8	0	0.0261
16	1	335	66.0	0	0.0223
17	1	290	20.3	0	0.00970
18	1	290	35.5	0	0.0194
19	1	290	50.8	0	0.0219
20	1	290	66.0	0	0.0319
21	2	862	66.0	1	0.0217
22	2	252	66.0	1	0.0422
23	2	560	20.3	1	0.0119
24	2	862	50.8	1	0.0122
25	2	560	35.5	1	0.0192
26	2	560	50.8	1	0.0219
27	2	560	66.0	1	0.0281
28	2	862	20.3	1	0.00710
29	2	252	20.3	1	0.0158
30	2	862	35.5	1	0.00740

Run Nr.	Gruppe	A: Partikelgröße [nm]	B: Pigmentanteil [%]	C: DCS-Anteil [%]	Vernetzungsdichte [mol/cm ³]
31	2	252	50.8	1	0.0210
32	2	252	35.5	1	0.0219
33	2	335	20.3	1	0.00820
34	2	335	35.5	1	0.0138
35	2	335	50.8	1	0.0290
36	2	335	66.0	1	0.0475
37	2	290	20.3	1	0.00890
38	2	290	35.5	1	0.0214
39	2	290	50.8	1	0.0389
40	2	290	66.0	1	0.0473

Einfluss der Luftfeuchte und der Temperatur auf das Abrasionsvolumen

Es wurde ein Screening mit einem *two-level-factorial* Design durchgeführt. Die Faktoren wurden durch die zuvor durchgeführten Experimente unter Variation der Luftfeuchte und der Temperatur ermittelt. Die numerischen Faktoren waren dabei die Luftfeuchte und die Temperatur. Für die Luftfeuchte wurden eine Unter- und eine Obergrenze von 10 %rF und 70 %rF angegeben. Für die Temperatur wurden eine Unter- und eine Obergrenze von 25 °C und 70 °C angegeben. Zur Charakterisierung des Systems wurde ein 2FI Design mit 8 Versuchen verwendet (Tab. 6.6). An dem erstellten Modell wurde keine Transformation durchgeführt.

Tab. 6.6. Darstellung des Versuchsplans zur Untersuchung der Abriebfestigkeit von PVA-Filmen bei unterschiedlichen Luftfeuchten mit der Run-Nummer, den Faktoren Temperatur und Luftfeuchte und dem Zielwert dem Abrasionsvolumen.

Run Nr.	A: Temperatur [°C]	B: Luftfeuchte [%rF]	Abrasionsvolumen [mm ³]
1	25	70	58.2231
2	70	70	914.754
3	70	10	362.331
4	70	50	703.573
5	25	10	446.423

Run Nr.	A: Temperatur [°C]	B: Luftfeuchte [%rF]	Abrasionsvolumen [mm ³]
6	70	30	654.63
7	25	30	395.086
8	25	50	209.488

Untersuchung des Abriebes von PVA-Filmen

Zunächst erfolgte das Probenschneiden mit einem Laser der Firma Versa. Die Bedienung des Lasers erfolgte über das Programm Universal Laser Systems Version VLS6.60. Die Proben hatten eine Länge von 1.5 mm und eine Breite von 0.6 mm. Die Dicke der Proben betrug 5 µm. Die Proben wurden sofern nicht anders erwähnt bei 25 °C und 50 %rF vor der tribologischen Messung konditioniert. Für die tribologische Untersuchung wurden eine *ball-on-three-plates* Geometrie sowie einer *three-ball-on-a-plate* Geometrie der Firma ANTON PAAR verwendet. Es wurden Rheometer der Firma PHYSICA der Serie MCR 300 und der Firma Anton Paar der Serie MCR 302 und der Software RHEOPLUS Version 3.0 verwendet. Die Proben werden auf Teflon-Plättchen mit den Maßen 1.5 mm und 0.6 mm aufgeklebt. Die tribologische Untersuchung ist in drei Schritte unterteilt. Die Proben werden zunächst bei der Messtemperatur temperiert. Hierbei drückt für 900 s die *ball*-Geometrie mit einer Kraft von 2 N auf die drei Probenplatten. Es folgt die Einlaufphase. Hierbei drückt die *ball*-Geometrie für 60 s mit 2 N auf die Probenplatten. Die Drehgeschwindigkeit beträgt 0.17 m/min. Anschließend wird die tribologische Messung durchgeführt. Hierbei werden die Proben für 210 s mit 2 N durch die ball-Geometrie belastet. In dieser Phase wird eine Geschwindigkeitsrampe mit Geschwindigkeiten von 0.17 m/min und 16.9 m/min gefahren. Die Untersuchung der Oberflächentopographie erfolgte mittels eines Interferometers der Firma ZYGO und der zugehörigen Software Mx. Das verwendete Equipment zur Herstellung von Probekörpern, zur Vermessung des Polymerfilms und zur Untersuchung der Abriebposition ist in Abb. 6.6 dargestellt.



Abb. 6.6. Darstellung des verwendeten Equipements zur Herstellung von Probekörpern (l), zur Messung des Abriebes (m) und zur Untersuchung der Abriebpositionen (r).

Bestimmung des Abriebvolumens

Die Bestimmung des Abriebvolumens erfolgte mithilfe eines NEXVIEW Weißlichtinterferometers der Firma ZYGO und der Software Mx. Mithilfe der Software konnte nach der Aufnahme des Interferogramms die Basislinie eingestellt werden. Im Anschluss wird das Volumen ober- und unterhalb der Basislinie bestimmt. Das Volumen unterhalb der Basislinie entspricht dem Volumen der Abriebposition (Abb. 6.7).

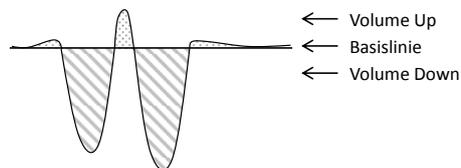


Abb. 6.7. Darstellung des Volumens ober- und unterhalb der Basislinie zur Bestimmung des Abriebvolumens.

Durchführung der Quellung bei unterschiedlichen Luftfeuchten

Die Quellung von Polymerfilmen erfolgte bei Luftfechtigkeiten von 11.3 %rF bis 97.6 %rF. Die Luftfeuchten wurden mithilfe von gesättigten Salzlösungen eingestellt. Die verwendeten Salze und die über der Lösung resultierenden Luftfeuchten sind in Tab. 6.7 dargestellt.

Tab. 6.7. Verwendete Salze zur Herstellung der gesättigten Salzlösungen und die resultierenden Luftfeuchten über der Lösung bei 20 °C und 25 °C.

Ges. Salzlsg.	rel. Luftfeuchte (20 °C) [%]	rel. Luftfeuchte (25 °C) [%]
LiCl	11.3	11.3
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	54.4	52.9
NaBr	59.1	57.6
NaCl	75.7	75.3
K ₂ SO ₄	97.6	97.3

Für die Quellungsuntersuchung wurden 2 g der PVA-Kaolin-Dispersion in einer Aluschale dünn ausgestrichen und für 16 h im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Die Quellung bei unterschiedlichen Luftfeuchten erfolgte für 48 h in geschlossenen Behältern (Abb. 6.8).

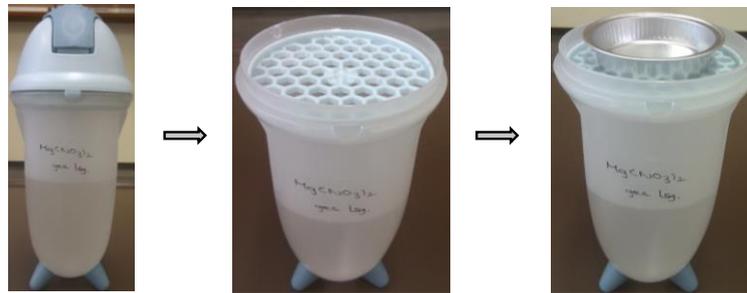


Abb. 6.8. Darstellung des Quellungsbehälters für Quellung bei unterschiedlichen Luftfeuchten: (l) geschlossen, (m) offen und ohne Probe, (r) offen und mit Probe.

Quellung zur Bestimmung der Vernetzung

Der Quellungsgrad aller Proben wurde in Abhängigkeit von der Versuchsreihe in Doppel- bis Fünffachbestimmung durchgeführt. Es wurden 2 g Polymerdispersion in einer Aluschale dünn ausgestrichen und für 5 h bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Proben wurden gewogen. Die Proben wurden für 96 h in luftdicht verschlossenen Kunststoffbehältern in 200 mL demineralisiertem Wasser gequollen (Abb. 6.9).



Abb. 6.9. Darstellung des Quellungsbehälters für Langzeitquellungen in Wasser.

Nach 96 h wurde der Probekörper aus dem Quellungsbehälter entfernt. Zur Entfernung des Wassers an der Oberfläche der Filme wurden die Probekörper für 2 min an der Luft abgetropft und anschließend gewogen (m_{Quellung}). Zur Bestimmung des Trockengewichtes wurde der Probekörper bei 100 °C für mindestens 12 h getrocknet und anschließend gewogen (m_{Trocken}).

7. AUSBLICK

Reaktiv geblendete Polymerfilme wiesen in dieser Arbeit die besten Barriere- und Abrasionseigenschaften auf. Hierbei konnte gezeigt werden, dass insbesondere reaktiv geblendete Polymerdispersionen auf der Basis von funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa Kern-Schale-Schale Systemen zu einem geschlossenen Film mit ausgezeichneten Materialeigenschaften führte. Das Blenden der Dispersionen mit Lösungspolymeren wie beispielsweise PeMA und PVA resultierte hingegen in einer Phasenseparation der beiden Polymerarten. Trotz Phasenseparation wiesen letztere geblendete Filme dennoch moderate bis gute Barriere- sowie Abrasionseigenschaften auf. Eine Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Lösungspolymeren wie das in 5.1 untersuchte PVA könnte hierbei durch das reaktive Blenden mit anderen Lösungspolymeren erzielt werden.

Die Hauptkomponente der Kern-Schale-Schale Systeme bildete mit 78 % das Vinylacetat-VeoVa 10 Copolymer, welches im Rahmen dieser Arbeit als Modellsystem für Vinylacetat-Ethylen (EVA) verwendet wurde. Für die großtechnische Anwendung ist der Einsatz von EVA Copolymeren im Vergleich zu Vinylacetat-VeoVa 10 hinsichtlich der Kosteneffizienz von Vorteil. Vinylacetat-VeoVa 10 und EVA Copolymere besitzen ähnliche Eigenschaften, sodass die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse auf das EVA System übertragen werden können.

Die entwickelte Rezeptur besaß des Weiteren im Hinblick auf die pH-Stabilität und die Latenzzeit einen relativ hohen Anteil des nicht-ionischen Emulgators Tween 20 (8 m% bezogen auf das Monomer, 21.0 mM). Aufgrund dessen war die Herstellung der Formulierung mit einer Schaumbildung verbunden, was insbesondere aufgrund des Viskositätsanstiegs hinsichtlich der Streichfarbenapplikation von Nachteil ist. Die Formulierungen wurden in dieser Arbeit mit einem Visco Jet Rührer angefertigt, um die Schaumbildung auf einem Minimum zu halten. Im Hinblick auf den Scale-up in den Produktionsmaßstab sowie die Verarbeitung während der Produktion wäre der Einsatz eines Entschäumers von großem Interesse. Zu empfehlen sind hierbei, aufgrund der Anwendung der Beschichtung im Lebensmittelbereich, beispielsweise die mineralölfreien Entschäumer der Firma Münzing (Agitan E256, Agitan 352, Agitan 120).

Im Anschluss an die Vervollständigung der Rezeptur durch Austausch des Modell- gegen das EVA-System und durch Ergänzung der Formulierung durch einen Entschäumer sollten Rezeptur sowie Formulierung in den Technikumsmaßstab umgesetzt werden. Die Eignung der Streichfarbe sollte im Anschluss auf dem vom Kooperationspartner vorgesehenen Substrat in einer Technikumsstreichmaschine untersucht werden. Nach erfolgreicher Umsetzung von Streichfarbenherstellung und -applikation kann der Scale-up in den Produktionsmaßstab erfolgen.

8. DANKSAGUNG

Mein erster Dank geht an Herrn Professor H.-U. Moritz und Dr. W. Pauer für die Bereitstellung des interessanten Themas, die Unterstützung und die anregenden Gespräche während der gesamten Arbeit. Sie ermöglichten mir eine sehr große Freiheit bei der Bearbeitung des Projekts, was mir viel Spielraum in der kreativen Entwicklung des Themas verschaffte. Herrn Professor G. A. Luinstra möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Frau Professor C. Leopold und Herrn Priv. Doz. Dr. C. Wutz danke ich für die Teilnahme an meiner Disputation. Herrn Professor Dr.-Ing. E. Kuhn danke ich für die Möglichkeit, einen Teil meiner Arbeit an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften am Department für Maschinenbau und Produktion durchführen zu dürfen. Herrn Dipl.-Ing. T. Rieling danke ich des Weiteren für die Einführung in die Tribologie, die Unterstützung und das Vertrauen bei meinen Arbeiten im Labor für Maschinenelemente und Tribologie. Dem Kooperationspartner danke ich für die Bereitstellung von Ressourcen und der Möglichkeit an diesem vielseitigen Projekt zu arbeiten.

Ein großer Dank gilt den Professoren Herrn Moritz und Herrn Luinstra sowie den ehemaligen Doktoranden Olga Dulachyk, Lena Mietzker, Dr. Peter Bröge, Dr. Marco Albuszis und Dr. Benjamin Nörnberg, die mein Interesse an der technischen und makromolekularen Chemie geweckt und durch die Erweiterung meiner Aufgabenbereiche stetig gefördert haben. Ich bedanke mich zudem bei Herrn Professor H.-U. Moritz für die Unterstützung meiner wissenschaftlichen Entwicklung im Rahmen eines Auslandssemesters. Frau Professor P. Mehrkhodavandi sowie Herrn Prof. Savvas Hatzikiriakos danke ich zudem für die Möglichkeit der Bearbeitung eines eigenständigen Projektes in ihren Arbeitskreisen in der anorganischen Chemie sowie chemischen und biologischen Verfahrenstechnik an der University of British Columbia in Vancouver (Kanada).

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises Moritz für die freundliche und offenherzige Aufnahme. Insbesondere möchte ich Eugen Fomenko und Adrian Ketelsen für Ratschläge und ihre Unterstützung während der Arbeit aber auch die gemeinsamen Stunden beim Mittagessen und zum Feierabend danken. Bei Jakob Marbach möchte ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser und der letzten Arbeiten bedanken. Ich danke zudem meinem permanenten Laborpartnern Mario Quade, Nicole Monien, Michael Gröger sowie Lasse Finzel für die schöne Zeit, die Unterstützung und den fachlichen Austausch. Ich bedanke mich zudem bei allen anderen, die mit mir durch meine Delokalisierung über das gesamte Institut in diversen Räumen zusammengearbeitet haben.

Ein großer Dank geht an meine Praktikanten Patrick Cieslik, Boro Maksimovic, Johanna Jeske, Sönke Jahn und Eden Rivers für ihre experimentelle Unterstützung im Rahmen zahlreiche Forschungspraktika und Abschlussarbeiten. Ich möchte hierbei insbesondere Eden Rivers danken,

die sich aus Seattle zu uns nach Hamburg gesellt hat und mich mit vielen relevanten Arbeiten unter äußerster Sorgfalt in der rasanten Endphase der Promotion unterstützt hat. Ich hoffe, dass ich euch genauso unterstützt habe wie ihr mich.

Eugen Fomenko, Adrian Ketelsen, Suki Albers, Thomas Hellwig, David Uwe Meis und Jakob Marbach danke ich für die gemeinsamen Stunden in den schönen und den schweren Zeiten (Prüfungsvorbereitungen) des Studiums und der Promotion. Eugen Fomenko, Adrian Ketelsen und Suki Albers (die ich zufällig nur wenige Tage vor dem Studium kennengelernt habe) danke ich zudem für ihre Offenherzigkeit und Freundschaft, die mein gesamtes Studium sehr bereichert haben. Ich danke Katharina Jörg, Aline Selke, Daniel Szopinski und Jakob Marbach für die Sushi-Orgien im 4mosa und die Ape Aktion + Baby Peach Abende.

Weiterhin möchte ich mich bei Kathleen Pruntsch für den reibungslosen Ablauf beim Bestellwesen bedanken. Michael Gröger, Stephan Bleck, Katrin Rehmke und Renate Walter danke ich für die schnelle Messung meiner GPC-, DSC-, TGA- und SEM-Proben und so manchem nützlichen Ratschlag. Peter Harry und dem gesamten Team der TMC-Werkstatt danke ich für ihre Ideen und die schnelle Anfertigung bei einer Vielzahl von Aufträgen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinem Lebensgefährten Jakob bedanken, die mich während der letzten acht Jahre fortwährend bestärkt und mir viel Geduld entgegen gebracht haben.

9. ANHANG

A1 Gefahrstoffverzeichnis

Im Folgenden sind die verwendeten Substanzen sowie Gefahrenpiktogramme und H- und P-Sätze dargestellt (Tab. 9.1).

Tab. 9.1. Verwendete Chemikalien, Gefahrenpiktogramme und H- sowie P-Sätze.¹⁷⁹

Chemikalien	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Aceton		225-319-336	210-280-304+340+312-305+351+338-337+313-403+235
Adipinsäuredihydrazid	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.		
Ammoniak		290-314-335-400	273-280-301+330+331-304+340-305+351+338-308+310
Ammoniumperoxodisulfat		272-302-315-317-319-334-335	220-261-280-305+351+338-342+311
Aquacer 1547		315-318	264-280-305+351+338-310-332+313-362
ASP 602	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
ASP G90	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Barrisurf LX	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Diacetonacrylamid		302	
Diaminooctan		314	280-305+351+338-310
Dimethylpolyethylenglykol	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Essigsäure		226-314	210-260-280-303+361+353-305+351+338-370+378
Ethylacetat		225-319-336	210-305+351+338-370+378-403+235
Florisil	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		

Chemikalien	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Glycidylmethacrylat		302+332-311-314- 317-341-350- 360F-370	201-260-280- 305+351+338-310
Heavy Powder	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Hydroxyethylmethacrylat		315-317-319	261-264-280- 333+313-337+313- 262+264
Kaliumsulfat	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Lithiumchlorid		302-315-319	301+312+330- 305+351+338
Magnesiumnitrat	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Maleinsäure		302+312-315-317- 318-335	280-301+312+330- 305+351+338+310
Methylacrylat		225-302+31-315- 317-319-331-335- 412	210-261-273-280- 305+351+338-311
Methacrylsäure		302+332-311-314- 335	261-280-305+351- 338-310
Methylmethacrylat		225-315-317-335	210-280-370+378- 403+235
Mikrokristalline Cellulose	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Nanokristalline Cellulose	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumbromid	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumchlorid	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydrogencarbonat	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydroxid		290-314	280-303+361+353- 304+340+310- 305+351+338
n-Heptan		225-304-315-336- 410	210-301+310+331- 370+378-403+235
Polyethylen	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.		
Polyethylen-co- Maleinsäureanhydrid		319	305+351+338
Polymethylmethacrylat	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Polystyrol	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Polyvinylacetat	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		

Chemikalien	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Polyvinylalkohol	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Rizinusöl	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Sodiumdodecylbenzylsulfat		302-315-318	280-301+312+330-305+351+338+310
Sodiumdodecylsulfat		228-302+332-315-318-335-412	210-261-264-280-305+351+338+310-370+378
Styrol		226-315-319-332-362d-372	201-210-304+340+312-308+313
Tafigel PUR 41	Das Produkt ist gemäß CLP-Verordnung nicht eingestuft		
Tafigel PUR 80	Das Produkt ist gemäß CLP-Verordnung nicht eingestuft		
Toluol		225-304-315-336-361d-373	210-260-280-301+310-331-370+378
Triton X 100		302-315-318-410	264-273-280-305+351+338+310-391-501
Triton X 405		302-315-318-410	264-273-280-305+351+338+310-391-501
Tween 20	Kein Gefahrstoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Vinylacetat		225-332-335-351-412	210-261-273-304+340+312-403+235
Veova10		410	273-391-501

A2 Verwendete KMR Stoffe

Im Folgenden sind die verwendeten KMR Substanzen sowie die Anzahl der Experimente dargestellt (Tab. 9.2).

Tab. 9.2. Verwendete KMR-Substanzen und Experimente.

CAS-Nr.	Chemikalie und Kategorie	Prozedur und Menge	Anzahl der Experimente
108-05-4	Vinylacetat (Kat. 2)	Polymerisation, 300 g	150
7727-54-0	Glycidylmethacrylat (Kat. 1B)	Polymerisation, 50 g	40

A3 Ergebnisse und Diskussion

A3.1 PVA-basierte Beschichtungen

Ergebnisse zur Wurzeltransformation des in 5.1.2 beschriebenen Modells.

Es wurde eine Wurzeltransformation durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse wurden anschließend erneut hinsichtlich der Varianz (ANOVA) untersucht. Die Faktoren Pigmentgröße und Pigmentanteil wiesen weiterhin Wahrscheinlichkeitswerte (*p-values*) von kleiner 0.0001 auf. Das Modell musste um den kategorischen Faktor *C* reduziert werden, da die Kalkulation des Einflusses des Vernetzers zu der Beeinflussung von *A* und *B* führen kann. Ein sogenannter *aliased* Term weist auf eine komplexe Interaktion hoher Ordnung zwischen den Faktoren hin. Die Ergebnisse der ANOVA wie beispielsweise die *p-values* der Faktoren und ihre zugehörigen Modellkoeffizienten in den *coded* und den *actual* Werten sind in der Tab. 9.3 dargestellt.

Tab. 9.3. Wahrscheinlichkeitswerte für die statistisch signifikanten Terme und Modellkoeffizienten in der codierten und realen Form für die Gruppe 1 (DCS-Anteil = 0) und die Gruppe 2 (DCS-Anteil = 1) für die Beschreibung der Vernetzungsdichte unter Ausschluss des kategorischen Faktors DCS-Anteil.

Parameter	<i>p-value</i>	Koeffizient	Codiert	Real
Modell (Subplot)	< 0.0001	a_0	+ 0.1269	+ 0.087244
Pigmentgröße	< 0.0001	a_1	- 0.0225	- 0.000074
Pigmentanteil	< 0.0001	a_2	+ 0.0428	+ 0.001873
R ² = 0.822				

Die transformierte Formel ist in Gl. 9.1 dargestellt.

$$\sqrt{SI} = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot B \quad \text{Gl. 9.1}$$

Tab. 9.4. Gemittelte Glasübergangstemperaturen von PVA-Kaolin-Dispersionen mit Pigmenten unterschiedlicher Partikelgröße (252 nm - 862 nm) und variierten Pigmentanteilen (20.3 % - 66.0 %) und ohne Zugabe von DCS als Vernetzer.

Pigmentanteil [%]	Partikelgröße [nm]				
	252	290	335	560	862
20.3	81.3	80.5	85.5	82.5	85.3
35.5	80.1	80.4	85.1	84.6	82.6
50.8	82.3	82.3	84.5	82.4	82.7
66.0	83.5	81.7	80.7	83.4	83.7

Tab. 9.5. Gemittelte Glasübergangstemperaturen von PVA-Kaolin-Dispersionen mit Pigmenten unterschiedlicher Partikelgröße (252 nm - 862 nm) und variierten Pigmentanteilen (20.3 % - 66.0 %) und unter Zugabe von 4% DCS als Vernetzer bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil.

Pigmentanteil [%]	Partikelgröße [nm]				
	252	290	335	560	862
20.3	84.9	86.7	86.3	84.2	81.2
35.5	86.8	86.0	84.9	85.0	82.1
50.8	83.1	82.6	82.5	83.6	80.6
66.0	86.0	82.0	81.7	80.7	80.4

A3.2 Kommerzielle wässrige Binder

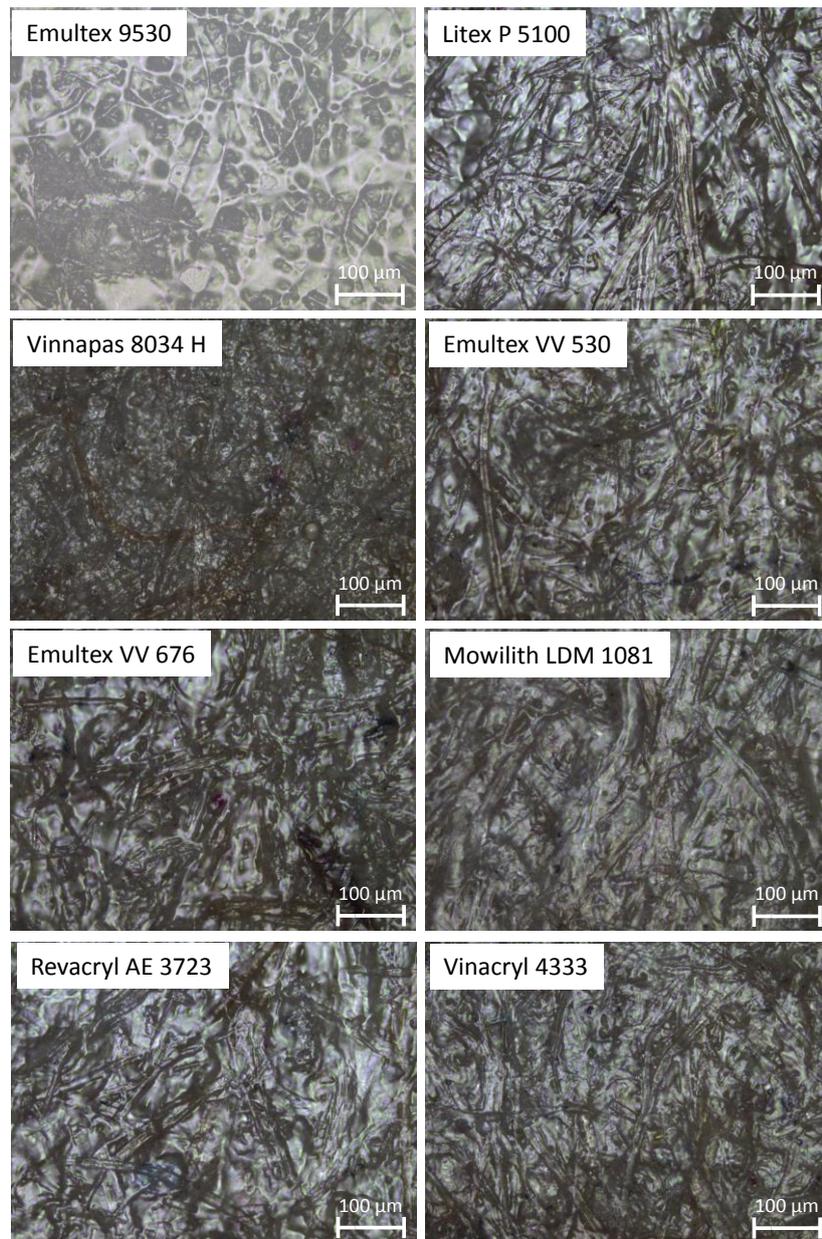


Abb. 9.1. Mikroskopaufnahmen von einer Beschichtung mit Fehlstellen; Aufnahmen von M. BENDIG.

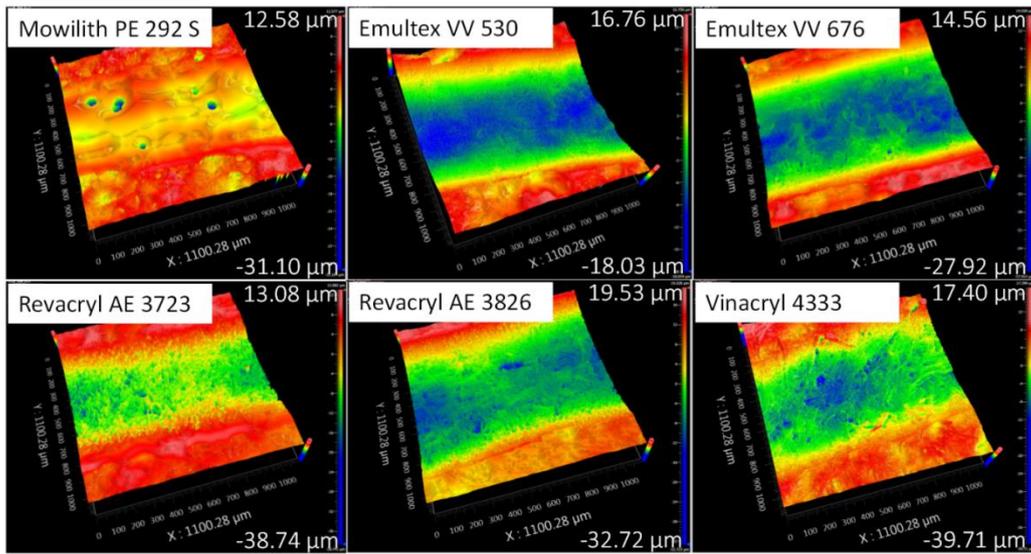


Abb. 9.2. Darstellung der Interferogramme für das tribologisch untersuchte unbeschichtete ColorCopy Papier und die untersuchten Beschichtungsmuster basierend auf den kommerziellen Dispersionsfarben Mowilith PE 292 S, Emultex VV 530, Emultex VV 676, Revacryl AE 3723, Revacryl AE 3826, Vinacryl 4333.

A3.3 Herstellung von maßgeschneiderten Beschichtungen

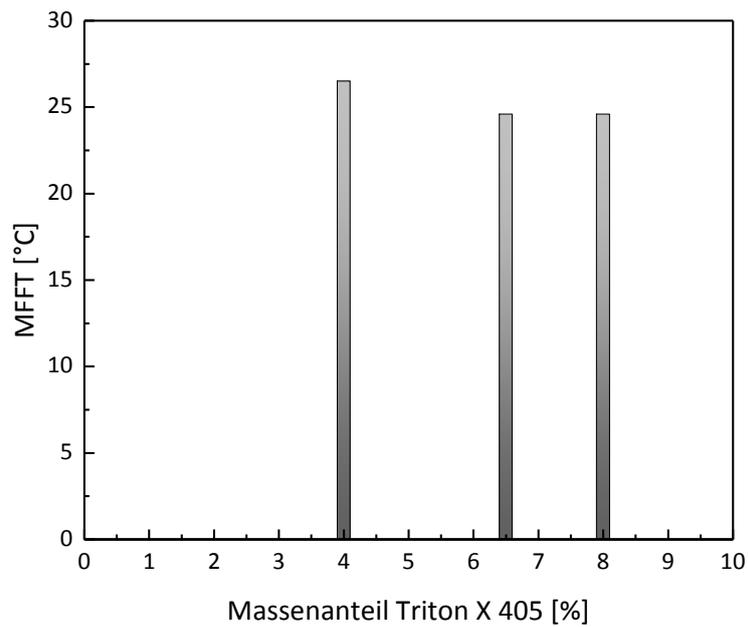


Abb. 9.3. Minimale Filmbildtemperatur von Triton X 405 stabilisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-GMA/MMA Kern-Schale-Schale Dispersionen mit Triton X 405 Massenanteilen von 2.5 % bis 8 % (31.4 mM - 100 mM).

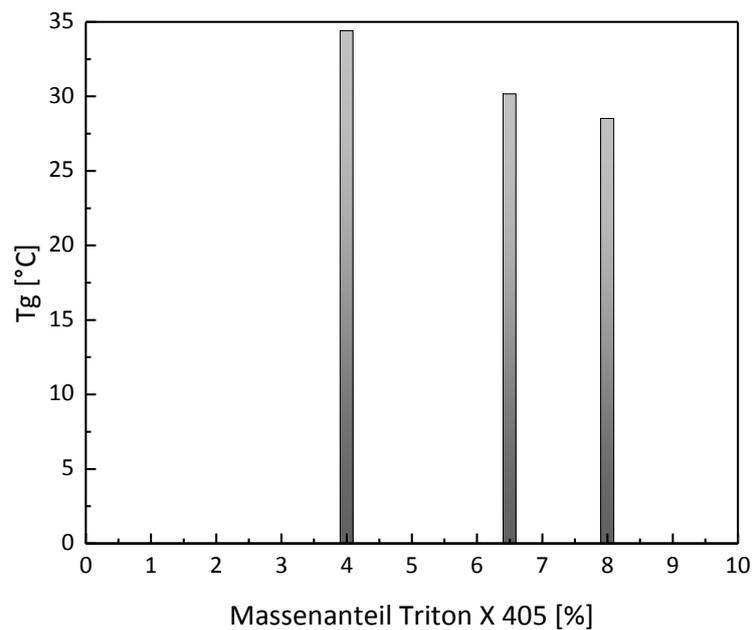


Abb. 9.4. Glasübergangstemperatur von Triton X 405 stabilisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10-GMA/MMA Kern-Schale-Schale Dispersionen mit Triton X 405 Massenanteilen von 2.5 % bis 8 % (31.4 mM - 100 mM).

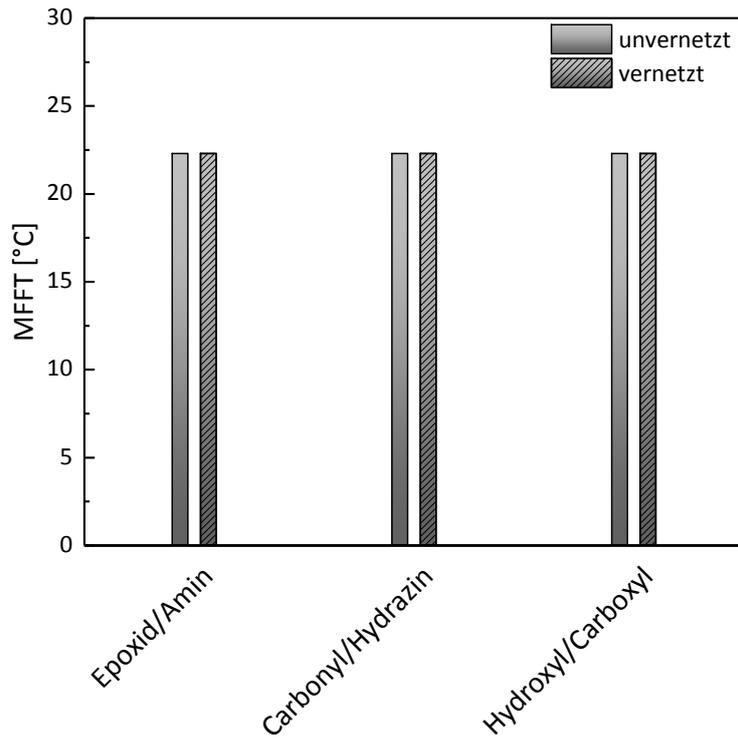


Abb. 9.5. Minimale Filmbildtemperatur von unvernetzten und vernetzten GMA/MMA-, DAAM/MMA-, HEMA/MA und MAA/MA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Kern-Schale-Dispersionen mit einem Tween 20 Massenanteil von 8 % (20.5 mM) und mit einem Vernetzer/funktionelle Gruppe Mol-Verhältnis von 1.

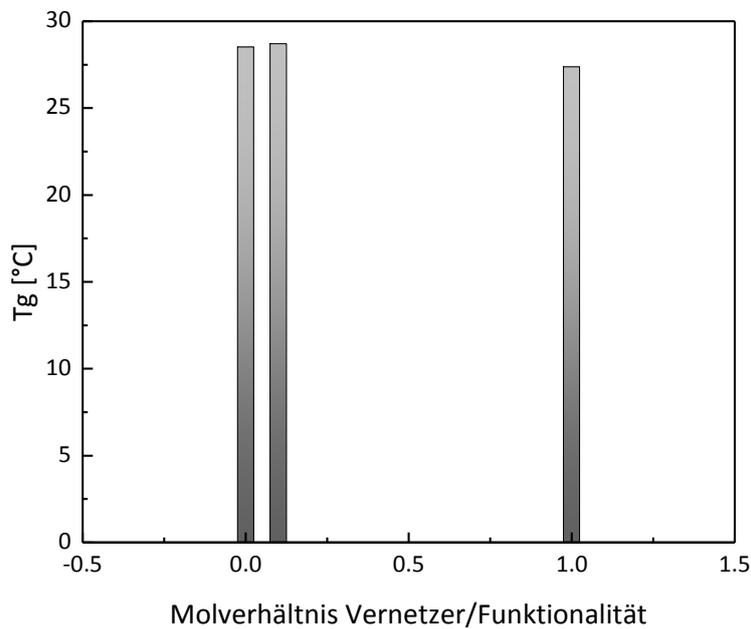


Abb. 9.6. Glasübergangstemperatur von unvernetzten und vernetzten GMA/MMA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Kern-Schale-Dispersionen mit einem Tween 20 Massenanteil von 8 % (20.5 mM) und mit einem Vernetzer/funktionelle Gruppe Mol-Verhältnis von 0 bis 1.

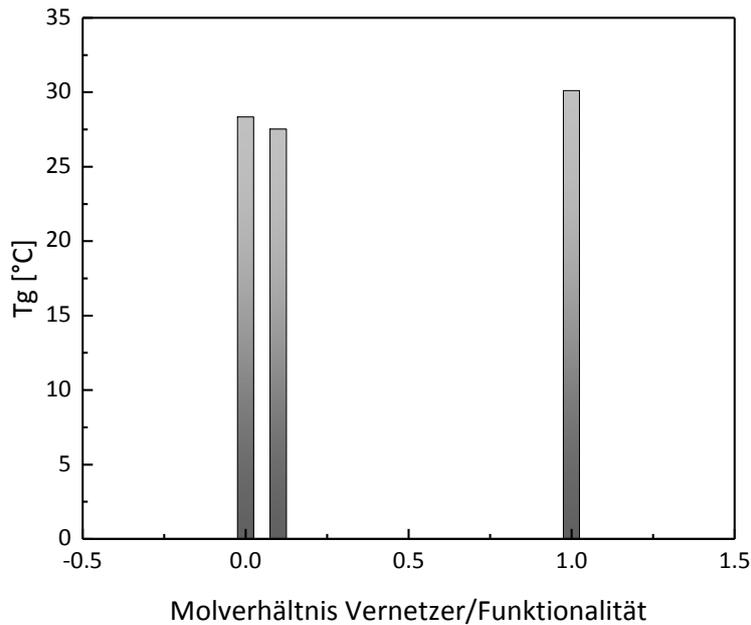


Abb. 9.7. Glasübergangstemperatur von unvernetzten und vernetzten DAAM/MMA-funktionalisierten Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 Kern-Schale-Schale Dispersionen mit einem Tween 20 Massenanteil von 8 % (20.5 mM) und mit einem Vernetzer/funktionelle Gruppe Mol-Verhältnis von 0 bis 1.

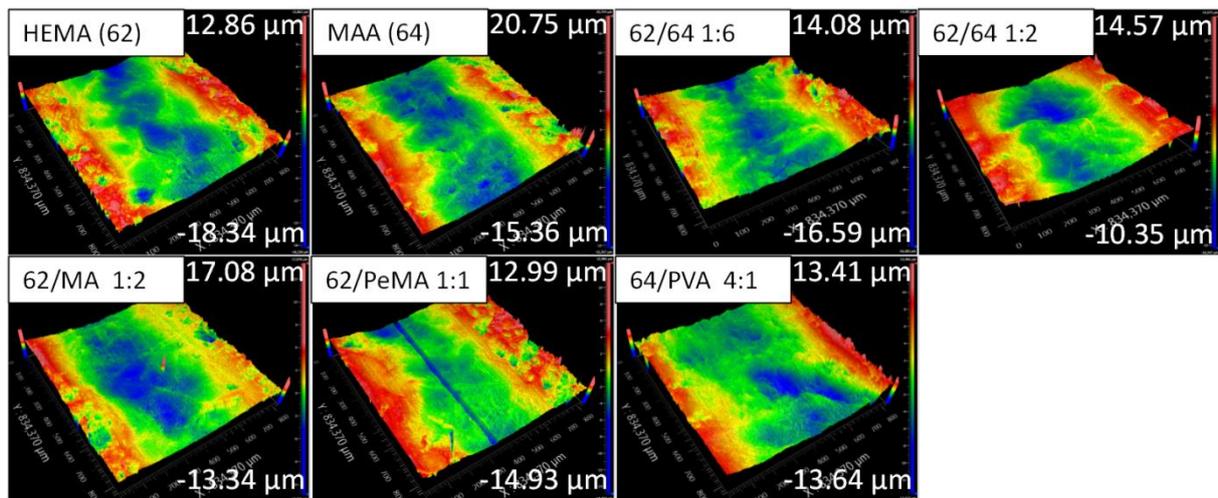


Abb. 9.8. Darstellung der Interferogramme für die tribologisch untersuchte HEMA- und MAA-funktionalisierte Polymerfilme auf der Basis von Polystyrol-Vinylacetat/VeoVa10 sowie der Polymerblends; Formulierung basierend auf F₁: 30.7 m% Kaolin, 0.3 m% Tafigel-Verdicker (41, 80), 69m % Polymer; die m% beziehen sich auf den Gesamtfeststoffanteil; es handelt sich um geblendete und vernetzte Polymerfilme; das molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA- und MAA-funktionalisierten Dispersionen betrug 2 bis 6; molare COOH/OH-Verhältnis von HEMA-funktionalisierten Dispersionen und Maleinsäure von 2; PVA (Selvol 107) und PeMA wurden in einem Massenverhältnis von 1:1 bzw. 4:1 zur HEMA- bzw. MAA-funktionalisierten Dispersion gegeben.

A4 Literatur

- 1 Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers, in *Plastics – the Facts 2017*, 22.
- 2 D. Panaitescu, A. Frone, M. Ghiurea, C. Spataru, C. Radovici and M. Iorga, in *Advances in Composites Materials - Ecodesign and Analysis*, 2010, 103–122.
- 3 D. Achilias, in *Material Recycling - Trends and Perspectives*, ed. D. Achilias, 2012, 18.
- 4 P. Betz and A. Bartelt, *Prog. Org. Coatings*, 1993, **22**, 27–37.
- 5 E. Gögebakan, M. Kumpugdee-Vollrath and J. Krause, in *Easy Coating*, 2011, 211–226.
- 6 K. Khwaldia, E. Arab-Tehrany and S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2010, **9**, 82–91.
- 7 J. Rhim, J. Lee and S. Hong, *Packag. Technol. Sci.*, 2007, **20**, 393–402.
- 8 C. Andersson, *Packag. Technol. Sci.*, 2008, **21**, 339–373.
- 9 K. Marsh and B. Bugusu, *J. Food Sci.*, 2007, 72, 39–55.
- 10 T. Leahy and P. Polman, in *A Global Language for Packaging and Sustainability: A framework and a measurement system for our industry*, 2011, 4–16.
- 11 GVM, in *Recycling-Bilanz für Verpackungen Zuverlässige Zahlen für zukunftsweisende Entscheidungen*, 2015, 2.
- 12 W. Klöpffer, H. Garvens and R. Frischknecht, in *Using Carton Packaging saves CO2 Emissions by up to 60 per Cent*, 2012, 4.
- 13 Verband Deutscher Papierfabriken e.V., in *Papier Kompass 2016*, 2016, 2.
- 14 Rexam, in *Rexam consumer packaging report 2011/12 - packaging unwrapped*, 2011, 3.
- 15 R. Catal and R. Gavara, *Food Sci. Technol. Int.*, 1996, **2**, 281–291.
- 16 J. Vyorykka, K. Zuercher and D. Malotky, in *PaperCon 2011*, 2011, 1051–1058.
- 17 M. de Fátima Poças and T. Hogg, *Trends Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 219–230.
- 18 D. Aldana, E. Villa, M. De Dios Hernandez, G. Sanchez, Q. Cruz, S. Gallardo, H. Castillo and L. Casarrubias, *Polymers (Basel)*, 2014, **6**, 2386–2403.
- 19 J. Rabasco, EP1498544A1, Polymer Emulsion Coatings for Cellulosic Substrates with Improved Barrier Properties, 2005, 2–3, 15.

- 20 F. Ramirez, G. Alex, WO2014128653A1, Paper and cardboard packaging with barrier coating, 2014, 19–21.
- 21 T. Duncan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **363**, 1–24.
- 22 H. Kjellgren, in *Barrier properties of greaseproof paper*, 2005, 8.
- 23 R. Kean, B. Miksic and M. Kharshan, *Improved Packaging Materials made from Barrier Coated Paper*, St. Paul, 2015.
- 24 V. Rastogi and P. Samyn, *Coatings*, 2015, **5**, 887–930.
- 25 F. Brodin, Ø. Gregersen and K. Syverud, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 2014, **29**, 156–166.
- 26 R. Bollström, A. Määttänen, D. Tobjörk, P. Ihalainen, N. Kaihovirta, R. Österbacka, J. Peltonen and M. Toivakka, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 2009, **10**, 1020–1023.
- 27 Mitsubishi Paper Mills, US4440827A, Process for Producing Recording Paper for Ink Jet Recording and Optical Bar Code Printing, 1983, 1–3.
- 28 J. Han and J. Krochta, *Trans. ASAE*, 1999, **42**, 1375–1382.
- 29 H. Lee, M. Joyce and P. Fleming, *J. Imaging Sci. Technol.*, 2005, **49**, 54–60.
- 30 Mitsubishi Paper Mills, US4370389A, Coated Paper of Improved Printability, 1981, 1–3.
- 31 P. Fardim, *SSRN*, 2002, **9**, 34–45.
- 32 BASF, US4908240A, Printability of Paper, 1988, 1–3.
- 33 C. J. Ridgway and P. A. C. Gane, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2004, **25**, 469–480.
- 34 Stora Enso, in *Barrier Coating Options*, Helsinki, 2016, 2–5.
- 35 R. Lorenzini, K. Fiselier, M. Biedermann, M. Barbanera, I. Braschi and K. Grob, *Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, 2010, **27**, 1765–1774.
- 36 B. Simpson, in *Proceedings of the Mineral Oil Cross Industry Issues (MOCRINIS) Workshop*, 2013, 4–10.
- 37 M. Biedermann and K. Grob, *Eur. Food Res. Technol.*, 2010, **230**, 785–796.
- 38 K. Bhunia, S. Sablani, J. Tang and B. Rasco, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2013, **12**, 523–545.
- 39 B. Aurela, H. Kulmala and L. Söderhjelm, *Food Addit. Contam.*, 1999, **16**, 571–577.

- 40 W. Summerfield and I. Cooper, *Food Addit. Contam.*, 2001, **18**, 77–88.
- 41 E. Fasano, F. Bono-Blay, T. Cirillo, P. Montuori and S. Lacorte, *Food Control*, 2012, **27**, 132–138.
- 42 UPM-Kymmene Corporation, in *So entsteht Qualitätspapier*, Helsinki, 2005, 17.
- 43 M. Winnik, *J. Coatings Technol.*, 2002, **74**, 49–63.
- 44 M. Winnik, in *Film Formation in Waterborne Coatings*, Toronto, 1996, 51–63.
- 45 C. Menzel and K. Koch, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 41190.
- 46 C. Murphy, J. Fabri, WO 2009/051653 A1, Coatings to increase Water and Grease Resistance of porous Materials and Materials having such Protection, 2013, 1–3.
- 47 D. Aldana, E. Villa, M. De Dios Hernandez, G. Sanchez, Q. Cruz, S. Gallardo, H. Castillo and L. Casarrubias, *Polymers (Basel)*, 2014, **6**, 2386–2403.
- 48 R. R. Eley, *Rheol. Rev.*, 2005, **3**, 173–240.
- 49 C. Andersson, M. Ernstsson and L. Jarnstrom, *Packag. Technol. Sci.*, 2002, **15**, 209–224.
- 50 Y. Li and B. H. He, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **233–235**, 1608–1613.
- 51 I. Alig, H. Pasch, J. Janca and W. Kulicke, in *Fundamentals of Latex Film Formation*, 2003, 4, 29–94, 138.
- 52 M. Tirumkudulu and W. Russel, *Langmuir*, 2004, **20**, 2947–2961.
- 53 R. Myers and R. Schultz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, **8**, 755–764.
- 54 P. Steward, J. Hearn and M. Wilkinson, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **86**, 195–267.
- 55 T. Balan, C. Guezennec, R. Nicu, F. Ciolacu and E. Bobu, *Cellul. Chem. Technol.*, 2015, **49**, 607–615.
- 56 N. A. Swartz and T. L. Clare, *Electrochim. Acta*, 2012, **62**, 199–206.
- 57 R. Ahvenainen, in *Novel Food Packaging Techniques*, 2003, 1.
- 58 SIG, in *Europe-wide life-cycle assessment of packaging for long-life food*, 2013, 2.
- 59 European Paper Recycling Council, in *European Declaration on Paper Recycling*, 2016, 1–8.
- 60 CEPI, in *Key Statistics 2015*, 2016, 32.

- 61 E. Golan, B. Krissoff, U. States, F. Kuchler, L. Calvin, K. Nelson and G. Price, *Econ. Res. Serv. US Dep. Agric. Agric. Econ. Rep.*, 2004, **830**, 56.
- 62 M. Biedermann, J. E. Ingenhoff, G. Dima, M. Zurfluh, S. Biedermann-Brem, L. Richter, T. Simat, A. Harling and K. Grob, *Eur. Food Res. Technol.*, 2013, **236**, 459–472.
- 63 R. Franz and F. Welle, in *Mineral Oil Components from Cardboard Packaging Materials*, 2012, 38–40.
- 64 T. Schuman, M. Wikstr and M. Rigdahl, *Prog. Org. Coatings*, 2004, **51**, 228–237.
- 65 W. Kogler, M. Tietz and W. Auhorn, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, 5–6, 23–26.
- 66 G. Dima, A. Verzera and K. Grob, *Food Addit. Contam. Part A*, 2011, **28**, 1619–1628.
- 67 R. Wolf, in *TAPPI Place Conference*, 2010, 18.
- 68 B. Gregory, in *Extrusion Coating: A Process Manual*, 2005, 175–176.
- 69 M. Altug, in *An Experimental Investigation of Bevelled Blade Coating for Paper*, 1991, 1–10.
- 70 A. Savolainen, in *Paper Making Science and Technology*, 2., 1998, 67–72, 80–122, 111, 115.
- 71 E. Lehtinen, in *Papermaking Science and Technology*, Helsinki, 2009, 568–575, 661–664.
- 72 H. Yang and P. Jiang, *Langmuir*, 2010, **26**, 13173–13182.
- 73 P. Alam and M. Toivakka, *Mater. Des.*, 2009, **30**, 871–877.
- 74 M. Vähä-Nissi, K. Kervinen, A. Savolainen, S. Egolf and W. Lau, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**, 1958–1962.
- 75 O. E. Ernest, in *The Effect of Creasing and Calendering on Barrier Properties of Dispersion Coated Paperboards*, 2017, 56.
- 76 W. Lane, D. Moffatt, US3798111, Multiple Layer Decorated Paper, Laminate Prepared Therefrom and Process, 1998, 1–2.
- 77 H. Lindell, in *Coating and Lamination of Fiber Based Packaging Material Dispersion Coating*, 2011, 3–40.
- 78 P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini and R. d'Agostino, *Surf. Coatings Technol.*, 2003, **169–170**, 609–612.

- 79 Tellus Institute, in *Substitution Case Study: Alternatives To Solvent-Based Paints*, 1993, 3–15.
- 80 EBRD Sub Sector Environmental & Social Guideline, in *Paper Packaging and Products*, 2014, 1–12.
- 81 U. Désor, S. Krieger and H. Müller, in *Beschichtungen auf Dispersionsbasis*, Vincentz Network GmbH, 2016, 26–27, 113.
- 82 S. Bas, in *Synthesis of Hybrid Latexes and Polymerization Kinetics of Funtional Latexes*, 2009, 3, 58, 103, 290.
- 83 Tetrapak, 2016 Performance data - Volatile organic compounds (VOCs), <https://www.tetrapak.com/sustainability/environmental-impact/a-value-chain-approach/sustainability-measuring-and-reporting/performance-data>, (accessed 1 May 2018).
- 84 Ecolabelling, in *Grease-proof paper*, 2014, 3–28.
- 85 Y. Kumaki, M. Kakagoe, K. Gallagher, EP2894253A1, Greaseproof Paper Having Excellent Folding Resistance, 2015, 1–2.
- 86 T. Kimpimäki, M. Vähä-Nissi and A. Savolainen, in *Tappi 1997 Coating Conference Proceedings*, Atlanta, 1997, 259–264.
- 87 H.-J. Butt, R. Kuroпка and B. Christensen, *Colloid Polym. Sci.*, 1994, **272**, 1218–1223.
- 88 T. Kimpimäki, in *Papermaking Science and Technology*, Helsinki, 1998, 80–122.
- 89 K. Khwaldia, E. Arab-Tehrany and S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2010, **9**, 82–91.
- 90 IMERYS, Barrier Against Mineral Oil, <http://imerys-kaolin.com/europe-middle-east/en/applications/formulation-services/barrier-against-mineral-oil/>, (accessed 1 May 2018).
- 91 J. Lesage De La Haye, I. Martin-Fabiani, M. Schulz, J. L. Keddie, F. D’Agosto and M. Lansalot, *Macromolecules*, 2017, **50**, 9315–9328.
- 92 Malvern Instruments Limited, in *Whitepaper Optimizing Rheology for Paint and Coating Applications*, 2015, 1–14.
- 93 H. B. Yamak, in *Emulsion Polymerization*, 2013, 1–20.

- 94 S. Srivastava, *Des. Monomers Polym.*, 2009, **12**, 1–18.
- 95 H. J. Naghash, S. Mallakpour and N. Kayhan, *Polym. J.*, 2005, **14**, 211–222.
- 96 M. Gokmen and F. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 365–405.
- 97 N. Kessel, D. Illsley and J. Keddie, *J. Coatings Technol. Res.*, 2008, **5**, 285–297.
- 98 S. Bohórquez and J. Asua, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2008, **46**, 6407–6415.
- 99 F. Stjndardi and A. Zubir, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.*, 1985, **22**, 1647–1657.
- 100 Y. Chen, F. Jahanzad and S. Sajjadi, *Langmuir*, 2013, **29**, 5650–5658.
- 101 S. Sajjadi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **445**, 174–182.
- 102 S. Sajjadi, Y. Chen and F. Jahanzad, *Eur. Polym. J.*, 2016, **80**, 89–98.
- 103 N. Ballard, J. Urrutia, S. Eizagirre, T. Schäfer, G. Diaconu, J. De La Cal and J. Asua, *Langmuir*, 2014, **30**, 9053–9062.
- 104 S. Sajjadi and B. Brooks, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2000, **38**, 528–545.
- 105 K. Shaffie, A. Moustafa, N. Saleh and H. Nasr, *J. Am. Sci.*, 2010, **6**, 1202–1212.
- 106 M. Winnik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1997, **2**, 192–199.
- 107 W. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 381–382.
- 108 W. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1428–1444.
- 109 W. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 47.
- 110 W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3695–3702.
- 111 W. Smith and R. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 592.
- 112 X. Yuan, V. Dimonie, E. Sudol and M. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **88**, 1988–1999.
- 113 R. Gilbert, in *Emulsion Polymerization - A Mechanistic Approach*, 1995, 52–56, 313, 316–318.
- 114 R. Fitch, *Br. Polym. J.*, 1973, **5**, 467–483.
- 115 M. Ocepek, M. D. Soucek, P. Berce and L. Meng, *Macromol. Chem. Phys.*, 2015, **216**, 400–416.

- 116 S. Sajjadi, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2001, **39**, 3940–3952.
- 117 J. Asua, *Emuls. Polym. Process.*, 2015, 31–48.
- 118 H. Lange, in *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Renewable Raw Materials as Protective Colloids*, 2011, 40.
- 119 C. Kugge, in *Consolidation and Structure of Paper Coating and Fibre Systems*, 2003, 11,16.
- 120 BASF, in *Chemical Solutions for Emulsion Polymerization*, 2008, 2–3.
- 121 G. Wypych, *PVC Degrad. Stab.*, 2015, **56**, 25–45.
- 122 A. van Herk, in *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, 2007, 47, 71, 75, 94–95, 93–110, 124, 241.
- 123 P. Lovell, M. El-Aasser, D. Sudol, R. Ottewill, A. Dunn, R. Gilbert, E. Daniels, A. Klein, G. Poehlein, O. Schaffer, V. Dimonie, J. Schork, E. Schaller and M. Winnik, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, eds. P. Lovell and M. El-Aasser, 1997, 137, 456, 514, 633, 640–642.
- 124 T. Jamshaid, M. Eissa, Q. Lelong, A. Bonhommé, G. Augsti, N. Zine, A. Errachid and A. Elaissari, *Polym. Adv. Technol.*, 2017, **28**, 1088–1096.
- 125 A. Abdelrahman, S. Thickett, Y. Liang, O. Ornatsky, V. Baranov and M. Winnik, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4801–4813.
- 126 C. Tang, C. Zhang, J. Liu, X. Qu, J. Li and Z. Yang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5114–5120.
- 127 L. Bradley, K. Stebe and D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11437–11440.
- 128 D. Urban and D. Distler, in *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, 2002, 5.
- 129 P. Lovell, *Macromol. Symp.*, 1995, **92**, 71–81.
- 130 J. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1985, **72**, 161–198.
- 131 N. Vogel, U. Ziener, A. Manzke, A. Plettl, P. Ziemann, J. Biskupek, C. Weiss and K. Landfester, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2011, **2**, 459–472.
- 132 R. Eley, in *Paint and Coatings Testing Manual: 14th Edition of the Gardner-Sward Handbook*, 2006, 1–30.
- 133 M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1981, **19**, 1–8.

- 134 H. J. Butt and B. Gerharz, *Langmuir*, 1995, **11**, 4735–4741.
- 135 J. Keddie, P. Meredith, R. Jones and A. Donald, in *ACS Symposium Series: Film Formation in Waterborne Coatings*, 1996, vol. 648, 332–348.
- 136 I. Ludwig, W. Schabel, J. Castaing, P. Ferlin and M. Kind, in *6th European Coating Symposium*, 2005, 1–6.
- 137 A. Toussaint, M. De Wilde, F. Molenaar and J. Mulvihill, *Prog. Org. Coatings*, 1997, **30**, 179–184.
- 138 R. Armstrong and J. Wright, *Corros. Sci.*, 1992, **33**, 1529–1539.
- 139 J. Keddie, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 1997, **21**, 101–170.
- 140 J. Amalvy and D. Soria, *Prog. Org. Coatings*, 1996, **28**, 279–283.
- 141 M. Klopffer and B. Flaconneche, *Oil Gas Sci. Technol.*, 2001, **56**, 223–244.
- 142 J. Mark, in *The Polymer Data Handbook*, Cincinnati, 2., 1999, 534.
- 143 G. Robertson, in *Food Packaging Principles and Practice*, 2013, 537.
- 144 Z. Zhang, I. Britt and M. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 1866–1872.
- 145 N. Lavoine, I. Desloges, B. Khelifi and J. Bras, *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 2879–2893.
- 146 E. Gruber, in *Chemie der Oberflächenveredlung*, 2011, 1–23.
- 147 G. Bluvol, M. Kässberger and F. Reichhart, *O Pap.*, 2011, **72**, 55–59.
- 148 T. Schuman, A. Karlsson, J. Larsson, M. Wikström and M. Rigdahl, *Prog. Org. Coatings*, 2005, **54**, 360–371.
- 149 R. Sanderson and E. Immelman, *Desalination*, 1993, **90**, 15–29.
- 150 W. Dai and T. Barbari, *J. Memb. Sci.*, 1999, **156**, 67–79.
- 151 B. Bolto, T. Tran, M. Hoang and Z. Xie, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 969–981.
- 152 K. Yoon, B. Hsiao and B. Chu, *J. Memb. Sci.*, 2009, **338**, 145–152.
- 153 N. Peppas and E. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, **21**, 1763–1770.
- 154 S. Ilisch, H. Menge and H. J. Radusch, *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 2000, **53**, 206–212.

- 155 J. Brandrup, E. Immergut and E. Grulke, in *Polymer Handbook*, 1999, 68, 198–216, 2182, 2206, 2199, 2210.
- 156 G. Bleisch, J. Majschak and U. Weiß, in *Verpackungstechnische Prozesse: Lebensmittel-, Pharma- und Chemieindustrie*, 2011, 92.
- 157 C. Meißner and P. Tenberge, *Wissensportal baumaschine.de*, 2006, **1**, 1–22.
- 158 M. Bendig, in *Unveröffentlichte Arbeit*, 2019.
- 159 W. Brostow, R. Chiu, I. Kalogeras and A. Vassilikou-Dova, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 3152–3155.
- 160 S. Matsumura, A. R. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft and A. S. Hay, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.*, 2008, **49**, 511–512.
- 161 Polymer Properties Database, [http://polymerdatabase.com/polymer_physics/Polymer Tg.html](http://polymerdatabase.com/polymer_physics/Polymer_Tg.html), (accessed 11 June 2018).
- 162 E. Partridge, US2147312, Composition to Prevent Sticking of Rubber Compounds and Method of Preparing the Same, 1939, 1–2.
- 163 R. Quinn, J. Harkness, 2485458, Dielectric Sheet and Method of Manufacture, 1949, 2.
- 164 J. Alexander, 1300097, Adhesive and Process of Making Same, 1922, 2–5.
- 165 Momentive, in *Coatings/Paints/Additives/Adhesives Characteristics and Reactivity Parameters*, 2012, 2.
- 166 M. Albuszis, P. Roth, W. Pauer and H. Moritz, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 5414–5425.
- 167 M. Albuszis, P. Roth, W. Pauer and H. Moritz, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 5689–5699.
- 168 S. Sajjadi and B. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 3094–3110.
- 169 K. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz and E. Schaumann, in *Methods of Organic Chemistry 4th Edition*, Thieme, Stuttgart, E 20., 1987, 712.
- 170 Serva Serving Scientists: Triton® X100, https://www.serva.de/enDE/293_Information_Center_Detergents_Non_ionic_Detergents_Triton_reg_X100.html, (accessed 31 July 2018).
- 171 Tween 20, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2287?lang=de®ion=DE>, (accessed 10 August 2018).

- 172 MP formerly ICN Biomedicals Inc., *Technical Data Sheet: Triton® X Surfactants*, 2015.
- 173 Dow, *Technical Data Sheet: TRITON X-405 (70%) Surfactant*, .
- 174 N. Stubiear and J. Petres, *Croat. Chem. Acta*, 1981, **54**, 255–266.
- 175 S. Beuermann and M. Buback, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 191–254.
- 176 D. Mohan, *Des. Monomers Polym.*, 2014, **17**, 438–444.
- 177 Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Ariga and T. Ito, *Die Makromol. Chemie*, 1966, **97**, 128–138.
- 178 D. Szopinski, in *Viscoelastic Properties of Aqueous Guar Gum Derivative Solutions and their Stimuli-Responsive Hydrogels*, 2016, 10.
- 179 Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, (accessed 5 October 2018).

A5 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Arbeit von mir persönlich verfasst wurde und keine anderen Hilfsmittel oder Materialien verwendet wurden, als ich angegeben habe. Ich versichere zudem, dass ich die vorliegende Arbeit zu keinem Zeitpunkt an einer anderen Stelle zur Erlangung der Doktorwürde eingereicht habe.

Datum

Unterschrift