

Optimierung der Barriereigenschaften von Beschichtungen aus Emulsionspolymerisaten für Lebensmittelverpackungen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades des

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

an der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Mareike Bendig

Hamburg

2020

Die vorliegende Schrift wurde in der Zeit von Februar 2016 bis Januar 2020 in der Arbeitsgruppe von Prof. H.-U. MORITZ am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. H.-U. Moritz
2. Gutachter: Prof. G. A. Luinstra

Tag der Disputation: 12.06.2020

Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. H.-U. Moritz für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit, die Unterstützung und Ideen, die dabei gewährte Freiheit sowie die Gelegenheit der persönlichen Fortbildung danken.

Herrn Dr. W. Pauer danke ich ebenfalls für die umfangreiche fachliche Unterstützung während meiner Arbeit.

Herrn Prof. G. A. Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Kuhn und Herrn Dipl.-Ing. T. Rieling von der Hochschule für angewandte Wissenschaften für die Möglichkeit der Durchführung von tribologische Messungen im dortigen Labor.

Dem Kooperationspartner dieser Arbeit danke ich für die Möglichkeit an diesem spannenden Projekt mitarbeiten zu dürfen, die Bereitstellung von Ressourcen und die Durchführung von analytischen Messungen.

Insbesondere möchte ich auch meiner studentischen Hilfskraft Sandra und meinen Praktikanten, Bachelor- und Masterstudenten Felix, Matthias, Jan-Ole, Laurence, Karolin, Johann und Nicolle für die Unterstützung im Labor danken.

Den Korrektoren der Arbeit danke ich für die konstruktiven und hilfreichen Anmerkungen und Diskussionen.

Dem Arbeitskreis Moritz danke ich für die herzliche Aufnahme, die konstruktiven Gespräche und eine angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich Doris, Malte, Lasse, Felix, Mirko, Paddy, Baldur, Thomas, Philip, Fritz, Susanne und Aleks für viele schöne Abende und Reisen danken, die die Promotion auch abseits der Arbeit zu einer einmaligen und tollen Zeit gemacht haben.

Meiner Familie, Gunnar und meinen Freunden danke ich für die immerwährende Unterstützung nicht nur während des Studiums und der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	IV
1 Zusammenfassung.....	1
2 Summary	5
3 Einleitung	9
4 Problemstellung	11
5 Theoretischer Hintergrund	13
5.1 Emulsionspolymerisation.....	13
5.1.1 Phasen der Emulsionspolymerisation	14
5.1.2 Emulgatoren und Surfmere.....	17
5.2 Die Filmbildung	19
6 Stand des Wissens	21
6.1 Verpackungsmaterialien in der Lebensmittelindustrie.....	21
6.1.1 Recycling Karton.....	23
6.1.2 Lebensmittelzulassung von Lebensmittelkontaktmaterialien.....	26
6.2 Der Beschichtungsprozess	27
6.3 Dispersionen als Beschichtungsmaterialien.....	31
6.4 Diffusion in Polymerfilmen	34
7 Ergebnisse und Diskussion	36
7.1 Charakterisierung kommerzieller Dispersionen.....	36
7.1.1 Zusammensetzung der Dispersionen	36
7.1.2 Einstellung Auftragsgewichte.....	38
7.1.3 Filmbildung und Barriereeigenschaften	42
7.1.4 Fazit	44
7.2 Synthese von Copolymeren auf Basis von Styrol-Butylacrylat.....	45

Inhaltsverzeichnis

7.2.1	Reaktionsverfolgung der Synthese von S-BA-AA Copolymeren.....	47
7.2.2	Eigenschaften der Dispersionen.....	50
7.2.3	Filmbildung und Barriereigenschaften.....	53
7.2.4	Fazit.....	57
7.3	Rezepturoptimierung zur Erhöhung der Barrierewirkung.....	57
7.3.1	Variation der Monomerkomponenten.....	58
7.3.2	Saat-Emulsionspolymerisation.....	62
7.3.3	Einfluss des Emulgators.....	66
7.3.4	Verwendung eines Surfmers.....	73
7.3.5	Übertragung der Rezeptur in eine Semi-Batch Betriebsführung.....	78
7.3.6	Fazit.....	80
7.4	Optimierung der Barrierewirkung von Beschichtungen aus Polymerdispersionen....	81
7.4.1	Reaktionsführung.....	82
7.4.2	Eigenschaften der Beschichtung.....	87
7.4.3	Erweiterung des Versuchsplans.....	89
7.4.4	Analyse der Wirkung des GMA auf die Barriereigenschaften.....	91
7.4.5	Barriereigenschaften mit HEC.....	95
7.4.6	Erweiterung des Copolymersystems durch die Zugabe von Acrylsäure.....	97
7.4.7	Formulierung der Dispersionen.....	99
7.4.8	Fazit.....	100
7.5	Tribologische Untersuchung der Beschichtungen.....	100
7.6	Barrierewirkung der Beschichtungen auf (Recycling-)Karton für Lebensmittelverpackungen.....	106
8	Ausblick.....	108
9	Experimenteller Teil.....	109
9.1	Experimenteller Aufbau zur Synthese von Emulsionscopolymerisaten.....	109
9.2	Experimentelle Durchführung.....	110

9.2.1	Emulsionspolymerisation	110
9.2.2	Synthese von Monododecylmaleat (MDM)	111
9.3	Analytische Methoden und Probenvorbereitung.....	111
9.3.1	Umsatzbestimmung	111
9.3.2	Partikelgrößenbestimmung.....	112
9.3.3	Bestimmung der Molmassenverteilung.....	112
9.3.4	Rheologische Eigenschaften der Dispersionen	113
9.3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	113
9.3.6	Minimale Filmbildungstemperatur	113
9.3.7	Messung der Oberflächenspannung.....	114
9.3.8	Formulierung der Dispersionen	114
9.3.9	Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR)	114
9.3.10	Analyse der Vernetzung	115
9.4	Analyse der Beschichtungen	115
9.4.1	Filmapplikation.....	115
9.4.2	Analyse der Barriereigenschaften der Beschichtungen	116
9.4.3	Tribologische Messungen.....	118
10	Literaturverzeichnis	119
11	Anhang	128
11.1	Gefahrstoffverzeichnis	128
11.2	Ergebnisse und Modelle der statistischen Versuchsplanung (DoE)	131
11.3	Partikelgrößenverteilung nach der Scheibenzentrifuge	140
11.4	NMR-Spektren	142
11.5	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit und ohne HEC	143
11.6	Tribologische Untersuchungen	144

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AA	Acrylsäure (<i>engl.: acrylic acid</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>engl.: atomic force microscop</i>)
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BfR	Bundesinstituts für Risikobewertung
BMA	<i>n</i> -Butylmethacrylat
cmc	kritische Mizellenbildungskonzentration (<i>engl.: critical micelle concentration</i>)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	DERJAGUIN-LANDAU-VERWEY-OVERBEEK-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E	Ethylen
EA	Ethylacrylat
EDMA	Ethylendimethacrylat
EHA	2-Ethylhexylacrylat
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>
EU	Europäische Union
FCM	Lebensmittelkontaktmaterialien (<i>food contact materials</i>)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEC	Hydroxyethylcellulose
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HEUR	<i>Hydrophobically Modified Ethylene Oxide – Urethane Rheology Modifier</i>
KPVK	Kritische Pigmentvolumenkonzentration
MA	Methylacrylat
MAIE	<i>Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry</i>
MDM	Monododecylmaleat

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

MEHQ	4-Methoxyphenol
MFT	Minimale Filmbildungstemperatur
MMA	Methylmethacrylat
MOAH	<i>mineral oil aromatic hydrocarbons</i>
MOSH	<i>mineral oil saturated hydrocarbons</i>
NMR	Kernmagnetresonanz-Spektroskopie
OFS	Oberflächenspannung
OTR	Sauerstoffdurchlässigkeit (<i>engl.: oxygen transmission rate</i>)
S	Styrol
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SML	Migrationsgrenze (<i>specific migration limit</i>)
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylterephthalat
PNC	Polymernanokomposit
PVK	Pigmentvolumenkonzentration
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (<i>engl.: small angle neutron scattering</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
VOC	Flüchtige organische Verbindung (<i>engl.: volatile organic compound</i>)
WVTR	Wasserdampfdurchlässigkeit (<i>engl.: water vapor transmission rate</i>)

Symbole

c	Konzentration
d_p	Dichte Polymer
d	Partikelgröße
η	Viskosität
F	Kraft

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

k_P	Geschwindigkeitskonstante
λ	Wellenlänge
m	Masse
m_P^0	Massenanteil Polymer
m_P	Gewicht der getrockneten Probe
m_Q	Gewicht der gequollenen Probe
M_N	Zahlenmittlere Molmasse
M_W	Gewichtsmittlere Molmasse
$[M]_P$	Monomerkonzentration in Partikeln
n	durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Partikel
N_A	Avogadro-Konstante
N_P	Partikelanzahl
Q	Quellungsgrad
R	Benetzungsrate
ρ	Dichte
r_u	Volumenmittlere Radius
σ	Grenzflächenspannung
θ	Kontaktwinkel
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
V	Volumen
w_i	Massenanteil

1 Zusammenfassung

Papier bzw. Pappe ist ein in der Verpackungsindustrie vielfach eingesetztes Material, da es umweltfreundlich, biologisch abbaubar und preiswert ist. Darüber hinaus kann es in großem Umfang recycelt werden und es lässt sich leicht und in guter Qualität bedrucken. Nachteilig bei der Verwendung von Papier oder Pappe insbesondere als Verpackungsmaterial für Lebensmittel wirkt sich die geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber niedermolekularen Verbindungen wie z.B. Ölen, Fetten oder Wasser aus. Um die Migration von Rückständen mineralölbasierter Druckfarbe aus Recyclingkarton oder -papier auf ein Lebensmittel ebenso wie die Migration von Lebensmittelbestandteilen auf das Verpackungsmaterial zu verhindern, können Beschichtungen als Barrierschicht auf der Kartoninnenseite aufgebracht werden. Die Beschichtung kann beispielsweise durch eine Laminierung mit erdölbasierten Polymerlösungen erfolgen. Auf Grund eines gestiegenen Umwelt- und Gesundheitsbewusstseins sind wässrige Polymerdispersionen zunehmend in den Fokus der Forschung und industriellen Anwendung gerückt. Diese bieten die Möglichkeit der lösungsmittelfreien Beschichtung einer Vielzahl von Substraten.

Ziel dieser Arbeit war es, ein vertieftes Verständnis über die Funktionsweise von Barrierebeschichtungen für Papier und Pappe zu erlangen. Hierbei sollte untersucht werden, inwieweit die Kombination der gegenläufigen Eigenschaften einer Resistenz gegenüber Fetten und Ölen sowie gegenüber Wasser in einer Beschichtung möglich ist. Es sollten Copolymere mittels Emulsionscopolymerisation hergestellt werden und die Barriereigenschaften der Beschichtungen analysiert werden.

Es wurden Beschichtungen kommerzieller Dispersionen hinsichtlich ihrer Barriereigenschaften sowie ihrer Klebrigkeit untersucht. Hierbei stellte sich die Bildung eines geschlossenen Films zur Erreichung einer gleichzeitigen Barriere Wirkung gegenüber Wasser sowie Fetten und Ölen als entscheidender Schritt heraus. Eine Korrelation der Barriereigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung der Dispersionen war jedoch auf Grund mangelnder Informationen über die Inhaltsstoffe der Dispersionen nicht möglich. Bei den untersuchten Dispersionen handelte es sich um Vinylacetat-basierte sowie Styrol-Butadien- und Acrylat-Copolymerdispersionen. Da davon auszugehen ist, dass die Barriereigenschaften nicht nur durch das Monomersystem, sondern maßgeblich auch durch die verwendeten Emulgatoren und weiteren Additive beeinflusst wird, ist ein genaueres Verständnis der Wirkungsweise der Dispersionen für die Entwicklung und Optimierung maßgeschneiderter Barrierebeschichtungen erforderlich. Um dies zu erreichen, wurden Copolymerdispersionen mittels Emulsionscopolymerisation hergestellt und diese Dispersionen für die Anwendung in Beschichtungssystemen weiterverarbeitet.

Die Beschichtung mit der kommerziellen Dispersion Litex P 5100 wies eine hohe Fettresistenz sowie eine sehr gute Barrierewirkung gegenüber Wasser auf. Außerdem erfüllte sie als einzige untersuchte Dispersion das Kriterium der geringen Klebrigkeit. Bei dem Binder dieser Dispersion handelt es sich um ein Copolymer aus Styrol (S) und Butadien. Die Verwendung des gasförmigen Butadiens kam aus apparativen Gründen nicht in Frage, sodass eine alternative Verwendung von Butylacrylat (BA) erfolgte.

Anhand eines statistischen Versuchsplans konnten Einflussfaktoren der Rezeptur auf die Eigenschaften der Dispersionen und der daraus erzeugten Beschichtungen identifiziert werden. Styrol-Butylacrylat-Copolymerdispersionen mit variierendem Acrylsäuregehalt (AA) sowie unterschiedlichen Emulgator- und Initiatorkonzentrationen wurden reproduzierbar mit vollständigen Umsätzen hergestellt. Die Reaktionsführung wurde durch die kalorimetrische und Raman-spektroskopische Reaktionsverfolgung die hinsichtlich der Acrylsäurezugabe optimiert. Eine Reduzierung der eingesetzten Menge des Emulgators führte zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels auf 90° und einer Erniedrigung der Benetzungsrate auf unter $0.6 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$, was auf eine Erhöhung der Barrierewirkung gegenüber Wasser schließen ließ. Außerdem zeigte sich eine erhöhte Hydrophobizität der Oberfläche bei einem erhöhten Anteil des Styrols. Dieser führte jedoch zu einer spröderen Oberfläche, wodurch der Kontaktwinkel ebenfalls größer wurde. Bei der Anwendung als Beschichtungsmaterial eignet sich eine raue oder spröde Oberfläche nicht, da dies zu einem erhöhten Abrieb der Beschichtung führt. Eine sehr hohe Glasübergangstemperatur (T_g) und damit minimale Filmbildungstemperatur (MFT) von $> 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ist zudem für die industrielle Trocknung der Filme hinderlich. Demnach sollte der Anteil der harten Polymerkomponente bei einem molaren Anteil von maximal 0.7 liegen.

Zur weiteren Identifizierung von Einflussfaktoren wurde sowohl die harte als auch die weiche Polymerkomponente variiert. Zudem wurde der Massenanteil der Monomere erhöht und die Emulgatorkonzentration erniedrigt sowie die Art des Emulgators variiert. Um eine spätere Übertragung der Rezeptur in eine großtechnische Produktion zu vereinfachen, erfolgte eine Überführung der Synthese aus der Batch- in eine Semi-Batch-Betriebsweise. Die Verwendung anderer Monomere hat gezeigt, dass auch hier ein höherer Anteil der weichen Komponente einen positiven Effekt auf die Barrierewirkung gegenüber Wasser hat. Eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften der Beschichtungen gegenüber den S-BA(-AA) Systemen wurde jedoch nicht beobachtet, sodass die Verwendung von S-BA insbesondere im industriellen Maßstab sinnvoll ist, da Styrol beispielsweise gegenüber Methylmethacrylat der preisgünstigere Rohstoff ist. Der Kontaktwinkel wies durch die Erniedrigung der Emulgatorkonzentration auf das Fünffache der kritischen Mizellenbildungskonzentration bei gleichzeitiger Erhöhung des

Monomermassenanteils auf 30 % mit 87° - 97° Werte auf, die für eine hydrophobe Beschichtung sprechen. Zudem waren die Kontaktwinkel stabil, was sich durch niedrige Benetzungsraten von $0.05 \text{ }^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $0.15 \text{ }^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$ zeigte. Gleichzeitig wurde durch die Erhöhung des Monomermassenanteils auf bis zu 42 % eine Annäherung an in der Praxis übliche Festkörpergehalte geschaffen. Neben der Konzentration des Emulgators hat auch die Art des Emulgators einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Dispersion und die Barrierewirkung der Beschichtung. Durch die Verwendung des nicht-ionischen Emulgators Triton X-405 konnte die Stabilität der Dispersionen gegenüber pH-Wert-Schwankungen und der Zugabe eines Verdickers deutlich erhöht werden. Um stabile Dispersionen in einer angemessenen Reaktionszeit zu erhalten, sollte eine Mischung aus einem ionischen und einem nicht-ionischen Emulgator eingesetzt werden. Durch die Zugabe eines Verdickers konnte die Viskosität der Dispersionen in einem für die industrielle Anwendung geeigneten Bereich von 300-500 mPa·s eingestellt werden. Hydroxyethylcellulose (HEC) hat sich hierfür als einsetzbare Substanz herausgestellt. Die Verwendung von Surfmeren, also Emulgatoren mit einer zusätzlichen polymerisierbaren Gruppe, brachte keine nennenswerte Verbesserung der Barriereigenschaften.

Nach der Identifizierung von Einflussfaktoren auf die Barrierewirkung von S-BA Beschichtungen sollte die Barrierewirkung dieser Beschichtungen verbessert werden. Glycidylmethacrylat (GMA) wurde als weiteres Monomer zur Copolymerisation von S-BA-GMA eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass GMA die Stabilität der Dispersion verbessert und die Effektivität der Barrierewirkung der Beschichtung erhöht. Ein höherer GMA-Anteil führte zu Eindringzeiten der Kit-Lösung ⁹ von 300 s und damit zu einer guten Resistenz gegenüber Fett. Auch das Wasserabsorptionsvermögen wurde durch die Verwendung von GMA-haltigen Polymeren auf nahezu Null reduziert. Die verbesserte Effektivität der Copolymere mit GMA wurde auf die Vernetzung des Polymers zurückgeführt. Nach einer entsprechenden Erweiterung des Versuchsplans wurde ermittelt, dass die Eindringzeit der Kit-Lösung ⁹ und damit die Fettresistenz der Beschichtung durch eine geringere Konzentration des Emulgators Triton X-405 erhöht werden kann. Die zusätzliche Copolymerisation von Acrylsäure zur besseren Anbindung der Beschichtung auf dem hydrophilen Substrat Papier ist ebenfalls möglich. Es wurden homogene Beschichtungen erhalten, die durch die Hydrophilie der Acrylsäure ein nur minimal erhöhtes Wasserabsorptionsvermögen aufwiesen.

Die Formulierung dieser GMA-haltigen Copolymerdispersionen mit HEC und Kaolin zeigte eine ausreichende Stabilität dieser gegenüber den Füllstoffen. Während Kaolin keinen Einfluss

¹ Kit-Test nach Tappi 559 pm-96, siehe S.115

auf die Barrierewirkung hatte, wies HEC gegenläufige Effekte gegenüber Wasser und Fett auf. Die Barrierewirkung gegenüber Wasser wurde abhängig vom HEC-Anteil reduziert, die Barrierewirkung gegenüber Fett hingegen wurde im Kit-Test auf bis zu fünf Minuten erhöht. Die auf einem Verpackungsmaterial aufgebrauchte Beschichtung sollte nicht durch das verpackte Gut wieder abgerieben werden. Anhand von tribologischen Messungen wurde gezeigt, dass die in dieser Arbeit hergestellten Dispersionen Beschichtungen mit Abrasionsvolumina im Bereich von Beschichtungen kommerzieller Dispersionen erzeugen. Darüber hinaus liegen die Abrasionsvolumina der Beschichtungen ($0.2-0.4 \text{ mm}^3$) unterhalb des Abrasionsvolumens des unbeschichteten Papiers (0.5 mm^3).

Nachdem die Untersuchung der Barriereigenschaften zur besseren Vergleichbarkeit auf Papier erfolgten, wurden ausgewählte Dispersionen auf Karton aufgestrichen. Die Dispersionen zeigten auf Karton vergleichbare Ergebnisse wie zuvor auf Papier. Der Kit-Wert zur Beurteilung der Resistenz gegenüber Fetten lag für Dispersionen ohne die Zugabe von Kaolin bei 8 (S-BA-GMA, klebrig), 12 (S-BA-GMA, weniger klebrig) bzw. 6 (S-BA-GMA-AA). Durch die Zugabe von Kaolin wurde der Kit-Wert jeweils leicht auf Werte von 5 bzw. 6 gesenkt, was jedoch immer noch einer guten Barrierewirkung entspricht. Der Cobb₆₀-Test² ergab Wasserabsorptionsvermögen zwischen $0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ und $12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Damit zeigten diese Werte eine deutliche Reduzierung des Wasserabsorptionsvermögens des Substrats von $100 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ und sprechen unabhängig von der Polymerzusammensetzung und der Zugabe von Kaolin für eine sehr gute Barrierewirkung gegenüber Wasser. Trotz der teils sehr guten Barriereigenschaften stellt die hohe Klebrigkeit der Beschichtungen eine Herausforderung dar. Für den industriellen Einsatz sollte die Klebrigkeit weiter reduziert werden, was durch die Zugabe von weiteren Füllstoffen erfolgen könnte, da eine Reduzierung des Anteils der weichen Polymerkomponente die angestrebten Barriereigenschaften der Beschichtung negativ beeinflussen würde.

Diese Arbeit zeigt die Bedeutung eines vertieften Verständnisses der Wirkungsweise von Polymerdispersionen als Beschichtungsmaterialien und liefert gleichzeitig einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge. Darüber hinaus werden Möglichkeiten zur Optimierung der Barrierewirkung gegenüber Ölen und Fetten sowie gegenüber Wasser aufgezeigt.

² Cobb₆₀-Test nach DIN EN ISO 535:2014-06, siehe S. 115

2 Summary

Paper or paperboard is a widely used material in the packaging industry because it is environmentally friendly, biodegradable and inexpensive. It is also recyclable and easy to print in good quality. The low resistance to low molecular weight compounds such as oil, grease or water has a negative effect when paper or paperboard is used, especially as packaging material for foods. In order to prevent the migration of residues of mineral oil-based printing inks from recycled paperboard or paper to foods as well as the migration of food components to the packaging material, coatings can be applied as a barrier layer on the inside of the paperboard. Originally, the coating was applied by lamination with petroleum-based polymer solutions. Due to increased environmental and health awareness, aqueous polymer dispersions have increasingly moved into the focus of research and industrial application. These offer the possibility of solvent-free coating of a variety of substrates.

The aim of this work was to gain a deeper understanding of the functioning of barrier coatings for paper and paperboard. The purpose was to analyze the extent to which it is possible to combine the opposing properties of oil and grease resistance as well as water resistance in one coating. Copolymers were produced by emulsion polymerization and the barrier properties of the coatings were analyzed.

Commercial dispersions were investigated with regard to their barrier properties and their stickiness. The formation of a closed film to achieve a simultaneous barrier effect against water as well as oil and grease proved to be a decisive step. However, a correlation of the barrier properties with the chemical composition was not possible due to a lack of information about the contents of the dispersions. They were vinyl acetate-based, styrene-butadiene and acrylate copolymer dispersions. Since it can be assumed that the barrier properties are influenced not only by the monomer system but also by the emulsifiers and other additives used, a more precise understanding of the effectiveness is required for the development and optimization of customized barrier coatings. In order to achieve this, copolymer dispersions were produced by emulsion polymerization and were further processed for use in coating systems. The coating with the commercial dispersion Litex P 5100 showed a high oil and grease resistance as well as a good barrier effect against water. In addition, it was the only one to meet the criterion of low tack. The binder of this dispersion is a copolymer of styrene (S) and butadiene. The use of gaseous butadiene was out of the question for apparatus reasons, so that an alternative use of butyl acrylate (BA) was made.

With a design of experiments, influencing factors on the properties of the dispersions and the resulting coatings were identified. Styrene-butyl acrylate copolymer dispersions with varying acrylic acid content (AA) as well as different emulsifier and initiator concentrations were reproducibly prepared. The reaction control was optimized by calorimetric and Raman spectroscopic reaction tracking with regard to the addition of acrylic acid. The reduction of the emulsifier concentration led to an increase in the contact angle to 90° and a reduction in the wetting rate to less than $0.6^\circ\cdot\text{s}^{-1}$, which indicated an increase in the barrier effect against water. In addition, there was an increased hydrophobicity of the surface with an increased proportion of styrene in the copolymer. However, this leads to a more brittle surface, which also increases the contact angle. When used as a coating material, a rough or brittle surface is not suitable as this leads to increased abrasion of the coating. A very high glass transition temperature (T_g) and thus a minimum film formation temperature (MFT) of $> 80^\circ\text{C}$ is also an obstacle to the industrial drying of the films. Accordingly, the amount of the hard polymer component should be at a maximum molar content of 0.7.

To further identify influencing factors, both the hard and the soft polymer components were varied. In addition, the mass fraction of the monomers was increased, the emulsifier concentration was lowered and the type of emulsifier varied. In order to simplify a later transfer into industrial-scale production, the synthesis was changed from batch to semi-batch operation. The use of other monomers has shown that again a higher proportion of the soft component has a positive effect on the barrier effect against water. However, a significant improvement in the properties of the coatings compared with the S-BA(-AA) systems was not observed, so that the use of S-BA is particularly useful on an industrial scale, since styrene, for example, is the cheaper raw material than methyl methacrylate. By lowering the emulsifier concentration to five times the critical micelle concentration while simultaneously increasing the monomer mass fraction to 30 %, the contact angle showed values of 87° - 97° , which indicate a hydrophobic coating. In addition, the contact angles were stable, which was demonstrated by low wetting rates of $0.05^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ to $0.15^\circ\cdot\text{s}^{-1}$. At the same time, by increasing the monomer mass fraction to up to 42 %, an approximation to the usual solid contents in practice was achieved. In addition to the concentration of the emulsifier, the type of emulsifier also has a decisive influence on the properties of the dispersion and the barrier effect of the coating. The use of the non-ionic emulsifier Triton X-405 significantly increased the stability of the dispersions against pH fluctuations and the addition of a thickener. In order to obtain stable dispersions in an appropriate reaction time, a mixture of an ionic and a non-ionic emulsifier should be used. By adding a

thickener, the viscosity of the dispersions could be adjusted in a range of 10-7000 mPa·s suitable for industrial applications. Hydroxyethyl cellulose (HEC) proved to be a usable substance. The use of surfmers, i.e. emulsifiers with an additional polymerizable group, did not result in any significant improvement of the barrier properties.

After the identification of factors influencing the barrier properties of S-BA coatings, they were improved. Glycidyl methacrylate (GMA) was used as an additional monomer for the copolymerization of S-BA-GMA. GMA improves the stability of the dispersion and increases the effectiveness of the barrier effect of the coating. A higher GMA content led to a penetration time of the kit³ solution 9 of 300 s and thus to a good resistance to grease. The water absorbency was also reduced to almost zero by using polymers containing GMA. The improved effectiveness of the copolymers with GMA was attributed to the crosslinking of the polymer. With an extended design of experiments it was determined that the penetration time of the kit solution 9 and thus the oil and grease resistance of the coating can be increased by a lower concentration of the emulsifier Triton X-405. The additional copolymerization of acrylic acid to better bond the coating to the hydrophilic substrate paper is also possible. Homogenous coatings were obtained which had only a minimally increased water absorption capacity due to the hydrophilicity of acrylic acid.

GMA-containing copolymer dispersions formulated with HEC and kaolin showed sufficient stability. While kaolin had no effect on the barrier properties, HEC had opposite effects to water and oil and grease. The barrier effect against water was reduced depending on the HEC content, while the barrier effect against oil and grease was increased to up to five minutes in the kit test. The coating applied to a packaging material should not be rubbed off again by the packaged goods. Tribological measurements showed that the dispersions produced in this study lead to coatings with abrasion volumes in the range of coatings of commercial dispersions. In addition, the abrasion volumes of the coatings (0.2-0.4 mm³) are below the abrasion volume of the uncoated paper (0.5 mm³).

After the barrier properties had been investigated on paper for better comparability, selected dispersions were coated on paperboard. The dispersions showed similar results on board as on paper. The kit value for assessing resistance to oil and grease was 8 (S-BA-GMA, sticky), 12 (S-BA-GMA, less sticky) and 6 (S-BA-GMA-AA) for dispersions without the addition of kaolin. By adding kaolin, the kit value was slightly reduced to values of 5 and 6 respectively, which,

³ According to Tappi 559 pm-96 (kit test), p. 121

however, still corresponds to a good barrier effect against grease. The Cobb₆₀ test⁴ showed water absorbency between 0 g·m⁻² and 12 g·m⁻². Thus, these values showed a significant reduction of the water absorbency of the substrate from 100 g·m⁻² and indicated a very good barrier effect against water independent of the polymer composition and the addition of kaolin. Despite the very good barrier properties, the high adhesiveness of the coatings is a challenging factor. For industrial use of the dispersions, the stickiness should be further reduced, which could be achieved by adding fillers, since a reduction in the proportion of soft monomer components would negatively influence the desired barrier properties.

This work demonstrates the importance of an in-depth understanding of the effectiveness of polymer dispersions as coating materials and at the same time provides a contribution to clarifying the correlations. In addition, possibilities for optimizing the barrier properties against oil and grease as well as against water are pointed out.

⁴ According to DIN EN ISO 535:2014-06, Cobb₆₀ test, p. 121

3 Einleitung

Lebensmittelverpackungen sind heutzutage in vielfältigen Formen, Farben und aus unterschiedlichsten Materialien vorzufinden. Der Anteil von Papier und Pappe am Verpackungsmarkt betrug 2011 34 %, während der Anteil von Plastik bei 37 % lag. Über die Hälfte (51 %) dieser Verpackungsmaterialien werden für Lebensmittel verwendet.¹ Die Verpackungen müssen viele Anforderungen gleichzeitig erfüllen. Sie müssen robust sein gegenüber äußeren Einflüssen während der Verarbeitung und beim Transport. Gleichzeitig müssen Verpackungen stabil gegenüber Einflüssen von dem Lebensmittel selbst sein und sie sollen das Lebensmittel schützen und konservieren, während sie umweltfreundlich, aus recyceltem Material und kostengünstig sind. Um die verpackten Produkte am Ende des Produktionsprozesses möglichst anschaulich dem Verbraucher präsentieren und damit gewinnbringend verkaufen zu können, müssen die Verpackungen bedruckbar sein.^{2,3}

Bei Papier / Pappe handelt es sich um die älteste Methode zur Verpackung von Lebensmitteln, im Gegensatz zu Plastik, was historisch betrachtet das neueste verwendete Verpackungsmaterial ist. Mit der ersten Gewinnung von Styrol 1831 und der Entdeckung von Vinylchlorid 1835 war der Grundstein für eine Verwendung von Plastik als Verpackungsmaterial gelegt.² Die Vorteile von Plastikverpackungen liegen insbesondere im Produktions- und Verarbeitungsprozess. Plastik ist leicht formbar, heißsiegelfähig und leicht zu bedrucken. Nachteilig ist die Durchlässigkeit gegenüber Licht, Gasen und niedermolekularen Substanzen.^{2,4} Papier oder Pappe hingegen ist bereits seit der Zeit des 1. und 2. Jahrhunderts v. Chr. als Verpackung in China und Ägypten bekannt.⁵ Im Laufe der nächsten 1500 Jahre fand es seinen Weg nach Europa und in das Vereinigte Königreich. Papier und Pappe können sowohl als flexibles als auch als teil-flexibles Material eingesetzt werden.² Bei flexiblen Verpackungen handelt es sich um Tüten jeglicher Art sowohl aus Papier als auch aus Plastik. Teil-flexible Materialien sind z.B. Kartons zur Verpackung von Nudeln oder Müsli. Als starre Verpackungen hingegen gelten Dosen oder Glasflaschen.⁴ Nachdem die Verwendung von Papier durch die Entdeckung und Entwicklung von Plastik in der 1970er und 1980er Jahren zurückgedrängt wurde, nimmt heutzutage die Verwendung von Papier in der Verpackungsindustrie wieder zu.⁴ 2014 lag der jährliche Umsatz mit Kartonagen in Europa bei 40 Milliarden Euro, wobei die Hälfte davon mit Lebensmittelverpackungen erzielt wurde.³

Unternehmen achten zunehmend auf ihren ökologischen *footprint*, sodass das Recycling von Materialien in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt ist. Die Notwendigkeit des Recyclings nimmt auf Grund des hohen Verbrauchs von Karton in der Verpackungsindustrie weiter zu. Mit

einer vorgegebenen Recyclingquote von derzeit 80 % und einer angestrebten Quote von 90 % ab dem Jahr 2022 liegt das Recycling von Papier, Pappe und Karton in Deutschland auf einem hohen Niveau, insbesondere im Vergleich zu der Recyclingquote von Kunststoffen (angestrebt 63 %).⁶ Gleichzeitig stößt die Recyclingquote an ihre Obergrenze, da eine Papierfaser in der Regel fünf- bis siebenmal recycelt werden kann. Folglich muss immer ein Teil Frischfaser in der Papierherstellung eingesetzt werden.⁷

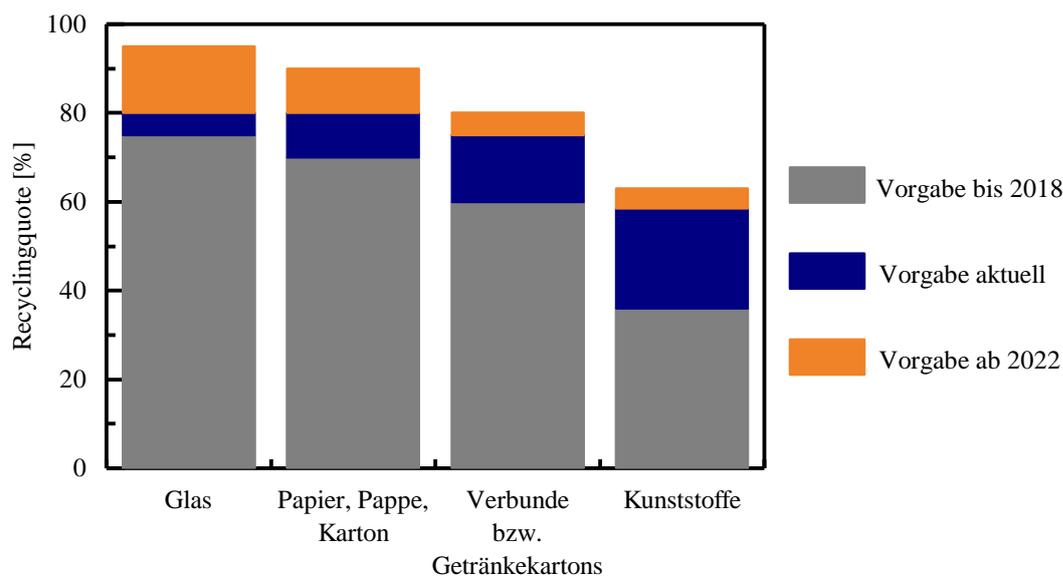


Abbildung 3.1: Recyclingquoten für Wertstoffe in Deutschland nach dem Verpackungsgesetz vom 01.01.2019.⁶

Recycling von zumeist Zeitungspapier und anderen bedruckten Papieren birgt jedoch das Problem der im Papier verbleibenden Druckfarben. Diese Druckfarben bestehen aus Mineralölen, welche auf das Lebensmittel migrieren können, in der Regel aber nicht für den Lebensmittelkontakt zugelassen sind, da sie Gesundheitsgefahren für den Menschen bergen. Aus diesem Grund ist das sogenannte *Deinking* ein entscheidender Schritt in der Aufbereitung von Recyclingpapier. Hierbei wird die Druckfarbe aus dem Altpapier entfernt.⁷ Um die Migration von Mineralölrückständen zu verhindern, können zusätzlich Beschichtungen als Barriere auf der Kartoninnenseite aufgebracht werden. Diese dünnen Polymerfilme sollen das Lebensmittel schützen. Erste Produkte wurden beispielweise von der BASF auf den Markt gebracht.³ Gemeinsam mit dem Markt für Recyclingkarton wächst auch der Markt für Beschichtungen mit einer Barrierewirkung. Lag dieser 2010 bei 3.9 Milliarden US Dollar wurde für 2016 ein Marktwert von 4.9 Milliarden US Dollar erwartet.⁸ Nachdem die Verpackung ihre Aufgabe erfüllt hat, soll der Polymerfilm leicht wieder ablösbar sein, um ein erneutes Recycling zu ermöglichen.³ Ein weiterer Vorteil des Papierrecyclings ist, dass es nicht nur ökologisch sondern auch ökonomisch effizient ist.⁷

4 Problemstellung

Die Verwendung von Papier und Pappe in der Verpackungsindustrie ist weit verbreitet. Papier / Pappe sind umweltfreundlich, biologisch abbaubar und preiswert. Problematisch ist jedoch die geringe Widerstandsfähigkeit von Papier / Pappe gegenüber niedermolekularen Verbindungen wie Ölen, Fetten oder Wasser sowie eine geringe Heißsiegelfähigkeit.² Eine Herausforderung bei der Verwendung von Recyclingpapier oder -karton ist die mögliche Migration von niedermolekularen Verbindungen aus dem Papier / Karton in das verpackte Material. Hauptsächlich wird diese durch die Reste von der Druckfarbe hervorgerufen. Insbesondere bei der Verpackung von Lebensmitteln muss sowohl die Migration aus dem Papier / Karton in das Lebensmittel als auch die Migration aus dem Lebensmittel in den Karton verhindert werden. Um dies zu erreichen, werden Barrierschichten an der Papier-/ Kartoninnenseite aufgebracht. Ziel dieser Arbeit war es, geeignete Barrierschichten für Kartoninnenseiten zu finden und Einflussgrößen auf die Barrierewirkung dieser Schichten zu identifizieren. Die vorliegende Arbeit sollte sich in erster Linie mit der Barrierewirkung gegenüber Öl und Fett sowie gegenüber Wasser befassen. Diese gegenläufigen Eigenschaften in einer Beschichtung zu kombinieren stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar, da es sich bei Ölen und Fetten um hydrophobe Stoffe handelt während Wasser hydrophil ist.

Zunächst sollten kommerzielle wässrige Dispersionen bezüglich ihrer Filmbildung und ihrer Barrierewirkung gegenüber Öl und Fett sowie Wasser analysiert werden. Es sollten Korrelationen zwischen der Zusammensetzung einer Dispersion und ihrer Barriereigenschaften identifiziert werden. Darüber hinaus wurden Polymerdispersionen mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Emulsionspolymerisation eignet sich insbesondere für die Herstellung von Dispersionen zur Beschichtung von Lebensmittelverpackungen, da hierbei keine flüchtigen organischen Lösungsmittel (VOC, *engl.: volatile organic compound*) Anwendung finden. Es sollten verschiedene Monomere und Comonomerzusammensetzungen eingesetzt werden und die erhaltenen Copolymere auf ihre Eignung als Beschichtungsmaterial untersucht werden. Hierbei sollte zur Variation der Glasübergangstemperatur ein Monomer, welches zu einem harten Polymer führt, mit einem Monomer, das zu einem weichen Polymer führt, kombiniert werden. Auf Grund ihrer kostengünstigen Verfügbarkeit eignen sich hierfür Styrol (S) und *n*-Butylacrylat (BA). Zudem sollte der Einfluss von in kleinen Mengen zugegebenen Monomeren, wie Acrylsäure (AA) oder Glycidylmethacrylat (GMA), analysiert werden. Auch der Emulgator spielt in seiner Art und Konzentration eine entscheidende Rolle in der Emulsionspolymerisation und

der Filmbildung, sodass durch die Variation der Emulgatoren ihr Einfluss auf die Filmbildung, Filmeigenschaften und Barrierewirkung untersucht werden sollte.

Um eine Korrelation zwischen den Eigenschaften der Dispersion und der Barrierewirkung der Beschichtung zu identifizieren, sollte zunächst die Dispersion charakterisiert werden. Neben der Bestimmung der Partikelgrößen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und der Scheibenzentrifuge sowie der Molmassenverteilungen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) sollte ein besonderer Schwerpunkt auf der Bestimmung der Viskosität der Dispersionen liegen. Die Viskosität beeinflusst die Filmbildung maßgeblich und sollte daher durch die Aufnahme von Fließkurven in einem Scherratenbereich von 1 s^{-1} bis 1000 s^{-1} analysiert werden. Durch die Zugabe von Verdickern wie Hydroxyethylcellulose (HEC) sollte die Viskosität variiert und optimal für die Anwendung der Dispersionen zur Beschichtung von Papier eingestellt werden.

Die charakteristische Größe bei der Applikation einer Dispersion ist das Auftragsgewicht der Beschichtung auf dem Substrat. Es sollten für alle Dispersionen einheitliche Auftragsgewichte eingestellt werden und anschließend die Barriereigenschaften der Beschichtungen untersucht werden. Die Beurteilung der Barrierewirkung gegenüber Wasser sollte durch die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens nach dem für Papier spezifischen Cobb₆₀ Test nach DIN EN ISO 535:2014-06 bzw. Tappi 441 om-98 erfolgen. In Ergänzung dazu kann der Kontaktwinkel einer Beschichtung mit Wasser eine Information zu ihrer Resistenz gegenüber Wasser liefern. Die Analyse der Barrierewirkung gegenüber Fetten und Ölen sollte durch den sogenannten Kit-Test nach Tappi 559 pm-96 erfolgen. Bei der Verwendung der Beschichtungen für Lebensmittelverpackungen ist eine Abriebfestigkeit der Beschichtung unverzichtbar. Für ausgewählte Beschichtungen sollten tribologische Messungen durchgeführt werden und so die Abriebeeigenschaften der Beschichtungen ermittelt werden.

5 Theoretischer Hintergrund

5.1 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist die radikalische Polymerisation eines Monomers in zumeist wässriger Phase. Zur Bildung einer stabilen Emulsion werden dem Gemisch Emulgatoren zugegeben. Im klassischen Sinne werden wenig wasserlösliche Monomere, wie z.B. Styrol, in Emulsion polymerisiert.⁹ Schnell fand aber auch die Polymerisation von stärker wasserlöslichen Monomeren in Emulsion statt, bis hin zur Polymerisation von stark wasserlöslichen Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, in inverser Phase. Hier liegt statt einer Öl-in-Wasser Emulsion eine Wasser-in-Öl Emulsion vor, bei der als kontinuierliche Phase ein hydrophobes Öl dient. Zur Stabilisierung kommen hierbei ein Wasser-in-Öl Emulgatoren zum Einsatz.¹⁰ Die Verunreinigung des Produktes durch Emulgatormoleküle kann durch eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation vermieden werden.¹¹ Um die bei dieser Art der Reaktion fehlende Stabilisierung der Emulsion zu umgehen und dennoch ein Produkt ohne freiliegenden Emulgator zu erhalten, können sogenannte Surfmerer verwendet werden. Surfmerer sind Moleküle, die die Funktion eines Emulgators übernehmen und gleichzeitig durch eine zusätzliche funktionelle Gruppe kovalent in die Polymerkette eingebaut werden (Kap. 5.1.2).¹² Als Radikalbildner werden wasser- oder öllösliche, zumeist thermisch aktivierte Initiatoren eingesetzt.

Industrielle Bedeutung erlangte die Emulsionspolymerisation Anfang des 20. Jahrhunderts mit der wachsenden Nachfrage an Synthetikgummi, der auch heute noch für die Produktion von Reifen oder Dichtungen eingesetzt wird. Zu Beginn wurden Styrol-Butadien Copolymere synthetisiert, wobei die Produktvielfalt schnell durch die Synthese weiterer Copolymere, wie z.B. Butadien-Acrylnitril, Chloropren oder Vinylchlorid erweitert wurde. Die Polymerisation in Emulsion von Vinylacetat und Acrylaten entwickelte sich zeitgleich mit dem wachsenden Verständnis der Emulsionspolymerisation durch die Entwicklung der Theorie von HARKINS sowie der Theorie von SMITH und EWART. Auch das Anwendungsgebiet der Produkte wurde vielfältiger durch ihre Verwendung in Farben, Lacken, Klebern oder als Verdicker.¹³ Heute ist die Emulsionspolymerisation eine der wichtigsten kommerziellen Polymerisationsarten zur Herstellung von Produkten für Beschichtungen, Farben, Klebstoffen und in der Automobilindustrie. Polyacrylate sind die führenden Produkte, die mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden, gefolgt von Styrol-Butadien Copolymeren und Vinylacetat Polymeren. Die globale Nachfrage auf dem Markt für Produkte der Emulsionspolymerisation wird von Zion Research für 2020 auf 43 Milliarden US-Dollar geschätzt, was einem Zuwachs von 37 % seit 2014 entsprechen würde.¹⁴

Einer der größten Vorteile der Emulsionspolymerisation ist die Verwendung von Wasser als kontinuierliche Phase. So kann auf die Verwendung von flüchtigen organischen Komponenten (VOC) als Lösungsmittel verzichtet werden, was gerade in der heutigen Zeit aus umwelttechnischen und gesundheitlichen Gründen von zunehmender Bedeutung ist.¹⁴ Im Vergleich zur Masse- oder Lösungspolymerisation wird durch den hohen Wasseranteil ein starker Anstieg der Viskosität der Reaktionsmasse verhindert, wodurch das Rühren erleichtert wird und eine gute Abfuhr der Reaktionswärme möglich ist. Die Abfuhr der Reaktionswärme wird zusätzlich durch die hohe Wärmekapazität des Wassers begünstigt. Durch die Art der Reaktionsorte bei der Emulsionspolymerisation (Kap. 5.1.1) kann ein hohes Molekulargewicht bei hohen Polymerisationsraten erreicht werden, während eine gute Kontrolle der Reaktion vorliegt. Nachteilig kann sich auf die Produkteigenschaften auswirken, dass der Emulgator und mögliche andere Additive im Produkt verbleiben.¹³

5.1.1 Phasen der Emulsionspolymerisation

Die grundlegenden Theorien zur Beschreibung der Emulsionspolymerisation lieferten Ende der 1940er Jahre HARKINS^{15,16} sowie SMITH und EWERT¹⁷. In einer Emulsion liegen die Monomere in Monomertropfen mit einer Größe von 1-10 μm und einer Anzahl von 10^{12} - 10^{14} dm^{-3} vor.¹⁸ Der Emulgator bildet als amphiphiles Molekül, sobald die Konzentration oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration (cmc) liegt, Mizellen aus. Die Mizellen mit einer Größe von 5-10 nm und 10^{19} - 10^{21} Stück pro Kubikdezimeter¹⁸ weisen einen hydrophoben Kern auf, während der hydrophile Part zur wässrigen Phase ausgerichtet ist. So kann ein Teil der Monomere gelöst im Inneren der Mizelle vorliegen. Der Initiator liegt in gelöster Form in der wässrigen Phase vor. Die Polymerisation verläuft in drei Phasen.

In der ersten Phase I findet die Partikelbildung statt. Nach dem Zerfall des Initiators in Radikale reagieren diese mit vereinzelt in der wässrigen Phase vorliegenden Monomermolekülen. Die entstehenden Oligomerradikale diffundieren in die Mizellen und reagieren dort mit weiteren Monomermolekülen zu Latexpartikeln. In diesem Fall wird von heterogener Nukleierung gesprochen.¹⁸ Liegt der Emulgator unterhalb seiner cmc vor, können Latexpartikel nach FITCH und TSAI durch homogene Nukleierung gebildet werden.¹⁹ Die Oligomerradikale wachsen bis sie sich zu kugelförmigen Primärpartikeln zusammenlagern, welche zu Latexpartikeln weiterwachsen. Freiliegender Emulgator wird zur Stabilisierung der wachsenden Mizellen bzw. Latexpartikel benötigt. Die Reaktion findet hauptsächlich in den Mizellen statt, da diese auf Grund

ihrer Größe und ihrer höheren Anzahl eine größere Oberfläche aufweisen. Die Phase der Partikelbildung ist entscheidend für die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der Dispersion und somit auch für spätere Eigenschaften wie die Filmbildung. Sie endet sobald die Konzentration des Emulgators unter die cmc fällt.¹⁸

In der zweiten Phase II wachsen die gebildeten Latex-Partikel und die Partikelanzahl bleibt konstant. Die Anzahl der Partikel (N_p) lässt sich durch Gleichung 5.1 bestimmen. Hierbei ist m_p^0 der Massenanteil des Polymers, r_u der Volumenmittlere Radius eines Partikels und d_p die Dichte des Polymers.⁹

$$N_p = \frac{m_p^0}{\frac{4}{3}\pi r_u^3 d_p} \quad 5.1$$

Die Monomertropfen dienen als Reservoir aus denen stetig Monomer in die Latexpartikel diffundiert. So bleibt die Monomerkonzentration in den Partikeln nahezu konstant. Nach dem Verbrauch der Monomertropfen wird in der dritten Phase III das restlichen Monomer in den Partikeln verbraucht.⁹

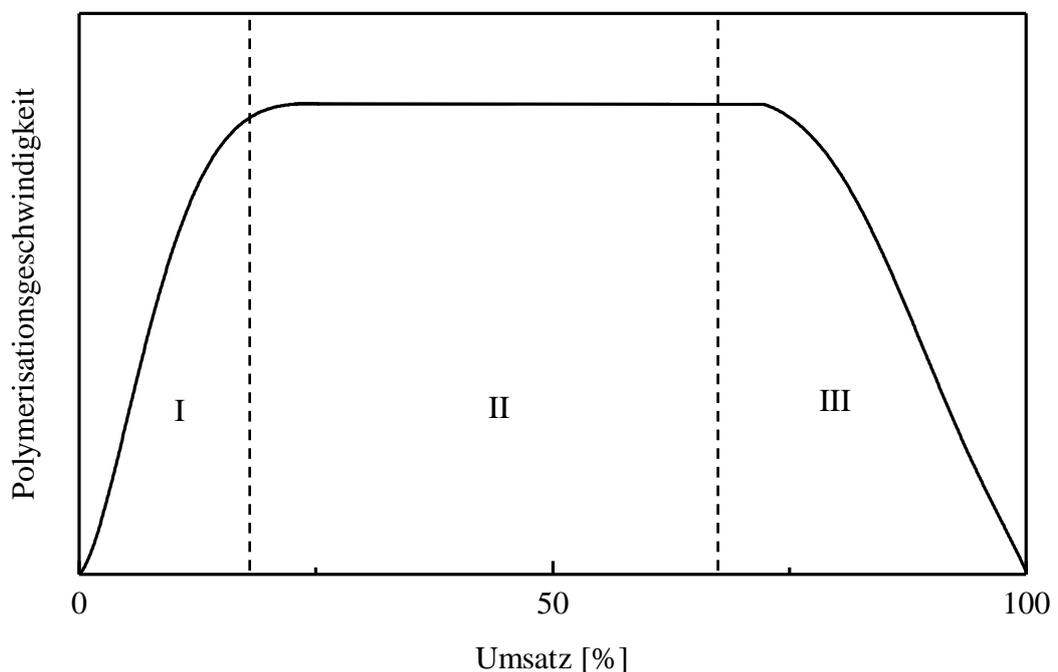


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von dem Monomerumsatz mit der Einteilung in die drei Phasen der Emulsionspolymerisation nach CHERN sowie THICKETT und GILBERT.^{9,18} (I) Partikelbildung, (II) Partikelwachstum, (III) Monomerverarmung.

In Abbildung 5.1 ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der drei Phasen in Abhängigkeit von dem Monomerumsatz dargestellt.¹⁸ In Phase I steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit, da

hier neue Reaktionsorte gebildet werden. In Phase II nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit einen konstanten Wert an, da in dieser Phase die Reaktion hauptsächlich in den Partikeln stattfindet. Deren Anzahl ist konstant und der Monomerverbrauch in den Partikeln wird durch die Diffusion von Monomer aus den Monomertropfen ausgeglichen. In der letzten Phase nimmt die Geschwindigkeit bis zum Ende der Reaktion ab.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit in Phase II lässt sich nach SMITH und EWERT beschreiben, wobei diese exemplarisch die Reaktion von Styrol beschrieben haben.¹⁷ Allgemein finden während der radikalischen Polymerisation folgende Reaktionsschritte statt: Kettenstart, Kettenwachstum, Kettenabbruch und ggf. Ketterübertragung. Bei der Emulsionspolymerisation ist das Besondere, dass die Mizellen bzw. Latexpartikel als voneinander isolierte Reaktionsorte fungieren. Tritt ein Radikal in ein Partikel ein, kann es dort mit weiterem Monomer reagieren. Sobald jedoch ein zweites Radikal in das Partikel eintritt, kommt es zur Abbruchreaktion. Es kann also nur ein ($n = 1$) oder kein ($n = 0$) Radikal in einem Partikel vorliegen, sodass im Durchschnitt die Hälfte aller Partikel aktiviert sind ($n = 0.5$). Dieses Phänomen wird als Fall zwei von Smith-Ewert beschrieben. Unter den zusätzlichen Annahmen, dass keine Nukleation oder Koagulation auftritt, dass die Partikelgrößenverteilung annähernd monodispers ist und dass keine Desorption aus den Partikeln heraus stattfindet, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit Gleichung 5.2. Hierbei ist k_p die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, $[M]_p$ die Monomerkonzentration in den Partikeln, n die durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Partikel, N_p die Partikelanzahl und N_A die Avogadro-Konstante.¹⁸ Einen detaillierteren Einblick in die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation geben THICKETT und GILBERT in ihrem Review.⁹

$$R_P = k_p [M]_p \frac{nN_p}{N_A} \quad 5.2$$

Neben diesem zweiten Fall kann Fall eins auftreten, in dem angenommen wird, dass die Radikalkonzentration pro Partikel deutlich geringer ist ($n \ll 0.5$), da die Geschwindigkeit des Radikalaustritts größer ist als die Geschwindigkeit des Radikaleintritts. Im dritten Fall ist die Radikalkonzentration pro Partikel deutlich größer ($n \gg 0.5$), da die Geschwindigkeit des Radikaleintritts größer ist als die der Abbruchreaktion, während die Desorptiongeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.^{17,20} Darüber hinaus können auch bei größeren Partikeln mehr als ein Radikal pro Partikel vorhanden sein, da durch den größeren vorhandenen Diffusionsraum der Kettenabbruch nicht sofort nach Radikaleintritt erfolgen muss.

Die Saat-Emulsionspolymerisation bietet die Möglichkeit die Partikelanzahl und -größe sowie die Partikelgrößenverteilung einer Dispersion gezielt zu steuern. Die Reaktion beginnt in Phase II des Modells zur Emulsionspolymerisation. Die Phase der Partikelbildung wird durch die Vorlage einer Saat umgangen. Die Saatpartikel mit einer in der Regel monodispersen Partikelgrößenverteilung werden durch zusätzliches Monomer gequollen und anschließend polymerisiert. Entscheidend hierbei ist, dass keine Partikelneubildung in Phase II erfolgt. Dies wird erreicht, indem die Emulgatorkonzentration unterhalb der cmc des Emulgators liegt und die Anzahl der eingesetzten Saatpartikel ausreichend hoch ist, um eine homogene Nukleierung zu verhindern. Auf diese Weise können Dispersionen mit einer monodispersen Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Durch eine geschickte Auswahl der Monomere kann die Morphologie der Partikel beeinflusst werden, sodass beispielsweise Core-Shell-Partikel erhalten werden können.²¹

5.1.2 Emulgatoren und Surfmerer

Der für eine Emulsionspolymerisation verwendete Emulgator ist von entscheidender Bedeutung für die Stabilität der Dispersion sowohl während der Reaktion als auch während der anschließenden Lagerung. Durch die Art und Menge des Emulgators kann z.B. die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung oder die Molmassenverteilung des Polymers beeinflusst werden. Es wird zwischen nicht-ionischen und ionischen Emulgatoren unterschieden. Ionische Emulgatoren sind effizient in der Stabilisierung von neu gebildeten Partikeln, jedoch ineffizient bei der Stabilisierung einer Dispersion gegenüber Scherung oder der Zugabe von Salzen. Nicht-ionische Emulgatoren hingegen bieten eine gute Scherstabilität sowie Stabilität gegenüber Salzen und pH-Wert-änderungen, adsorbieren jedoch langsam an neue Partikel, wodurch sie bei der Nukleierung ineffizient sind. Aus diesem Grund werden industriell häufig Kombinationen beider Emulgatortypen eingesetzt.²²

Häufig verwendete ionische Emulgatoren sind SDS und SDBS. Als nicht-ionische Emulgatoren werden Moleküle der Triton X-Familie oder Polyethylenglykole (PEG) eingesetzt.²¹ HECHT *et al.* hat das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren beschrieben.²³ ÖZDEGER *et al.* liefert ausführliche Erkenntnisse zur Verwendung von Triton X-405 in der Emulsionspolymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat. Hierbei wurde gezeigt, dass es zu Beginn der Reaktion durch die langsame Adsorption des Emulgators zur Aggregation kommt.²⁴⁻²⁶ Dass die Verwendung von SDBS als ionischer Emulgator mit einem nicht-ionischen Emulgator aus der Triton X-Familie möglich ist, wurde von SAIYED *et al.* gezeigt.²⁷

Trotz der Notwendigkeit von Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation hat deren Verwendung einige Nachteile. Sie können von den Partikeln desorbieren und so die Stabilität der Dispersion senken.²⁸ Bei der Verwendung der Dispersion zur Filmbildung können die desorbierten Emulgatormoleküle zur Oberfläche des Films migrieren. An Partikelgrenzen können durch eine heterogene Verteilung des Emulgators hydrophile Wege, Hohlräume oder Aggregate entstehen. All dies kann die Leistungsfähigkeit eines Films beeinflussen. Die Wasserresistenz, der Glanz und auch die Haftung des Films werden verringert.²⁹

Polymerisierbare Emulgatoren, sogenannte Surfmer, stellen eine Alternative zu herkömmlichen Emulgatoren dar. Diese verfügen neben einer hydrophilen funktionellen Gruppe über eine weitere reaktive Gruppe, über die sie kovalent in die Polymerkette eingebaut werden können (Abbildung 5.2). Durch diesen kovalenten Einbau der Surfmer kann keine Migration erfolgen.²⁸

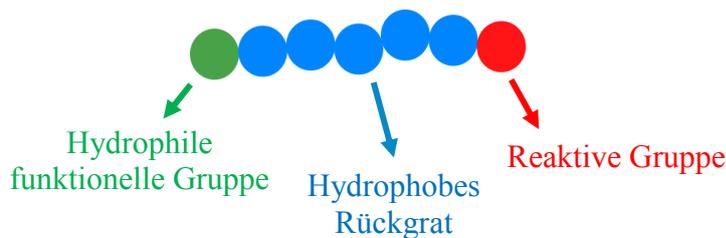


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung eines reaktiven Emulgators – Surfmer. Dies weist eine hydrophile funktionelle Gruppe, ein hydrophobes Rückgrat und eine weitere reaktive Gruppe auf, über die ein kovalenter Einbau in das Polymer erfolgen kann.

Die reaktive Gruppe kann sowohl am hydrophilen Kopf des Surfmers liegen³⁰ als auch im hydrophoben Rückgrat.³¹ Als kommerzielles nicht-ionisches Surfmer wurde z.B. Maxemul 5011 von ARAMENDIA *et al.* zur Polymerisation von Acrylaten eingesetzt.³¹ Es wurde gezeigt, dass durch den Einsatz von Surfmeren die Wasserresistenz sowie die Haftung der Filme erhöht werden kann. Darüber hinaus kann auch die Durchlässigkeit gegenüber Wasserdampf verringert werden.²⁸ Neben den genannten positiven Effekten weisen auch Surfmer Nachteile auf. Stark wasserlösliche Surfmer mit einer hohen Reaktivität neigen zur Homopolymerisation, was zu einer Destabilisierung des Systems führt. Außerdem sollte der Surfmerumsatz zu Beginn der Reaktion niedrig sein, um ein Begraben des Surfmers im Partikelinneren zu vermeiden. Am Ende der Reaktion hingegen muss der Umsatz des Emulgators hoch sein, damit eine Migration von freiliegenden Surfmermolekülen verhindert wird. All dies hat eine anspruchsvolle Reaktionsführung zur Folge, insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Eigenschaften des Surfmers vom Monomersystem abhängig sind.²⁸

5.2 Die Filmbildung

Die Filmbildung ist der Prozess bei dem aus einer Polymerdispersion durch Trocknung ein homogener, transparenter Film gebildet wird. Die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) ist die charakteristische Größe zur Beschreibung der Filmbildung. Sie beschreibt die Temperatur ab der ein rissfreier, transparenter Film erhalten wird. Definiert ist die MFT u.a. in der ASTM D2354-98.³² In Abbildung 5.3 ist der Prozess der Filmbildung nach VANDERHOFF dargestellt.³³ Die Filmbildung wird im Allgemeinen in drei Schritte eingeteilt.³³⁻³⁵ Im ersten Schritt kommt es zum Verdunsten von Wasser bis zu einem Volumenanteil der Partikel von 60-70 %, wodurch die Partikel in Kontakt miteinander kommen und sich im Idealfall eine dichteste Kugelpackung ausbildet. Hier ist die Verdunstungsrate des Wassers am größten. Die Deformation der Partikel erfolgt im zweiten Schritt, wenn die Trocknungstemperatur höher als die minimale Filmbildungstemperatur ist. Die stabilisierenden elektrostatischen oder sterischen Kräfte der Partikel werden überwunden und die Verdunstungsrate sinkt drastisch. Im dritten Schritt kommt es zur Interdiffusion der Polymerketten, wenn die Trocknungstemperatur höher als die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers ist. Das restliche Wasser entweicht durch Kanäle zwischen den Partikeln und durch Diffusion durch die sich bildende Polymerhaut, wobei die Verdunstungsrate nahezu konstant und sehr viel niedriger als in den vorherigen Schritten ist.

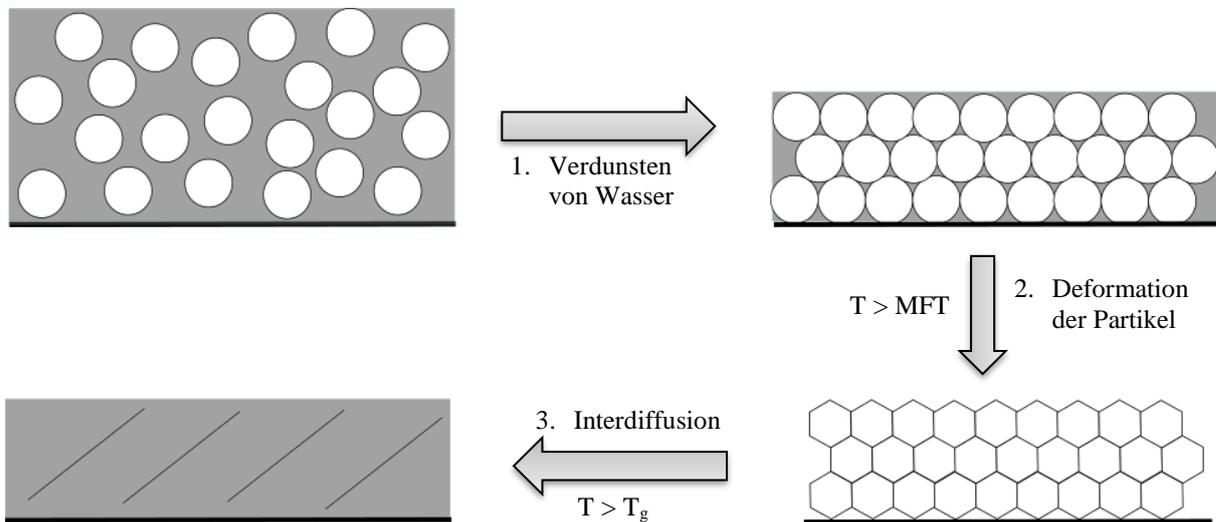


Abbildung 5.3: Prozess der Filmbildung nach VANDERHOFF.³³ Im ersten Schritt kommt es zum Verdunsten des Wassers, gefolgt von der Deformation der Partikel im zweiten Schritt, sobald die Temperatur höher als die MFT ist. Ist die Temperatur höher als die T_g des Polymers, kommt es im letzten Schritt zur Interdiffusion der Polymerketten.

Der Prozess der Filmbildung ist bis heute nicht vollständig verstanden, wobei der hier dargestellte Mechanismus der in der Literatur anerkannt ist.³⁵ Durch die Entwicklung und Verbesserung von Analysemethoden in den 1990er Jahren, wie der Kleinwinkelneutronenstreuung

(SANS), dem Rasterkraftmikroskop (AFM) oder dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnten Einblicke in den Prozess der Filmbildung gewonnen werden. KEDDIE *et al.* untersuchten die Filmbildung in allen drei Phasen mittels *Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry* (MAIE) und *Environmental SEM* (ESEM) und entwickelten so ein detaillierteres Bild des Prozesses. Sie ergänzten den bisherigen Prozess um einen Zwischenschritt 2*, welcher beginnt, wenn weniger als 15 % Wasser vorhanden sind, und die Deformation der Partikel genauer beschreibt. Dieser ist durch eine Änderung im Brechungsindex und im Extinktionskoeffizienten charakterisiert, während der Film beginnt transparent zu werden. Hierbei verhalten sich harte und weiche Polymere unterschiedlich. Weiche Polymere verformen sich deutlich schneller, sodass das Wasser ungehindert verdampfen kann. Härtere Polymere, bei denen die T_g nahe der Trocknungstemperatur liegt, hingegen verformen deutlich langsamer und es kommt zur Bildung von Hohlräumen, wodurch die Oberfläche rauer wird.³⁶

Die MFT steht in engem Zusammenhang mit der T_g des Polymers. Beide Größen werden durch die gleichen Faktoren beeinflusst, wobei die Zusammensetzung des (Co-)Polymers den größten Einfluss hat. Die MFT kann zudem durch die verwendeten Emulgatoren und Stabilisatoren beeinflusst werden. Emulgatoren können als Weichmacher dienen und so die MFT erniedrigen. Gleiches gilt für den Einbau von hydrophilen Monomeren in die Polymerkette, die dafür sorgen, dass im Film verbleibendes Wasser als Weichmacher dient.³⁵ SPERRY zeigte, dass die Partikelgröße einen Einfluss auf die Trocknungszeit der MFT hat.³⁷ Alle Faktoren beeinflussen das Elastizitätsmodul und die Viskosität des Polymers, sodass die Filmbildung durch diese Polymereigenschaften beeinflusst werden kann.

6 Stand des Wissens

6.1 Verpackungsmaterialien in der Lebensmittelindustrie

Die Wahl des Verpackungsmaterials ist entscheidend für die Sicherheit, Haltbarkeit und Frische des verpackten Lebensmittels während der Lagerung und des Transports. Die Verpackung muss das Lebensmittel vor äußeren Einflüssen und Schäden schützen. Gleichzeitig ist es der Teil des Produktes mit dem die Verbraucher in Kontakt kommen, sodass es optisch ansprechend und praktisch sein sollte, sowie die Verbraucher mit Produktinformationen versorgen sollte. Aus wirtschaftlicher Sicht muss die Herstellung der Verpackung preiswert sein, während sie ebenso umweltverträglich ist. Die Einflüsse, gegen die eine Verpackung Schutz bieten sollte, können in drei Klassen eingeteilt werden: biologische, physikalische und chemische Einflüsse. Eine Barriere gegenüber biologischen Einflüssen ist wichtig, um das Lebensmittel von Mikroorganismen und damit Krankheiten und Verderben zu schützen. Sie sorgt dafür, dass die interne Atmosphäre in der Verpackung erhalten bleibt. Die physikalische Barriere schützt das Lebensmittel vor mechanischen Schäden insbesondere während des Transports. Eine chemische Barriere soll das Lebensmittel vor einer Zersetzung durch die Aussetzung von Gasen, Feuchtigkeit oder Licht schützen.³⁸

Je nach Anforderung an die Verpackung werden unterschiedliche Materialien wie Glas, Metall, Plastik, Papier oder Karton eingesetzt. Vielfach kommen heutzutage auch Kombinationen verschiedener Materialien zum Einsatz, um optimale Verpackungseigenschaften zu erreichen.^{2,38,39} Glas als Verpackungsmaterial ist undurchlässig gegenüber Gasen wie Sauerstoff und CO₂ sowie gegenüber Wasserdampf. Darüber hinaus ist es wiederverwendbar und recycelbar. Nachteilig bei der Verwendung von Glas ist das hohe Gewicht, welches sich negativ auf die Transportkosten auswirkt, und die Zerbrechlichkeit. Bei der Verwendung von Metall in der Verpackungsindustrie kommt in der Regel Aluminium oder Stahl zum Einsatz. Beides weist sehr gute Barriereigenschaften gegenüber u.a. Feuchtigkeit, Gasen und Licht auf. Nachteilig sind die hohen Kosten im Vergleich zu anderen Materialien. Plastik hingegen als Verpackungsmaterial ist kostengünstig, leicht und sehr flexibel. Außerdem ist es heißsiegelfähig und leicht zu bedrucken. Die Barrierewirkung insbesondere gegenüber Gasen, Wasserdampf, Licht und niedermolekularen Substanzen ist jedoch geringer als bei anderen Materialien. Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Plastik sind mögliche Monomerrückstände oder Rückstände anderer im Plastik enthaltenden Substanzen, wie z.B. Stabilisatoren. Aus diesem Grund sind alle Substanzen die möglicherweise mit dem verpackten Lebensmittel in Kontakt kommen in entsprechen-

den Vorschriften reguliert (Kap. 6.1.2). Papier oder Karton wird trotz der eher schlechten Barrierewirkung vielfältig in der Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt. Sowohl bei Papier als auch bei Karton kann zwischen unterschiedlichen Arten unterschieden werden, wobei Karton im Vergleich zu Papier eine höhere Grammatur aufweist (Kap. 6.1.1). Wird Papier oder Karton in direktem Kontakt mit einem Lebensmittel eingesetzt, ist es normalerweise laminiert, imprägniert oder mit Wachsen und Polymeren beschichtet.³⁸

Das Hauptproblem für die Haltbarkeit von Lebensmitteln ist die Durchlässigkeit der Verpackung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf, sodass sich die Forschung vielfach auf die Optimierung dieser Barriereigenschaften konzentriert. Es wurde gezeigt, dass ein Polymerfilm den Schutz des Lebensmittels verbessern kann.³⁸ Darüber hinaus sind antimikrobielle Verpackungen in den Fokus der Wissenschaft gerückt. *Low-density* Polyethylenfilme beschichtet mit einer Mischung aus einem Polyamid-Harz und einer Bacteriocin-Lösung weisen eine antimikrobielle Wirkung auf.² Durch ein gesteigertes Umweltbewusstsein in der Bevölkerung wird die Verwendung von Biopolymeren insbesondere in Kombination mit anderen biologisch abbaubaren Materialien, wie z.B. Papier, verstärkt gefördert. Biopolymere sind biologisch abbaubar und bilden damit eine Alternative zu synthetischen Polymeren. Als Biopolymere eingesetzt werden Proteine, Polysaccharide oder Lipide sowohl einzeln als auch in Kombination. KHWALDIA *et al.* gibt einen Überblick über die Barriereigenschaften einzelner Biopolymere.⁴⁰ Neben der Ausbildung einer Barrierewirkung können die Biopolymere als Träger für antimikrobielle Stoffe oder Antioxidantien dienen. So können sogenannte aktive Beschichtungen entwickelt werden, wobei verstärkte Forschung in Bezug auf die Interaktion der Substanzen mit den Mikroorganismen nötig ist.⁴⁰

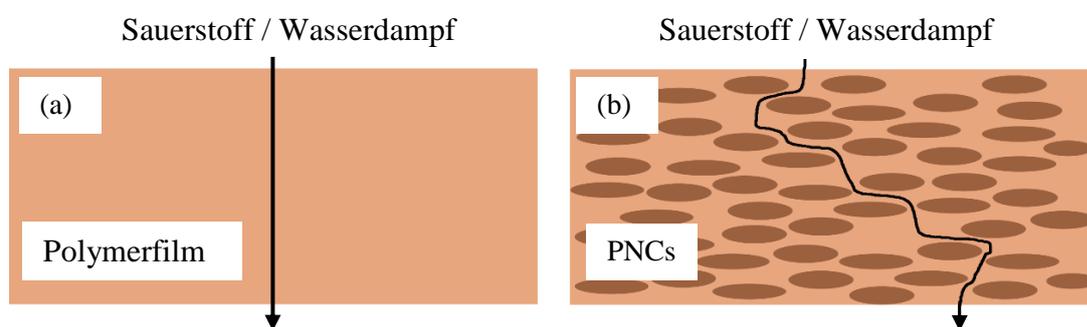


Abbildung 6.1: Diffusion von Gasen oder Wasserdampf durch (a) einen Polymerfilm und (b) einen Polymerfilm mit eingebauten Nanoteilchen. Durch den Einbau der Nanoteilchen verlängert sich der Diffusionsweg und die Barrierewirkung wird verbessert. Zeichnung nach DUNCAN.³⁹

Keines der eingesetzten Materialien bzw. der verwendeten Beschichtungen allein bietet einen ausreichenden Schutz für die meisten Lebensmittel. Aus diesem Grund werden *multilayer* Filme oder Polymerblends eingesetzt, welche zum Teil den Zusatz von weiteren Additiven erfordern. Dies erhöht die Produktionskosten erheblich und sorgt für einen komplizierteren Zulassungsprozess. Um dies zu vermeiden, ist die industrielle Nachfrage an einschichtigen Barriersystemen ungebrochen hoch. DUNCAN stellt als einen Lösungsansatz die Verwendung von Polymernanokompositen (PNCs) vor.³⁹ PNCs sind Polymerstrukturen in die nanoskalige Teilchen, wie z.B. Silikananopartikel, Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen oder Nanokristalle aus Stärke, eingebaut wurden, um die Barriereigenschaften zu verbessern sowie die mechanische Stabilität des Materials zu erhöhen (Abbildung 6.1).³⁹

6.1.1 Recycling Karton

Die Verwendung von Recyclingkarton als Verpackungsmaterial ist besonders attraktiv, weil ein Großteil, der zur Herstellung verwendeten Fasern, aus Altpapier stammt. Eine Papierfaser kann theoretisch bis zu sieben Mal recycelt werden. Je nach Anforderung an den Karton und der Qualität der recycelten Fasern wird dem Karton ein Anteil Frischfasern zugeführt.⁷ Da Karton aus mehreren Schichten besteht, kann der Anteil an Frischfaser in jeder Schicht individuell gestaltet werden. So enthält die Kartonaußenseite aus optischen Gründen häufig einen größeren Anteil Frischfaser.

Bei der Verwendung von Altpapier in der Papierherstellung erfolgt zunächst die Auflösung in Wasser. Das gängigste Verfahren zur anschließenden Reinigung der Mischung ist die Flotation. Hierbei erfolgt die Reinigung in mehreren Schritten, bei denen insbesondere die in dem Altpapier vorhandene Druckerfarbe entfernt wird. Der erhaltenen Fasersuspension wird je nach Anforderung ein Teil Frischfaser sowie andere Zusatzstoffe, wie z.B. Kaolin, Talkum oder Stärke, beigemischt. In der Papiermaschine wird der Fasersuspension das Wasser entzogen, um am Ende das fertige Papier bzw. den fertigen Karton zu erhalten. Abbildung 6.2 zeigt den Aufbau einer Papiermaschine. Diese ist bis zu 150 m lang, 10 m breit und hat eine Laufgeschwindigkeit von $2000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Fasersuspension kommt mit einem Faseranteil von nur einem Prozent in die Papiermaschine. In der Sieb- und Presspartie verliert die Fasersuspension einen Großteil ihres Wassers. Anschließend durchläuft die Suspension die Trockenpartie, in der das Papier über dampferhitzte Hohlzylinder läuft, sodass der Wassergehalt auf 3-8 % reduziert wird.

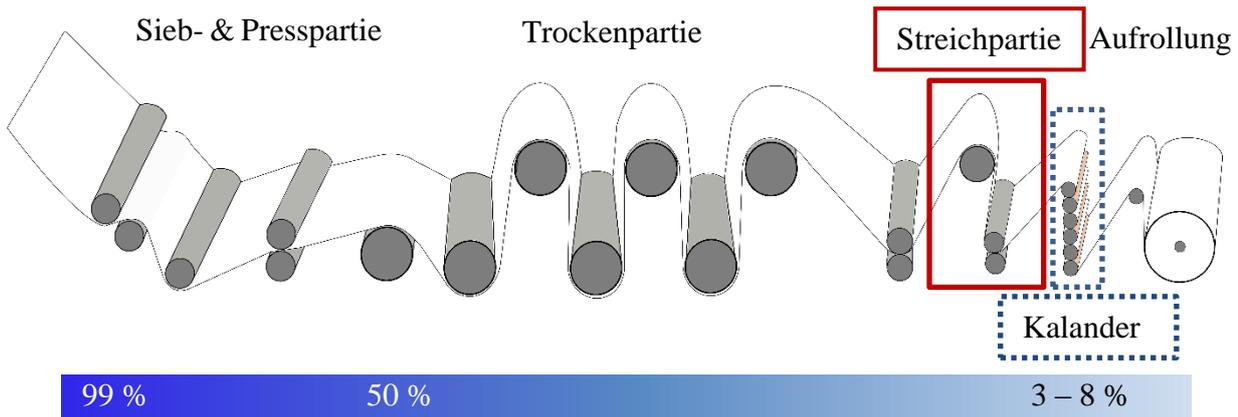


Abbildung 6.2: Aufbau einer Papiermaschine. Der Wassergehalt nimmt von anfangs 99 % auf 3-8 % im fertigen Papier bei der Aufrollung ab. In der Streichpartie findet das Streichen des Papiers mit u.a. Polymerdispersionen statt. Abbildung nach *So entsteht Qualitätspapier*.⁷

Im Folgenden kann das Papier in der Streichpartie gestrichen werden. Hier wird die für die jeweilige Anwendung des Papiers erforderliche Streichfarbe aufgetragen, was meist zu einer glatteren und geschlossenen Oberfläche führt. Als Streichfarben können Naturprodukte oder Polymerdispersionen eingesetzt werden, wobei das Papier einfach oder mehrfach gestrichen werden kann. Nach dem Streichen erfolgt in Kombination mit IR-Strahlung die Konvektionstrocknung des Films. Weitere Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Glanz und Glätte des Papiers, werden beim Kalandrieren beeinflusst. Hier durchläuft das Papier ein System aus mehreren aufeinander gestapelten und beheizten Walzen, bevor es anschließend aufgerollt wird.⁷

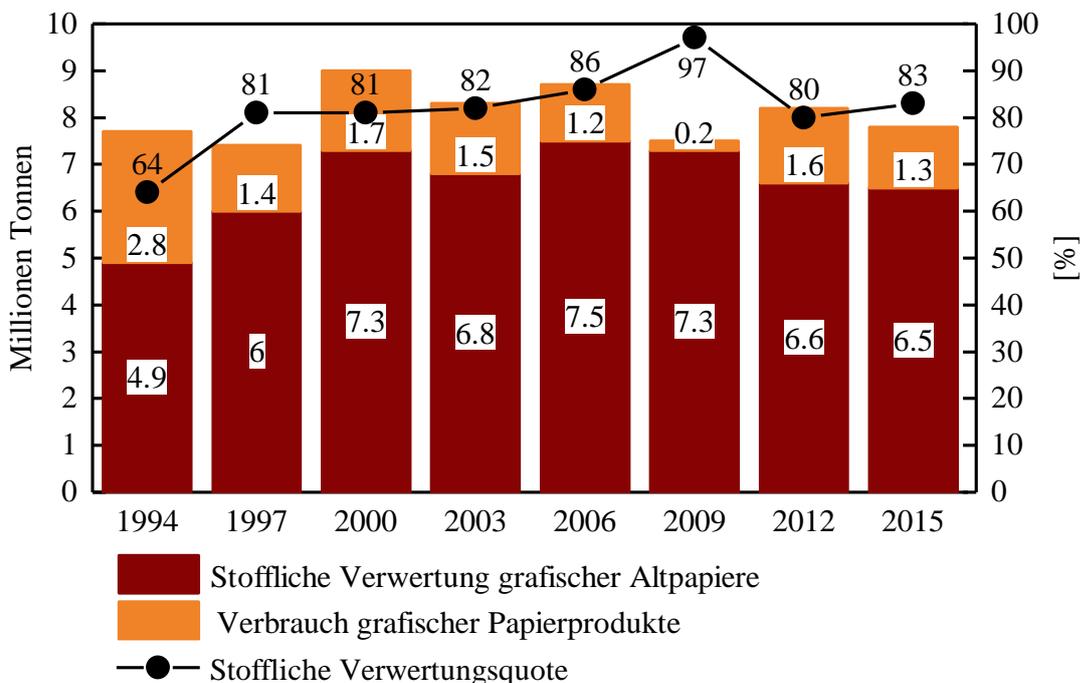


Abbildung 6.3: Stoffliche Verwertungsquote von graphischem Altpapier in den Jahren 1994 – 2015. Die Quote liegt seit 1997 auf einem dauerhaft hohen Niveau von ≥ 80 %. Abbildung nach Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit.⁴¹

Die Verwertungsquote von graphischem Altpapier liegt seit 1997 auf einem Dauerhaft hohen Niveau von ca. 80 % (Abbildung 6.3). Grund hierfür ist die Selbstverpflichtung eines Zusammenschlusses der papierherstellenden Wirtschaft zur Verwertung von Altpapier. Damit nimmt das Altpapierrecycling einen hohen Stellenwert in der deutschen Papierindustrie ein.⁴¹

Zur Optimierung der schlechten Barriereigenschaften von Karton und zur Ermöglichung einer Heißsiegelfähigkeit wird dieser behandelt. Dies erfolgt meistens wie in Abbildung 6.2 dargestellt direkt während des Produktionsprozesses. Zur Behandlung des Kartons werden Wachse, Lacke oder Polymerdispersionen eingesetzt. Darüber hinaus ist die Beschichtung von Karton insbesondere bei der Verwendung von Recyclingmaterial entscheidend, um die Migration von im Karton verbliebenen Mineralölrückständen aus Druckfarben oder anderen potentiell gesundheitsgefährdenden Substanzen zu verhindern. In Studien wurde bereits gezeigt, dass Phthalate, Diisopropylnaphthalene und Benzophenon auf trockene Lebensmittel migrieren. TRIANTAFYLLOU *et al.* fanden heraus, dass die Migration sowohl von der Temperatur als auch von dem verwendeten Papier oder Karton sowie von dem migrierenden Stoff abhängt.⁴² Insgesamt liegen wenig Informationen über Substanzen, die möglicherweise auf das Lebensmittel migrieren und deren Gefahrenpotential vor.^{43,44} VAN BOSSUYT *et al.* stellen mögliche Substanzen, ihr Gefahrenpotential und die internationalen Regularien, nach denen Lebensmittelkontaktmaterialien (*food contact materials*, FCM) klassifiziert sind, vor. Dabei kommen sie zu dem Schluss, dass über 6000 Substanzen in der Herstellung von bedrucktem Papier oder Karton verwendet werden können, ein Großteil dieser jedoch nicht ausreichend untersucht oder eingestuft ist. Von diesen Substanzen sollen 64 % potentiell auf das Lebensmittel migrieren können und somit bei dem Verzehr vom Menschen aufgenommen werden können.⁴⁵

GEUEKE *et al.* geben in ihrem Review einen Überblick über verwendete Verpackungsmaterialien und die mögliche Migration von Substanzen aus recycelten Materialien.⁴⁶ Auch hier wird deutlich, dass die Migration von im recycelten Papier oder Karton verbliebenen Substanzen das größte Problem bei der Verwendung dieser als Lebensmittelverpackung ist. Insbesondere Mineralölrückstände, welche in MOSH (*mineral oil saturated hydrocarbons*) und MOAH (*mineral oil aromatic hydrocarbons*) unterteilt werden können, wurden regelmäßig in Verpackungsmaterialien nachgewiesen. Zur Vermeidung dieser Rückstände wurden bei der Papierherstellung verschiedene Reinigungsschritte zur Entfernung von Druckfarbe eingeführt. Auf lange Sicht kann durch die Verwendung von Druckfarbe auf pflanzlicher Basis die Migration von Mineralölkomponenten vermieden werden. Aktuell wird die Migration durch die Verwendung von Barrierschichten auf der Innenseite des Kartons zumindest verlangsamt.⁴⁶ Dennoch besteht weiterhin erheblicher Optimierungsbedarf zur Sicherstellung der Unbedenklichkeit bei

der Verwendung von Recyclingkarton im Lebensmittelkontakt. Dies wird auch von DIMA *et al.* bestätigt, die Pappteller aus Recyclingkarton hinsichtlich ihrer Eignung als FCM untersucht haben. Sie kommen zu dem Schluss, dass solche Teller geeignet sind, wenn diese mit einer Barrierschicht versehen sind, die eine Migration von Mineralölkomponenten verhindert. Neben einer Verbesserung der Barrierewirkung sehen sie außerdem den Bedarf nach standardisierten und insbesondere realitätsnahen Testmethoden.⁴⁷

6.1.2 Lebensmittelzulassung von Lebensmittelkontaktmaterialien

Trotz des Bedarfs der Kontrolle von Lebensmittelkontaktmaterialien zum Schutz der Verbraucher vor z.B. mineralölrückständen in Recyclingkarton gibt es in der EU keine einheitliche Regelung zur Verwendung von FCM aus Recyclingkarton oder -papier.⁴⁶ Institutionen, welche das Inverkehrbringen von FCM regeln und regulieren, sind die *Food and Drug Administration* (FDA) in den USA und die Europäische Union (EU). Europaweit werden alle Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen, in der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 geregelt.⁴⁸ Da es sich bei Barrierschichten häufig – und insbesondere in dieser Arbeit – um wässrige Polymerdispersionen handelt, fällt die Bewertung der Zulassung als FCM unter die Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.⁴⁹ In dieser Verordnung ist geregelt, ob ein Stoff als Zusatzstoff, Hilfsstoff oder monomerer Ausgangsstoff verwendet werden darf und ob es Migrationsgrenzen (*specific migration limit*, SML) für den jeweiligen Stoff gibt. Darüber hinaus gibt es eine Empfehlung des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt), die Papierrohstoffe, Fabrikationshilfsstoffe und Papierveredelungsstoffe regelt. Eine weitere Empfehlung des BfR (BfR XIV. Polymer-Dispersionen) regelt unter anderem Beschichtungen auf der Grundlage von Polymerdispersionen für Bedarfsgegenstände für den Lebensmittelkontakt, wie z.B. Papierbeschichtungen. In dieser Reihe von Verordnungen müssen Beschichtungen mit einer Barrierewirkung ihre Zulassung zur Verwendung für Lebensmittelanwendungen finden. Alle in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsstoffe zur Synthese von Beschichtungen wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit nach den genannten Verordnungen und Empfehlungen überprüft.

6.2 Der Beschichtungsprozess

Die Aufbringung einer Barrierschicht kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Klassischerweise verwendete Techniken sind die Extrusion, das Laminieren oder das Streichen. Die verschiedenen Techniken weisen hierbei unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. So werden beim Laminieren oder Extrudieren beispielsweise Polyethylen und Polypropylen eingesetzt, welche auf Grund ihrer sehr geringen Hydrophilie eine sehr gute Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf aufweisen. Mit Streichverfahren werden wässrige Polymerdispersionen auf einem Substrat, wie z.B. Papier oder Karton, aufgebracht.⁵⁰ Hierbei können mehrere Beschichtungen nacheinander oder gleichzeitig aufgetragen werden.⁵¹ Industriell kommen verschiedene Streichverfahren zum Einsatz. Tabelle 6.1 stellt gängige Streichverfahren, ihre Streichgeschwindigkeiten, die erforderlichen Viskositäten der Dispersionen und die zu erzielenden Auftragsgewichte im Vergleich zur Extrusion vor.

Tabelle 6.1: Verwendete Streichverfahren und Extrusion, die Geschwindigkeiten, die erforderlichen Viskositäten der Dispersionen und die zu erzielenden Auftragsgewichte.⁵²⁻⁵⁴

Verfahren	Geschwindigkeit [m·min ⁻¹]	Viskosität [mPa·s]	Auftragsgewicht [g·m ⁻²]
Klingenstreichen (Blade coating)	250 – 2000	500 – 1500	15
Rakelstreichen (Rod coating)	200 – 1000	100 – 300	7 – 11
Walzenstreichen (Roll coating)	500 – 1500	80 – 1000	-
Vorhangbeschichtung (Curtain coating)	300 – 1000	100 – 300	21
Extrusion	100 – 1000	100 – 100000	3 – 200

Die Extrusion ist ein vergleichsweise langsames Beschichtungsverfahren mit einer gebräuchlichen Geschwindigkeit von 200 bis 450 m·min⁻¹. Allerdings können bei diesem Verfahren hochviskose Materialien verwendet werden und es werden hohe Auftragsgewichte von bis zu 200 g·m⁻² erzielt.⁵³ Streichverfahren bieten höhere Geschwindigkeiten von über 1000 m·min⁻¹. Die Limitierung der Geschwindigkeit liegt hier häufig in der Trocknungskapazität der Anlage. Auf Grund dieser hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist die Viskosität der Dispersionen

von Bedeutung. Diese liegt für die eingesetzten Dispersionen in Abhängigkeit von dem Verfahren zwischen ca. 100 und 1500 mPa·s. Es werden Auftragsgewichte von 7-21 g·m⁻² erhalten.⁵²

Die Beschichtung eines Substrats ist ein komplexer Prozess, der durch viele Parameter beeinflusst wird. So ist das Auftragsgewicht von dem Streichverfahren und dabei von der Geschwindigkeit, dem Anpressdruck und der Nassfilmdicke oder dem Spaltabstand abhängig. Darüber hinaus beeinflussen die Viskosität der Dispersion und ihre Oberflächenspannung sowie die Oberflächentopographie des Substrats das Auftragsgewicht. Beispielsweise kann das Auftragsgewicht durch eine Erhöhung des Anpressdrucks und der Geschwindigkeit sowie eine Erniedrigung der Viskosität und des Feststoffanteils der Dispersion verringert werden.⁵⁵ Das *Curtain Coating* Verfahren ist insbesondere geeignet Multilayer Beschichtungen aufzubringen, wodurch es industriell vielfach Anwendung findet. Außerdem handelt es sich hierbei, durch den nicht vorhandenen Kontakt zwischen Maschine und Substrat, um ein schnelles Verfahren insbesondere zur Beschichtung von Papier und Karton. Die Verhinderung des Brechens der fallenden Flüssigkeit, also des Vorhangs, stellt die größte Herausforderung bei diesem Beschichtungsverfahren dar.^{51,52,56}

Sowohl im Labormaßstab als auch industriell findet das Rakelstreichverfahren Anwendung. Abbildung 6.4 zeigt ein Rakelgerät mit einer Spiralrakel zum Auftrag einer Polymerdispersion. Die Nassfilmdicke und die Geschwindigkeit der Rakel können variiert werden. Das Rakelstreichverfahren ist eines der ältesten Verfahren zur Aufbringung einer einheitlichen Beschichtung. Es ist ein kostengünstiges Verfahren, da der Rakelstab schnell und flexibel ausgetauscht werden kann.⁵⁷

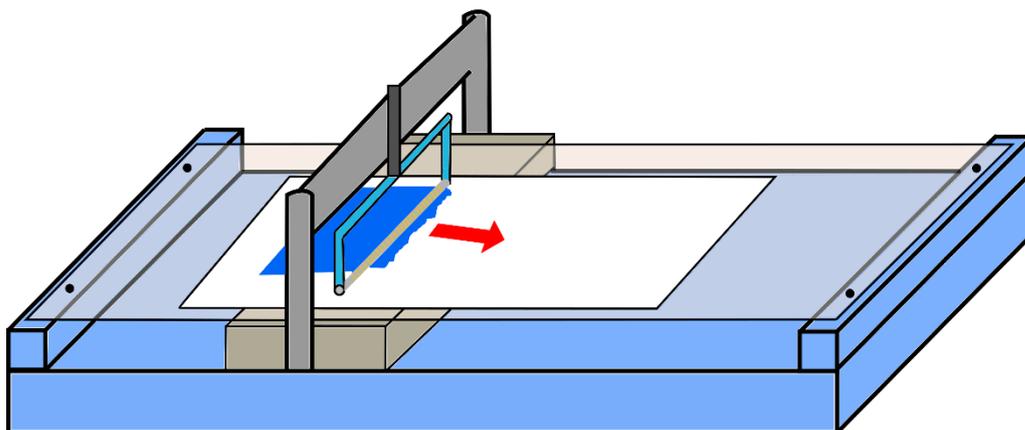


Abbildung 6.4: Zur Beschichtung verwendetes Rakelgerät. Hier dargestellt mit einer Spiralrakel, über die die Nassfilmdicke variiert werden kann.

Der heutzutage eingesetzte Rakelstab besteht aus Edelstahl umwickelt mit einem Edelstahldraht, was eine hohe Beständigkeit gegenüber nahezu allen Substanzen zur Beschichtung bietet. Zur Erhöhung der Abriebfestigkeit des Rakelstabs kann dieser mit einem Chromüberzug und zur besseren Reinigung mit einem Teflonüberzug versehen werden.⁵⁷ ALAM und TOIVAKKA haben für *Blade Coating* Prozesse zur Verringerung des Verschleißes die Verwendung von Polymeren als *Soft-tip* numerisch analysiert.⁵⁸

Insbesondere die optimale Viskosität einer Dispersion sowie die Auftragsgeschwindigkeit sind beim Streichprozess individuell für jede Dispersion, da eine vollständige Benetzung des Rakelstabs und das Fließen der Dispersion zu einem ebenen Film vor dem Einsetzen der Trocknung erfolgen muss. Gleichzeitig sollte ein zu starkes Eindringen der Dispersion in das Substrat, das sogenannte Wegschlagen der Dispersion, vermieden werden. Eine niedrige Viskosität und ein geringer Feststoffanteil sowie eine raue Oberfläche des Substrats führen zu einem stärkeren Wegschlagen der Dispersion. Obwohl das Wegschlagen vermieden werden soll, muss die Dispersion das Substrat ausreichend benetzen und an ihm anhaften. Die Benetzung des Substrats ist neben der Oberflächentopographie des Substrats von der Oberflächenspannung der Dispersion abhängig. Eine geringere Oberflächenspannung führt zu einer besseren Benetzung des Substrats.⁵⁷

Zur Quantifizierung der Benetzung kann der Kontaktwinkel (θ) herangezogen werden. Dieser ist in der YOUNG'schen Gleichung (Gleichung 6.1) in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung zwischen dem Substrat und der Gasphase (σ_{sg}), der Grenzflächenspannung zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit (σ_{sl}) und der Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase (σ_{lg}) definiert.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad 6.1$$

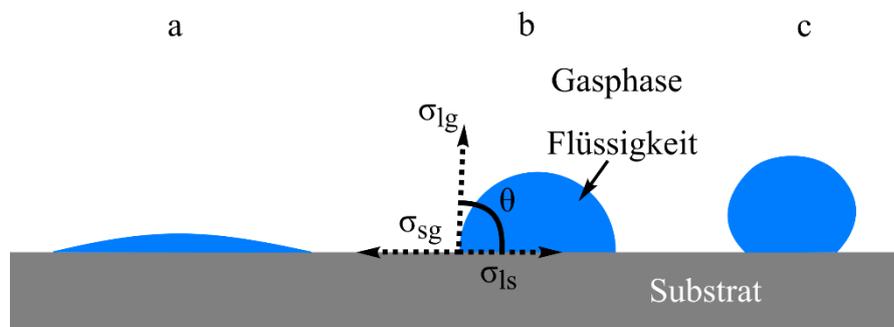


Abbildung 6.5: Benetzung eines Substrats durch eine Flüssigkeit. a: nahezu vollständige Benetzung ($\theta \approx 0^\circ$), b: gute Benetzung ($\theta \leq 90^\circ$), c: schlechte Benetzung ($\theta > 90^\circ$).

Abbildung 6.5 zeigt die Benetzung eines Substrats bei unterschiedlichen Kontaktwinkel. Ein sehr kleiner Kontaktwinkel führt zu einer nahezu vollständigen Benetzung des Substrats, während ein Kontaktwinkel größer 90° für eine schlechte Benetzung steht. Zur Vereinfachung kann die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gasphase mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gleichgesetzt werden sowie die Grenzflächenspannung zwischen dem Substrat und der Gasphase mit der Oberflächenenergie des Substrats.⁵⁷

Das Rakelstreichen wird heute nicht mehr nur in der Beschichtungsindustrie von Papier eingesetzt. WANG *et al.* haben eine Technik entwickelt bei der sie einheitliche Graphenoxid Filme auf PET Substraten mittels Rakelstreichen herstellen.⁵⁹ Bei der Beschichtung eines unebenen Substrats kann zwischen der Konturbeschichtung und der glättenden Beschichtung unterschieden werden (Abbildung 6.6). Hierbei folgt bei der Konturbeschichtung die Beschichtung den Unebenheiten des Substrats, was zur einer einheitlichen Schichtdicke führt. Dies gelingt beispielsweise beim *Curtain Coating* Prozess. Das Rakelstreichverfahren hingegen ist ein Verfahren, das zu einer Glättung der Oberfläche führt, wodurch es zu einer uneinheitlichen Dicke der Beschichtung kommen kann.⁵²

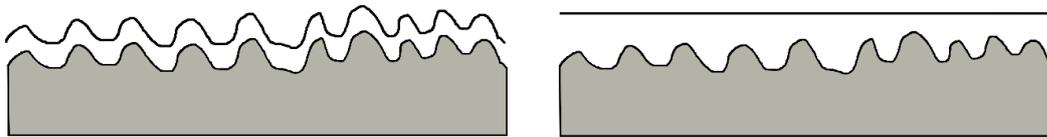


Abbildung 6.6: Darstellung unterschiedlicher Beschichtungsstrukturen. Links: Konturbeschichtungen, bei der die Beschichtung den Unebenheiten des Substrats folgt, was zu einer einheitlichen Dicke führt. Rechts: Beschichtung mit einer glatten Oberfläche, welche die Unebenheiten des Substrats ausgleicht.⁵²

Der Beschichtungsprozess wird durch das Trocknen der aufgetragenen Dispersion abgeschlossen. Die Filmqualität und damit die Barriereigenschaften können von den Trocknungsparametern Temperatur, Dauer und Art der Trocknung beeinflusst werden. In der Papierindustrie kommen die schonende Konvektionstrocknung und die Trocknung mittels IR-Strahlung zum Einsatz. SCHUMAN *et al.* haben gezeigt, dass eine höhere Trocknungstemperatur die Filmbildung und damit die Homogenität von Polymerfilmen aus Styrol-Copolymer-Dispersionen verbessert. Gleichzeitig führt eine zu hohe Temperatur zu Defekten in Form von Blasen in der Beschichtung, was zu einer Verringerung der Barriere Wirkung des Films führt.⁵⁰ Auch VÄHÄ-NISSI *et al.* fanden eine verschlechterte Filmbildung einhergehend mit einer verringerten Barriere Wirkung bei zu intensiven Trocknungsbedingungen hinsichtlich der Trocknungsdauer und der Temperatur für hydrophobe Polymerdispersionen.⁶⁰

6.3 Dispersionen als Beschichtungsmaterialien

Eine Beschichtung sollte mehrere Barriereigenschaften gleichzeitig aufweisen. Von besonderem Interesse sind hier für das zu verpackende Gut die Fettdichte, die Wasserresistenz, sowie die Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Die Klebrigkeit des Materials spielt bei der Lagerung der Produkte eine Rolle. Außerdem muss die Beschichtung eine gewisse Abriebfestigkeit aufweisen, um nicht von dem zu verpackenden Gut abgerieben zu werden. Handelt es sich bei der Beschichtung um eine Beschichtung für eine Kartonaußenseite sind auch Faktoren wie der Glanz der Beschichtung und die Tintenaufnahmefähigkeit von Bedeutung.⁶⁰

Die Beschichtung von Pappe und Papier erfolgte ursprünglich durch die Laminierung mit Erdöl-basierten Polymerlösungen. Neben der weniger flexiblen Aufbringung der Lösungen handelt es sich hierbei um lösungsmittelhaltige Polymerlösungen. Die Richtlinien hinsichtlich der Freisetzung dieser VOC haben sich in den letzten Jahren deutlich verschärft. Aus diesem Grund sind wässrige Polymerdispersionen zunehmend in den Fokus der Forschung und industriellen Anwendung gerückt. Diese bieten die Möglichkeit der lösungsmittelfreien Beschichtung einer Vielzahl von Substraten.⁶¹ Die Verwendung von Biopolymeren würde zusätzlich eine Bioabbaubarkeit der Beschichtungen ermöglichen. Obwohl einige Biopolymere, wie z.B. Stärke, Cellulose-Derivate oder Polymilchsäure, bereits Anwendung zur Beschichtung von Papier gefunden haben, stellt ihre Verwendung eine Herausforderung sowohl technisch als auch hinsichtlich ihrer Barrierewirkung dar.⁶²

In wässrigen Polymerdispersionen typischerweise eingesetzte Stoffe sind Polymere auf Basis von Styrol-Butadien, verschiedenen Acrylaten und Methacrylaten, Polyethylen oder Vinylacetat. Neben diesen polymeren Bindern und Wasser enthalten Dispersionen weitere Bestandteile, sodass insgesamt zwischen zehn und fünfzehn Inhaltsstoffe enthalten sein können. Die Zusammensetzung ist hierbei stark von dem Einsatzgebiet der Dispersion abhängig. So kann der Anteil des Binders zwischen 6 % und 100 % variieren. Eines der wichtigsten Additive zur Gewährleistung der Stabilität der Dispersionen sind Emulgatoren. Zur Anpassung der Viskosität können Verdicker, wie z.B. Cellulose-Derivate, zugegeben werden. Entschäumer werden zugegeben, um eine unerwünschte Schaumbildung zu verhindern. Pigmente und Füllstoffe machen einen weiteren großen Anteil der Dispersion aus. Ihr Massenanteil kann bis zu 80 % betragen, wohingegen der Massenanteil der Additive lediglich bei 1-2 % liegt. Ein klassisches Pigment, welches zur Einstellung des Weißgrades eingesetzt wird, ist Titandioxid. Weitere Füllstoffe, wie z.B. Kaolin, haben ebenfalls einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Papiers sowie auf dessen Bedruckbarkeit oder auch die Barriereigenschaften. Füllstoffe sind

in der Regel kostengünstiger als der Binder, sodass diese vielfach einen möglichst großen Anteil an der Dispersion ausmachen sollen.^{61,63}

Den größten Einfluss auf die Barriereigenschaften einer Beschichtung aus einer Dispersion hat das verwendete (Co-)Polymer. In der Regel werden die Eigenschaften durch die Struktur der Monomere hervorgerufen. Ein eher hydrophobes Monomer soll einen hydrophoben Polymerfilm bilden und somit zu einer verstärkten wasserabweisenden Wirkung führen. Andersherum verhält es sich mit einem hydrophilen Monomer. Abbildung 6.7 veranschaulicht die Abhängigkeit ausgewählter Eigenschaften von der Struktur einiger Acrylate. Beispielsweise führt eine längere Alkylkette zu einer verringerten Wasseraufnahme sowie einer niedrigeren T_g und damit einer höheren Klebrigkeit.⁶³ Es ist bekannt, dass Polyethylen, Wachse und Polyvinylidenchlorid eine gute Barriere gegenüber Wasser und Sauerstoff bilden.⁶²

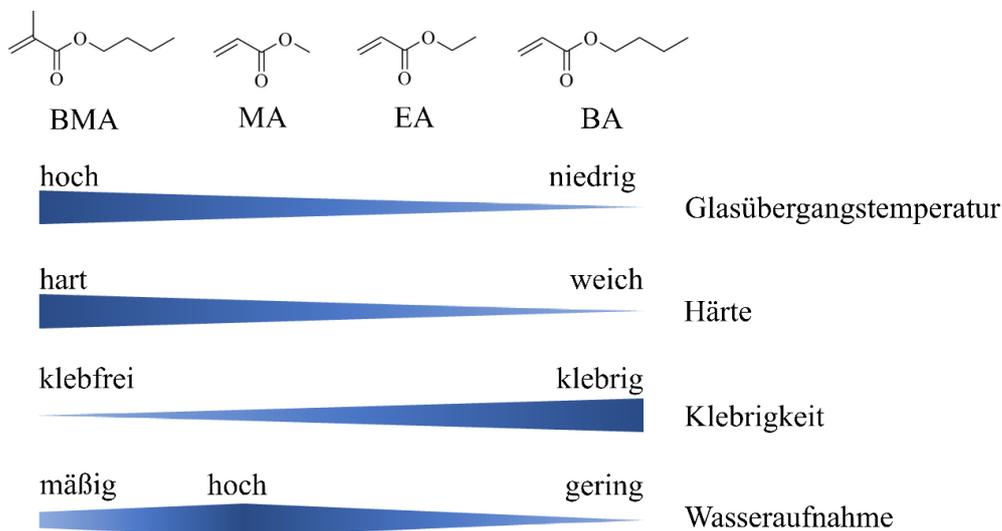


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Polymereigenschaften Glasübergangstemperatur, Härte, Klebrigkeit und Wasseraufnahme von der Struktur des Monomers für ausgewählte Polyacrylate.⁶³

Eine gängige Methode zur Bestimmung der Resistenz eines Papiers gegenüber Wasser ist die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens mit Hilfe des Cobb-Tests nach DIN EN ISO 535:2014-06.⁶⁴ Die Resistenz gegenüber Fett kann über den Kit-Test nach Tappi 559 pm-96 bestimmt werden.⁶⁵ Tabelle 6.2 zeigt einen Ausschnitt aus literaturbekannten Barriereigenschaften von Beschichtungen für unterschiedliche Papiere. Es ist zu erkennen, dass auch in der Literatur nur wenige Beispiele zu finden sind, in denen sowohl eine Barriere gegenüber Wasser als auch gegenüber Fetten bestimmt wurde.⁵² Lediglich die Beschichtung eines *greaseproof papers* (Pergamentpapier) mit Chitosan gewährt eine Resistenz gegenüber Fett. Gleichzeitig wurde hier jedoch ein erhöhtes Wasserabsorptionsvermögen beobachtet. Die Wasser-

dampfdurchlässigkeit (WVTR, *water vapor transmission rate*) hingegen ist eine der am häufigsten bestimmten Eigenschaften einer Beschichtung, gefolgt von der Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR, *oxygen transmission rate*), welche stark von der Beschichtung und dem verwendeten Papier abhängen.

Tabelle 6.2: Auszug aus Literaturdaten zur WVTR, OTR, zum Wasserabsorptionsvermögen und der Fettresistenz nach ANDERSSON.⁵²

Beschichtung / Substrat	Auftragsgewicht [g·m ⁻²]	WVTR [g·(m ² ·d) ⁻¹]	OTR [cm ³ ·(m ² ·d) ⁻¹]	Cobb ₆₀ [g·m ⁻²]	Fettresistenz [%]
Styrol-Acrylat / Kraftpapier 90 g·m ⁻²	4.8	144	-	-	-
Styrol-Acrylat+25 wt% Clay / vorbeschichteter Karton 200 g·m ⁻²	6.5	89	26000	3.6	-
Styrol-Butadien / gebleichter Kraftliner 160 g·m ⁻²	3.1	103	-	-	-
Chitosan / Pergamentpapier 45 g·m ⁻²	6	120	5	~ 30	0*

* (>1800 s) nach TAPPI T 454

Durch eine Vernetzung der Polymerketten kann eine Erhöhung der Barrierewirkung erreicht werden. Die Entstehung des dreidimensionalen Netzwerks verhindert das Lösen des Polymers in Lösungsmitteln.^{61,66} Gleichzeitig wird durch die Vernetzung die Interdiffusion der Polymerketten über längere Distanzen während der Filmbildung verhindert. Dies kann bei einer hohen Vernetzungsdichte zu spröden Filmen führen. Die Vernetzung kann vor der Filmbildung oder während der Filmbildung auftreten. Tritt die Vernetzung während der Filmbildung auf, ist es entscheidend, dass die Diffusion der Polymerketten schneller verläuft als die Vernetzungsreaktion, um einen homogenen Film zu erhalten. LESAGE DE LA HAYE *et al.* haben den Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften von emulgatorfreien Filmen aus Emulsionspolymerisaten untersucht.⁶⁶

6.4 Diffusion in Polymerfilmen

Die Migration einer Substanz, wie z.B. MOSH oder MOAH, aus Recyclingkarton auf ein Lebensmittel erfolgt, ebenso wie die Migration von Lebensmittelbestandteilen auf die Verpackung, durch Diffusion. Der Polymerfilm dient hierbei als Barriere zur Verhinderung oder Verlangsamung dieser Migration. Der Transport durch die Polymermembran kann mit Hilfe des Lösungs-Diffusions-Mechanismus beschrieben werden, auch wenn der Mechanismus auf molekularer Ebene noch nicht vollständig verstanden ist.^{67,68}

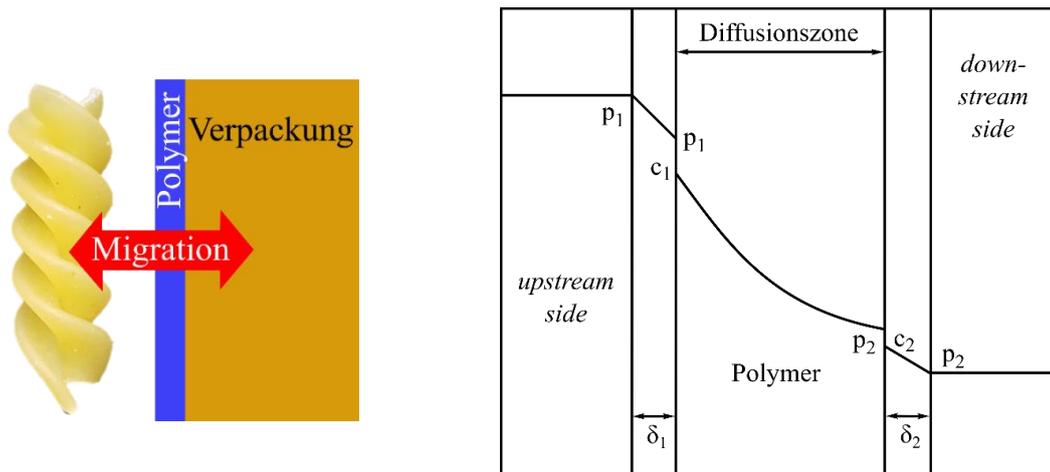


Abbildung 6.8: Migration von niedermolekularen Verbindungen. Links: Vermeidung der Migration durch die Einführung einer polymeren Barrierschicht. Rechts: Transport durch eine Polymermembran nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus.⁶⁷

Abbildung 6.8 zeigt links anschaulich die Unterbindung der Migration zwischen einem verpackten Lebensmittel und der Verpackung durch die Aufbringung einer polymeren Barrierschicht. Rechts ist der Transport durch die Polymermembran nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus gezeigt. Der Transportmechanismus wird hierbei in fünf aufeinanderfolgende Schritte unterteilt. Im ersten Schritt kommt es zur Diffusion einer Substanz durch die Grenzschicht (δ_1) auf der Seite der höheren Konzentration bzw. des höheren Partialdrucks (p_1) (*upstream side*). Anschließend wird die Substanz vom Polymer absorbiert. Durch die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten ($c_1 - c_2$) innerhalb der Polymermembran kommt es zur Diffusion der Substanz durch die Membran hindurch bis die Desorption auf der Seite geringerer Konzentration bzw. des geringeren Partialdrucks (p_2) erfolgt. Im letzten Schritt diffundiert die Substanz durch die Grenzschicht (δ_2) der *downstream side*. Hierbei hat die Struktur des Polymers einen entscheidenden Einfluss auf den Transportvorgang, wobei für die Beschreibung des

Mechanismus von einem homogenen, nicht porösen Polymer bei konstanter Temperatur ausgegangen wird. KLOPFER und FLACONNECHE geben in ihrem Review detailliertere Einblicke zu diesen Transportphänomenen.⁶⁷

Diffusion im Allgemeinen beschreibt den Transport von Molekülen (Flüssigkeiten, Dämpfen, Gasen) durch ein System auf Grund von zufälligen molekularen Bewegungen. Die Teilchenstromdichte J wird hierbei mit dem ersten FICK'schen Gesetz nach Gleichung 6.2 beschrieben, wobei sich die Konzentration c nur in Abhängigkeit des Ortes x ändert und sich der Konzentrationsgradient entgegen der Diffusionsrichtung ausbildet. Der Diffusionskoeffizient D ist eine stoffabhängige Größe.^{67,69}

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad 6.2$$

Unterliegt die Konzentration sowohl einer örtlichen als auch einer zeitlichen Änderung wird das zweite FICK'sche Gesetz zur Beschreibung verwendet (Gleichung 6.3). Zur Lösung der Differentialgleichung werden analytische und numerische Lösungsansätze verwendet.⁶⁷

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 6.3$$

HELMROTH *et al.* beschreiben, dass die Migration einer Substanz sowohl von ihrer Größe und Art abhängt als auch von den Polymereigenschaften der Membran, wie z.B. Dichte, Kristallinität, dem Grad der Vernetzung und der Glasübergangstemperatur. Unterhalb der T_g sind die Polymerketten steif, wodurch die Migration limitiert ist. Oberhalb der T_g sind die Polymerketten flexibel, was eine Diffusion erleichtert. Darüber hinaus spielt die Polarität des Polymers und der migrierenden Substanz eine Rolle. Für fettige Substanzen werden im Vergleich zu wässrigen Substanzen häufig höhere Migrationsraten gefunden.⁷⁰ Die experimentelle Untersuchung der Migration ist zeit- und kostenintensiv, sodass die Verwendung mathematischer Modelle zur Beschreibung der Migration zugenommen hat.^{70,71}

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Charakterisierung kommerzieller Dispersionen

Eine Vielzahl unterschiedlicher Dispersionen sind zur Beschichtung von Papier, Pappe oder Karton auf dem Markt erhältlich. Das Wissen über die genaue Zusammensetzung und die Wirkungsweise der Dispersionen ist vielfach dem Hersteller vorbehalten. Dies erschwert die Auswahl von Produkten mit gezielten Barriereigenschaften für den Anwender. Um die Auswahl maßgeschneiderter Beschichtungen und eine Optimierung der Barriereigenschaften zu ermöglichen, wurde ein Screening der kommerziell erhältlichen Dispersionen durchgeführt. Anschließend wurden die Beschichtungen ausgewählte Muster der Hersteller Celanese, Synthomer und Wacker auf ihre Barriereigenschaften untersucht. Diese Arbeiten erfolgten in Zusammenarbeit mit K. Kurth.⁷²

7.1.1 Zusammensetzung der Dispersionen

In kommerziellen Dispersionen verwendete Monomere sind im Wesentlichen Styrol, Butadien, Vinylacetat, Ethylen sowie verschiedene Acrylate, wie z.B. Butylacrylat. Darüber hinaus enthalten die Dispersionen weitere Additive wie Emulgatoren, Pigmente und Füllstoffe, wobei die genaue Zusammensetzung oft nicht bekannt ist. Abbildung 7.1 zeigt die Strukturen einiger Monomere und die Glasübergangstemperaturen T_g der Homopolymere.

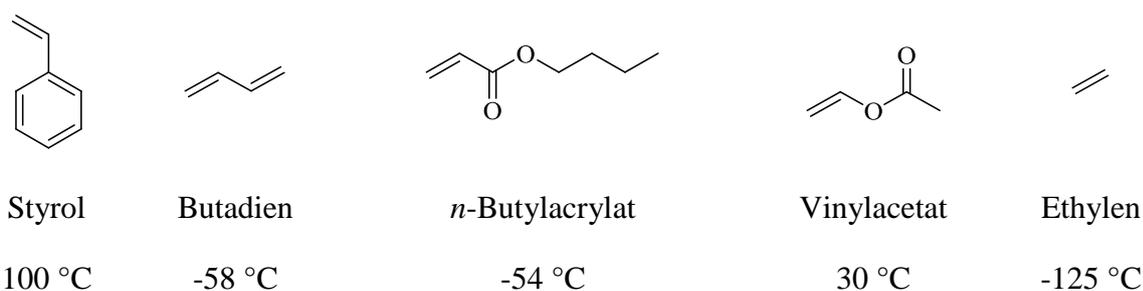


Abbildung 7.1: Strukturformeln der in kommerziellen Dispersionen verwendeten Monomere sowie die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere.⁷³

Die Zusammensetzung der Copolymere von Systemen mit zwei Monomerkomponenten wurden durch die vom Hersteller angegebenen Glasübergangstemperaturen mittels der Fox-Gleichung (Gl. 7.1) berechnet. So wurden Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der Dispersionen gewonnen. Die T_g der Copolymere liegt zwischen -10 °C und 25 °C. Abbildung 7.2 zeigt, dass die unterschiedlichen Copolymere zu über 50 % aus der harten Polymerkomponente, also dem Polymer mit der höheren T_g bestehen. Bei Dispersionen, die weitere Monomere enthalten,

konnte die Zusammensetzung nicht berechnet werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die zusätzlichen Monomere nur in geringen Mengen zugegeben werden, sodass sie nur einen geringen Einfluss auf die T_g haben. Auch die T_g der Mehrzahl dieser Mehrkomponenten-Copolymere liegt laut Hersteller in einem Bereich von $0\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$, sodass auch hier der Anteil der harten Polymerkomponente überwiegen sollte. Die T_g wird zudem durch die in der Dispersion enthaltenen Additive beeinflusst, sodass die angegebene Zusammensetzung eine Näherung an die tatsächliche Zusammensetzung ist.

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{w_i}{T_{g,i}} \quad 7.1$$

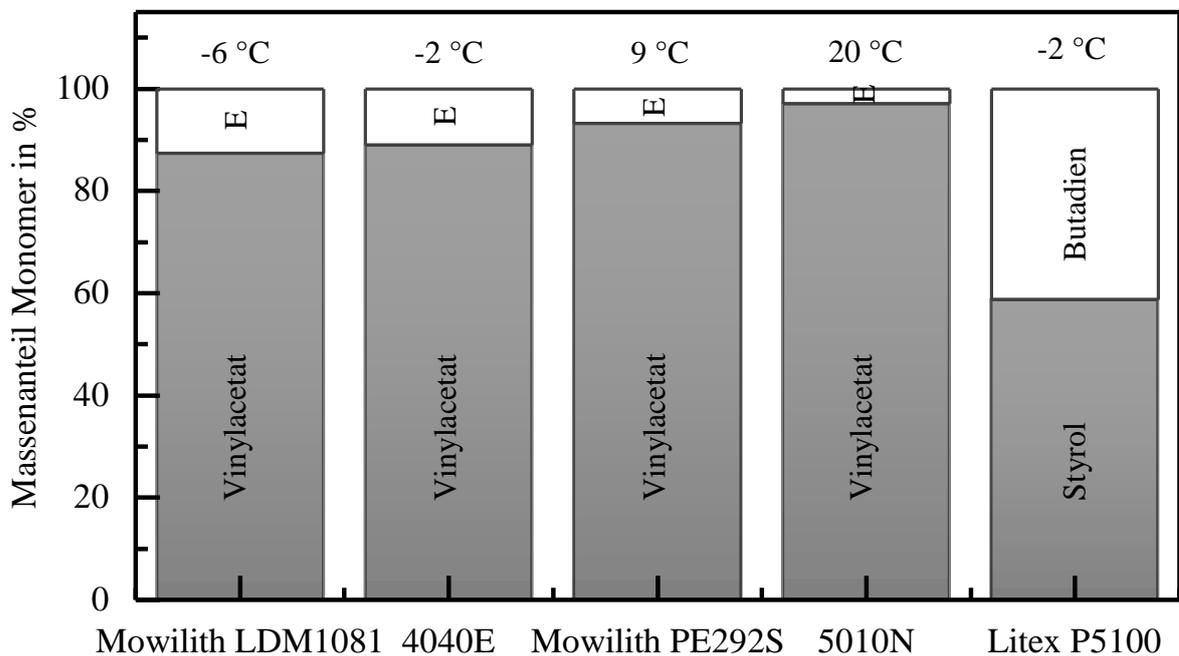


Abbildung 7.2: Mittels Fox-Gleichung berechnete Zusammensetzung der Dispersionen mit nur zwei enthaltenen Monomeren (E = Ethylen). Die Berechnung erfolgte anhand der gezeigten vom Hersteller angegebenen T_g . Die Copolymere bestehen zu mehr als der Hälfte aus der Komponente mit der höheren T_g .

Die Zusammensetzung aus harten und weichen Polymeren und die daraus variierende T_g hat insbesondere Einfluss auf die Filmbildung der Dispersion und auf die Klebrigkeit des gebildeten Films (vgl. Kap. 6.3). Die T_g sollte nicht zu hoch liegen, um eine rissfreie Filmbildung bei moderaten Temperaturen zu ermöglichen. Gleichzeitig darf sie nicht zu niedrig sein, um ein zu starkes Kleben der Beschichtung während der Lagerung oder der weiteren Verarbeitung zu vermeiden. Zur Analyse der Klebrigkeit der Beschichtungen wurden Tack-Messungen durchgeführt. Der Tack gibt hierbei Auskunft über die Verblockung einer Probe, was für die Lagerung von beschichteten Substraten von Bedeutung ist. Abbildung 7.3 zeigt die Ergebnisse der Tack-Messungen.

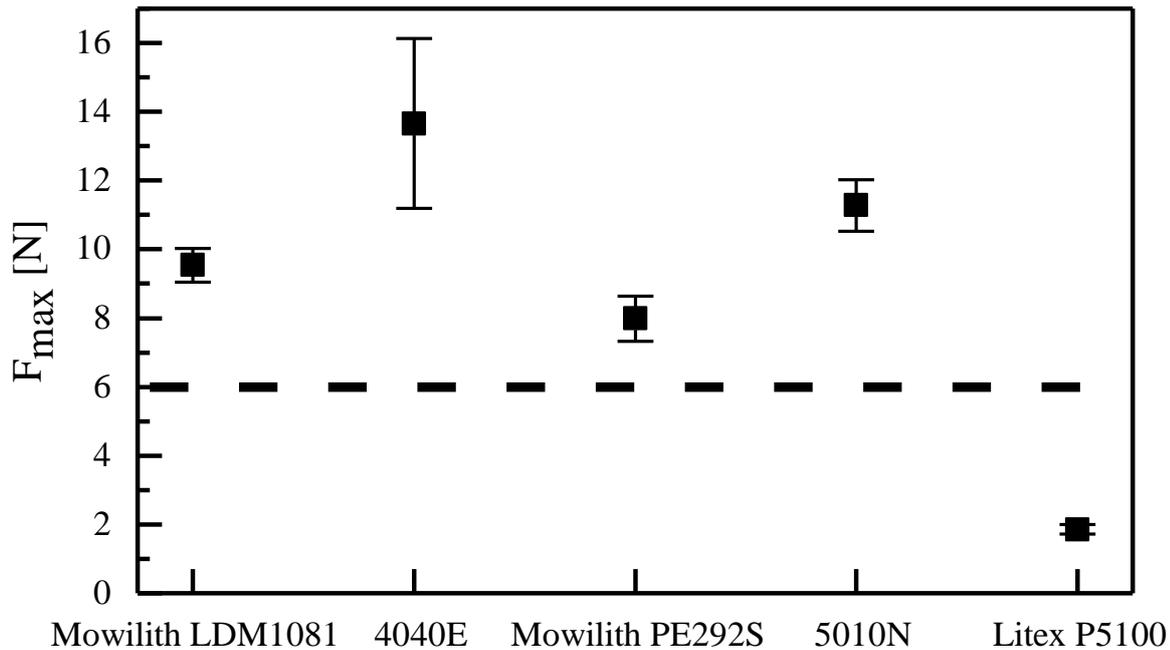


Abbildung 7.3: Tack-Messungen zur Beschreibung der Klebrigkeit der Beschichtungen (durchgeführt vom Kooperationspartner). Der Tack beschreibt hierbei die Verblockung, welche für die Lagerung und Verarbeitung der Produkte eine Rolle spielt. Durch die gestrichelte Linie wird der Grenzwert markiert, den eine Probe für eine Anwendung nicht überschreiten sollte.

Eine Verwendung von Beschichtungen ist erst möglich, wenn bestimmte Grenzwerte nicht überschritten werden. Für den Tack sollten die Messwerte unterhalb des durch die gestrichelte Linie bei 6 N in Abbildung 7.3 eingezeichneten Wertes liegen. Nur die Probe Litex P5100 weist mit 1.9 N einen Tack unterhalb des geforderten Grenzwertes auf. Dies zeigt, dass nur eine der hier untersuchten kommerziell erhältlichen Dispersionen das Kriterium der geringen Klebrigkeit erfüllt. Darüber hinaus ist eine Korrelation der Ergebnisse zu der Copolymer-Zusammensetzung nicht möglich. Es wurde erwartet, dass sich die Klebrigkeit mit zunehmendem Anteil der harten Komponente (Vinylacetat oder Styrol) verringert. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt, dass es sich bei den Dispersionen um komplexe Systeme handelt, deren Eigenschaften durch viele Faktoren beeinflusst werden.

7.1.2 Einstellung Auftragsgewichte

Die charakteristische Größe beim Auftrag einer Dispersion auf Karton oder Papier ist das Auftragsgewicht. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei der Analyse der Beschichtung sollten annähernd gleiche Auftragsgewichte für alle Proben erzielt werden. Die Auftragung der Dispersionen erfolgte durch eine Rakel mit einer Nassfilmdicke von 20 μm auf Karton, um die spätere Anwendung optimal zu simulieren. Tabelle 7.1 zeigt, dass hier für die unterschiedlichen

Dispersionen unterschiedliche Auftragsgewichte zwischen $12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ und $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ erhalten wurden. Dies kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass die kommerziellen Dispersionen unterschiedliche Feststoffgehalte von 39 bis 55 % aufweisen.

Tabelle 7.1: Auftragsgewicht und Feststoffgehalt kommerzieller Dispersionen bei einer Nassfilmdicke von $20 \mu\text{m}$ auf Karton.

	Mowilith LDM 1081	Mowilith PE 292 S	Vinacryl 4333
Auftragsgewicht [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	16	20	12
Feststoffgehalt [%]	52-55	52-54	39-41

Faktoren, die das Auftragsgewicht beeinflussen, sind der Feststoffgehalt der Dispersion, die verwendete Nassfilmdicke und die Viskosität der Dispersion (vgl. Kap. 6.2). Eine Verringerung der Nassfilmdicke auf $10 \mu\text{m}$ zeigte zunächst keine Veränderung des Auftragsgewichts, sodass im nächsten Schritt der Feststoffgehalt verschiedener kommerzieller Dispersionen durch Verdünnung mit Wasser auf einen einheitlichen Wert von 25 % eingestellt wurde. Es zeigte sich eine deutliche Reduzierung der Auftragsgewichte (Abbildung 7.4), jedoch wurden keine einheitlichen Gewichte erhalten. Ein Teil der Proben wies Auftragsgewichte um $6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ auf, während der andere Teil der Proben Auftragsgewichte um $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ aufwies.

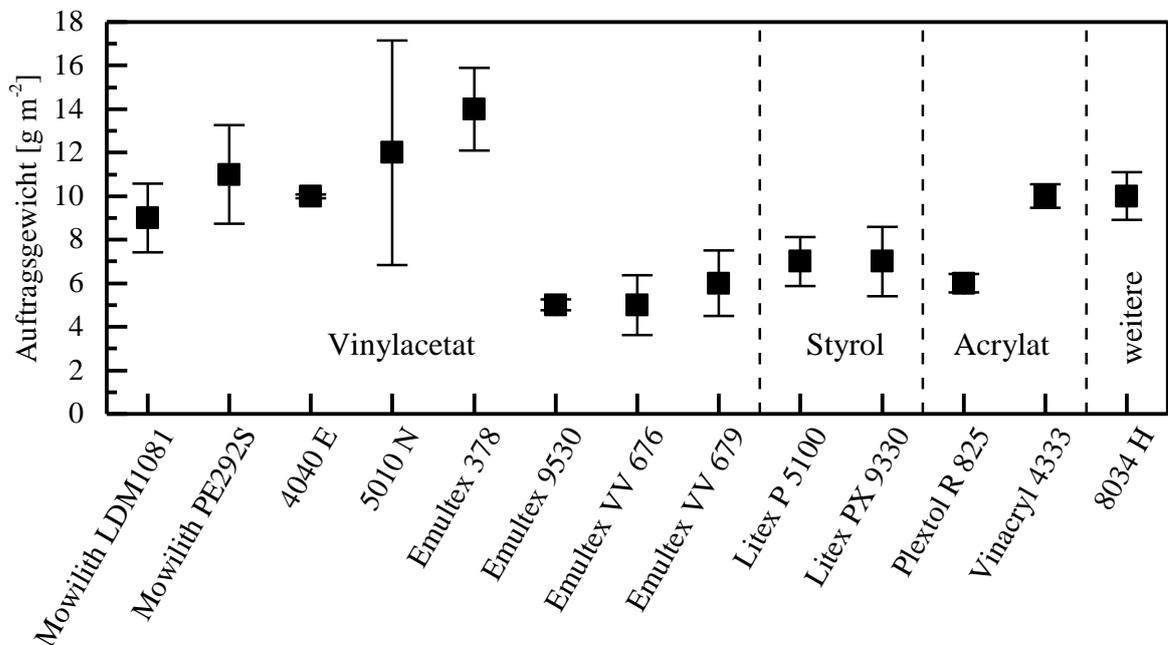


Abbildung 7.4: Auftragsgewichte verschiedener kommerzieller Dispersionen bei einem Feststoffgehalt von 25 % aufgetragen bei einer Nassfilmdicke von $20 \mu\text{m}$ auf Karton. Die Copolymere sind Vinylacetat-, Styrol- bzw. Acrylat-basiert.

Die Viskosität einer Probe bestimmt ihre Fließeigenschaften, sodass auch die Filmbildung und das Auftragsgewicht von der Viskosität beeinflusst werden. Eine höhere Viskosität führt zu einem erhöhten Auftragsgewicht.⁵⁵ Zur Einstellung einheitlicher Auftragsgewichte wurden die einzelnen Dispersionen individuell verdünnt. Abbildung 7.5 (links) zeigt die Viskosität ausgewählter Proben ohne Verdünnung und nach der Verdünnung auf einen Feststoffgehalt von 25 %. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität von bis zu 9000 mPa·s (Mowilith LDM 1081) auf Werte um 10 mPa·s deutlich reduziert werden konnte. Für weitere kommerzielle Dispersionen wurden unterschiedliche Feststoffgehalte (25 – 35 %) eingestellt und die Viskositäten jeweils auf Werte um 10 mPa·s bestimmt (Abbildung 7.5, rechts). Durch die Verwendung unterschiedlicher Rakel und die Reduzierung der Viskosität konnten ähnliche Auftragsgewichte in einem Bereich von 9 – 13 g·m⁻² erzielt werden (Abbildung 7.6).

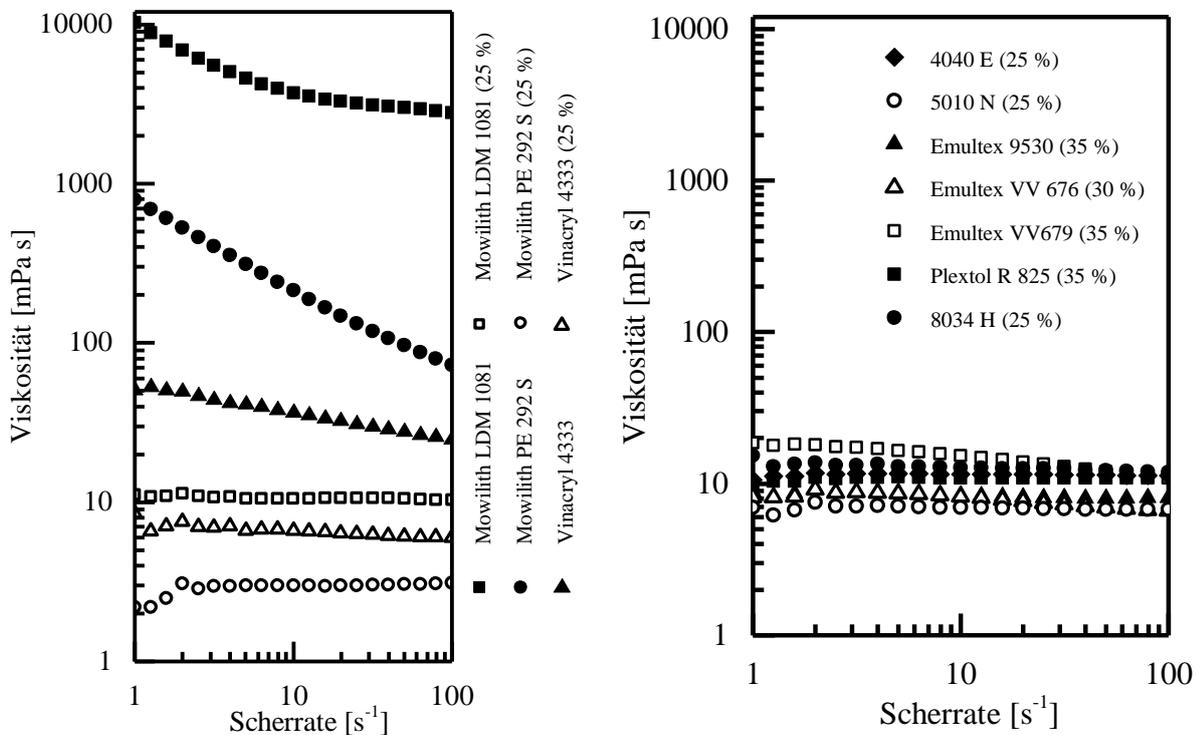


Abbildung 7.5: Links: Viskosität ausgewählter kommerzieller Dispersionen ohne weitere Behandlung (gefüllte Symbole) sowie der auf einen Massenanteil von 25 % verdünnten Dispersionen (leere Symbole). Mit einem verringerten Massenanteil lässt sich eine deutliche Reduzierung der Viskosität erzielen. Rechts: Reduktion der Viskosität kommerzieller Dispersionen auf einen Wert von ca. 10 mPa·s durch die Reduzierung des Feststoffanteils. Ausgehend von den Angaben der Produktdatenblätter: Emultex 9530 $\eta < 8000$ mPa·s, Emultex VV 676 $\eta = 1100$ mPa·s, Emultex VV 679 $\eta = 1250$ mPa·s, Plectol R 825 $\eta = 4000$ mPa·s.

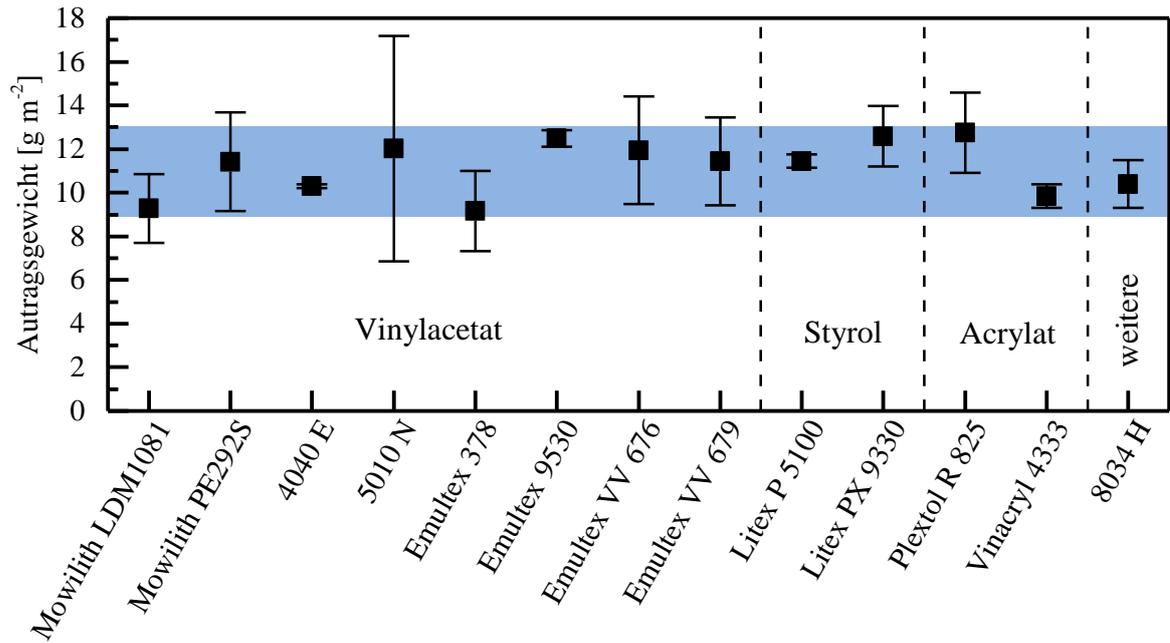


Abbildung 7.6: Auftragsgewichte ausgewählter kommerzieller Dispersionen bei variierten Feststoffgehalten auf Karton (Mowilith LDM 1081: 25 %, Mowilith PE 292 S: 25 %, 4040E: 25 %, 5010N: 25 %, Emultex 378: 35 %, Emultex 9530: 35 %, Emultex VV 676: 30 %, Emultex VV 679: 35 %, Litex P 5100: 35 %, Litex PX 9330: 35 %, Plectol R 825: 35 %, Vinacryl 4333: 25 %, 8034H: 25 %). Es wurden Auftragsgewichte in einem Bereich von 9 – 13 g·m⁻² eingestellt. (Datenerfassung K.-J. Kurth)

Einheitliche Auftragsgewichte ermöglichen eine vergleichbare Analyse aller Beschichtungen. Jedoch ist die individuelle Anpassung aller Dispersionen zeitaufwendig und nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde die Aufbringung der Dispersionen auf Papier als Modellsubstrat durchgeführt. Papier weist eine glattere Oberfläche mit weniger Poren auf im Vergleich zu Karton, sodass es zu einem weniger starken Wegschlagen der Dispersion kommt. Abbildung 7.7 zeigt die unter Verwendung unterschiedlicher Rakel erhaltenen Auftragsgewichte. Für den Großteil der Dispersionen ließen sich einheitliche Auftragsgewichte in einem Bereich zwischen knapp fünf und gut acht g·m⁻² erzielen. Ein zweiter Bereich einheitlicher Auftragsgewichte lag zwischen etwa zehn und 14 g·m⁻². Auf Papier lassen sich also lediglich durch die Variation der Rakel einheitliche Auftragsgewichte einstellen. Zudem ist zum Teil eine Reduktion der Fehlerbalken für die jeweiligen Messpunkte im Vergleich zu Abbildung 7.6 zu erkennen. Die Aufbringung der Dispersionen auf Papier als Modellsubstrat bietet demzufolge für die Bewertung der Barriereigenschaften von Dispersionen eine geeignete Lösung.

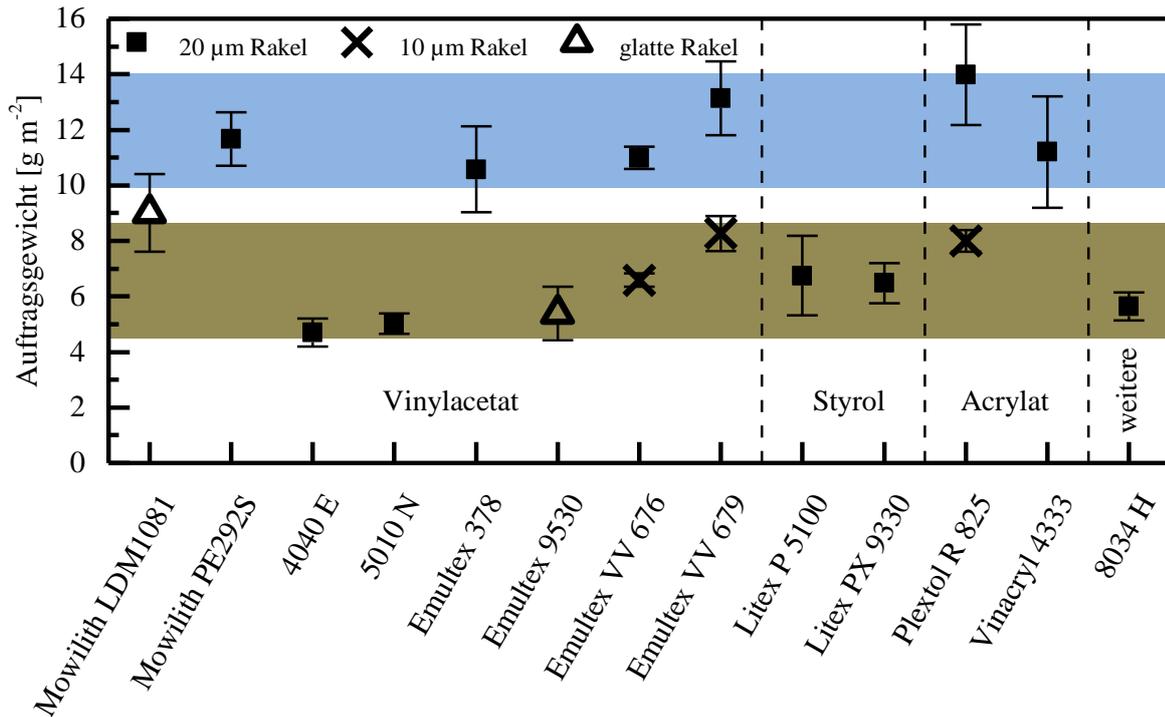


Abbildung 7.7: Auftragsgewichte ausgewählter kommerzieller Dispersionen auf Papier. Zur Einstellung einheitlicher Auftragsgewichte wurden eine 20 µm Rake, eine 10 µm Rake und eine glatte Rake verwendet.

7.1.3 Filmbildung und Barriereigenschaften

Die Polymerdispersionen wurden auf Papier als Modellsubstrat aufgebracht und die erhaltenen Filme auf ihre Barriereigenschaften untersucht. In Kap. 6.3 wurde bereits dargestellt, dass eine Beschichtung gleichzeitig mehrere Barriereigenschaften aufweisen sollte. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt der untersuchten Eigenschaften auf der Fettdichte und der Wasserresistenz, sowie für ausgewählte Proben auf der Abriebfestigkeit und der Klebrigkeit. Um eine Barrierewirkung zu erreichen, sollte eine homogene Filmbildung vorliegen. Zur Überprüfung der Filmbildung wurden die Proben im Lichtmikroskop betrachtet. Bei unbeschichtetem Papier als Referenz ist deutlich die Faserstruktur des Papiers zu erkennen, während diese verschwindet sobald eine Beschichtung aufgetragen wurde (Abbildung 7.8). Bild b zeigt die vollständige und homogene Beschichtung des Papiers mit der Dispersion Litex P 5100. In Bild c bei der Beschichtung mit Emultex 9530 sind deutlich Lücken in der Beschichtung zu erkennen. Plectol R 825 zeigt zwar eine vollständige Beschichtung, diese weist jedoch Risse auf (d). Eine unvollständige Filmbildung kann logischerweise nicht zu einer vollständigen Barrierewirkung führen. In einem weiteren Schritt wurde eine Kit-Lösung bestehend auch *n*-Heptan, Toluol und Castor

Öl (Kit 9 nach TAPPI T 559 pm-96) an verschiedenen Stellen auf dem beschichteten Papier aufgetragen. Hierüber erfolgte ebenfalls eine Bewertung der Filmbildung. Tabelle 7.2 fasst die Ergebnisse der Bewertung der Filmbildung für unterschiedliche Dispersionen zusammen.

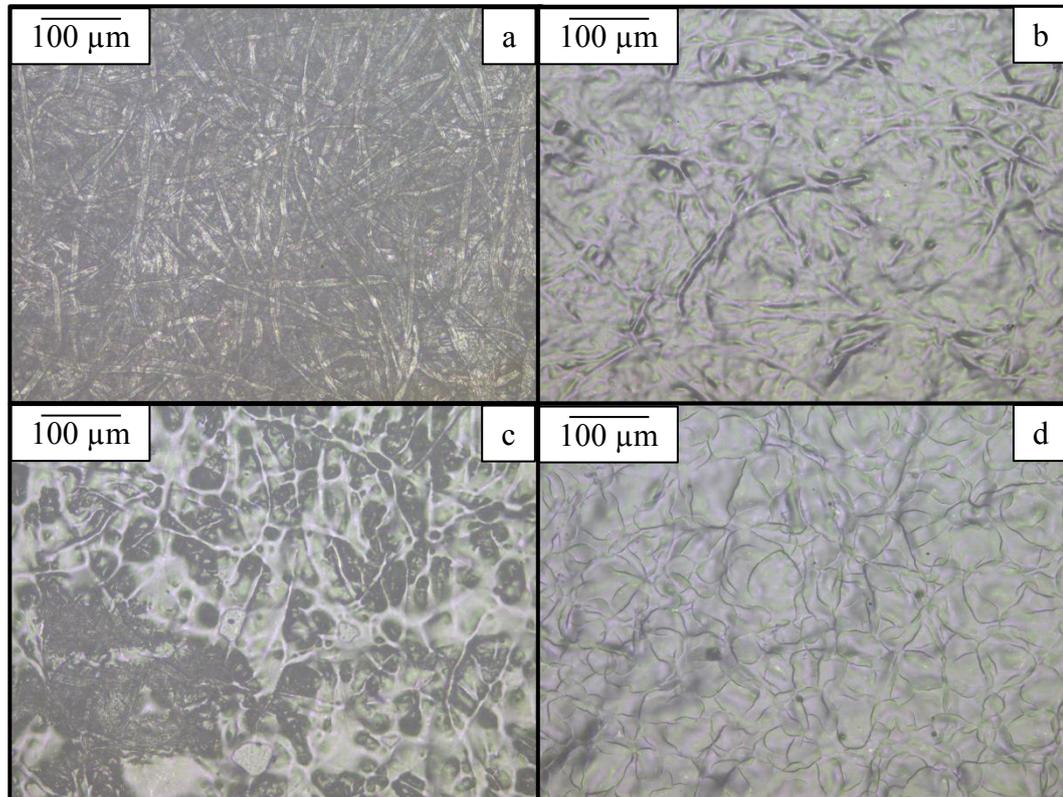


Abbildung 7.8: Beurteilung der Filmbildung mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen. a) unbeschichtetes Papier als Modellsubstrat, b) Litex P 5100, c) Emultex 9530, d) Plextol R 825.

Tabelle 7.2: Beurteilung der Filmbildung der verwendeten Dispersionen mittels Lichtmikroskopie und durch das Auftropfen der Kit-Lösung 9.

Dispersion	Lichtmikroskop	Kit 9	Dispersion	Lichtmikroskop	Kit 9
Mowilith LDM 1081	-	Nein	Emultex VV 679	-	Nein
Mowilith PE 292 S	-	Ja	Litex P 5100	Ja	Ja
4040 E	-	Nein	Litex PX 9330	Ja	Unvollständig
5010 N	-	Unvollständig	Plextol R 825	Risse	Nein
Emultex 378	Ja	Nein	Vinacryl 4333	-	Ja
Emultex 9530	Nein	Nein	8034 H	-	Unvollständig
Emultex VV 676	Ja	Ja			

Für Dispersionen bei denen eine Filmbildung beobachtet wurde, wurden die Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Fett bestimmt. Die Bestimmung der Fettresistenz erfolgte mittels des sogenannten Kit-Tests nach TAPPI T 559 pm-96.⁶⁵ Unbeschichtetes Papier weist einen Kit-Wert von null auf. Das bedeutet, dass es bereits bei der ersten Kit-Lösung zum Durchtritt der Lösung kommt. Für die Beschichtungen der Dispersionen Mowilith PE 292 S, Emultex VV 676, Litex P 5100 und Vinacryl 4333 zeigten sich Kit-Werte von größer zwölf, was einer sehr guten Fettresistenz entspricht.

Zur Bestimmung der Wasserresistenz wurde das Wasserabsorptionsvermögen mittels des Cobb₆₀ Tests bestimmt. Durch die Beschichtung des Papiers wurde eine deutliche Reduzierung der Wasseraufnahme um 83 % von etwa 30 g·m⁻² auf unter 5 g·m⁻² erreicht (Abbildung 7.9). Herkömmliche Verpackungsmaterialien aus Papier oder Pappe können einen Cobb₆₀ Wert von 20 g·m⁻² bis zu 100 g·m⁻² aufweisen, Verpackungen aus Pappe mit einer besonders hohen Wasserresistenz sollten Cobb₆₀ Werte unter 10 g·m⁻² aufweisen.⁵²

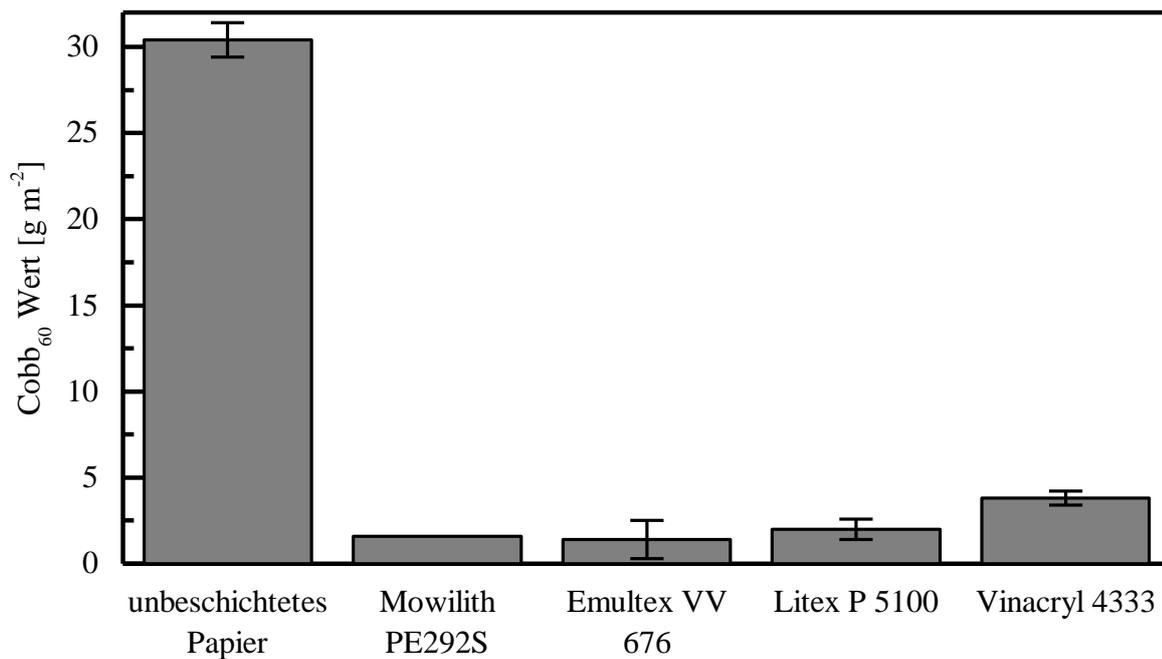


Abbildung 7.9: Wasserabsorptionsvermögen kommerzieller Dispersionen sowie von unbeschichtetem Papier nach dem Cobb₆₀ Test. Durch die Beschichtung erfolgt eine deutliche Reduzierung der Wasseraufnahme von 30 g·m⁻² auf unter 5 g·m⁻².

7.1.4 Fazit

Die Beschichtung von Pappe oder Papier mit kommerziellen Dispersionen führte zu einer Barrierewirkung gegenüber Wasser sowie gleichzeitig gegenüber Fetten und Ölen. Die Bildung

eines geschlossenen homogenen Films ist hierbei der entscheidende Schritt. Eine Korrelation der Barriereigenschaften mit der chemischen Zusammensetzung der Dispersionen war jedoch bisher nicht möglich. Bei den auf Wasser- und Fett-Resistenz untersuchten Systemen handelt es sich um Vinylacetat-Ethylen (Mowilith PE 292 S), Vinylacetat-VeoVa10-Acrylat (Emultex VV 676), Styrol-Butadien (Litex P 5100) und Acrylat (Vinacryl 4333) Dispersionen. Informationen über z.B. das Schutzkolloid-Emulgator-System liegen außer für das Litex P 5100, welches durch ein anionisches Tensid stabilisiert ist, nicht vor. Lediglich das Wasserabsorptionsvermögen der Vinacryl 4333 Dispersion ist geringfügig höher als die der anderen Dispersionen. Dies könnte auf den hydrophileren Charakter der Acrylate im Vergleich zu z.B. Styrol zurückzuführen sein. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Barriereigenschaften nicht nur durch das Monomersystem, sondern auch maßgeblich durch die verwendeten Emulgatoren beeinflusst wird. Dies zeigte sich auch bei der Analyse der Klebrigkeit der Beschichtungen. Es wird außerdem erwartet, dass z.B. die Filmbildung durch die Zugabe von Verdickern beeinflusst wird.

Ein genaueres Verständnis der Wirkungsweise der Dispersionen ist für die Entwicklung und Optimierung maßgeschneiderter Barrierebeschichtungen unablässig. Um dies zu erreichen, wurden Binder für Dispersionen mittels Emulsionscopolymerisation hergestellt und diese Dispersionen für die Anwendung als Beschichtungssysteme weiterverarbeitet. Systeme auf Basis von Vinylacetat-VeoVa10 wurden bereits untersucht.⁷² In dieser Arbeit wurden Copolymere auf Basis von Styrol und Butylacrylat synthetisiert und analysiert.

7.2 Synthese von Copolymeren auf Basis von Styrol-Butylacrylat

Die Synthese von Styrol-Butylacrylat (S-BA) Copolymeren erfolgte mittels Emulsionspolymerisation. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt, wies die Beschichtung der kommerziellen Dispersion Litex P 5100 eine hohe Fettresistenz sowie eine sehr gute Barrierewirkung gegenüber Wasser auf. Außerdem erfüllte diese als einzige Dispersion das Kriterium der geringen Klebrigkeit. Bei dem Binder dieser Dispersion handelt es sich um ein Copolymer aus Styrol und Butadien. Die Verwendung des gasförmigen Butadiens kam aus apparativen Gründen nicht zur Copolymerherstellung in Frage. Darüber hinaus sollte durch die alternative Verwendung von Butylacrylat eine gute Fettresistenz erreicht werden. Während Styrol-Butadien Copolymere häufig moderate Barriereigenschaften aufweisen, können diese durch die Verwendung der hydrophilen Kom-

ponente Butylacrylat verbessert werden.⁵² In einem ersten Schritt wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt, um die Einflussfaktoren der Rezeptur auf die Eigenschaften der Dispersion und der daraus hergestellten Beschichtungen zu untersuchen.

Grundlagen der Datenauswertung mittels statistischer Versuchsplanung

Ziel der statistischen Versuchsplanung ist es Einflussfaktoren auf bestimmte Zielgrößen zu identifizieren und die dazu notwendige Anzahl der Experimente zu minimieren. Bei der Erstellung eines Versuchsplans kann zwischen einem *Screening Design* und Designs zur Optimierung unterschieden werden. Die erhaltenen experimentellen Daten werden mithilfe der Software Design Expert 11 statistisch ausgewertet. Die Zielgrößen werden entsprechend der Kombination der Einflussgrößen – der Faktoren – in eine Matrix eingelesen, sodass ein Modell erstellt werden kann, welches die Abhängigkeit einer Zielgröße von den jeweiligen Faktoren und deren Kombinationen wiedergibt. Zur Erstellung des Modells werden Faktoren mit einem signifikanten Einfluss ausgewählt. Hierbei wurde die *backward elimination* Methode verwendet, in der zunächst ein Modell erstellt wird, welches alle Faktoren und deren Kombinationen enthält. Schrittweise werden nicht signifikante Faktoren aus dem Modell entfernt. Die Beurteilung der Signifikanz der einzelnen Terme erfolgt anhand ihres p-Wertes. Dieser p-Wert beschreibt die Wahrscheinlichkeit mit der die Nullhypothese, also die Hypothese, dass kein Zusammenhang zwischen Effekt und Ergebnis besteht, widerlegt wird. Ein häufig als Signifikanzgrenze angelegter Wert ist $p < 0.05$. Damit liegt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei dem jeweiligen Term um einen signifikanten Term handelt bei $> 95\%$. Die Varianzanalyse (ANOVA, *Analysis of Variance*) beschreibt die Zusammenhänge zwischen den als signifikant identifizierten Faktoren und den Zielgrößen. Über weitere Kenngrößen kann die Qualität des erstellten Modells beurteilt werden. Der R^2 -Wert – das Bestimmtheitsmaß – gibt die Varianz um einen Mittelwert an, der durch das Modell beschrieben wird. Das korrigierte Bestimmtheitsmaß $\text{adj. } R^2$ gibt unter Berücksichtigung der Anzahl der Terme im Modell die Varianz um den Mittelwert an, welcher von dem Modell beschrieben wird. Der Wert von $\text{adj. } R^2$ nimmt durch das Hinzufügen nicht relevanter Terme für das Modell ab. Das $\text{pred. } R^2$ beschreibt wie gut das Modell Vorhersagen treffen kann. Es gibt die Varianz von neuen Daten, die durch das Modell beschrieben werden, an. In einem validen Modell zur Beschreibung von Daten sollten $\text{adj. } R^2$ und $\text{pred. } R^2$ nicht weiter als 0.2 auseinanderliegen. Darüber hinaus sollte der *Lack-of-Fit* nicht signifikant sein

und die Signalstärke, welche das Signal zu Rauschverhältnis angibt, sollte > 4 sein. Diese vergleicht vorhergesagte Werte an bestimmten Designpunkten mit den mittleren vorhergesagten Fehlern.⁷⁴

7.2.1 Reaktionsverfolgung der Synthese von S-BA-AA Copolymeren

Neben Styrol (S) und Butylacrylat (BA) wurde Acrylsäure (AA) als drittes Monomer eingesetzt. Die Reaktionen wurden reaktionskalorimetrisch und durch die Messung der Trübung der Emulsion verfolgt. Ausgewählte Reaktionen konnten zudem zur *inline* Verfolgung des Umsatzes mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden.

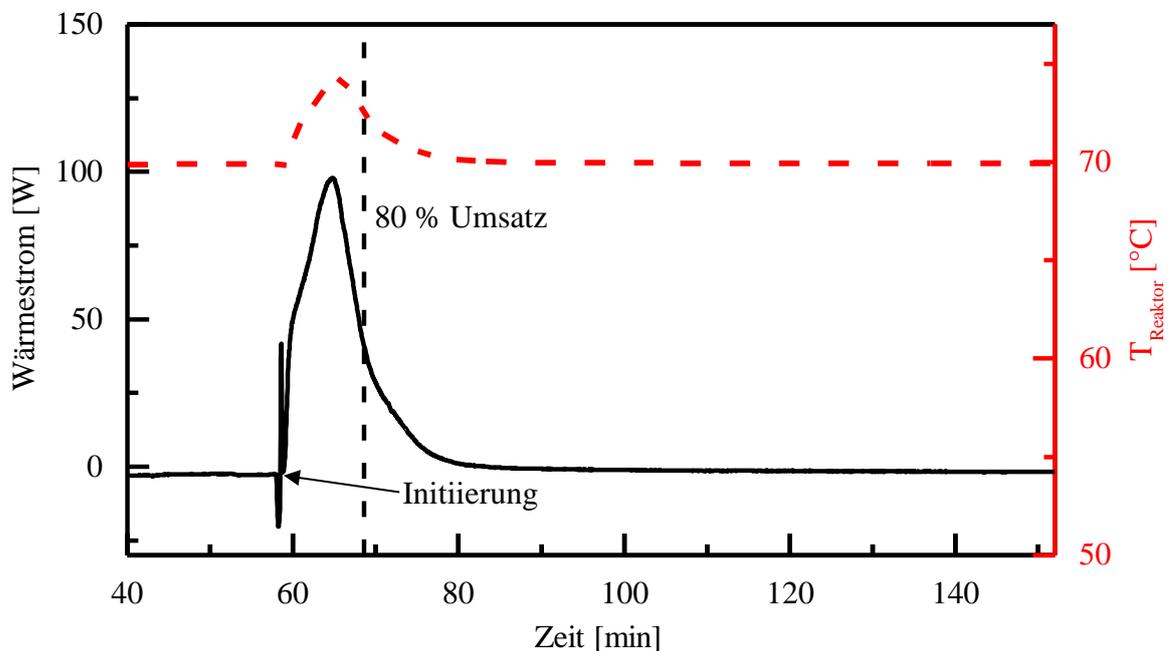


Abbildung 7.10: Kalorimetrische Verfolgung der Polymerisation von S-BA (90/10) mit einem SDBS Massenanteil von 6 %, einem APS Massenanteil von 1.5 % und einem gesamt Monomeranteil von 20 % bei einer Reaktortemperatur von 70 °C.

Abbildung 7.10 zeigt exemplarisch die kalorimetrische Verfolgung einer Reaktion von Styrol und Butylacrylat in einem molaren Verhältnis von 9:1. Nach der Zugabe des Initiators bei Minute 58 ist ein Temperaturanstieg im Reaktor zu beobachten. Gleichzeitig steigt der Wärmestrom bis zu einem Maximum von 98 W an. Durch die Integration der Wärmestromkurve wurde eine freiwerdende Reaktionswärme Q von 51 kJ berechnet, was einer Reaktionsenthalpie ΔH von $637 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ entspricht. Darüber hinaus lässt sich durch die Integration der Wärmestromkurve der thermische Umsatz zu jedem Zeitpunkt der Reaktion berechnen. So zeigte sich, dass ein Umsatz von 80 % bei einem Initiatormassenanteil von 1.5 % nach einer Reaktionszeit von

neun Minuten erreicht wird, bei einem Initiatoranteile von 0.5 % jedoch erst nach 13 Minuten. Für die Reaktionsführung von Bedeutung ist dies bei der Zugabe weiterer Monomere. Acrylsäure wurde erst ab einem Umsatz von ca. 80 % zugegeben, um die Tendenz der Acrylsäure sich auf der Oberfläche der Partikel anzulagern zu fördern. Dies sollte durch den hydrophilen Charakter der Acrylsäure die Anhaftung und Filmbildung auf der Papieroberfläche begünstigen. Der Zugabezeitpunkt der Acrylsäure wurde demnach je nach verwendeter Initiatormenge angepasst.

Die Bildung einer stabilen Emulsion sowie der Reaktionsstart und –verlauf kann durch die Aufnahme der Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden. Der gemessene Trübungsverlauf in Abbildung 7.11 zeigt den typischen Verlauf einer Emulsionspolymerisation.⁷⁵ Der Trübungswert steigt während des Emulgierens bis zu einem ersten Plateau bei 18 an. Durch das Erreichen des Plateaus wurde erkannt, dass sich die Emulsion im Gleichgewicht befand und die Tröpfchenbildung abgeschlossen war. Nach der Initiierung sank der Trübungswert auf 8 und erreicht ein zweites Plateau. Mit dem Beginn der Polymerisation nach der Initiierung werden die, während des Emulgierens gebildeten, Monomertropfen verbraucht und es kommt gleichzeitig zur Bildung und zum Wachstum von Latexpartikeln.

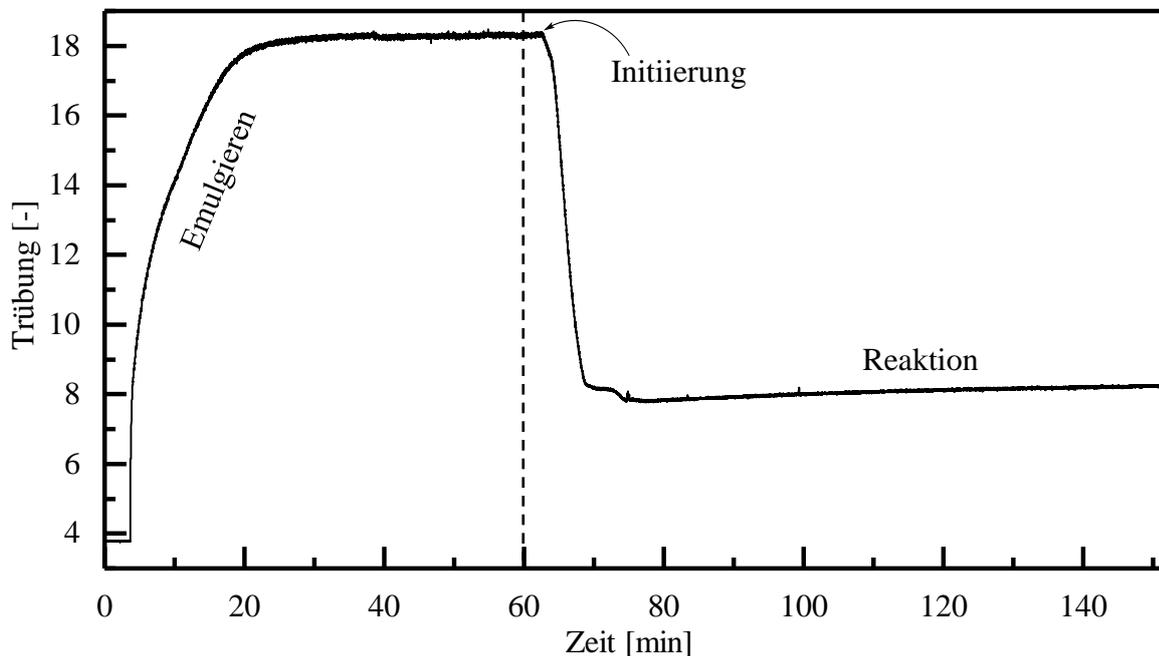


Abbildung 7.11: Verlauf der Trübung der Polymerisation von S-BA (90/10) mit einem SDBS Massenanteil von 6 %, einem APS Massenanteil von 1.5 % und einem gesamt Monomeranteil von 20 %. Es ist der typische Verlauf der Trübung bei einer Emulsionspolymerisation von S-BA zu erkennen.

Eine weitere Möglichkeit zur Reaktionsverfolgung bietet die Raman-Spektroskopie. Durch die Aufnahme von Raman-Spektren wurde der Reaktionsverlauf anhand der Monomerkonzentration verfolgt (Abbildung 7.12). Die Vinylgruppen weisen C=C-Streckschwingungen bei 1631 cm^{-1} (S) und 1638 cm^{-1} (BA) auf. Die Banden überlagern im Reaktionsgemisch zu einer Band bei 1629 cm^{-1} . Bei 1600 cm^{-1} ist die Bande der aromatischen Schwingung des Styrols bzw. Polystyrols zu erkennen, welche im Verlauf der Reaktion leicht an Intensität verliert.⁷⁶ Die C-H-Streckschwingungen des Styrols sind bei 1316 cm^{-1} und 1411 cm^{-1} zu erkennen.⁷⁷ Die deutliche Abnahme der Intensität der Banden bei 1411 cm^{-1} und 1629 cm^{-1} im Verlauf der Reaktion weisen den Abbau der Vinylgruppen während der Reaktion nach.

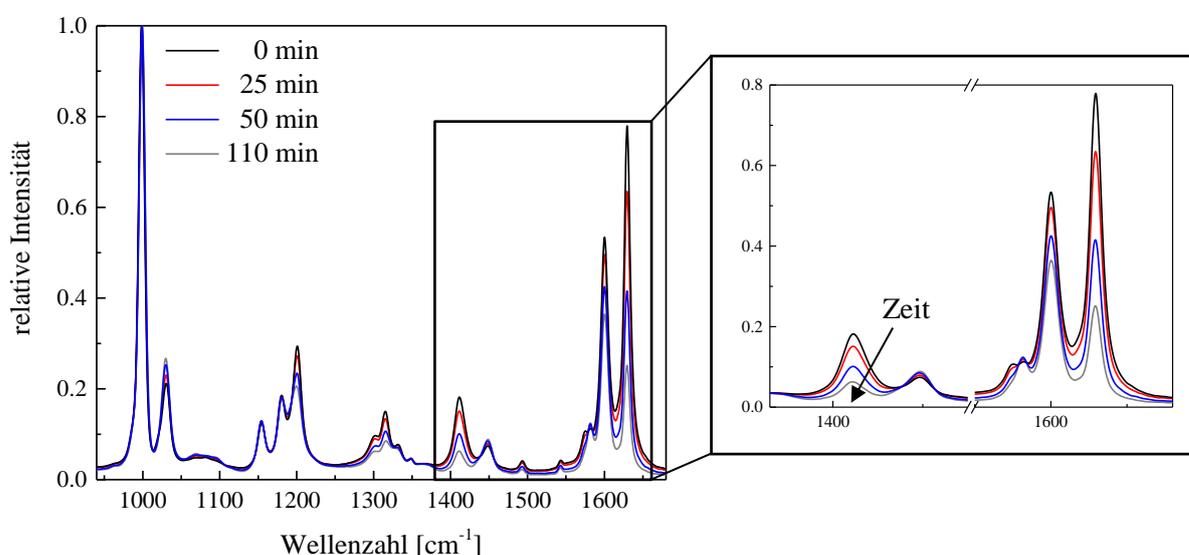


Abbildung 7.12: Raman-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Copolymerisation von S-BA (90/10) bei einem SDBS Massenanteil von 6 %, einem APS Massenanteil von 1.5 % und einem gesamt Monomereanteil von 20 %.

Zur Verfolgung des Monomergehalts kann die Bande bei 1629 cm^{-1} verwendet werden. Die Abnahme der Intensität der Bande kann in Abbildung 7.13 verfolgt werden. Die relative Intensität der Bande nimmt in diesem Fall nur bis zu einem Wert von etwa 0.25 ab, was für einen unvollständigen Umsatz spricht. Dennoch wurde gezeigt, dass die Raman-Spektroskopie eine geeignete Möglichkeit zur Reaktionsverfolgung bietet.

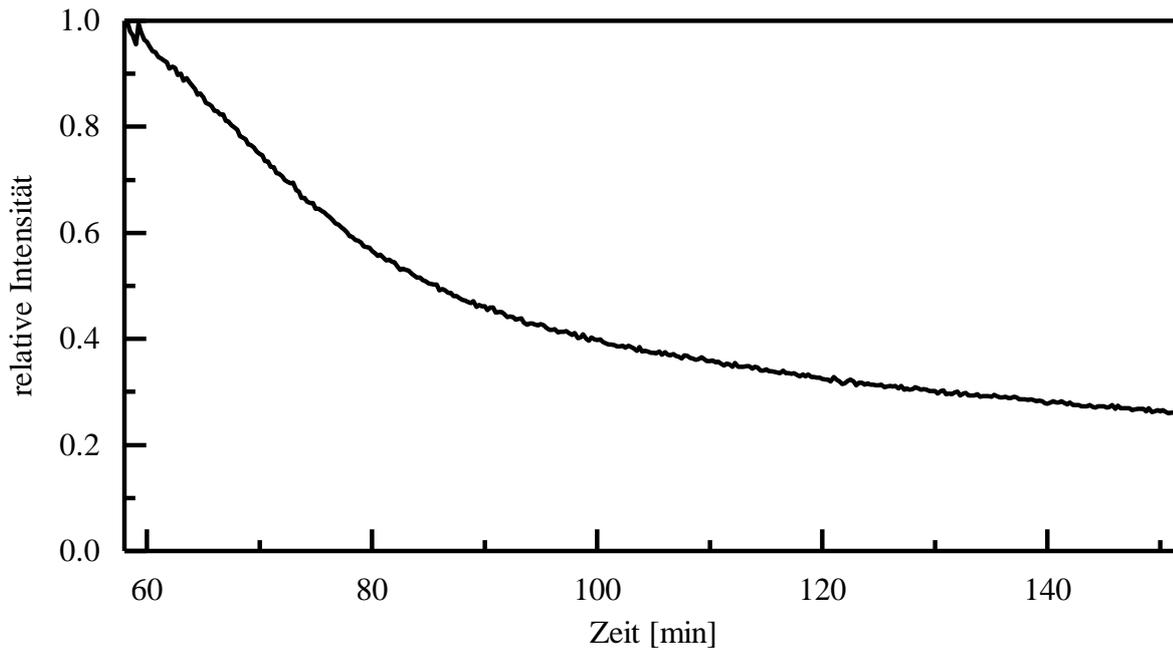


Abbildung 7.13: Konzentrationsverlauf der Raman-Bande bei 1629 cm^{-1} zur Umsatzverfolgung der Reaktion von S-BA (90/10) bei einem SDBS Massenanteil von 6 %, einem APS Massenanteil von 1.5 % und einem gesamt Monomeranteil von 20 %.

7.2.2 Eigenschaften der Dispersionen

Der Versuchsplan zur Identifizierung von Einflussgrößen beinhaltete die Variation der Monomerverhältnisse, der Emulgator- und der Initiatorkonzentration (Tabelle 7.3). Es wurde der Einfluss der Parameter auf die Eigenschaften der Dispersion analysiert.

Tabelle 7.3: Im Versuchsplan variierte Größen. Durch die Variation des Styrolanteils ergibt sich die Variation des Butylacrylatanteils.

molarer Anteil Styrol	molarer Anteil Acrylsäure	Massenanteil SDBS [%]	Massenanteil APS [%]
0.7 – 0.9	0 – 0.03	6 – 12	0.5 – 1.5

Für die Partikelgröße zeigte sich eine Abhängigkeit von der Initiator- und Emulgatorkonzentration sowie von dem Acrylsäureanteil (Abbildung 7.14). Es wurden kleinere Partikel bei einem höheren Emulgator- sowie höherem Initiatoranteil erhalten. Durch die Erhöhung der Emulgatorkonzentration werden mehr Mizellen und somit insgesamt kleinere Partikel erhalten, während gleichzeitig eine erhöhte Initiatorkonzentration zu mehr freien Radikalen in der Wasser-

phase und somit ebenfalls zu kleineren Partikeln führt.⁷⁸ Außerdem weisen Polymere mit Acrylsäure insgesamt leicht größere Partikelgrößen auf. Mit Partikelgrößen zwischen 50-63 nm wurden kleine Partikel erhalten, was im späteren Verlauf einen Einfluss auf die Filmbildung haben kann.

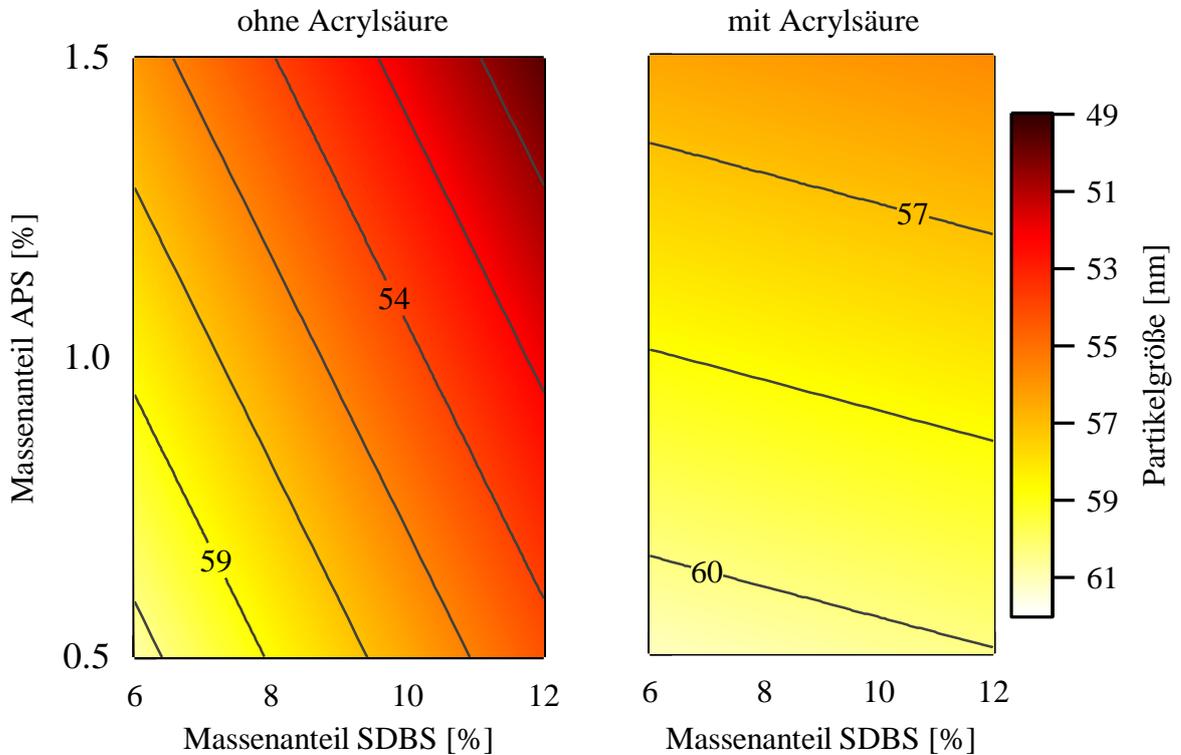


Abbildung 7.14: Abhängigkeit der Partikelgröße der S-BA-AA Dispersionen. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von dem Massenanteil des Initiators und des Emulgators sowohl ohne Zusatz von AA (links) als auch bei Zugabe von AA (rechts). $R^2 = 0.86$, adj. $R^2 = 0.82$, pred. $R^2 = 0.74$.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) der Copolymere zeigt eine Abhängigkeit von der Monomierzusammensetzung. Wie in Gleichung 7.1 gezeigt setzt sich die T_g des Copolymers aus den T_g der Homopolymere zusammen. Ein höherer Styrolanteil führt zu einer höheren T_g (Abbildung 7.15). So konnte durch die Variation der Monomierzusammensetzung die T_g zwischen 45 °C und 90 °C eingestellt werden.

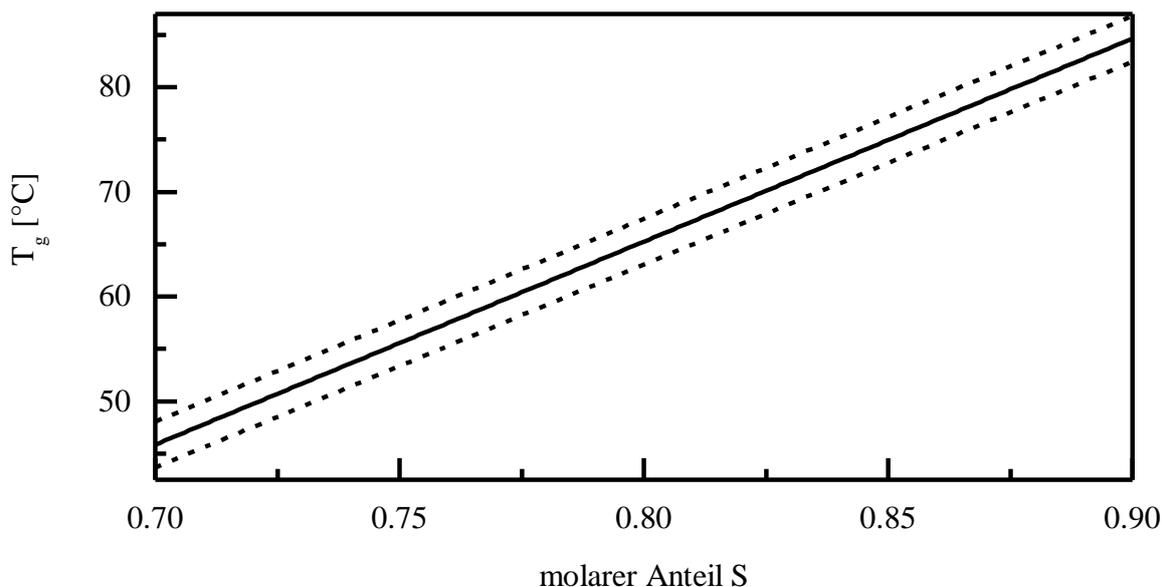


Abbildung 7.15: Glasübergangstemperatur der S-BA-AA Copolymere in Abhängigkeit von den Monomereanteilen. $R^2 = 0.99$, adj. $R^2 = 0.99$, pred. $R^2 = 0.98$.

Die hergestellten Dispersionen werden vor einer industriellen Verwendung formuliert. Hierbei werden z.B. Verdicker, Füllstoffe oder Pigmente zugegeben. Daher ist die Stabilität der Dispersionen gegenüber der Zugabe von Substanzen für die spätere Anwendung von Bedeutung. Eine Größe zur Charakterisierung dieser ist die kritische Pigmentvolumenkonzentration (KPVK). Der theoretische Wert der KPVK liegt bei 74 %, dieser wird jedoch durch die Größe der Latexteilchen und die Art der Pigmente und Füllstoffe beeinflusst. Zur Bestimmung der PVK nach Gleichung 7.2 wurde Kaolin mit einer Dichte ρ von $2.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ zugegeben.⁷⁹ Für das Polymer wurde eine Dichte von $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen.⁶¹

$$PVK = \frac{V(\text{Pigmente}) + V(\text{Füllstoffe})}{V(\text{Pigmente}) + V(\text{Füllstoffe}) + V(\text{Polymer})} \cdot 100 \quad 7.2$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad 7.3$$

Für die PVK wurden für die unterschiedlichen Dispersionen Werte im Bereich zwischen 15 und 60 % erreicht. Mit Hilfe des Versuchsplans konnte lediglich eine geringfügige Abhängigkeit der PVK von dem Monomerverhältnis festgestellt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Stabilisierung zusätzlich hinzugegebener Partikel hauptsächlich durch den Emulgator erfolgt. Die Zugabe des Füllstoffs Kaolin ist also prinzipiell möglich, eine abschließende Bewertung des Einflusses auf die Stabilität der Dispersionen ist jedoch nicht möglich.

Für die Beschichtungseigenschaften einer Dispersion ist ihre Oberflächenspannung von Bedeutung, da diese z.B. die Benetzung des Substrats beeinflusst. Die Oberflächenspannung ausgewählter Dispersionen wurde mit der Plattenmethode nach WILHELMY bestimmt.⁸⁰ Hierbei zeigte sich, dass die Oberflächenspannung der Dispersionen niedriger als die von Wasser ist (Abbildung 7.16). Zudem erfolgt eine stärkere Erniedrigung der Oberflächenspannung durch eine erhöhte Emulgatorkonzentration. Der Zusatz von Acrylsäure im Copolymer bewirkt ebenfalls eine Erniedrigung der Oberflächenspannung.

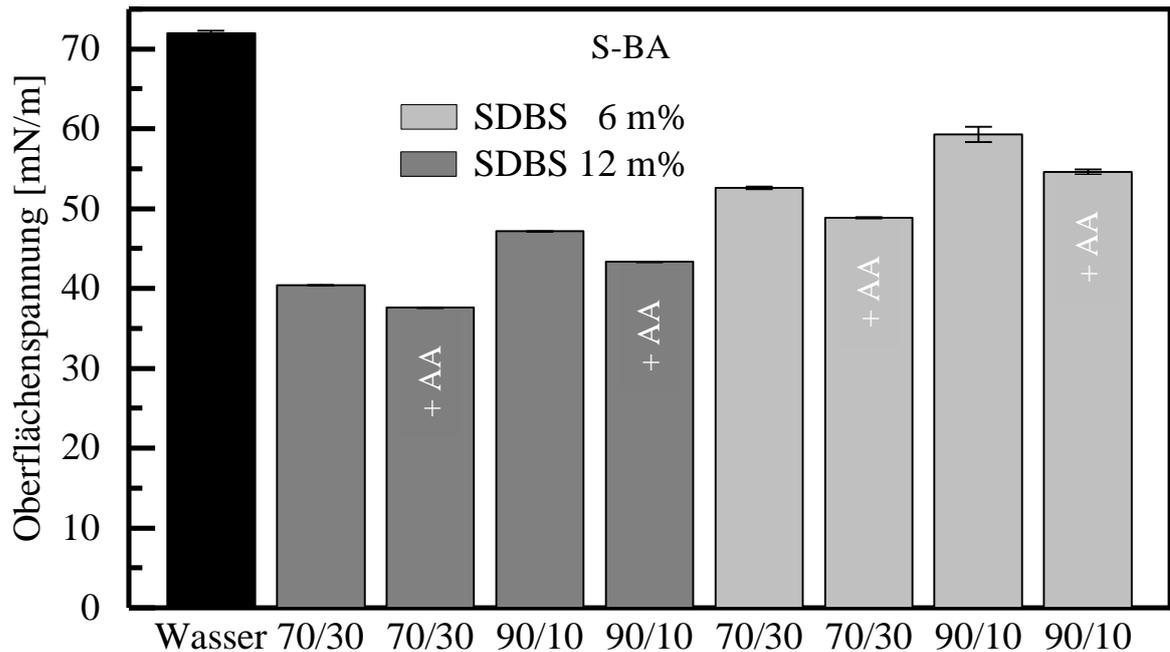


Abbildung 7.16: Oberflächenspannung ausgewählter Dispersionen bestimmt nach der Plattenmethode von WILHELMY.

7.2.3 Filmbildung und Barriereigenschaften

Eine Beurteilung der Filmbildung kann über die Bestimmung der minimalen Filmbildungstemperatur erfolgen. In Abbildung 7.17 ist die Filmbildung einer S-BA (70/30) Dispersion auf einer MFT-Bank zu beobachten. Die Bildung eines transparenten homogenen Films setzt ab Zone acht also ab einer Temperatur von 45 °C ein. Es ist zu erkennen, dass eine uneinheitliche Trocknung der Probe erfolgte. Diese Art der Trocknung wurde für Polyacrylate, Polystyrole und Polyvinylacetate bereits von HWA beschrieben.⁸¹ HWA beschreibt die Trocknung mit drei Zonen: eine äußere trockene Region, eine mittlere ausgeflockte Region und eine innere nasse Region. Die Bestimmung der MFT erfolgte in der äußeren trockenen und transparenten Region. Die T_g des hier gezeigten Polymers mit einem S-BA Verhältnis von 70/30 betrug 45 °C, sodass eine

MFT in diesem Bereich bzw. auf Grund von Emulgatoren, die die Filmbildung möglicherweise beeinflussen, etwas niedriger erwartet wurde. Abbildung 7.18 zeigt die Abhängigkeit der MFT von der Monomierzusammensetzung. Es zeigt sich die gleiche Abhängigkeit wie für die T_g , mit einem erhöhten Styrolanteil steigt auch die MFT. Insgesamt ist die Standardabweichung größer als bei der Bestimmung der T_g , da einige Dispersionen erst deutlich später als erwartet bzw. in dem möglichen Messbereich gar keine Filmbildung zeigten. Dies erschwert die direkte industrielle Anwendung der Dispersionen.

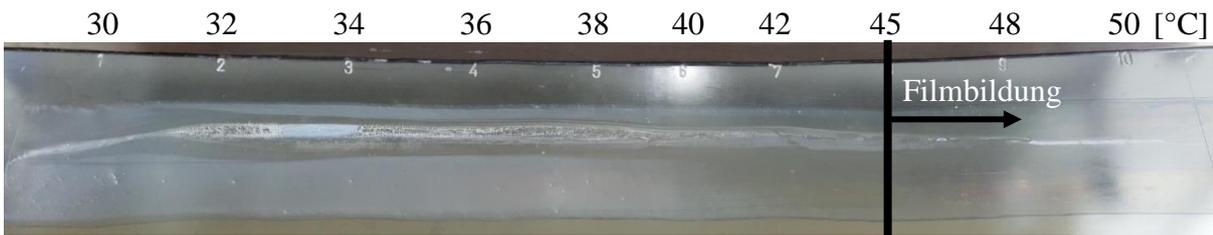


Abbildung 7.17: Filmbildung einer S-BA Dispersion (70/30) bei einem SDBS Massenanteil von 6 % und einem APS Massenanteil von 0.5 %. Die Filmbildung erfolgte ab Zone acht, was einer MFT von 45 °C entspricht.

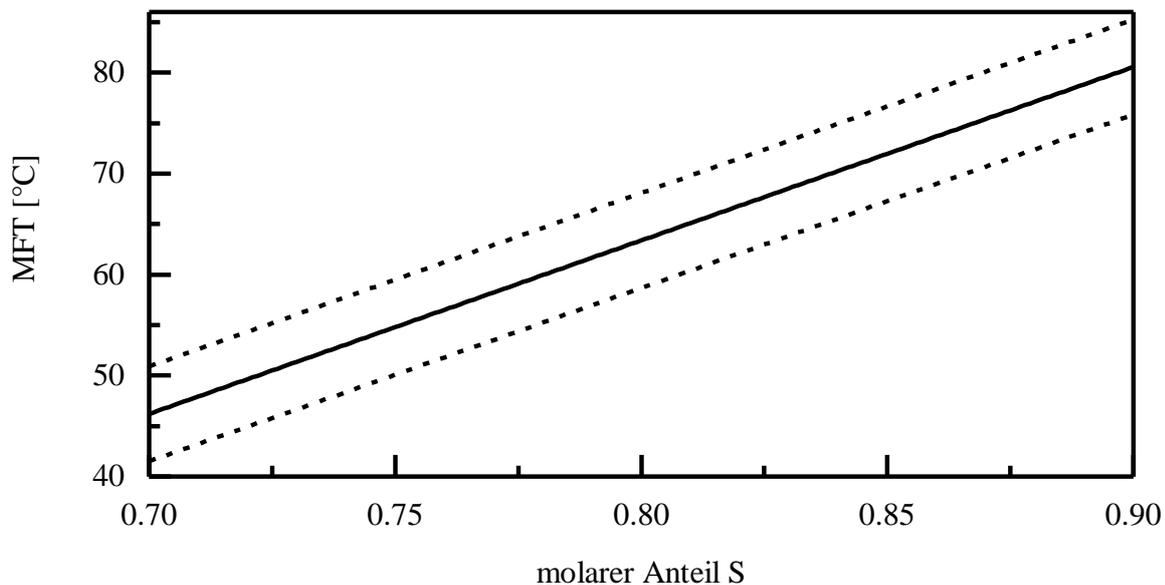


Abbildung 7.18: MFT der S-BA-AA Copolymere in Abhängigkeit des molaren Monomeranteils von Styrol. Es zeigt sich eine erhöhte MFT mit Erhöhung des Styrolanteils. $R^2 = 0.93$, adj. $R^2 = 0.92$, pred. $R^2 = 0.90$.

Für die Analyse der Barriereigenschaften war die Einstellung einheitlicher Auftragsgewichte eine wichtige Voraussetzung. Die Dispersionen wurden auf Papier als Modellsubstrat mit einer Nassfilmdicke von 20 μm aufgetragen und die Auftragsgewichte der Proben zu 3-7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ bestimmt.

Um den hydrophoben Charakter der Beschichtungen zu bestimmen, wurde der Kontaktwinkel der Beschichtung mit Wasser nach 5 s (θ_5) und nach 60 s (θ_{60}) gemessen. Die Änderung der Benetzbarkeit also die Benetzungsrate (R) kann nach Gleichung 7.4 berechnet werden.

$$R = \frac{\theta_5 - \theta_{60}}{55} \quad 7.4$$

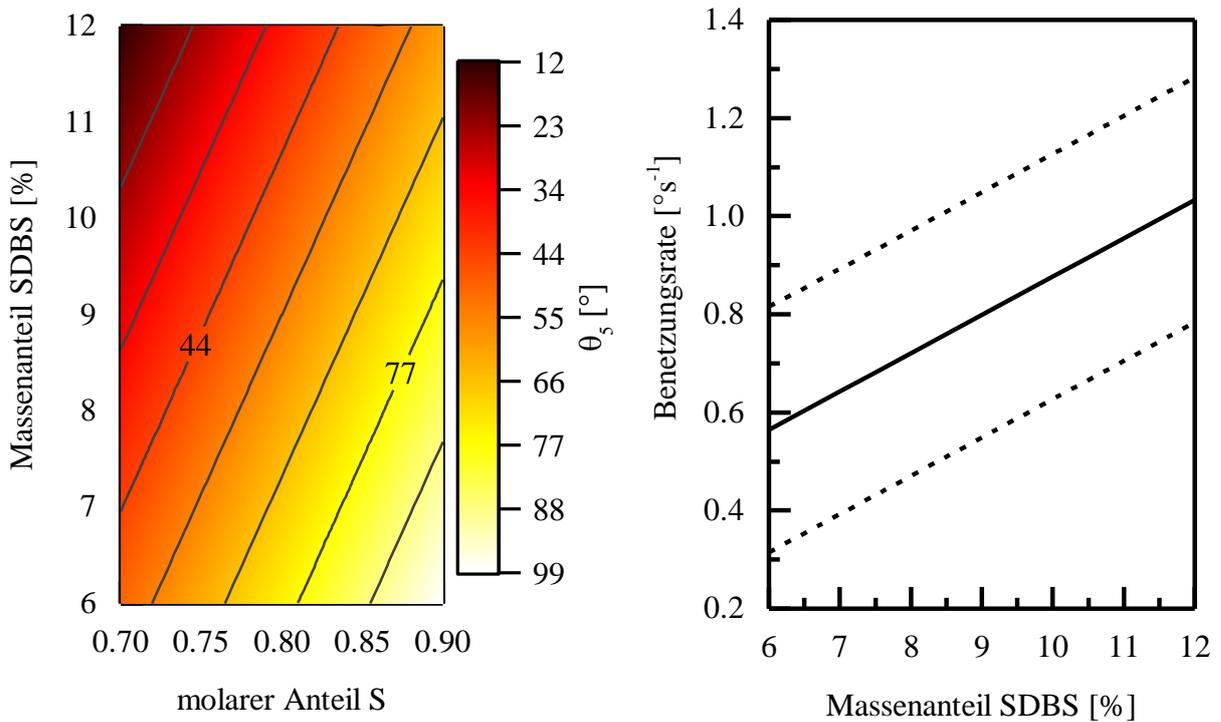


Abbildung 7.19: Der Kontaktwinkel des beschichteten Papiers nach 5 s (θ_5) zeigt eine Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis und dem Massenanteil an Emulgator (links). Es werden größere Kontaktwinkel bei höherem S-Anteil und geringerer Emulgatorkonzentration erhalten ($R^2 = 0.80$, adj. $R^2 = 0.78$, pred. $R^2 = 0.73$). Die Benetzungsrate von eher hydrophoben Beschichtungen zeigt eine Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration (rechts). ($R^2 = 0.46$, adj. $R^2 = 0.37$, pred. $R^2 = 0.11$).

Der Kontaktwinkel nach 5 s zeigt eine Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis und von dem Emulgatoranteil (Abbildung 7.19, links). Es werden größere Kontaktwinkel von 90° bei einem höheren Styrolanteil und bei niedrigerer Emulgatorkonzentration erhalten. Oberflächen werden ab einem Kontaktwinkel von 90° als hydrophob bezeichnet, während $\theta < 90^\circ$ für hydrophile Oberflächen steht. Erst ab einem Kontaktwinkel deutlich größer als 100° handelt es sich um superhydrophobe Oberflächen.⁸² Styrol ist ein hydrophobes Monomer, was die Hydrophobizität und somit die wasserabweisende Wirkung der Beschichtung steigert. Gleichzeitig sind durch die Reduzierung der Emulgatorkonzentration weniger freie Emulgatormoleküle an der Oberfläche der Beschichtung, wodurch ein Eindringen des Wassers erschwert wird. Das unbeschich-

tete Papier weist einen Kontaktwinkel von 103° auf, was ebenfalls einer hydrophoben Oberfläche entspricht. Allerdings ist der Wassertropfen nach 60 s vollständig in das Papier eingezogen. Es weist demzufolge keine gute Wasserresistenz auf. Bei beschichtetem Papier hingegen mit einem großen Kontaktwinkel wird das Wasser nicht vollständig absorbiert. Die Benetzungsrate von Beschichtungen bei denen nach 60 s ein Kontaktwinkel bestimmt werden konnte zeigt eine Abhängigkeit von dem Emulgatoranteil in der Dispersion (Abbildung 7.19, rechts). Je geringer der Anteil an Emulgator ist, desto niedriger ist die Benetzungsrate, desto besser ist also die wasserabweisende Wirkung der Beschichtung. Die großflächige Bestimmung der Wasserresistenz der Beschichtungen mittels des Cobb-Tests war für diese Dispersionen nicht möglich, da die Beschichtung des Papiers ungleichmäßig erfolgte.

Zur Bewertung der Filmbildung und der Barrierewirkung gegenüber Fett wurde die Kit-Lösung 9 randomisiert auf der Beschichtung aufgetragen. Das Durchdringen der Beschichtung wurde anhand des Schulnotensystems von 1-6 bewertet. Hierbei entspricht eine 1 keinem Durchdringen der Beschichtung und eine 6 dem vollständigen Durchdringen der Beschichtung.

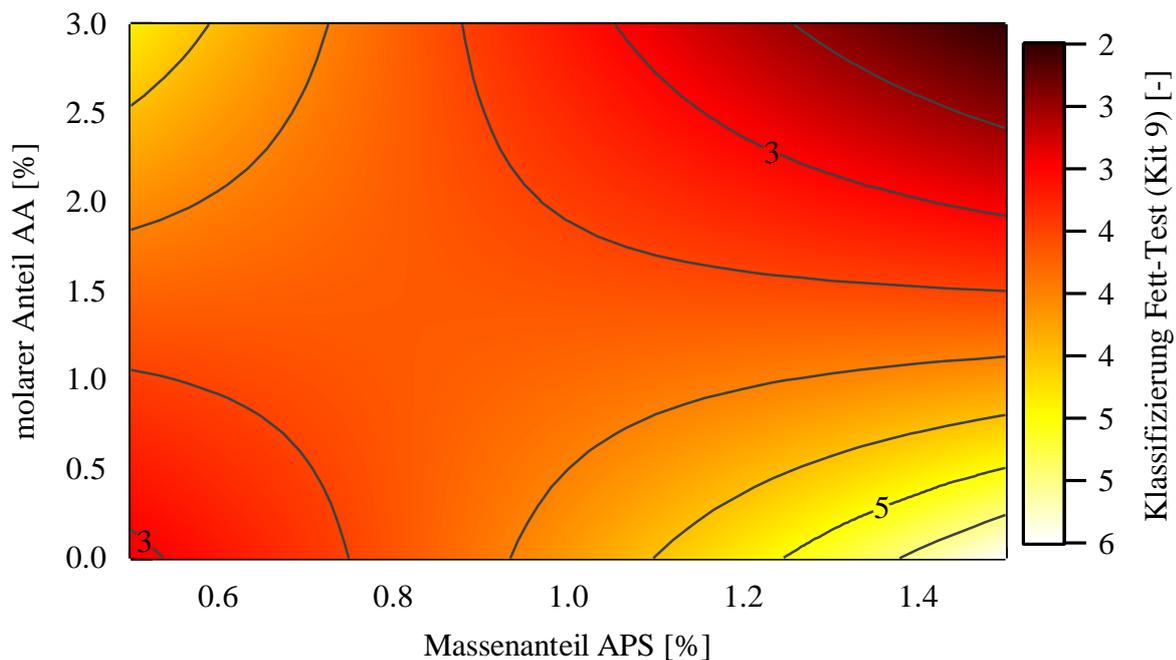


Abbildung 7.20: Bewertung der Filmbildung und der Barrierewirkung gegenüber Fett mit Hilfe der Kit Lösung 9 des Fett-Tests. Die Bewertung erfolgte anhand des Schulnotensystems: 1 = kein Eindringen der Kit-Lösung, 6 = Durchdringen des Papiers. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von dem Initiatoranteil und von dem Anteil zugegebener AA. $R^2 = 0.59$, $\text{adj. } R^2 = 0.49$, $\text{pred. } R^2 = 0.25$.

Das Modell in Abbildung 7.20 zeigt eine Abhängigkeit der Barrierewirkung gegenüber Fett von dem Massenanteil APS und dem molaren Anteil an Acrylsäure, wobei die Vorhersagegenauig-

keit des Modells gering ist ($R^2 = 0.59$, adj. $R^2 = 0.49$, pred. $R^2 = 0.25$). Eine Erhöhung des Acrylsäuregehalts führt bei gleichzeitiger hoher Initiatorkonzentration zu einer guten Filmbildung und einer Barrierewirkung gegenüber Fett. Acrylsäure als hydrophiles Monomer sollte zum einen die Fettresistenz erhöhen und gleichzeitig zu einer guten Filmbildung auf dem Papier als hydrophilem Substrat führen. Beide Eigenschaften wurden in einer ersten Näherung erfüllt.

7.2.4 Fazit

Styrol-Butylacrylat Dispersionen konnten mit variierendem Acrylsäuregehalt sowie unterschiedlichen Emulgator- und Initiatorkonzentrationen reproduzierbar mit vollständigen Umsätzen hergestellt werden. Durch die kalorimetrische und Raman-spektroskopische Reaktionsverfolgung wurde die Reaktionsführung hinsichtlich der Acrylsäurezugabe optimiert. Durch einen hohen Emulgatoranteil wurden kleine Partikel mit einer Größe von 50 – 63 nm erhalten. Trotz der variierten Emulgatorkonzentration konnte kein Einfluss auf die Pigmentvolumenkonzentration festgestellt werden. Durch die Reduzierung des Emulgatoranteils wurde eine höhere Oberflächenspannung erhalten und somit bei der Beschichtung eines Substrats ein weniger starkes Wegschlagen der Dispersion in die Papieroberfläche erwartet. Außerdem erfolgte eine Erhöhung des Kontaktwinkels und eine Erniedrigung der Benetzungsrate, was auf einer Erhöhung der Barrierewirkung gegenüber Wasser schließen lässt. Es zeigte sich eine erhöhte Hydrophobizität der Oberfläche bei einem erhöhten Styrolanteil. Der erhöhte Styrolanteil führt zu einer spröderen Oberfläche, wodurch der Kontaktwinkel erhöht wird. Der Einfluss der Rauheit einer Oberfläche auf ihre Hydrophobizität wurde von QUÉRÉ diskutiert.⁸² Bei der Anwendung als Beschichtungsmaterial eignet sich eine raue oder spröde Oberfläche nicht, da dies zu einem erhöhten Abrieb der Beschichtung führt. Eine sehr hohe T_g und damit MFT (>80 °C) ist zudem für die industrielle Trocknung der Filme hinderlich. Zur Optimierung der Barriereigenschaften sollte die Emulgatorkonzentration reduziert werden und der Anteil der Hart-Komponente bei maximal 0.7 liegen.

7.3 Rezepturoptimierung zur Erhöhung der Barrierewirkung

Die anfänglich zur Synthese verwendete Rezeptur zur Herstellung von Beschichtungen mit Barrierewirkung gegenüber Wasser und Fetten wurde optimiert, um weitere Einflussfaktoren auf die Barrierewirkung zu identifizieren und die Barrierewirkung zu verbessern. Hierfür wurde sowohl die harte Polymerkomponente als auch die weiche Polymerkomponente variiert. Zudem

wurde der Massenanteil des Monomers erhöht und die Emulgatorkonzentration erniedrigt sowie die Art des Emulgators variiert. Um ein Scale-up der Rezeptur zur großtechnischen Produktion zu vereinfachen, wurde eine Übertragung der Synthese aus der Batch in eine Semi-Batch Betriebsweise durchgeführt.

7.3.1 Variation der Monomerkomponenten

Zur Analyse des Einflusses der gewählten Monomere wurde die weiche Polymerkomponente Butylacrylat durch das Monomer 2-Ethylhexylacrylat (EHA) mit einer ähnlichen T_g von -58 °C ersetzt. EHA weist im Vergleich zu BA eine längere Alkylkette auf, wodurch die Hydrophobizität des Polymers erhöht werden sollte. Die harte Monomerkomponente Styrol wurde durch Methylmethacrylat (MMA) mit einer T_g von 105 °C ersetzt. Außerdem wurde 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), welches eine zusätzliche Hydroxygruppe enthält, als besonders hydrophiles Monomer eingesetzt. Die Initiatorkonzentration wurde bei einem Massenanteil von 1 % bezogen auf die eingesetzten Monomere konstant gehalten.

Die Partikelgrößen dieser Copolymersysteme mit einem Massenanteil an Emulgator von 6 % bezogen auf die eingesetzten Monomere liegen in der gleichen Größenordnung wie die der S-BA(-AA) Copolymere (Abbildung 7.21). Partikel mit MMA-Anteil weisen leicht größere Partikelgrößen auf im Vergleich zu den Partikeln mit S-Anteil. Da der Unterschied jedoch maximal bei 10 nm liegt, ist nicht davon auszugehen, dass dies einen Einfluss auf die Beschichtungs- und Barriereigenschaften hat.

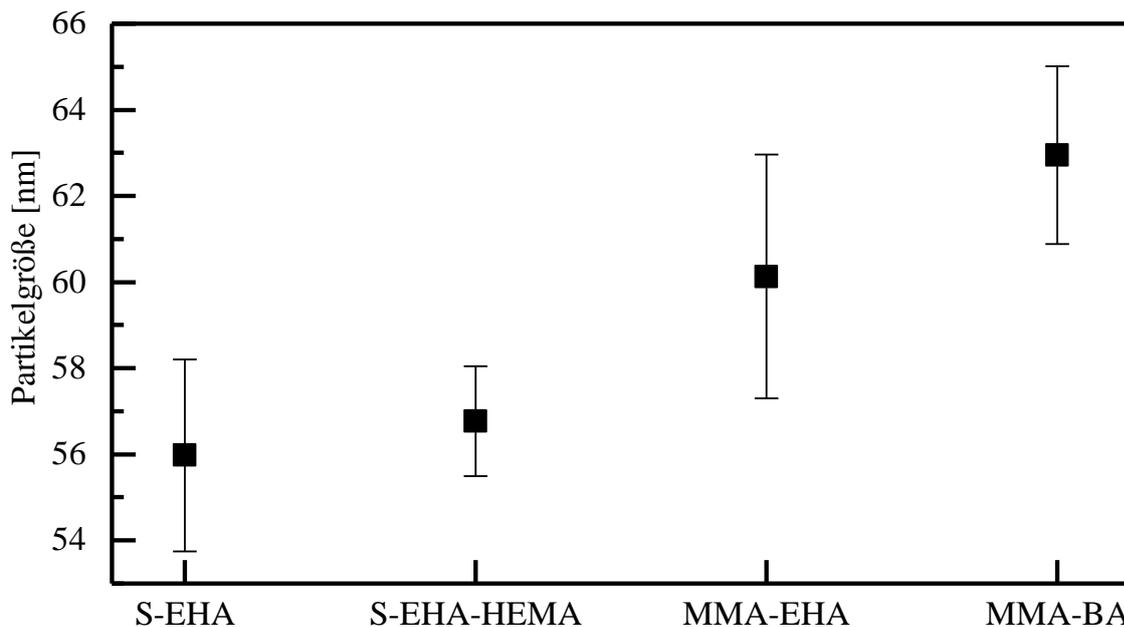


Abbildung 7.21: Partikelgrößen verschiedener Copolymersysteme bei einem Massenanteil an Emulgator von 6 % bezogen auf die eingesetzten Monomere.

Sowohl die T_g als auch die MFT zeigten die erwartete Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomere, da mit einem höheren Anteil der harten Polymerkomponente die T_g und die MFT (Abbildung 7.22) zunehmen. Hierbei weisen die Temperaturen von Polymeren mit BA Anteil jeweils die höchsten Werte auf. Auffällig ist außerdem, dass die MFT der MMA-EHA Copolymere deutlich niedriger ist als die der anderen Copolymere. Insgesamt lassen sich auch für diese Systeme sowohl die T_g als auch die MFT durch die Copolymerzusammensetzung beeinflussen. Wenn eine niedrigere Filmbildungstemperatur bei einem hohen Anteil der harten Monomerkomponente erreicht werden soll, eignen sich beispielsweise MMA-EHA Copolymerensysteme.

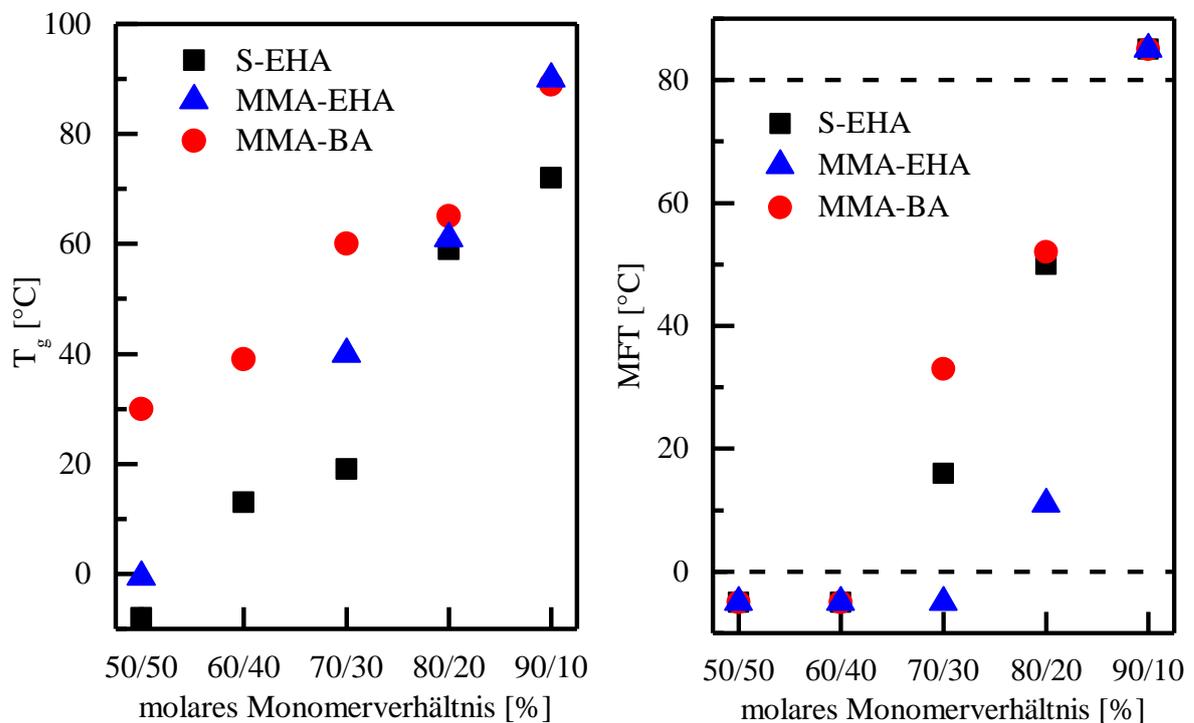


Abbildung 7.22: Abhängigkeit der T_g (links) und der MFT (rechts) von der Zusammensetzung der Copolymere. Die Messung der MFT erfolgte in einem Bereich von 0 °C bis 80 °C. Angegebene Werte unter- bzw. oberhalb dieser Grenzen liegen unter- oder oberhalb der jeweiligen Grenze.

Zur weiteren Verarbeitung der Dispersionen wurden die Systeme hinsichtlich ihrer PVK untersucht. Abbildung 7.23 zeigt, dass die PVK durch die Zugabe von Acrylsäure erhöht werden kann. Außerdem führt der Einbau von HEMA in die Polymerkette von S-EHA Systemen zu einer Erhöhung der PVK. Ein Grund für die erhöhte Stabilität der Dispersionen gegenüber der Zugabe von Kaolin kann die zusätzliche Stabilisierung des Füllstoffes durch die polaren Reste der Polymerkette sein. Sowohl durch die Acrylsäure als auch durch das HEMA auf der Partikeloberfläche steigt die Hydrophilie, sodass diese Moleküle zur Stabilisierung der Partikel beitragen können. Durch die Zugabe eines molaren Monomeranteils an HEMA von 20 % kann

eine PVK von 66 % erreicht werden. Bei der Verwendung größerer Anteile des wasserlöslichen Monomers HEMA muss in der Reaktionsführung berücksichtigt werden, dass die Homopolymerisation des HEMA in der Wasserphase verhindert wird. Hierfür würde sich eine Semi-Batch Reaktionsführung eignen, bei der das HEMA zu dosiert wird. Gleiches gilt für die Verwendung größerer Anteile Acrylsäure, da es sich hierbei ebenfalls um ein wasserlösliches Monomer handelt.

Je nach Anwendung der Dispersion ist eine PVK von bis zu 80 % erwünscht. Hierbei handelt es sich um überkritische Formulierungen mit einer matten Oberfläche, die nur einen geringen Schutz des Substrats ermöglichen. Unterkritische Formulierungen mit einer PVK von bis zu 45 % erzeugen eine glänzende Oberfläche mit einem guten Schutz für das Substrat.⁶³ Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit den hier hergestellten Dispersionen für den Anwendungsbereich der Beschichtung von Papier geeignete Formulierungen erzeugen lassen.

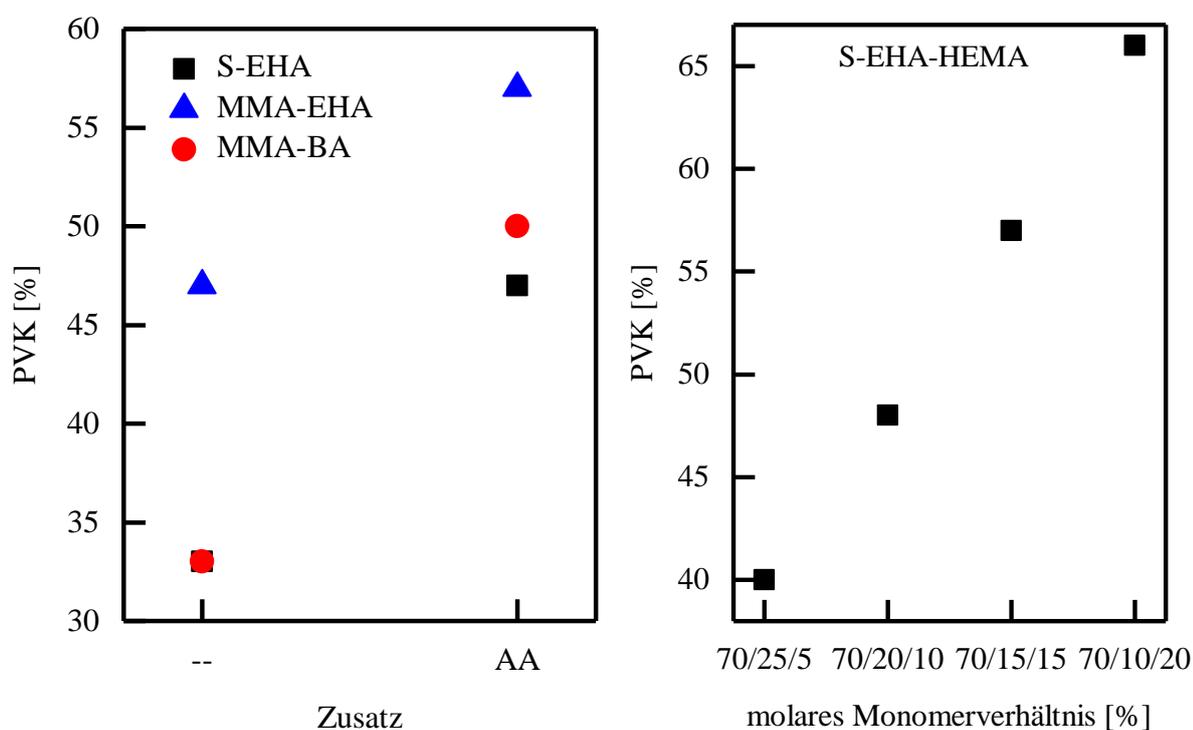


Abbildung 7.23: PVK unterschiedlicher Copolymersysteme. Links ist die Erhöhung der PVK durch den Zusatz von AA gezeigt und rechts die Erhöhung der PVK durch die Verwendung von HEMA in einem S-EHA System.

Die Analyse der Barriereigenschaften der Dispersionen erfolgte wie für die S-BA(-AA) Systeme bei einem Auftragsgewicht von 3-7 g·m⁻². Auch für diese Systeme war die Anwendung des Cobb-Tests nicht möglich, da die Beschichtung uneinheitlich erfolgte. Die Beurteilung der Barriere Wirkung gegenüber Wasser erfolgte durch die Messung des Kontaktwinkels. Für die S-

EHA Systeme wurde das Monomerverhältnis, der Acrylsäure Anteil sowie die Emulgatorkonzentration variiert. Die Kontaktwinkel weisen eine Bandbreite von hydrophilen bis zu hydrophoben Oberflächen auf. Die statistische Auswertung der historischen Daten zeigt eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Emulgatorkonzentration (Abbildung 7.24). Analog zu den S-BA(-AA) Beschichtungen sinkt der Kontaktwinkel mit steigendem SDBS Massenanteil. Auch hier wird die Aufnahme der kleinen Wassermoleküle durch überschüssigen Emulgator begünstigt. Bei Dispersionen mit einem hohen Emulgatoranteil konnte nach 60 s kein Kontaktwinkel bestimmt werden, sodass auch eine Berechnung der Benetzungsrate nicht sinnvoll war. Für die S-EHA-HEMA, MMA-BA und MMA-EHA Systeme wurde lediglich die Monomerzusammensetzung variiert. Hierbei konnte kein eindeutiger Einfluss auf den gemessenen Kontaktwinkel beobachtet werden. Für diese Systeme liegen die Kontaktwinkel in einem Bereich um 60°. Diese leicht niedrigeren Kontaktwinkel können auf die Verwendung des hydrophileren Monomers HEMA bzw. MMA zurückgeführt werden.

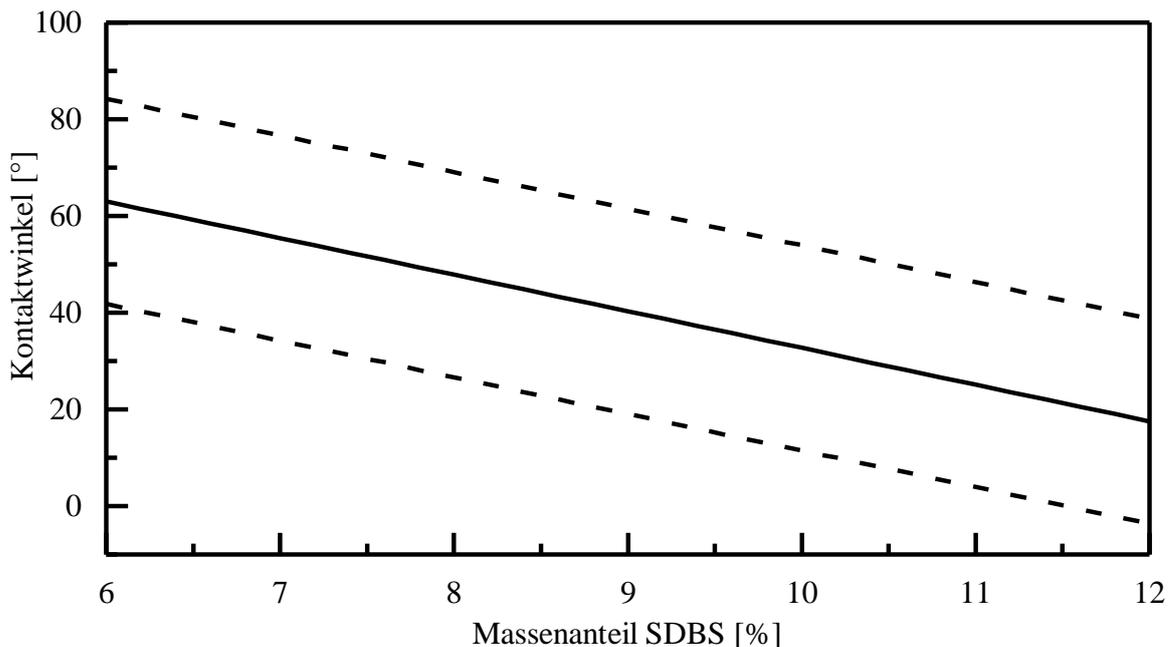


Abbildung 7.24: Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Emulgatorkonzentration bei S-EHA(-AA) Copolymeren. ($R^2 = 0.54$, $\text{adj. } R^2 = 0.49$, $\text{pred. } R^2 = 0.33$).

Die Bewertung der Filmbildung und der Barrierewirkung gegenüber Fett erfolgte durch das Auftropfen der Kit-Lösung 9. Eine eindeutige Zuordnung der Einflussgrößen auf die Fetttresistenz war für S-EHA(-AA) Systeme nicht möglich. Grund hierfür könnte eine uneinheitliche Filmbildung sein. Für MMA-BA Systeme zeigte sich eine einheitlichere Filmbildung und damit eine erhöhte Fetttresistenz bei einem erhöhten Anteil des weichen Monomers (Abbildung 7.25). Die Bewertung erfolgte nach dem Schulnotensystem, wobei eine 1 einer vollständigen Barriere

gegenüber der Kit-Lösung 9 für einen Zeitraum von mindestens fünf Minuten entspricht. Copolymersysteme bestehend aus MMA-EHA lassen eine ähnliche Abhängigkeit der Barrierewirkung vermuten wie die MMA-BA Systeme, da auch hier die Copolymere mit einem höheren EHA-Anteil eine gute Filmbildung und Fettresistenz aufweisen. Das Copolymer mit einem Anteil von 80 % MMA bildet hier jedoch eine Ausnahme, da auch hier eine sehr gute Barrierewirkung beobachtet wurde. Für S-EHA-HEMA Copolymere lässt sich erneut keine eindeutige Aussage treffen. Für einen detaillierteren Einblick in die Filmbildung dieser Copolymere ist die Synthese weiterer Dispersionen erforderlich.

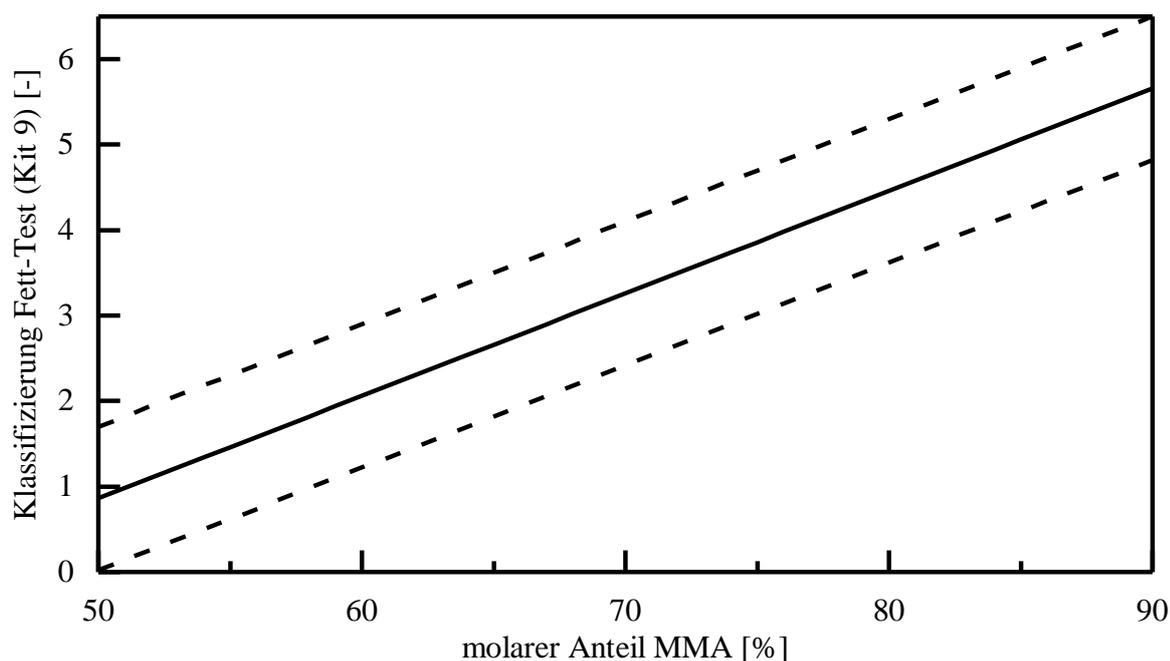


Abbildung 7.25: Beurteilung der Filmbildung und der Barrierewirkung gegenüber Fett von MMA-BA Copolymeren durch das Auftropfen der Kit-Lösung 9 nach dem Schulnotensystem.

7.3.2 Saat-Emulsionspolymerisation

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass sich eine zu hohe Emulgatorkonzentration negativ auf die Barriereigenschaften der Beschichtungen auswirkt. Aus diesem Grund wurden Emulsionspolymerisationen mit einem deutlich reduzierten Emulgatoranteil durchgeführt. Der bisher verwendete Emulgatoranteil von 6 % entspricht einer Konzentration von $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Bei einer kritischen Mizellenbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, cmc) von $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entspricht dies dem 25fachen der cmc.⁸³

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Emulgatorkonzentration für die Polymerisation von S-BA (70/30) bei einem Massenanteil Initiator von 1 % auf das Zwei- bis Zehnfache der cmc

reduziert. Bei einer Emulgatorkonzentration vom Zweifachen der cmc lag der Umsatz nach einer Reaktionszeit von 105 min lediglich bei 66 %. Hier ist davon auszugehen, dass der Emulgator das System nicht ausreichend stabilisieren konnte. Ab einer Emulgatorkonzentration des Vierfachen der cmc wurden nahezu vollständige Umsätze erreicht (Tabelle 7.4). Es war eine Erhöhung des Partikeldurchmessers um ca. 20 nm mit reduzierter Emulgatorkonzentration zu beobachten. Auf die T_g und die MFT hatte der variierende Emulgatoranteil erwartungsgemäß keinen Einfluss. Die Reaktion mit einer Fünffachen Emulgatorkonzentration wurde dreimal durchgeführt (a, b, c). Reaktion a wies am Ende eine deutliche höhere Partikelgröße von 102 nm auf, die in den folgenden beiden Reaktionen nicht reproduziert werden konnte. Die Reaktionen b und c weisen ähnliche Partikelgrößen von 56 nm bzw. 57 nm auf. Bei Reaktion b wurden während der Reaktion Proben genommen und der Verlauf des Umsatzes und der Partikelgröße analysiert (Abbildung 7.26). Durch diese Probennahme weist das erhaltene Polymer eine höhere T_g auf. Der Umsatzverlauf zeigt, dass nach 30 min bereits 90 % der Monomere verbraucht sind. Außerdem ist zu diesem Zeitpunkt der finale Partikeldurchmesser erreicht. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Synthese von Copolymeren auch bei einer deutlich geringeren Emulgatorkonzentration möglich ist.

Tabelle 7.4: Eigenschaften der Dispersionen mit einem reduzierten Emulgatoranteil bei einem Monomermassenanteil von 20 %. Es wurden S-BA (70/30) Copolymere synthetisiert.

Emulgatorkonzentration [cmc]	Umsatz [%]	Partikelgröße [nm]	T_g [°C]	MFT [°C]
2	66	-	-	-
4	98	63	46	48
5 a	98	102	43	45
5 b	100	57	58	45
5 c	93	56	46	43
7.5	98	55	46	45
10	99	46	43	41

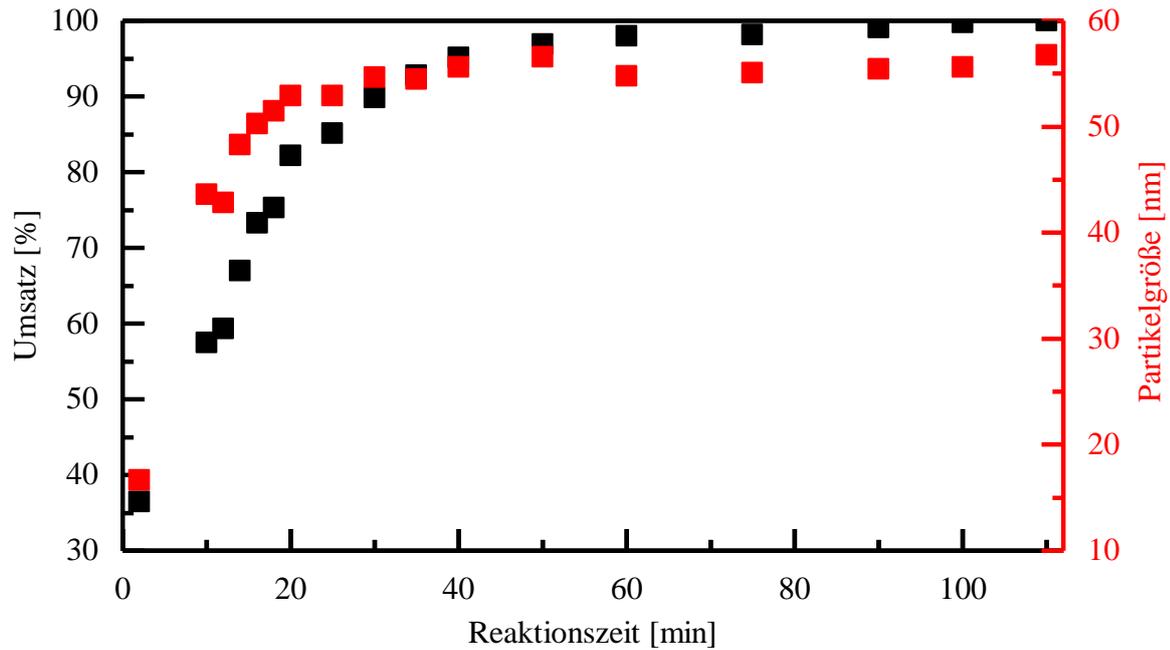


Abbildung 7.26: Verfolgung des Umsatzes und der Partikelgröße der Polymerisation von S-BA (70/30) mit einer SDBS Konzentration vom Fünffachen der cmc.

Nach der Reduzierung des Emulgatoranteils wurde der Massenanteil an Monomer in der Reaktionsmischung erhöht. Durch die Verwendung eines größeren Anteils des Binders wurde eine verbesserte Filmbildung erwartet. Außerdem sollte eine Annäherung an kommerzielle Binder erfolgen, welche in der Regel einen Feststoffgehalt von bis zu 50 % aufweisen. Durch ihre Formulierung zur Streichfarbe wird der gewünschte Anteil des Binders eingestellt, sodass entsprechende Eigenschaften erzielt werden. In ersten Testversuchen wurde der Monomergehalt auf einen Massenanteil von 30 % erhöht und gezeigt, dass auch unter diesen Reaktionsbedingungen vollständige Umsätze erzielt werden (Tabelle 7.5). Die Partikelgröße erhöht sich durch das zusätzliche Monomer bei gleichem Emulgatoranteil auf 91 nm bei 5 cmc bzw. 72 nm bei 10 cmc, während die T_g erneut nicht beeinflusst wird.

Tabelle 7.5: Eigenschaften der Dispersionen bei einem erhöhten Massenanteil an Monomer von 30 %, sowie das Verhalten des Kontaktwinkels der Beschichtung.

Emulgator-konzentration [CMC]	Umsatz [%]	Partikel-größe d [nm]	T_g [°C]	Auftrags-gewicht [g·m ⁻²]	θ_5 [°]	θ_{60} [°]	R [°·s ⁻¹]
5	99	91	46	7.9 ± 2.5	97 ± 0.5	94 ± 0.4	0.05
10	99	72	45	6.4 ± 1.5	87 ± 8	79 ± 10	0.15

Zur Analyse der Beschichtung wurden die Dispersionen ausgestrichen und die Auftragsgewichte zu 6 g·m⁻² bzw. 8 g·m⁻² bestimmt. Der Kontaktwinkel weist durch die Erniedrigung der

Emulgatorkonzentration mit fast 87° und 97° Werte auf, die auf eine hydrophobe Beschichtung hindeuten. Zudem sind die Kontaktwinkel stabil, was sich durch niedrige Benetzungsraten von $0.05 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ und $0.15 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ zeigt. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von dem Emulgatoranteil zeigt sich auch bei diesen Reaktionen.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung des Massenanteils an Monomer bei niedriger Emulgatorkonzentration und gleichzeitiger Erhöhung der Partikelgröße bietet die Saat-Emulsionscopolymerisation. Im Rahmen einer an diese Arbeit angegliederten Bachelorarbeit wurde gezeigt, dass die Verwendung einer Saat und die anschließende stufenweise Polymerisation bis zu einem Massenanteil von 40 % Monomer möglich ist.⁸⁴ Beispielsweise wurde eine Saat mit einem Monomermassenanteil von 30 % und einer Emulgatorkonzentration, die dem Fünffachen der cmc entspricht, hergestellt und unter der jeweiligen Zugabe von neuem Monomer in drei Stufen polymerisiert. In jeder Polymerisationsstufe wurde nur ein geringer Anteil an neuem Emulgator zugegeben (2 cmc), sodass die Emulgatorkonzentration nach der 3. Stufe $17.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ betrug, was dem Elffachen der cmc entspricht. Messungen der Partikelgröße zeigten, dass diese mit zunehmender Polymerisationsstufe ansteigt (Abbildung 7.27).

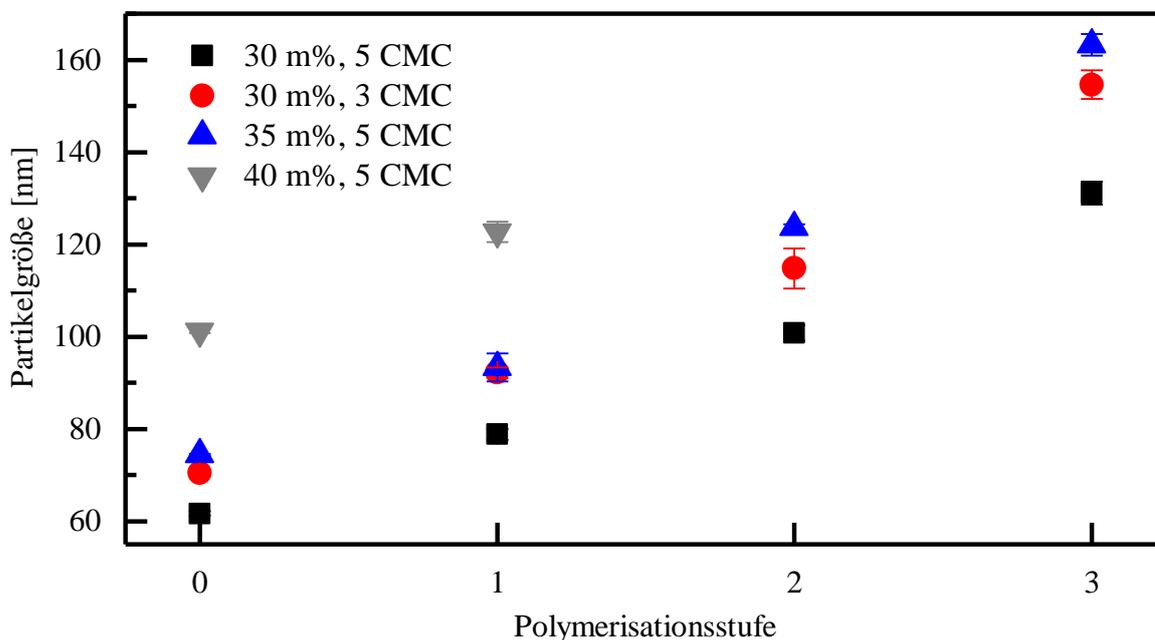


Abbildung 7.27: Entwicklung der Partikelgröße bei der Saat-Emulsionscopolymerisation von S-BA bei einem variierenden Monomermassenanteil und variierter Emulgatorkonzentration.

Die Ausgangspartikel werden durch das neue Monomer gequollen, welches anschließend polymerisiert wird, wodurch sich der Partikeldurchmesser vergrößert. Außerdem ist zu erkennen, dass die Partikelgröße mit einem höheren Monomeranteil zunimmt ebenso wie bei einer niedrigeren Emulgatorkonzentration in der Ausgangssaat. Durch eine Analyse der Dispersionen mit

der Scheibenzentrifuge, bei der die Partikel ihrer Größe nach aufgetrennt und detektiert werden, wurde festgestellt, dass bi- oder multimodale Partikelgrößenverteilungen vorlagen. Es wurden Partikel mit ungefähr derselben Größe, wie mit Hilfe der DLS bestimmt, detektiert jedoch auch deutlich kleinere im Bereich von 20 – 30 nm (vgl. Anhang 11.3). Ziel der Saat-Emulsionscopolymerisation ist es eine einheitliche Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Dies war nicht zu erreichen, da bereits die als Saat verwendeten Polymerpartikel keine monomodale Verteilung aufwiesen.

Die ermittelten minimalen Filmbildungstemperaturen liegen sowohl für die Saaten als auch für die Produkte der einzelnen Polymerisationsstufen bei ca. 50 °C, sodass keine nennenswerte Beeinflussung der MFT durch die Saatpolymerisationen stattgefunden hat. Die gemessenen Kontaktwinkel, der aus den Produkten der Polymerisationsstufen hergestellten Beschichtungen, wiesen Werte zwischen 70 ° und 103 ° auf, was für hydrophobe bis leicht hydrophile Beschichtungen spricht. Damit erreichen diese Beschichtungen ähnliche Oberflächeneigenschaften wie die zuvor gezeigten Beschichtungen mit einer reduzierten Emulgatorkonzentration jedoch ohne die Verwendung einer Saat.

Es lassen sich Copolymere mit einer um das Siebenfache deutlich reduzierten Emulgatorkonzentration bei gleichzeitiger Erhöhung des Monomeranteils herstellen. Die aus diesen Copolymeren hergestellten Beschichtungen weisen annähernd hydrophobe Oberflächeneigenschaften aus, sodass von einer Barrierewirkung gegenüber Wasser ausgegangen werden kann. Die Verwendung einer Saat zur Polymerisation ist in einer Batch-Fahrweise der Reaktion nicht erforderlich. Die auf diese Weise synthetisierten Dispersionen weisen einen ähnlichen Emulgatorgehalt auf und die erzeugten Beschichtungen ähnliche Oberflächeneigenschaften wie die Dispersionen ohne Saat. Lediglich die Partikelgröße lässt sich auf diese Weise weiter erhöhen. Für die Semi-Batch Betriebsführung ist die Verwendung einer Saat möglicherweise sinnvoll, um eine erneute Nukleation zu vermeiden und eine bessere Reaktionskontrolle zu erreichen.

7.3.3 Einfluss des Emulgators

Die Auswahl des Emulgators beeinflusst sowohl das Verhalten der Dispersion, z.B. bezüglich ihrer Stabilität, als auch die Oberflächeneigenschaften einer Beschichtung. Nachdem für die bisherigen Reaktionen der ionische Emulgator SDBS verwendet wurde, wurden im Folgenden weitere ionische sowie nicht-ionische Emulgatoren eingesetzt und ihr Einfluss auf die Emulsi-

onscopolymerisation ebenso wie die Barriereigenschaften der Beschichtung untersucht. Darüber hinaus wurde die Verwendbarkeit von polymerisierbaren Emulgatoren, den Surfmeren, untersucht.

Im Rahmen einer an diese Arbeit angelehnten Bachelorarbeit wurde ein Screening unterschiedlicher Emulgatoren durchgeführt.⁸⁵ Es wurde gezeigt, dass sich Emulsionscopolymerisationen von S-BA (70/30) bei einem Massenanteil an Monomer von 30 % mit unterschiedlichen ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren sowie Gemischen durchführen lassen. Hierbei zeigte sich, dass die Verwendung eines nicht-ionischen Emulgators eine höhere Emulgatorkonzentration sowie längere Reaktionszeiten als bei ionischen Emulgatoren zur Erreichung des vollständigen Umsatzes erfordert. Bei der Verwendung des nicht-ionischen Emulgators Triton X-405 mit einer Konzentration vom Zehnfachen der cmc ist für einen vollständigen Umsatz eine Reaktionszeit von sechs Stunden erforderlich (Abbildung 7.28).

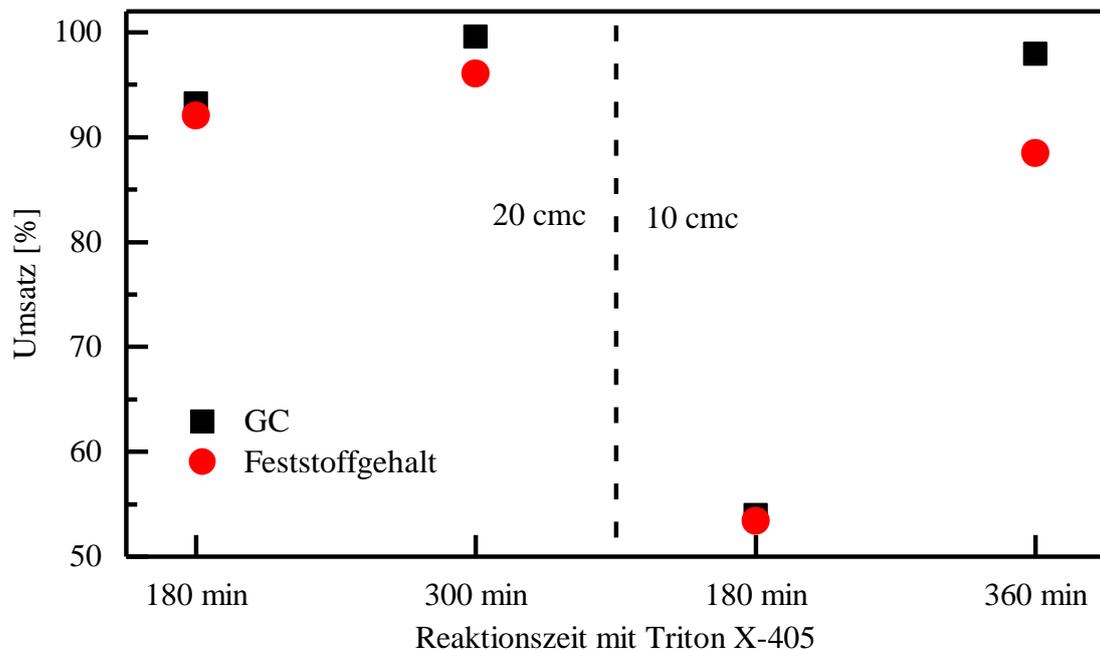


Abbildung 7.28: Vergleich der Umsätze bei der Emulsionscopolymerisation von S-BA (70/30) bei einem Monomermassenanteil von 30 % unter Verwendung des nicht-ionischen Emulgators Triton X-405. Die Verringerung der Emulgatorkonzentration auf das Zehnfache der cmc erfordert eine Verlängerung der Reaktionszeit auf sechs Stunden zur Erreichung des vollständigen Umsatzes.

Außerdem wurde gezeigt, dass die Partikelgrößen dieser Copolymere deutlich größer sind als die von Copolymeren mit ionischen Tensiden. Bei einer Emulgatorkonzentration von 20 cmc wurden Partikel mit einer Größe von 123 nm bzw. 130 nm erhalten und bei einer Konzentration von 10 cmc eine Partikel mit einer Größe von 136 nm. Die T_g der Copolymere mit Triton X-405 wies Werte von 33 °C-35 °C auf. Damit liegen diese Werte deutlich niedriger als die der

Copolymere mit ionischen Tensiden. Diese Werte stimmen jedoch mit dem aus der Fox-Gleichung berechneten theoretischen Wert für die T_g eines Polymers mit dieser Zusammensetzung überein. Die MFT dieser Polymere liegt mit Temperaturen zwischen 40 °C und 46 °C deutlich höher als die T_g und im selben Bereich wie die MFT der Copolymere mit ionischen Tensiden.

Der Vorteil der Verwendung von Triton X-405 liegt in einer erhöhten Stabilität der Dispersionen gegenüber pH-Wert Schwankungen und der Zugabe von weiteren Additiven. Bei der Formulierung von Streichfarben treten oft pH-Wert Änderungen durch die Zugabe von Additiven auf, sodass eine ausreichende Stabilität der Dispersion demgegenüber entscheidend ist. Die Dispersionen wurden mit Natriumhydroxidlösung bis zu einem pH-Wert von 12 versetzt und ihre Stabilität analysiert. Bei instabilen Dispersionen erfolgte eine optisch sichtbare Aggregation während der Zugabe der Natriumhydroxidlösung. Abbildung 7.29 zeigt links eine aggregierte und rechts eine stabile Dispersion nach der Natriumhydroxidzugabe. Eine Aggregation wurde nur bei Dispersionen mit ionischen Emulgatoren beobachtet. Zur Vermeidung von langen Reaktionszeiten von über sechs Stunden bei der Erzeugung von pH-Wert stabilen Dispersionen wurden Mischungen von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren zur Emulsionscopolymerisation eingesetzt.



Abbildung 7.29: Vergleich einer aggregierten und einer stabilen Dispersion nach Zugabe von NaOH-Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bis zu einem pH-Wert von 12. Links: Aggregierte Dispersion hergestellt mit dem ionischen Emulgator SDBS. Rechts: Stabile Dispersion mit dem nicht-ionischen Emulgator Triton X-405.

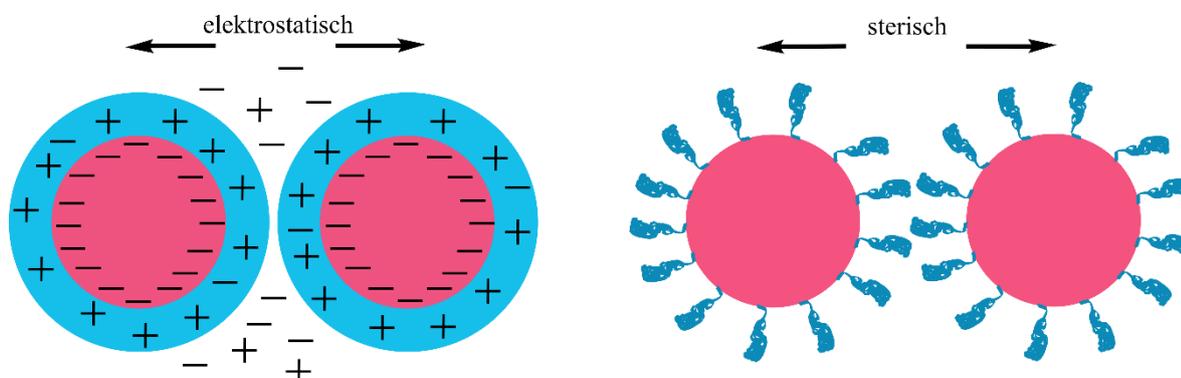


Abbildung 7.30: Elektrostatische und sterische Abstoßung zwischen zwei Partikeln, hervorgerufen durch ionische bzw. nicht-ionische Emulgatoren.⁶³

Die Stabilisierung der Dispersionen erfolgt bei ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren nach unterschiedlichen Mechanismen (Abbildung 7.30). Bei ionischen Emulgatoren erfolgt eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel. Diese kolloidale Stabilität des Systems entspricht laut der DLVO-Theorie (DERJAGUIN-LANDAU-VERWEY-OVERBEEK-Theorie) der Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen. Diese Wechselwirkungsenergie wird durch die attraktiven VAN DER WAALS Wechselwirkungen und die repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst. Die elektrostatische Abstoßung wirkt sich über einen größeren Bereich aus als die VAN DER WAALS Kräfte, sodass die Gesamtwechselwirkung repulsiv ist (Abbildung 7.31). Eine Änderung des pH-Werts oder der Temperatur wirkt sich durch die damit verbundene Änderung der Ionenstärke und damit der Abnahme der elektrostatischen Abstoßung negativ auf die Stabilität der Dispersion auf. Sobald die attraktiven Wechselwirkungen die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen, kommt es zur Koagulation des Systems.⁸⁶

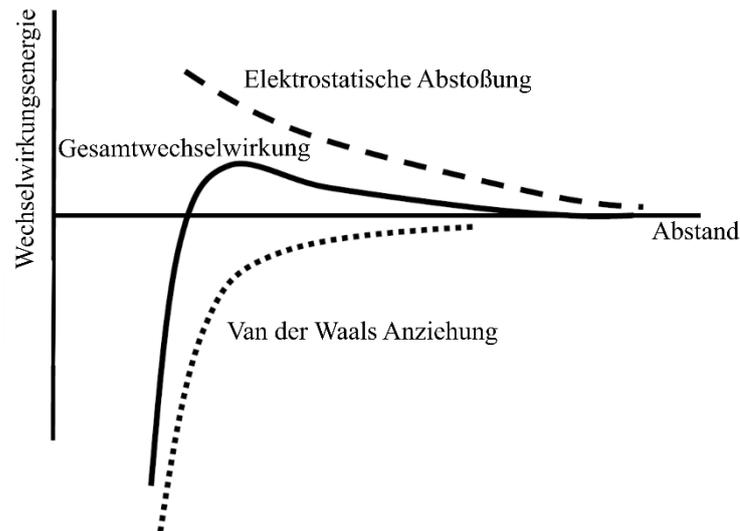
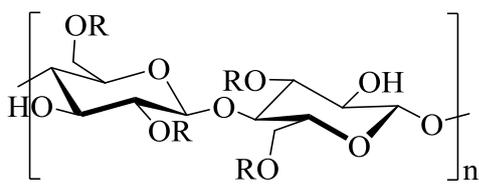


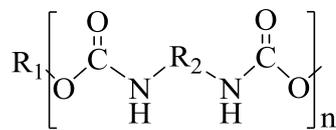
Abbildung 7.31: Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander. Die Gesamtwechselwirkung setzt sich nach der DLVO-Theorie aus der elektrostatischen Abstoßung und der Van der Waals Anziehung zusammen.⁸⁶

Bei den nicht-ionischen Emulgatoren kommt es zu einer sterischen Abstoßung der Partikel. Nähern sich die Partikel jedoch soweit aneinander an, dass sich kein Emulgatormolekül mehr zwischen die beiden Partikel anlagern kann, kommt es zur Ausbildung von lokal unterschiedlichen chemischen Potentialen. Durch den Potentialunterschied wirkt eine äußere Kraft auf die Partikel, wodurch es zu einer Annäherung der Partikel kommt, welche schließlich zur Koagulation des Systems führt.⁸⁶

Neben der Stabilität der Dispersionen gegenüber einer pH-Wert-änderung wurde die Stabilität gegenüber der Zugabe der Verdicker Hydroxyethylcellulose (HEC) und Tafigel PUR 41 getestet und die Viskositätsänderung gemessen. Hydroxyethylcellulose ist ein Celluloseether (Abbildung 7.32, links) und wirkt als nicht assoziativer Verdicker. Eine Viskositätserhöhung erfolgt durch die Verdickung der Wasserphase. Tafigel PUR 41 ist ein sogenannter HEUR (*Hydrophobically Modified Ethylene Oxide – Urethane Rheology Modifier*) Verdicker, wobei es sich um einen nicht-ionischen assoziativen Verdicker handelt. Hier erfolgt die Erhöhung der Viskosität durch die Wechselwirkung des Verdickers mit Emulgatormolekülen und Dispersionspartikeln.⁶³



Hydroxyethylcellulose (HEC)



Tafigel PUR 41

Abbildung 7.32: Struktur der zur Viskositätserhöhung eingesetzten Verdicker Hydroxyethylcellulose (links) und Tafigel PUR 41 (rechts).

Es zeigte sich, dass Dispersionen mit einem ionischen Emulgator nach der Zugabe eines Verdickers aggregiert sind. Dispersionen mit einem nicht-ionischen Emulgator hingegen waren stabil und zeigten eine Viskositätserhöhung in Abhängigkeit des Massenanteils an Verdicker (Abbildung 7.33). Sowohl durch Tafigel PUR 41 als auch durch HEC erfolgte eine Erhöhung der Viskosität. Für HEC ist hierbei eine stärkere Erhöhung der Viskosität auf Werte von bis zu 550 mPa·s im Vergleich zu lediglich 20 mPa·s für Tafigel PUR 41 bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ im vom Hersteller angegebenen Einsatzbereich des Verdickers zu beobachten. Da der angestrebte Viskositätsbereich einer Dispersion für die Beschichtung von Papier oder Karton im Bereich von 300-500 mPa·s liegt, ist HEC als Verdicker für diese Anwendung besser geeignet. Darüber hinaus ist HEC selbst auch ein Filmbildner und kann sich so unter Umständen positiv auf die Barrierewirkung der Beschichtung auswirken.

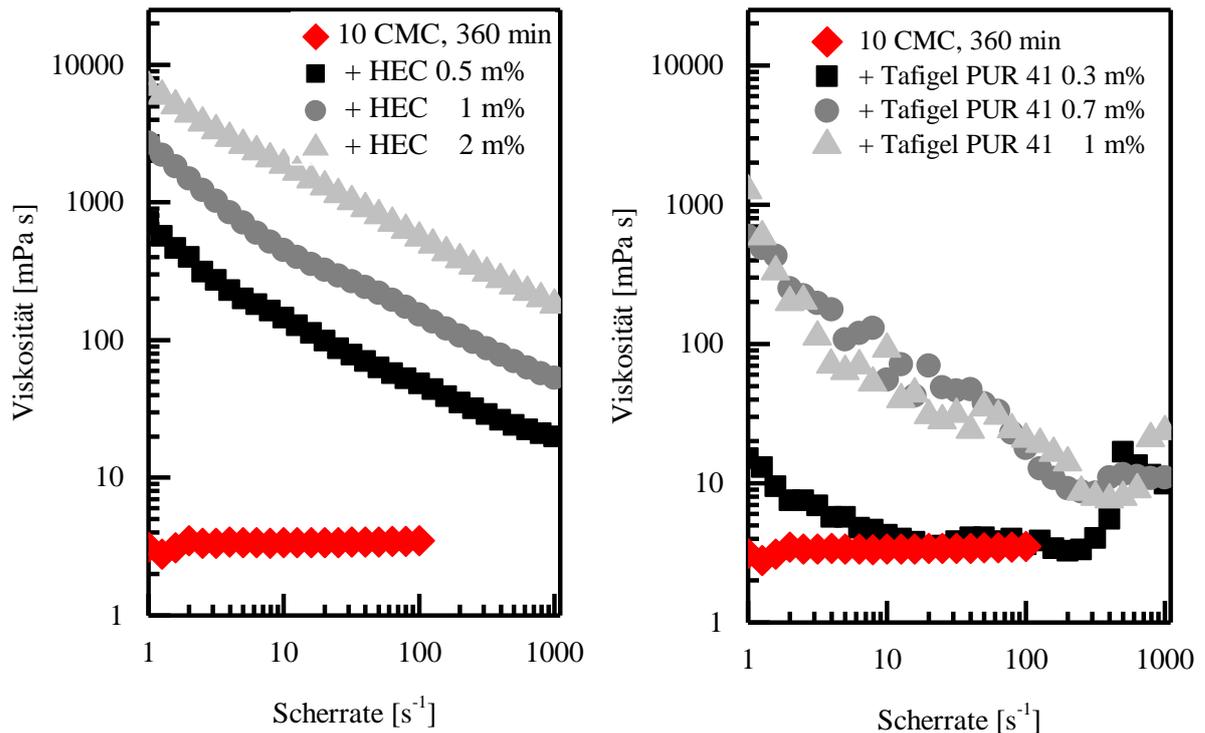


Abbildung 7.33: Viskositäts­erhöhung einer S-BA Dispersion mit dem nicht-ionischen Emulgator Triton X-405 bei einer Konzentration vom Zehnfachen der cmc durch die Zugabe der Verdicker HEC (links) oder Tafigel PUR 41 (rechts). Die Angabe der zugegebenen Menge bezieht sich auf den Massenanteil Verdicker an der Gesamtmenge.

Auch die Oberflächenspannung der Dispersion spielt neben der Viskosität eine Rolle bei der Beschichtung eines Substrats. Durch eine hohe Oberflächenspannung erfolgt eine schlechtere Benetzung des Substrats. Außerdem wird die Dispergierbarkeit von anderen Stoffen in der Dispersion beeinträchtigt. Eine zu niedrige Oberflächenspannung hingegen führt zu einem Wegschlagen der Dispersion in das Substrat, was sich negativ auf die Filmbildung auswirken kann (vgl. Kapitel 6.2). Da die Oberflächenspannung entscheidend durch den verwendeten Emulgator beeinflusst wird, wurde die Oberflächenspannung verschiedener Dispersionen nach der Plattenmethode von WILHELMY bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die Oberflächenspannung von Dispersionen mit dem nicht-ionischen Emulgator Triton X-405 mit $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1} - 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ deutlich niedriger ist als die von Dispersionen mit dem ionischen Emulgator SDBS mit $70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Die Oberflächenspannung einer Dispersion mit sowohl ionischem als auch nicht-ionischem Emulgator liegt mit $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ im Bereich der Oberflächenspannung von Dispersionen mit ausschließlich ionischem Emulgator.⁸⁵

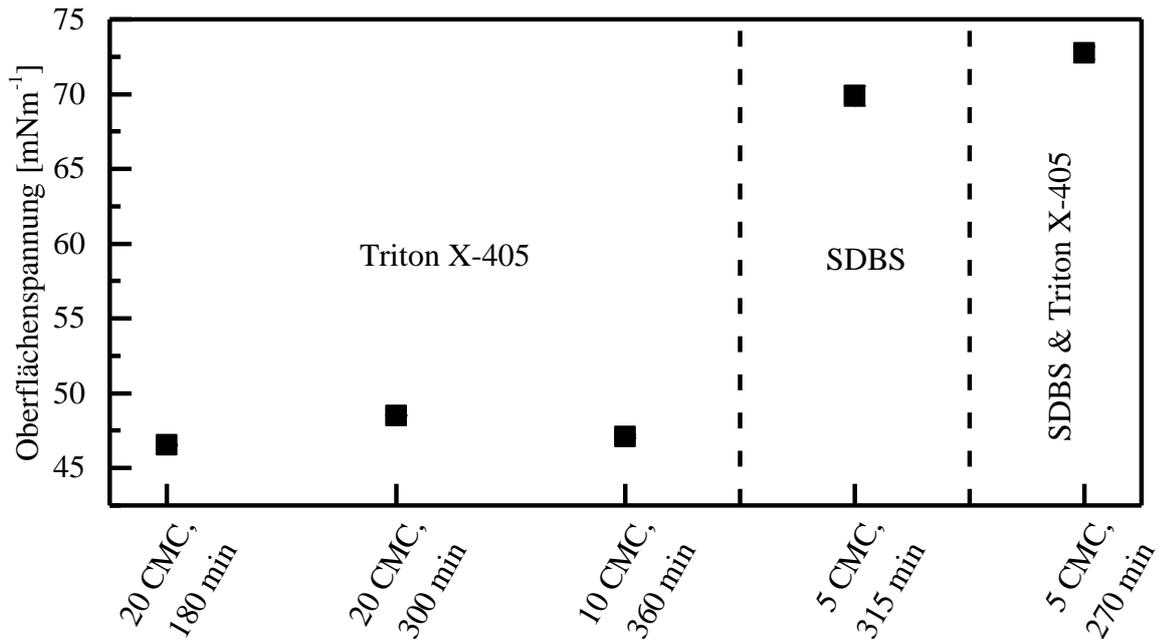


Abbildung 7.34: Oberflächenspannung von Dispersionen mit nicht-ionischem Emulgator (Triton X-405), ionischem Emulgator (SDBS) und einer Mischung aus SDBS und Triton X-405 bestimmt nach der Plattenmethode von WILHELMY. (nach ⁸⁵)

Die Dispersionen wurden auf Papier ausgestrichen und zur Analyse der Barriereigenschaften der Kontaktwinkel der Beschichtung bestimmt und Kit-Lösung 9 aufgetragen. Die Beschichtung mit Triton X-405 weist hierbei mit 76° einen ähnlichen Kontaktwinkel wie die Beschichtung mit SDBS mit 81° auf (Abbildung 7.35). Lediglich die Beschichtung einer Dispersion mit sowohl SDBS als auch Triton X-405 weist mit 62° einen etwas niedrigeren Kontaktwinkel auf. Hinsichtlich der Wasserresistenz ist für den ionischen und den nicht-ionischen Emulgator somit ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Das Auftropfen der Kit-Lösung 9 zur Bewertung der Fettresistenz zeigte für die Beschichtungen mit Triton X-405 ein Durchdringen des Papiers nach fünf bis zehn Sekunden. Durch die Formulierung der Dispersionen mit den Verdickern HEC und Tafigel PUR 41 und anschließendes Auftragen dieser Dispersionen konnte eine Verbesserung der Barrierewirkung erzielt werden. Die Durchdringung erfolgte auch in Abhängigkeit von der Konzentration des Verdickers langsamer, sodass diese durch eine Filmbildung ihrerseits zur Barrierewirkung der Beschichtung beitragen.

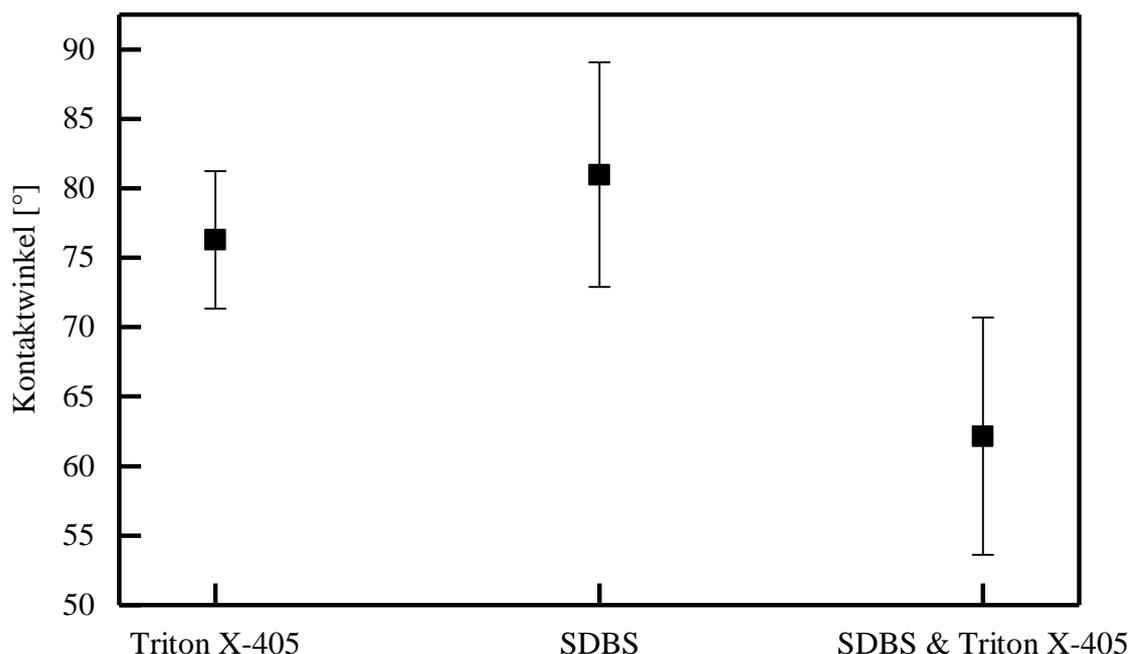
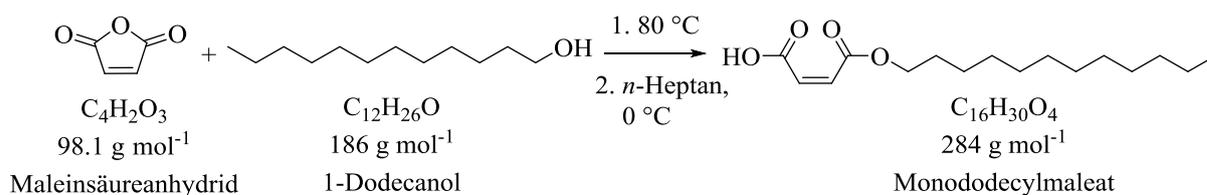


Abbildung 7.35: Kontaktwinkel von Beschichtungen aus Dispersionen mit dem nicht-ionischen Emulgator Triton X-405, dem ionischen Emulgator SDBS und einer Mischung aus beiden Emulgatoren. (nach⁸⁵)

7.3.4 Verwendung eines Surfmers

Eine Alternative zu herkömmlichen Emulgatoren stellen Emulgatoren mit einer zusätzlichen funktionellen Gruppe da, über die ein kovalenter Einbau des Emulgators in die Polymerkette erfolgen kann. Diese Surfmere können ebenfalls in ionisch und nicht-ionisch sowie nach der Position ihrer funktionellen Gruppe unterschieden werden. In dieser Arbeit wurden zwei kommerzielle Surfmere, wobei eins ionisch und eins nicht-ionisch war, sowie ein synthetisiertes Surfmer eingesetzt. Das Surfmer Monododecylmaleat (MDM) wurde nach HAMAIDE *et al.* aus Maleinsäureanhydrid und Dodecanol synthetisiert (Schema 7.1).^{30,87} Das Produkt MDM wurde mit einer Ausbeute von 100 % erhalten und konnte anhand des ¹H-NMR Spektrums (Anhang 11.4) eindeutig identifiziert werden.



Schema 7.1: Synthese von Monododecylmaleat (MDM).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ [ppm] = 6.35 (m, 2H, **2-3**), 4.07 (t, 2H, **4**), 1.57 (m, 2H, **5**), 1.28 (m, 19H, **6-14**), 0.85 (t, 3H, **15**).

MDM wurde zur Emulsionspolymerisation von Styrol, S-BA und S-EHA bei unterschiedlichen Massenanteilen der Monomere eingesetzt. Hierbei wurde die Emulgatorkonzentration zwischen $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert, wobei die cmc von MDM von GUYOT und GOUX zu ca. $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bestimmt wurde.³⁰ Für alle Reaktionen wurde ein vollständiger Umsatz erreicht. Die T_g der Homo- und Copolymere wiesen in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung annähernd die gleichen Werte auf, wie die der mit SDBS synthetisierten Copolymere. Für die Partikelgrößen lässt sich die zu erwartende Abhängigkeit von der Surfmerkonzentration beobachten. Es werden kleiner Partikel bei einer höheren MDM Konzentration erhalten. Im Vergleich zu literaturbekannten Werten liegen die erhaltenen Partikelgrößen für Polystyrol in derselben Größenordnung, mit 173 nm bei niedriger MDM Konzentration und 106 nm bei hoher MDM Konzentration verglichen mit 131 nm und 97 nm von GUYOT und GOUX.³⁰ Die Oberflächenspannung der Dispersionen wurde auf Werte zwischen $60 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und $70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ bestimmt. Hierbei wiesen Dispersionen mit S-EHA Copolymere und mit S Homopolymeren leicht höhere Werte auf als Dispersionen mit S-BA Copolymeren. Insgesamt liegt die Oberflächenspannung dieser Dispersionen im Bereich der Oberflächenspannung der mit ionischem Emulgator SDBS hergestellten Dispersionen, sodass nicht von einer optimalen Dispergierbarkeit von Additiven ausgegangen werden kann. Die Dispersionen wiesen einen pH-Wert von ca. neun auf und wurden mit Natriumhydroxid bis zu einem pH-Wert von zwölf versetzt. Alle Dispersionen zeigten durch die pH-Werterhöhung Aggregation. Auch nach der Zugabe des Verdickers Tafigel PUR 41 wiesen die Dispersionen Aggregate auf.

Nach der Herstellung und Analyse der Dispersionen folgte die Untersuchung ihrer Filmbildung und der Barriereigenschaften der Beschichtungen. Die MFT der Dispersionen wurde in Abhängigkeit ihrer Monomerzusammensetzungen auf die erwarteten Werte bestimmt. Nach dem Auftragen der Dispersionen auf Papier wurde der Kontaktwinkel der Beschichtung sowie die Benetzungsrates bestimmt (Tabelle 7.6). Für Beschichtungen auf Basis von Polystyrol zeigen sich stabile Kontaktwinkel von über 120° . Für S-BA basierte Beschichtungen zeigen sich ebenfalls stabile Kontaktwinkel mit Werten von ca. 90° . Damit werden durch die Verwendung des Surfmers Kontaktwinkel im selben Bereich, der auf eine hydrophobe Beschichtung hindeutet, erhalten, wie zuvor bei Beschichtungen aus Dispersionen mit einem reduzierten Emulgatoranteil (Kapitel 7.3.2). Zur Analyse der Fettresistenz wurde Kit-Lösung 9 auf die Beschichtung aufgetragen. Hier war ein vollständiges Durchdringen der Beschichtung für alle Proben bereits nach 15 s zu beobachten. Grund hierfür könnte die Hydrophobizität der Beschichtung oder die nicht vorhandene Bindung des Surfmers an das Polymer sein. GUYOT und GOUX fanden eine

Pfropfungsausbeute von 38 %.³⁰ Aus diesem Grund sollten die Latexpartikel mittels Zentrifugation vom Überstand abgetrennt werden und die wässrige Phase nach Trocknung auf verbliebenes MDM untersucht werden. Eine vollständige Abtrennung der Latexpartikel war nicht möglich. Die Analyse des Rückstands mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wies verschiedene nicht eindeutig zuordenbare Signale auf (s. Anhang, Abbildung 11.6). Das Signal der Doppelbindung bei einer chemischen Verschiebung von 6.35 ppm ist im Spektrum nicht zu identifizieren, wohingegen Signale bei 0.85 ppm und 1.24 ppm auftreten. Diese können durch die Alkylkette des MDM jedoch auch durch die Alkylkette des BA hervorgerufen worden sein, während die Signale im Bereich von 7.3-8.0 ppm den aromatischen Wasserstoffatomen des Styrols zuzuschreiben sind. Obwohl MDM zur Emulsionscopolymerisation eingesetzt werden konnte, lässt sich nicht abschließend feststellen, ob MDM tatsächlich als Surfmer in die Polymerkette eingebaut wurde oder lediglich als ionischer Emulgator fungiert hat. Selbst bei einem Einbau des Emulgators in die Polymerkette konnten auf diesem Wege nicht die erhofften Barriereigenschaften der Beschichtung gegenüber Fetten erreicht werden.

Tabelle 7.6: Eigenschaften der Beschichtungen, hergestellt aus Dispersionen mit dem Surfmer MDM bei einem Monomermassenanteil von 30 % und variierender Monomierzusammensetzung und Emulgatorkonzentration.

S [mol%]	BA [mol%]	c(MDM) [mmol/L]	Kontaktwinkel [°]		Benetzungsrate [°·s ⁻¹]	Auftragung Kit 9
			θ ₅	θ ₆₀		
100	0	4.9	121 ± 6	115 ± 5	0.109	Vollständiges Durchdringen des Papiers (spätestens nach 15 s)
100	0	9.8	125 ± 9	125 ± 9	0	
100	0	9.8	132 ± 6	130 ± 10	0.036	
70	30	4.9	91 ± 2	84 ± 2	0.13	
80	20	4.9	95 ± 3	88 ± 4	0.13	
70	30	9.8	89 ± 7	85 ± 7	0.07	
80	20	9.8	96 ± 1	92 ± 5	0.07	

Als kommerzielle Surfmerer wurden das ionische MaxemulTM 6106 und das nicht-ionische MaxemulTM 5011 von CRODA eingesetzt. Es wurde S-BA (50/50) mit einem Monomermassenanteil von 40 % unter Variation der Surfmerkonzentration polymerisiert. Nach ARAMENDIA *et al.* wurde zunächst für beide Surfmerer ein Massenanteil von 3 % gewählt.³¹ In Abbildung 7.36

links ist zu erkennen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches bei einem Massenanteil von 3 % an Maxemul 6106 nach der Initiierung auf über 90 °C ansteigt. Aus Sicherheitsgründen wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 96 °C durch die Zugabe einer Stopper-Lösung abgebrochen. Ein möglicher Grund für den rasanten Temperaturanstieg könnte eine Homopolymerisation des Surfmers sein. Die Surfmerkonzentration wurde auf ein Zehntel reduziert und die Reaktion wiederholt. Hier ist ein moderater Temperaturanstieg um 3 °C zu beobachten. Nach knapp fünf Stunden Reaktionszeit wurde die Ausgangstemperatur von ca. 71 °C wieder erreicht, sodass davon ausgegangen wurde, dass die Monomere vollständig umgesetzt wurden. Die Reaktionslösung war zu diesem Zeitpunkt allerdings zum Teil bereits aggregiert. Die eingesetzte reduzierte Surfmermenge von 0.3 % reicht zur Stabilisierung der Dispersion nicht aus. Gleiches zeigte sich bei der Erhöhung des Massenanteils an Maxemul 6106 auf 1 %. Aus diesem Grund wurde Maxemul 6106 für diese Reaktion als ungeeignet betrachtet. Die Verwendung von Maxemul 5011 bei einem Massenanteil von 3 % ergab einen Temperaturanstieg von 5 °C (Abbildung 7.36, rechts) und eine stabile Dispersion nach einer Reaktionszeit von vier Stunden. Auch für dieses Surfmer wurde die Konzentration reduziert. Hier wurde nach einer Reaktionszeit von über sechs Stunden lediglich ein Umsatz von fast 50 % erreicht, sodass die Reaktion abgebrochen wurde und die Konzentration für zu gering erachtet wurde.

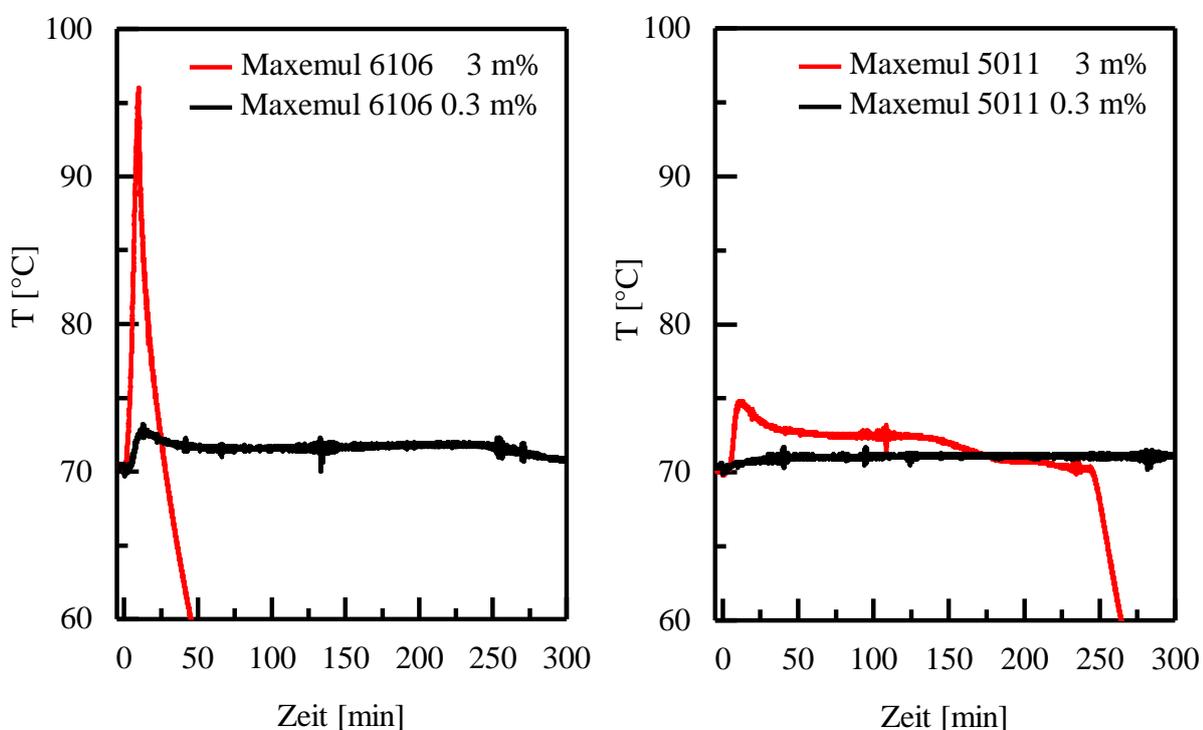


Abbildung 7.36: Temperaturverläufe der Emulsionspolymerisation von S-BA (50/50) bei einem Monomermassenanteil von 40 % mit den Surfmeren Maxemul™ 6106 (links) und Maxemul™ 5011 (rechts) bei einem Massenanteil des Surfmers von 3 % und 0.3 %. Die Initiation durch APS erfolgte zum Zeitpunkt Null.

Die Partikelgröße der Reaktion mit Maxemul 5011 bei einem Massenanteil von 3 % wurde zu 213 nm bestimmt und der pH-Wert der Dispersion zu 8. Auch wies die Dispersion eine Stabilität gegenüber einer pH-Wert Erhöhung auf. Die T_g beträgt 11 °C und die MFT 9 °C, womit die Werte im erwarteten Bereich bzw. hinsichtlich der Partikelgröße in derselben Größenordnung wie bereits bekannte Werte liegen.^{31,88} Die Viskosität der Dispersion betrug bei einer Scherrate von 100 s^{-1} 11 mPa·s (Abbildung 7.37). Damit liegt die Viskosität etwas höher als bei Dispersionen mit dem nicht-ionischen Emulgator Triton X-405. Es ist davon auszugehen, dass das Surfmers in die Polymerpartikel eingebaut wurde. ARAMENDIA *et al.* fanden einen Surfmersumsatz von bis zu 60 % abhängig von den Reaktionsbedingungen, wobei keine Homopolymerisation des Surfmers stattgefunden hat.⁸⁸

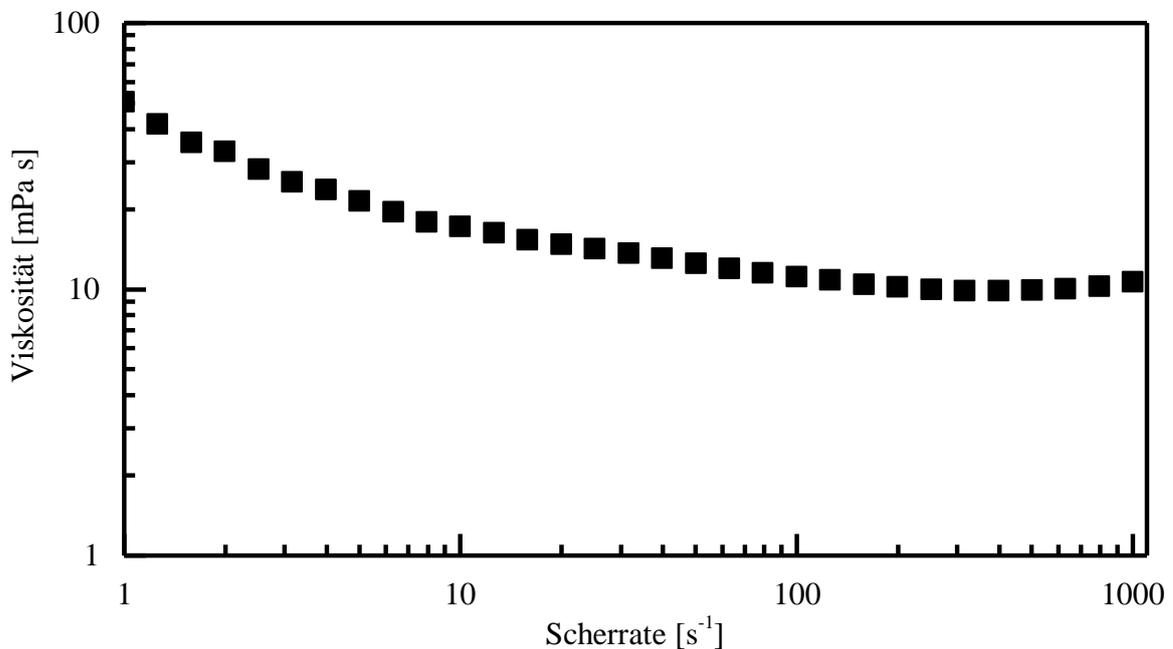


Abbildung 7.37: Viskosität einer S-BA Dispersion mit einem Massenanteil von 3 % des Surfmers Maxemul 5011 in Abhängigkeit von der Scherrate.

Zur Bestimmung der Barriereigenschaften wurde die Dispersion auf Papier ausgestrichen und das Auftragsgewicht zu $11 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ bestimmt. Es wurde ein sehr stabiler Kontaktwinkel im leicht hydrophilen Bereich erhalten (Tabelle 7.7). Zur großflächigen Analyse des Wasserabsorptionsvermögens der Beschichtung wurde der Cobb-Test durchgeführt und ein sehr niedriger Wert von $1.10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ erhalten. Die Barriere Wirkung der Beschichtung ist somit sehr gut. Eine Fettestistenz ist jedoch nicht vorhanden, die aufgetragene Kit 9 Lösung durchdringt das Papier innerhalb von 15 s. Hinsichtlich einer Barriere Wirkung gegenüber Fetten und Ölen bedarf es demzufolge weiterer Optimierung.

Tabelle 7.7: Barriereigenschaften der Beschichtung aus einer Dispersion mit dem Surfmer Maxemul 5011.

	Kontaktwinkel [°]		Benetzungsrate [°·s ⁻¹]	Cobb ₆₀ [g·m ⁻²]	Auftragung Kit 9
	θ ₅	θ ₆₀			
Maxemul 5011 3 %	75 ± 4	74 ± 4	0.0261	1.10 ± 0.14	vollständiges Durchdringen

7.3.5 Übertragung der Rezeptur in eine Semi-Batch Betriebsführung

Die industrielle Herstellung von Emulsionspolymerisaten findet größtenteils in einer Semi-Batch Betriebsführung statt. Hierbei wird ein Teil der Komponenten der Emulsionspolymerisation im Reaktor vorgelegt, während ein anderer Teil der Komponenten kontinuierlich zu der Reaktionsmasse gefördert wird. Sowohl Wasser als auch Monomer, Initiator oder Emulgator können kontinuierlich in den Reaktor gegeben werden. Dies bietet eine große Flexibilität zur Einstellung der Polymerzusammensetzung oder der Partikelmorphologie. Insbesondere bei der Großtechnischen Herstellung von Emulsionspolymerisaten bietet die Semi-Batch Fahrweise eine bessere Kontrolle und Abführung der Reaktionswärme, da die Reaktion im *monomer-starved* Betrieb durchgeführt wird. Hierbei wird gerade so viel Monomer in den Reaktor dosiert wie im Reaktor verbraucht wird.^{18,21}

Um eine Übertragung der Rezeptur in eine großtechnischer Produktion zu vereinfachen, wurde im Rahmen einer Masterarbeit die Synthese aus der Batch in eine Semi-Batch Betriebsweise überführt.⁸⁹ Es wurden Copolymerisationen von Styrol, Butylacrylat und Acrylsäure durchgeführt, wobei der Massenanteil der Monomere von 20 % auf 30 % und anschließend auf 42 % erhöht wurde. Die Dosierung von S und BA erfolgte über 45 min und die Dosierung der Acrylsäure über 15 min am Ende der S/BA Dosierung. Abbildung 7.38 zeigt den Temperaturverlauf der Reaktionen und die erhaltenen Partikelgrößen in Abhängigkeit des Monomeranteils. Der Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktion ist mit zunehmendem Monomeranteil höher, da mehr reaktive Spezies vorliegt durch die bei der Reaktion Wärme freigesetzt wird. Außerdem nimmt die Partikelgröße bei höherem Monomeranteil zu, da eine höhere Monomerkonzentration in der gleichen Anzahl an Partikel umgesetzt wird. Die erhaltenen Werte für den Temperaturanstieg und die Partikelgröße liegen mit 5-10 °C und 57-118 nm im selben Bereich wie die Werte vergleichbarer Batch Reaktionen.

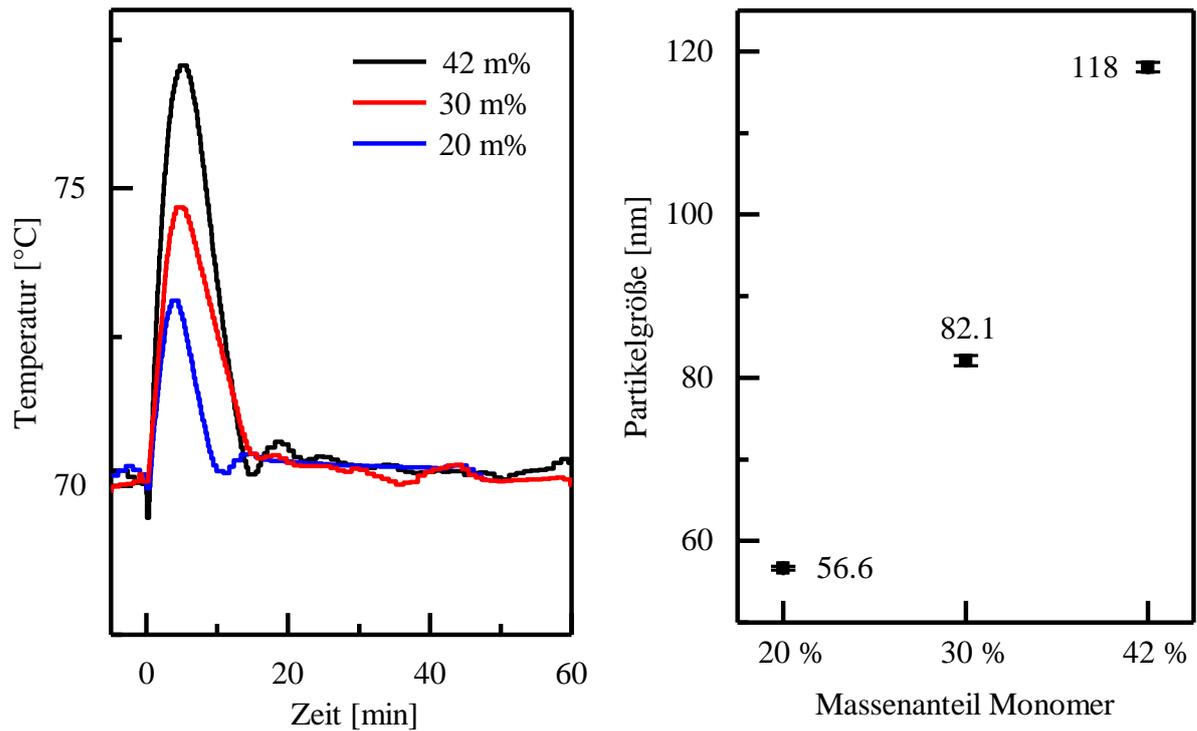


Abbildung 7.38: Links: Temperaturverläufe der Copolymerisation von S, BA und AA in einer Semi-Batch Betriebsführung in Abhängigkeit der verwendeten Massenanteile Monomer von 20 %, 30 % und 42 %. Rechts: Partikelgrößen der erhaltenen Emulsionspolymerisate.

Alle Polymerisationen wiesen einen Umsatz von größer 90 % auf und die T_g lag im erwarteten Bereich von 45-47 °C. Die erhaltenen Dispersionen wurden auf Papier ausgestrichen und das Auftragsgewicht und der Kontaktwinkel der Beschichtung mit Wasser bestimmt (Tabelle 7.8). Es wurden für die Dispersionen mit einem monomeren Massenanteil von 20 % und 30 % Kontaktwinkel von 77° bzw. 76° bei Auftragsgewichten von 3.4 g·m⁻² und 4.0 g·m⁻² erhalten. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den bereits gezeigten Ergebnissen für S-BA-AA Copolymere (Kapitel 7.2.3).

Tabelle 7.8: Vergleich der Eigenschaften der Dispersionen der Semi-Batch Betriebsweise mit unterschiedlichem Massenanteil Monomer.

Massenanteil Monomer [%]	Umsatz [%]	T_g [°C]	Auftragsgewicht [g·m ⁻²]	Kontaktwinkel θ_s [°]
20	90	45	3.4 ± 1.3	77 ± 1.6
30	93	47	4.0 ± 0.4	76 ± 2.2
42	95	46	-	-

Durch die Übertragung der Reaktion in eine Semi-Batch Betriebsweise sollte eine bessere Reaktionskontrolle erreicht werden. Der starke Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktion trägt

nicht zu einer sicheren Prozessführung bei, sodass dieser durch die Anpassung der Prozessparameter verringert werden sollte. Zum einen wurde bei gleicher Vorlagemenge der Monomere im Reaktor von 25 % die Dosierzeit auf 50 min verlängert, zum anderen wurde die Vorlage reduziert sowie die Kombination beider Faktoren betrachtet. Durch die Reduktion der Vorlage auf 10 % und eine Verlängerung der Dosierzeit auf 75 min konnte der Temperaturanstieg zu Beginn der Reaktion auf 4 °C reduziert werden (Abbildung 7.39). Durch die weitere Optimierung der Reaktionsparameter und die Verwendung einer Saat konnten streichfähige Polymerdispersionen mit einem Massenanteil von 42 % hergestellt werden. Während der Reaktionen wurden momentane Umsätze von annähernd 100 % erreicht, was einer dosierkontrollierten Reaktion entspricht. Die Übertragung der Rezeptur zur Herstellung von Dispersionen für Beschichtungen mit einer Barrierewirkung in eine Semi-Batch Betriebsweise ist demnach prinzipiell möglich. Die Reaktionsführung bedarf jedoch weiterer Optimierung.

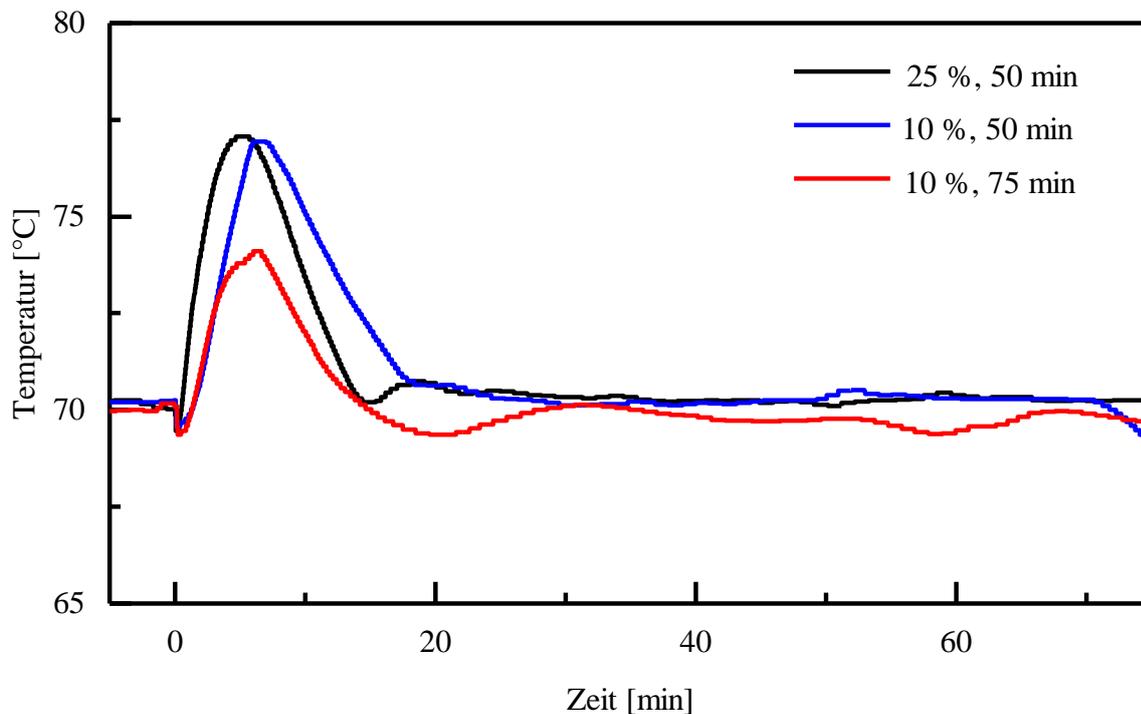


Abbildung 7.39: Temperaturverlauf der Polymerisation von S, BA und AA bei reduzierter Vorlage im Reaktor und einer verlängerten Dosierzeit.

7.3.6 Fazit

Die Verwendung anderer Monomere hat gezeigt, dass auch hier ein höherer Anteil der weichen Komponente einen positiven Effekt auf die Barrierewirkung gegenüber Wasser hat. Eine deut-

liche Verbesserung der Eigenschaften der Beschichtungen gegenüber den S-BA(-AA) Systemen wurde jedoch nicht beobachtet, sodass die Verwendung von S-BA insbesondere im industriellen Maßstab sinnvoll ist, da beispielsweise Styrol gegenüber MMA der preisgünstigere Rohstoff ist.⁹⁰ Der Kontaktwinkel wies durch die Erniedrigung der Emulgatorkonzentration auf das Fünffache der kritischen Mizellenbildungskonzentration mit fast 87° und 97° Werte auf, die auf eine hydrophobe Beschichtung hindeuten, was in einer verbesserten Barrierewirkung gegenüber Wasser resultieren sollte. Zudem waren die Kontaktwinkel stabil, was sich durch niedrige Benetzungsraten von $0.05 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ bis $0.15 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ zeigt. Gleichzeitig wurde durch die Erhöhung des Monomeranteils in der Dispersion eine Annäherung an industrielle Produkte geschaffen. Die Verwendung einer Saat für die Polymerisation ist hierbei für die Batch-Betriebsführung nicht erforderlich, sondern lediglich für eine Übertragung in die Semi-Batch Betriebsweise interessant.

Neben der Konzentration des Emulgators hat auch die Art des Emulgators einen entscheidenden Einfluss auf die Dispersion und die Barrierewirkung ihrer Beschichtung. Durch die Verwendung eines nicht-ionischen Emulgators konnte die Stabilität der Dispersionen gegenüber pH-Wert Schwankungen und der Zugabe eines Verdickers deutlich erhöht werden. Um stabile Dispersionen in einer angemessenen Reaktionszeit zu erhalten, sollte eine Mischung aus einem ionischen und einem nicht-ionischen Emulgator eingesetzt werden. Durch die Zugabe eines Verdickers kann die Viskosität der Dispersion eingestellt werden. Hierfür eignet sich HEC, da dies zusätzlich ein Filmbildner ist und so die Barrierewirkung positiv beeinflussen kann. Die Verwendung von Surfmeren brachte keine nennenswerte Verbesserung der Barriereigenschaften.

7.4 Optimierung der Barrierewirkung von Beschichtungen aus Polymerdispersionen

Nach der Identifizierung von Einflussfaktoren auf die Barrierewirkung von S-BA Beschichtungen sollte diese verbessert werden. Hierfür wurde zunächst die Reaktionsführung hinsichtlich der Emulgatorzugabe im Batch Betrieb weiter optimiert und gleichzeitig Glycidylmethacrylat (GMA) als weiteres Monomer zu der Reaktionslösung hinzugegeben. GMA ist ein Monomer mit einem Epoxid als zusätzlicher funktionellen Gruppe (Abbildung 7.40). Über diese Gruppe kann eine Vernetzung des Polymers erfolgen, wodurch eine erhöhte Barrierewirkung gegenüber Wasser sowie Fetten und Ölen erwartet wurde.

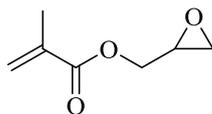


Abbildung 7.40: Strukturformel von Glycidylmethacrylat (GMA).

7.4.1 Reaktionsführung

Die Zugabe von GMA erfolgte zunächst in unterschiedlichen molaren Anteilen bezogen auf die eingesetzten Mengen Styrol und BA. Die Zugabe des GMA erfolgte 15 Minuten nach der Initiatorzugabe bei einem Umsatz von 10 % – 20 % (Abbildung 7.41, links). Das Hinzufügen nach der Nukleierungsphase der Emulsionspolymerisation sollte eine Ansammlung der Epoxidgruppen auf der Oberfläche der Latexpartikel begünstigen, wodurch die Vernetzung der Partikel ermöglicht werden sollte. Die Analyse der Vernetzung des GMA ist in Kapitel 7.4.4 dargestellt.

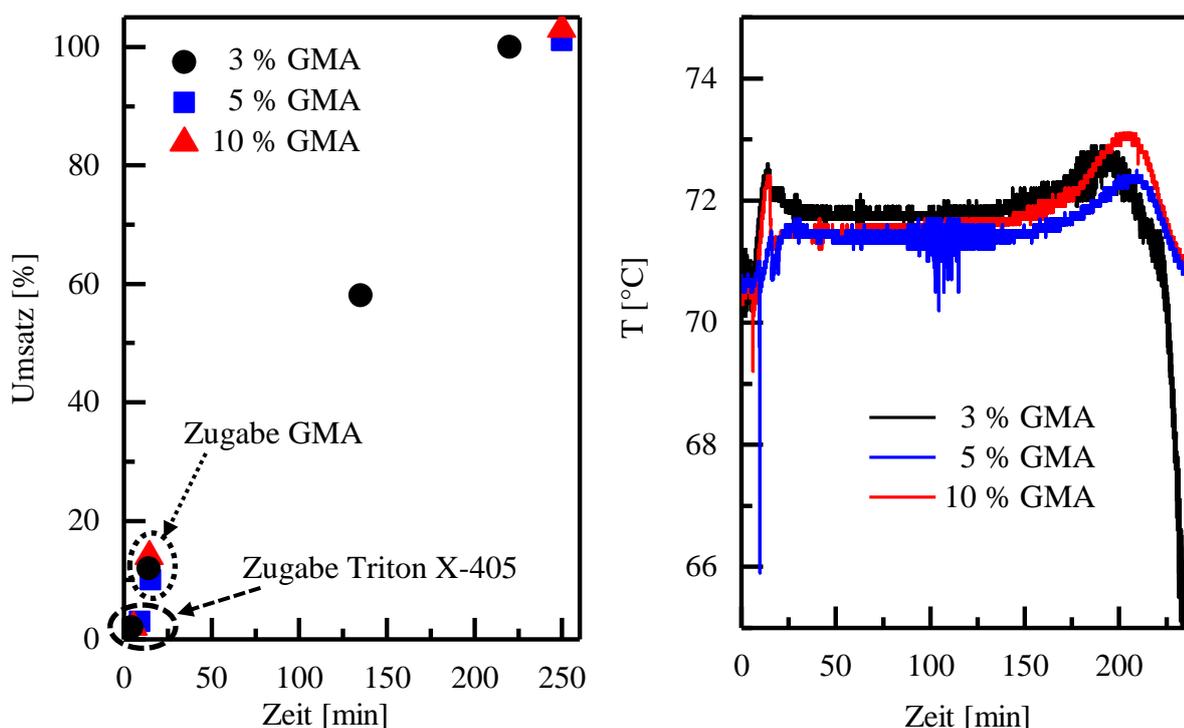


Abbildung 7.41: Reaktionsverlauf anhand des Umsatzes von S-BA-GMA Reaktionen mit variiertem molarem GMA Anteil (links) und Temperaturprofile dieser Reaktionen (rechts). Bei einem Umsatz von 2 % – 5 % erfolgte die Zugabe von Triton X-405 und bei einem Umsatz von 10 % – 20 % die Zugabe von GMA.

Die Zugabe des nicht-ionischen Emulgators Triton X-405 erfolgte nach 2 % – 5 % Umsatz der Reaktion. Während der Nukleierung erfolgt die Stabilisierung der wachsenden Partikel durch den ionischen Emulgator SDBS. Nicht-ionische Emulgatoren sind in der Regel ineffizient in der Stabilisierung der wachsenden Partikel, da sie nicht schnell genug an diese adsorbieren.²²

Die Temperaturverläufe der Reaktionen mit einem molaren GMA Anteil von 3 %, 5 % und 10 % sind in Abbildung 7.41 rechts gezeigt. Die SDBS Konzentration lag bei der cmc und die Triton X-405 Konzentration bei dem Zehnfachen der cmc. Auffällig ist das zweite Temperaturmaximum am Ende der Reaktion, welches durch eine ansteigende Viskosität der Reaktionsmasse hervorgerufen worden sein konnte. Die Reaktionszeit zum Erreichen des vollständigen Umsatzes betrug ca. vier Stunden.

Um den Einfluss des Zugabezeitpunktes des GMA auf die Eigenschaften der Dispersion zu analysieren, wurde dieses vor der Initiierung zu der Reaktionsmasse gegeben, nach 15 Minuten und nach 78 Minuten Reaktionszeit. Dies entspricht einer Zugabe bei einem S/BA Umsatz von 0 %, 15 % und 53 %. Alle Dispersionen erreichten nach spätestens fünf Stunden vollständigen Umsatz aller Monomere und wurden hinsichtlich ihrer T_g , Partikelgröße, Molmassenverteilung und Viskosität charakterisiert. Der Zugabezeitpunkt des GMA hat keinen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Dispersion (Tabelle 7.9, Abbildung 7.42).

Tabelle 7.9: Eigenschaften von S-BA-GMA Dispersionen bei unterschiedlichen Zugabezeitpunkten von GMA.

Zugabezeitpunkt [min]	Umsatz (S/BA) [%]	T_g [°C]	Partikelgröße [nm]	M_w [g·mol ⁻¹]	M_n [g·mol ⁻¹]
0	0	10	272	76800	5900
15	15	5	215	72000	6700
78	53	10	185	87300	7800

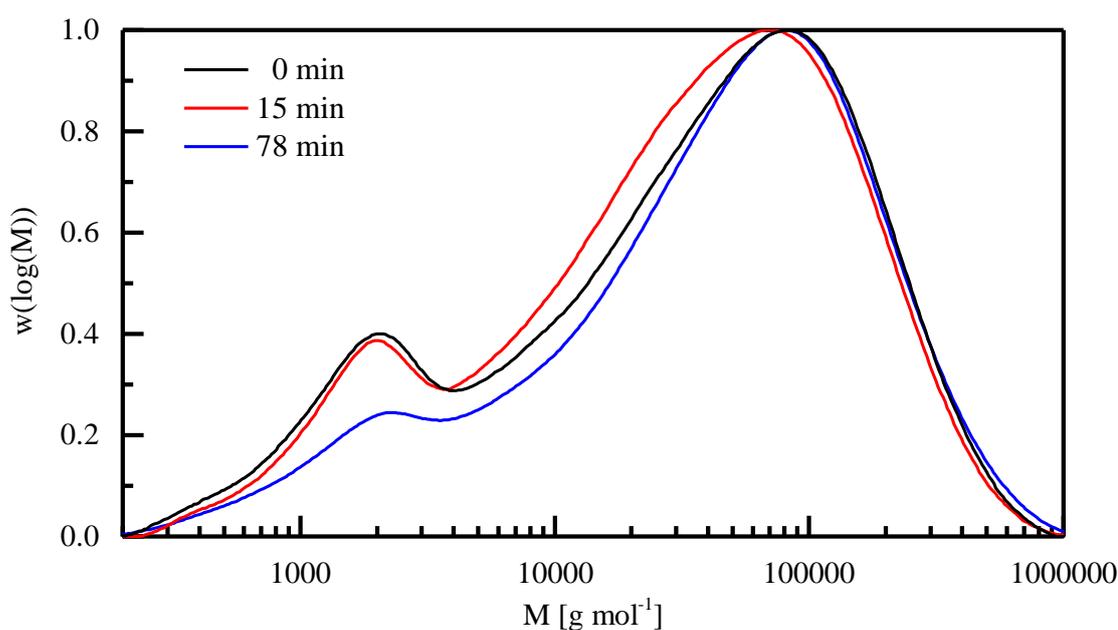


Abbildung 7.42: Molmassenverteilung von S-BA-GMA Copolymeren bei einem variiertem Zugabezeitpunkt des GMA von 0 min, 15 min und 78 min.

Lediglich die T_g des Copolymers mit einer GMA Zugabe nach 15 Minuten ist geringfügig niedriger als die der anderen Copolymere. Sowohl die Partikelgrößen als auch die molaren Massen die Copolymeren liegen in derselben Größenordnung. Ebenso ist das Fließverhalten der Dispersionen sowohl ohne als auch nach der Zugabe von HEC ähnlich, wobei bei einer GMA Zugabe nach 0 min zum Erreichen einer Viskosität von 270 mPa·s die Zugabe von 1 % HEC ausreichte im Vergleich zu 2 % HEC für die weiteren Proben (Abbildung 7.43). Die Zugabe des GMA erfolgte für alle folgenden Reaktionen 15 Minuten nach der Initiierung.

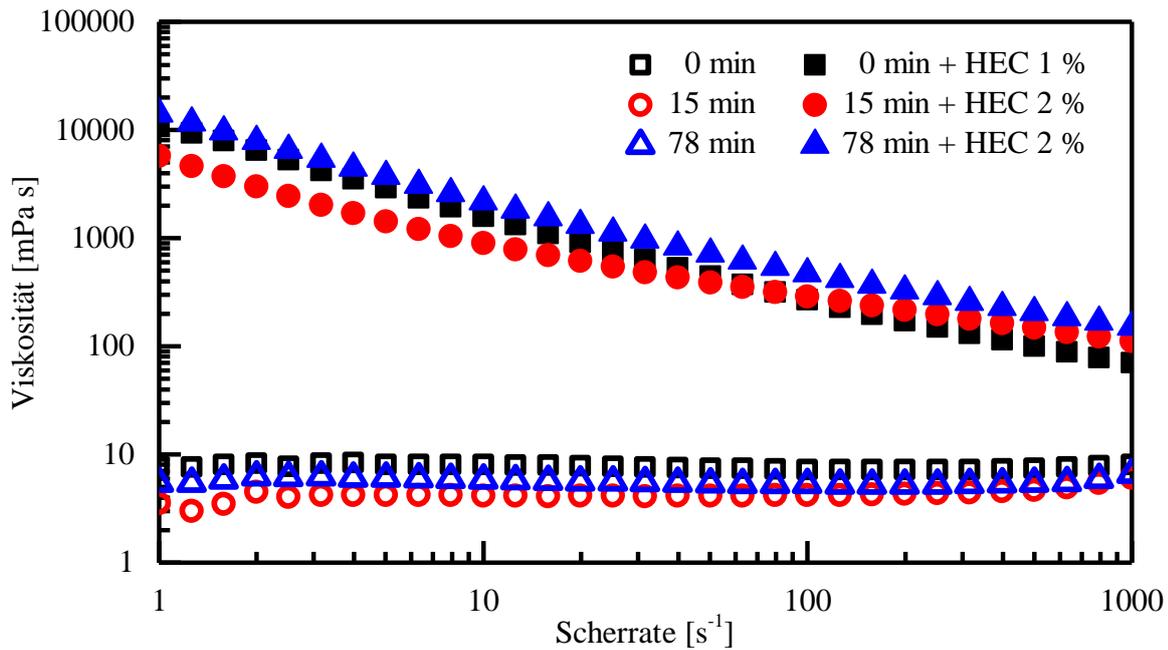


Abbildung 7.43: Viskosität der S-BA-GMA Dispersionen in Abhängigkeit von der Scherrate bei unterschiedlichen GMA Zugabezeitpunkten mit und ohne anschließender Formulierung mit HEC.

Zur Ermittlung der Einflussfaktoren und der anschließenden Optimierung der Barriereigenschaften der Beschichtung hinsichtlich der Wasser- sowie Fettresistenz wurde ein statistischer Versuchsplan erstellt. Da, wie bereits gezeigt, insbesondere der Anteil der Monomere und die Emulgatoren einen Einfluss auf die Barrierewirkung der späteren Beschichtung haben, wurde hierbei der Anteil der Monomerkomponenten Styrol und BA sowie GMA variiert, ebenso wieder der Anteil der Emulgatoren SDBS und Triton X-405 (Tabelle 7.10).

Tabelle 7.10: Zur Erstellung des Versuchsplans variierte Faktoren.

molarer Anteil Styrol	molarer Anteil GMA	Anteil SDBS [Vielfache cmc]	Anteil Triton X-405 [Vielfache cmc]
0.2 – 0.5	0 – 0.05	1 – 4	2 – 10

Die Analyse der Dispersionen und die anschließende statistische Auswertung der Ergebnisse ergab eine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Konzentration beider Emulgatoren. Wie zu erwarten, werden bei höheren Emulgatorkonzentrationen kleinere Partikelgrößen erhalten (Abbildung 7.44, links). Für die T_g zeigt sich die erwartete Abhängigkeit von den Monomeranteilen (Abbildung 7.44, rechts). Bei einem höheren Styrolanteil im Copolymer wird eine höhere T_g erhalten. Die Zugabe des GMA erhöht die T_g des Copolymers um ca. 5 °C. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass es zu einer Stabilisierung der Dispersionen durch den Einbau des GMA in die Polymerkette kommt. Dispersionen mit niedrigen Emulgatorkonzentrationen (SDBS 1 cmc; Triton X-405 2 cmc) ohne Zusatz von GMA aggregierten während der Reaktion oder nach einer kurzen Standphase. Dispersionen mit der gleichen Emulgatorkonzentration, jedoch mit dem Zusatz von GMA waren hingegen stabil, auch gegenüber pH-Wert Schwankungen oder der Zugabe von weiteren Additiven.

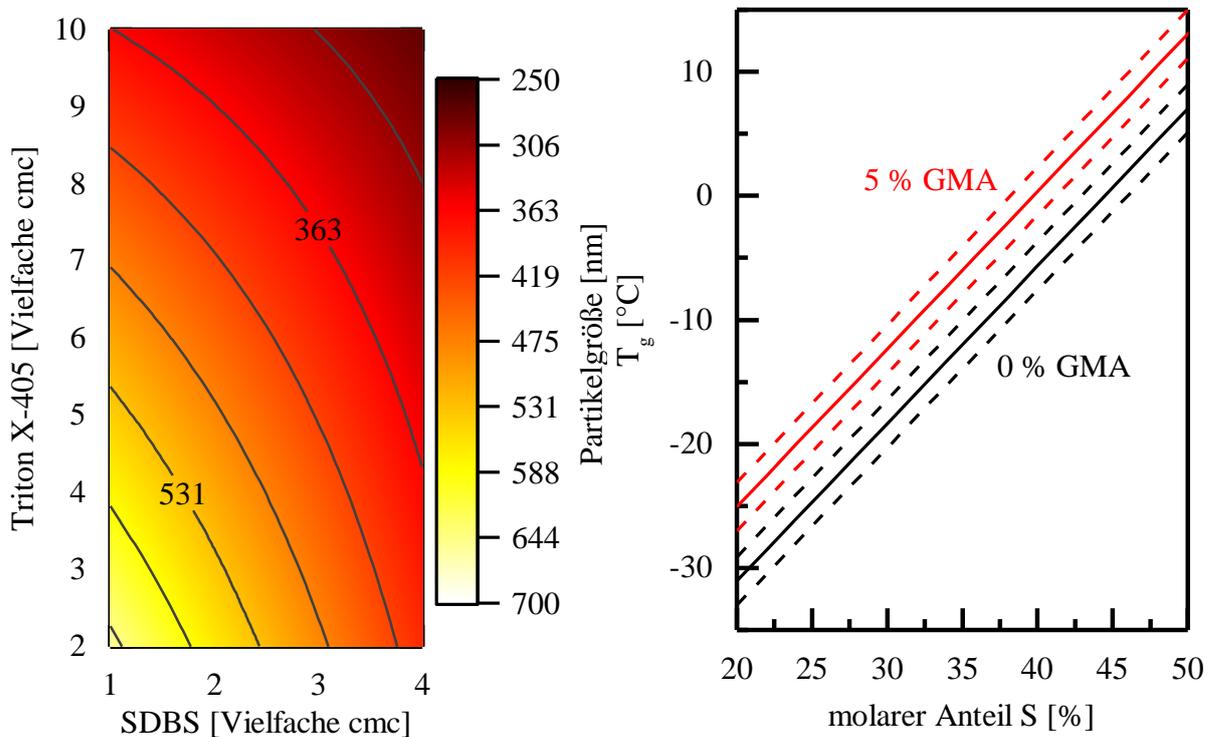


Abbildung 7.44: Links: Abhängigkeit der Partikelgröße von der SDBS und Triton X-405 Konzentration ($R^2 = 0.97$, adj. $R^2 = 0.97$, pred. $R^2 = 0.93$). Rechts: Abhängigkeit der T_g von dem Styrolanteil und dem Zusatz an GMA ($R^2 = 0.99$, adj. $R^2 = 0.99$, pred. $R^2 = 0.99$).

Die Viskosität der Dispersionen wurde vor der Zugabe eines Verdickers und nach der Zugabe eines Massenanteils von 2 % HEC untersucht (Abbildung 7.45). In beiden Fällen zeigte sich eine Abhängigkeit der Viskosität von dem GMA Anteil und der Triton X-405 Konzentration. Ein geringer GMA Anteil und eine niedrige Triton X-405 Konzentration führen zu einer erhöhten Viskosität. Für Dispersionen ohne Zusatz von HEC zeigte die statistische Analyse der Daten

eine signifikante Anpassung des Modells ($R^2 = 0.97$). Die Viskosität variiert allerdings lediglich in einem Bereich von 6 mPa·s bis 15 mPa·s, wobei für die Dispersionen mit niedriger Emulgatorkonzentration ohne GMA, die während oder nach der Reaktion aggregiert waren, eine höhere Viskosität von 15 mPa·s angenommen wurde. Die geringen Unterschiede in der Viskosität dieser Proben haben demnach keinen Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften bzw. die Viskosität dieser Dispersionen ist für eine Anwendung dieser als Streichfarbe zu niedrig. Durch den Zusatz von HEC wurde die Viskosität auf Werte zwischen 428 mPa·s und 1000 mPa·s erhöht. Die Anpassung dieses Modells erreicht mit einem R^2 -Wert von 0.69, einem adj. R^2 -Wert von 0.62 und einem pred. R^2 -Wert von 0.43 nicht das gewünschte Signifikanzniveau. Zur Analyse der Viskosität wurde ein Wert von 1000 mPa·s angenommen für die Dispersionen, die während oder nach der Reaktion aggregiert waren. Dennoch zeigte sich eine eindeutige Abhängigkeit von dem GMA Anteil und der Triton X-405 Konzentration. Durch die geeignete Wahl der Menge an Verdicker kann eine gezielte Einstellung der Viskosität auf einen Zielbereich von 300 – 500 mPa·s erfolgen.

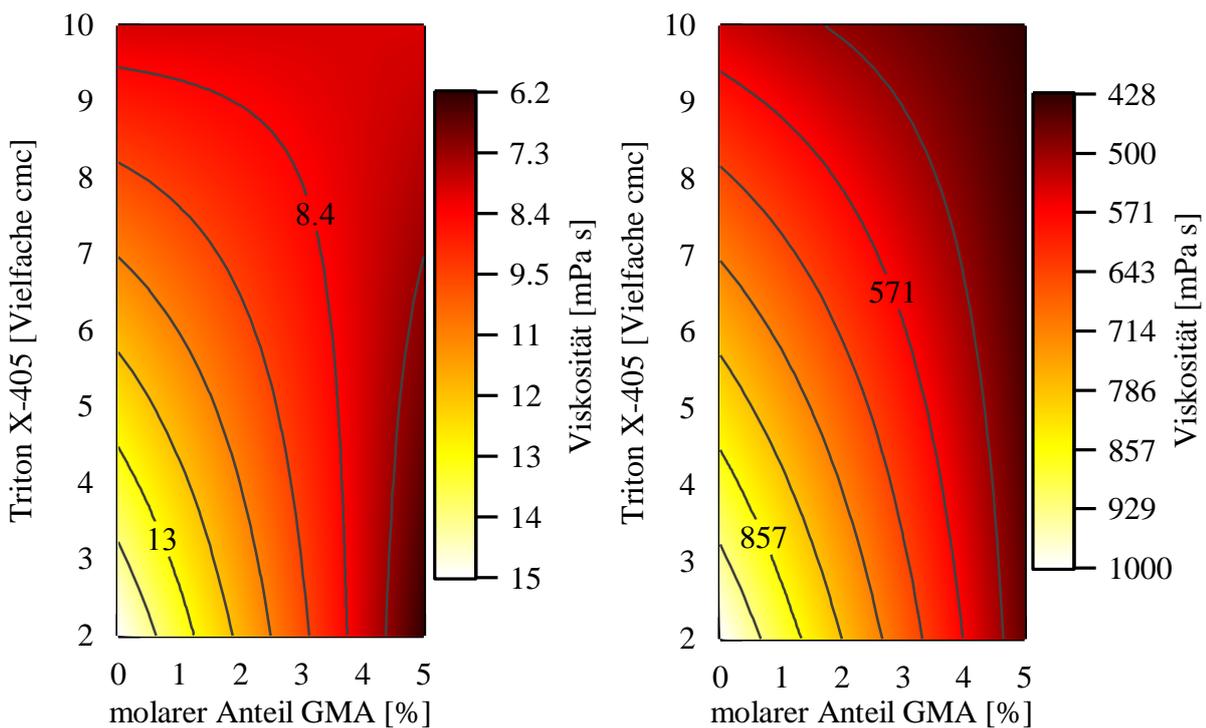


Abbildung 7.45: Abhängigkeit der Viskosität der Dispersionen von dem GMA Anteil und der Triton X-405 Konzentration sowohl ohne Zusatz von HEC (links, $R^2 = 0.97$, adj. $R^2 = 0.96$, pred. $R^2 = 0.95$) als auch nach der Zugabe von HEC (rechts, $R^2 = 0.69$, adj. $R^2 = 0.62$, pred. $R^2 = 0.43$).

7.4.2 Eigenschaften der Beschichtung

Die hergestellten Dispersionen wurden auf Papier mit einer Nassfilmdicke von 20 μm ausgestrichen und ihre Barrierewirkung gegenüber Fett und Wasser untersucht. Die Auftragsgewichte lagen einheitlich zwischen 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ und 8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Zur Ermittlung der Barrierewirkung gegenüber Wasser wurden die Kontaktwinkel der Beschichtungen mit Wasser bestimmt. Diese lagen in einem Bereich von $75^\circ - 90^\circ$ und somit im leicht hydrophilen bis hydrophoben Bereich (vgl. Kap. 7.2.3). Es zeigte sich eine hohe zeitabhängige Konstanz der Kontaktwinkel mit einer Verkleinerung des Winkels von nicht einmal 5° nach 60 s (Abbildung 7.46). Die Kontaktwinkel wiesen dabei eine Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis und der SDBS Konzentration auf. Dies bestätigt die bisherigen Erkenntnisse, dass die Emulgatorkonzentration, auf Grund der Diffusion freiliegender Emulgatormoleküle zur Oberfläche der Beschichtung, sowie das Monomerverhältnis durch die variable Hydrophilie der Beschichtung die Barrierewirkung dieser beeinflussen. Durch die Zugabe des GMA weisen die Beschichtungen ähnliche Kontaktwinkel auf, wie zuvor hergestellte Beschichtungen.

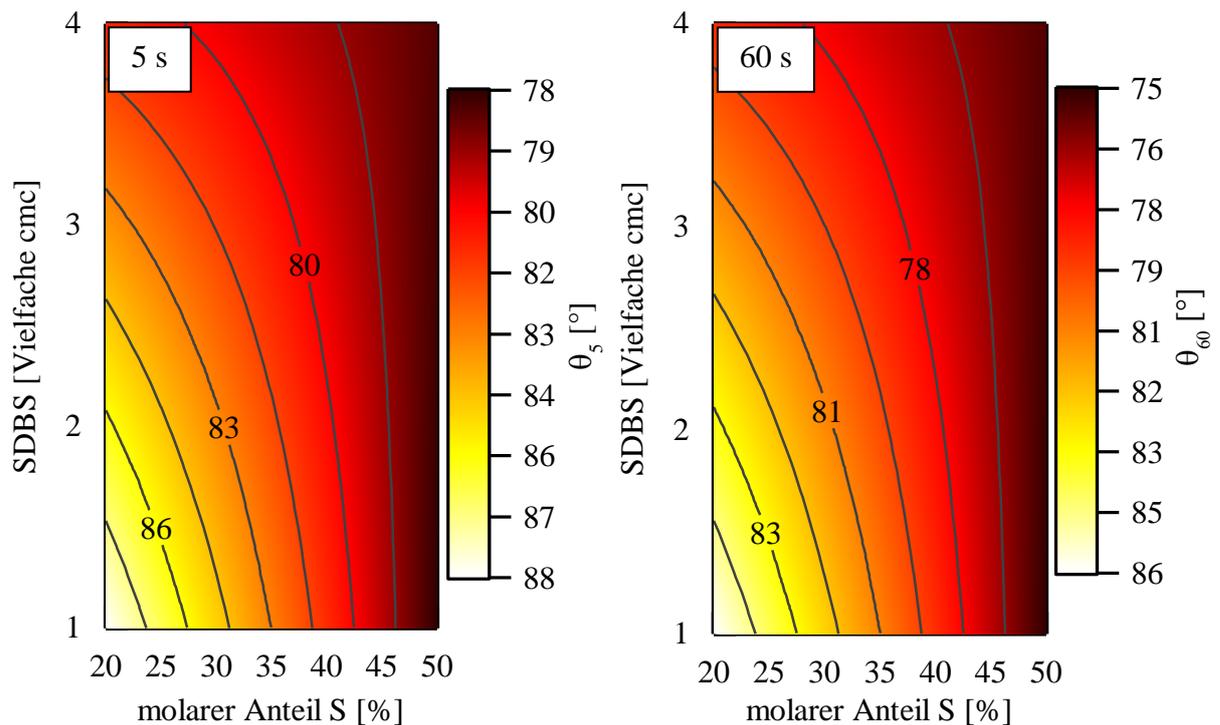


Abbildung 7.46: Abhängigkeit des Kontaktwinkels der Beschichtungen nach 5 s (links, $R^2 = 0.82$, adj. $R^2 = 0.76$, pred. $R^2 = 0.63$) und nach 60 s (rechts, $R^2 = 0.75$, adj. $R^2 = 0.68$, pred. $R^2 = 0.52$) von der Monomierzusammensetzung und dem SDBS Anteil. Der Kontaktwinkel wird größer bei einem niedrigeren Styrolanteil und bei einer niedrigeren Emulgatorkonzentration.

Für eine detailliertere Bewertung der Barrierewirkung gegenüber Wasser wurde der Cobb₆₀ Test durchgeführt (Kap. 9.4.2). Es wurde das Wasserabsorptionsvermögen der beschichteten Papiere innerhalb von 60 s bestimmt. Die statistische Auswertung der Ergebnisse zeigte eine Abhängigkeit des Cobb₆₀ Wertes von dem molaren GMA Anteil in dem Polymer (Abbildung 7.47). Mit steigendem GMA Anteil sinkt der Cobb₆₀ Wert und damit das Wasserabsorptionsvermögen drastisch. Bei einem GMA Anteil von 5 % ist praktisch kein Durchdringen der Beschichtung mehr zu beobachten. Das statistische Modell liefert Gleichung 7.5, welche die Grundlage für Abbildung 7.47 ist, mit einem R² von 0.81, einem adj. R² von 0.80 und einem pred. R² von 0.75.

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} = 0.191 + 0.144 \cdot \text{GMA} \quad 7.5$$

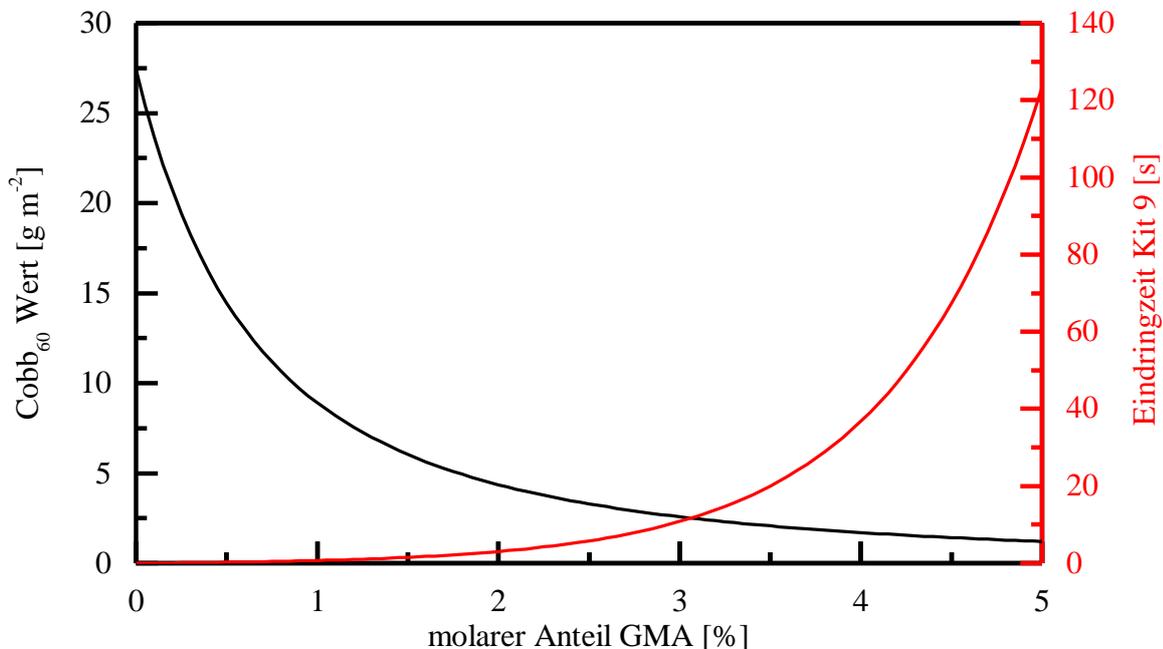


Abbildung 7.47: Einfluss des GMA Anteils auf die Barrierewirkung einer Beschichtung gegenüber Wasser (Cobb₆₀ Wert) und gegenüber Fett (Eindringzeit Kit 9), wobei ein niedriger Cobb₆₀ Wert und eine hohe Eindringzeit der Kit Lösung 9 erstrebenswert waren.

Die Resistenz der Beschichtungen gegenüber Fett wurde durch das Auftropfen der Kit Lösung 9 aus dem Kit-Test nach Tappi 559 pm-96 bestimmt (s. Kap. 9.4.2). Die Lösung wurde an mindestens drei Punkten auf der Beschichtung aufgetragen und beobachtet, wann ein Eindringen in das Papier erfolgte. Auch für die Fettresistenz zeigte sich eine Abhängigkeit von dem GMA Anteil (Abbildung 7.47). Die Fettresistenz der Beschichtung wird durch einen erhöhten GMA Anteil deutlich erhöht. Das statistische Modell führt zu Gleichung 7.6 mit einem R² von 0.91, einem adj. R² von 0.91 und einem pred. R² von 0.86. Das Beobachten des Eindringens der Kit

Lösung wurde nach fünf Minuten beendet. Wenn zu diesem Zeitpunkt noch kein Eindringen in das Papier erfolgt war, wurde die Zeit mit 300 s angegeben. Dies war ausschließlich bei Beschichtungen mit einem GMA Anteil der Fall.

$$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) = -0.523 + 0.523 \cdot \text{GMA} \quad 7.6$$

Die Ergebnisse zeigen, dass GMA eine entscheidende Rolle für die Effektivität der Barrierewirkung der Beschichtungen spielt. Das Wasserabsorptionsvermögen konnte auf nahezu Null reduziert und die Fettresistenz auf über Fünf Minuten gesteigert werden.

7.4.3 Erweiterung des Versuchsplans

Für einen detaillierteren Einblick in die Wirkweise der Polymerbeschichtungen wurde der Versuchsplan mit der *Response Surface* Methodik zu einem Optimalen Design mit D-Optimalität erweitert. Ziel der *Response Surface* Methodik ist es, das Verhalten der Zielgrößen im Zielbereich genauer zu bestimmen und so die optimalen Faktoreinstellung zu identifizieren. Ein Optimales Design wurde gewählt, um Versuchspunkte mit praktisch nicht durchführbaren Faktoreinstellungen auszuschließen. D-Optimale Designs minimieren hierbei die Unsicherheit der Regressionskoeffizienten.⁹¹

Insbesondere der Einfluss der Faktoren auf die Barrierewirkung der Beschichtung sollte genauer untersucht werden. Es wurden weitere Versuche mit zusätzlichen Emulgatorkonzentrationen und Monomerverhältnissen durchgeführt (s. Anhang, Tabelle 11.23). Auch hier wurden stabile Dispersionen erhalten, bei denen hinsichtlich der Partikelgröße, der T_g und der MFT die zuvor bestimmten Abhängigkeiten von den Emulgatorkonzentrationen bzw. den Monomerverhältnissen bestätigt wurden. Die Barrierewirkung der Beschichtung gegenüber Wasser wurde mit dem Cobb₆₀ Test analysiert. Das erweiterte Modell zeigt ebenfalls ein geringeres Wasserabsorptionsvermögen bei einem höheren GMA-Anteil. Zusätzlich zeigt sich jetzt eine Abhängigkeit von dem Monomerverhältnis (Gleichung 7.7), da sich das Wasserabsorptionsvermögen bei einem höheren S Anteil weiter reduziert (Abbildung 7.48). Die Genauigkeit des Modells hat sich mit einem R^2 von 0.39, einem adj. R^2 von 0.34 und einem pred. R^2 von 0.15 jedoch deutlich verschlechtert. Es ist davon auszugehen, dass dies durch das geringe Wasserabsorptionsvermögen, und der damit zusammenhängenden geringen Messunterschiede, aller untersuchten Beschichtungen verursacht wurde.

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} = 0.204 + 0.078 \cdot \text{GMA} + 0.012 \cdot \text{S} \quad 7.7$$

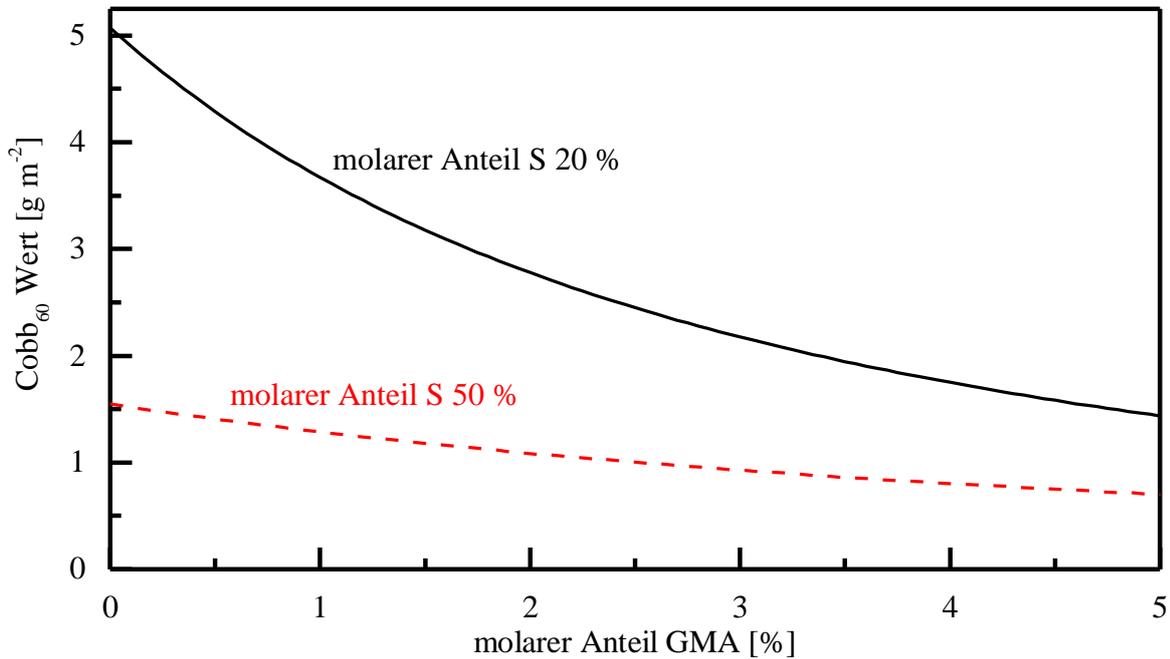


Abbildung 7.48: Abhängigkeit des Cobb₆₀ Werts des erweiterten Versuchsplans von dem GMA Anteil und dem Anteil an Styrol im Polymer. Das Wasserabsorptionsvermögen sinkt mit erhöhtem GMA Anteil sowie mit erhöhtem Styrol Anteil.

Zur Bewertung der Barrierewirkung gegenüber Fett wurde Kit-Lösung 9 auf die Beschichtungen aufgetropft. Das erweiterte Modell zur Eindringzeit der Kit-Lösung zeigt mit einer guten Genauigkeit eine Abhängigkeit von dem GMA-Anteil und zusätzlich eine geringe Abhängigkeit von der Triton X-405 Konzentration nach Gleichung 7.8 ($R^2 = 0.78$, adj. $R^2 = 0.76$, pred. $R^2 = 0.71$). Mit steigendem GMA Anteil nimmt die Eindringzeit von Kit 9 erheblich zu. Gleichzeitig wird die höhere Eindringzeit durch eine geringere Triton X-405 Konzentration weiter erhöht (Abbildung 7.49). Die geringere Menge an zusätzlichen Emulgatormolekülen an der Oberfläche der Beschichtung erschwert ein Eindringen der Kit-Lösung.

$$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) = 0.787 + 0.369 \cdot \text{GMA} - 0.095 \cdot T \quad 7.8$$

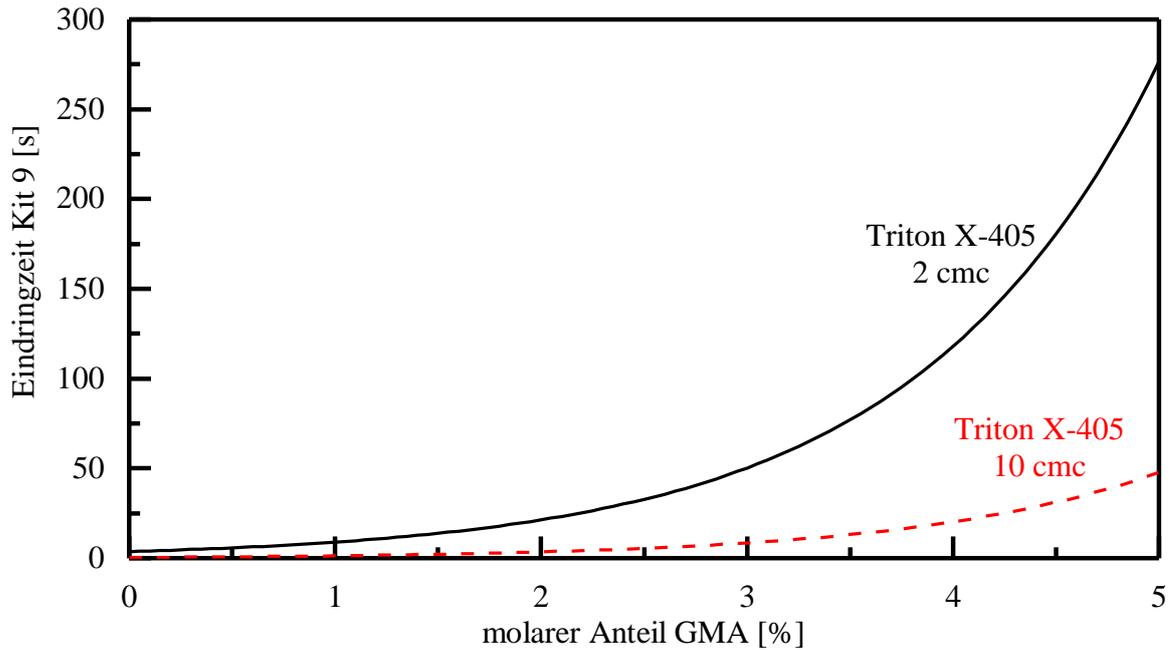


Abbildung 7.49: Einfluss des GMA Anteils und zusätzlich der Triton X-405 Konzentration nach dem erweiterten Versuchsplan auf die Eindringzeit der Kit-Lösung 9. Bei einem erhöhten GMA Anteil und einer niedrigeren Emulgatorkonzentration wird die Eindringzeit deutlich erhöht.

Insgesamt hat die Erweiterung des Versuchsplans gezeigt, dass der GMA-Anteil maßgeblich die Barriereigenschaften der Beschichtung beeinflusst. Zusätzlich wurde jedoch herausgefunden, dass das Wasserabsorptionsvermögen durch einen höheren Styrol-Anteil in der Beschichtung verringert werden kann. Styrol erschwert als hydrophobes Monomer die Aufnahme des hydrophilen Wassers. Zudem kann die Eindringzeit der Kit-Lösung 9 und damit die Fetttresistenz der Beschichtung durch eine geringere Konzentration des Emulgators Triton X-405 erhöht werden.

7.4.4 Analyse der Wirkung des GMA auf die Barriereigenschaften

Der Mechanismus der Optimierung der Barriereigenschaften des GMA wurde genauer untersucht, da das GMA einen entscheidenden Einfluss auf die Barrierewirkung einer Beschichtung hat. Es wurde untersucht, ob eine Vernetzung des Polymers über die Epoxidgruppe des GMA stattgefunden hat. Hierfür wurde der Gehalt an Epoxidgruppen im Polymer bestimmt. Abbildung 7.50 zeigt den Ablauf der Bestimmung des Epoxidgehalts nach JUNG und KLEEGER⁹² und Schema 7.2 die Ringöffnung durch HCl nach S_N1. Zunächst wurde das bei Raumtemperatur getrocknete Polymer in 2-Butanon oder THF gelöst. Anschließend wurde die Menge an nicht durch eine Reaktion mit dem Epoxid umgesetzter HCl durch Titration mit einer ethanolischen KOH Lösung (0.1 mol·L⁻¹) bestimmt.

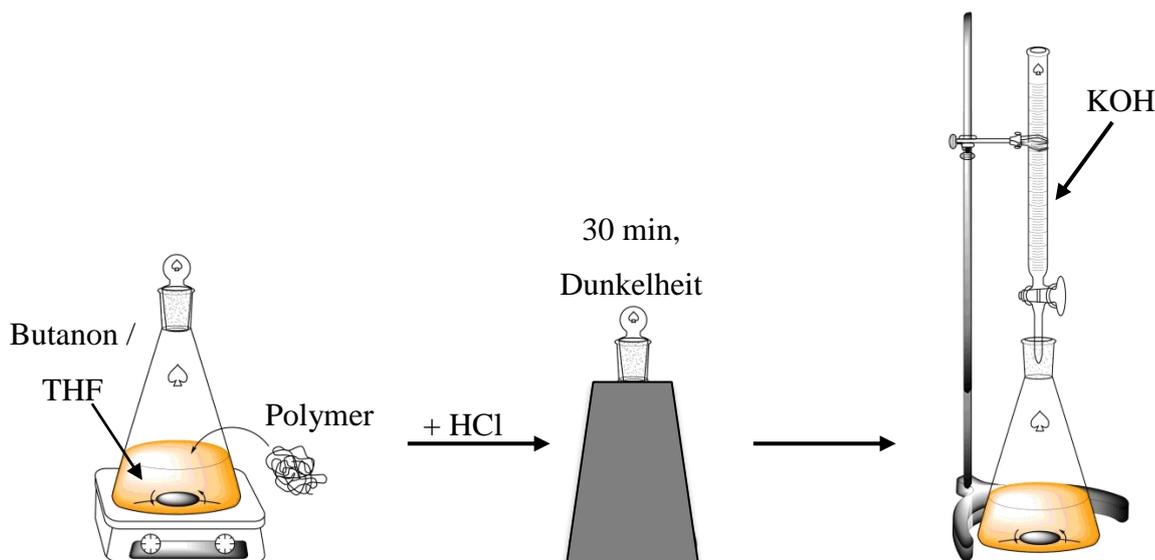
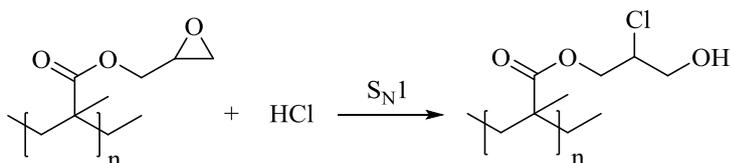


Abbildung 7.50: Ablauf der Bestimmung des Epoxidgehalts nach JUNG und KLEEBERG.⁹² Im ersten Schritt wird das Polymer in Butanon oder THF gelöst, anschließend wird HCl-Lösung (37 %) zugegeben und die Reaktion für 30 min bei Dunkelheit durchgeführt. Im letzten Schritt wird nicht umgesetztes HCl mit ethanolanischer KOH Lösung (0,1 mol·L⁻¹) titriert.



Schema 7.2: Öffnung des Epoxid-Rings des GMA durch HCl nach S_N1.

In Tabelle 7.11 sind die Ergebnisse der Epoxidbestimmung zusammengefasst. Ein Teil der GMA-haltigen Polymere konnte in 2-Butanon oder THF gelöst und ihr Epoxidgehalt bestimmt werden. Dies ergab, dass die Epoxidgruppen in diesen Polymeren zu mehr als 93 % noch vorhanden waren. Ähnliches wurde von ZHANG und TANAKA beschrieben, die GMA mit Styrol copolymerisiert haben, um diese Copolymere als Additive zur Verbesserung der Nassfestigkeit von Papier einzusetzen.⁹³ Ein Großteil der GMA enthaltenden Polymere ließ sich nicht in einem für die weitere Reaktion geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. 2-Butanon, lösen, wobei dies ein gängiges Lösungsmittel für Polymere ist.⁹⁴ Lösliche Polymere wiesen kurze Eindringzeiten für die Kit-Lösung 9 auf, wohingegen Polymere, welche sich nicht lösen ließen Eindringzeiten von über 300 s bzw. kein Eindringen der Fett-Lösung zeigten. Da diese Polymere nicht gelöst werden konnten, konnte ihr Epoxidgehalt nicht bestimmt werden. Auf Grund der Unlöslichkeit und der Barrierewirkung gegenüber Kit-Lösung 9 wurde vermutet, dass eine Vernetzung stattgefunden hat. Zur Kontrolle wurde eine Bestimmung der Epoxidgruppe mit GMA als Monomer

durchgeführt sowie mit einem Polymer, welches kein GMA enthielt. Bei der Reaktion mit GMA konnten 100 % der Epoxidgruppen detektiert werden. Für das Polymer ohne GMA wurde lediglich eine zu vernachlässigende GMA Konzentration von 0.014 mmol bestimmt. Diese Abweichung kann durch ein Ausgasen der HCl-Lösung entstanden sein.

Tabelle 7.11: Epoxidgehalt ausgewählter Polymere. (✓) in 2-Butanon oder THF gelöstes Polymer, (✗) nicht lösliches Polymer.

Probe	c(Emulgator)		Epoxidgehalt	Löslichkeit	Eindringzeit [s]
	SDBS	Triton			
S-BA-GMA	2.5	6	93 %	✓	0
S-BA-GMA	2.5	10	114 %	✓	44
S-BA-GMA	1	2	97 %	✓	12
S-BA-GMA	1	2	-	✗	> 300
S-BA-GMA	1	10	-	✗	> 300
S-BA-GMA	1	2	-	✗	> 300
S-BA-GMA	4	2	-	✗	> 300
S-BA	2.5	6	0 %	✓	7
GMA	-	-	100 %	✓	-

Die Vernetzung der Polymere wurde durch die Quellung dieser in 2-Butanon untersucht. Ausgewählte unlösliche Polymerproben wurden getrocknet, gewogen und für 96 Stunden in dem Lösungsmittel gequollen. Nach Beendigung der Quellung wurden die Proben abgetropft, gewogen, erneut getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht der getrockneten Probe (m_P) und dem Gewicht der gequollenen Probe (m_Q) wurde der Quellungsgrad (Q) nach Gleichung 7.9 berechnet. Die Proben weisen Quellungsgrade zwischen 19 und 50 auf (Tabelle 7.12), womit diese in Bereichen von anderen Polymeren oder Hydrogelen liegen.⁹⁵ Der Quellungsgrad ist sowohl vom pH-Wert als auch von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit abhängig,^{72,95} welche bei diesen Versuchen für alle vier Proben gleich waren (pH 8, T = 23 °C, φ = 34 %). Es

lässt sich keine Tendenz in der Zusammensetzung der Proben erkennen, die auf einen niedrigeren Quellungsgrad und damit auf eine stärkere Vernetzung schließen lassen. Sobald eine Quellung und damit eine Vernetzung auftritt, werden die Barriereigenschaften der Beschichtung insbesondere gegenüber Fetten deutlich erhöht.

$$Q = \frac{m_Q - m_P}{m_P} \quad 7.9$$

Tabelle 7.12: Quellungsgrad ausgewählter Polymere.

Probe	c(Emulgator)		Quellungsgrad
	SDBS	Triton	
S-BA-GMA (47.5/47.5/5)	1	2	26 ± 0.23
S-BA-GMA (19/76/5)	1	10	36 ± 2.3
S-BA-GMA (19/76/5)	4	2	19 ± 0.78
S-BA-GMA (19/76/5)	4	6	50 ± 7.7

Copolymerisation von Ethylendimethacrylat

Um den Einfluss der Vernetzung durch die Epoxidgruppe des GMA auf die Barriereigenschaften zu untersuchen sollte statt GMA Ethylendimethacrylat (EDMA) als vernetzendes Monomer mit zwei funktionellen Gruppen eingesetzt werden. EDMA weist im Gegensatz zu GMA keine Epoxid- sondern eine weitere Acrylatgruppe auf (Abbildung 7.51).

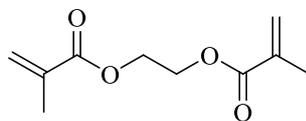


Abbildung 7.51: Strukturformel des Monomers Ethylendimethacrylat (EDMA).

Zunächst wurde eine Reaktion analog zu denen mit GMA mit einem molaren EDMA Anteil von 5 % und einem molaren Styrol und BA Anteil von jeweils 47.5 % durchgeführt. Die Konzentration des SDBS lag bei der cmc und die des Triton X-405 bei dem zweifachen der cmc, um auch bei diesen Reaktionen eine niedrige Emulgatorkonzentration zu verwenden. Nach der Initiatorzugabe wurde die Reaktionslösung fest und konnte nicht mehr gerührt werden. Es wurde vermutet, dass dies durch eine starke Vernetzung ausgelöst wurde. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt der molare EDMA Anteil auf 0.5 % deutlich reduziert. Auch bei

dieser Zusammensetzung wurde die Reaktionslösung fest. Demzufolge eignet sich EDMA bei dieser Reaktionsführung nicht als Ersatz für GMA. Literaturbekannt sind Reaktionen von EDMA mit MMA, BA und Styrol. TOBITA et al. fanden bei der Reaktion von MMA mit EDMA in Emulsion eine hohe Vernetzungsdichte schon zu Beginn der Reaktion.^{96,97} Eine solche starke Vernetzung schon zu Beginn der Reaktion könnte der Grund für ein Fest werden der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen sein. Für die Copolymerisation von Styrol mit EDMA in Emulsion fanden CHRÁSTOVÁ et al. ebenfalls schon zu Beginn der Reaktion hohe Vernetzungsdichten sowie einen hohen Gelanteil.⁹⁸ Dies spricht ebenfalls dafür, dass dieser Effekt auch bei der Copolymerisation von EDMA mit Styrol und BA eintritt. BOUVIER-FONTES et al. führten Emulsionspolymerisationen von BA mit EDMA sowie mit Diacrylaten mit einer längeren Esterkette in einer Semi-Batch Fahrweise durch, wodurch eine bessere Reaktionskontrolle durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomere möglich war.⁹⁹ Eine Alternative für die Verwendung von EDMA stellt die Copolymerisation mit Allylmethacrylat dar, welche hier nicht weiter verfolgt wurde. Allylmethacrylat ist nach EU Verordnung Nr. 10/2011 als Monomer für den Lebensmittelkontakt zugelassen. Es sind Copolymerisationen von Allylmethacrylat mit BA bekannt, bei denen jedoch ebenfalls ein hoher Gelanteil zu beobachten war.^{100,101}

7.4.5 *Barriereigenschaften mit HEC*

Die Barriereigenschaften der Dispersionen wurden nach der Zugabe des Verdickers HEC analysiert. Wie schon in Kapitel 7.3.3 gezeigt, sollte die Zugabe von HEC neben der Möglichkeit der Einstellung der Viskosität auch die Barriereigenschaften der Beschichtung beeinflussen, da HEC selbst als Filmbildner fungieren kann. Analog zu den vorherigen Untersuchungen wurde zur Untersuchung der Wasserresistenz der Kontaktwinkel bestimmt und der Cobb₆₀ Test durchgeführt und zur Analyse der Fettresistenz die Kit-Lösung 9 aufgetragen.

Die Kontaktwinkel der Beschichtungen zeigten keine nennenswerte Beeinflussung durch die Zugabe von HEC (s. Anhang, Tabelle 11.29). Unabhängig von der Zusammensetzung der Dispersion erhöht sich der Cobb₆₀ Wert und damit das Wasserabsorptionsvermögen der Beschichtung durch den Zusatz eines Massenanteils HEC von 2 %. Durch die Zugabe von lediglich einem Massenanteil von 1.5 % HEC kommt es in der Regel nicht zu einer Erhöhung des Cobb₆₀ Werts (Abbildung 7.52). HEC als hydrophile Komponente begünstigt bei einer ausreichend hohen Konzentration die Aufnahme des Wassers.

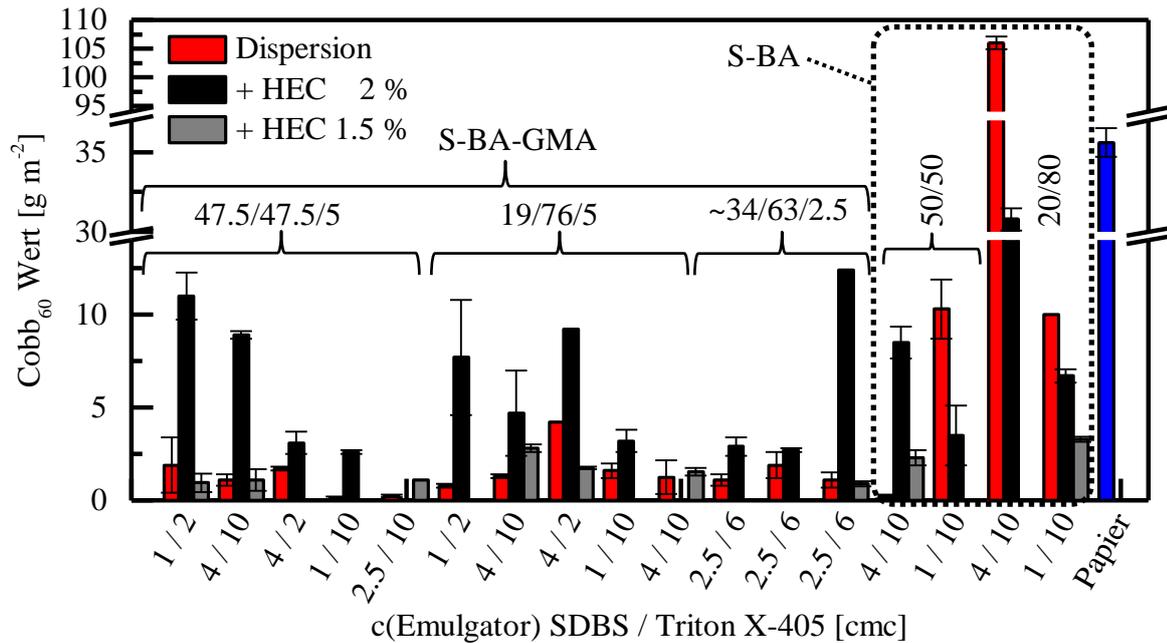


Abbildung 7.52: Beeinflussung des Cobb₆₀ Werts durch die Zugabe von einem Massenanteil HEC von 2 % bzw. 1.5 %.

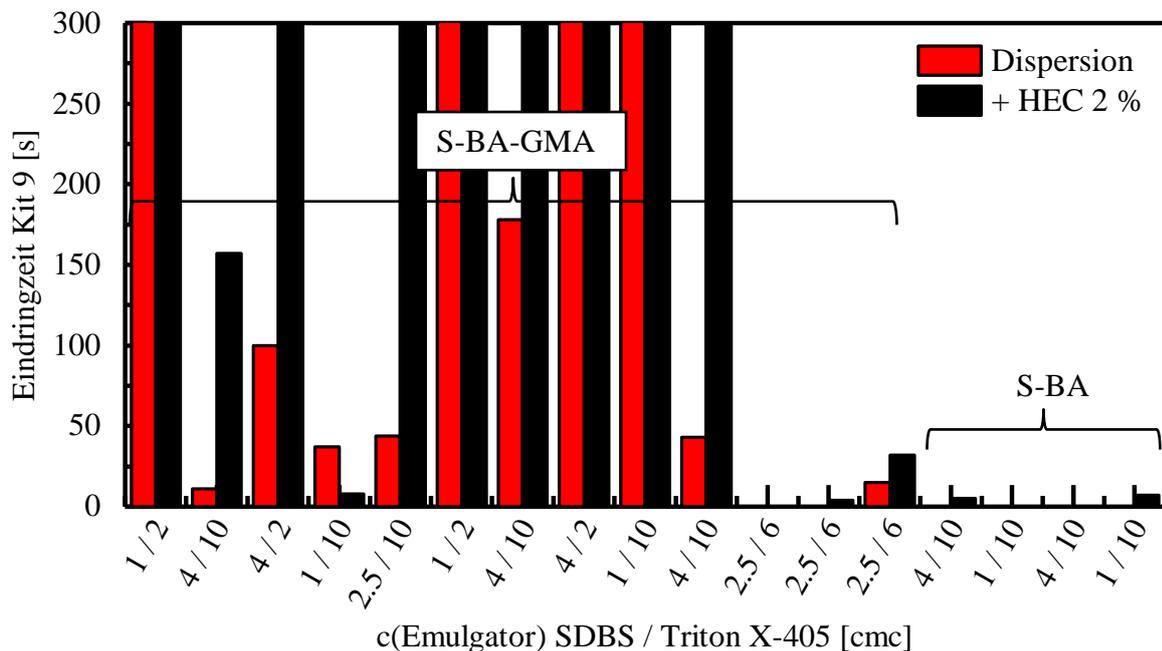


Abbildung 7.53: Erhöhung der Eindringzeit der Kit-Lösung 9 in die Beschichtung durch die Zugabe von HEC mit einem Massenanteil von 2 % zu der Dispersion.

Die Fettresistenz der Beschichtungen lässt sich im Gegensatz zu der Resistenz gegenüber Wasser durch die Zugabe von HEC deutlich erhöhen. Insbesondere bei S-BA-GMA Dispersionen konnte die Eindringzeit der Kit-Lösung 9 in fast allen Fällen auf über 300 s gesteigert werden

(Abbildung 7.53). In diesem Fall wird die Barrierewirkung der Beschichtung durch die zusätzliche Hydrophilie des HEC gegenüber der hydrophoben Komponente Fett verstärkt. Darüber hinaus wirkt sich eine homogenere Beschichtung durch die erhöhte Viskosität der Dispersionen positiv auf die Barrierewirkung aus. Die Zugabe des HEC hat in Bezug auf die Barrierewirkung von Beschichtungen gegenüber Wasser und Fett also einen gegenläufigen Effekt. Für eine optimale Barrierewirkung gegenüber beiden Komponenten muss demzufolge ein Mittelweg zur Verwendung des HEC verwendet werden. Für ein weiterhin niedriges Wasserabsorptionsvermögen darf der HEC Anteil in jedem Fall nicht zu hoch gewählt werden. Gleichzeitig erfolgt die Zugabe des HEC in erster Linie zur Einstellung der Viskosität der Dispersion, sodass hierbei die weiteren Auswirkungen auf die Barriereigenschaften bedacht werden sollten.

7.4.6 Erweiterung des Copolymersystems durch die Zugabe von Acrylsäure

Acrylsäure bietet durch seine hydrophilen Eigenschaften neben der Möglichkeit die Fetttresistenz zu erhöhen auch die Möglichkeit einer guten Filmbildung auf dem Papier als hydrophilem Substrat (Kapitel 7.2.3). Aus diesem Grund wurden zwei Copolymerisationen der Monomere Styrol, BA, GMA und Acrylsäure durchgeführt. Hierfür wurde ein molares Verhältnis der Monomere von 46/46/5/3 % gewählt und eine SDBS Konzentration, die der cmc entspricht, sowie eine Triton X-405 Konzentration, die dem Zweifachen der cmc entspricht. Die Eigenschaften der Dispersionen sowie die der Beschichtungen sind in Tabelle 7.13 zusammengefasst. Die Reaktionen zeigten einen vollständigen Umsatz bei Partikelgrößen zwischen 590 nm und 630 nm, einer T_g von 16 °C und einem durch die Acrylsäure hervorgerufenen leicht sauren pH-Wert von 5.6. Auch die Viskosität der Dispersionen liegt mit 11-12 mPa·s im erwarteten Bereich der bisher synthetisierten Dispersionen. Die Viskosität lässt sich durch die Zugabe von HEC gezielt steuern. Die erzielten Barriereigenschaften sind auch bei einer Polymerisation mit Acrylsäure bei Cobb₆₀ Werten von unter 5 g·m⁻² und Eindringzeiten der Kit-Lösung 9 von über 300 s sehr gut. Es ist lediglich eine minimale Erhöhung der Cobb₆₀ Werte durch die Zugabe der Acrylsäure zu beobachten. Die Erhöhung des Wasserabsorptionsvermögens durch die Zugabe von HEC ist auch bei diesen Beschichtungen zu beobachten und ausgeprägter als die Erhöhung durch Acrylsäure. Trotz des leicht höheren Wasserabsorptionsvermögens eignen sich auch diese Beschichtungen zur Erzielung einer Barrierewirkung.

Tabelle 7.13: Übersicht der Eigenschaften der Dispersion sowie der resultierenden Beschichtungen von S-BA-GMA-AA Copolymeren. Gegenübergestellt sind Dispersion A und die Reproduktion als Dispersion B.

Kenngröße	Dispersion A	Dispersion B
Umsatz [%]	99	100
Partikelgröße [nm]	589	629
T _g [°C]	16	16
pH-Wert	5.6	5.5
Viskosität [mPa·s]	11	12
Viskosität mit HEC 1 m% [mPa·s]	93	88
Löslichkeit 2-Butanon / THF	X	X
Kontaktwinkel θ_5 [°]	74	76
Kontaktwinkel θ_5 mit HEC 1 m% [°]	74	75
Cobb ₆₀ Wert [g·m ⁻²]	2.5	3.5
Cobb ₆₀ Wert mit HEC 1 m% [g·m ⁻²]	11	11
Eindringzeit Kit 9 [s]	> 300	> 300
Eindringzeit Kit 9 mit HEC 1 m% [s]	> 300	> 300

Darüber hinaus konnte mit diesen Versuchen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Synthesen gezeigt werden. Beide hergestellten Dispersionen weisen in allen Bereichen die gleichen Ergebnisse auf. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 7.54 der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate gezeigt, wobei die Kurvenverläufe nahezu identisch sind.

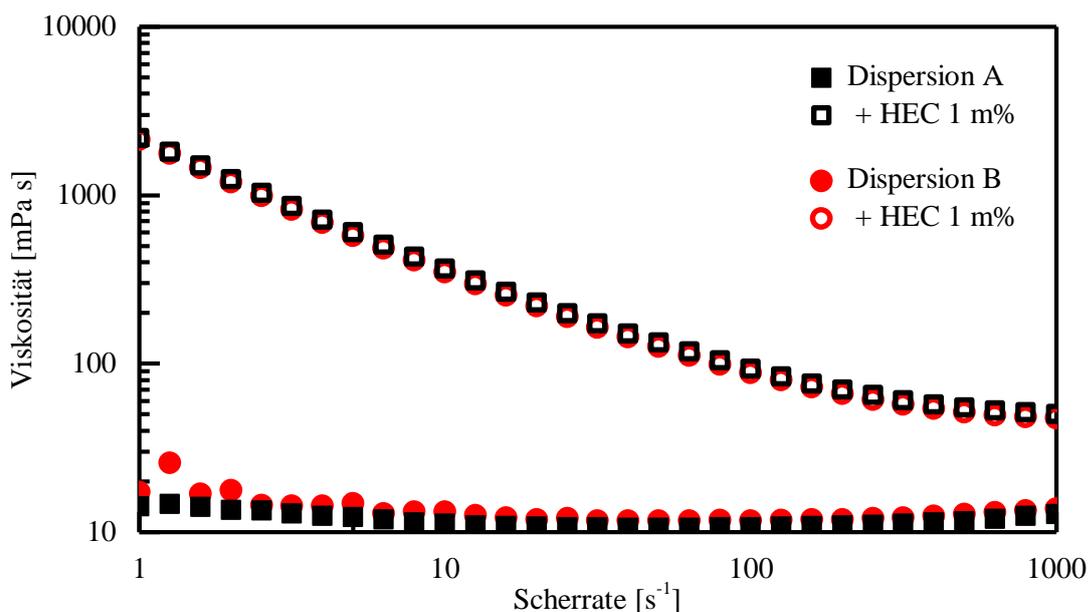


Abbildung 7.54: Verlauf der Viskosität der identischen Dispersionen A und B in Abhängigkeit der Scherrate mit und ohne die Zugabe von einem Massenanteil HEC von 1 %. Die Dispersionen zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

7.4.7 Formulierung der Dispersionen

Die Zugabe von Kaolin oder Füllstoffen ist neben der Zugabe von Verdickern wie HEC zentraler Bestandteil der Formulierung von Dispersionen. Aus diesem Grund wurde zu ausgewählten S-BA-GMA(-AA) Dispersionen ein Massenanteil von 20 % Kaolin gegeben. Es wurde die Stabilität der Dispersionen und ihr Verhalten während des Ausstreichens auf Papier beobachtet. Die ausgewählten Dispersionen unterschieden sich hinsichtlich ihrer Monomierzusammensetzung sowie ihrer Emulgatorkonzentration. Alle Dispersionen zeigten sich unabhängig von ihrer Zusammensetzung stabil gegenüber der Zugabe von Kaolin. Bei dem Ausstreichen der Dispersionen und dem anschließenden Trocknen der Beschichtung wurde jedoch die Bildung von gelblichen Bereichen erhöhter Kaolinkonzentrationen beobachtet, sowie z.T. die Bildung von Niederschlag auf dem Papier. Grund hierfür kann eine mangelnde Homogenität der Dispersionen sein, wodurch ein homogenes Auftragen der Dispersionen nicht möglich war. Dennoch wurde die Kit-Lösung 9 zur Bestimmung der Fettresistenz auf der Beschichtung aufgetragen. Es zeigte sich für die Proben eine hohe Eindringzeit der Kit-Lösung 9 von über 300 s ebenso wie bei den gleichen Dispersionen ohne die Zugabe von Kaolin.

Zur weiteren Annäherung der Laborformulierungen an kommerzielle Formulierungen wurden zu den in Kapitel 7.4.5 diskutierten S-BA-GMA-AA Dispersionen sowie zu einer S-BA-GMA Dispersion sowohl ein Massenanteil Kaolin von 10 % als auch ein Massenanteil HEC von 1 % gegeben. Die Dispersionen zeigten eine ausreichende Stabilität, sodass ihre Beschichtungen hinsichtlich der Barrierewirkung gegenüber Wasser und Fett untersucht werden konnte. Die Dispersionen wurden mit Auftragsgewichten von 9-13 g·m⁻² auf Papier ausgestrichen. Die Eindringzeit der Kit-Lösung 9 lag für alle Dispersionen bei über 300 s. Die Cobb₆₀ Werte der Dispersionen lagen bei 2 g·m⁻² (S-BA-GMA) bzw. 7-8 g·m⁻² (S-BA-GMA-AA). Damit ist auch hier zu beobachten, dass das Vorhandensein von Acrylsäure im Polymer zu einem leichten Anstieg des Wasserabsorptionsvermögens führt. Die Zugabe von Kaolin hat keinen Einfluss auf die Barriereigenschaften der Beschichtungen. Nach der Reduzierung des Kaolinanteils auf 10 % wurden homogene Filme mit sehr guten Barriereigenschaften hinsichtlich der Wasser- und der Fettresistenz erhalten. Darüber hinaus ist durch die Zugabe des Kaolins eine Reduzierung der Klebrigkeit der Beschichtungen zu erwarten. Ergebnisse hinsichtlich des Tacks der Polymerfilme ausgewählter Dispersionen sind in Kapitel 7.6 dargestellt.

7.4.8 Fazit

Glycidylmethacrylat wurde als weiteres Monomer zur Copolymerisation von S-BA-GMA eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass GMA die Stabilität der Dispersion verbessert und die Effektivität der Barrierewirkung der Beschichtung sowohl gegenüber Fett als auch gegenüber Wasser beeinflusst. Ein erhöhter GMA Anteil führt zu Eindringzeiten der Kit-Lösung 9 von 300 s und damit einer guten Resistenz gegenüber Fett. Auch das Wasserabsorptionsvermögen wird durch die Verwendung von GMA-haltigen Polymeren auf nahezu Null reduziert. Die Erweiterung des statistischen Versuchsplans hat gezeigt, dass zusätzlich zu dem GMA-Anteil, welcher maßgeblich die Barriereigenschaften der Beschichtung beeinflusst, durch einen höheren Styrolanteil das Wasserabsorptionsvermögen verringert werden kann. Styrol erschwert als hydrophobes Monomer die Aufnahme des hydrophilen Wassers. Zudem kann die Eindringzeit der Kit-Lösung 9 und damit die Fettresistenz der Beschichtung durch eine geringere Konzentration des Emulgators Triton X-405 erhöht werden. Die Effektivität der Copolymerisation von GMA wurde auf die Vernetzung des Polymers zurückgeführt. Die zusätzliche Copolymerisation von Acrylsäure zur besseren Anbindung der Beschichtung auf dem hydrophilen Substrat Papier ist ebenfalls möglich. Es werden homogene Beschichtungen erhalten, die ein minimal erhöhtes Wasserabsorptionsvermögen durch die Hydrophilie der Acrylsäure aufweisen.

Die Formulierung der Dispersionen mit HEC und Kaolin zeigte eine ausreichende Stabilität dieser gegenüber den Füllstoffen. Während Kaolin keinen Einfluss auf die Barrierewirkung hat, weist HEC gegenläufige Effekte gegenüber Wasser und Fett auf. Die Barrierewirkung gegenüber Wasser wird abhängig vom HEC-Anteil reduziert. Die Barrierewirkung gegenüber Fett hingegen wird insbesondere bei GMA enthaltenden Beschichtungen auf über fünf Minuten erhöht. Für eine optimale Barrierewirkung gegenüber beiden Komponenten muss demzufolge ein Mittelweg zur Verwendung des HEC verwendet werden. In Abhängigkeit der, bei der Verwendung von HEC ebenfalls zu berücksichtigenden, Viskosität bietet sich die Verwendung eines Massenanteils an HEC von 1-2 % an, um einen zu starken Anstieg des Wasserabsorptionsvermögens zu vermeiden.

7.5 Tribologische Untersuchung der Beschichtungen

Neben den Eigenschaften der Dispersionen und der Barriereigenschaften der Beschichtungen spielen auch die Abriebeigenschaften der Beschichtungen in der Anwendung auf Verpackungsmaterialien eine entscheidende Rolle. Die effektive Beschichtung zum Schutz des verpackten

Gutes soll nicht nach kurzer Zeit durch Reibung an der Beschichtung wieder entfernt werden. Aus diesem Grund wurden an ausgewählten Beschichtungen tribologische Messungen durchgeführt. Tribologie ist die Reibungslehre, wobei das Haupteinsatzgebiet von tribologischen Messungen die Lebensdauererlängerung von Produkten ist. Für diese Arbeit wurden mit der *Three Balls on Plate* Methode die Abriebeigenschaften ausgewählter Proben bestimmt. Hierbei wird die Gleitreibung zwischen zwei Körpern untersucht und das Abrasionsverhalten der Proben analysiert. Abrasion tritt auf, wenn der Gegenkörper deutlich härter ist als das zu analysierende Substrat.¹⁰²

Zur Analyse des Abrasionsverhaltens wurde die Reibungszahl in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit bei einer Gleitgeschwindigkeitsrampe von 100-2300 mm·s⁻¹ aufgenommen. Im Falle hydrodynamischer Reibung wird die erhaltene Kurve als Stribeck-Kurve bezeichnet. Der Verlauf der Stribeck-Kurve kann in drei Bereiche unterteilt werden. Findet keine Bewegung statt liegt Haftreibung vor. Mit Beginn der Bewegung tritt Grenzreibung bzw. Festkörperreibung auf, bei der die Reibung hoch ist und sich die gleitenden Flächen berühren. Es folgt ein Bereich der Mischreibung bis zum vollständigen Übergang zur Flüssigkeitsreibung. Hier ist die Reibung deutlich niedriger und die Gleitflächen sind durch die Bildung eines Schmierfilms voneinander getrennt.¹⁰³ Für den Abrieb der Beschichtung auf Papier kann der Verlauf der Kurve einen Anhaltspunkt über die Abriebeigenschaften der Beschichtung geben.

Die Messungen erfolgten bei einer Raumtemperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 31 %. Die Messplatte wurde auf 25 °C temperiert. Das Abrasionsvolumen konnte nach der tribologischen Messung durch die Aufnahme der erzeugten Spur mit einem Weißlicht-Interferometer bestimmt werden. Auf Grund von Rückständen der Beschichtung auf den zur Messung eingesetzten Kugeln wurde davon ausgegangen, dass ein Abrieb der Beschichtung stattgefunden hat (vgl. Anhang 11.6). Eine weitere mögliche Ursache für das Entstehen der Spuren ist ein Eindringen der Beschichtung. Die Weißlichtinterferometrie ermöglichte die Aufnahme eines 3D-Profiles der bei der tribologischen Messung erzeugten Spur. Abbildung 7.55 zeigt die Reibungszahl in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit für Beschichtungen mit einem niedrigen Anteil der harten Polymerkomponente und Beschichtungen mit einem höheren Anteil der harten Polymerkomponente im Vergleich. Außerdem ist die Beschichtung mit einer Dispersion, die mit dem Surfmer Maxemul 5011 hergestellt wurde, bei einem höheren Anteil der harten Polymerkomponente gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich das Abreibverhalten dieser Beschichtung kaum von dem Verhalten der Beschichtungen von Dispersionen, die mit den Emulgatoren SDBS und Triton X-405 hergestellt wurden, bei gleicher Polymerzusammensetzung

unterscheidet. Ein deutlicher Unterschied wird jedoch bei Beschichtungen mit variierten Polymerzusammensetzungen sichtbar. Durch einen niedrigeren Anteil der harten Polymerkomponente und damit einer höheren Klebrigkeit der Beschichtung steigt die Reibungszahl zu Beginn der Messung bei $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ stark an und fällt nach dem Erreichen eines Maximums zwischen 0.8 und 0.9 auf einen konstanten Wert von 0.45 ab. Bei weniger klebrigen Beschichtungen liegt die Reibungszahl von Beginn an höher (0.8) und nimmt bei einer Gleitgeschwindigkeit von $300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ leicht auf 0.9 zu, um anschließend stark abzufallen. Eine möglichst geringe Reibung und ein damit verbundener geringer Abrieb ist für die Anwendung der Beschichtung auf Verpackungsmaterialien notwendig. In beiden Fällen ist der Kurvenverlauf weitestgehend unabhängig von der Emulgatorkonzentration.

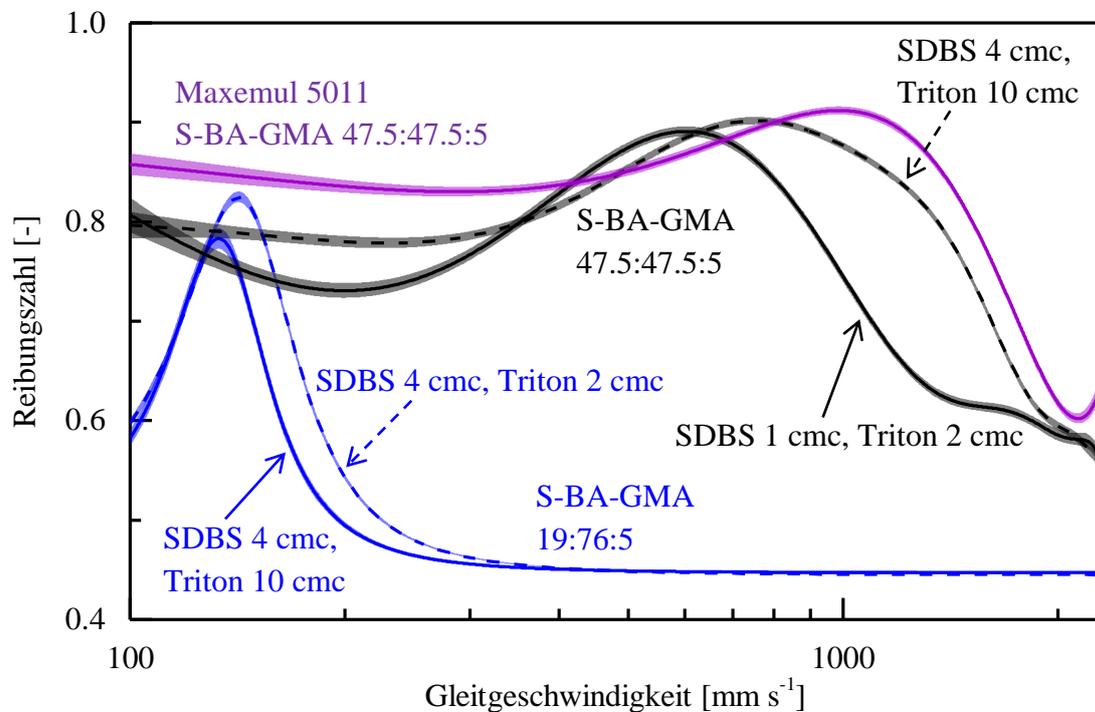


Abbildung 7.55: Stribeck-Kurven klebriger Beschichtungen (blau) und weniger klebriger Beschichtungen (schwarz) sowie einer Beschichtung mit dem Surfmul Maxemul 5011 (lila). Die Messung erfolgte bei einer Geschwindigkeitsrampe von $100\text{-}2300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Der Unterschied im Abriebverhalten von klebrigen und weniger klebrigen Beschichtungen wird auch bei der Betrachtung der mittels Weißlichtinterferometrie erhaltenen 3D-Profile der Spuren deutlich (Abbildung 7.56). Klebrige Beschichtungen erzeugen eine deutlich breitere Spur von ca. $850 \mu\text{m}$ als weniger klebrige Beschichtungen mit einer Breite von ca. $500 \mu\text{m}$. Dies könnte dadurch verursacht werden, dass durch die Klebrigkeit mehr umliegende Polymerfasern mitgerissen werden.

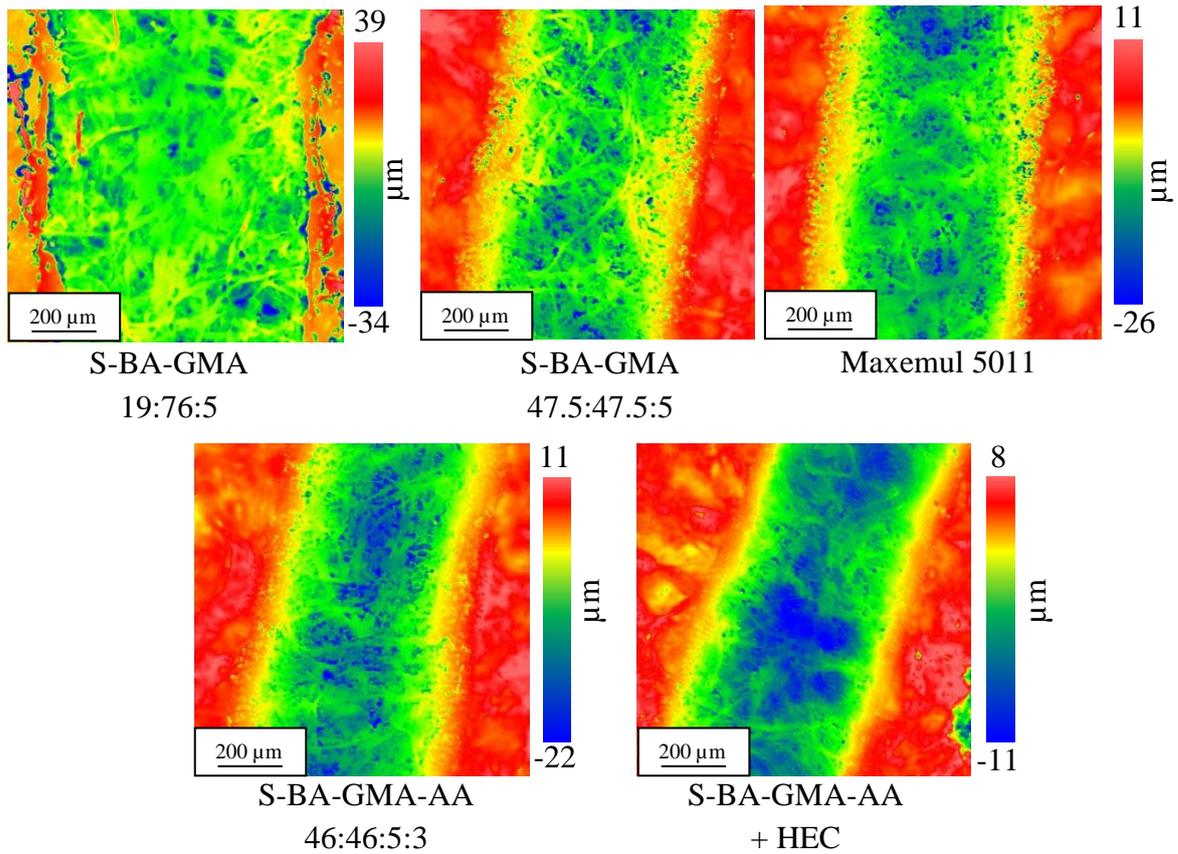


Abbildung 7.56: 3D-Profile der durch die tribologischen Messungen erzeugten Spuren auf dem jeweiligen Probekörper. Die Aufnahmen erfolgen mithilfe eines Weißlicht-Interferometers und dienen u.a. zur Bestimmung des Abrasionsvolumens.

Neben den S-BA-GMA Copolymerdispersionen wurden auch, die zur besseren Anhaftung an das Substrat hergestellten, S-BA-GMA-AA Copolymerdispersionen auf ihre Abriebeigenschaften untersucht. Diese Beschichtungen zeigten bei einem höheren Anteil der harten Polymerkomponente einen ähnlichen Kurvenverlauf (Abbildung 7.57), wie die zuvor gezeigten Beschichtungen mit einem höheren Anteil der harten Polymerkomponente. Ebenso sehen die 3D-Profile der Spuren vergleichbar aus (Abbildung 7.56). Dies zeigt, dass die Abriebeigenschaften maßgeblich durch die Klebrigkeit der Beschichtung bestimmt werden. Die Reibungszahl ist bei S-BA-GMA-AA Beschichtungen mit einem Anfangswert von 0.5 insgesamt niedriger. Die Zugabe des Verdickers HEC beeinflusst den Verlauf der Kurve nicht wesentlich.

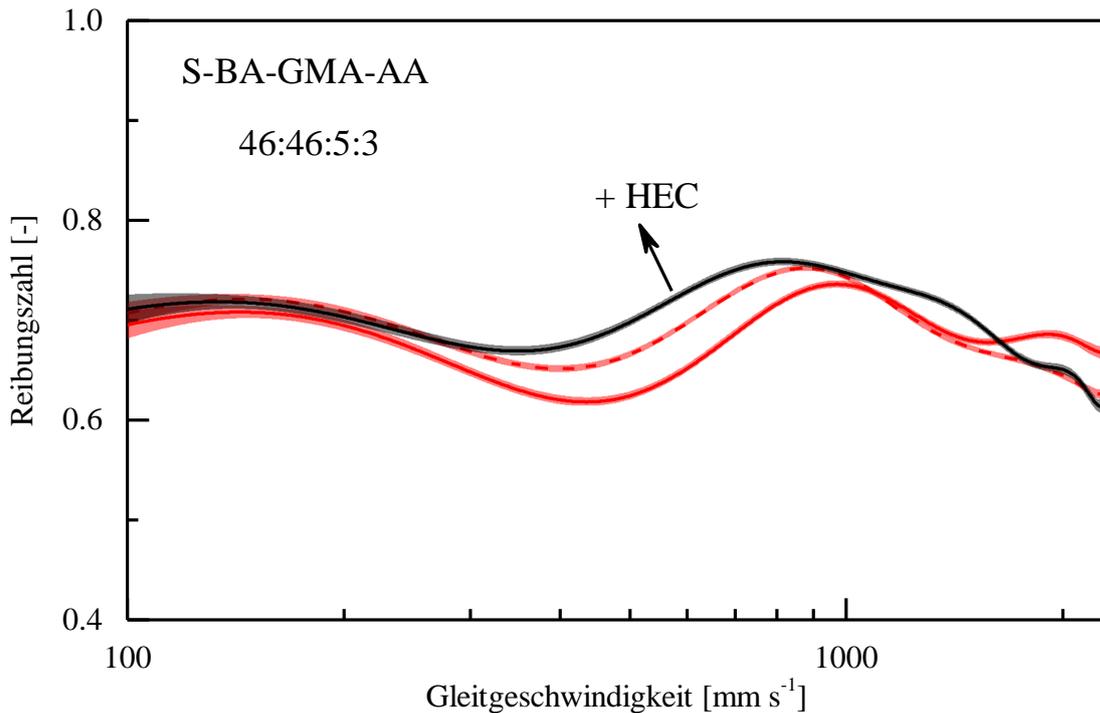


Abbildung 7.57: Stribeck-Kurven von S-BA-GMA-AA Beschichtungen sowie einer Beschichtung unter Zugabe von HEC. Die Messung erfolgte bei einer Geschwindigkeitsrampe von 100-2300 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Für die gezeigten Beschichtungen wurden aus den aufgenommenen 3D-Profilen die Abrasionsvolumen der gesamten Spur mit einem Umfang von 4.44 cm bestimmt. Die Bestimmung erfolge an zwei Probekörpern mit jeweils zwei Messstellen. Durch die Bestimmung der Breite und der Tiefe der Spur konnte das Volumen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.58 dargestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben zu erkennen. Es wurden Abriebvolumina zwischen 0.2 und 0.4 mm^3 erhalten. Lediglich für die Proben mit einer hohen Klebrigkeit wäre möglicherweise ein abweichendes Abriebvolumen zu erwarten gewesen. Die Zugabe von HEC zur Dispersion hat keinen Einfluss auf das Abriebverhalten der Beschichtung, jedoch beeinflusst HEC die Filmbildung des Binders im Gegensatz zu möglichen Füllstoffen nicht, sondern fungiert selbst als Filmbildner. Für das Abrasionsvolumen des Papiers ohne Beschichtung wurde ein Wert von ca. 0.5 mm^3 bestimmt.⁷² Damit liegt der Abrieb der hier hergestellten Beschichtungen mit 0.2-0.4 mm^3 niedriger als der Abrieb von reinem Papier. Für kommerzielle Dispersionen (vgl. Kap. 7.1) wurden für das Abrasionsvolumen Werte zwischen 0.2 und 0.5 mm^3 bestimmt, wobei beobachtet wurde, dass der Abrieb bei weniger klebrigen Beschichtungen niedriger ist.⁷²

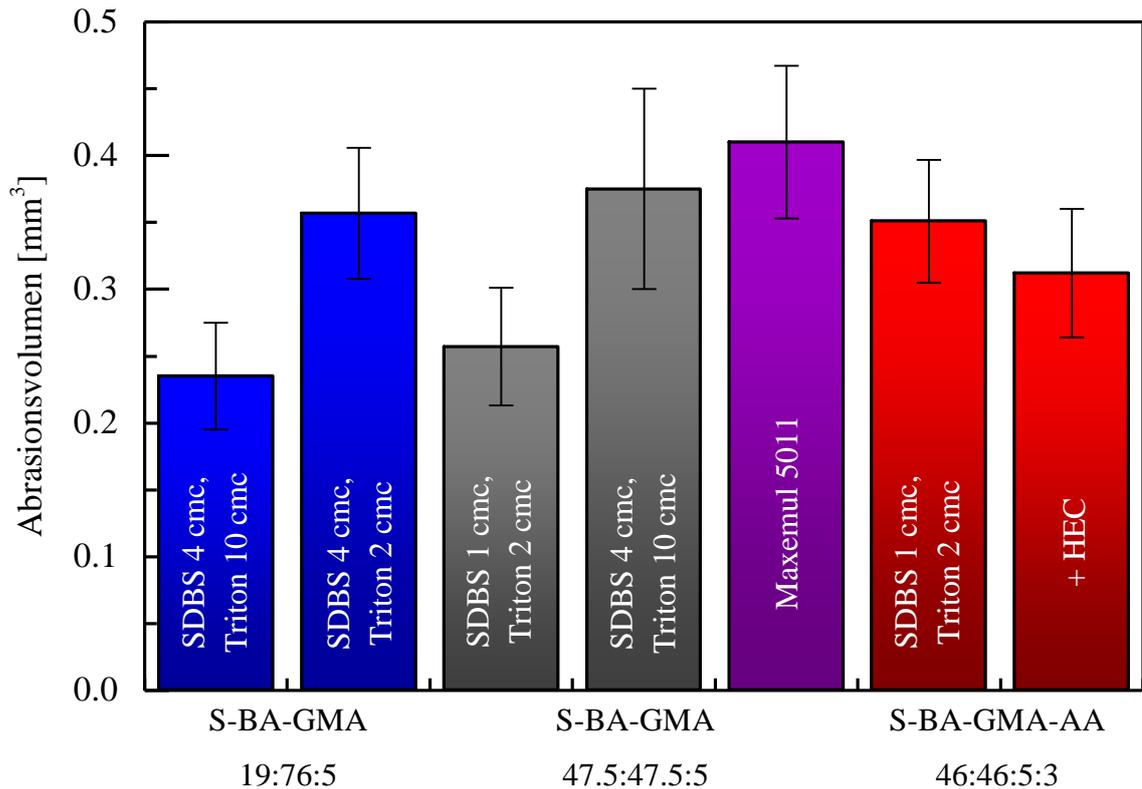


Abbildung 7.58: Abrasionsvolumina der tribologisch untersuchten Beschichtungen. Angegeben ist das jeweilige Volumen der gesamten Spur mit einem Umfang von 4.44 cm gemittelt aus der Vermessung von jeweils zwei Probekörpern an zwei Messpunkten.

Fazit

Die tribologischen Messungen haben gezeigt, dass die in dieser Arbeit hergestellten Dispersionsbeschichtungen mit Abrasionsvolumina im Bereich von Beschichtungen aus kommerziellen Dispersionen erzeugen. Darüber hinaus liegen die Abrasionsvolumina der Beschichtungen ($0.2-0.4 \text{ mm}^3$) unterhalb des Abrasionsvolumens des reinen Papiers (0.5 mm^3). Eine Abhängigkeit des Abrasionsvolumens von der Klebrigkeit konnte nicht festgestellt werden. Lediglich der Kurvenverlauf der Reibungszahl in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit wird durch die Klebrigkeit der Beschichtung beeinflusst. Die Verbreiterung der Spur der tribologischen Messung bei einer klebrigen Beschichtung lässt jedoch vermuten, dass es zu einer Erhöhung des Abrasionsvolumens kommen kann. Vor dem Hintergrund, dass weniger klebrige Beschichtungen für eine Verarbeitung auf Verpackungsmaterialien eher geeignet sind, wird dies durch die Untersuchung des Abriebverhaltens bekräftigt.

7.6 Barrierewirkung der Beschichtungen auf (Recycling-)Karton für Lebensmittelverpackungen

Die bisherigen Untersuchungen wurden zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Messungen auf Papier durchgeführt. Das hauptsächliche Anwendungsgebiet der Polymerdispersionen als Beschichtung mit Barrierewirkung liegt jedoch in der Beschichtung von (Recycling-)Karton. Aus diesem Grund wurden zuvor identifizierte Dispersionen mit besonders guten Eigenschaften hinsichtlich ihrer Stabilität und ihrer Auftragbarkeit sowie besonders guten Barriereigenschaften der Beschichtungen hinsichtlich der Fett- und Wasserresistenz ausgewählt und auf Karton ausgestrichen. Untersucht wurden Dispersionen mit einer geringen Emulgatorkonzentration (SDBS: 1 cmc; Triton X-405: 2 cmc), welche auf vorgestrichenem Karton ausgestrichen wurden. Es wurden S-BA-GMA Dispersionen mit einem Monomerverhältnis von 19:76:5 und einem Monomerverhältnis von 47.5:47.5:5 sowie eine S-BA-GMA-AA Dispersion analysiert.

Tabelle 7.14: Vergleich der auf vorgestrichenem Karton ($350 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) ausgestrichenen Dispersionen. Verglichen werden S-BA-GMA Dispersionen mit unterschiedlicher Polymerzusammensetzung unter Zugabe von HEC bzw. HEC & Kaolin sowie eine S-BA-GMA-AA Dispersion unter Zugabe von HEC bzw. HEC & Kaolin. (-) kennzeichnet eine nicht auswertbare Messung.

	S-BA-GMA				S-BA-GMA-AA	
	19:76:5		47.5:47.5:5		46:46:5:3	
	+ HEC	+ HEC & Kaolin	+ HEC	+ HEC & Kaolin	+ HEC	+ HEC & Kaolin
Brookfield Viskosität [mPa·s]*	425	178	340	-	410	-
Auftragsgewicht [g·m ⁻²]	6.2	4.6	10.2	6.1	6.9	7.6
Kit-Wert	8	6	12	5	6	6
Cobb₆₀ [g·m ²]	10	< 5	< 5	10	10	12
Wasserdampfdichte [g·(m ² ·24h) ⁻¹]**	320	270	265	220	240	220
Tack – Maximalkraft [N]	-	-	-	49	-	27

*(Spindel 63, 100 rpm) ** (25 °C, 75 % RH)

Ein Ausstreichen der Dispersionen ohne die Zugabe eines Verdickers war nicht möglich, sodass die untersuchten Dispersionen mit einem Massenanteil von 1.5 % HEC gemischt wurden. In

einem zweiten Schritt wurden die Dispersionen mit einem Massenanteil von 30 % Kaolin formuliert. Die Ergebnisse der Analyse der Dispersion und der Beschichtungen sind in Tabelle 7.14 dargestellt. Die verdickten Dispersionen zeigten Brookfield Viskositäten zwischen knapp 200 mPa·s und gut 400 mPa·s, wobei die Viskosität durch die Zugabe von Kaolin leicht herabgesetzt wurde. Hinsichtlich der Barrierewirkung zeigen die Dispersionen auch auf dem Karton gute Eigenschaften. Der Kit-Wert zur Beurteilung der Resistenz gegenüber Fetten lag für Dispersionen ohne die Zugabe von Kaolin bei 8 (S-BA-GMA, klebrig), 12 (S-BA-GMA, weniger klebrig) bzw. 6 (S-BA-GMA-AA). Durch die Zugabe von Kaolin wird der Kit-Wert auf Werte von 5 bzw. 6 leicht gesenkt, was aber immer noch einer guten Barrierewirkung gegenüber Fett entspricht. Der Cobb₆₀ Test ergab Wasserabsorptionsvermögen von 0 g·m⁻² bis 12 g·m⁻². Damit zeigen diese Werte eine deutliche Reduzierung des Wasserabsorptionsvermögens des Substrats von 100 g·m⁻² und weisen damit unabhängig von der Polymerzusammensetzung und der Zugabe von Kaolin für eine sehr gute Barrierewirkung gegenüber Wasser auf. Eine Barrierewirkung gegen den in dieser Arbeit nicht weiter untersuchten Wasserdampf ist mit Werten von über 200 g·(m²·24h)⁻¹ nicht vorhanden, da Werte von kleiner 50 g·(m²·24h)⁻¹ für eine gute Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf sprechen würden. Trotz der teils sehr guten Barriereigenschaften der Beschichtungen der formulierten Dispersionen stellt ihre hohe Klebrigkeit eine Herausforderung dar. Bei S-BA-GMA Copolymerdispersionen mit einem Verhältnis von 19:76:5 konnte keine Klebrigkeitsmessung (Tack-Test) durchgeführt werden, da die Beschichtung stärker klebte als das zur Befestigung eingesetzte Klebeband. Messungen waren erst bei weniger klebrigen Beschichtungen von Copolymerdispersionen mit einer Copolymerzusammensetzung von 47.5:47.5:5 bzw. 46:46:5:3 und nach der Zugabe von Kaolin möglich. Die erhaltenen Werte von 49 N und 27 N für die aufgewendete Maximalkraft lagen jedoch immer noch deutlich höher als für Verpackungsmaterialien geeignete Werte (vgl. Kapitel 7.1.1).

8 Ausblick

In dieser Arbeit wurden S-BA-GMA(-AA) Copolymere als geeignete Barrierschichten gegenüber Wasser und Fetten identifiziert. Als problematisch erwies sich die trotz einer Reduzierung im Verlauf dieser Arbeit hohe Klebrigkeit der Beschichtungen. Für den industriellen Einsatz dieser Dispersionen sollte die Klebrigkeit weiter reduziert werden. Dies kann durch die Zugabe von weiteren Füllstoffen erfolgen, da eine weitere Reduzierung des Anteils der weichen Monomerkomponente die angestrebten Barriereigenschaften der Beschichtung negativ beeinflussen würde. Die Zugabe einer Wachsdispersion kann ebenfalls zu einer Reduzierung der Verblockung führen. Gleichzeitig würde dies die Barrierewirkung der Beschichtung gegenüber Feuchtigkeit, also Wasser und Wasserdampf, erhöhen.⁵⁰

Die Überführung der Rezeptur in eine Semibatch Betriebsweise erfolgte in dieser Arbeit für einige Ausgangsdispersionen. Für eine Übertragung der Herstellung der Dispersionen in den industriellen Maßstab sollte die Synthese der S-BA-GMA(-AA) Copolymere im Semibatch Verfahren zunächst im Technikumsmaßstab erfolgen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten auf Grund der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse im Wesentlichen auf Papier als Modellsubstrat. Eine Anwendung im Bereich der Lebensmittelverpackungen würde jedoch auf Karton erfolgen, sodass im nächsten Schritt die Beschichtung von Karton mit den hergestellten Dispersionen und die ausführliche Analyse der Beschichtung erfolgen sollte. Auf Grund der stärkeren Rauigkeit des Substrats ist mit einem stärkeren Wegschlagen der Dispersionen und damit mit einer geringfügig uneinheitlicheren Beschichtung zu rechnen. Dies kann insbesondere zu einer Minimierung des Kit-Werts und damit zu einer Minimierung der Barrierewirkung gegenüber Fetten führen.

Langfristig ist der Einsatz von Biopolymeren, wie z.B. Polysacchariden, Proteinen oder Lipiden, auf Grund ihrer Bioabbaubarkeit für Lebensmittelverpackungen erstrebenswert. Neben der Funktion als Barrierschichten können diese Biopolymere als Matrices für antimikrobielle Stoffe dienen. Als herausfordernd hat sich neben den noch nicht mit den synthetischen Polymerfilmen vergleichbaren Eigenschaften der Beschichtungen herausgestellt, dass die Biopolymere vielfach als Feststoff vorliegen. Das Dispergieren der Feststoffe wird durch viele Faktoren beeinflusst und erfordert weitere Forschungen.^{40,52}

9 Experimenteller Teil

9.1 Experimenteller Aufbau zur Synthese von Emulsionscopolymerisaten

Die Emulsionscopolymerisationen wurden in vier Varianten von Doppelmantelglasreaktoren durchgeführt. Zum einen wurde das RC1e Reaktionskalorimeter der Firma Mettler Toledo mit einem Volumen von 0.5 L verwendet. Es wurde ein abwärts fördernder Schrägblattrührer mit einem Durchmesser von 45 mm mit sechs Rührblättern mit einem Neigungswinkel von 45° zur Rührwelle verwendet. Die Verwendung dieses Reaktors ermöglichte die Gewinnung von reaktionskalorimetrischen Daten. Der Reaktor wurde im isothermen Modus betrieben. Zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung durch eine Kanüle mit Argon begast.

Der zweite verwendete Reaktor war ein Doppelmantelglasreaktor mit einem Volumen von 1 L und einem Durchmesser von 121 mm der Firma Rettberg. Es wurde ein dreiblättriger Propellerührer mit einem Durchmesser von 62 mm verwendet. Alternativ hierzu wurde ein Doppelmantelglasreaktor mit einem Volumen von 1 L und einem Durchmesser von 100 mm der Firma Rettberg verwendet. Es wurde ein abwärts fördernder Schrägblattrührer mit einem Durchmesser von 50 mm mit sechs Rührblättern mit einem Neigungswinkel von 45° zur Rührwelle verwendet. Für beide Reaktoren wurde Wasser als Temperiermedium verwendet. Die Temperatur des Reaktionsmediums wurde jeweils mit einem Pt-100 Temperaturfühler gemessen und zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung über eine Sonde mit Argon oder Stickstoff begast. Um das Entweichen von Reaktionskomponenten zu verhindern, waren beide Reaktoren mit Rückflusskühlern ausgestattet.

Abbildung 9.1 zeigt exemplarisch den Aufbau eines Doppelmantelglasreaktors. Die Versuche eines Versuchsplans bzw. die Versuche einer Versuchsgruppe wurden immer in demselben Reaktor durchgeführt. Je nach Bedarf wurde zur Inline Reaktionsverfolgung die entsprechende Messsonde (Trübungsmessung: Trübungssonde InPro 8200 von Mettler Toledo mit Transmitter Trb 8300 von Mettler Toledo, $\lambda = 880$ nm; Raman: RamanRxn Analyzer von Kaiser Optical Systems, Inc. mit einem 500 mW 785 nm Invictus Laser) über eine weitere Öffnung im Reaktordeckel in den Reaktor geleitet.

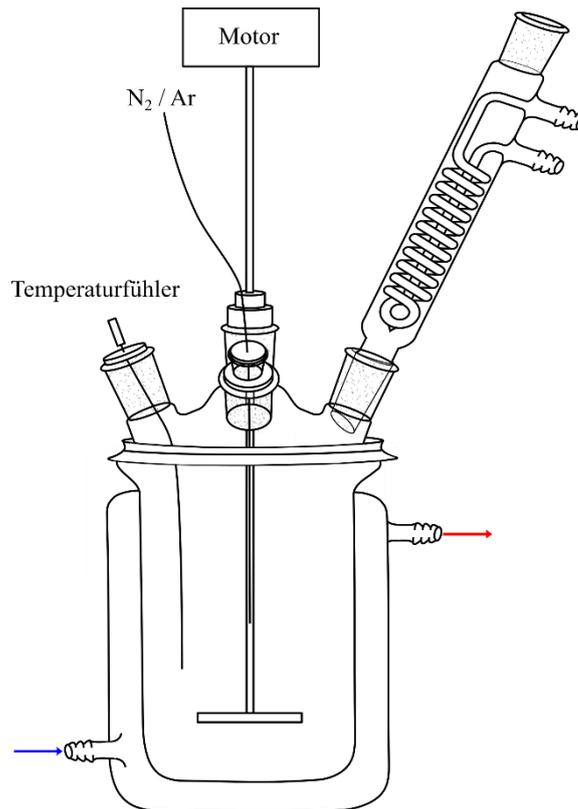


Abbildung 9.1: Experimenteller Aufbau zur Emulsionscopolymerisation in einem Doppelmantelglasreaktor mit einem Volumen von 1 L. Es wurde ein Schrägblatt- oder ein Propellerrührer verwendet. Als Temperiermedium diente Wasser.

Für Screening Versuche wurden als vierte Reaktorvariante kleine Doppelmantelglasreaktoren mit einem Volumen von ca. 250 mL verwendet. Es wurden verschiedene Rührerkonzepte angewendet, um eine optimale Durchmischung zu erhalten. Die Temperatur des Reaktionsmediums wurde mit einem Pt-100 Temperaturfühler gemessen und zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung über eine Sonde mit Argon oder Stickstoff begast. Wasser wurde als Temperiermedium verwendet. Auf Grund des geringen Volumens der Reaktoren konnten mehrere Versuche parallel durchgeführt werden.

9.2 Experimentelle Durchführung

9.2.1 Emulsionspolymerisation

Je nach Ansatzgröße, Monomeranteil, Monomerzusammensetzung und Emulgatoranteil erfolgten die Einwaagen. Deionisiertes Wasser wurde im Reaktor vorgelegt und unter leichtem Rühren wurden NaHCO_3 und der Emulgator SDBS zugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe der Monomere. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss auf 70 °C erwärmt und bei einer Rührerdrehzahl von 450 rpm mit Stickstoff oder Argon begast und 30 min emulgiert. Nach dem

Erreichen der Soll-Temperatur wurde der Initiator APS in Wasser gelöst schnell in den Reaktor gegeben. Gegebenenfalls wurde nach einer definierten Reaktionszeit Triton X-405 als weiterer Emulgator oder ein weiteres Monomer zugegeben. Die Entnahme von Proben erfolgte mit einer Kanüle. Die jeweilige Probe wurde auf eine Stopperlösung mit einem Massenanteil von 3 % 4-Methoxyphenol (MEHQ) gegeben und mit Eis abgekühlt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Reaktionsmasse auf Raumtemperatur abgekühlt.

9.2.2 Synthese von Monododecylmaleat (MDM)

Die Synthese von Monododecylmaleat (MDM) erfolgte nach Hamaide *et al.*⁸⁷ Es wurde Dodecanol (95.9 g, 0.51 mol) mit Maleinsäureanhydrid (49.0 g, 0.50 mol) in einem 500 mL Dreihalsrundkolben zusammengegeben und unter Rühren mittels eines Ölbad auf 80 °C erhitzt. Um ein entweichen der Reaktionskomponenten zu verhindern war der Kolben mit einem Dimroth-Kühler versehen. Die Verfolgung der Temperatur erfolgte mit einem Pt-100 Temperaturfühler. Es fand eine Bildung von farblosen Kristallen statt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde das Ölbad entfernt und es wurde *n*-Heptan (150 mL, 1.02 mol) unter Rühren hinzugegeben. Drei Minuten nach der Zugabe wurde das Rühren eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde nach einer Stunde bei Raumtemperatur, für zwei Stunden auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. Der Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H NMR Spektroskopie in DMSO-d₆.

9.3 Analytische Methoden und Probenvorbereitung

9.3.1 Umsatzbestimmung

Der Umsatz der Reaktionen wurde gravimetrisch und gaschromatographisch verfolgt. Die Gravimetrische Analyse erfolgte mit dem Mikrowellen Feuchte-/Feststoffanalysator Smart Systems 5 der Firma CEM. Es wurden 1-2 g der Polymerdispersion auf einem Pad aufgetragen und bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gaschromatographische Analyse erfolgte durch den Agilent 7820A Gaschromatographen mit einer 50 m CP WAX 58 Säule und einem Flammenionisationsdetektor, wobei Wasserstoff als Trägergas verwendet wurde. Es wurden 500 mg der Polymerdispersion genau eingewogen und mit 60-70 mg Toluol als internen Standard versetzt. Als Lösungsmittel wurden 5 mL THF zugegeben.

9.3.2 Partikelgrößenbestimmung

Dynamische Lichtstreuung

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung am Zetasizer Nano ZS von Malvern. Ein Tropfen der Polymerdispersion wurde mit ca. 3 mL Wasser verdünnt und in eine Küvette gegeben. Die Messung erfolgte in einer Dreifachbestimmung bei 25 °C. Für die Messung der Copolymere wurde ein Brechungsindex für ein S-BA Copolymer von 1.532 oder der Brechungsindex von reinem Styrol angenommen. Da Polystyrol und Polyacrylate einen Brechungsindex zwischen 1.49 (Polyacrylat) und 1.59 (Polystyrol) haben,¹⁰⁴ ist davon auszugehen, dass sich auch der Brechungsindex verschiedener Copolymere in diesem Wertebereich bewegt und sich eine Änderung somit nicht nennenswert auf die Partikelgröße auswirkt.

Scheibenzentrifuge

Zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen wurden ausgewählte Proben chromatographisch über die Scheibenzentrifuge DC24000 untersucht. Zwei Tropfen Probe wurden mit 1 mL Wasser verdünnt und 0.1 mL auf die Scheibe aufgegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 24000 rpm. Als Spinflüssigkeit wurden wässrige Saccharose-Lösungen mit Massenanteilen von 8 % und 2 % verwendet, um einen Dichtegradienten zur besseren Trennung der Partikel auf der Scheibe zu erzeugen. Zur Bildung einer Deckschicht wurden zusätzlich 0.4 mL *n*-Dodecan auf die Scheibe gegeben.

9.3.3 Bestimmung der Molmassenverteilung

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Im Folgenden sind die Bauteile der GPC-Anlage aufgeführt: Knauer K-4002 2-Kanal Degasser, FLOM Intelligent Pump AI-12-13, Knauer Smartline 3800 Autosampler mit 20 μ L Probenschleife, Schambeck SFD GmbH RI 2000 Detektor, Knauer elektrisches 6-Port Schaltventil. Als Säulen dienten eine PLgel 10 μ m Guard Säule gefolgt von zwei PLgel 10 μ m MIXED-B Säulen von Agilent. Der Eluent war THF bei einer Flussrate von 1 mL \cdot min⁻¹. Als Mess-Software wurde Chromatographica M V1.0.02 verwendet und zur Auswertung die Software Chromatographica V1.0.25. Die Kalibrierung erfolgte mit linearen Polystyrol Standards verschiedener Molmassen. Zur Probenvorbereitung wurden 3-6 mg \cdot mL⁻¹ Polymer eingewogen

und mit Toluol als internen Standard versehen. Bei Proben, die bereits Stopperlösung enthielten, diente diese als interner Standard. Die Proben wurden in 5 mL THF gelöst.

9.3.4 Rheologische Eigenschaften der Dispersionen

Die Bestimmung der Viskosität der Dispersionen erfolgte am Rheometer AR G2 der Firma TA Instruments. Die Messungen wurden rotatoinviskosimetrisch mit einem DIN-Adapter mit einem inneren Durchmesser des Stators von 15 mm, einem äußeren Durchmesser des Rotors von 14 mm, einer eingetauchten Zylinderhöhe von 42 mm und einem Spalt von 5920 μm gemessen. Die Proben wurden ohne weitere Vorbereitung bei Scherraten zwischen 0.1 und 1000 s^{-1} bei 25 $^{\circ}\text{C}$ vermessen.

9.3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wurde eingesetzt, um die Glasübergangstemperaturen der Polymere zu bestimmen. Die Dispersion wurde bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend wurden 5-10 mg des Polymers in einen Aluminium Tiegel (IVA Analystechnik) eingewogen. Die Messung erfolgte mittels DCS1 STARe (Mettler Toledo) bei einem Programm mit einer Temperaturspanne von -60 $^{\circ}\text{C}$ -140 $^{\circ}\text{C}$ und einer Temperaturerhöhung von 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ in zwei Zyklen.

9.3.6 Minimale Filmbildungstemperatur

Zur Bestimmung der MFT wurde die MFT-Bank MFFT 10 von Coesfeld verwendet. Es konnten Temperaturen in einem Bereich von -5 $^{\circ}\text{C}$ bis 80 $^{\circ}\text{C}$ mit einem Temperaturgradienten von maximal 20 $^{\circ}\text{C}$ in zehn Temperaturzonen eingestellt werden. Laut ASTM D2354-98 kann die MFT bei diesem Verfahren mit einer Genauigkeit von ± 2 $^{\circ}\text{C}$ abgelesen werden.³² Zur Temperierung war ein Kryostat (Cryo Compact Thermostat F30-C) an die Bank angeschlossen. Die Proben wurden mit einer Rakel mit einer Spaltbreite von 0.05 mm von Hand mit gleichbleibender Geschwindigkeit direkt auf der Bank oder auf, auf der Bank liegende, Alufolie aufgetragen. Während des Trocknens wurde ein Druckluftstrom mit einer Geschwindigkeit von 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ über den Film geleitet. Nach dem Trocknen der Dispersion wurde die Temperaturzone abgelesen, in der die Dispersion einen rissfreien, klaren Film bildete.

9.3.7 *Messung der Oberflächenspannung*

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte am Force Tensiometer K100 der Firma Krüss mit der Plattenmethode nach Wilhelmy.⁸⁰ Es wurden 30 mL der Dispersion in eine Glasschale gegeben und eine Platinplatte in die Lösung getaucht. Die Messung erfolgte in einer fünffachen Bestimmung. Nach jeder Messung wurde die Platte zum Glühen erhitzt und nach dem Abkühlen mit einer neuen Messung begonnen.

9.3.8 *Formulierung der Dispersionen*

Messung und Einstellung des pH-Werts

Der pH-Wert der Dispersionen wurde mit dem Labor-pH-Meter 765 der Firma Knick gemessen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, welche von dem Gerät detektiert wurde. Zur Einstellung des pH-Werts wurde konzentrierte Salzsäurelösung oder eine Natriumhydroxidlösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) langsam zu der Dispersion getropft, während diese gerührt wurde.

Zugabe von Verdickern und Füllstoffen

Zur Formulierung der Dispersionen wurden diese mit HEC und Tafigel PUR 41 als Verdicker sowie mit Kaolin versetzt. Hierfür wurden jeweils die Dispersion und der entsprechende Zusatzstoff in Abhängigkeit von dem zu erzielenden Massenanteil des Zusatzstoffes eingewogen. Der Dispersion wurde in einer Braunglasflasche unter Rühren der Zusatzstoff zugegeben und der Ansatz bis zum Erreichen einer homogenen Dispersion gerührt.

9.3.9 *Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR)*

Die NMR-Spektren wurden in der NMR-Abteilung der Universität Hamburg vermessen. Als Messgerät wurde ein Bruker Avance I (AV4002) (^1H -NMR mit 400 MHz) verwendet. Die Standardisierung erfolgte gegen DMSO-d₆ ($\delta = 2.50$). Zur Probenvorbereitung wurden ca. 20 mg der Probe in 0.7 mL DMSO-d₆ gelöst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova der Firma Mestrelab Research.

9.3.10 Analyse der Vernetzung

Bestimmung des Epoxid-Werts

Die Bestimmung des Epoxid-Werts erfolgte nach JUNG und KLEEBERG.⁹² Die Probe wurde eingewogen, sodass ca. 1 mmol Epoxid vorlag, und mit 2-Butanon oder THF (30 mL) versetzt. Nach dem Lösen des Polymers wurde eine Lösung (10 mL) aus konzentrierter Salzsäure (8 mL) und 2-Butanon bzw. THF (300 mL) zugegeben. Das verschlossene Probengefäß wurde unter gelegentlichen Schwenken 30 min reagieren gelassen. Anschließend wurden 5 mL Wasser zugegeben und mit KOH in Ethanol ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Zur Berechnung des Epoxid-Werts wurde ein Blindversuch ohne Epoxidprobe durchgeführt. Die Einstellung des Titers der ethanolischen KOH-Lösung erfolgte mit Kaliumhydrogenphthalat in demineralisiertem Wasser. Alle Titrationsen wurden unter Messung der Leitfähigkeit mit einem G20 S der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

Untersuchung der Quellung

Es wurden 2 g der Dispersion eingewogen und bei Raumtemperatur vollständig getrocknet. Daraufhin wurde zu der Probe so viel 2-Butanon gegeben, dass diese vollständig bedeckt war, und die Probe für 96 Stunden quellen gelassen. Anschließend wurde die Probe in ein Filterpapier überführt, 3.5 min abtropfen gelassen und gewogen. Die Probe wurde erneut bei Raumtemperatur getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht der trockenen Probe und der gequollenen Probe wurde der Quellungsgrad berechnet.

9.4 Analyse der Beschichtungen

9.4.1 Filmapplikation

Zur Herstellung von Filmen wurde das Filmziehgerät Coatmaster 510 der Firma Erichsen mit einer Glasplatte als Probenträger verwendet. Zur Filmapplikation wurden Spiralfilmziehgeräte (Rakel) mit einer Breite von 220 mm und Nassfilmdicken von 10 μm , 20 μm oder 40 μm oder glatter Oberfläche verwendet. Die Filmziehggeschwindigkeit betrug $25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ oder $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Als Substrat diente Papier (Mondi Color Copy, $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) oder Karton (ungestrichen oder vorgestrichen, $350 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). Das beschichtete Substrat wurde bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ für 90 s getrocknet.

Das Auftragsgewicht der hergestellten Filme wurde durch Trocknung einer definierten Fläche mit Hilfe der IR Trocknungswaage 50-3D von Kern bestimmt. Es wurden Kreise mit einem Durchmesser von 9.0 cm mittels des Universal Laser Systems VL S2.30 ausgeschnitten und bei einer Temperatur von 140 °C mit IR-Strahlung bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Bestimmung der Massendifferenz erfolgte die Messung eines unbeschichteten Papiers. Jede Probe wurde in einer dreifachen Bestimmung untersucht.

Eine optische Analyse der Filme erfolgte mittels des inversen Mikroskops DMi8 A mit dem Stativ CTR advanced der Firma Leica. Die Probe wurde im Auflichtmodus unter Verwendung des Polarisationsfilters 360 ° LU und einem DMI L ICIP 180 ° rotierbaren Analysator betrachtet.

9.4.2 Analyse der Barriereigenschaften der Beschichtungen

Für die Analyse der Barriereigenschaften der Beschichtungen wurden die Proben bei einer Temperatur von 25 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % im Klimaprüfschrank WKL 34/40 der Firma Weiss konditioniert.

Kit-Test nach Tappi 559 pm-96

Zur Bestimmung der Fett-Resistenz der Beschichtung wurde der Kit-Test nach Tappi 559 pm-96 durchgeführt.⁶⁵ Nach den Angaben in der Vorschrift wurden die Test-Lösungen (Kit-Lösungen) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an Toluol, *n*-Heptan und Kastoröl angesetzt und der Test durchgeführt. Die Kit-Lösungen wurden auf die Beschichtung aus einem Apothekerfläschchen aufgetropft. Trat nach einer Einwirkzeit von 15 s eine Verfärbung des Substrats auf, war die Kit-Lösung durchgefallen.

Alternativ zu diesem Verfahren wurde Kit-Lösung 9 auf die Beschichtung getropft und die Zeit gestoppt ab der eine Verfärbung des Substrats auftrat. Die hierbei maximal betrachtete Zeit waren 300 Sekunden (Abbildung 9.2).

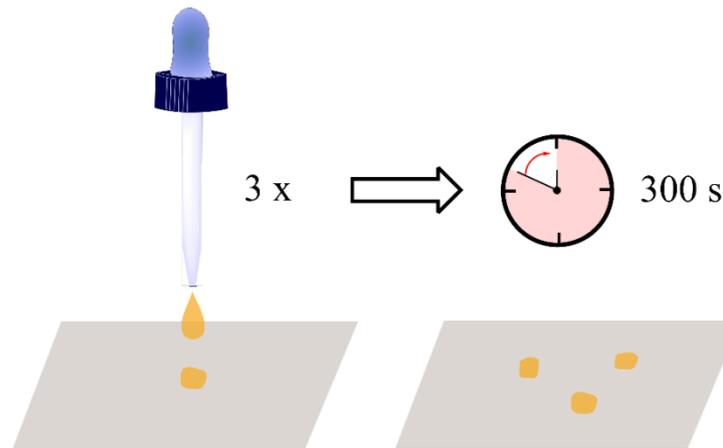


Abbildung 9.2: Veranschaulichung des abgewandelten Kit-Tests. Kit-Lösung 9 wird mindestens drei Mal auf das Substrat getropft und maximal 300 s beobachtet, ob eine Verfärbung des Substrats eintritt.

Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens nach dem Cobb-Verfahren

Die Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens erfolgt durch das Cobb-Verfahren nach DIN EN ISO 535:2014-06 bzw. Tappi 441 om-98, wobei Cobb₆₀ Tests durchgeführt wurden.^{64,105} Hierbei wirkt eine definierte Menge Wasser von 100 mL über einen definierten Zeitraum von 60 s auf die definierte Prüffläche von 100 cm² der Beschichtung ein (Abbildung 9.3). Nach 45 s wird der Prüfkörper auf ein Löschpapier gelegt und nach 60 s ein zweites Blatt Löschpapier auf den Prüfkörper gelegt. Das überschüssige Wasser wird mit einer Metallrolle (10 kg) durch zwei Rollbewegungen entfernt. Die Menge an aufgenommenem Wasser wird gravimetrisch bestimmt.

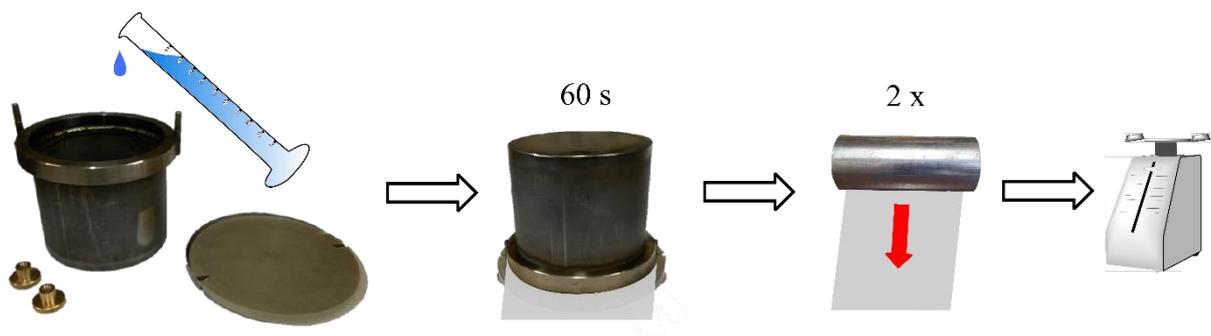


Abbildung 9.3: Durchführung des Cobb₆₀ Test. Eine definierte Menge Wasser (100 mL) wirkt für 60 s auf einen Prüfkörper. Anschließend wird überschüssiges Wasser durch zweimaliges Abrollen mit einer Walze (10 kg) von dem Prüfkörper entfernt und dieser gewogen.

Messung des Kontaktwinkels

Kontaktwinkelmessungen (Contact Angle System OCA 20) wurden durchgeführt, um die Hydrophobizität der Beschichtungen zu ermitteln. Die Durchführung und Auswertung erfolgte nach der Standardisierung ASTM D 724-99.¹⁰⁶ Es wurde ein Tropfen Wasser mit einem Volumen von 8 μL aus einer Kanüle in einem 90° Winkel auf die zu prüfende Beschichtung gegeben. Nach 5 s Ruhezeit und nach 60 s Ruhezeit wurde ein Foto aufgenommen und ausgewertet. Die Auswertesoftware SCA202 Version 4.1.17 berechnet den Kontaktwinkel anhand der Tropfenkontur mittels Young-Laplace-Fit.

9.4.3 Tribologische Messungen

Die Messung der Abriebeigenschaften erfolgte mit einem Rheometer der Firma Anton Paar der Serie MCR 302 mit der Tribologie-Messzelle T-PID/44 (Anton Paar), wobei es sich um eine *three-balls-on-plate* Geometrie handelt, und der Software Rheoplus. Für die Messung wurden Probekörper mit einem Durchmesser von 60 mm mit dem Universal Laser Systems VL S2.30 ausgeschnitten. Diese Probekörper wurden vor der Messung bei 25°C und 50 %rH konditioniert. Die Messung erfolgte bei einem Raumklima von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 31 %. Die Messplatte wurde auf 25°C und auf dieser die Probe für 180 s temperiert. Die Messgeometrie wurde auf die Probe gesenkt, wobei jede der Kugeln mit 0.5 N belastet wurde, was einer Gesamtkraft von 1.5 N entspricht. Die Messung erfolgte bei einer Geschwindigkeitsrampe von $100\text{-}2300\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in einer Doppelbestimmung. Nach der Messung wurde der Abrieb mit einem Nextview Weißlichtinterferometer der Firma Zygo und der zugehörigen Software Mx analysiert. Die Untersuchung des Abriebs erfolgte pro Probekörper an zwei Positionen. Es wurden 3D-Profile der, während der tribologischen Messung entstandenen, Spur erhalten. Aus diesen wurde die Tiefe der Spur und damit das abgeriebene Volumen in der gesamten Spur berechnet.

10 Literaturverzeichnis

1. Rexam PLC. *Rexam - Annual Report 2011*. (2012).
2. Raheem, D. Application of plastics and paper as food packaging materials - An overview. *Emirates J. Food Agric.* **25**, 177–188 (2013).
3. BASF. Schützende Schichten für Nudeln, Müsli & Co. *Wissenschaft populär* (2014).
4. Berger, K. R. A Brief History of Packaging. *Univ. Florida, Inst. Food Agric. Sci. Ext.* 1–5 (2005).
5. Netramai, S., Kijchavengkul, T. & Kittipinyovath, P. Use of Paper in Food Packaging Applications. in *Reference Module in Food Science* 1–9 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100596-5.03505-8
6. Presse- und Informationsamt der Bundesregierung. Verpackungsmüll - Mehr Recycling in Deutschland. (2018). Verfügbar unter: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/mehr-recycling-in-deutschland-1507858>. (Zugegriffen: 9. September 2019)
7. UPM-Kymmene Corporation. *So entsteht Qualitätspapier*. (2005).
8. Mehtiö, T., Anghelescu-Hakala, A., Hartman, J., Kunnari, V. & Harlin, A. Crosslinkable poly(lactic acid)-based materials: Biomass-derived solution for barrier coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **44326**, 1–8 (2016).
9. Thickett, S. C. & Gilbert, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer (Guildf)*. **48**, 6965–6991 (2007).
10. VANDERHOFF, J. W., BRADFORD, E. B., TARKOWSKI, H. L., SHAFFER, J. B. & WILEY, R. M. Inverse Emulsion Polymerization. in *Polymerization and Polycondensation Processes - Advances in Chemistry Series* (Hrsg. Platzer, N. A. J.) 32–51 (American Chemical Society, 1962). doi:10.1021/ba-1962-0034.ch002
11. Chen, S. & Chang, H. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization: Styrene/surface active ionic comonomer system. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 2615–2630 (1985).
12. Schoonbrood, H. A. S. & Asua, J. M. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 9. Optimum Surfmer Behavior in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **30**, 6034–6041 (1997).
13. Hansen, F. K. Historic Overview. in *Chemistry and Technology of Emulsion*

- Polymerisation* (Hrsg. van Herk, A. M.) (John Wiley & Sons Ltd, 2013). doi:10.1002/9781118638521
14. Zion Research. *Emulsion Polymers (Acrylics, Styrene-butadiene Latex, Vinyl Acetate Polymers, Polyurethane, and Others) Market for Paints & Coatings, Paper & Paperboard, Adhesives, Textiles & Non-woven, and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive A.* (2015).
 15. Harkins, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* **13**, 381–382 (1945).
 16. Harkins, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. II. *J. Chem. Phys.* **14**, 47–48 (1946).
 17. Smith, W. V. & Ewart, R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* **16**, 592–599 (1948).
 18. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **31**, 443–486 (2006).
 19. Fitch, R. M. & Tsai, C. H. Particle Formation in Polymer Colloids, III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory. in *Polymer Colloids* 73–102 (Springer US, 1971). doi:10.1007/978-1-4684-1920-7_5
 20. Fresen, I. Experimentelle Untersuchungen, deterministische Modellierung und Monte-Carlo-Simulation zur Emulsionspolymerisation von Styrol und n-BMA. (Paderborn, 2001).
 21. Berber, H. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. in *Polymer Science* (InTech, 2013). doi:10.5772/51498
 22. Ballard, N. *u. a.* Surfactant Kinetics and Their Importance in Nucleation Events in (Mini)emulsion Polymerization Revealed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. *Langmuir* **30**, 9053–9062 (2014).
 23. Hecht, L. L. *u. a.* Determination of the ideal surfactant concentration in miniemulsion polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 812–823 (2013).
 24. Özdeğer, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. & Klein, A. Role of the nonionic surfactant triton X-405 in emulsion polymerization of styrene. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **38**, 105–106 (1997).

25. Özdeğer, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. & Klein, A. Role of the nonionic surfactant Triton X-405 in emulsion polymerization. II. Homopolymerization of n-butyl acrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **35**, 3827–3835 (1997).
26. Özdeğer, E., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S. & Klein, A. Role of the nonionic surfactant Triton X-405 in emulsion polymerization. III. Copolymerization of styrene and n-butyl acrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **35**, 3837–3846 (1997).
27. Saiyad, A. H., Bhat, S. G. T. & Rakshit, A. K. Physicochemical properties of mixed surfactant systems: Sodium dodecyl benzene sulfonate with triton X 100. *Colloid Polym. Sci.* **276**, 913–919 (1998).
28. Asua, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Prozess Development. *J. Polym. Sci.* **42**, 1025–1041 (2004).
29. Aguirreurreta, Z., de la Cal, J. C. & Leiza, J. R. Anionic Polymerizable Surfactants and Stabilizers in Emulsion Polymerization: A Comparative Study. *Macromol. React. Eng.* **11**, 1–10 (2017).
30. Guyot, A. & Goux, A. Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of a Maleate-Functional Surfactant. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2289–2296 (1996).
31. Aramendia, E., Barandiaran, M. J., Grade, J., Blease, T. & Asua, J. M. Polymerization of high-solids-content acrylic latexes using a nonionic polymerizable surfactant. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 1552–1559 (2002).
32. ASTM International. Standard Test Method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of Emulsion Vehicles. (1998). doi:10.1520/D2354-98
33. Vanderhoff, J. W., Bradford, E. B. & Carrington, W. K. The transport of water through latex films. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **41**, 155–174 (1973).
34. Winnik, M. A. Latex film formation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 192–199 (1997).
35. Steward, P. A., Hearn, J. & Wilkinson, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **86**, 195–267 (2000).
36. Keddie, J. L., Meredith, P., Jones, R. A. L. & Donald, A. M. Kinetics of film formation in latex studied with ellipsometry and environmental-SEM. *Macromolecules* **28**, 2673–2682 (1995).
37. Sperry, P. R., Snyder, B. S., O'Dowd, M. L. & Lesko, P. M. Role of Water in Particle

- Deformation and Compaction in Latex Film Formation. *Langmuir* **10**, 2619–2628 (1994).
38. Marsh, K. & Bugusu, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *J. Food Sci.* **72**, R39–R55 (2007).
39. Duncan, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *J. Colloid Interface Sci.* **363**, 1–24 (2011).
40. Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E. & Desobry, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **9**, 82–91 (2010).
41. *Abfallwirtschaft in Deutschland 2018 - Fakten, Daten, Grafiken.* (2018).
42. Triantafyllou, V. I., Akrida-Demertzi, K. & Demertzis, P. G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chem.* **101**, 1759–1768 (2007).
43. Rosenmai, A. K. *u. a.* An effect-directed strategy for characterizing emerging chemicals in food contact materials made from paper and board. *Food Chem. Toxicol.* **106**, 250–259 (2017).
44. Suciu, N. A., Tiberto, F., Vasileiadis, S., Lamastra, L. & Trevisan, M. Recycled paper-paperboard for food contact materials: Contaminants suspected and migration into foods and food simulant. *Food Chem.* **141**, 4146–4151 (2013).
45. Van Bossuyt, M., Van Hoeck, E., Vanhaecke, T., Rogiers, V. & Mertens, B. Printed paper and board food contact materials as a potential source of food contamination. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **81**, 10–19 (2016).
46. Geueke, B., Groh, K. & Muncke, J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *J. Clean. Prod.* **193**, 491–505 (2018).
47. Dima, G., Verzera, A. & Grob, K. Migration of mineral oil from party plates of recycled paperboard into foods: 1. Is recycled paperboard fit for the purpose? 2. Adequate testing procedure. *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **28**, 1619–1628 (2011).
48. Europäisches Parlament und Rat. *Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG.* (2004).

49. Die europäische Kommission. *Verordnung (EU) Nr. 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.* (2011).
50. Schuman, T., Wikstr, M. & Rigdahl, M. Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene – butadiene latices 2 . Effects of substrate and polymer characteristics on the properties of coated paperboard. *Prog. Org. Coatings* **51**, 228–237 (2004).
51. *Liquid Film Coating.* (Springer Netherlands, 1997). doi:10.1007/978-94-011-5342-3
52. Andersson, C. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment—a review. *Packag. Technol. Sci.* (2008). doi:10.1002/pts
53. Michiels, D. J. M. High Speed Extrusion Coating with Ethylene Copolymers. *United States Patent* (1988). doi:10.1016/0375-6505(85)90011-2
54. Chemsultants Inc. Manufacturing Pressure-Sensitive Adhesive Products: A Coating and Laminating Process. *Adhesives & Sealants Industry Magazine* (2005).
55. Altug, M. N. An Experimental Investigation of Bevelled Blade Coating for Paper. (Western Michigan University, 1991).
56. Kiiha, T. & Koskinen, J. Curtain coater and method for curtain coating. (2004).
57. *Coatings Technology Handbook.* (Macel Dekker, Ink., 2001).
58. Alam, P. & Toivakka, M. Deflection and plasticity of soft-tip bevelled blades in paper coating operations. *Mater. Des.* **30**, 871–877 (2009).
59. Wang, J. *u. a.* Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Adv. Mater.* **24**, 2874–2878 (2012).
60. Vähä-Nissi, M., Kervinen, K., Savolainen, A., Egolf, S. & Lau, W. Hydrophobic polymers as barrier dispersion coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 1958–1962 (2006).
61. Kimpimäki, T. & Savolainen, A. V. Barrier dispersion coating of paper and board. in *Surface Application of Paper Chemicals* 208–228 (1997). doi:10.1007/978-94-009-1457-5_12
62. Rastogi, V. K. & Samyn, P. Bio-based coatings for paper applications. *Coatings* **5**, 887–930 (2015).
63. Désor, U., Krieger, S. & Müller, H. *Beschichtungen auf Dispersionsbasis.* (Vincentz Network GmbH, 2016).

64. DIN EN ISO 535. Papier und Pappe - Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens - Cobb-Verfahren. (2014).
65. TAPPI 559 pm-96. Grease resistance test for paper and paperboard. (1996).
66. Lesage de la Haye, J. *u. a.* Hydrophilic MacroRAFT-Mediated Emulsion Polymerization: Synthesis of Latexes for Cross-Linked and Surfactant-Free Films. *Macromolecules* **50**, 9315–9328 (2017).
67. Klopffer, M. H. & Flaconnèche, B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. *Oil Gas Sci. Technol.* **56**, 223–244 (2001).
68. Forschungsgemeinschaft für Verpackungs- und Lebensmitteltechnik e.V. „PIM und Oligomere“ - *Bessere Beurteilung der potentiellen Gefährdung des bayerischen Verbrauchers durch Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff.* (2018).
69. Fick, A. Ueber Diffusion. *Ann. der Phys. und Chemie* **170**, 59–86 (1855).
70. Helmroth, E., Rijk, R., Dekker, M. & Jongen, W. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends Food Sci. Technol.* **13**, 102–109 (2002).
71. Arvanitoyannis, I. S. & Bosnea, L. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **44**, 63–76 (2004).
72. Kurth, K.-J. Entwicklung von maßgeschneiderten Papierbeschichtungen. (Universität Hamburg, 2018).
73. Sigma Aldrich. Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/polymer-science/thermal-transitions-of-homopolymers.html>. (Zugegriffen: 1. Februar 2019)
74. StatEase. Design-Expert - General Sequence of Analysis. (2019). Verfügbar unter: <https://www.statease.com/docs/v11/contents/analysis/general-sequence-of-analysis/>. (Zugegriffen: 28. August 2019)
75. Bloch, D. Inline-Trübungsmessungen von Emulsionspolymerisationen: Implementierung als Prozessüberwachung. (2017).
76. van den Brink, M., Pepers, M., van Herk, A. M. & German, A. L. Emulsion (Co) Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate Monitored by On-line Raman Spectroscopy. *Macromol. Symp.* **126**, 121–126 (2000).

-
77. Brun, N. *u. a.* In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. Multi-scale approach of homogeneous and heterogeneous polymerization processes. *J. Raman Spectrosc.* **44**, 909–915 (2013).
78. Chen, L., Bao, Z., Fu, Z. & Li, W. Characterization and particle size control of acrylic polymer latex prepared with green surfactants. *Polym. from Renew. Resour.* **6**, 65–74 (2015).
79. Elsner, H. *Kaolin in Deutschland.* (2017).
80. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers.* **1**, (Springer US, 1985).
81. Hwa, J. C. H. Mechanism of film formation from latices. Phenomenon of flocculation. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **2**, 785–796 (1964).
82. Quéré, D. Non-sticking drops. *Reports Prog. Phys.* **68**, 2495–2532 (2005).
83. Furton, K. G. & Norelus, A. Determining the Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Solutions. *J. Chem. Educ.* **70**, 254–257 (1993).
84. Schwenck, J. O. Synthese von Emulsionscopolymerisaten und Charakterisierung dieser im Hinblick auf die Beschichtungseigenschaften. (Universität Hamburg, 2017).
85. Brandt, M. Herstellung von Emulsionspolymerisaten für Beschichtungen. (Universität Hamburg, 2017).
86. Keddie, J. L. & Routh, A. F. *Fundamentals of Latex Film Formation.* (Springer Netherlands, 2010).
87. Hamaide, T., Zicmanis, A., Monnet, C. & Guyot, A. Synthesis and NMR characterization of new poly(ethoxyalkyl) maleates. *Polym. Bull.* **33**, 133–139 (1994).
88. Aramendia, E. *u. a.* Incorporation of a new alkenyl-based nonionic surfmer into acrylic latexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 4202–4211 (2004).
89. Dade, N. Einfluss der Prozessführung auf die Produkteigenschaften bei der halbkontinuierlichen Emulsionscopolymerisation von Styrol , n -Butylacrylat und Acrylsäure. (Universität Hamburg, 2018).
90. Qingdao Echemi Technology Co. Ltd. Weekly Price. Verfügbar unter: <https://www.echemi.com/weekly-price-list.html?keywords=>. (Zugegriffen: 11. Dezember 2019)
91. StatEase. Response Surface Designs. (2019). Verfügbar unter:

- <https://www.statease.com/docs/v11/designs/rsm/>. (Zugegriffen: 5. Dezember 2019)
92. Jung, G. & Kleeberg, W. Epoxide determination in epoxide resins. *Kunststoffe* **51**, 714–715 (1961).
 93. Zhang, X. & Tanaka, H. Copolymerization of glycidyl methacrylate with styrene and applications of the copolymer as paper-strength additive. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 334–339 (2001).
 94. Butan-2-on. *Römpp Enzyklopädie Online, Thieme Verlag* (2019). Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-02-03080>. (Zugegriffen: 24. Juni 2019)
 95. Wang, Y. *u. a.* Novel biological hydrogel: Swelling behaviors study in salt solutions with different ionic valence number. *Polymers (Basel)*. **10**, (2018).
 96. Tobita, H., Kimura, K., Fujita, K. & Nomura, M. Crosslinking kinetics in emulsion copolymerization of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate. *Polymer (Guildf)*. **34**, 2569–2574 (1993).
 97. Bajpai, S., Rai, J. S. P. & Nigam, I. Swelling behavior of poly(MMA- co -BA- co - PPGDA) polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 2374–2382 (2009).
 98. Chrástová, V., Nguyen, H. S., Bartus, J. & Zarras, P. Emulsion copolymerization of styrene with multifunctional monomer. *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.* **34**, 1311–1323 (1997).
 99. Bouvier-Fontes, L., Pirri, R., Magnet, S., Asua, J. M. & Leiza, J. R. Effect of the diacrylate ester size on the semicontinuous cross-linking emulsion copolymerization of BA. *Macromolecules* **38**, 2722–2728 (2005).
 100. Bouvier-Fontes, L., Pirri, R., Arzamendi, G., Asua, J. M. & Leiza, J. R. Branching and crosslinking in emulsion polymerization. *Macromol. Symp.* **206**, 149–164 (2004).
 101. Bouvier-Fontes, L., Pirri, R., Asua, J. M. & Leiza, J. R. Seeded Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate with Cross-Linkers. *Macromolecules* **38**, 1164–1171 (2005).
 102. Czichos, H. & Habig, K. *Tribologie-Handbuch*. (Vieweg-Teubner Verlag, 2010).
 103. Encyclopedia of Tribology. in *Encyclopedia of Tribology* (Hrsg. Wang, Q. J. & Chung, Y.-W.) (Springer US, 2013). doi:10.1007/978-0-387-92897-5

104. Sultanova, N. G., Kasarova, S. N. & Nikolov, I. D. Characterization of optical properties of optical polymers. *Opt. Quantum Electron.* **45**, 221–232 (2013).
105. TAPPI 441 om-98. Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). (1998).
106. ASTM D724 – 99. Standard test method for surface wettability of paper (Angle-of-contact method). *ASTM Int.* **D724**, 1–4 (2003).

11 Anhang

11.1 Gefahrstoffverzeichnis

Die verwendeten Chemikalien sowie ihre Gefahrstoffkennzeichnung und der Hersteller, von dem diese bezogen wurden, sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.

Tabelle 11.1: Verwendete Chemikalien.

Substanz und CAS Nummer	GHS-Piktogramm und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Hersteller
Acrylsäure 79-10-7	GHS 02, 05, 07, 09 Gefahr	226, 332, 312, 302, 314, 335, 400	210, 261, 273, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	Sigma Aldrich
Ammonium- peroxodisulfat 7727-54-0	GHS 03, 07, 08 Gefahr	272, 302, 315, 317, 319, 334, 335	220, 261, 280, 305+351+338, 342+311	Alfa Aesar
2-Butanon 78-93-3	GHS 02, 07 Gefahr	225, 319, 336, EUH066	210, 305+351+338, 403+233	Merck
n-Butylacrylat 141-32-2	GHS 02, 07 Gefahr	226, 302+312+332, 315, 317, 319, 335, 412	261, 273, 280, 305+351+338	VWR
Dimethylsul- foxid 67-68-5	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Fisher Scientific
1-Dodecanol 112-53-8	GHS 07, 09 Achtung	319, 410	305+351+338	Merck
2-Ethylhexylac- rylat 103-11-7	GHS 07 Achtung	315, 317, 335, 412	273, 280, 304+340+312, 333+313	Alfa Aesar

Anhang

Substanz und CAS Nummer	GHS-Pikto- gramm und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Hersteller
Ethylendime- thacrylat 97-90-5	GHS 07 Achtung	317, 335	280, 304+340+312, 333+313	Merck
Glycidylme- thacrylat 106-91-2	GHS 05, 06,08 Gefahr	302, 311, 314, 317, 335, 341, 350, 360F, 372	-	Sigma Aldrich
n-Heptan 142-82-5	GHS 02, 07, 08, 09 Gefahr	225, 304, 315, 336, 410	210, 240, 273, 301+330+331, 302+352, 403+233	Grüssing
Hydroxyethyl- cellulose 9004-62-0	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch ge- mäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Sigma Aldrich
Kaolin 1332-58-7	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch ge- mäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Barrisurf LX
Maleinsäurean- hydrid 108-31-6	GHS 05, 07, 08 Gefahr	302, 314, 317, 334, 372	260, 280, 284, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 342+311	Merck
Maxemul 5011	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch ge- mäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Croda
Maxemul 6106	GHS 05 Gefahr	315, 318	264, 280, 302+352, 305+351+338, 308+310	Croda
4-Methoxy- phenol 150-76-5	GHS 07, 08 Achtung	302, 317, 319, 361d, 412	201, 273, 280, 308+313, 333+313, 337+313	Sigma Aldich

Anhang

Substanz und CAS Nummer	GHS-Pikto- gramm und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Hersteller
Methylmethac- rylat 80-62-6	GHS 02, 07 Gefahr	225, 315, 317, 335	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 403+235	Acros
Natriumdode- cylbenzolsulfo- nat 25155-30-0	GHS 05, 07 Gefahr	302, 315, 318	280, 301+312+330, 305+351+338+3 10	Sigma Aldrich
Natriumhydro- gencarbonat 144-55-8	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch ge- mäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Sigma Aldrich
Rizinusöl 8001-79-4	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch ge- mäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008			Fischer Chemi- cal
Styrol 100-42-5	GHS 02, 07, 08 Gefahr	226, 332, 315, 319, 361d, 372	210, 302+352, 305+351+338, 314	VWR
Tetrahydro- furan 109-99-9	GHS 02, 07, 08 Gefahr	225, 302, 319, 335, 351, EUH019	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235	VMP
Toluol 108-88-3	GHS 02, 07, 08 Gefahr	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+310+330, 302+352, 314, 403+233	BCD
Triton X-405 9036-19-5	-	412	-	Sigma Aldrich

Tabelle 11.2: Auflistung der verwendeten KMR-Substanzen.

CAS-Nr.	Stoffname und Kat.	Verfahren und eingesetzte Menge	Anzahl der Experimente
106-91-2	2,3-Epoxypropylmethacrylat, K: 1B, R: 1B	Emulsionspolymerisation, ~15 mL	41

11.2 Ergebnisse und Modelle der statistischen Versuchsplanung (DoE)

Tabelle 11.3: Versuchsplan und Ergebnisse des Screenings (Kap. 7.2). m% = Massenanteil in Prozent bezogen auf die eingesetzte Menge Monomer, mol% = molarer Anteil in Prozent bezogen auf das Monomer. Durchgestrichene Werte wurden für die Erstellung eines Modells nicht berücksichtigt.

Styrol [mol%]	SDBS [m%]	APS [m%]	AA [m%]	<i>d</i> [nm]	MFT [°C]	T _g [°C]	PVK [%]	θ ₅ [°]	θ ₆₀ [°]	R [°·s ⁻¹]	Kit 9
0.7	12	0.5	3	59.76	40	46.25	46	0	0	-	2
0.8	9	1	1.5	58.97	70	67.96	0	75	36	0.71	3
0.9	6	0.5	0	61.28	80	84.4	0	106	51	0.99	1
0.7	6	1.5	3	57.02	80	44.59	18	53	37	0.29	1
0.8	9	1	1.5	57.04	64	63.66	18	33	0	0.59	2
0.8	9	1	1.5	55.16	65	63.95	0	43	10	0.59	3
0.9	12	0.5	3	59.01	80	86.37	33	71	7	1.17	4
0.7	12	0.5	0	55.52	47	43.22	45	30	23	0.11	2
0.9	12	1.5	3	54.59	80	86.91	33	38	19	0.34	1
0.9	6	1.5	0	56.57	80	83.53	0	85	51	0.63	4
0.9	6	0.5	3	60.17	80	84.27	0	90	73	0.3	2
0.7	6	1.5	0	54.33	45	43.99	18	53	33	0.36	3
0.9	12	0.5	0	53.19	80	83.33	0	51	0	0.92	-
0.7	12	1.5	0	49.46	38	43.47	18	0	0	-	5
0.7	6	0.5	0	61.54	45	45.11	58	52	0	0.94	3
0.9	12	1.5	0	49.67	80	83.44	18	91	39	0.94	-
0.7	12	1.5	3	58.99	44	51.18	47	14	7	0.12	1
0.9	6	1.5	3	55.09	80	84.97	18	113	76	0.66	2
0.7	6	0.5	3	62.84	60	49.13	46	55	35	0.36	6

Anhang

Tabelle 11.4: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Partikelgröße (d)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Partikelgröße [nm] =	Partikelgröße [nm] =	p-Wert	F-Wert
+ 69.64	+ 56.85		
- 1.08 · B	- 1.79 · B	0.0005	20.72
- 4.70 · C	- 2.35 · C	< 0.0001	35.67
- 1.81 · D	+ 1.62 · D	0.0010	16.95
+ 0.32 · B · D	+ 1.44 · B · D	0.0025	13.48
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.7558	0.6293
$R^2 = 0.86$	Adj. $R^2 = 0.82$	Pred. $R^2 = 0.74$	

Tabelle 11.5: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Glasübergangstemperatur (T_g)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
T_g [°C] =	T_g [°C] =	p-Wert	F-Wert
-89.89	+ 65.25		
+ 193.93 · A	+ 19.39 · A	< 0.0001	1249
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.6803	0.8120
$R^2 = 0.99$	Adj. $R^2 = 0.99$	Pred. $R^2 = 0.98$	

Tabelle 11.6: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **MFT**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
MFT [°C] =	MFT [°C] =	p-Wert	F-Wert
-74.02	+ 63.38		
+ 171.75 · A	+ 17.17 · A	< 0.0001	199.3
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.3438	2.3
$R^2 = 0.93$	Adj. $R^2 = 0.92$	Pred. $R^2 = 0.90$	

Tabelle 11.7: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Kontaktwinkel nach 5 s (θ_5)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
θ_5 [°] =	θ_5 [°] =	p-Wert	F-Wert
-80.08	+ 55.42		
+ 242.5 · A	+ 24.25 · A	< 0.0001	39.09
- 6.50 · B	- 19.50 · B	0.0001	25.27
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.8664	0.4287
$R^2 = 0.80$	Adj. $R^2 = 0.78$	Pred. $R^2 = 0.73$	

Tabelle 11.8: Modell zur Beschreibung der **Benetzungsrate (R)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
R [$^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$] =	R [$^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$] =	p-Wert	F-Wert
+ 0.10	+ 0.80		
+ 0.08 · B	+ 0.23 · B	0.0639	5.14
Model	Nicht signifikant	0.0639	5.14
R ² = 0.46	Adj. R ² = 0.37	Pred. R ² = 0.11	

Tabelle 11.9: Modell zur Beschreibung der **Klassifizierung des Fett-Tests** mit Kit-Lösung 9.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
ln(Kit 9 + 0.3) [-] =	ln(Kit 9 + 0.3) [-] =	p-Wert	F-Wert
+ 0.45	+ 0.98		
+ 0.68 · C	- 0.04 · C	0.6863	0.1707
+ 0.41 · D	- 0.14 · D	0.1634	2.18
- 0.50 · C · D	- 0.38 · C · D	0.0017	15.41
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.2566	3.28
R ² = 0.59	Adj. R ² = 0.49	Pred. R ² = 0.25	

Tabelle 11.10: Historische statistische Auswertung der Daten von S-EHA(-AA) Copolymeren (Kap.7.3.1).

m% = Massenanteil in Prozent bezogen auf die eingesetzte Menge Monomer, mol% = molarer Anteil in Prozent bezogen auf das Monomer.

Styrol [mol%]	SDBS [m%]	AA [m%]	θ₅ [°]
0.7	6	0	58
0.9	6	0	99
0.7	12	0	0
0.9	12	0	0
0.7	6	3	53
0.7	12	3	19
0.9	6	3	95
0.9	12	3	51
0.8	6	3	63
0.8	6	0	43
0.7	6	3	50
0.6	6	0	52
0.5	6	0	54

Anhang

Tabelle 11.11: Historisches Modell zur Beschreibung der **Kontaktwinkels θ_5** .

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\theta_5 [^\circ] =$ + 108 - 7.58 · B	$\theta_5 [^\circ] =$ + 40.25 - 22.75 · B	p-Wert 0.0044	F-Wert 12.73
Lack of Fit $R^2 = 0.54$	Nicht signifikant Adj. $R^2 = 0.49$	0.0741 Pred. $R^2 = 0.33$	110

Tabelle 11.12: Historische Auswertung der Daten von MMA-BA-(-AA) Copolymeren (Kap.7.3.1).
m% = Massenanteil in Prozent bezogen auf die eingesetzte Menge Monomer, mol% = molarer Anteil in Prozent bezogen auf das Monomer.

MMA [mol%]	AA [m%]	Kit 9
0.6	3	1
0.6	0	2
0.5	0	2
0.7	0	3
0.8	0	5
0.9	0	6

Tabelle 11.13: Modell zur Beschreibung der **Klassifizierung des Fett-Tests** mit Kit-Lösung 9.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Kit 9 = - 5.14 + 0.12 · A	Kit 9 = + 3.37 + 2.43 · A	p-Wert 0.0089	F-Wert 22.61
$R^2 = 0.85$	Adj. $R^2 = 0.81$	Pred. $R^2 = 0.62$	

Anhang

Tabelle 11.14: Versuchsplan und Ergebnisse des S-BA-GMA Versuchsplans (Kap.7.4). mol% = molarer Anteil in Prozent bezogen auf das Monomer, cmc = Vielfaches der kritischen Mizellenbildungskonzentration. Durchgestrichene Werte wurden für die Erstellung eines Modells nicht berücksichtigt.

Styrol [mol %]	GMA [mol %]	SDBS [cmc]	Triton [cmc]	d [nm]	T_g [°C]	η [Pa·s] ·10 ⁻³	η_{HEC} [Pa·s] ·10 ⁻³	θ_5 [°]	θ_{60} [°]	Cobb ₆₀ [g·m ⁻²]	Kit 9
50	0	1	2	-	8	15	1000	-	-	120	0
20	5	4	10	268	-21	9	456	80	79	1.25	150
20	0	4	2	-	-32	15	1000	-	-	120	0
50	5	1	2	637	11	6	480	75	73	0.8	300
20	0	4	10	264	-33	8	251	82	78	106	0
20	0	1	2	-	-	15	1000	-	-	120	0
35	2.5	2.5	6	434	-13	6	240	79	76	1.1	0
50	0	1	10	382	9	7	378	77	72	10.25	0
50	5	4	10	302	13	7	599	75	72	1.1	11
50	5	4	2	361	13	6	222	76	73	1.65	100
50	0	4	2	-	10	15	1000	-	-	8.8	0
35	2.5	2.5	6	424	-9	7	283	82	81	1.4	4
20	5	1	10	344	-25	8	339	87	86	1.5	300
50	0	4	10	269	7	9	782	82	80	0.8	0
50	5	1	10	368	13	8	325	79	78	0.8	38
20	0	1	10	358	-31	8	733	90	87	10	0
20	5	1	2	669	-24	7	532	87	85	0.8	300
35	2.5	2.5	6	41	-8	7	506	82	81	1.3	2
20	5	4	2	434	-25	6	615	-	-	4.2	300

Tabelle 11.15: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der Partikelgröße (d).

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Partikelgröße [nm] =	Partikelgröße [nm] =	p-Wert	F-Wert
+ 825	+ 423		
- 99.2 · C	- 85.7 · C	< 0.0001	169
- 43.3 · D	- 103 · D	< 0.0001	251
+ 7.01 · C · D	+ 42.1 · C · D	< 0.0001	40.8
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.1651	5.43
$R^2 = 0.97$	Adj. $R^2 = 0.97$	Pred. $R^2 = 0.93$	

Anhang

Tabelle 11.16: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Glasübergangstemperatur (T_g)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
T_g [°C] =	T_g [°C] =	p-Wert	F-Wert
- 56.5	- 8.84		
+ 1.27 · A	+ 19.1 · A	< 0.0001	1449
+ 1.20 · B	+ 3.00 · B	< 0.0001	35.61
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.8442	0.4646
$R^2 = 0.99$	Adj. $R^2 = 0.99$	Pred. $R^2 = 0.99$	

Tabelle 11.17: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Viskosität (η)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Viskosität [mPa·s] =	Viskosität [mPa·s] =	p-Wert	F-Wert
+ 16.8	+ 9.31		
- 2.19 · B	- 2.19 · B	< 0.0001	198
- 0.88 · D	- 1.31 · D	< 0.0001	71.2
+ 0.22 · B · D	+ 2.19 · B · D	< 0.0001	198
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.5453	1.19
$R^2 = 0.97$	Adj. $R^2 = 0.96$	Pred. $R^2 = 0.95$	

Tabelle 11.18: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Viskosität nach der Zugabe von HEC ($\eta(\text{HEC})$)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Viskosität [mPa·s] =	Viskosität [mPa·s] =	p-Wert	F-Wert
+ 1116	+ 607		
- 129.1 · B	- 161 · B	0.0016	15.2
- 58.00 · D	- 124 · D	0.0094	9.06
+ 10.79 · B · D	+ 108 · B · D	0.0204	6.84
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.4929	1.39
$R^2 = 0.69$	Adj. $R^2 = 0.62$	Pred. $R^2 = 0.43$	

Tabelle 11.19: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Kontaktwinkel nach 5 s (θ_5)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\theta_5 [^\circ] =$	$\theta_5 [^\circ] =$	p-Wert	F-Wert
+ 99.9	+ 80.9		
- 0.46 · A	- 3.60 · A	0.0004	26.3
- 4.24 · C	- 1.74 · C	0.0325	6.15
+ 0.09 · A · C	+ 1.98 · A · C	0.0182	7.94
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.4609	1.50
$R^2 = 0.82$	Adj. $R^2 = 0.76$	Pred. $R^2 = 0.63$	

Tabelle 11.20: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Kontaktwinkel nach 60 s (θ_{60})**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\theta_{60} [^\circ] =$	$\theta_{60} [^\circ] =$	p-Wert	F-Wert
+ 98.3	+ 78.7		
- 0.47 · A	- 3.71 · A	0.0019	17.4
- 4.40 · C	- 1.83 · C	0.0670	4.22
+ 0.09 · A · C	+ 2.05 · A · C	0.0441	5.30
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.6406	0.858
$R^2 = 0.75$	Adj. $R^2 = 0.68$	Pred. $R^2 = 0.52$	

Tabelle 11.21: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung des Wasserabsorptionsvermögens über den **Cobb₆₀** Wert.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] =$	$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] =$	p-Wert	F-Wert
+ 0.19	+ 0.55		
+ 0.14 · B	+ 0.36 · B	< 0.0001	67.03
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.0895	10.59
$R^2 = 0.81$	Adj. $R^2 = 0.80$	Pred. $R^2 = 0.75$	

Anhang

Tabelle 11.22: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Klassifizierung des Fett-Tests** mit Kit-Lösung 9.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) [-] =$	$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) [-] =$	p-Wert	F-Wert
- 0.52	+ 0.78		
+ 0.52 · B	+ 1.31 · B	< 0.0001	163
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.8925	0.3807
$R^2 = 0.91$	Adj. $R^2 = 0.91$	Pred. $R^2 = 0.86$	

Tabelle 11.23: Versuchsplan und Ergebnisse der Erweiterung des S-BA-GMA Versuchsplans zu Tabelle 11.14 (Kap. 7.4.3). mol% = molarer Anteil in Prozent bezogen auf das Monomer, cmc = Vielfaches der kritischen Mizellenbildungskonzentration.

Styrol [mol%]	GMA [mol%]	SDBS [cmc]	Triton [cmc]	d [nm]	T_g [°C]	MFT [°C]	Cobb₆₀ [g·m ⁻²]	Kit 9
20	2.5	4	2	344	-29	-	3.55	141
35	2.5	2.5	6	457	-13	-	1.05	8
50	5	2.5	10	370	14	15	0.25	44
35	2.5	2.5	6	454	-4	-	0.65	23
50	0	2.5	6	371	14	11	0.65	7
20	5	4	6	416	-25	-	1.70	185
35	5	4	10	291	-12	-	1.25	43
35	5	1	2	615	-6	-	2.40	300
50	0	4	6	408	11	12	1.40	9
50	2.5	1	2	637	15	17	1.70	12
50	0	2	4	492	11	13	2.05	6
20	0	4	4	426	-32	-	2.15	9
20	0	2	4	459	-33	-	3.20	9
50	0	4	4	358	12	12	2.55	10

Tabelle 11.24: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Partikelgröße (d)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
Partikelgröße [nm] =	Partikelgröße [nm] =	p-Wert	F-Wert
+ 787	+ 425		
- 89.9 · C	- 75.8 · C	< 0.0001	88.8
- 39.3 · D	- 91.6 · D	< 0.0001	109
+ 6.56 · C · D	+ 39.4 · C · D	0.0001	20.5
Lack of Fit	signifikant	0.0145	20.6
$R^2 = 0.91$	Adj. $R^2 = 0.90$	Pred. $R^2 = 0.87$	

Anhang

Tabelle 11.25: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Glasübergangstemperatur (T_g)**.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
T_g [°C] =	T_g [°C] =	p-Wert	F-Wert
- 567.6	- 8.43		
+ 1.34 · A	+ 20.1 · A	< 0.0001	1075
+ 0.91 · B	+ 2.29 · B	0.0012	13.27
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.9301	0.3693
$R^2 = 0.98$	Adj. $R^2 = 0.98$	Pred. $R^2 = 0.97$	

Tabelle 11.26: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung des Wasserabsorptionsvermögens über den **Cobb₆₀** Wert.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] =$	$\frac{1}{\sqrt{\text{Cobb}_{60}}} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] =$	p-Wert	F-Wert
+ 0.20	+ 0.81		
+ 0.01 · A	+ 0.18 · A	0.0092	7.96
+ 0.08 · B	+ 0.20 · B	0.0057	9.16
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.0675	6.95
$R^2 = 0.39$	Adj. $R^2 = 0.34$	Pred. $R^2 = 0.15$	

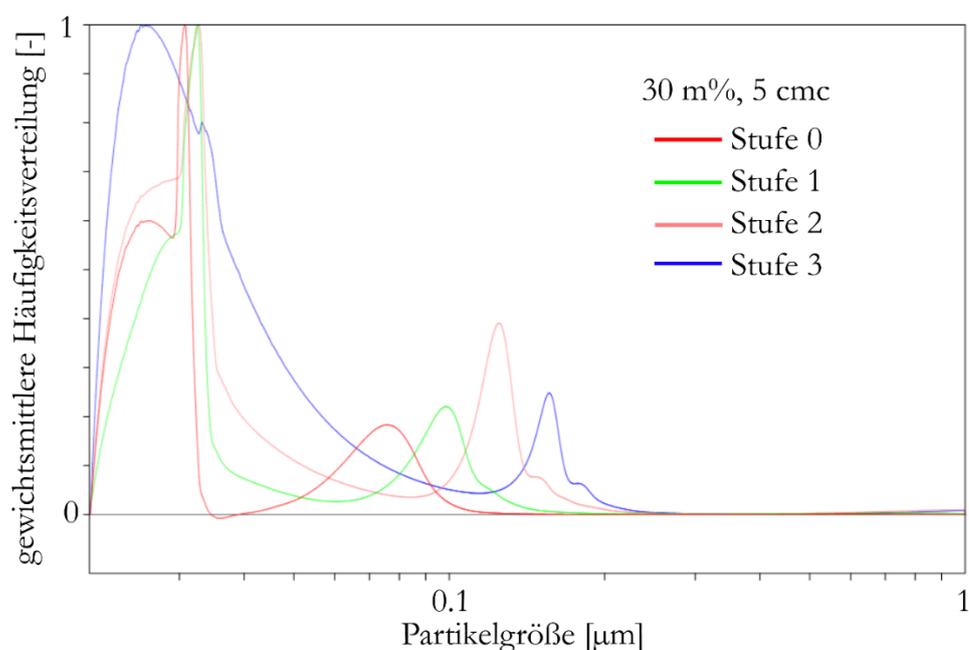
Tabelle 11.27: Modell mit signifikanten Effekten zur Beschreibung der **Klassifizierung des Fett-Tests** mit Kit-Lösung 9.

Tatsächliche Faktoren	Codierte Faktoren	Modellqualität	
$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) [-] =$	$\log_{10}(\text{Kit } 9 + 0.3) [-] =$	p-Wert	F-Wert
+ 0.79	+ 1.14		
+ 0.37 · B	+ 0.92 · B	< 0.0001	68.8
- 0.09 · D	- 0.38 · D	0.0056	9.17
Lack of Fit	Nicht signifikant	0.6393	0.889
$R^2 = 0.78$	Adj. $R^2 = 0.76$	Pred. $R^2 = 0.71$	

11.3 Partikelgrößenverteilung nach der Scheibenzentrifuge

Tabelle 11.28: Gegenüberstellung der mittels DLS und Scheibenzentrifuge erhaltenen Partikelgrößen für Saat-Emulsionscopolymerisationen von S-BA.

Probe	Polymerisationsstufe	d_{DLS} [nm]	$d_{Scheibenzentrifuge}$ [nm]		
			a	b	c
30 m%, 5 cmc	0	62	76	31	26
	1	79	99	32	-
	2	101	125	33	-
	3	131	156	25	-
30 m%, 3 cmc	0	70	83	38	26
	1	92	106	41	35
	2	115	131	41	26
	3	155	166	36	27
35 m%, 5 cmc	0	74	86	39	26
	1	93	112	38	26
	2	124	148	29	-
	3	163	168	41	26
40 m%, 5 cmc	0	101	116	22	-
	1	123	129	60	26

**Abbildung 11.1:** Mittels Scheibenzentrifuge bestimmte Partikelgrößenverteilung der Saat-Emulsionscopolymerisation von S-BA mit einem Ausgangsmonomermassenanteil von 30 % und einer Emulgatorkonzentration von 5 cmc.

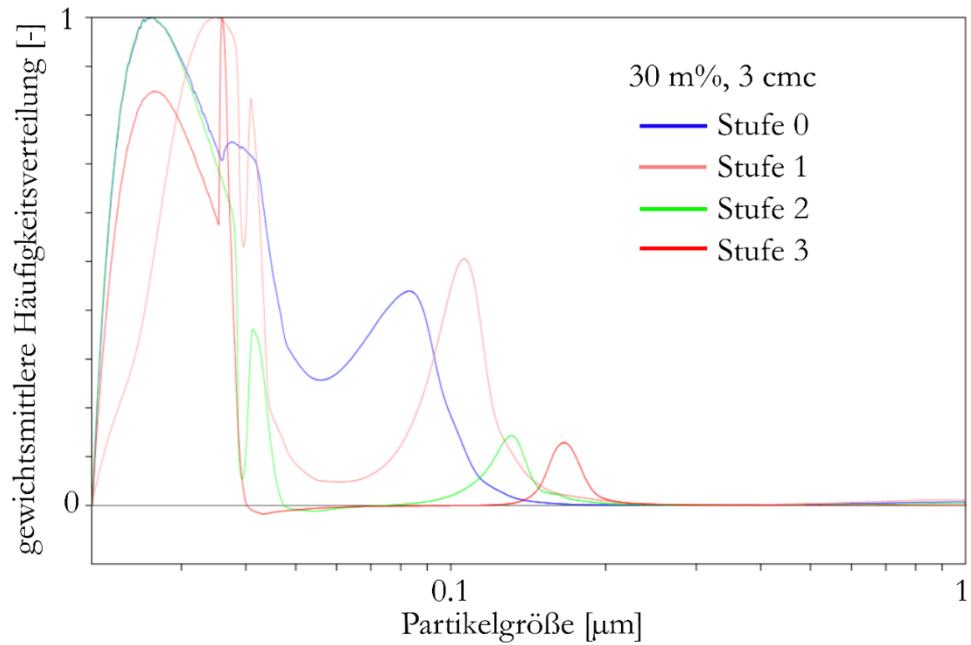


Abbildung 11.2: Mittels Scheibenzentrifuge bestimmte Partikelgrößenverteilung der Saat-Emulsionscopolymerisation von S-BA mit einem Ausgangsmonomermassenanteil von 30 % und einer Emulgatorkonzentration von 3 cmc.

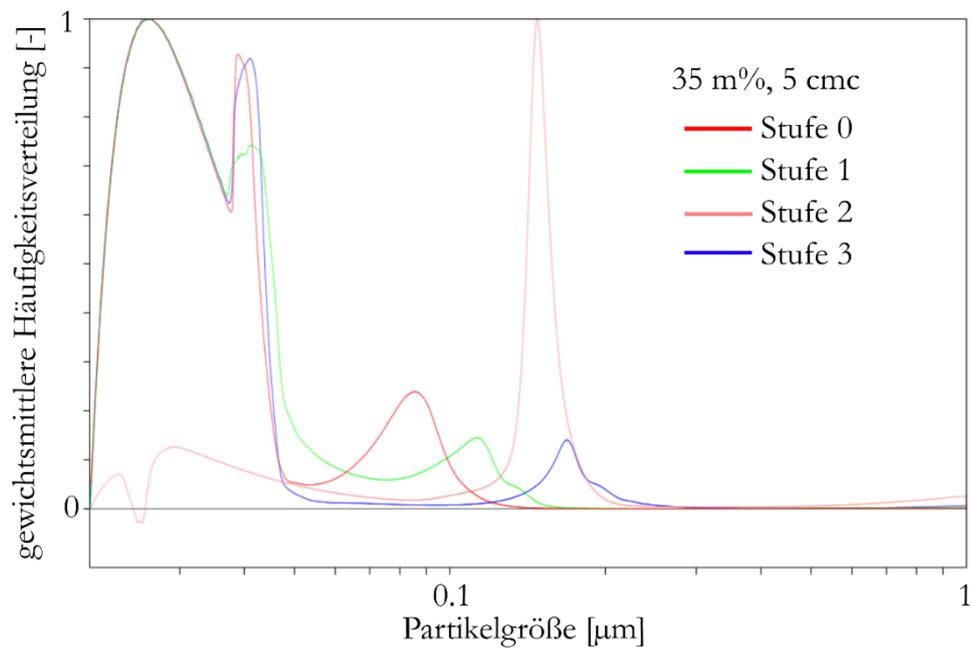


Abbildung 11.3: Mittels Scheibenzentrifuge bestimmte Partikelgrößenverteilung der Saat-Emulsionscopolymerisation von S-BA mit einem Ausgangsmonomermassenanteil von 35 % und einer Emulgatorkonzentration von 5 cmc.

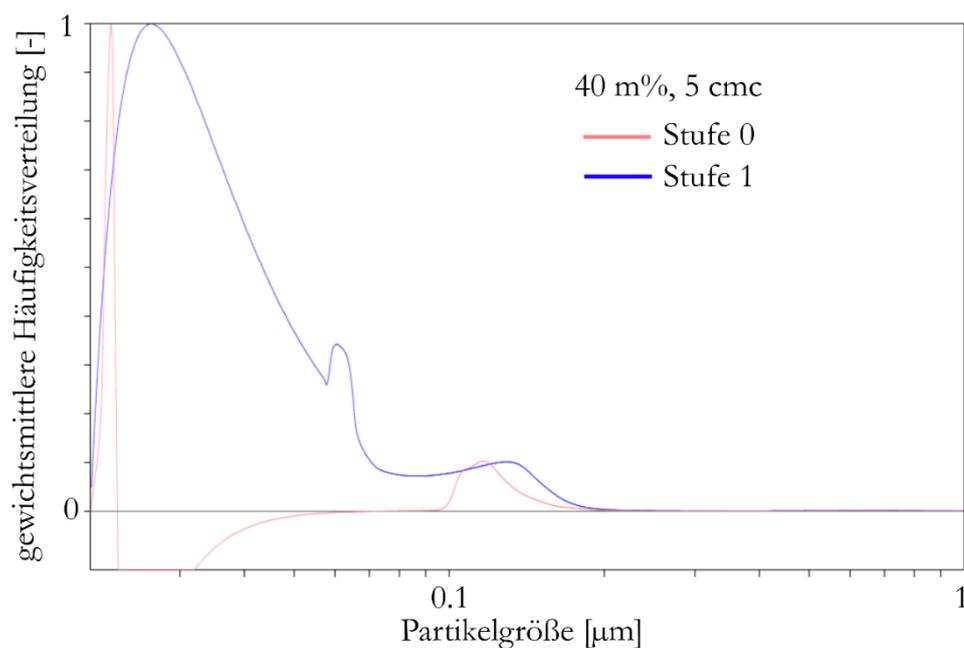


Abbildung 11.4: Mittels Scheibenzentrifuge bestimmte Partikelgrößenverteilung der Saat-Emulsionscopolymerisation von S-BA mit einem Ausgangsmonomermassenanteil von 40 % und einer Emulgatorkonzentration von 5 cmc.

11.4 NMR-Spektren

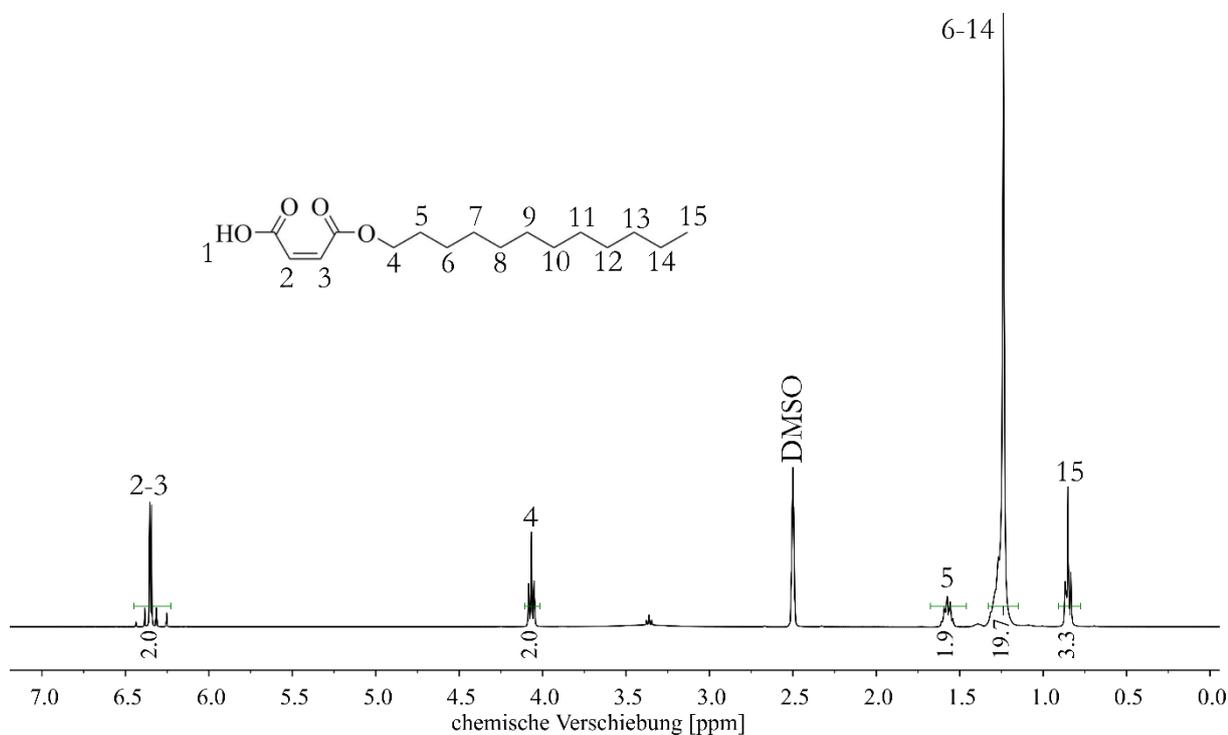


Abbildung 11.5: ^1H -NMR Spektrum von Monododecylmaleat (MDM).

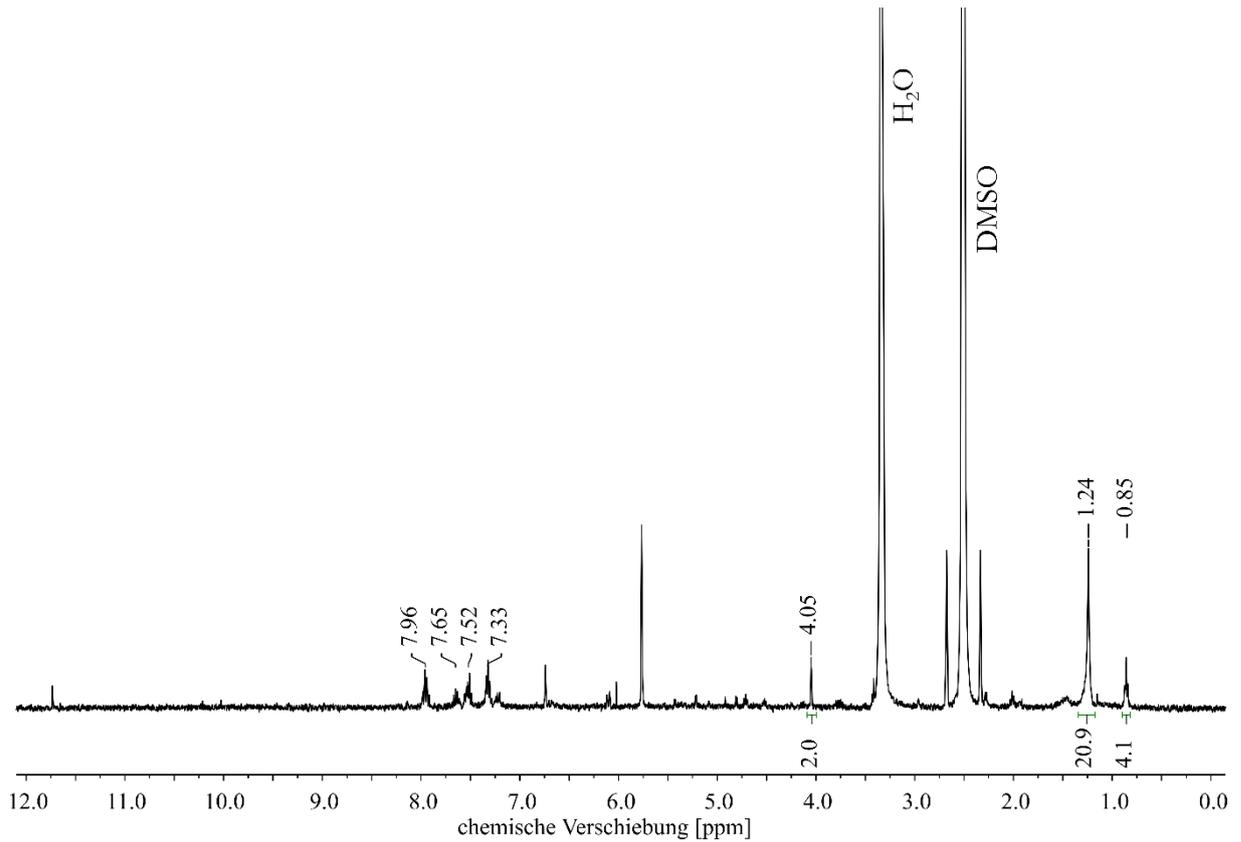


Abbildung 11.6: ^1H -NMR Spektrum der wässrigen Phase der Emulsionscopolymerisation von S-BA mit MDM als Surfmer (KR04).

11.5 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen mit und ohne HEC

Tabelle 11.29: Beeinflussung des Kontaktwinkels der Beschichtungen durch die Zugabe von HEC mit einem Massenanteil von 1.5 % zur Dispersion (Kap. 7.4.5).

Probe	ohne HEC		mit HEC 1.5 %	
	θ_5 [°]	θ_{60} [°]	θ_5 [°]	θ_{60} [°]
MB26	80 ± 4	79 ± 4	87 ± 1	86 ± 2
MB29	75 ± 3	73 ± 4	75 ± 2	74 ± 2
MB31	75 ± 3	72 ± 4	77 ± 3	75 ± 2
MB39	82 ± 7	80 ± 6	78 ± 0	76 ± 0
MB42	82 ± 2	81 ± 2	85 ± 2	83 ± 2
MB43	90 ± 7	87 ± 8	91 ± 1	89 ± 1
MB49	75 ± 1	73 ± 1	74 ± 2	73 ± 1

11.6 Tribologische Untersuchungen

SDBS 4 cmc, Triton 10 cmc

SDBS 1 cmc, Triton 2 cmc

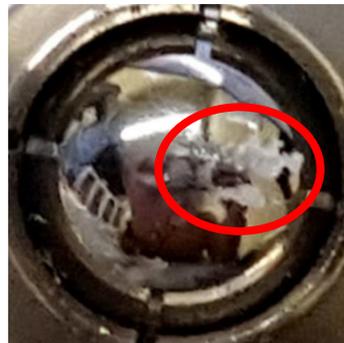
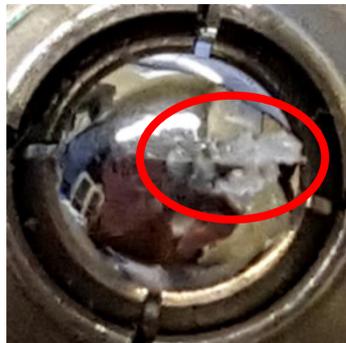
S-BA-GMA
47.5:47.5:5



SDBS 4 cmc, Triton 10 cmc

SDBS 4 cmc, Triton 2 cmc

S-BA-GMA
19:74:5



Maxemul 5011

S-BA-GMA
47.5:47.5:5



SDBS 1 cmc, Triton 2 cmc

+ HEC

S-BA-GMA-AA
46:46:5:3

