

INFOR-Projekt Nr. 137

**Quervernetzte Polymerfilme auf Papier - Herstellung,
Charakterisierung und Untersuchungen zum Einfluss
auf mechanische Papiereigenschaften**

Schlussbericht

Februar 2011

Technische Universität Darmstadt
Ernst-Berl-Institut für
Makromolekulare Chemie und
Papierchemie

Prof. Dr. Markus Biesalski

Projektleiterin:
Dr.-Ing. Melanie Gattermayer

Abschlussbericht

INFOR Projekt 137:

Projektleiter:

Projektbegleitender Ausschuss:

„Quervernetzte Polymerfilme auf Papier“

Prof. Markus Biesalski, Dr. Melanie Gattermayer

Dr. Gerd Papier (Vorsitz, Felix-Schoeller), Dr. Roland Pelzer (BK
Giullini), Dr. Thomas Ullrich (Dresden Papier), Dr. David Croll (PTS)

Zusammenfassung:

Ziel des Projekts war es, funktionale Polymerfilme kovalent auf Papier über einen photo-chemischen Ansatz zu verankern. Hierbei sollten zunächst eine Reihe von Modellpolymeren für eine hydrophobe und eine hydrophile Beschichtung entwickelt werden, um in nachfolgenden Projekten dann gezielt Funktionen in diese Oberflächenfilme zu implementieren, wodurch sich eine Reihe interessanter Coatings für Spezialpapiere herstellen lassen sollten. Mittels freier radikalischer Polymerisation wurden photo-reaktive Polymere auf der Basis von Acrylamiden (hydrophil) und Styrol (hydrophob) hergestellt. Der Einbau einer photo-reaktiven Komponenten (Benzophenon) konnte über die Zusammensetzung der Monomere kontrolliert werden und in Bereichen 1mol% bis 10mol% im Copolymer eingestellt werden. Als Papiersubstrate wurden ungestrichene Filterpapiere (Whatman) sowie unterschiedliche Photopapiere (Felix Schoeller) eingesetzt. In ersten Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich die Polymere in homogener Weise durch ein Spraycoating Verfahren auf/einbringen lassen. Während auf den ungestrichenen Papieren die Polymere sich im gesamten Papier verteilen, bleiben die aufgetragenen Coatings in den gestrichenen Papieren im Deckstrich. Letzteres konnte durch Verwendung eines speziell hergestellten, fluoreszenzmarkierten Acrylamid-Copolymer gezeigt werden. Nach Belichtung mit UV-Licht verbleiben die Polymere infolge der kovalenten Anbindung im Papier bzw. im Strich. Die Modifizierung von Papieren hat keinen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, womit Letztere durch entsprechende Prozessführung im Primärbereich (Papierherstellung) eingestellt werden kann und ein subsequentes Coating sich auch technologisch realisieren lassen sollte.

Während der Laufzeit des Projekts wurden 2 Diplomarbeiten sowie 2 Bachelorarbeiten angefertigt (alle Arbeiten sind als pdf diesem Bericht für Details zu den Untersuchungen angehängt). Insofern der Forschungsrat die Freigabe erteilt, sollen die Resultate aus diesen Arbeiten in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht werden. Die Weiterführung des Projekts ist zweigeteilt: zum einen gehen wir mit diesem Vorhaben, gemeinsam mit Herrn Kollegen, Prof. S. Kleemann, Hochschule München und unterstützt durch INFOR 154 (NV), der Frage nach, inwieweit sich aus den von uns entwickelten Polymeren neue Ansätze zur Nassverfestigung ableiten lassen. Hier wird ab Mai 2011 Herr Michale Jocher eine Doktorarbeit anfertigen. Zum anderen sind wir zur Zeit in Vorbereitung eines DFG Antrags „Mikrostrukturierte Papiere durch ultradünne Polymercoatings für den Einsatz in der Mikrofluidik“. Gemeinsam mit der Gruppe von Prof. Rühle (Freiburg) sollen hier durch dünne Polymercoatings an Papiergrenzflächen neuartige, funktionale Papiere beforscht werden, deren Einsatz man sich in der medizinischen Diagnostik und anderen mikrofluidischen Anwendungen vorstellen kann.

Insgesamt kann man also sagen, dass das vorliegende Projekt mit Hilfe der Anschubfinanzierung durch den INFOR Forschungsrat zu interessanten Ergebnissen geführt hat, auf deren Basis die Weiterführung sowohl in anwendungsnahen Fragen, als auch in spannender Grundlagenforschung geradezu zwingend erscheint und sich absehbar neue, auch technologisch hochinteressante Systeme erwarten lassen.

Ergebnisse und Diskussion:

Polymersynthesen und Coatings. Es wurden zunächst Modellpolymersysteme mittels radikalischer Polymerisation hergestellt (Abbildung 1, Details zur Synthese können den Diplomarbeiten entnommen werden [1 und 2]) und über ein Spraycoatingverfahren auf Papier (hier: ungestrichenes Filterpapier, Whatman, bzw. Chromatographiepapier, VWR) übertragen. Als hydrophiles Modellsystem wurde ein Copolymer aus Benzophenonmethacrylat (MABP) und Dimethylacrylamid (DMAA) synthetisiert, als hydrophobes Modellpolymer, wurde ein Copolymer aus Benzophenonmethacrylat (MABP) und Styrol hergestellt. In Referenzuntersuchungen hat sich das Spray-Coating als gutes Verfahren erwiesen, homogene Polymerfilme auf Papier aufzubringen.[1]

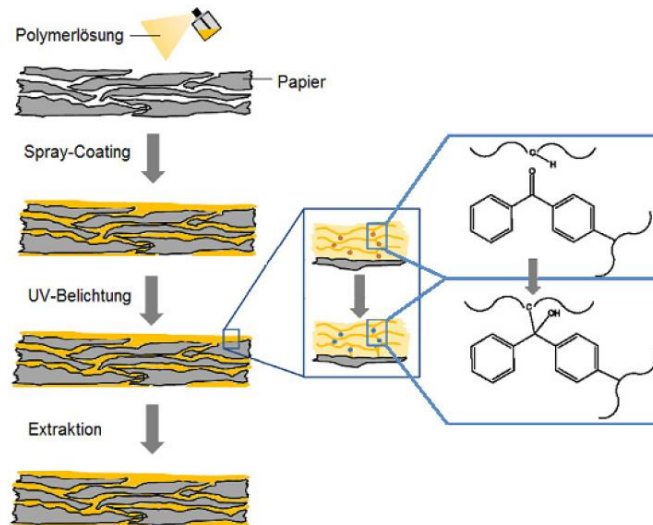


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Modifizierung von Papier mit photo-reaktiven Polymeren durch Spracoating sowie photochemische Vernetzung der hergestellten und verwendeten Modellpolymere. Letztere wurden auf Basis von Polystyrol (hydrophob) und Polyacrylamiden (hydrophil) synthetisiert. Details zur Polymersynthese und zum Beschichtungsverfahren können zwei Diplomarbeiten ([1] und [2]) entnommen werden.

Belichtet man die Polymerfilme nach Übertrag auf das Papier, so werden sie kovalent an das Papier gebunden und gleichzeitig in sich vernetzt. Der Grad der Vernetzung hängt von der Wellenlänge/Belichtungsdauer ab und ist durch die Konzentration der MABP-Gruppen im Polymer limitiert. Im vorliegenden Fall wurden Polymere mit MABP Konzentrationen von 1-10 mol% im Copolymer verwendet und bei 365nm bis zum 4-fachen der Halbwertszeit der BP-Anregung belichtet.[1] Danach wurden die Blätter in einem guten Lösungsmittel für das Polymere extrahiert, um nicht gebundenes Material zu entfernen. Nach Aufbringen der ersten Schicht wurden in analoger Weise weitere Schichten übertragen und photo-chemisch angebunden. Abbildung 2 zeigt die apparenten, über TEM ermittelten, trockenen Schichtdicken eines PS-Coatings und die dazugehörige transferierten Flächengewichte der trockenen Filme als Funktion der Zahl der Beschichtungsschritte. Man erkennt, dass die Schichtdicke linear mit der Zahl der Beschichtungsschritte von unter 5 g/m^2 bis über 35 g/m^2 in reproduzierbarer Weise einstellbar ist.[1]

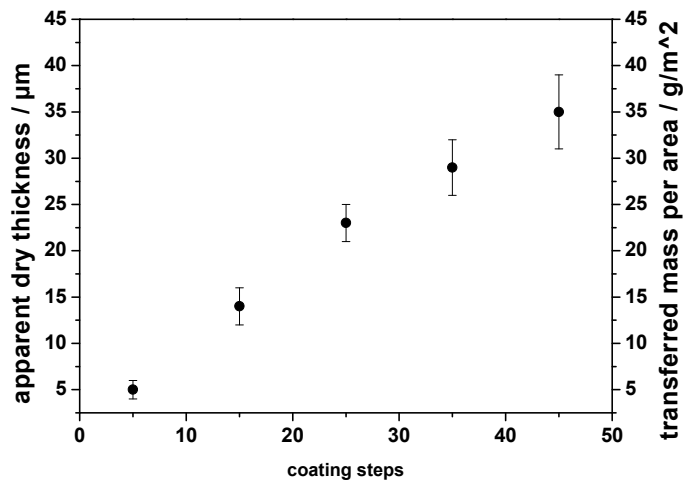


Abbildung 2: Apparente Filmdicke sowie transferierte Flächemasse an Polymer als Funktion der Zahl an Coatingschritten.

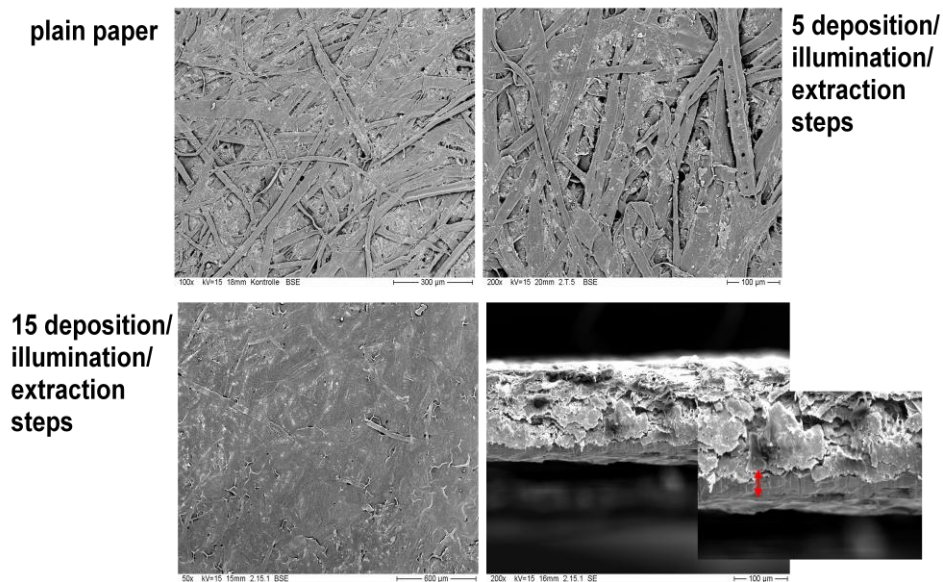


Abbildung 3: TEM Aufnahmen von ungestrichenen Filterpapieren vor und nach Aufsprühen von photo-reaktiven Modellpolymeren.

Die Homogenität der Filme auf dem Papier kann mit elektronenmikroskopischen Methoden gezeigt werden (Abbildung 3; PS-beschichtetes Papier). Weitere Untersuchungen wurden durchgeführt, um die chemische (kovalente) Verankerung der Filme auf Papier nachzuweisen. Hierzu wurden Papiere mit PS-Copolymer beschichtet und mit sowie ohne Belichtung in einem guten Lösungsmittel (THF) für das Polymere extrahiert. In Abbildung 4 sind die relative Änderung der trockenen Masse der beschichteten Papiere ohne Belichtung (rot) sowie mit Belichtung (grün) als Funktion der Extraktionszyklen dargestellt. Da Polymerfilme, die nicht belichtet wurden, an der Paperoberfläche nur durch physikalische Wechselwirkungen festgehalten werden, lässt sich das Polymer nahezu vollständig vom Papier wieder extrahieren. Kovalent gebundene Filme bleiben unter diesen Bedingungen stabil.

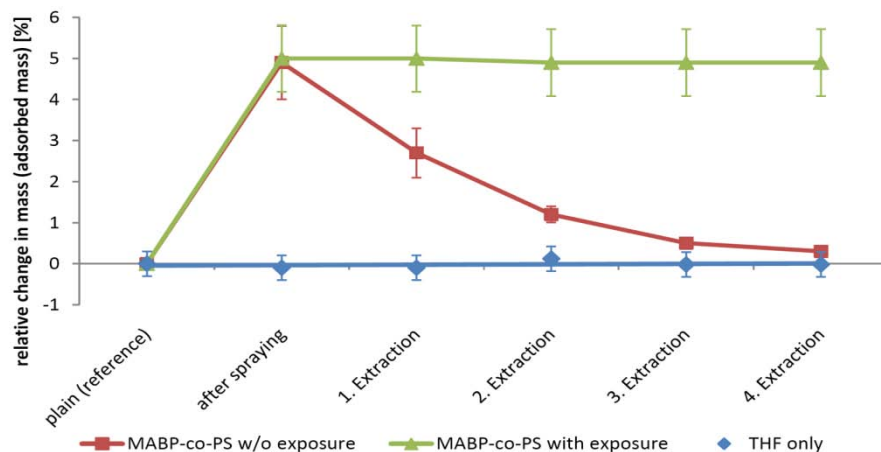


Abbildung 4: Änderung der Papiermasse nach Übertrag der Polymeren auf Filterpapiere und Extraktionszyklen mit einem guten Lösungsmittel für das Polymer (rot: ohne photochemische Anbindung; grün: mit photochemischer Anbindung der Polymere und blau: Referenzmessungen an nicht modifizierten Papieren).

Verteilung der Polymere im/auf Papier. Um die Verteilung der Polymere im Papier genauer zu untersuchen, wurden Fluoreszenz markierte Polymere auf der Basis von Acrylamiden hergestellt [2]. In Abbildung 5 ist schematisch die Struktur des in Diplomarbeit [2] dargestellten Terpolymers gezeigt. Details zur Synthese und Charakterisierung finden sich in Diplomarbeit [2].

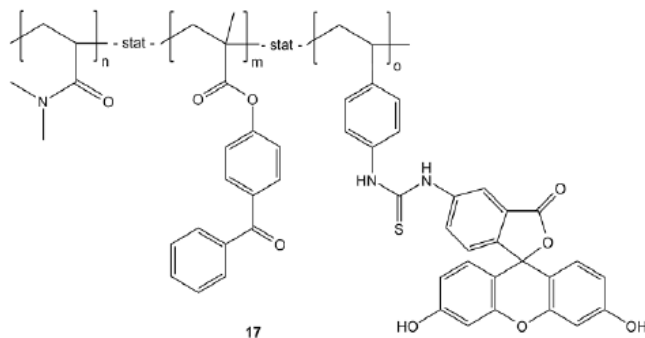


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Struktur eines in Diplomarbeit [2] entwickelten, Fluoreszenz markierten Terpolymers auf der Basis von Acrylamid.

Das Fluoreszenz markierte Terpolymer wurde in analoger Weise zu den oben beschriebenen Polymeren zunächst auf ungestrichene Filterpapiere aufgebracht. In der Fluoreszenzmikroskopie zeigt sich eine sehr homogene Verteilung der Polymere (Abbildung 6). Werden die Papiere nicht belichtet sondern direkt einer Extraktion mit einem guten Lösungsmittel für das Polymer unterzogen, so zeigt sich, dass die Polymere sich (nahezu) quantitativ aus dem Papier wieder entfernen lassen (Abbildung 6A). Bindet man die Polymere durch Belichtung an die Papierfasern an, so bleiben sie quantitativ im Papier gebunden (Abbildung 6B).

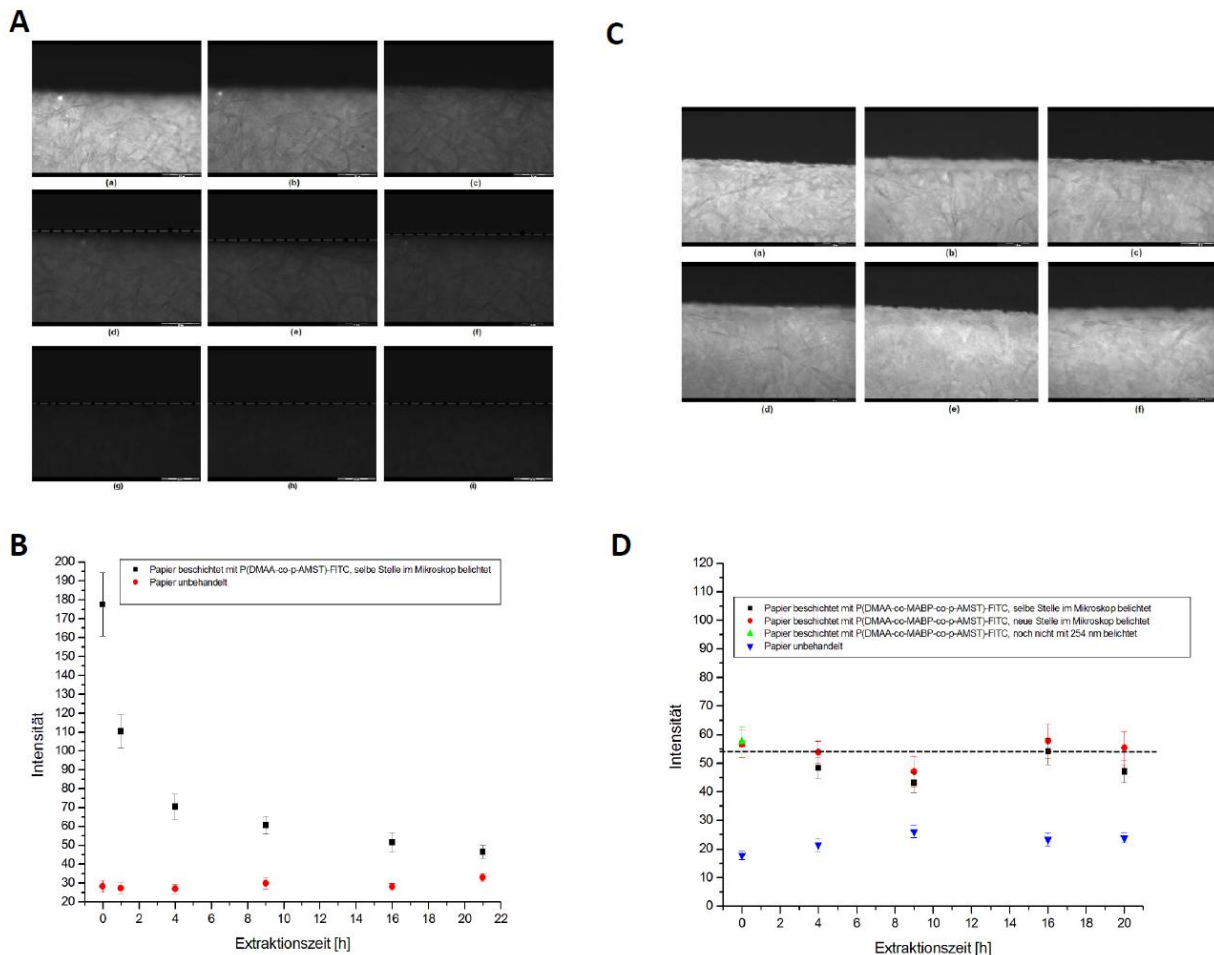


Abbildung 6: Fluoreszenzmikroskopie an Papieren, die mit einem Fluoreszenz markierten Terpolymer modifiziert wurden (Aufnahmen in A zeigen nicht angebundene Polymere; die Polymere in C wurden vor der Extraktion belichtet). Die Aufnahmen wurden nach unterschiedlichen Extraktionszeiten zwischen 0 und 21 Stunden gemacht. Fluoreszenzintensitäten (a.u.) als Funktion der Extraktionszeit an Papieren, die mit einem Fluoreszenz markierten Terpolymer modifiziert wurden (Aufnahmen in B zeigen nicht angebundene Polymere; die Polymere in D wurden vor der Extraktion belichtet; zusätzlich sind jeweils Referenzmessungen an nicht modifizierten Papieren gezeigt). Details zu den Messungen und Auswertungen finden sich in Diplomarbeit [2].

Verwendung unterschiedlicher Papiere. Während in ungestrichenen Filterpapieren, wie erwartet, die Polymerlösung beim Spraycoating und damit verbunden das Polymer homogen verteilt wurde, war es interessant, zu untersuchen, wie sich der Sachverhalt auf anderen Papieren darstellt. Hierzu wurden ein Chromatographiepapier (XXX), ein Inkjetpapier (XXX) und von Felix Schoeller zur Verfügung gestellte, gestrichene Photopapiere (semimatt und glänzend) zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung der Polymere in den untersuchten Chromatographiepapier sowie Inkjetpapier sind analog der zuvor gezeigten Ergebnisse an den Filterpapieren: die Polymere durchsättigen das gesamte Papier und verteilen sich homogen in der Masse. Ein anderes Ergebnis lieferten erste Untersuchungen mit den Photopapieren (Abbildung 7): hier verbleiben die Polymere im Strich, wobei wir festgestellt haben, dass rein physisorbierte Polymere sich nicht vollständig aus dem Strich unter den gewählten Extraktionsbedingungen entfernen lassen. Details hierzu können einer Bachelorarbeit entnommen werden [3]. Hier müssen erst weitere Untersuchungen klären, inwieweit sich diese Polymer dazu eignen gezielt Funktionen in den Strich ex-situ einzubringen.

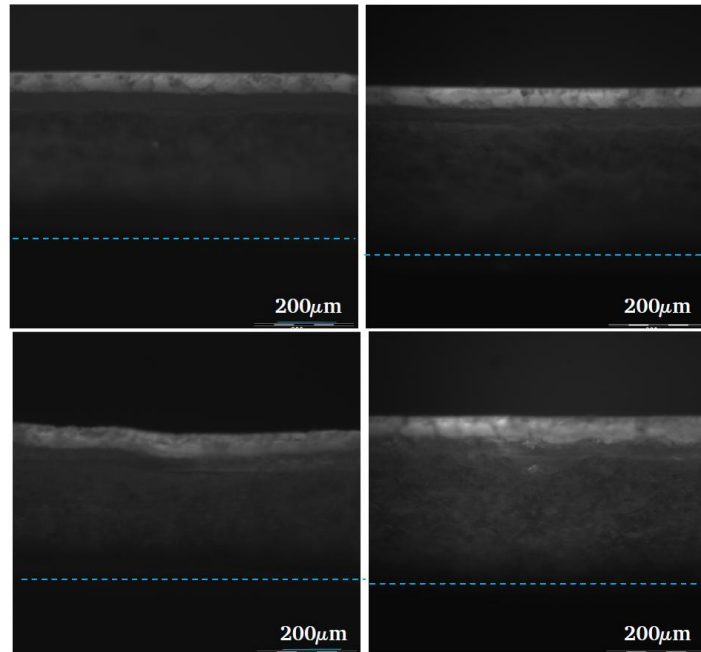


Abbildung 7: Fluoreszenzmikroskopie an Photopapieren (semimatt, oben; glänzend, unten), die mit einem Fluoreszenz markierten Terpolymer auf der Strichseite modifiziert wurden (links: vor Belichtung, vor Extraktion; rechts: nach Belichtung, nach Extraktion)

Eigenschaften I: mechanische Eigenschaften. Generell kann man sich vorstellen, dass das nachträgliche Einbringen von hydrophilen Polymeren die Festigkeiten der Faserverbunde schwächt. Desgleichen kann man sich auch gut vorstellen, dass Extraktionsverfahren (insbesondere mit polaren Lösungsmitteln, wie sie hier verwendet wurden) ebenso die Festigkeit der Verbunde schwächt. Dem gegenüber sollte die chemische Vernetzung der eingebrachten Polymere in Analogie zu Nassfestmitteln, die Festigkeiten der Papiere stärken, insbesondere dann, wenn die Netzwerkdichte z.B. durch höhere Anteile an Photovernetzer ansteigt. In ersten Versuchen wurde diesen spannenden Fragen nachgegangen, und die mechanischen Eigenschaften mittels Zug-Dehnungsexperimenten an Chromatographiepapieren untersucht, welche mit Polymeren unterschiedlicher Vernetzerkonzentration modifiziert wurden. Details zu diesen Untersuchungen finden sich in Bachelorarbeit [4]. Im Folgenden sind zusammenfassend die ersten Ergebnisse in Abbildung 8 dargestellt:

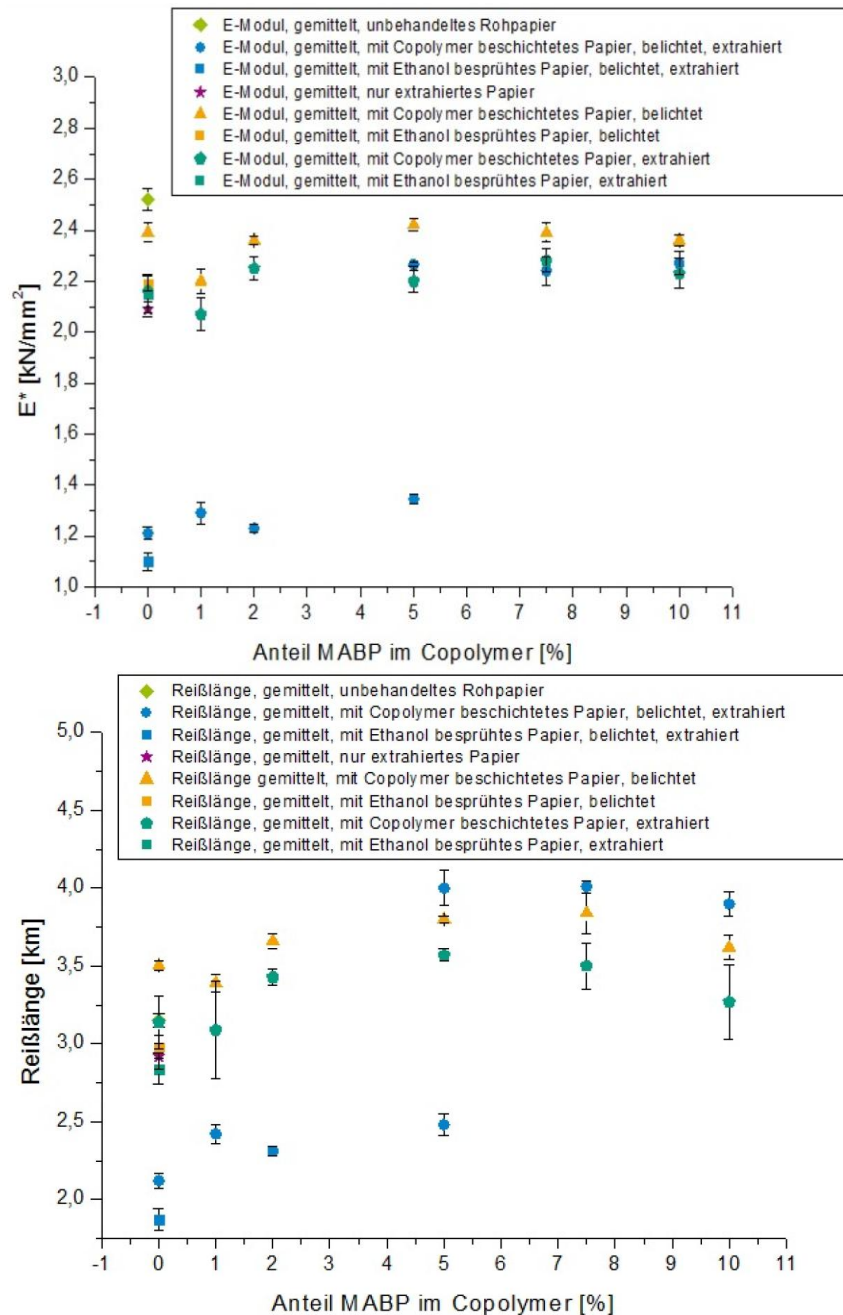


Abbildung 8: E-Modul (oben) und Reißlänge (unten) als Funktion der molaren Anteile an Vernetzer im Copolymer bei unterschiedlichen, in der Abbildung angegebenen Polymer modifizierten, belichteten und extrahierten Papieren sowie bei Referenzpapieren.

Chromatographiepapiere, welche unmodifiziert den von uns gewählten Extraktionen unterworfen wurden, nehmen in der Festigkeit ab, was sich in einer Reduktion des E-Moduls von 2,5 auf ca. 2 kN/mm² und in einer Reduktion der Reißlänge von ca. 3,2 auf ca. 2,9 km zeigt. Diese Werte muss man aber noch sehr vorsichtig betrachten, da noch keine hinreichende Signifikanz aufgrund der Zahl an gemessenen Papieren erreicht ist. Sie geben aber schon qualitativ ein erwartetes Bild: durch die Extraktion mit Ethanol können Stoffe extrahiert und Fasern angequollen werden und damit ein Lösen von H-Brücken nicht ausgeschlossen werden kann. Bringt man nun polare Polymere mit einem niedrigen Grad an Netzwerkdichte ein, so wird dieser Effekt sogar noch verstärkt. Mit zunehmender Netzwerkdichte erreichen die Papiere wieder die Festigkeiten den eingesetzten Rohpapiere. Zum jetzigen Zeitpunkt ist dieses Verhalten aus molekularer Sicht heraus nicht gut verstanden, zeigt aber bereits interessante

Effekte hinsichtlich der Möglichkeit, auch mechanische Eigenschaften von Papieren durch Einbringen von Polymeren und Kontrolle der Netzwerkdichte abzustimmen. Um dies besser zu verstehen sind weitere Untersuchungen in einer geplanten Doktorarbeit ab Mai 2011 geplant.

Eigenschaften II: Interaktion mit Fluiden. Über das Aufbringen der Polymerschichten sollten sich weitere Eigenschaften der Papiere, insbesondere in Kontakt mit Fluiden (z.B. wässrigen Lösungen), sehr unterschiedlich gestalten, sofern man eine PS- („hydrophob“) mit einer PDMAA-Beschichtung („hydrophil“) vergleicht. Um dieser Frage nachzugehen, wurden in ersten Untersuchungen dynamische Kontaktwinkeluntersuchungen durchgeführt.[2] In Abbildung 9 ist der Kontaktwinkel sowie das Volumen eines abgesetzten Tropfens auf beschichteten Papieroberflächen als Funktion der Zeit für unterschiedlich dicke PS- und PDMAA-Oberflächenfilme dargestellt.

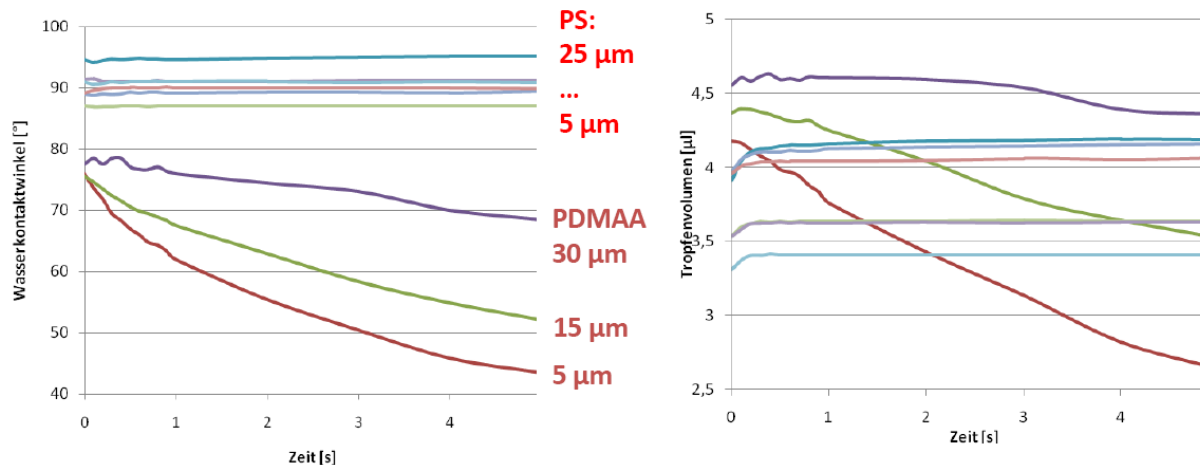


Abbildung 9: Wasserkontaktwinkel (links) und Tropfenvolumen (rechts) als Funktion der apparenten Filmdicke von hydrophoben (PS) und hydrophilen Polymernetzwerken (PDMAA), welche auf Filterpapier aufgebracht und photovernetzt wurden. Details zu den Messungen und der Auswertung können einer Diplomarbeit [1] entnommen werden.

Man erkennt, dass der Wasserkontaktwinkel und das Volumen des Tropfens bei PS-Beschichtungen, unabhängig von der Filmdicke konstant bleibt – der Tropfen sinkt nicht in die Kapillaren ein, selbst wenn diese größer als die apparente Schichtdicke des Films sind und bei 5g/m² (5 µm apparente Filmdicke) keine vollständige Abdeckung der Papieroberfläche erreicht ist. Für PDMAA-Beschichtungen ergibt sich ein interessanter Zusammenhang zwischen der aufgetragenen Menge an Polymerfilm (Flächengewicht) und der Interaktion mit appliziertem Wasser: Wassertropfen, die auf sehr dünnen PDMAA-Filmen abgesetzt werden, werden über Kapillarkräfte schnell im Papier aufgenommen, wohingegen Wassertropfen auf einer 30 µm Schicht zwar spreiten, jedoch nur sehr langsam aufgenommen werden (Abbildung 9, rechts). Man kann sich hierzu vorstellen, dass zusätzlich zu den Kapillarkräften, die Quellung des oberflächengebundenen Polymerfilms eine wichtige Rolle spielt. Gerade dieser Zusammenhang ist bis jetzt völlig unverstanden und es gibt auch in der Literatur keine Untersuchungen, die einen solchen Zusammenhang bis heute hinterfragt haben. Die Quellung von Polymergelen auf Papieroberflächen ist ein sehr schneller Prozess, jedoch kann man sich vorstellen, dass ein Verständnis dieses Prozesses dazu beitragen kann, dass z.B. Druckfarbenapplikationen auf Spezialpapieren evtl. noch effizienter gestaltet werden können. Gerade diesem Zusammenhang sind wir in einer ersten Bachelorarbeit nachgegangen (Details siehe [4]) und wollen diesen Bereich in weiteren Arbeiten intensiv nachgehen.

Schlussfolgerungen und Ausblick:

Insgesamt kann man feststellen, dass unsere ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Papiermodifikation mit photoreaktiven Polymeren wichtige Erkenntnisse ergeben haben, die im Folgenden gelistet sind:

- Mit Hilfe von photoreaktiven Polymeren lassen sich Papiere in der Masse, wie auch im Strich ex-situ in einfacher Weise effizient modifizieren;
- Die Polymere verbleiben homogen verteilt im Papier und lassen sich auch durch Extraktion mit einem guten Lösungsmittel nicht wieder ablösen;
- Die Menge an aufgetragenen Polymer lässt sich in einfacher Weise über die Konzentration des applizierten Polymeren einstellen;
- Die Netzwerkichte in den aufgetragenen Polymeren lässt sich über eine Variation der Vernetzerkonzentration einstellen und Letztere lässt sich in einfacher Weise in der Herstellung der Polymere kontrollieren;
- Qualitativ zeigen Polymer-modifizierte Papiere keinen Verlust an Festigkeiten – um hier quantitative Aussagen treffen zu können, müssen erst weitere Untersuchungen durchgeführt werden;
- Die Modifikation von Papieren mit funktionalen Polymeren erlaubt eine Steuerung der Interaktion mit Fluiden – insbesondere mit Wasser. Auch wenn unser Verständnis zu diesen Zusammenhängen noch nicht sehr tief ist, so zeigen erste Ergebnisse hier ein klares Bild: über die Polarität der Polymere lassen sich be- und entnetzende Eigenschaften in Papiere implementieren. Darüber hinaus kann man sich vorstellen durch eine gezielte Einstellung der Morphologie der Polymerfilme, insbesondere der Netzwerkichte in den Polymergelen, die Dynamik der Interaktion von Papier mit Fluiden (Wasser) steuern zu können – ein Zusammenhang, der enorm wichtig werden kann, wenn es um technologische Applikationen geht.

Auf Grundlage der bisher erreichten Ergebnisse und Schlussfolgerungen soll das Projekt in zwei parallelen Abschnitten weitergeführt werden:

- Untersuchungen zum Einsatz der photoreaktiven Polymere als Nassfestmittel (zunächst als Anschubprojekt INFOR 154 zusammen mit Herrn Prof. Kleemann, Bearbeiter: Michael Jocher (Doktorand ab Mai 2011) – zu einem späteren Zeitpunkt als IGF-Projekt, Antrag in Planung)
- „Mikrostrukturierte Papiere für die Mikrofluidik“: dies soll als DFG Projekt ab 2012 für 3 Jahre gemeinsam mit der Universität Freiburg (Prof. Jürgen Rühle) bearbeitet werden. Ein entsprechender Antrag ist in Ausarbeitung und wird ca. April 2011 bei der DFG eingereicht.
- Darüber hinaus bearbeitet Herr Alexander Böhm (Doktorand) nach Abschluss seiner Diplomarbeit seit Januar 2011 die Thematik auf einer Landesstelle an unserem Fachgebiet. Diese Arbeiten sollen dann, wie zuvor ausgeführt, ab 2012 durch die DFG eine Verstetigung erfahren.

Referenzen:

Die in diesem Bericht, zusammenfassend dargestellten Arbeiten wurden in folgenden Beiträgen im Detail ausgearbeitet und können damit auch als Bericht herangezogen werden. Sowohl die Diplomarbeiten [1,2], als auch die Bachelorarbeiten [3,4] sind zur Zeit, bis zur Freigabe durch den Forschungsrat, nicht öffentlich zugänglich. Sie liegen dem Forschungsrat als pdf vor.

- [1] M. Müller-Sievers, Diplomarbeit, TU Darmstadt 2010
- [2] A. Böhm, Diplomarbeit, TU Darmstadt 2010
- [3] V. Ritscher, Bachelorarbeit, TU Darmstadt 2010
- [4] J. Dietz, Bachelorarbeit, TU Darmstadt 2010

Beteiligtes Personal des Fachgebiets in INFOR 137 und Finanzierung (soweit zutreffend):

Prof. Dr. M. Biesalski	Projektleitung	(Landesbediensteter)
Dr. M. Gattermayer	Projektleitung	(Landesbedienstete / 3 Monate INFOR 137)
Dipl. Ing. (FH) Heike Herbert	Analytik	(Landesbedienstete)
Dipl. Ing. (FH) Steffi Richter	Leitung Papierlabor	(Landesbedienstete)
Frau Martina Ewald	Chemielaborantin	(12 Monate INFOR 137)
Dipl. Ing. Alexander Böhm	Doktorand	(Landesbediensteter)
Dipl. Ing. Moritz Müller-Sievers	Diplomand	
Cand. Ing. Valentina Ritscher	Bachelorandin	
Cand. Ing. Jenny Ritscher	Bachelorandin	