



INFOR-Projekt Nr. 154

**Entwicklung und Einsatz von photoreaktiven Polymer-
additiven als funktionale Nassfestmittel“**

Schlussbericht

Juni 2012

Technische Universität Darmstadt
Makromolekulare Chemie
und Papierchemie

Hochschule München
Fachbereich 05/Papierherzeugung

Prof. Dr. Markus Biesalski

Projektleiterin:
Dr. Melanie Gattermayer

Prof. Dr.-Ing. Stephan G. Kleemann
Projektbearbeiterin:
Dipl.-Ing. Anke Lind

Abschlussbericht zum INFOR-Projekt 154 „Entwicklung und Einsatz von photoreaktiven Polymeradditiven als funktionale Nassfestmittel“

Federführendes Institut:

Makromolekulare Chemie und Papierchemie (MAP)

TU Darmstadt, Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt

Projektleiter:

Prof. Dr. Markus Biesalski, Dr. Melanie Gattermayer

Projektbearbeiter: M. Eng. Michael Jocher

Kooperationspartner:

Prof. Dr. Stephan Kleemann, Dipl.-Ing. Anke Lind

Hochschule München, Lothstraße 34, 80335 München



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT**



**UNIVERSITY
OF APPLIED SCIENCES
MUNICH**

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Abkürzungsverzeichnis	II
1.....Hintergrundinformation und Zielsetzung	1
2.....Polymersynthese und Charakterisierung	2
3.....Mahlung des verwendeten Faserstoffs	3
Proof of Concept	3
4.....Herstellung und Verarbeitung der Prüfblätter	5
5.....Informationen zur Probenbelichtung	6
6.....Variation des Anteils an MABP im Copolymer (V1)	8
7.....Variation der Belichtungsintensität (V2, V3, V4)	11
8.....Einfluss der UV-Bestrahlung auf Farbort und Weißgrad	15
9.....Einfluss der Polymerkonzentration bezogen auf otro Faserstoff	17
10....Polydimethylacrylamid - Homopolymer	21
11....Vergleichsreihe mit Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE)	23
12....Zusammenfassung	26
Anhang	28
Abbildungsverzeichnis	28
Tabellenverzeichnis	29

Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	Wasserstoff Kernspinresonanzspektroskopie
$^\circ\text{SR}$	Grad Schopper-Riegler
AOX	adsorbierbare, organisch gebundene Halogene
DMAA	Dimethylacrylamid
GPC	Gelpermeationschromatographie
MABP	Benzoylphenylmethacrylat
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
PDI	Polydispersitätsindex
PDMAA	Polydimethylacrylamid
SEL	Specific Edge Load/ spezifische Kantenbelastung
UV	Ultraviolett

1. Hintergrundinformation und Zielsetzung

Nassfestmittel werden weitverbreitet eingesetzt in der Produktion von Papier und Papierprodukten. Es gibt eine Vielzahl an Papiersorten, die ausreichend Festigkeit in feuchtem oder nassem Zustand in Verarbeitungs- oder Gebrauchsprozessen bewahren müssen. Dazu zählen z.B. Tapetenpapier, Etikettenpapier, Dokumentenpapier, Banknotenpapier, Filterpapier, Teebeutel, Toilettenpapier bzw. allgemein der Hygienepapiersektor und noch einige mehr. Papiernassfestigkeiten werden über chemische Vernetzung der Papierfasern erreicht. Hierbei kommen zurzeit u.a. Polyamidoamin-Epichlorhydrin Harze, Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharze und untergeordnet die Glyoxal Harze zum Einsatz, die alle gemeinsam haben, dass die Ausbildung der chemischen Bindungen zwischen Harz und Faser thermisch erfolgt. Neben thermischen Verfahren kann man sich auch andere, z.B. photochemische Verfahren vorstellen, um funktionale Polymere mit Fasern im Papiervlies chemisch zu vernetzen. Benzophenon ist als Photoinitiator für Polymerisationsreaktionen, u.a. auch in Druckfarben, schon länger bekannt. Neben der Möglichkeit Polymerisationen zu initiieren, was das Vorhandensein von polymerisierbaren Gruppen (Monomeren) voraussetzt, werden Benzophenone aber auch als Photovernetzer eingesetzt, um organische Materialien wie Proteine chemisch zu vernetzen.

In diesem Projekt sollten photoreaktive Polymeradditive auf ihren Einsatz als alternative Nassfestmittel in Papierprodukten geprüft werden. Polymere, die in unserer Abteilung in der Vergangenheit hergestellt und charakterisiert wurden und über photoreaktive Benzophenonfunktionalitäten verfügen, sollten zunächst im Labormaßstab als Nassfestmittel eingesetzt und hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils untersucht werden. Innovativ in diesem Zusammenhang ist, dass die hier eingesetzten Additive nicht wie sonst üblich thermisch, sondern über eine photochemisch gesteuerte Reaktion an Papier binden (Abbildung 2). Des Weiteren war es ein Ziel dieser ersten Arbeiten, bei unserem Kooperationspartner seitens der Hochschule München die Möglichkeiten zur anwendungsnahen Applikation der neuen Additivsysteme auf das Papier zu untersuchen.

Die eingesetzten Copolymere, die photoreaktive Funktionalitäten aufweisen, bestehen aus den Monomeren DMAA (Dimethylacrylamid) und MABP (Benzoylphenylmethacrylat). Das Copolymer $P(\text{DMAA-co-MABP}(x))$ kann unterschiedliche molare Anteile an MABP, gekennzeichnet durch das x im Rahmen von 0,5% bis 2% aufweisen. Der maximale molare Anteil an MABP im Copolymer im Rahmen der Versuchsreihen zur Nassverfestigung betrug 2%, da die Löslichkeit in Wasser auf Grund der Hydrophobizität des MABPs bei molaren Anteilen von über 2% erschwert bzw. unmöglich wird.

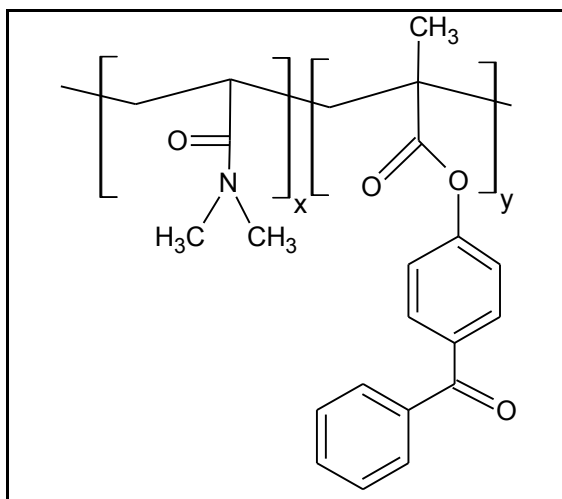


Abbildung 1: Strukturformel des PDMAA-co-MABP(x)

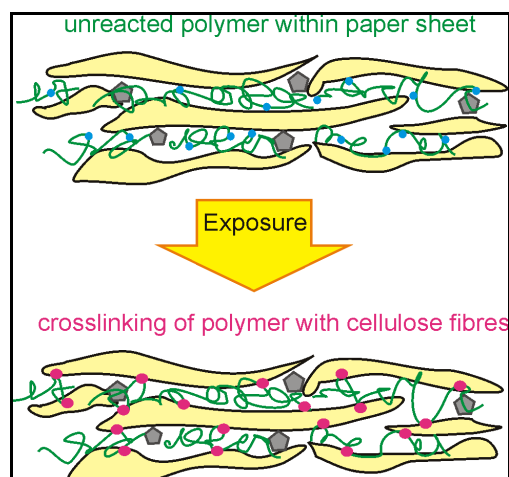


Abbildung 2: Schema der photochemischen Nassverfestigung

2. Polymersynthese und Charakterisierung

Die Copolymere mit unterschiedlichen molaren Anteilen an MABP wurden mittels radikalischer Polymerisation in Lösung hergestellt. Die Reaktionsausbeuten lagen bei allen Polymerisationen über 80%. Die Charakterisierung der Polymere erfolgte über ^1H -NMR und GPC. Über die Wahl der eingesetzten Menge an Comonomeren konnte der Anteil an photovernetzbaaren Gruppen in den Polymeren reproduzierbar kontrolliert werden. Tabelle 1 gibt exemplarisch einige der hergestellten Copolymere hinsichtlich Zusammensetzung und Molmassen wieder.

Tabelle 1: Charakterisierung der Polymere

	M_w in g/mol	M_n in g/mol	PDI
PDMAA-co-MABP(2%)	590.000	250.000	2,4
PDMAA-co-MABP(2%)	830.000	300.000	2,7
PDMAA-co-MABP(1%)	580.000	220.000	2,7
PDMAA-co-MABP(1%)	700.000	260.000	2,8
PDMAA-co-MABP(0,5%)	510.000	170.000	3,1
PDMAA-co-MABP(1%)	650.000	260.000	2,5
PDMAA-co-MABP(1%)	400.000	110.000	3,7
PDMAA	180.000	70.000	2,5
PDMAA_hochmolekular	360.000	160.000	2,2

3. Mahlung des verwendeten Faserstoffs

Die Mahlung des Faserstoffs wurde an einem Voith Laborrefiner vorgenommen.

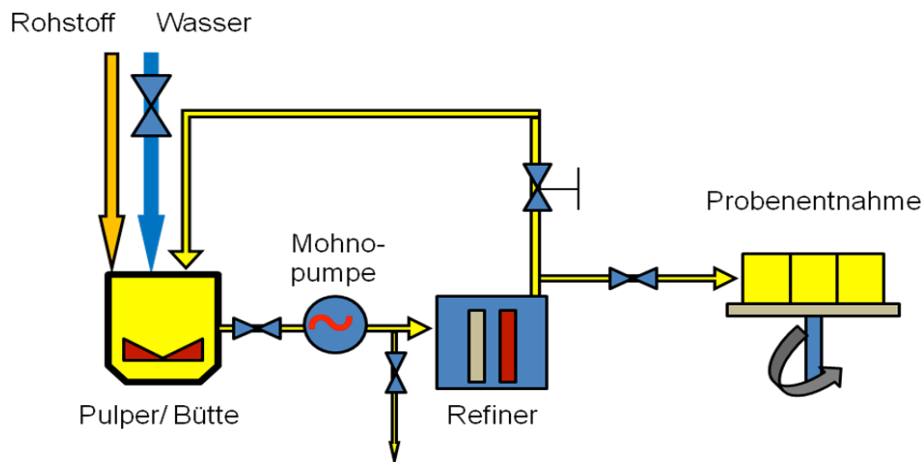


Abbildung 3: Fließschema Voith Laborrefiner

Der verwendete Faserstoff setzte sich aus 80% Eucalyptus und 20% Kiefernulfatzellstoff zusammen. Gewählt wurde die Stoffzusammensetzung, da das Verhältnis 80:20 Kurzfaser:Langfaser einem konventionellen Kopierpapersystem entspricht und es ein Stoffsystem darstellt, das aus Primärfasern besteht. Alle Versuche dieser Arbeit, die keine Variation des Stoffsystems beinhalten, beruhen auf diesem Standardstoffsystem.

Der Schopper-Riegler Wert ($^{\circ}\text{SR}$) der ungemahlene Stoffsuspension lag bei 17. Nach Messung der Leerlaufleistung mit Wasser von 2,56 kW, einem definierten Eintrag reiner spezifischer Energie von 150 kWh/t und einer Specific Edge Load (SEL) von 1 J/m wurde eine spezifische Arbeit von 264 kWh/t berechnet. Der gemahlene Stoff wies einen $^{\circ}\text{SR}$ von 37 auf.

Proof of Concept

Zu Beginn des Projektes wurde geprüft, ob es überhaupt eine Veränderung der Nassfestigkeit von Papierproben gibt, die mit dem eingesetzten Copolymer PDMAA-co-MABP(2%) behandelt und belichtet wurden. Zuerst wurde das Copolymer, gelöst in Ethanol, auf ein konventionelles Filterpapier über einfaches Dipcoating mit einer Eintauchzeit von 15 Sekunden aufgebracht. Die Trocknung erfolgte unter Liegen des Papiers an Luft, damit es beim Trocknen nicht zu einer Aufkonzentration des Polymers bzw. der Polymerlösung unten am Papierstreifen kommt. Die Referenzproben waren zum einen unbehandeltes Papier und zum anderen mit Ethanol behandeltes Papier mittels Dipcoating.

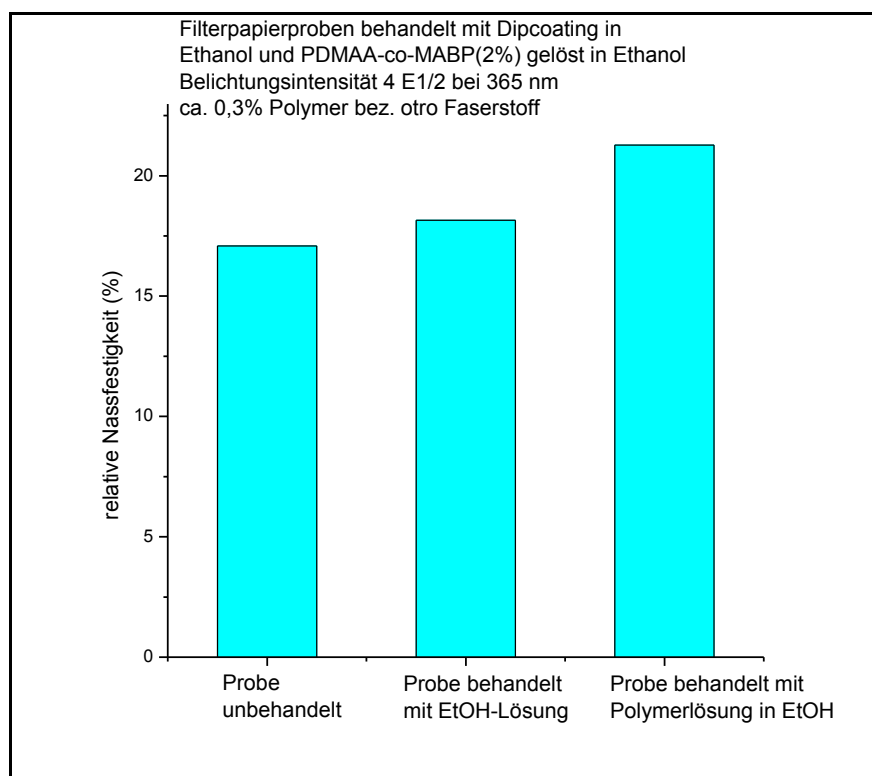


Abbildung 4: Proof of Concept 1_Filterpapierproben behandelt mit ethanolischer Lösung von PDMAA-co-MABP(2%); Belichtungsintensität von 4 E½ bei 365 nm

Bei diesem ersten Versuch konnte gezeigt werden, dass das Copolymer nach Belichten einen positiven Effekt auf die Nassfestigkeit der Papierprobe hat. Da es sich um Filterpapierproben gehandelt hat, waren die Proben schon nassfest und der Einfluss der Polymerbehandlung und Belichtung konnte nicht in vollem Ausmaß eruiert werden. In Abbildung 4 lässt sich erkennen, dass obwohl das Prüfblatt schon nassfest ausgerüstet war, eine Steigerung von 3%-Punkten der relativen Nassfestigkeit erzielt werden konnte. Bei den Versuchen zum Proof of Concept wurde eine maximal sinnvolle Belichtungsintensität von 4E½ (entspricht 16 J/cm² bei 365 nm und 0,4 J/cm² bei 254 nm Wellenlänge, siehe Tabelle 2) und die höchste molare Konzentration (im Rahmen der Löslichkeit in Wasser) an MABP im Copolymer eingesetzt, da so eine Steigerung der Nassfestigkeit mit höherer Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte. Ausführliche Erläuterungen zu der Belichtungsintensität werden in Kapitel 6 gegeben.

Im zweiten Versuch des Proof of Concept wurden dann Rapid-Köthen-Prüfblätter aus 80% Kurzfasern und 20% Langfaser mit einem Flächengewicht von 80 g/m² und ohne Einsatz von chemischen Additiven oder Füllstoffen gebildet und daraus die Papierproben geschnitten.

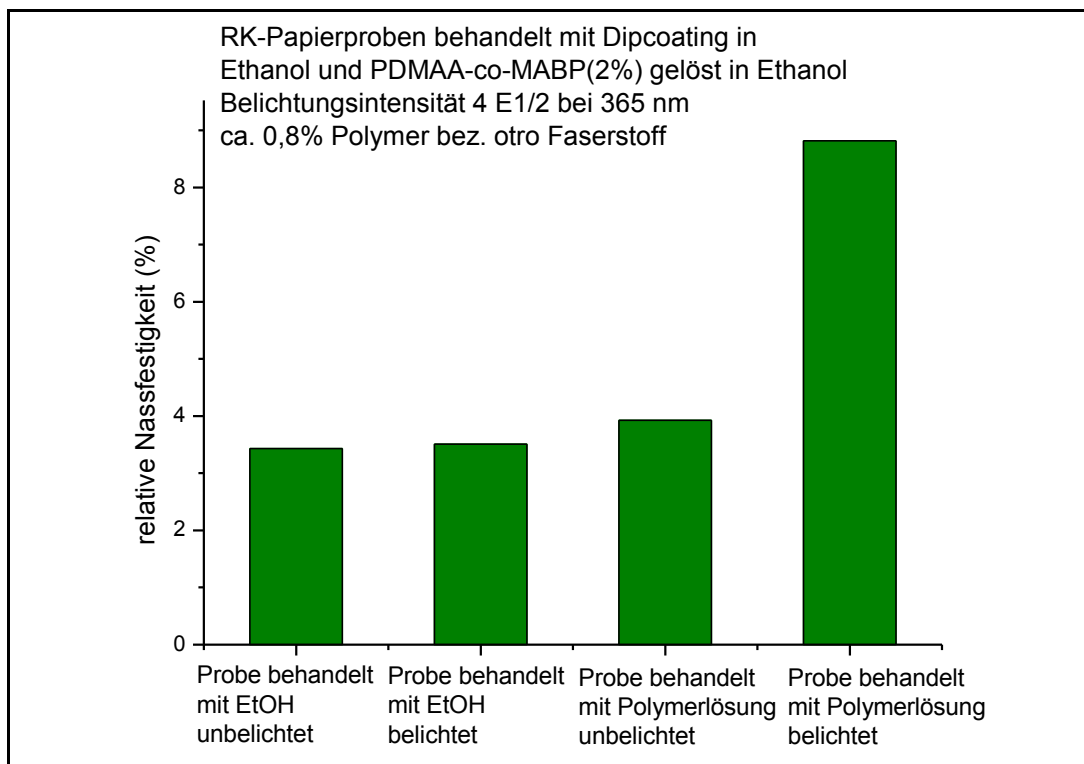


Abbildung 5: RK-Papierproben behandelt mit Dipcoating in Ethanol und PDMAA-co-MABP(2%) gelöst in Ethanol, belichtet mit 4 E $\frac{1}{2}$ bei 365nm sowie unbelichtet

Bei den Proben, die nur mit Ethanol behandelt wurden, konnte unabhängig von einer Belichtung keine Steigerung der Nassfestigkeit ermittelt werden. Auch bei dem Prüfblatt, das mit ethanolischer Polymerlösung behandelt wurde und nicht der UV-Belichtung ausgesetzt wurde, konnte kein Effekt auf die Nassfestigkeit wahrgenommen werden. Nur bei den Papierproben, die nach der Polymerbehandlung mit 4 E $\frac{1}{2}$ bei 365nm belichtet wurden, war eine Steigerung der relativen Nassfestigkeit von fast 5% zu verzeichnen (Abb. 5).

Nach diesen erfolgsversprechenden Ergebnissen des Proof of Concept, wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, um die Nassfestwirkung des eingesetzten Copolymers PDMAA-co-MABP(x) hinreichend zu dokumentieren. Methodenfehler für das Proof of Concept wurden nicht ermittelt.

4. Herstellung und Verarbeitung der Prüfblätter

Die Beschreibung der Probenverarbeitung gilt für alle Versuche nach dem Proof of Concept. Die Prüfblätter wurden am Rapid-Köthen Blattbildner mit einem Flächengewicht von 80 $\pm$ 1g/m² und einer Stoffzusammensetzung von 20% Langfasern (Kiefernulfat) und 80% Kurzfasern (Eucalyptus) ohne jegliche Additive und Füllstoffe hergestellt. Anschließend wurde das Polymer in Form einer wässrigen Lösung über eine

Laborleimpresse auf das Blatt aufgebracht. Über das Blattgewicht vor und nach der Leimpresse und der bekannten Konzentration der Polymerlösung errechnet sich der Anteil an Polymer im Blatt. Die Trocknung der Blätter nach dem Leimpresenauftrag erfolgte am Phototrockner (Kontakt Trocknung am Stahlzylinder) bei 120 °C und etwa 160 Sekunden Durchlaufzeit. Belichtungsintensitäten und Wellenlänge der UV-Strahlung beim Schritt der UV-Belichtung, wurden in verschiedenen Versuchsreihen variiert. Alle Zugfestigkeiten wurden aus zehn Messungen erhalten und nach DIN ISO 1924-2 im Normklima an einer Zwick-Zugfestigkeitsmaschine bestimmt.

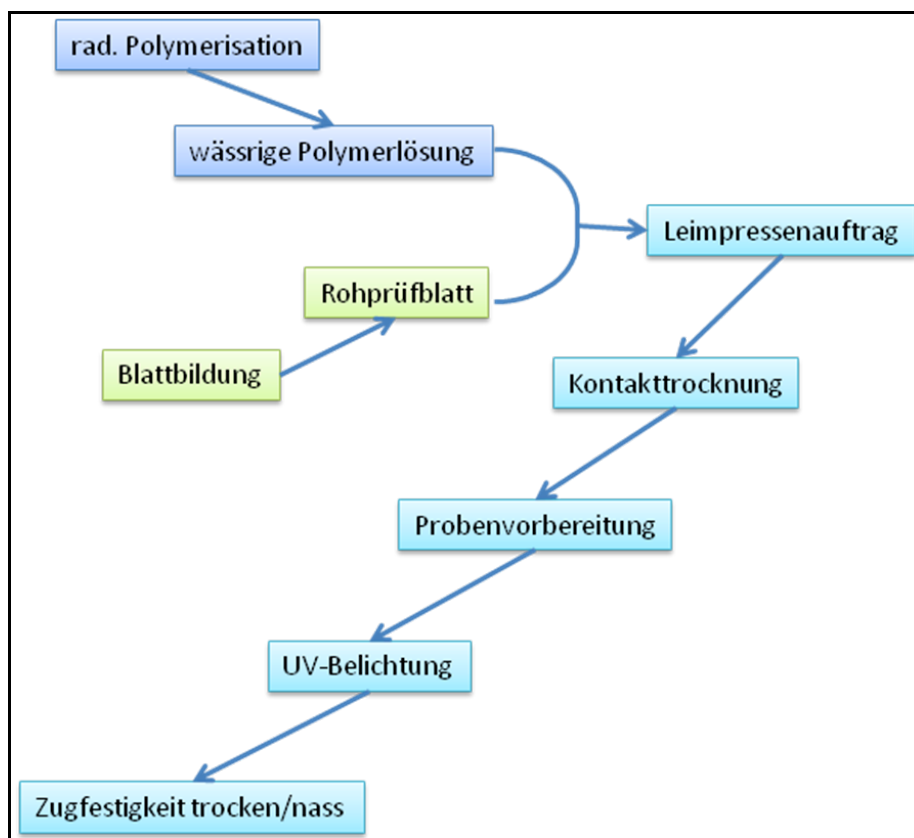


Abbildung 6: Schema der Probenverarbeitung

Der Schematische Ablauf der Herstellung und Verarbeitung der Prüfblätter ist in Abbildung 6 dargestellt.

5. Informationen zur Probenbelichtung

Das Polymer PDMAA-co-MABP(x) wurde im Vorfeld als sehr effektiv erachtet, da es über den Benzophenonlinker verfügt, der laut Literatur einen sehr langlebigen angeregten Triplettzustand verfügt, was chemisch gesehen ein Biradikal darstellt, und daher sehr gut in der Lage ist mit den C-H Gruppen der Cellulose

kovalente Bindungen einzugehen. Die Anregung dieses Zustandes kann über zwei unterschiedliche Wellenlängen geschehen. Bei 260 nm erfolgt eine Triplettbildung über eine π, π^* -Anregung und bei 340 nm über eine n, π^* -Anregung mit anschließender H-Abstraktion von nahezu allen aliphatischen Molekülen in der Umgebung und einer Radikal-Radikal Rekombination. Insbesondere ist hierbei interessant, dass das gebildete Biradikal nicht mit Dipolen, wie etwa H_2O reagiert, eine Reaktion mit aliphatischen Gruppen also auch in „feuchter Umgebung“ stattfinden kann. Einzige Voraussetzung ist die lokale Gegenwart aliphatischer Gruppen in der Nähe von angeregten Benzophenongruppen. Folgende Abbildung zeigt die chemischen Strukturen der Übergänge des photoreaktiven Benzophenon bei Belichtung.

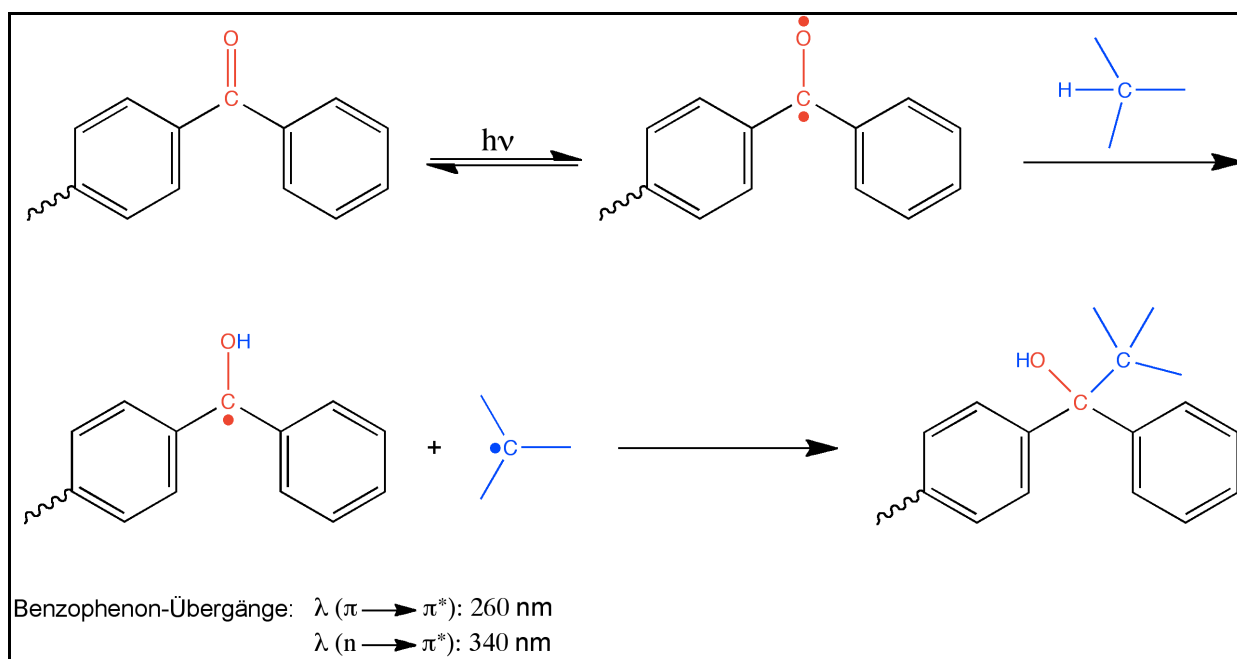


Abbildung 7: Mechanismus der photochemischen Anregung und Anbindung des Benzophenon in eine aliphatische C-H – Gruppe

Die uns zur Verfügung stehenden UV-Belichtungskammern arbeiten mit Wellenlängen von entweder 254 nm oder 365 nm. Die Belichtung erfolgte dementsprechend bei geringfügig abweichenden Wellenlängen im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Wellenlängen, die die Übergänge des Benzophenons in die reaktive Spezies induzieren. Letzteres hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die Vernetzungsreaktion.

Der Zusammenhang der Halbwertsenergien ($E_{1/2}$) mit den Belichtungszeiten bezogen auf die unterschiedlichen möglichen Wellenlängen und der Energieintensität der UV Lampen, wird in nachfolgender Tabelle dargestellt. Klar zu erkennen ist hierbei, dass $E_{1/2}$ bei Belichtung mit 254 nm deutlich niedriger ist im Vergleich zu $E_{1/2}$ bei Belichtung mit 365 nm. Ebenso benötigt man deutlich weniger Zeit, um z.B. 50% des MABPs anzuregen, wenn man mit 254 nm belichtet.

Tabelle 2: Halbwertsenergien ($E_{1/2}$) in J/cm^2 und korrespondierende Belichtungszeiten in min bei beiden möglichen Wellenlängen

	Energie in J/cm^2 365 nm	Belichtungszeit min 365 nm	Energie in J/cm^2 254 nm	Belichtungszeit min 254 nm	Nicht angeregtes MABP %
0 $E_{1/2}$	0	0	0	0	100
0,25 $E_{1/2}$	1	5	0,025	1,1	84,1
0,5 $E_{1/2}$	2	10	0,05	2,1	70,7
1 $E_{1/2}$	4	20	0,1	4,3	50
2 $E_{1/2}$	8	40	0,2	8,5	25
4 $E_{1/2}$	16	80	0,4	17	6,25

6. Variation des Anteils an MABP im Copolymer (V1)

Um zu überprüfen, welchen Einfluss der Anteil des MABP im Copolymer auf die erzielte Nassfestigkeit des Papiers hat, wurden Copolymere mit molaren MABP-Anteilen von 0,5%, 1% und 2% im Copolymer synthetisiert. Die Belichtung erfolgte bei 254 nm und 365 nm bei jeweils 4 Halbwertsenergien ($E_{1/2}$).

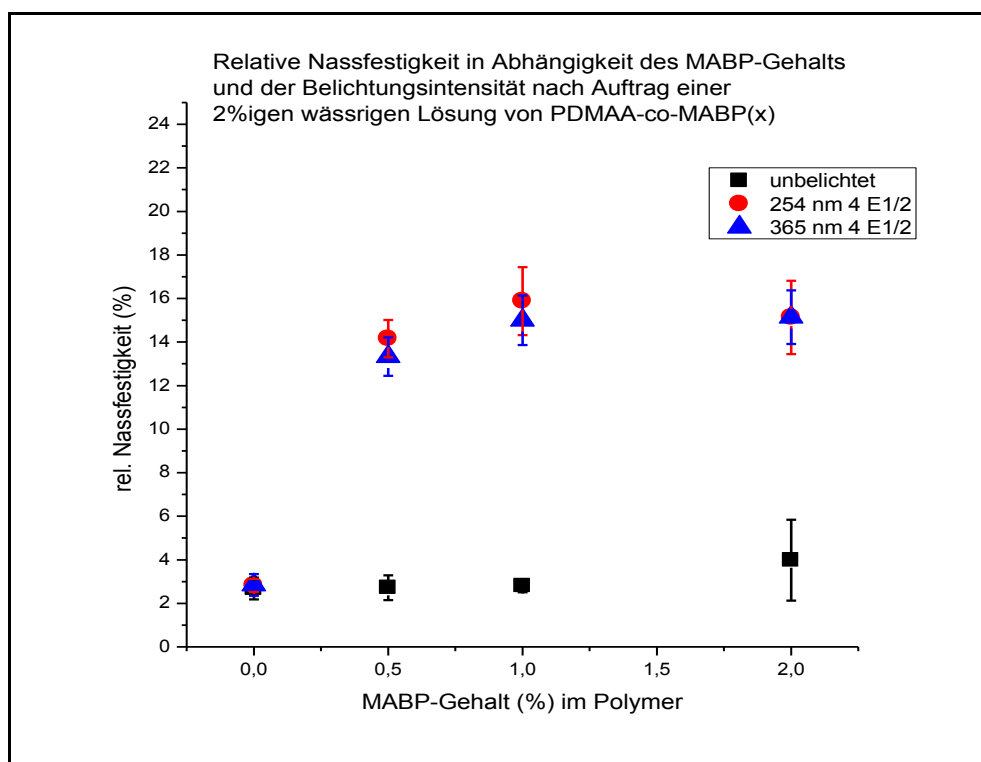


Abbildung 8: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x)

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 8 ist zunächst kein signifikanter Unterschied in der Nassverfestigungswirkung zwischen den Polymeren mit unterschiedlichen Anteilen an MABP zu verzeichnen.

Ebenso lässt sich kein signifikanter Unterschied beobachten, bei welcher Wellenlänge die Papierproben belichtet werden. Positiv zu bewerten ist grundsätzlich die Steigerung der Nassfestigkeit durch Belichten um etwa 12 Prozentpunkte im Vergleich zu den unbelichteten Proben.

Damit ergibt sich, dass auch weniger energetisches Licht (365 nm) dazu geeignet ist, reproduzierbar die Nassfestigkeit durch Induzierung der chemischen Vernetzung zu gewährleisten. Man muss allerdings berücksichtigen, dass die Dauer der Einstrahlung bei beiden Wellenlängen signifikant verschieden ist, wie oben in Tabelle 2 deutlich wird.

Der Gehalt an Polymer im Papier ist abhängig von der Viskosität der Polymerlösung in der Leimpresse bedingt durch unterschiedliches Penetrationsverhalten der Lösungen ins Papier. Obwohl alle Polymere in einer 2%igen Lösung angesetzt und verarbeitet wurden, wurden geringfügig unterschiedliche Mengen an Polymer vom Blatt aufgenommen. Der Anteil an Polymer bezogen auf otro Faserstoff lag bei PDMAA-co-MABP(0,5%) bei etwa 1,3%, bei PDMAA-co-MABP(1%) bei etwa 1,2% und beim Copolymer mit 2mol% Anteil an MABP bei 1%. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte zu erzielen, wird in Abbildung 9 auf den MABP-Anteil im Papier und die resultierende relative Nassfestigkeit normiert.

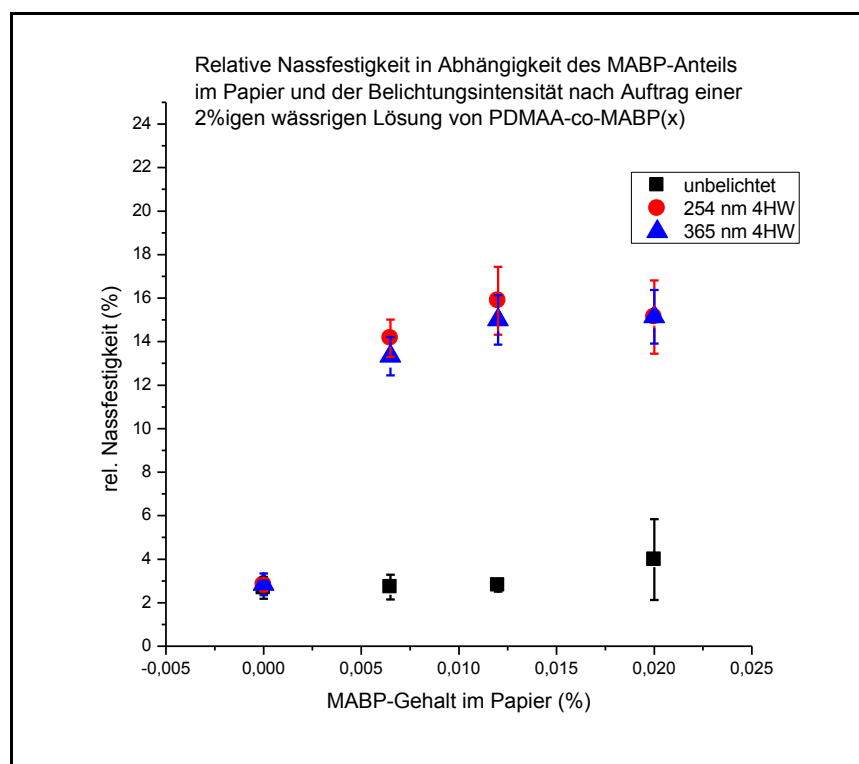


Abbildung 9: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des MABP-Anteils im Papier und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x)

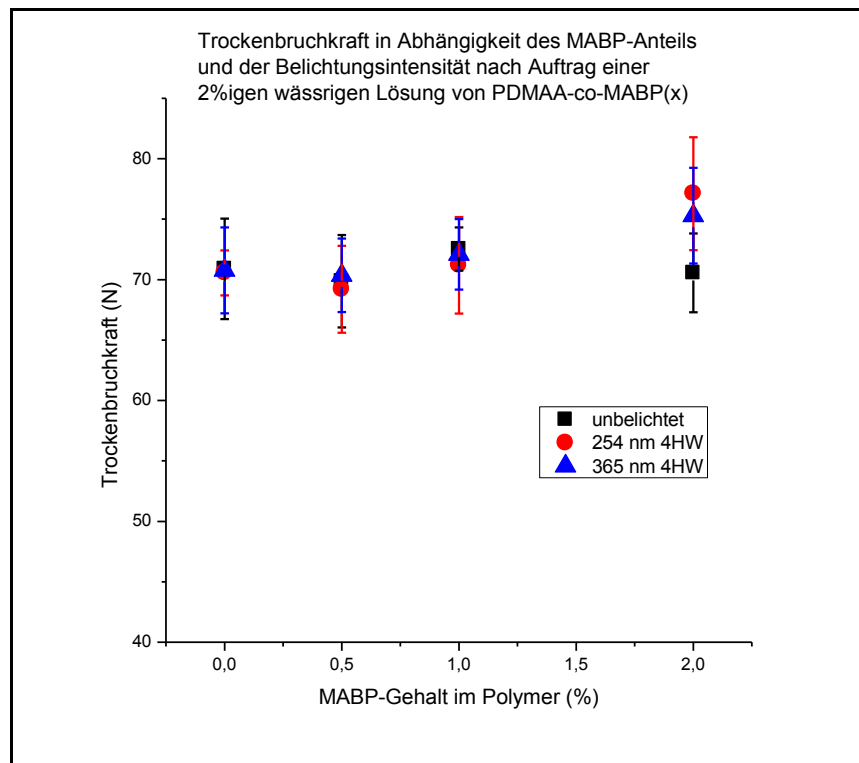


Abbildung 10: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x)

Anhand der Abbildung zur Trockenfestigkeit (Abbildung 10) ist eine Erhöhung der Trockenfestigkeit durch Behandlung mit den Polymeren und anschließender Belichtung zu erkennen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Polymerbehandlung und Belichtung keinen Effekt auf die Trockenfestigkeit hat. Der leichte Trend zur Steigerung der Trockenfestigkeit bei hohen MABP-Gehalten im Papier ist bei der vorliegenden Versuchsreihe als nicht signifikant im Rahmen des Messfehlers zu betrachten.

Um sicherzustellen, dass die Steigerung der Nassfestigkeit nicht aus einer Hydrophobierung des Papiers durch Aufbringen des Polymers resultiert, wurden mittels Ultraschallpenetration die t60-Werte ermittelt.

Die qualitative Untersuchung der potentiellen Leimungswirkung von den bearbeiteten Papierproben wurde mit Hilfe des Penetration Dynamic Analyzers (PDA) der Fa. Emtec durchgeführt. Der PDA arbeitet nach dem Ultraschallverfahren. Der Durchmesser der Messfläche betrug 35 mm und die Ultraschallfrequenz lag bei 2 MHz. Aus jeweils 2 Einzelmessungen wurde die Mittelwertkurve gebildet, die für weitere Auswertungen herangezogen wurde. Dabei stehen zwei Werte für die Auswertung zur Verfügung, zum einen der Maximalwert der Transmissionskurve (Max-Wert) als Maß für die Oberflächenhydrophobie (Benetzungsverhalten) und zum anderen der Wert bis zum Abfall der Transmission auf 60% als Maß für die Wasseraufnahme ins Fasergefüge. Definiert ist der t60-Wert als die Zeit in Sekunden, die benötigt wird bei einer Ultraschallpenetrationsmessung, um 60% der anfänglichen Ultraschallintensität der Transmission zu

erhalten. Der t60-Wert gibt Auskunft über die Hydrophobierung bzw. Leimung eines Papiers. Je höher der Leimungsgrad ist, desto höher ist der t60-Wert.

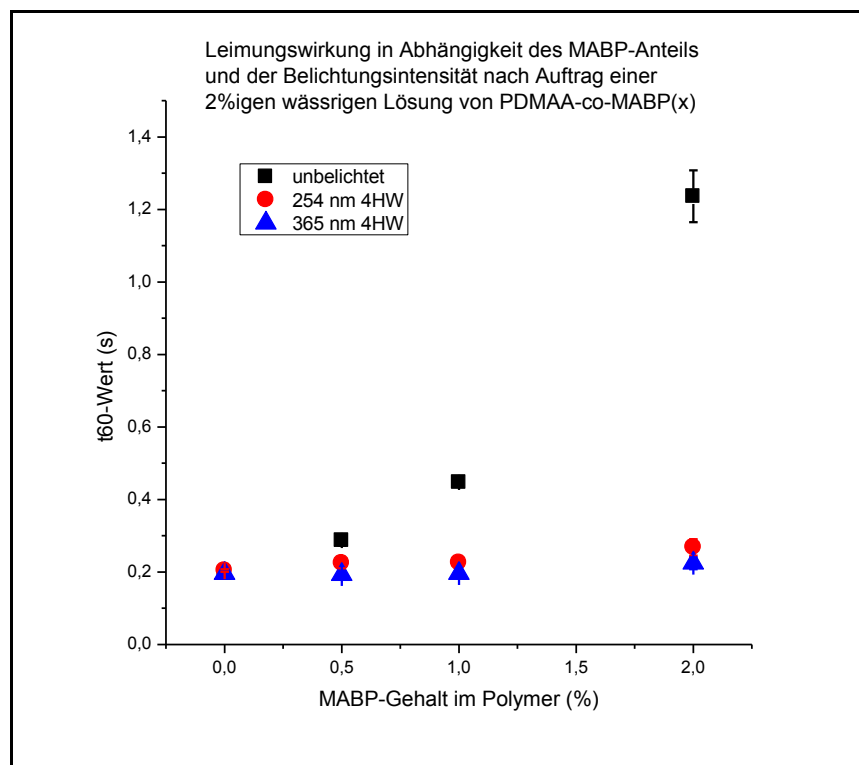


Abbildung 11: Leimungswirkung in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x)

Der t60-Wert steigt mit steigendem Anteil an MABP im Polymer und somit im Papier nur an, wenn das Papier nicht belichtet wurde. Aber selbst ein t60-Wert von etwa 1,2 Sekunden (siehe Abbildung 11) ist sehr gering. Eine Steigerung der Nassfestigkeit resultierend aus einer zunehmenden Hydrophobizität des Papiers kann damit ausgeschlossen werden.

7. Variation der Belichtungsintensität (V2, V3, V4)

Im Proof of Concept wurde die Nassfestwirkung des PDMAA-co-MABP(x) gezeigt. Hier wurde wie bereits in Kapitel 5 beschrieben eine Belichtungsintensität von 4 E₂ gewählt, um möglichst alle Benzophenon-Einheiten anzuregen. Nun soll untersucht werden, wie weit die Belichtungsintensität reduziert werden kann bei gleichbleibender Nassverfestigung der Papiere und inwiefern die Nassfestigkeit noch gesteigert werden kann bei übermäßig hoher Belichtungsintensität. Ebenso soll überprüft werden, ob eine beidseitige Belichtung des Papiers einen positiven Effekt liefert. Hierzu wurde eine 2%ige wässrige Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) über die Leimpresse auf RK-Blätter gebracht und die Belichtungsintensität variiert.

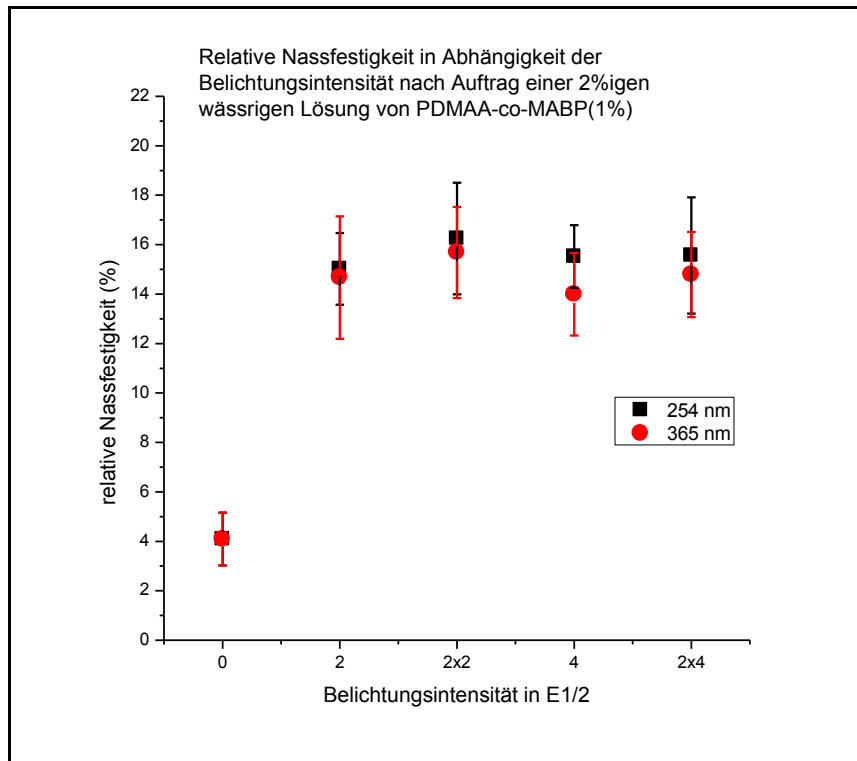


Abbildung 12: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V2

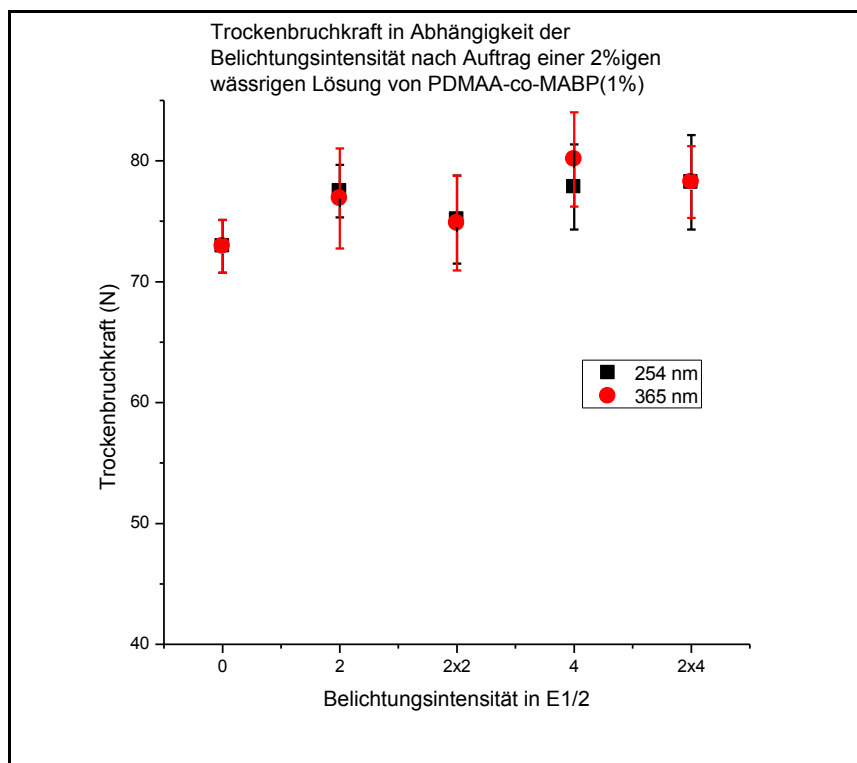


Abbildung 13: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V2

Die Nassfestigkeit wird durch beidseitiges Belichten (siehe Abbildung 12) leicht positiv jedoch nicht signifikant beeinflusst. Beidseitiges Belichten ist in Abbildung 12 und 13 dargestellt durch 2maliges Belichten. Wie bei der Versuchsreihe 1 schon andeutungsweise zu erkennen war, ist eine leichte Steigerung der Trockenbruchkraft mit steigender Belichtungsintensität zu verzeichnen.

Nachdem keine signifikante Änderung der Nassfestigkeit bei der ersten Belichtungsreihe (V2), in der die beidseitige Belichtung untersucht wurde, ermittelt werden konnte, sind in einer zweiten Belichtungsreihe (V3) die Belichtungsintensitäten deutlich reduziert worden, um zu prüfen, ab welcher Belichtungsintensität sich die Nassfestigkeit signifikant ändert.

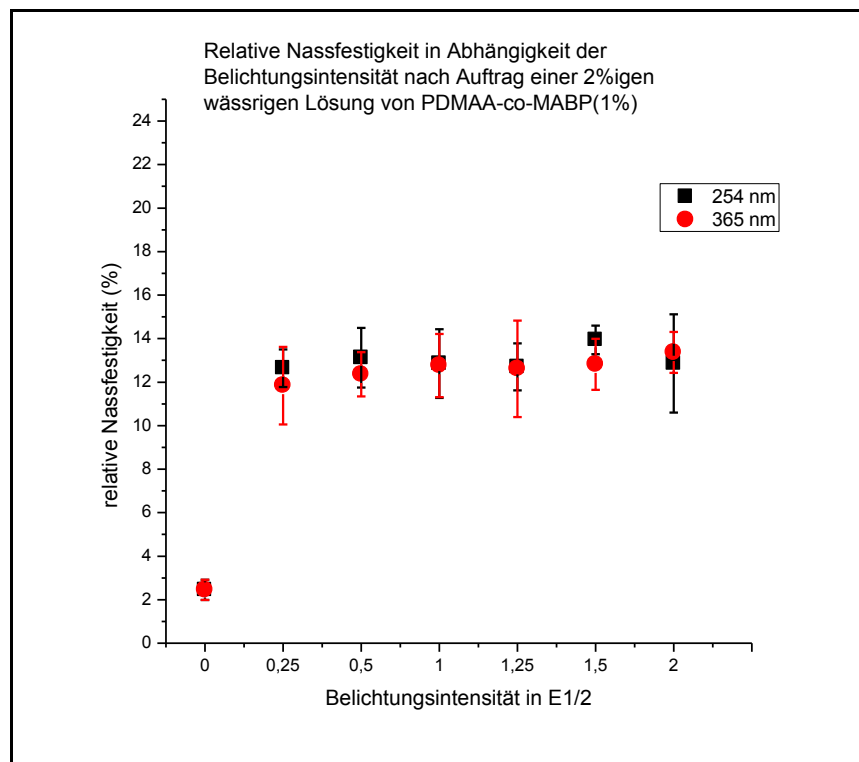


Abbildung 14: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V3

Wie die Abbildung 14 zeigt, ist selbst bei einer Belichtungsintensität von 0,25 E $\frac{1}{2}$ bei beiden Wellenlängen keine signifikante Reduzierung der Nassverfestigung zu erkennen. Dies ist vielversprechend für eine spätere praktische Nutzung der photochemischen Vernetzung im Papierproduktionsprozess.

In Abbildung 15 ist zu erkennen, dass höhere Belichtungsintensitäten (längere Belichtungszeiten) von Papier, das mit Polymer behandelt wurde, positive Auswirkung auf die Trockenfestigkeit des Papiers haben. Die Steigerung ist nicht signifikant jedoch zeichnet sich ein klarer Trend ab.

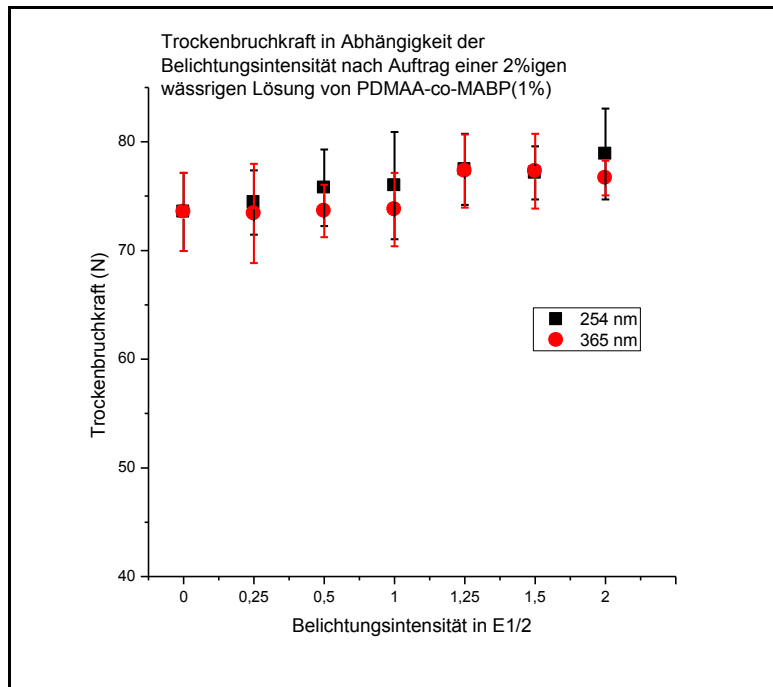


Abbildung 15: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V3

Eine weitere Belichtungsreihe (V4) wurde durchgeführt, um die minimale Belichtungsintensität zu ermitteln, bei der eine Steigerung der Nassfestigkeit zu verzeichnen ist. Hierbei wurde die Belichtungsintensität nochmals reduziert auf bis zu 0,05 E $\frac{1}{2}$ bei 254 nm Wellenlänge.

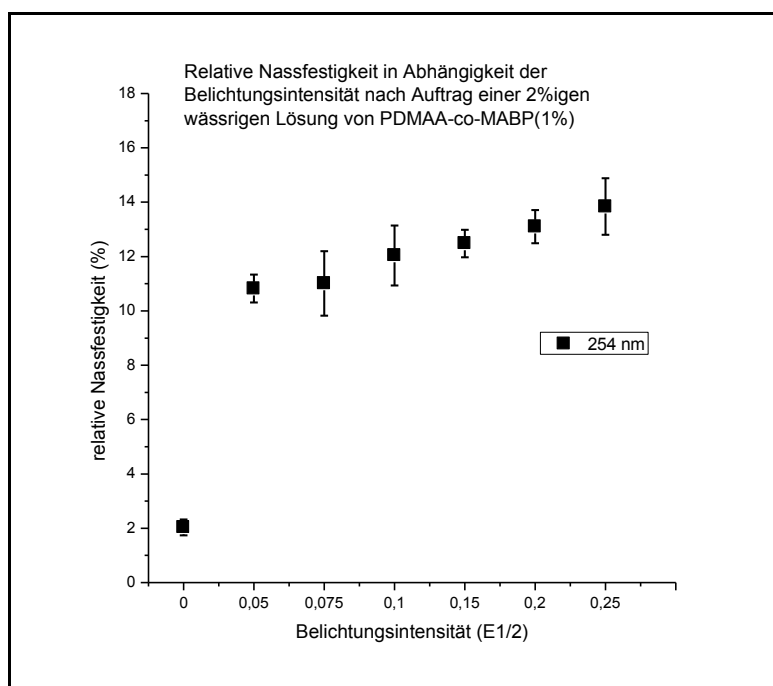


Abbildung 16: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V4

Selbst bei einer Belichtungsintensität von nur 0,05 E½ lässt sich eine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit von über 8% erzielen. In unserem Fall entsprechen die 0,05 E½ bei 254nm einer Belichtungszeit von etwa 13 Sekunden, was eine vielversprechende Größe darstellt im Hinblick auf eine praktische Anwendung im Papierverarbeitungsprozess. Die minimale Belichtungszeit bei der eine Steigerung in der Nassfestigkeit zu beobachten ist konnte selbst bei der geringen Belichtungsintensität von 0,05 E½ nicht ermittelt werden. Diese Belichtungsintensität stellt ein Minimum dar, denn an der zur Belichtung benutzten UV-Kammer von 254 nm kann die Belichtungsintensität von 0,05 E½ nicht weiter reduziert werden. Durch den Einsatz anderer UV-Quellen z.B. Stroboskoplampen soll dieses Minimum in weitergehenden Versuchen ermittelt werden.

8. Einfluss der UV-Bestrahlung auf Farbort und Weißgrad

Als nächstes wurde untersucht, wie sich die Photovernetzung der Polymere in Papier auf die optischen Eigenschaften (Weißgrad, Farbort) auswirkt. Hierfür wurden Proben, die mit Copolymeren unterschiedlichen MABP-Gehalts beschichtet wurden, mit 4 E½ belichtet und die Verschiebung des Farborts und des Weißgrads ermittelt. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, hat die UV-Bestrahlung eine Auswirkung auf den Weißgrad und den Farbort des Papiers.

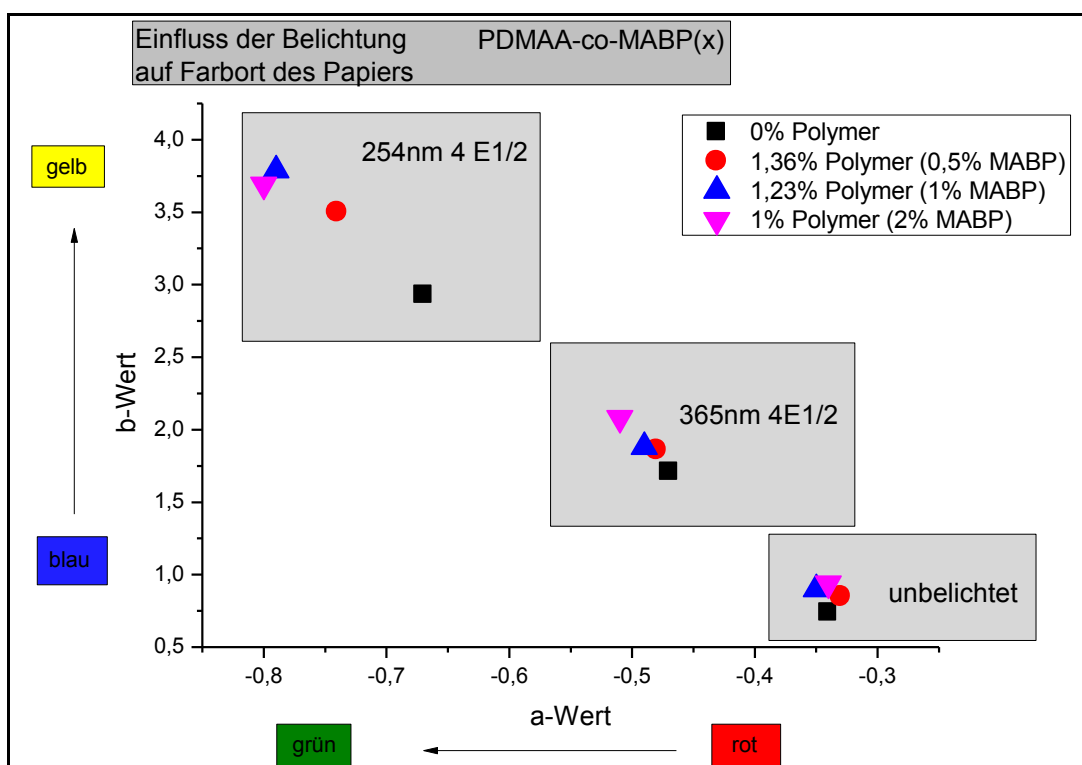


Abbildung 17: Einfluss der Belichtung auf den Farbort des Papiers nach Auftrag von PDMAA-co-MABP(x) mit unterschiedlichem molarem Gehalt an MABP im Copolymer

Bei einer Belichtung mit 254 nm ist eine Vergilbung (Verschiebung des Farbortes in Richtung grün und gelb) deutlicher ausgeprägt. Letzteres kann der höheren Energie des eingestrahnten Lichts bei 254 nm zugeschrieben werden, wodurch Nebenreaktionen an Papier stattfinden, die jedoch im Rahmen dieses Projekts nicht im Detail untersucht wurden. Die Erhöhung des MABP-Anteils im Copolymer hat eine minimal stärkere Wirkung auf die Farbortverschiebung. Das nicht belichtete Polymer hat im Papier keinerlei Auswirkung auf den Farbort. Wie in Abbildung 18 zu erkennen ist, resultiert aus der Belichtung eine Verringerung des Weißgrads. Die Belichtung bei 254 nm und 4 E½ hat eine Verringerung von bis zu 4 Punkten zur Folge. Eine Belichtung von Papier, das mit Polymeren mit höherem Anteil an MABP behandelt wurde, resultiert in einer größeren Verringerung des Weißgrads. Eine Verringerung des Weißgrades kann in besonderen Fällen den Einsatz von photovernetzbaren Nassfestmitteln limitieren, insbesondere dann, wenn hochgebleichte Faserstoffe eingesetzt werden (z.B. Dekor-, Tapeten- oder Etikettenpapiere). Weniger problematisch ist die Verringerung des Weißgrads bei Produkten, die DIP oder ungebleichten Zellstoff enthalten und keine hohen Anforderungen an die optischen Eigenschaften des Papierprodukts gestellt werden wie z.B. in der Produktion nassfesten Liners.

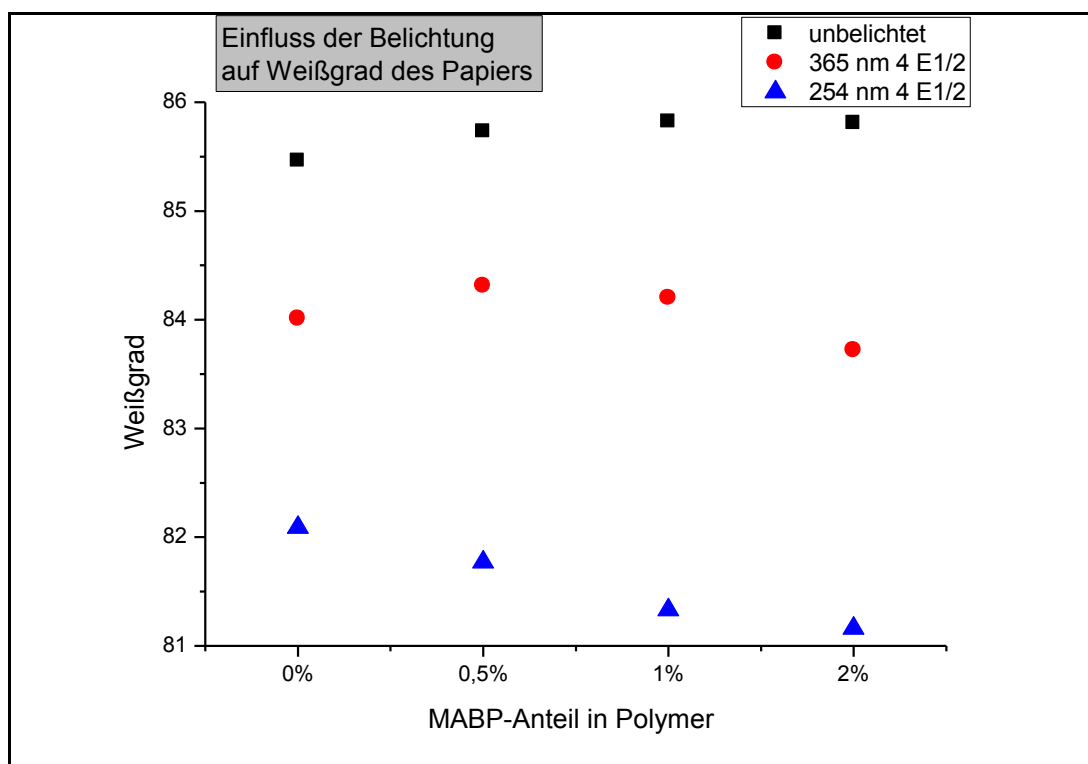


Abbildung 18: Einfluss der Belichtung auf Weißgrad des Papiers in Abhängigkeit des molaren MABP-Anteils im Copolymer PDMAA-co-MABP(x)

9. Einfluss der Polymerkonzentration bezogen auf otro Faserstoff

Als nächstes war es von Interesse den Einfluss der Polymerkonzentration auf die erzielbaren Nassfestigkeiten besser zu verstehen. Die Einsatzmenge des Polymers bezogen auf otro Faserstoff ist eine wichtige Größe und wurde in einer Konzentrationsreihe untersucht. Unterschiedliche Konzentrationen der wässrigen Polymerlösung wurden angesetzt und auf das Papier aufgebracht. Nach Belichtung von 2x2 E½ bei 254 nm wurde die Trocken- und Nassfestigkeit ermittelt.

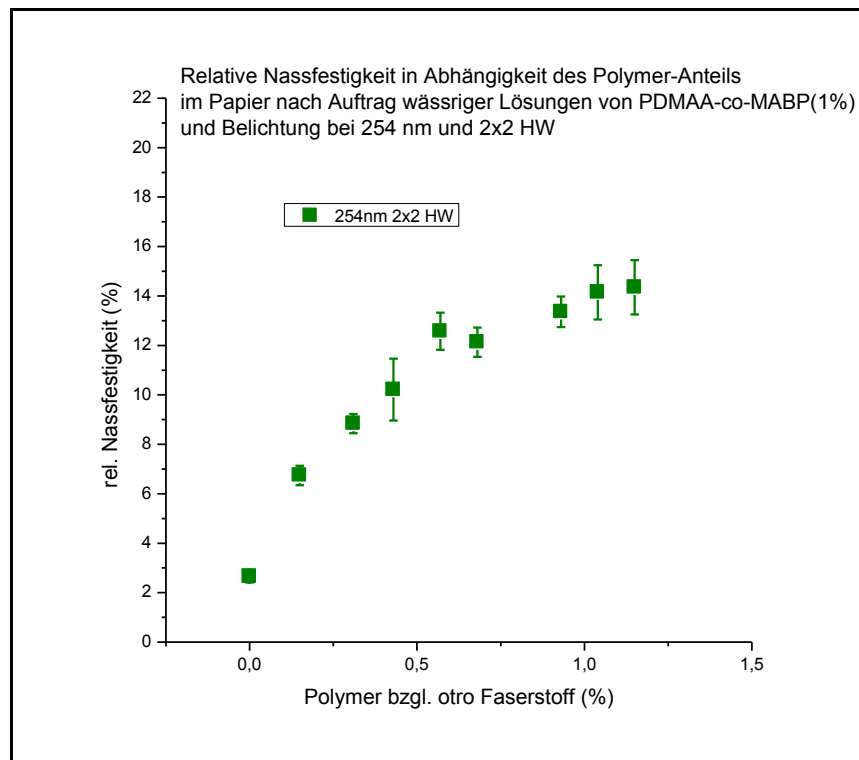


Abbildung 19: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2x2 E½

Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, ist eine klare Steigerung der Nassfestigkeit mit steigendem Gehalt an Polymer im Papier zu beobachten. Die Steigerung bei geringen Konzentrationen ist deutlich höher als bei hohen Konzentrationen an Polymer im Papier. 0,5% Polymer erzielen eine Nassfeststeigerung von etwa 8%, weitere 0,5% erzielen eine zusätzliche Steigerung von 3 – 4%.

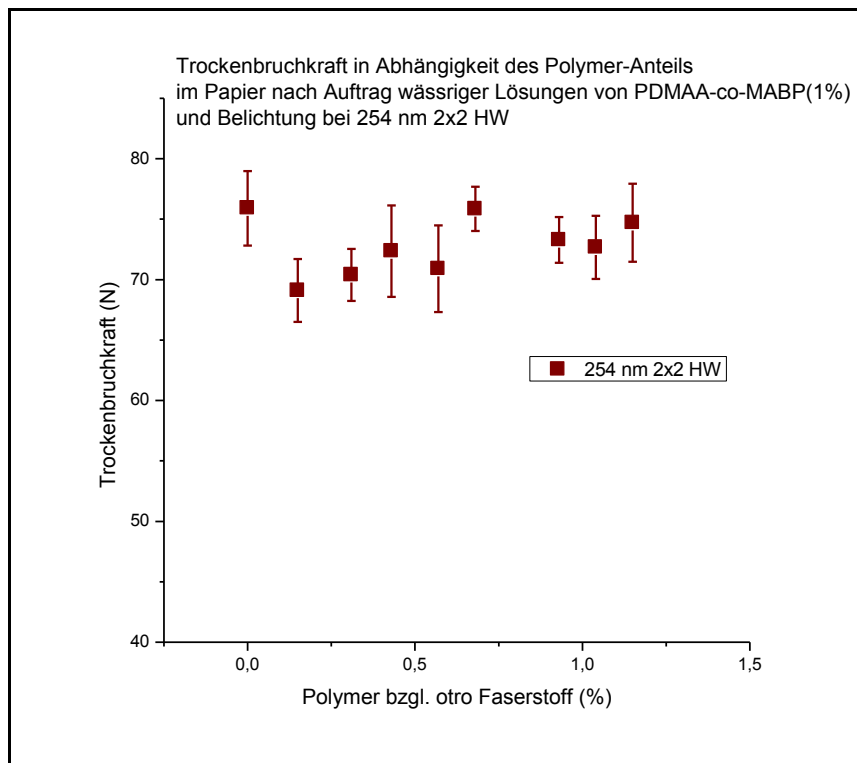


Abbildung 20: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2x2 E½

Durch den Auftrag des Polymers über die Leimpresse wird zunächst die Trockenfestigkeit leicht verringert im Vergleich zum unbehandelten Prüfblatt. Durch steigenden Polymeranteil in der Lösung und im Papier wird die Trockenfestigkeit nach Belichtung wieder gesteigert, sodass sich insgesamt, im Rahmen des experimentellen Fehlers, eine gleichbleibende Trockenfestigkeit, bei Konzentrationen ab etwa 0,5% Polymer je otro Faserstoff, im Papier ergibt.

In einer darauf folgenden Versuchsreihe wurde die Konzentration des Copolymers in wässriger Lösung weiter erhöht. Die höchste Konzentration von Polymer im Papier bezogen auf otro Faserstoff lag bei etwa 2,9%. Hierbei sollte der maximale Einfluss des PDMAA-co-MABP(1%) auf die Trockenfestigkeit sowie auf die relative Nassfestigkeit des Modellpapiers ermittelt werden.

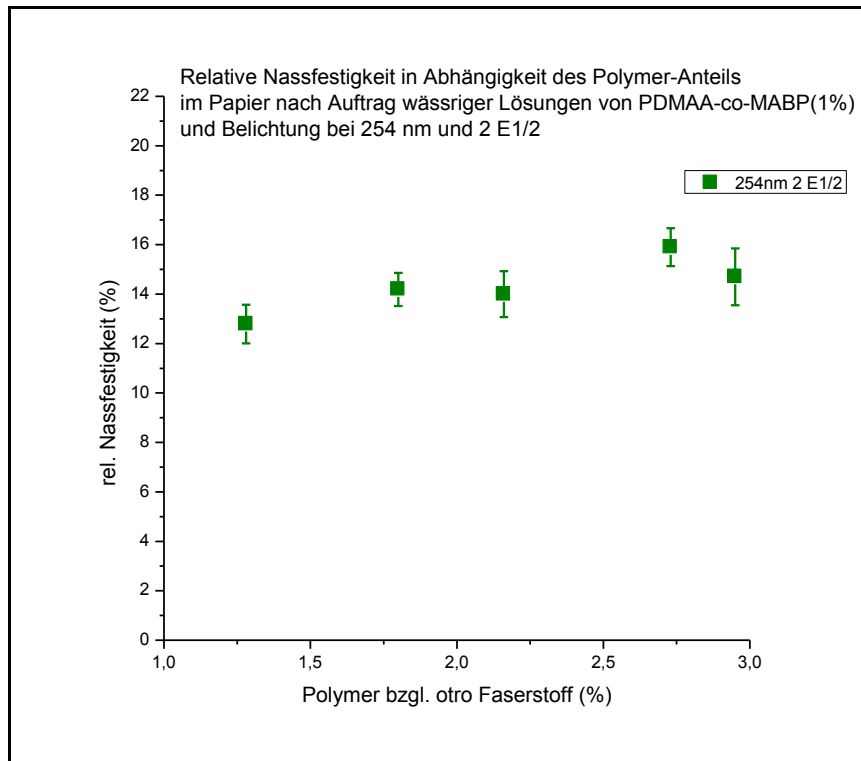


Abbildung 21: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½

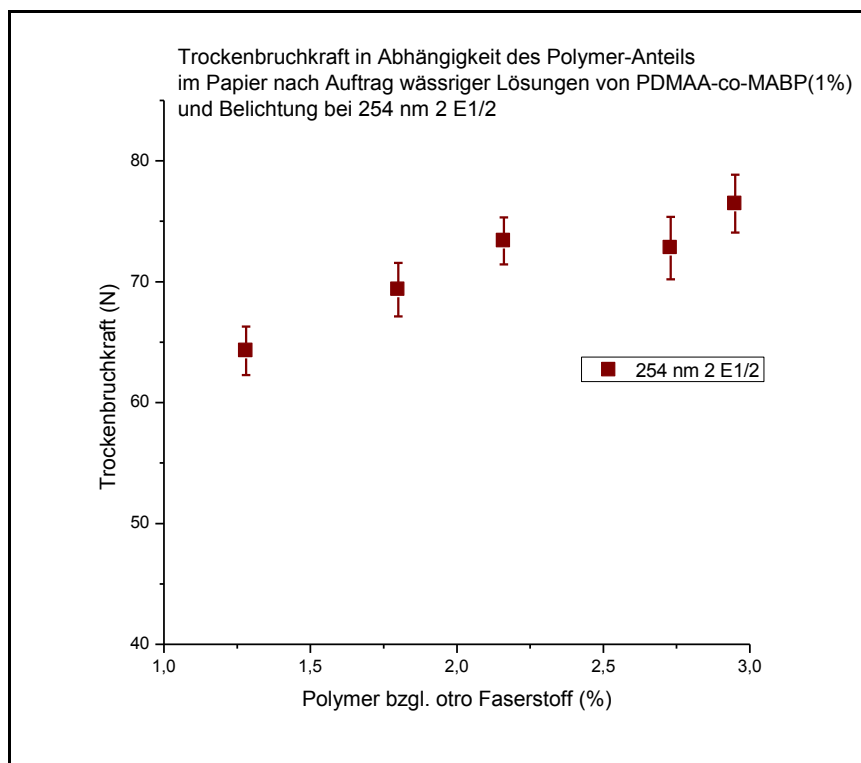


Abbildung 22: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½

Wie in Abbildung 21 erkennbar ist, gibt es keine signifikante, weitere Steigerung der Nassfestigkeit bei Erhöhung der Copolymer-Konzentration im Papier von 1,2% auf 2,9% und anschließender Belichtung bei 254 nm und 2 E½. Betrachtet man sich jedoch die lineare Regression der Datenpunkte, könnte ein Maximum noch nicht erreicht sein. Dies muss in weiteren Versuchen ermittelt werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass mit dem getesteten Copolymer unter den gewählten Versuchsbedingungen und dem gewählten Stoffsystem maximal eine relative Nassfestigkeit von 15% erreichbar ist.

Wie bereits in allen vorherigen Ergebnissen zur Trockenfestigkeit lässt sich auch hier bei hohen Gehalten an PDMAA-co-MABP(1%) eine Steigerung der Trockenfestigkeit (Abbildung 22) der behandelten Proben verzeichnen. Wenn man bedenkt, dass bei etwa gleichbleibender relativer Nassfestigkeit die Trockenbruchkraft jedoch signifikant ansteigt, wird deutlich, dass die absolute Nassfestigkeit mit erhöhtem Einsatz von PDMAA-co-MABP(1%) auch ansteigt.

Betrachtet man folglich die absolute Nassfestigkeit (Abbildung 23) ist bei dem Einsatz von Copolymer zwischen 1% und 3% bzgl. otro Faserstoff ein deutliches Steigerungspotential zu verzeichnen.

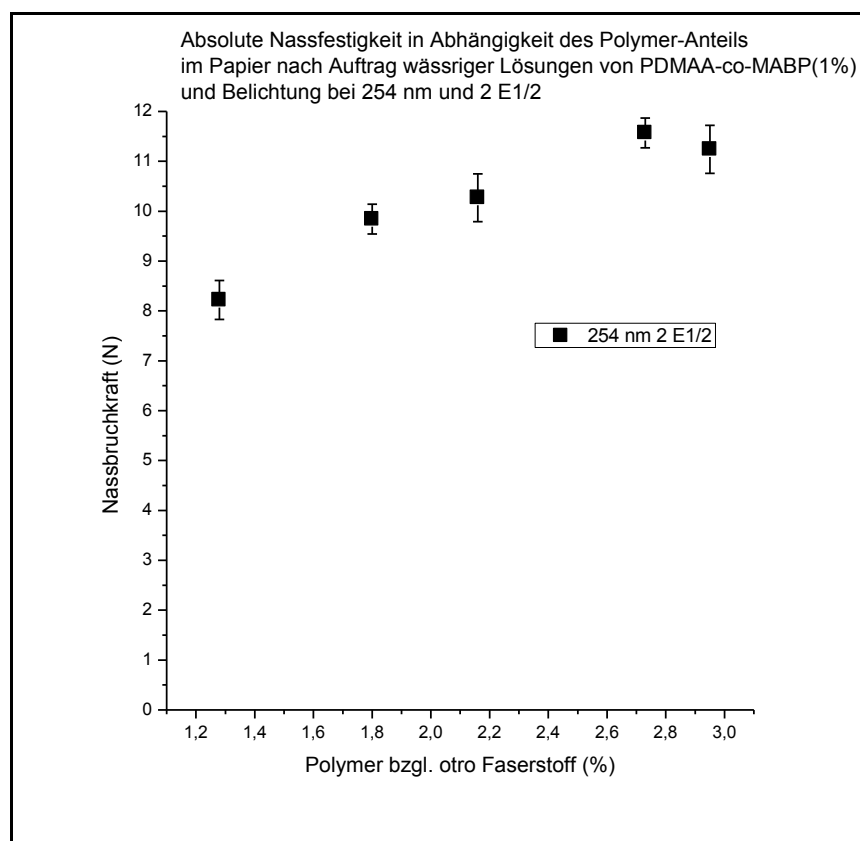


Abbildung 23: Absolute Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½

10. Polydimethylacrylamid - Homopolymer

Um zu klären, ob tatsächlich die photoreaktiven Gruppen im Polymer für die Vernetzung, respektive die Nassfestwirkung unter UV-Belichtung verantwortlich ist, wurde eine Referenzreihe durchgeführt. PDMAA-Homopolymer (M_n 73.000 g/mol) wurde im gleichen Verfahren auf die Prüfblätter gebracht und die Festigkeiten nach Belichtung evaluiert.

Wie in Abbildung 24 und 25 gezeigt, ist bei einem Eintrag von etwa 1,3% PDMAA-Homopolymer bezogen auf otro Faserstoff und einer Belichtungsintensität von 4 E $\frac{1}{2}$, keine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit zu verzeichnen. Ebenso ist kein signifikanter Einfluss des Homopolymers auf die Trockenfestigkeit der Prüfblätter zu verzeichnen.

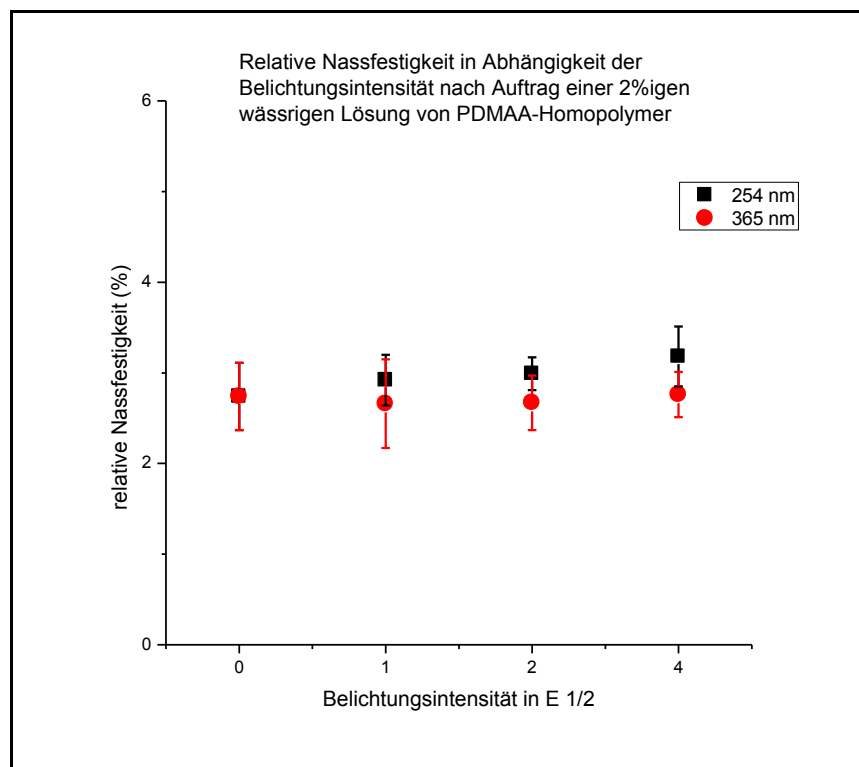


Abbildung 24: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer

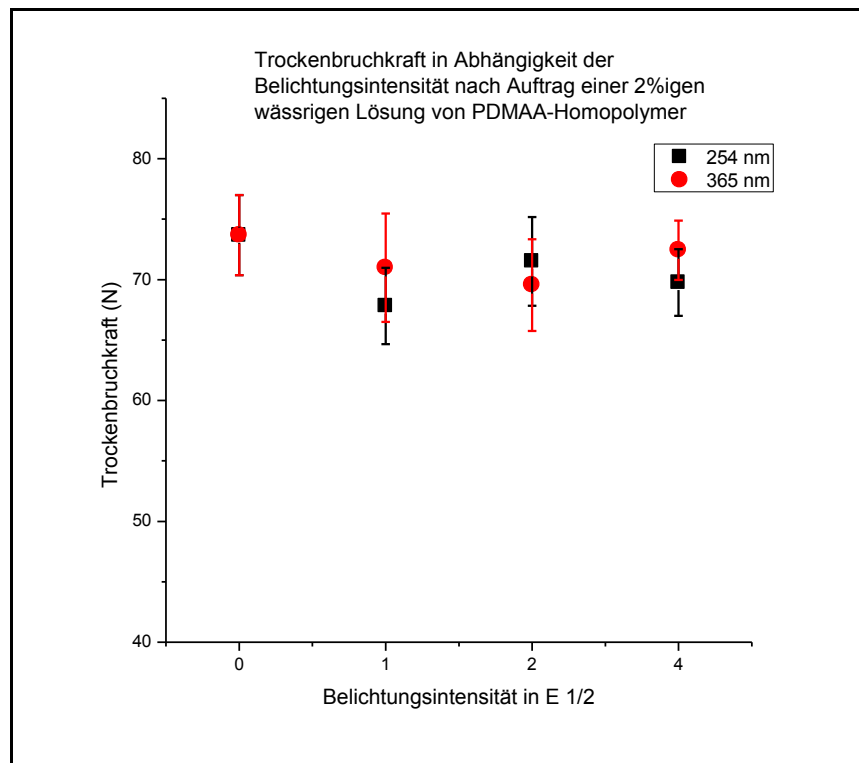


Abbildung 25: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer

Um den etwaigen Einfluss des Molekulargewichts des Polymers auf die Vernetzbarkeit auszuschließen, wurde ein weiteres Homopolymer PDMAA mit deutlich höherem Molekulargewicht synthetisiert (siehe Abbildung 26). Hierbei wurden M_n von über 150.000 g/mol erzielt, was einen direkten Vergleich mit den eingesetzten Copolymeren zulässt.

Bei vergleichbarem Molekulargewicht von Homopolymer und Copolymer, kann beim Einsatz des Homopolymers und anschließender Belichtung des Papiers bei 365 nm keine signifikante Steigerung der Nassfestigkeit erzielt werden. Im Fall von 254 nm Belichtungswellenlänge ist eine minimale Steigerung von etwa 1% der relativen Nassfestigkeit zu erkennen. Anhand dieser Versuche lässt sich nicht ausschließen, dass eine geringe Menge an Homopolymer durch Bestrahlung insbesondere bei 254nm an die Cellulosefaser gebunden werden kann. Bewiesen werden konnte durch diese Versuchsreihe, dass ausschließlich das photoreaktive Benzophenon tragende Co-Monomer MABP im Copolymer die signifikante Steigerung der absoluten wie auch der relativen Nassfestigkeit durch chemische Vernetzung im Papier hervorruft.

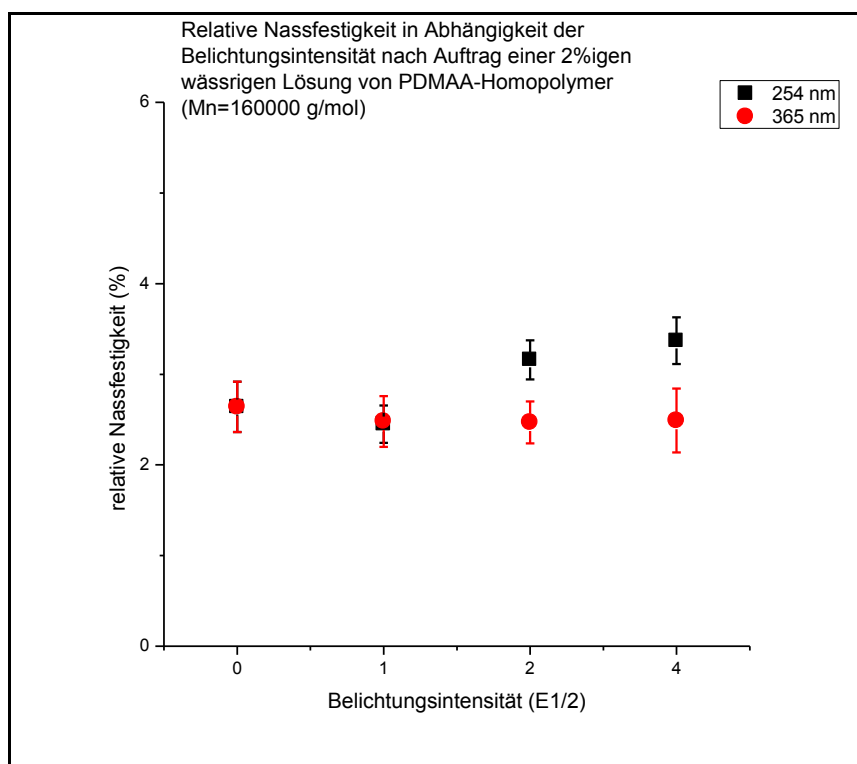


Abbildung 26: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer (M_n 160.000g/mol)

11. Vergleichsreihe mit Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE)

Abschließend sollten in diesem Projekt Vergleichsuntersuchungen der Wirkung der photovernetzbaren Polymere mit kommerziellen Nassfestmitteln durchgeführt werden. Ziel der Experimente mit PAAE als Referenz war es, die Effizienz der erzielten Nassfestigkeit beim Einsatz des PDMAA-co-MABP(1%) mit der des konventionell eingesetzten PAAE zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden Prüfblätter mit wässrigen Lösungen von PAAE (AkzoNobel-Eka) behandelt, ebenso in einem Kontakt Trockner für etwa 160 Sekunden bei 120 °C getrocknet und anschließend im Normklima die Trocken- bzw. Nassfestigkeiten ermittelt.

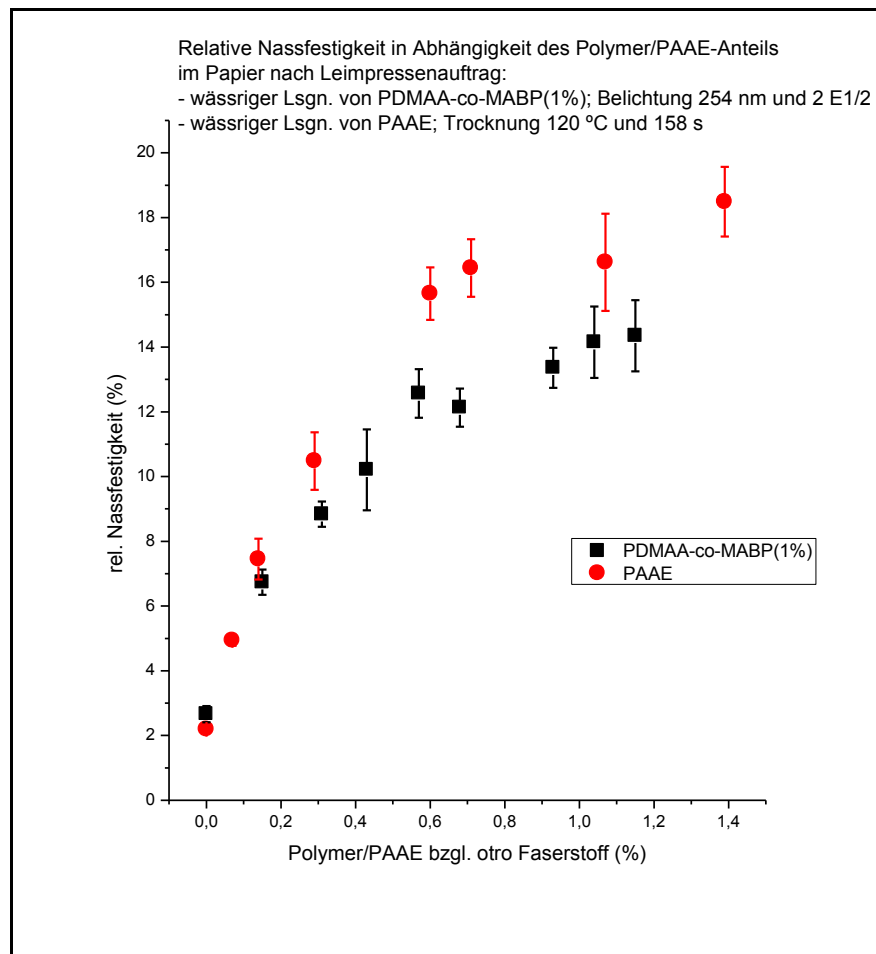


Abbildung 27: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des PAAE-/Copolymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen

Die Kurvenverläufe der relativen Nassfestigkeit sind ähnlich. Ein Maximalwert der Nassfestigkeit scheint asymptotisch durch einen exponentiellen Kurvenverlauf erreicht zu werden. Der maximale Nassfest-Wert für das eingesetzte Copolymer liegt nur etwa 2% Punkte unter dem des PAAE-Harzes bei einer Dosierung von 1,2% Polymer bezüglich otro Faserstoff.

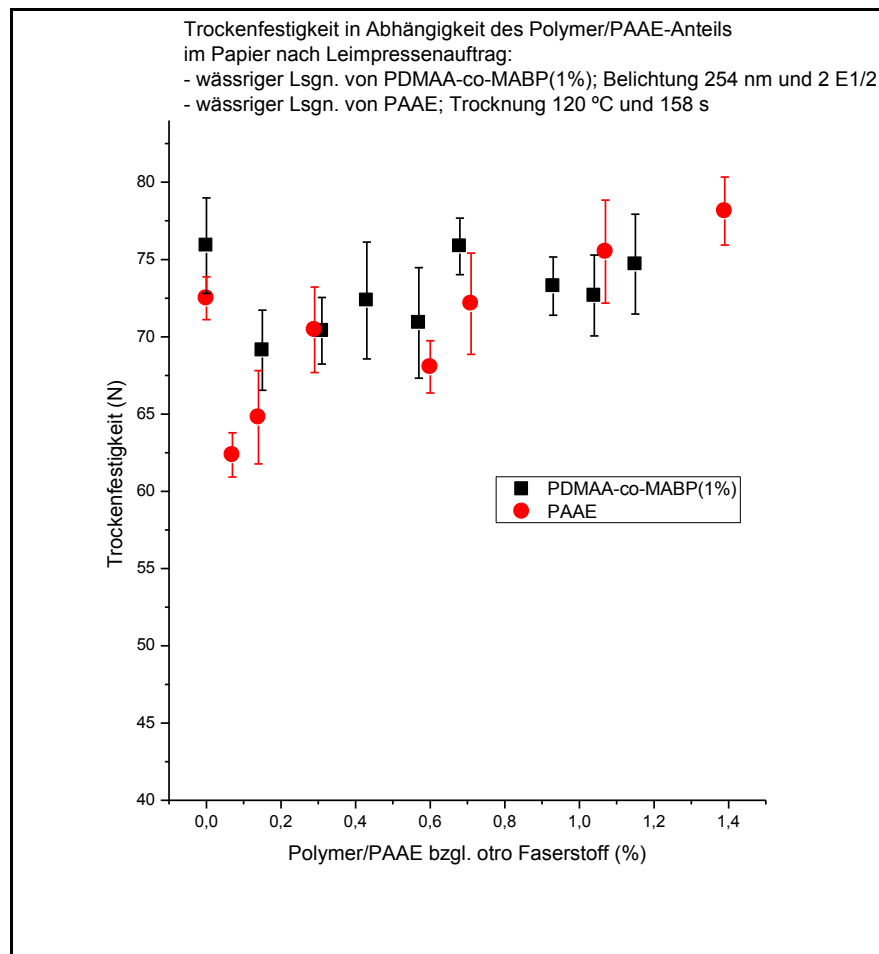


Abbildung 28: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des PAAE-/Copolymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen

Vergleicht man das Copolymer PDMAA-co-MABP(1%) mit kommerziellem PAAE bezüglich der Auswirkung auf die Trockenbruchkraft, so lassen sich große Ähnlichkeiten erkennen. Die Leimpresenbehandlung der Prüfblätter reduziert zunächst die Trockenfestigkeit. Der Einsatz sowohl von PAAE als auch von PDMAA-co-MABP(1%) steigert jedoch leicht die resultierende Trockenfestigkeit nach der Blatttrocknung bzw. Belichtung. Bei Einsatz von etwa 1% Polymer bezogen auf otro Faserstoff lassen sich die Trockenfestigkeiten des unbehandelten Blattes wieder erreichen. Der Effekt von PDMAA-co-MABP(1%) ist vergleichbar mit dem des eingesetzten PAAE.

12. Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden, die einen möglichen Einsatz von dem photoreaktiven Copolymer PDMAA-co-MABP(x) als neuartiges Nassfestmittel zeigen. Copolymere P(DMAA-co-MABP(x)) mit unterschiedlichem molaren Gehalt an MABP, das die photoreaktive Benzophenonfunktionalität trägt, konnten synthetisiert werden und mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert werden. Molekulargewichte (M_n) von 100.000 bis 300.000 g/mol und Einbauraten von 0,5mol% bis 2mol% MABP wurden erzielt. Die Prüfblätter, bestehend aus 80% Kurzfasern und 20% Langfasern, wurden an einem Rapid-Köthen Blattbildner mit einem Flächengewicht von $80 \pm 1 \text{ g/m}^2$ hergestellt. Alle Polymere wurden als wässrige Lösung über eine Leimpresse auf die Prüfblätter aufgebracht und anschließend an einem Photo-/Kontaktrockner etwa 130 Sekunden bei 120°C getrocknet.

Beim Einsatz von etwa 1% Copolymer bezogen auf otro Faserstoff wurde eine signifikante Nassfestigkeitssteigerung von 10 – 12% erzielt und somit relative Nassfestigkeitswerte von 14 – 16% erreicht. Der molare Anteil an MABP im Copolymer zwischen 0,5mol% und 2mol% hat keinen signifikanten Einfluss auf die Entwicklung der Nassfestigkeit. Selbst bei 0,5mol% MABP im Copolymer wurde eine Nassfestigkeitssteigerung von über 10% erzielt. Die Steigerung der Nassfestigkeit resultierend aus dem steigendem Einsatz von Polymer ist exponentiell und erreicht scheinbar asymptotisch ein Maximum bei einer relativen Nassfestigkeit von 15 - 16% und dem Einsatz von über 1% Polymer bezogen auf otro Faserstoff. Aber selbst wenn die relative Nassfestigkeit ein Maximum erreicht, so ist trotzdem eine kontinuierliche Steigerung der absoluten Nassfestigkeit beim Einsatz von >1% Polymer zu verzeichnen. Ebenso ist ein positiver Effekt des Copolymers auf die Trockenfestigkeit des Prüfblattes zu erkennen.

Ein weiterer wichtiger Parameter stellt die Belichtungsintensität dar, die die Vernetzungsrate des Benzophenon bestimmt. Da die Belichtung bei 254 nm im Vergleich zur Belichtung bei 365 nm deutlich kürzer ist, um die äquivalente Belichtungsintensität zu erreichen, wurden die Proben in den meisten Versuchsreihen bei 254 nm belichtet. Selbst mit einer Intensität von nur $0,05 \text{ E } \frac{1}{2}$, was einer Zeit von etwa 13 Sekunden bei Belichtung mit 254 nm entspricht, konnte eine relative Nassfestigkeit von über 10% erzielt werden.

In der Referenzreihe mit dem Homopolymer PDMAA von vergleichbarem Molekulargewicht wurde bewiesen, dass die photoreaktive Gruppe Benzophenon verantwortlich ist für die intra- und intermolekulare Vernetzung im Blattgefüge und somit für die sehr deutliche Nassfestigkeitssteigerung.

Der Einsatz des Copolymers und anschließender Belichtung hat keinen Effekt auf den Leimungsgrad des Papiers, jedoch einen Einfluss auf den Farbtort, da die Belichtung bei UV durchgeführt wird.

Beim Vergleich mit kommerziellem PAAE-Harz konnte dargestellt werden, dass die Entwicklung der Trockenfestigkeit nahezu identisch verläuft. Bei der Performance der Nassfestigkeit sind nur geringfügige Abstriche zu machen beim Vergleich mit kommerziellem PAAE-Harz.

Die hier erhaltenen Ergebnisse sind insofern als hochinteressant zu bewerten, als dass die dargestellten, photoreaktiven Polymere einerseits unabhängig von Systemparametern auch auf der Papiermaschine einsetzbar sein sollten und sich über die Wahl der Belichtungsbedingungen auch anisotrope Festigkeiten erzielen lassen sollten. Im direkten Vergleich zu PAAE besitzen die photoreaktiven Polymere den Vorteil, dass die Papiere nicht vollständig "trocken" sein müssen und die Vernetzung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Beides könnte zu signifikanten Energieeinsparungen führen und darüber hinaus die AOX-Belastung z.B. in Abwässern weiter reduzieren.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel des PDMAA-co-MABP(x) _____	2
Abbildung 2: Schema der photochemischen Nassverfestigung _____	2
Abbildung 3: Fließschema Voith Laborrefiner _____	3
Abbildung 4: Proof of Concept 1_Filterpapierproben behandelt mit ethanolischer Lösung von PDMAA-co-MABP(2%); Belichtungsintensität von 4 E½ bei 365 nm _____	4
Abbildung 5: RK-Papierproben behandelt mit Dipcoating in Ethanol und PDMAA-co-MABP(2%) gelöst in Ethanol, belichtet mit 4 E½ bei 365nm sowie unbelichtet _____	5
Abbildung 6: Schema der Probenverarbeitung _____	6
Abbildung 7: Mechanismus der photochemischen Anregung und Anbindung des Benzophenon in eine aliphatische C-H – Gruppe _____	7
Abbildung 8: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x) _____	8
Abbildung 9: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des MABP-Anteils im Papier und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x) _____	9
Abbildung 10: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x) _____	10
Abbildung 11: Leimungswirkung in Abhängigkeit des MABP-Anteils und der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(x) _____	11
Abbildung 12: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V2 _____	12
Abbildung 13: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V2 _____	12
Abbildung 14: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V3 _____	13
Abbildung 15: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V3 _____	14
Abbildung 16: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-co-MABP(1%) V4 _____	14
Abbildung 17: Einfluss der Belichtung auf den Farbort des Papiere nach Auftrag von PDMAA-co-MABP(x) mit unterschiedlichem molarem Gehalt an MABP im Copolymer _____	15

Abbildung 18: Einfluss der Belichtung auf Weißgrad des Papieres in Abhängigkeit des molaren MABP-Anteils im Copolymer PDMAA-co-MABP(x)	16
Abbildung 19: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2x2 E½	17
Abbildung 20: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2x2 E½	18
Abbildung 21: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½	19
Abbildung 22: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½	19
Abbildung 23: Absolute Nassfestigkeit in Abhängigkeit des Polymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen von PDMAA-co-MABP(1%) und Belichtung bei 254 nm und 2 E½	20
Abbildung 24: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer	21
Abbildung 25: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer	22
Abbildung 26: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit der Belichtungsintensität nach Auftrag einer 2%igen wässrigen Lösung von PDMAA-Homopolymer (M_n 160.000g/mol)	23
Abbildung 27: Relative Nassfestigkeit in Abhängigkeit des PAAE-/Copolymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen	24
Abbildung 28: Trockenbruchkraft in Abhängigkeit des PAAE-/Copolymer-Anteils im Papier nach Auftrag wässriger Lösungen	25

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Charakterisierung der Polymere	2
Tabelle 2: Halbwertsenergien ($E_{1/2}$) in J/cm ² und korrespondierende Belichtungszeiten in min bei beiden möglichen Wellenlängen	8