



INFOR-Projekt Nr. 185

Neue Barrierschichten aus Cellulose Nanokolloiden

Schlussbericht

Juli 2016

TU Darmstadt
Makromolekulare Chemie
und Papierchemie
Papiertechnische Stiftung – PTS
München

Professor Dr. Markus Biesalski
Projektbearbeiter:
M. Sc. Maximilian Nau
Professor Dr. Frank Miletzky
Projektbearbeiter:
Dr. Markus Kleebauer

Neue Barrierschichten aus Cellulose Nanokolloiden

Teilnehmer Forschungsstellen:

Prof. Dr. Markus Biesalski (TU-Darmstadt)
Maximilian Nau, M.Sc. (TU-Darmstadt)
Dr. Markus Kleebauer (PTS-München)

Projektbegleitender Ausschuss:

Sprecher: Dr. Knut Hornig (Schoeller Technocell GmbH & Co. KG)
Konstantinos Kalessios (Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH)
Susanne Schack (Papierfabrik Adolf Jass Schwarza GmbH)
Armin Reinhard (SCA Hygiene Products GmbH)
Dr. Christian Torborg (SAPPI Alfeld GmbH)
Reinhold Walter (Pfleiderer Teisnach GmbH & Co. KG)
Dr. Detlef Rhodius (SCHOELLERSHAMMER GmbH & Co. KG)
Dr. Bernd Seger (Glatfelter Gernsbach GmbH)
Dr. Reinhardt Thiel (Verband Deutscher Papierfabriken e.V.)

Laufzeit: 01.01.2015 – 31.3.2016

Darmstadt, Juli 2016

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ii
Abbildungsverzeichnis	iv
1. Einleitung	1
1.1. Ausgangssituation	1
1.2. Forschungsziel	1
1.3. Arbeitsplan	1
1.3.1. Arbeitspaket 1 - Herstellung und Charakterisierung von Cellulose-Nanokolloiden	1
1.3.2. Arbeitspaket 2 - Beschichtung von Modellpapieren	2
1.3.3. Arbeitspaket 3 - Charakterisierung der Barriereigenschaften	2
1.4. Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung für die Papierindustrie	2
1.5. Literaturrecherche	3
1.6. Kurzzusammenfassung	4
2. Untersuchung von Celluloseestern als Barrierecoatings	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.1. Herstellung von Nanopartikeln aus verschiedenen Celluloseestern	6
2.1.1. Synthese von Cellulosebutyrat	6
2.1.2. Herstellung der Nanopartikel	9
2.2. Applikation und Charakterisierung der Celluloseesterpartikel auf Papieren	20
2.2.1. Auswahl der Papiere und Analysemethoden	20
2.2.2. Wet End-Applikation	20
2.2.3. Offline-Coating	22
2.3. Erste Untersuchungen zu Barriereigenschaften	39
2.3.1. Wasserdampfdurchlässigkeit (angelehnt an DIN 53122-1)	40
2.3.2. Fettdichtigkeit (nach TAPPI T 454)	43
2.3.3. Mineralölbarriere	44
3. Untersuchung von Hydroxypropylcellulosederivaten in Barrierecoatings	47
3.1. Planung	47
3.2. Charakterisierung der HPC	48
3.3. Auswahl des Reaktionssystems	52
3.3.1. DSC-Auswertung	54
3.3.2. Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikeln	57
3.4. Applikation und Charakterisierung der HPC-Ester auf GD2-Faltschachtelkarton	62
3.4.1. Kontaktwinkel	62
3.4.2. Wasserdampfpermeabilität	66
3.5. Hexandampfpermeationstest	69
3.5.1. Schichtdickenbestimmung	71
3.5.2. Schichtdickenbestimmung mittels REM	72
4. Zusammenfassung und Ausblick	76
5. Literaturverzeichnis	81

Abkürzungsverzeichnis

AGU	eng. <i>anhydrous glucose unit</i> , Anhydroglucoseeinheit
AKD	Alkylketendimer
ATR-	eng. <i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion
c*	kritische Konzentration
CA	Celluloseacetat
CE	Celluloseester
CAB	Celluloseacetatbutyrat
CAP	Celluloseacetatpropionat
CD	eng. <i>compact disc</i>
CMC	Carboxymethylcellulose
CTB	Cellulosetributyrat
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DLS	eng. <i>dynamic light scattering</i> , Dynamische Lichtstreuung
DP	eng. <i>degree of polymerization</i> , Polymerisationsgrad
DS	eng. <i>degree of substitution</i> , Substitutionsgrad
DSC	eng. <i>differential scanning calorimetry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
ET AL.	lat. <i>et alii</i> , und andere
EtOH	Ethanol
Euka	Eukalyptussulfat
FEG	eng. <i>field emission gun</i> , Feldemissionskathode
FTIR-Spektrometer	Fourier Transform-Infrarotspektrometer
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPC	Hydroxypropylcellulose
lutro	lufttrocken
MCC	eng. <i>microcrystalline cellulose</i> , mikrokristalline Cellulose

M _n	Zahlenmittel der Molmasse
NMR	eng. <i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
NP	Nanopartikel
otro	ofentrocken
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	eng. <i>revolutions per minute</i> , Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
THF	Tetrahydrofuran
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
WDD	Wasserdampfdurchlässigkeit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Bestimmung von c^* aus gemessenen Viskositäten (Beispiel).....	3
Abbildung 2-1: ^1H -NMR-Spektrum von Cellulosetributyrat (CTB), aufgenommen bei 300 MHz in CDCl_3	7
Abbildung 2-2: ATR-FTIR-Spektrum von CTB.....	8
Abbildung 2-3: Diagramm der DSC-Messung von CTB unter N_2 -Atmosphäre.	9
Abbildung 2-4: ^1H -NMR Spektrum von CAB 65k mit Zuordnung der Signale, aufgenommen in CDCl_3 bei 300 MHz.....	10
Abbildung 2-5: Fällung von CA 30k aus Aceton in Wasser durch Eintropfen, rot eingekreist → gebildete Aggregate.....	12
Abbildung 2-6: Ergebnisse der direkten Fällung von CA 30k (in Aceton gelöst) in Wasser. Partikelgrößen werden mittels REM-Aufnahmen durch Ausmessen von jeweils 50 – 100 Partikeln bestimmt.....	12
Abbildung 2-7: REM-Aufnahmen von CA 30k Nanopartikeln (NP) gefällt aus Aceton (7,5 mg/ml) durch Eintropfen in Wasser.	13
Abbildung 2-8: REM-Aufnahme von dem Produkt der Fällung von CA 30k aus Aceton (1 mg/ml) in Wasser/Aceton (65/35).....	14
Abbildung 2-9: Ergebnisse der inversen Fällungen von CA 30k aus Aceton mit Wasser; Größen bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und REM.....	15
Abbildung 2-10: REM-Aufnahmen von invers gefällten CE (Konzentration von 5 mg/ml).	16
Abbildung 2-11: REM-Aufnahmen von CA 30k/CTB-Verbundpartikeln mit unterschiedlichem CTB- Gehalt. Fällung aus Aceton mit einer Gesamt-CE-Konzentration von 5 mg/ml.	18
Abbildung 2-12: Kontaktwinkel von Wasser auf CA 30k / CTB-Verbundpartikelschichten auf Objektträgern.....	18
Abbildung 2-13: Kontaktwinkelmessung auf AKD-geleimten Euka-Papieren, mit Wet End-Zusatz an CA 30k-CTB Verbundpartikeln und Percol 47®.....	21
Abbildung 2-14: Durch Wet End-Applikation von Verbund-NPs (1 wt.%) und PVA (0,1 wt.%) hergestelltes Papier.	21
Abbildung 2-15: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von CA 30k-CTB-Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 2 g/m ²	23

Abbildung 2-16: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 6 g/m ² .	23
Abbildung 2-17: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 10 g/m ² .	24
Abbildung 2-18: Schematische Darstellung zum Verlust der Mikrorauigkeit mit zunehmender Auftragsmenge bei der Applikation niedrig konzentrierter Partikelsuspensionen mittels Spraycoating.	24
Abbildung 2-19: Kontaktwinkel der mit unterschiedlichen Mengen Verbund-NPs besprühten Euka-Papiere.	25
Abbildung 2-20: Vergleich von Euka-Papier, links: unbehandelt, rechts: mit 6 g/m ² CA 30k-CTB-NPs besprüht und temperiert.	25
Abbildung 2-21: Euka-AKD-Papier, links unbeschichtet, rechts mit Verbund-NPs (6 g/m ²) besprüht (10 min nach Applikation).	26
Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der Wirkung von PVA auf Partikelsuspensionen.	27
Abbildung 2-23: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m ² , temperiert auf 50 °C.	28
Abbildung 2-24: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m ² , temperiert auf 70 °C.	28
Abbildung 2-25: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m ² , temperiert auf 90 °C.	28
Abbildung 2-26: Kontaktwinkel von Euka-Papier kalt mit einer 10 wt.%igen Suspension von Verbund-NPs besprüht (11 g/m ²) und anschließender Temperaturbehandlung.	29
Abbildung 2-27: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und PVA mit variabler PVA-Konzentration (Striche Nr. 1 - 6). Auftragsmenge 2-3 g/m ² .	31
Abbildung 2-28: Reine Partikelstriche aus CA 30k-CTB-NPs mit unterschiedlichem PVA-Anteil auf Euka-AKD-Papier.	32
Abbildung 2-29: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und Kaolin mit variablem Verhältnis aus NPs und Kaolin (Striche Nr. 9, 10 und 13). Auftragsmenge 2-3 g/m ² .	34
Abbildung 2-30: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und CaCO ₃ mit variablem Verhältnis aus NPs und CaCO ₃ (Striche Nr. 11, 12 und 14).	35

Abbildung 2-31: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CA 30k-CTB-NPs und CaCO_3 .	Abbildung 2-32: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CA 30k-CTB-NPs und Kaolin.	35
Abbildung 2-33: Euka-AKD-Papier mit Formulierung Nr.7 aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln gestrichen, ohne thermische Behandlung. Auftragsmenge $1,8 \text{ g/m}^2$		36
Abbildung 2-34: Euka-AKD-Papier mit Formulierung Nr.7 aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln gestrichen, nach 10 Minuten Temperierung auf 90°C . Auftragsmenge $1,6 \text{ g/m}^2$		36
Abbildung 2-35: Striche aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln und CaCO_3 mit variablem Verhältnis aus NPs und CaCO_3 (Striche Nr. 7, 15 und 16). Auftragsmenge $2-3 \text{ g/m}^2$		37
Abbildung 2-36: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CAP 25k-CTB-NPs und CaCO_3		38
Abbildung 2-37: Die für die Bestimmung der Strichdicken verwendete Mikrometerschraube mit integrierter Drehmomentkontrolle.		38
Abbildung 2-38: Schichtdicken der mit der Filmpresse bei 150 mm/s aufgetragenen Striche, verwendete Spalthöhe: $60 \mu\text{m}$. Die Kennziffern beziehen sich auf Tab. 2.6 und 2.7.		39
Abbildung 2-39: Ausgewählte Messergebnisse der Wasserdampfbarrieremessungen.....		40
Abbildung 2-40: Auftragung ausgewählter Wasserdampfdurchlässigkeiten.....		41
Abbildung 2-41: (a): Papierprobe, auf welche 5 g Sand aufgebracht sind. (b): Sand getränkt mit angefärbtem Terpentin (Sogwirkung des Papiers bereits zu erkennen). (c): Auf der Unterlage nach links verschobene Probe (b), Terpentin ist durchgebrochen.		43
Abbildung 2-42: Terpentintest einer CAP 25k-Folie nach 90 Minuten (Foliendicke $4 \mu\text{m}$).		44
Abbildung 2-43: Gesamte, in Tenax migrierte Menge an Mineralölkohlenwasserstoffen der untersuchten Muster.....		46
Abbildung 2-44: In Tenax migrierte Mengen an Unterfraktionen der analysierten Mineralölkohlenwasserstoffe.		46
Abbildung 3-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HPC-Propionsäureester, aufgenommen bei 300 MHz in CDCl_3		48
Abbildung 3-2: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von HPC-Laurinsäureester mit DS 1,5, aufgenommen bei 300 MHz in CDCl_3		50
Abbildung 3-3: Auftragung von DS gegen die Zeit von HPC 3% mit 3 Äq. Lauroylchlorid in Aceton bzw. THF bei 80°C		52
Abbildung 3-4: ATR-FTIR-Spektren der hergestellten HPC-Laurinsäureester mit DS 0,5 bis DS 3.		53

Abbildung 3-5: DSC-Diagramm von HPC.....	54
Abbildung 3-6: Diagramm der DSC-Messung der HPC-Laurinsäureester mit DS 1 und DS 0,5.....	55
Abbildung 3-7: Diagramm der DSC-Messung von HPC-Laurinsäureester mit DS 2,5 bis DS 1,5	55
Abbildung 3-8: Diagramm der DSC-Messung von HPC-Laurinsäureester mit DS 3.	56
Abbildung 3-9: Auftragung der Partikelgröße von direkter und inverser Fällung in Wasser gegen den DS.....	57
Abbildung 3-10: links: HPC-Ester DS 0,5 Direkte Fällung in Wasser rechts: HPC-Ester DS 1 Direkte Fällung in Wasser.....	59
Abbildung 3-11: links: HPC-Ester DS 2 Direkte Fällung in Wasser, rechts: HPC-Ester DS2,5 Direkte Fällung in Wasser.....	59
Abbildung 3-12: Nanopartikel von HPC-Ester mit DS 3 durch direkte Fällung in Wasser.	60
Abbildung 3-13: Aufnahme von Aggregaten in der Nanofällung von HPC-Ester mit DS 3 in Wasser...60	
Abbildung 3-14: REM-Aufnahme von HPC-C18DS3-Nanopartikeln, hergestellt durch direkte Fällung aus THF (5 mg/ml) in Wasser.....	61
Abbildung 3-15: Größenverteilung von HPC-C18DS3-Nanopartikeln, hergestellt durch direkte Fällung aus THF (5 mg/ml) in Wasser, bestimmt mittels DLS.....	61
Abbildung 3-16: Auftragung des Kontaktwinkels gegen den DS von der beschichteten Vorderseite des GD2-Kartons.....	62
Abbildung 3-17: Auftragung des Kontaktwinkels gegen den DS der beschichteten Rückseiten des GD2-Kartons.....	63
Abbildung 3-18: REM-Aufnahme der GD2-Karton-Vorderseite beschichtet mit einer 5 w%-Lösung in THF. v.l.n.r.: DS3; DS2,5; DS2.	64
Abbildung 3-19: REM-Aufnahmen der GD2-Karton-Vorderseite beschichtet mit einer 10 w%-Lösung in THF. v.l.n.r.: DS3; DS2,5; DS2.	64
Abbildung 3-20: Dynamische Kontaktwinkelmessung von HPC-C18-DS3-NP Oberflächen. Bis Sekunde 7,5 fortschreitend, dann zurückziehend.....	65
Abbildung 3-21: Auftragung des Massenverlustes gegen die Zeit.....	66
Abbildung 3-22: Auftragung des Massenverlusts an Wasser gegen die Zeit von HPC-Laurinsäureestern mit unterschiedlichen DS.....	67
Abbildung 3-23: Balkendiagramm zum Vergleich der WDD von unterschiedlichen Materialien.	68

Abbildung 3-24: Aufbau des Hexanpermeationstests, inklusive Wasserbad zur temperierung und Hygrometer zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit.	69
Abbildung 3-25: Ergebnisse der Hexanpermeabilitätsmessung.	70
Abbildung 3-26: Ausschnitt der Hexanpermeabilitätsmessung.	70
Abbildung 3-27: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels Mikroschraube.	71
Abbildung 3-28: GD2 Karton beschichtet mit HPC Laurinsäureester DS 3.	73
Abbildung 3-29: GD2-Karton beschichtet mit HPC-Laurinsäureester DS 2,5.	73
Abbildung 3-30: GD2-Karton beschichtet mit HPC-Laurinsäureester DS 1,5.	74
Abbildung 3-31: GD2-Karton-Vorderseite (Pigment-Strich) ohne weitere Beschichtung.	74

1. Einleitung

1.1. Ausgangssituation

Barriereschichten stellen in vielen Bereichen der funktionalen Ausrüstung von Papieren eine wichtige Grundlage für die Performance einer ganzen Reihe von Papiersorten dar. Oft werden heute z.T. schwierig zu rezyklierende Beschichtungsmaterialien (Kunststoffe, Metalllamine, etc.) eingesetzt oder solche, die aufgrund von Inhaltsstoffen nicht in allen Anwendungsbereichen eingesetzt werden können (z.B. Oberflächen in Kontakt mit Lebensmitteln), um z.B. Barrieren für Wasserdampf, Fett, Sauerstoff, Mineralöle, etc. zu schaffen. Barrieren aus „nachwachsenden Rohstoffen“ haben häufig den Nachteil, dass sie entweder sehr teuer sind, oder im Vergleich zu den vorgenannten Materialien nicht über eine ausreichende Performance verfügen. In ersten Arbeiten am Lehrstuhl MAP wurden neuartige Cellulose-basierte, hydrophobe Nanokolloide hergestellt, die sich potentiell dafür eignen, Papiere zu beschichten und Oberflächeneigenschaften gezielt einzustellen.

1.2. Forschungsziel

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Eigenschaften von Papierbeschichtungen, welche aus hydrophoben Cellulose-basierten Nanokolloiden aufgebaut sind, zu untersuchen und daraus abzuleiten, ob diese Beschichtungen eine nachhaltige Alternative für konventionell eingesetzte Barriereschichten darstellen.

Im Fokus der Untersuchungen sollen Eigenschaften wie die Hydrophobizität, Wasserdampfdurchlässigkeit und die Barriere gegenüber Fetten, Ölen und Mineralölkohlenwasserstoffen stehen. Während an der TU Darmstadt (MAP) die Cellulose-Nanokolloide erzeugt und als Barriereschicht auf Modellpapiere aufgebracht werden, sollen die Barriereigenschaften dieser neuartigen Beschichtungen im Detail an der PTS untersucht und verstanden werden. Ein weiteres Ziel ist es, verschiedene Auftragsverfahren im Hinblick auf die sich ergebenden Barriereigenschaften zu evaluieren. Letzteres soll insbesondere auch temperaturabhängig untersucht werden, da sich die Morphologie der Filme bei 70 °C ändert und sich damit auch Barriereigenschaften ändern können. [1]

1.3. Arbeitsplan

Auf Basis dieser zuvor kurz dargestellten Ziele wurden folgende konkrete Lösungsstrategien entwickelt, welche in Arbeitspakete gegliedert wurden:

1.3.1. Arbeitspaket 1 - Herstellung und Charakterisierung von Cellulose-Nanokolloiden

Im ersten Arbeitspaket sollen die Celluloseesterpartikel dargestellt werden. Hier sollen neben kommerziell verfügbaren Celluloseestern (bis Cellulosebutyrat) auch im Labor hergestellte

Celluloseester von langkettigen Carbonsäuren synthetisiert werden. Unter Zuhilfenahme von speziellen Reaktoren soll ein Upscale auf Multigramm-Maßstab in der Synthese erfolgen. Die Celluloseester sowie die daraus resultierenden Partikel werden mit Standardmethoden (NMR, EA, GPC, IR, DSC, REM und DLS) hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Morphologie (Größenverteilung) in wässriger Lösung untersucht. Diese Arbeiten sollen es ermöglichen in ausreichender Menge Partikel für die weiteren Arbeitspakete zur Verfügung zu stellen.

1.3.2. Arbeitspaket 2 - Beschichtung von Modellpapieren

Modellpapiere werden mittels etablierter Verfahren (Spraycoating, Rakeln) beschichtet und die resultierenden Papiere zunächst mit Standardverfahren hinsichtlich Filmdicke, Morphologie etc. charakterisiert innerhalb des Arbeitspaketes wird auch der Einfluss unterschiedlicher Basispapiere (wird nach Vortest festgelegt) auf die resultierende Filmbildung getestet. Die hergestellten Papiere werden anschließend in AP3 hinsichtlich der Barriereigenschaften getestet.

1.3.3. Arbeitspaket 3 - Charakterisierung der Barriereigenschaften

Die Barriereigenschaften werden bei den Proben bestimmt, bei denen eine gute Filmbildung und eine makroskopisch defektfreie Oberfläche gegeben sind. Mit Hilfe von REM-Untersuchungen können die Oberflächen sehr gut bewertet werden. Bei den Barriereigenschaften sind die Wasserabweisung (Hydrophobizität), Wasserdampfdurchlässigkeit und die Fähigkeit den Übergang von Mineralölen zu unterbinden von besonderer Bedeutung.

Untersuchungen zur Sauerstoffpermeabilität und Fettdichtigkeit werden fallweise mit einbezogen. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird nach DIN 53122 T1 ermittelt. Die Bestimmung der Mineralölmigration erfolgt nach DIN EN 14338 und PTS-PP120/11. [2] TENAX dient hier als Lebensmittelsimulanz. Als Vortest wird die Durchlässigkeit gegenüber Hexan mit einer gravimetrischen Methode bestimmt. Die Fettdichtigkeit von ausgewählten Beschichtungen wird nach TAPPI 454 durch visuelle Bewertung bestimmt.

1.4. Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung für die Papierindustrie

Barriereschichten auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen können für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Verpackungs- und Spezialpapiere eine Alternative zu bestehenden Systemen darstellen. Die Rohstoffe für die Herstellung der Nanokolloide (Cellulose und Fettsäuren) sind zu 100% nachwachsend und der vorgeschlagene Ansatz zielt somit auf die Entwicklung „nachhaltiger“ Lösungen für neuartige Barriereschichten ab.

1.5. Literaturrecherche

Im Jahr 1989 wurde von Fessi ET AL. bei der Fällung von Polylactid aus Aceton zum ersten Mal die Bildung von Polymernanopartikeln beobachtet. [3] Die frühesten Arbeiten zur Herstellung von Nanopartikeln (NP) aus verschiedenen Celluloseestern wurden von Hornig und Heinze in 2008 durchgeführt. Sie untersuchten die Erzeugung von Nanopartikeln mithilfe von Dialyse und direkter Fällung. Um Nanopartikel zu erhalten, mussten CE-Konzentrationen unterhalb der kritischen Konzentration (c^*) gewählt werden, da sonst ausschließlich größere Aggregate gebildet werden. [4] Begründet wird dieses Verhalten dadurch, dass die Polymerketten oberhalb von c^* durchdringen und sich nach Zugabe des Fällungsmittels keine Nanodomänen mehr ausbilden können. In Abb. 1-1 wird illustriert, wie diese kritische Konzentration durch Messung der Viskositäten unterschiedlich konzentrierter Lösungen bestimmt werden kann.

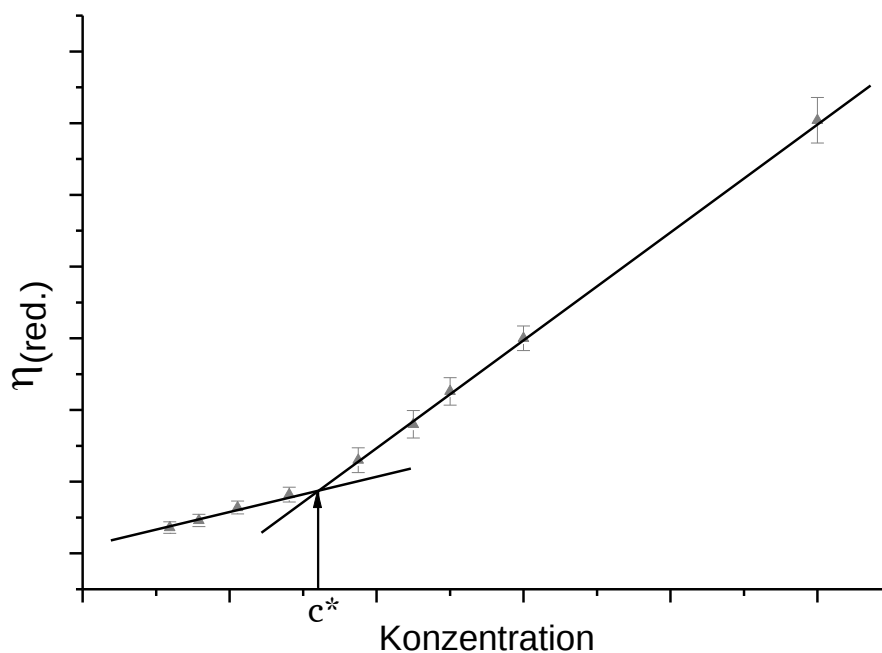


Abbildung 1-1: Bestimmung von c^* aus gemessenen Viskositäten (Beispiel).

Die Werte für c^* sind abhängig von dem gewählten Celluloseester und Lösemittel und liegen typischerweise unter 15 mg/ml. Weitere Untersuchungen zur Nanopräzipitation von Celluloseacetaten (CA) wurden von Kulterer ET AL. in 2011 durchgeführt, wobei durch Modifikation des Nicht-Lösemittels versucht wurde, die Partikelgröße zu reduzieren. Kulterer ET AL. konnten zeigen, dass durch Verwendung eines Gemisches aus THF und Wasser als Fällungsmittel und THF als Lösemittel bei gleichzeitigem Rühren und Ultraschallbehandlung reproduzierbar 60 nm große Nanopartikel aus CA durch direkte Fällung her-

gestellt werden können. Auch mit dieser Technik werden neben den NPs größere Aggregate gebildet. [5]

1.6. Kurzzusammenfassung

Das Ziel des Projektes war die Eigenschaften von Papierbeschichtungen, welche aus hydrophoben Cellulose-basierten Nanokolloiden aufgebaut sind, zu untersuchen. Aus den Ergebnissen sollte abgeleitet werden, ob diese Beschichtungen eine nachhaltige Alternative für konventionell eingesetzte Barrierschichten darstellen.

Es wurden (Hydroxypropyl)Celluloseester-Nanopartikel und Filme hergestellt und auf Papiersubstraten mit Methoden, die auch im technischen Maßstab eingesetzt werden können appliziert. Es konnten über Industriell eingesetzte Prozesse, wie die Säureanhydrid / Schwefelsäure-Route und basenkatalysierte Veresterung hochsubstituierte Cellulose Butyrate (verwendbar als Binder) und eine Vielzahl an Hydroxypropylcelluloseestern (HPC) im 50 g – 100 g Maßstab synthetisiert werden. Die anschließenden Untersuchungen zur Nanofällung konnten zeigen, dass die Herstellung größerer Mengen an Nanopartikeln aus verschiedenen Celluloseestern durch die inverse Fällung von stark verdünnten Lösungen aus Aceton durch die Zugabe von Wasser möglich ist. Es wurden reproduzierbar Partikel in der Größe von 80 – 2000 nm hergestellt, wobei die erhaltene Partikeldimension abhängig von dem verwendeten Celluloseester und dessen Konzentration ist. Da Partikel aus den reinen, kommerziell verfügbaren Celluloseestern nur lose auf den Papier-Substraten auflagen, wurden Verbundpartikel aus diesen und dem im Labor synthetisierten Cellulosetributyrat hergestellt. Letzteres fungierte als thermischerr, nachhaltiger Binder, da es bei etwa 70 °C schmilzt und die Partikelstriche fixiert. Zur Applikation wurden eine Filmpresse, ein Laborrakel und mittels Spraycoating durchgeführt, wobei die besten Ergebnisse mittels Rakeln und Spraycoating erzielt wurden. Die Vorzüge des Spraycoatings waren die sehr gute Einstellbarkeit der Auftragsmenge, der Schichtdicke und der Schichtmorphologie. Demgegenüber ist das Rakeln (Bladecoat) eine industriell etablierte Methode zur Papierbeschichtung, bei der ein breiter Erfahrungsschatz hinsichtlich der Zusammensetzung und der erforderlichen Eigenschaften der Strichformulierungen vorliegt. Es konnten erfolgreich wasserabweisende und mitunter superhydrophobe Beschichtungen erzeugt werden. Die Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf, Mineralölmigration und Fetten sind als niedrig bis mäßig einzustufen und stellen als Barrierschicht keine direkte Alternative zu etablierten Barriersystemen dar.

Die wasserabweisenden Eigenschaften stellen allerdings einen interessanten Ausgangspunkt für weitere Forschungen dar, denn im Vergleich zu etablierten Materialien zur Erzeugung superhydrophober Oberflächen, in der Regel perfluorierte Kohlenwasserstoffe, sind die neuen Materialien vollständig biobasiert.

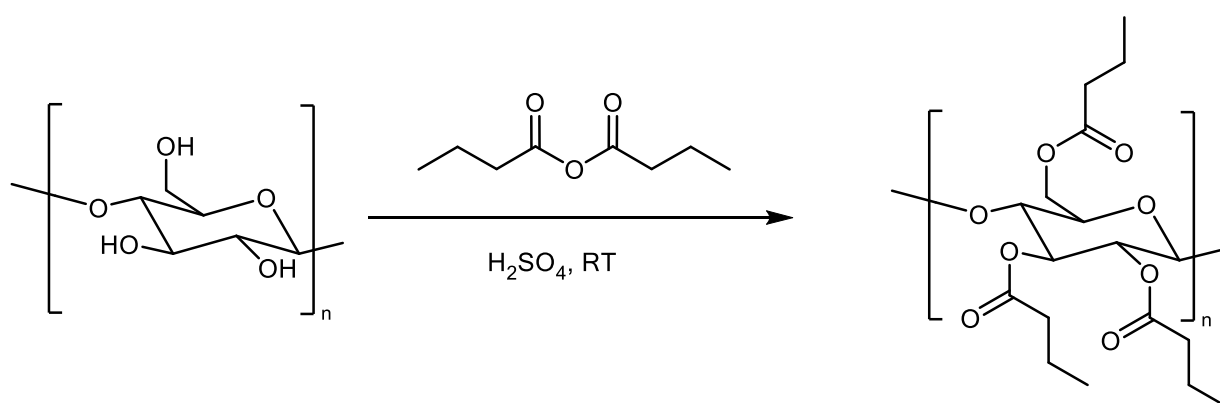
Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 185. Unser Dank gilt außerdem den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die Mitwirkung am Projekt.

2. Untersuchung von Celluloseesternern als Barriercoatings

2.1. Herstellung von Nanopartikeln aus verschiedenen Celluloseesternern

2.1.1. Synthese von Cellulosebutyrat

Zunächst sollen vorwiegend kommerziell verfügbare Celluloseester zur Anwendung kommen. Eine Ausnahme bilden niedrigschmelzende Cellulosebutyrate mit hohem Substitutionsgrad (*degree of substitution* = DS) an Butyrat und niedriger Molmasse ($M_n < 30 \text{ kg/mol}$), die kommerziell ausschließlich in Großmengen (*Eastman Chemical*) verfügbar sind. Daher wird das gewünschte Cellulosederivat im Labormaßstab hergestellt. Hierzu wird mikrokristalline Cellulose (MCC) mit Buttersäureanhydrid und katalytischen Mengen Schwefelsäure umgesetzt (Schema 2-1).



Schema 2-1: Veresterung von Cellulose mit Buttersäureanhydrid und katalytischen Mengen Schwefelsäure bei Raumtemperatur.

Um ein möglichst hochsubstituiertes Produkt mit niedriger Molmasse zu gewinnen, wird die Reaktion so lange geführt, bis die Viskosität der Reaktionsmischung deutlich abnimmt. Diese Viskositätsveränderung ist das Indiz für den gewünschten Abbau des Celluloserückgrats und der damit einhergehenden Reduzierung der Produkt-Molmasse.

Nach der Aufarbeitung können in einem Ansatz 48 g Produkt (95 % d. Th.) isoliert werden.

Die Analysen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Abb. 2-1) und ATR-FTIR-Spektroskopie (Abb. 2-2) zeigen, dass die Alkoholfunktionen der Cellulose vollständig durch Butyrat-Gruppen substituiert werden.

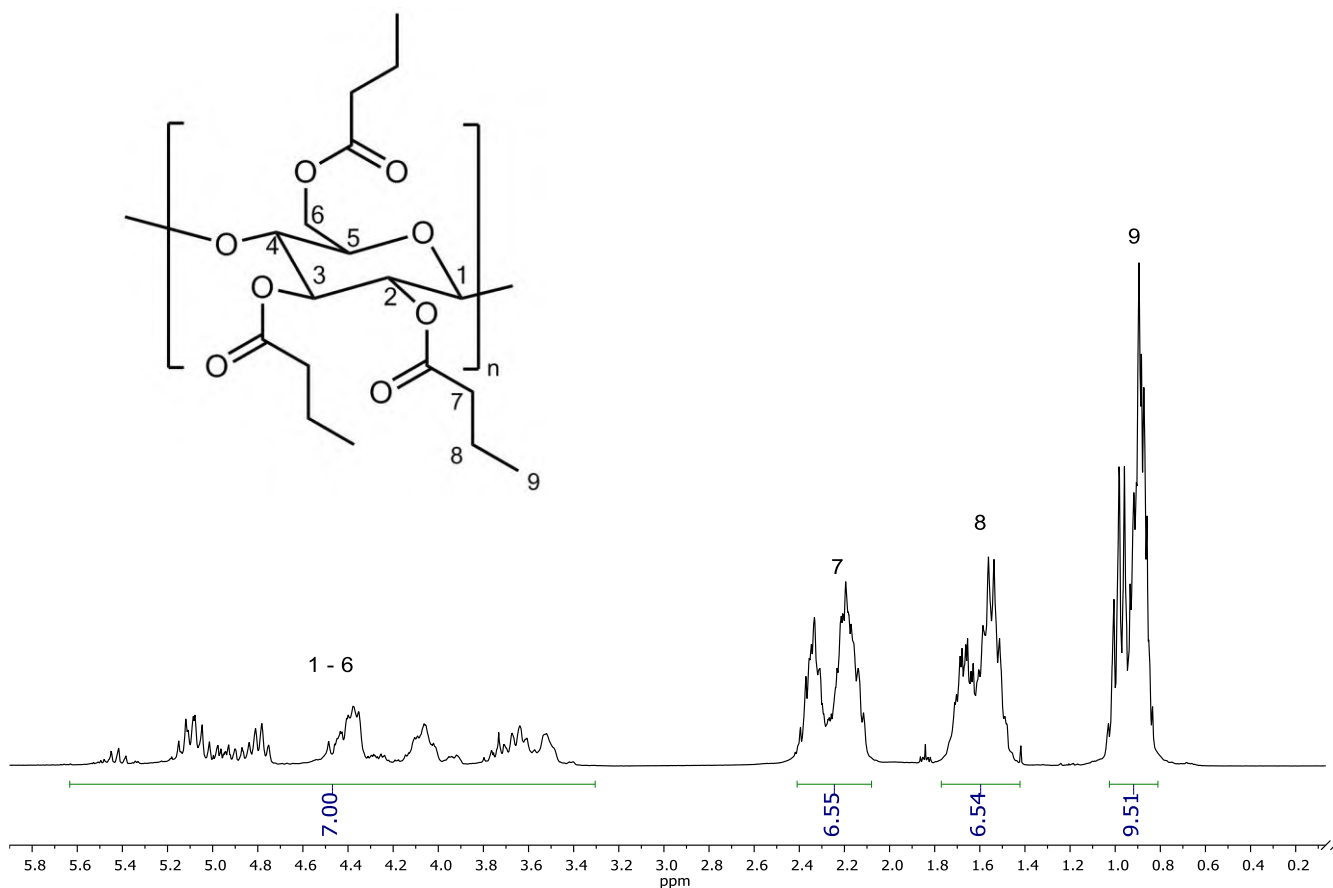


Abbildung 2-1: ¹H-NMR-Spektrum von Cellulosetributyrat (CTB), aufgenommen bei 300 MHz in CDCl₃.

Durch Normierung der Integrale des NMR-Spektrums auf die 7 Protonen der Anhydroglucoseeinheit (AGU) ergibt sich der Substitutionsgrad an Butyrat-Gruppen nach Gleichung (Gl.) 2.1:

$$DS(Bu) = \frac{\text{Integral von Seitenkettenprotonen}}{\text{korrespondierende Protonen pro Bu-Einheit}} \quad (2.1)$$

Unter Verwendung der integralen Intensität der Signale für die Methylgruppen (Signal Nr. 9), erhält man unter der Annahme eines Fehlers von 5% – für die intrinsische Ungenauigkeit des Geräts und Wahl der Integralgrenzen – (Gl. 2.2) folgenden Wert:

$$DS(Bu) = \frac{9,50}{3} = 3,16 \pm 0,17 \quad (2.2)$$

Im IR-Spektrum würden freie Alkoholgruppen der Cellulose ebenso wie freie Säuregruppen von Resten an Buttersäure zu einer breiten und starken Absorptionsbande bei $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ führen. Wie in Abb. 2-2 zu erkennen, zeigt CTB in diesem Bereich eine nur sehr schwache Absorption. Somit werden die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie bestätigt. Zudem wird deutlich, dass lediglich minimale Reste an freier Buttersäure nachzuweisen sind.

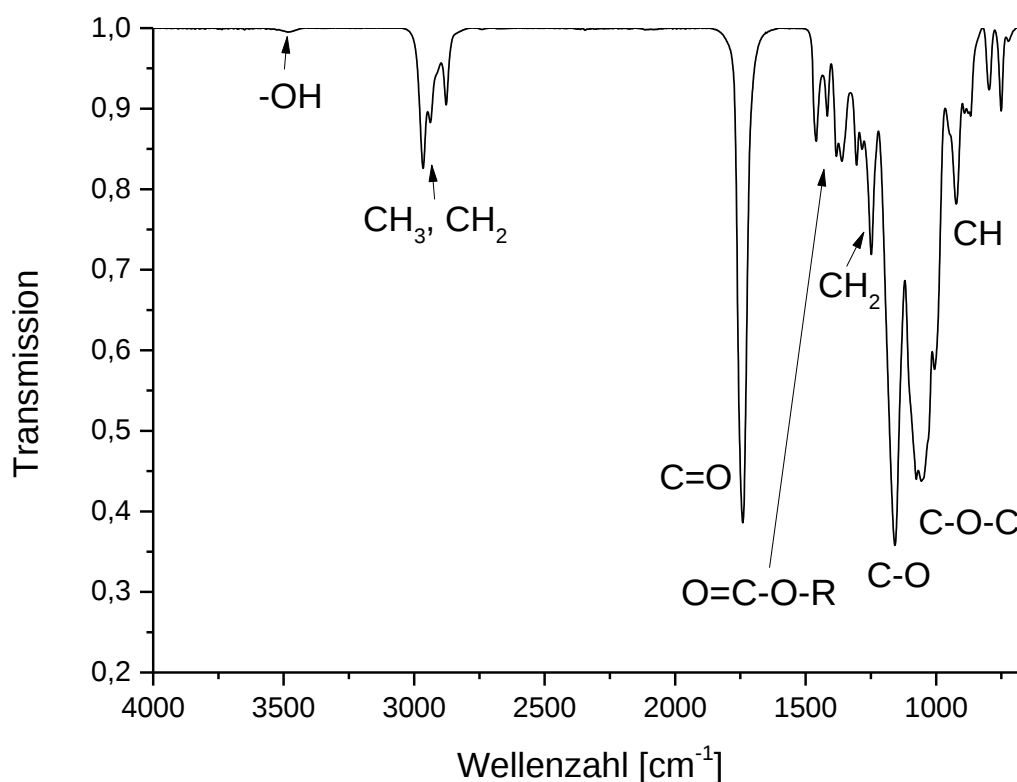


Abbildung 2-2: ATR-FTIR-Spektrum von CTB.

Die Untersuchung des thermischen Verhaltens von CTB mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zeigt zwei endotherme Peaks, bei 69 und 128 °C (Abb. 2-3).

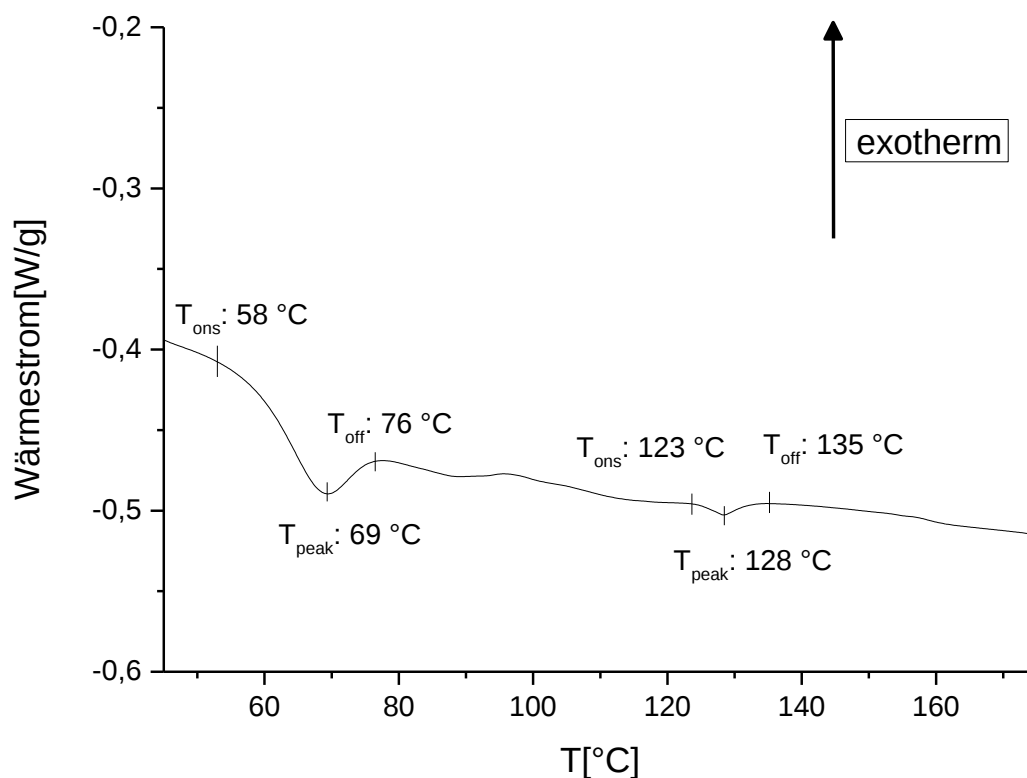


Abbildung 2-3: Diagramm der DSC-Messung von CTB unter N₂-Atmosphäre.

Der niedrige Schmelzpunkt von 69 °C ist auf den hohen Veresterungsgrad und die niedrige, mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmte Molmasse ($M_n=28000$ g/mol) zurückzuführen. Korrespondierend zu dieser Messung kann beim Erwärmen in einem Heizofen eine Verflüssigung des Polymers ab etwa 75 °C (Temperatur im Heizraum) beobachtet werden. Die zuvor gezeigten Ergebnisse zur Charakterisierung des CTB belegen die chemische Zusammensetzung des Polymers.

2.1.2. Herstellung der Nanopartikel

Die Auswahl der Celluloseester für die Nanopräzipitation wird auf der Basis ihrer Verfügbarkeit und ihren Eigenschaften wie Löslichkeit, thermischer Stabilität und Bioabbaubarkeit getroffen. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit sind Celluloseacetate (CA), Celluloseacetatpropionat-(CAP)- und Celluloseacetatbutyrat-(CAB)- Mischester mit unterschiedlichen Molmassen sowie Substitutionsgraden der jeweiligen Carbonsäuren kommerziell erhältlich. Eine Ausnahme bildet Cellulosebutyrat (Kap. 2.1.1.), welches nicht in den benötigten Kleinmengen konfektioniert wird. Die verwendeten Celluloseester sind Tab. 2.1 zusammen mit ausgewählten Stoffeigenschaften zu entnehmen.

Tabelle 2-1: Zur Nanopräzipitation verwendete Celluloseester [a) via GPC bestimmt (THF als Eluent und Kalibrierung mit PS-Standard), b) Herstellerangabe].

Stoffname	M _n [g/mol]	Kürzel	DS (Acetyl)	DS (Propionyl)	DS (Butyryl)	T _m [°C]	T _g [°C]
Cellulose-tributyrat	28000 ^{a)}	CTB	0	0	3,16 ±0,15	69	53
Celluloseacetat	29000 ^{a)} 30000 ^{b)}	CA30	2,54 ±0,13	0	0	>180	>180
Celluloseacetat	50000 ^{b)}	CB 50k	2,56 ±0,13	0	0	>180	>180
Cellulose-acetatpropionat	25000 ^{b)}	CAP 25k	0,14 ±0,1	2,35 ±0,12	0	>180	144
Cellulose-acetatbutyrat	30000 ^{b)}	CAB 30k	0,12 ±0,1	0	2,62 ±0,13	125-140	107
Cellulose-acetatbutyrat	65000 ^{b)}	CAB 65k	2,2 ±0,1	0	0,77 ±0,07	>180	158

Wie zuvor bereits erwähnt, können die Substitutionsgrade gut mittels ¹H-NMR bestimmt werden. Abb. 2-4 zeigt exemplarisch die Zuordnung des Spektrums von CAB 65k.

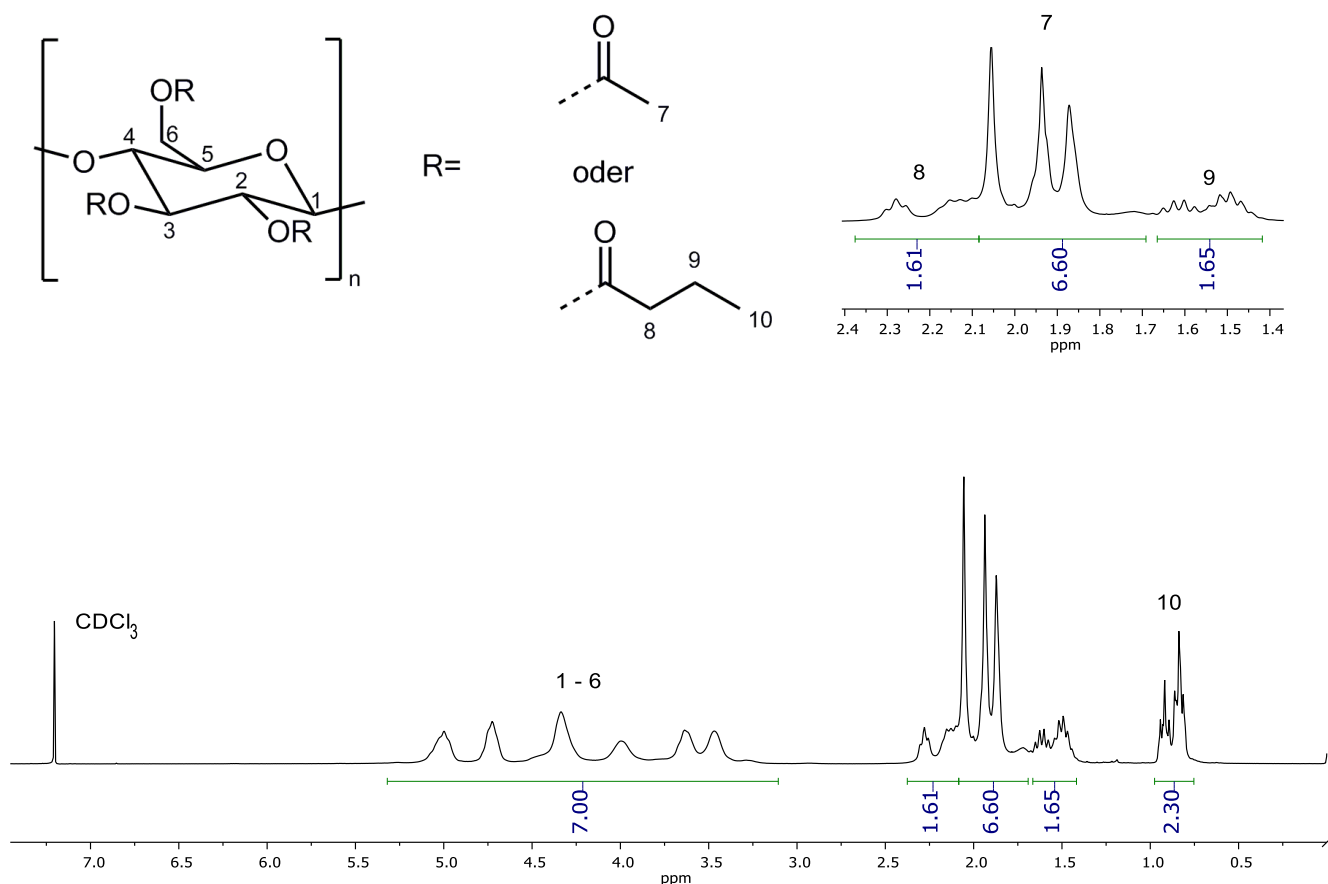


Abbildung 2-4: ¹H-NMR Spektrum von CAB 65k mit Zuordnung der Signale, aufgenommen in CDCl₃ bei 300 MHz.

Unter Betrachtung der integralen Intensitäten der Signale 10 und 7 ergeben sich nach Gl. 2.2 folgende Substitutionsgrade an Butyrat- beziehungsweise Acetat-Gruppen:

$$DS(Bu) = \frac{2,30}{3} = 0,77 \pm 0,07 \quad 2.3$$

$$DS(Ac) = \frac{6,60}{3} = 2,2 \pm 0,1 \quad 2.4$$

Als Ausgangspunkt zur Entwicklung von Fällungssystemen wird zunächst die Löslichkeit der Celluloseester in verschiedenen ungiftigen, kostengünstigen und technisch häufig verwendeten Lösungsmitteln untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.2 dargestellt.

Tabelle 2-2: Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Celluloseester. + → löslich; 0 → Quellung; - → unlöslich.

	Aceton	EtOH	THF	Ethylacetat
CTB	+	+	0	+
CA 30k	+	-	+	0
CA 50k	+	-	+	0
CAP 25k	+	-	+	+
CAB 30k	+	-	0	+
CAB 65k	+	-	0	0

Um ein reproduzierbares System zur Nanopräzipitation der CEs und Isolierung der Nanopartikel (NP) zu etablieren, wird zunächst exemplarisch das Fällungsverhalten von dem Celluloseester CA 30k mittels einer direkten Fällung untersucht. Den Arbeiten von Hornig und Heinze [4] folgend, werden Lösungen von CA 30k in Aceton (und THF) mit Konzentrationen von 1 – 10 mg/ml durch Eintropfen in einen großen Überschuss Wasser gefällt. Die resultierende Suspension nimmt das für Nanofällungen charakteristische Fahlblau an, allerdings werden neben fein dispergierten Partikeln auch Aggregate in der Größenordnung von mehreren Millimetern gebildet (Abb. 2-5).

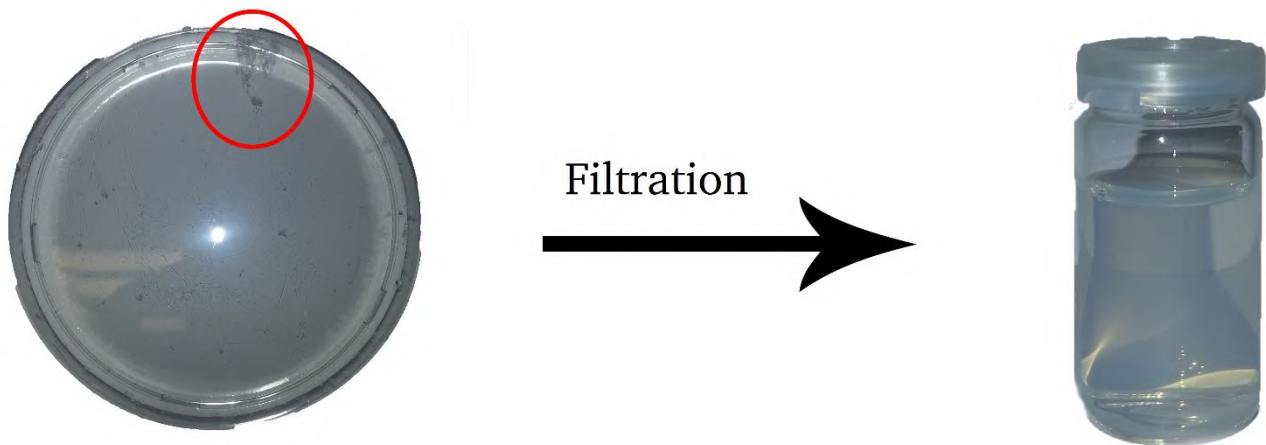


Abbildung 2-5: Fällung von CA 30k aus Aceton in Wasser durch Eintropfen, rot eingekreist → gebildete Aggregate.

Die größeren Aggregate erfordern die Filtration durch einen Spritzenfilter, welche allerdings zu Ausbeuteverlusten bis zu 50 % führt. Nach anschließendem Zentrifugieren können Nanopartikel in den in Abb. 2-6 aufgetragenen Größen und Ausbeuten isoliert werden.

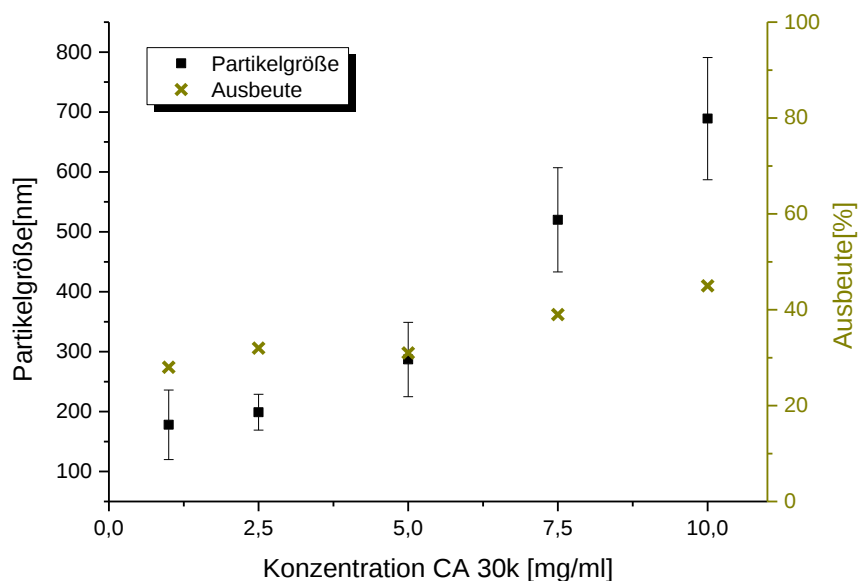


Abbildung 2-6: Ergebnisse der direkten Fällung von CA 30k (in Aceton gelöst) in Wasser. Partikelgrößen werden mittels REM-Aufnahmen durch Ausmessen von jeweils 50 – 100 Partikeln bestimmt.

Die Partikeldurchmesser nehmen mit steigender CA 30k-Konzentration zu. Vergleichbare Beobachtungen wurden von Hornig ET AL. bei der Nanofällung verschiedener Celluloseester gemacht. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass mit zunehmender Polymerkonzentration die Viskosität der Lösung steigt und diese Veränderung Einfluss auf die Partikelbildung hat. [4] Zur abschließenden

Klärung dieser Frage sind eingehendere Untersuchungen zu dem Phasenverhalten des Systems CA-Aceton-Wasser notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da der Themenschwerpunkt auf der Applikation der Nanopartikel und den Eigenschaften der erzeugten Schichten liegt. Neben den Partikeldurchmessern wird das Zetapotential der erhaltenen NPs in deionisiertem Wasser bestimmt, es liegt zwischen -29 ± 3 und -34 ± 4 mV. Diese Werte können durch Beobachtungen von Marinova ET AL. erklärt werden, welche demonstrierten, dass die meisten kolloidalen Dispersionen in Wasser durch bevorzugte Adsorption von Hydroxidionen zu negativ geladenen Partikeloberflächen führen. [6]

Die REM-Aufnahme in Abb. 2-7 belegt, dass es sich bei dem gefilterten Produkt primär um isolierte Partikel handelt, allerdings sind auch ein paar wenige Aggregate in der Größenordnung von mehreren μm (rot umkreist) vorhanden.

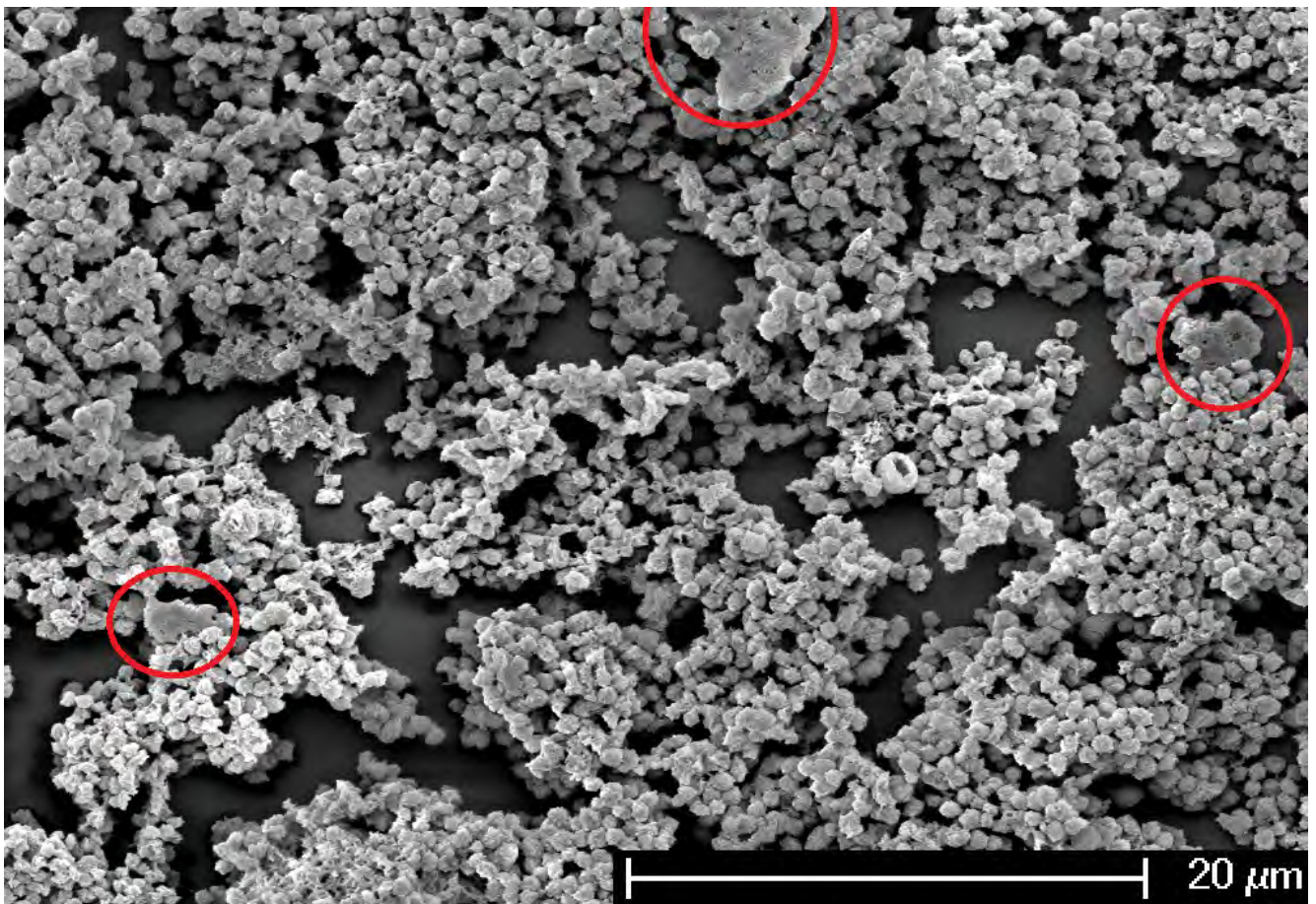


Abbildung 2-7: REM-Aufnahmen von CA 30k Nanopartikeln (NP) gefällt aus Aceton (7,5 mg/ml) durch Eintropfen in Wasser.

Die anschließenden Versuche zur Nanopräzipitation der anderen CE aus Aceton in Wasser führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Gleiches gilt für die Fällungsversuche aus THF. Eine bereits makroskopisch erkennbare Aggregatbildung wird auch von Kulterer ET AL. [5] beobachtet. Als mögliche Erklärung bietet sich ein massiver Löslichkeitsabfall der CE an der Grenzfläche des Tropfens der Polymerlösung im Moment des Wasserberührens an. Eine Aggregatbildung reduziert die Ausbeuten erheblich, zumal es

aufgrund ihres Auftretens notwendig ist, die Nanosuspensionen vor der Zentrifugation zu filtrieren. Zur Verhinderung von Aggregationen wird getestet, inwieweit eine Verbesserung der Löslichkeit der CE im Fällungsmittel (Wasser) ihre Entstehung beeinflusst. Hierzu werden als Fällungsmittel verschiedene Gemische aus Aceton und Wasser verwendet. Dabei wird ab einem Acetongehalt von 35 vol.-% im Fällungsmittel keine Aggregatbildung mehr beobachtet und die Ausbeute der „Partikel“ liegt zwischen 55 und 75 % in Abhängigkeit von der gewählten CE Konzentration. Jedoch zeigt die Untersuchung mittels REM (Abb. 2-8), dass anstelle der gewünschten Partikel Fäden mit einem Durchmesser von 50-70 nm und einer Länge von 1-3 μm entstehen. Bei genauer Betrachtung der Vergrößerung (rechtes Bild) fällt auf, dass die Fäden aus Teil-Segmenten mit einer Länge von 92 ± 8 nm bestehen, veranschaulicht durch die roten Markierungen. Auf Basis dieser Ergebnisse kann vermutet werden, dass sich zunächst einzelne Nanopartikel bilden, welche sich anschließend zu Fäden verbinden. Die Fragen, weshalb die Partikel aggregieren und sich dabei Fäden und keine globulären Aggregate bilden, erfordern weitergehende Untersuchungen zum Phasenverhalten des Systems CA-Aceton-Wasser, welche im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden. Vergleichbare Beobachtungen sind aus der Literatur über Celluloseester nicht bekannt. Allerdings wurde von Chin ET AL. im Zuge von Stärke-Nanofällungen bei der Nichtlösemittel-Modifikation gleichfalls die Bildung derartiger Nanofäden beobachtet. [7]

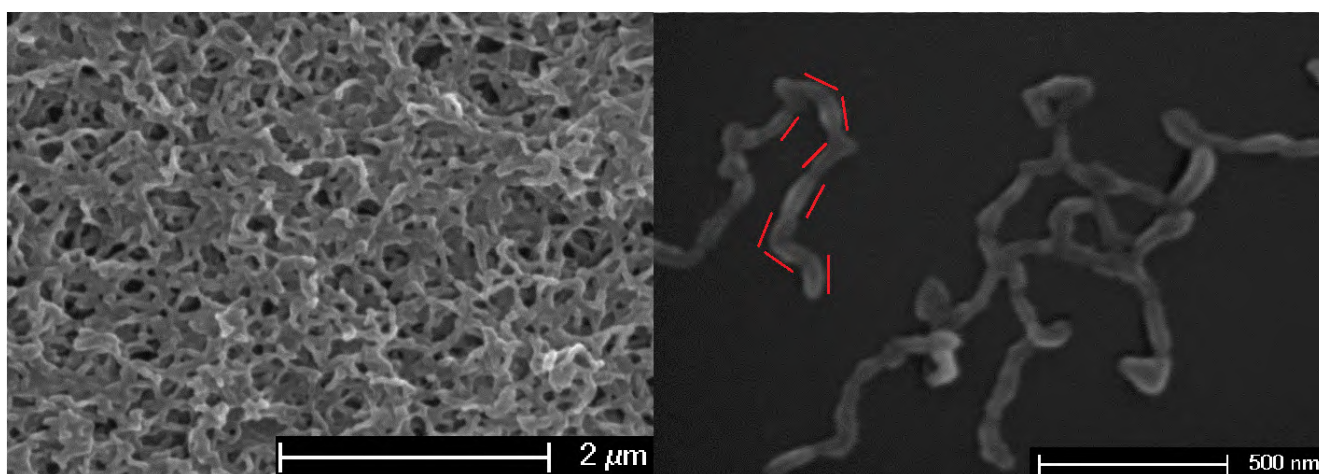


Abbildung 2-8: REM-Aufnahme von dem Produkt der Fällung von CA 30k aus Aceton (1 mg/ml) in Wasser/Aceton (65/35).

Bei analogen Versuchen mit THF als Lösemittel ist bei jedem der engmaschig untersuchten Mischungsverhältnisse von THF/Wasser im Fällungsmittel die Bildung von Aggregaten zu beobachten. Ab 50 vol.-% THF erfolgt keine Aggregation mehr, da CA 30k in Lösung bleibt.

Da die Ausbeuten der direkten Fällungen qualitativ und quantitativ unbefriedigend sind und ein Filtrationsschritt unvermeidlich bleibt, wird die inverse Fällung durch Zugabe von Fällungsmittel zur Polymerlösung als alternative Methode untersucht. Bei einer Zuführungsgeschwindigkeit von 2-5 ml

Wasser pro ml Polymerlösung und Stunde sowie einer Rührgeschwindigkeit von 200-300 rpm werden bei der inversen Fällung von CA 30k ausschließlich Nanopartikel und keine Aggregate mehr gebildet. Bereits ab einem Verhältnis von drei Teilen Fällungsmittel zu einem Teil Polymerlösung können die gebildeten Partikel durch Zentrifugation isoliert werden, ohne zu aggregieren. In Abb. 2-9 sind die Produkte verschiedener inverser Fällungen von CA 30k aufgetragen.

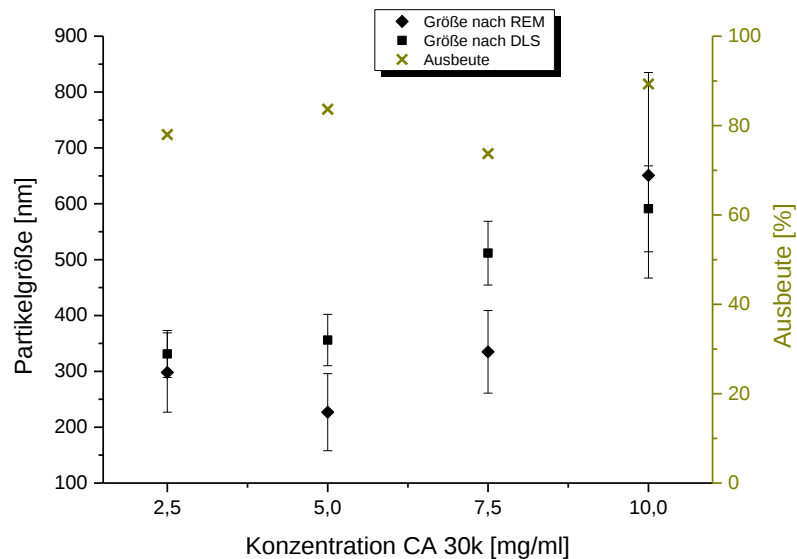


Abbildung 2-9: Ergebnisse der inversen Fällungen von CA 30k aus Aceton mit Wasser; Größen bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und REM.

Wie auch bei den direkten Fällungen ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration an CA 30k die Partikelgröße zunimmt. Außerdem sind die Ausbeuten mit ~80% deutlich höher als jene der direkten Fällungen. Der noch vorhandene Verlust von ~20 % liegt in dem Waschschrift begründet, welcher nach der Zentrifugation erfolgen muss, um Acetonreste zu entfernen. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse werden auch die anderen CEs invers aus Aceton gefällt. In Abb. 2-10 sind REM-Aufnahmen von einigen der erzeugten Partikel gezeigt.

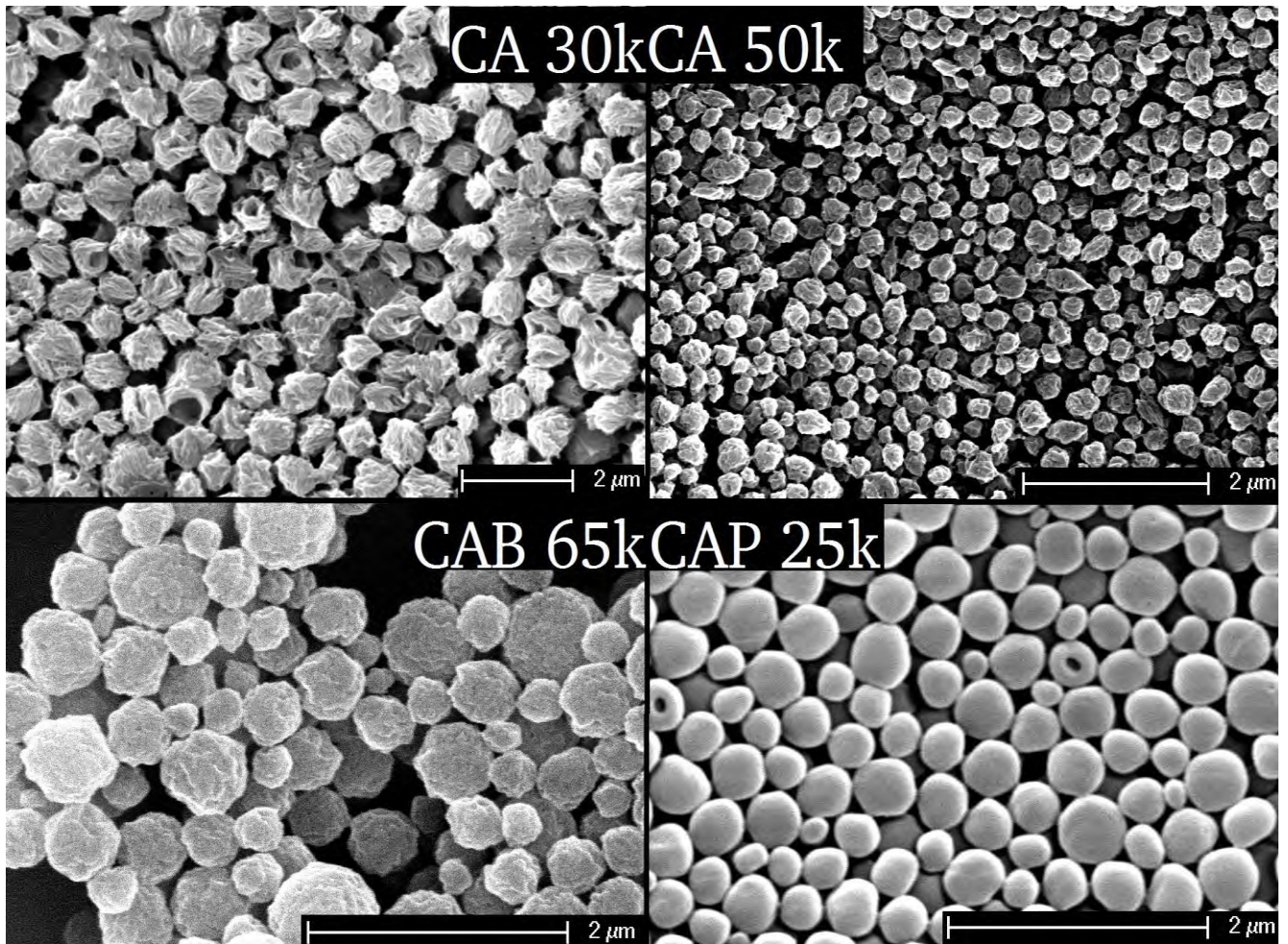


Abbildung 2-10: REM-Aufnahmen von invers gefällten CE (Konzentration von 5 mg/ml).

Wie deutlich erkennbar ist, führt die Fällung der verschiedenen CE zu unterschiedlich strukturierten Partikeln. So entstehen aus den reinen Celluloseacetaten Nanopartikel mit sehr rauen Oberflächen, CAB 65k-NPs zeigen eine eher blumenkohlartige Oberfläche und CAP 25k-NPs sind nahezu glatt. Diese Unterschiede bestätigt auch die Resuspendierbarkeit. So sind CAP-NPs nach der Isolierung und Trocknung durch Zugabe von Wasser und lediglich kurzem Schütteln sehr leicht resuspendierbar. Bei CA-NPs dauert dieser Vorgang erheblich länger, was auf die stärkere Verzahnung bedingt durch die raue Oberfläche der NPs zurückzuführen ist. Die verschiedenen Oberflächenstrukturen deuten auf Unterschiede im Partikelbildungsprozess hin. So wäre bei der Bildung von zunächst vielen kleinen Partikeln und deren folgender Aggregation eine raue Oberfläche zu erwarten, wohingegen Partikel, die nur durch Wachstumsprozesse entstehen, typischerweise eine glatte Oberfläche aufweisen würden. Um belastbare Aussagen hierzu machen zu können, sind weitere Untersuchungen zur Partikelbildung der unterschiedlichen Celluloseester notwendig.

In Tab. 2.3 sind die Ergebnisse der inversen Fällungen gezeigt.

Tabelle 2-3: Ergebnisse der inversen Fällung der verschiedenen CEs.

CE	Konzentration [mg/ml]	Ausbeute [%]	Größe - REM [nm]	Größe - DLS [nm]
CA 30k	2,5	78	197±34	331±42
CA 30k	5	83	240±41	356±38
CA 30k	7,5	86	387±76	511±57
CA 30k	10	89	436±73	591±77
CA 50k	2,5	50	228±71	411±42
CA 50k	5	58	297±49	442±48
CA 50k	7,5	69	335±80	475±69
CA 50k	10	95	651±184	1056±111
CAP 25k	2,5	73	449±81	591±61
CAP 25k	5	80	489±86	683±70
CAP 25k	7,5	84	583±94	783±74
CAB 65k	1	25	177±30	382±40
CAB 65k	2,5	79	480±159	790±108
CAB 65k	5	87	555±142	850±23

Bei der Fällung von CAB 65k kommt es bei Konzentrationen von über 5 mg/ml zu starker Aggregatbildung, Analoges gilt für CAP 25k. Dieses Verhalten ist bei den anderen CAs erst ab Konzentrationen von über 10 mg/ml zu beobachten, also im Bereich der kritischen Konzentration c^* für CA. Zur abschließenden Klärung dieses Phänomens sind weitere Untersuchungen zum Löseverhalten der beteiligten Celluloseester und vor allem die Bestimmung ihrer kritischen Konzentrationen (c^*) in Aceton notwendig.

Wie in vorangegangenen Kapiteln ausgeführt, ist es wichtig, eine gute Adhäsion der Partikel untereinander sowie zu dem Substrat (Papier) zu erzielen, sobald aus den Partikeln eine Beschichtung erzeugt wird.

Um die Partikel durch thermische Behandlung untereinander und mit Substraten zu verknüpfen, werden Verbundpartikel aus den Celluloseestern und CTB gefällt, wobei das CTB als thermosensitiver Binder fungiert. Als Modell-CE wird erneut CA 30k verwendet und ein Verhältnis zwischen CA 30k und CTB gesucht, bei welchem nach thermischer Behandlung die Partikelstruktur bestehen bleibt und gleichzeitig genug CTB enthalten ist, um die Partikel zu fixieren. Die erhaltenen Partikel werden mittels REM-Aufnahmen analysiert, wobei die Partikel paarweise in unbehandelter Form und nach thermischer Behandlung betrachtet werden. Einige Beispiele sind in Abb. 2-11 dargestellt.

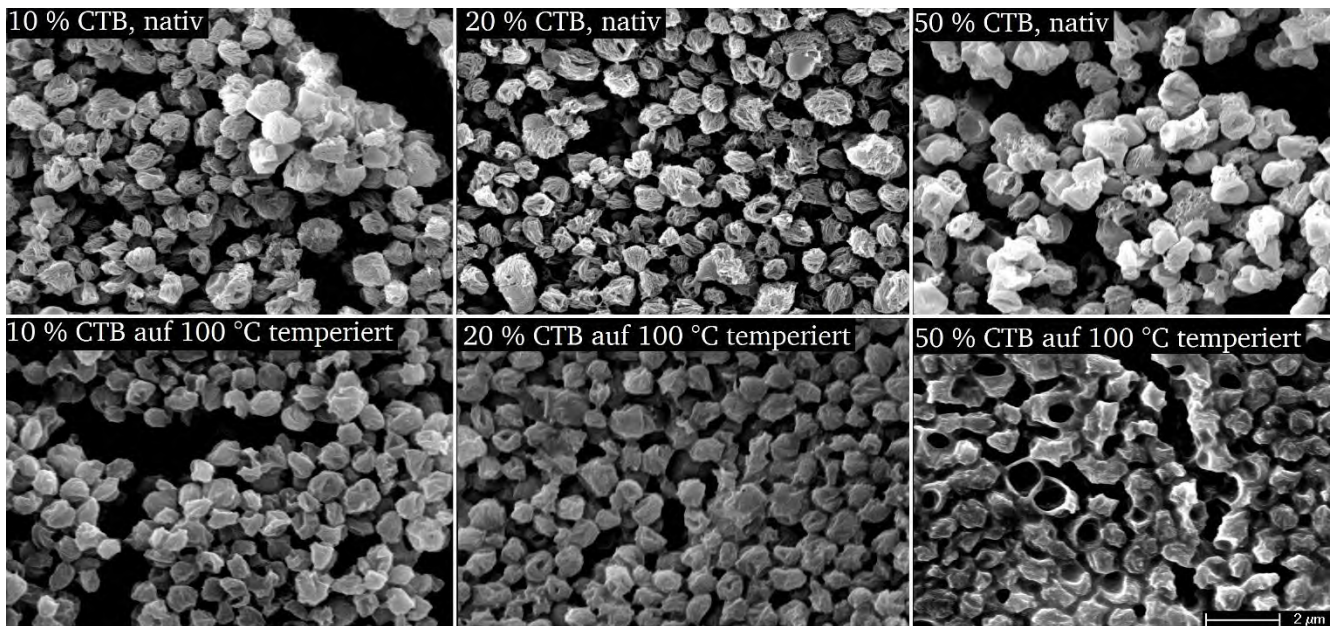


Abbildung 2-11: REM-Aufnahmen von CA 30k/CTB-Verbundpartikeln mit unterschiedlichem CTB-Gehalt. Fällung aus Aceton mit einer Gesamt-CE-Konzentration von 5 mg/ml.

Bei 10% CTB ist durch die thermische Behandlung lediglich eine partielle Glättung der Oberflächenstruktur zu beobachten und Partikel mit 20 % CTB bilden Verbindungen untereinander aus. Bei einem Anteil von 50 % CTB ist eindeutig erkennbar, dass die Partikelstruktur durch das Aufschmelzen des CTB zu weiten Teilen verloren geht. Die Partikel werden zur zusätzlichen Untersuchung mittels Spraycoating auf Objektträger aufgebracht, um den Kontaktwinkel zu Wasser jeweils vor und nach thermischer Behandlung zu messen (Abb. 2-12).

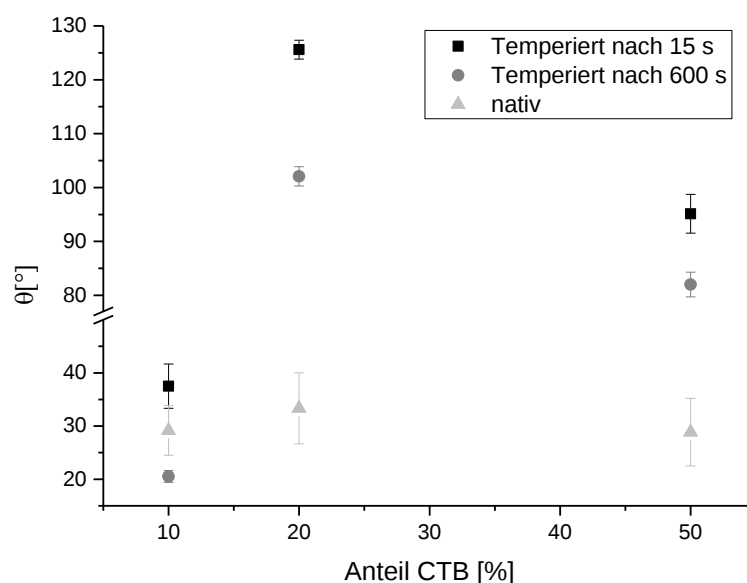


Abbildung 2-12: Kontaktwinkel von Wasser auf CA 30k / CTB-Verbundpartikelschichten auf Objektträgern.

Die thermisch unbehandelten Partikel werden von dem Wasser suspendiert und führen daher zu niedrigen Kontaktwinkeln. Die erhaltenen Kontaktwinkel korrelieren mit den Ergebnissen der REM-Aufnahmen. So ist erst ab 20 % CTB-Gehalt die Kohäsion der Partikel ausreichend groß, um nicht von dem Wasser suspendiert zu werden. Bei einem CTB-Gehalt von 50 % zeigt sich wiederum ein geringerer Kontaktwinkel, da die Rauigkeit der Oberfläche nach der thermischen Behandlung deutlich reduziert ist (vgl. Abb. 2-11).

Die Ergebnisse der Nanopräzipitationen von verschiedenen Verbundpartikeln sind in Tab. 2.4 aufgelistet.

Tabelle 2-4: Verbundpartikel von verschiedenen CEs und je 20 % CTB, gefällt aus Aceton mit einer Gesamtkonzentration von 5 mg/ml.

CE	Partikelgröße REM [nm]	Partikelgröße DLS [nm]	Ausbeute [%]
CA 30k	684±87	798±82	87
CAB 30k	680±109	850±94	85
CAP 25k	730±139	913±107	84

Der Vergleich zu den Nanopartikeln aus den reinen Celluloseestern (Tab. 2.3) zeigt, dass die Verbundpartikel zwischen 180 und 300 % größer sind und zudem gehen sämtliche Fällungsversuche bei höheren Konzentration (8 – 10 mg/ml) mit starker Aggregatbildung einher. Die Ursache für dieses Phänomen liegt vermutlich im unterschiedlichen Fällungsverhalten von CTB und den anderen Celluloseestern. Für eine Klärung sind weitere Untersuchungen zu dem Phasenverhalten des Systems CTB-Aceton-Wasser notwendig.

2.2. Applikation und Charakterisierung der Celluloseesterpartikel auf Papieren

2.2.1. Auswahl der Papiere und Analysemethoden

Für die Untersuchung von Barriereigenschaften der produzierten Celluloseester-Nanopartikel müssen geeignete Substrate mit folgenden Eigenschaften ausgewählt werden:

1. homogene Struktur → Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Proben
2. partielle Leimung (z.B. mit AKD) → Beständigkeit bei Applikation von Partikeln aus Wasser
3. Ähnlichkeit zu Papieren, die sich in Verpackungen finden → anwendungsnahe Ergebnisse

Unter Beachtung dieser Kriterien werden zunächst im Labor hergestellte Papiere aus Eukalyptussulfatfaser (120 g/m²) mit AKD-Masseleimung, Harz-geleimtes Papier aus Kraft-Cellulose (80 g/m²) von einem deutschen Papierhersteller sowie handelsübliche Papiertüten (80 g/m²) als Modellsubstrate verwendet.

Die beschichteten Papiere werden mit verschiedenen Methoden analysiert. Mithilfe von REM-Aufnahmen und Kontaktwinkelmessungen werden die Hydrophobizität, Rauigkeit, Homogenität und Zusammensetzung der Oberflächen bestimmt und verglichen.

2.2.2. Wet End-Applikation

Es wird untersucht, ob die Zugabe von CA 30k-CTB-Verbundpartikeln im Wet End der Herstellung von Euka-Papieren möglich ist und in wie weit die Partikel im Papier retendiert werden. Hierzu wird zunächst das Zetapotential der Partikel in wässriger Suspension bestimmt, welches bei -37 ± 4 mV liegt. Da das Zetapotential von Euka-Fasern ebenfalls deutlich negativ (-28 ± 3 mV) ist, muss davon ausgegangen werden, dass es ohne Zugabe von Additiven zu keiner guten Retention der Partikel im Papier kommt. Aus diesem Grund wird ein hochmolekulares, kationisches Polyacrylamidderivat (Percol 47[®]) als Retentionsmittel verwendet, die Ergebnisse sind in Tab. 2.5 aufgetragen.

Tabelle 2-5: Ergebnisse der Wet End-Applikation von CA 30k-CTB Verbundpartikeln unter Verwendung von Percol 47[®] als Retentionsmittel.

Percol 47 [®] (bez. auf otero-Masse Euka) [%]	Partikelmenge (eingesetzt) [%]	Partikelmenge (retendiert) [%]	Retention [%]
0	2	0,02±0,04	1±2
0,01	2	0,16±0,02	8±1
0,05	2	0,91±0,064	45±3
0,1	2	1,21±0,04	61±2
0,5	2	1,46±0,08	73±4

Percol 47[®] stellt nach diesen Ergebnissen ein gutes Retentionsmittel für die ausgewählte Kombination aus Partikeln und Faserstoff dar. Bei den mit Wet End-Applikation der Partikel erzeugten Papieren ist

aufgrund der vergleichsweise kleinen Menge an eingesetztem Partikelmaterial nicht davon auszugehen, dass sich eine deckende Schicht aus Partikeln bildet, die gemessenen Kontaktwinkel in Abb. 2-13 zeigen allerdings eine leichte Verminderung der Benetzbarkeit.

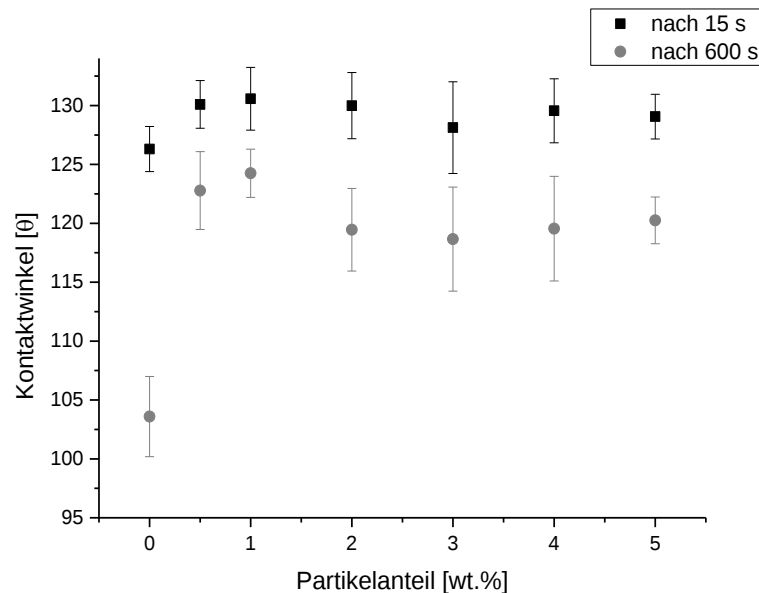


Abbildung 2-13: Kontaktwinkelmessung auf AKD-geleimten Euka-Papieren, mit Wet End-Zusatz an CA 30k-CTB Verbundpartikeln und Percol 47®.

Ein weiterer interessanter Effekt ist, dass die Tropfen bereits ab einem Partikelgehalt von 0,5 wt.% die Papieroberfläche nach 600 Sekunden wesentlich weniger benetzen. Erklärt werden können diese Beobachtungen mit Hilfe von REM-Aufnahmen (Abb. 2-14).

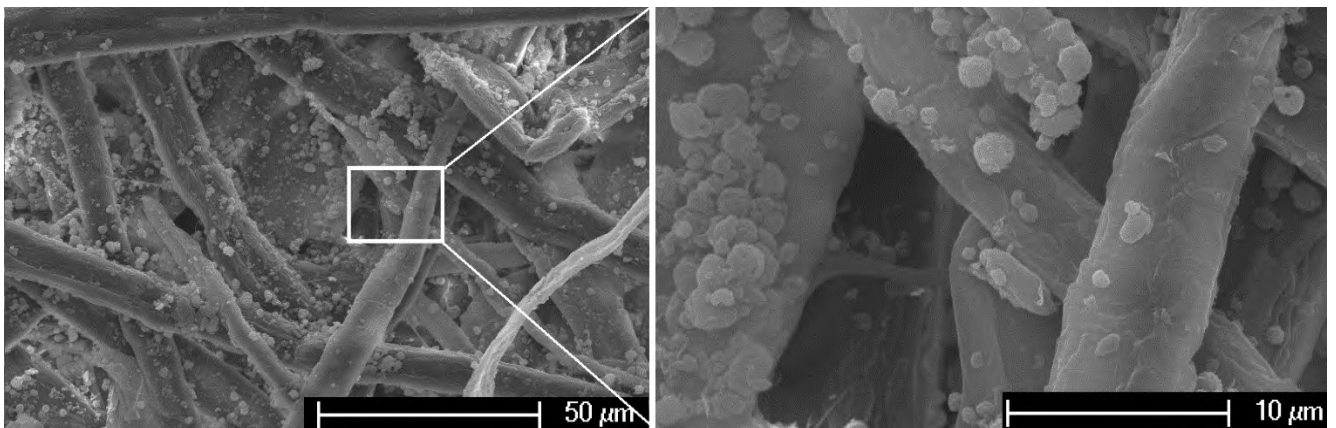


Abbildung 2-14: Durch Wet End-Applikation von Verbund-NPs (1 wt.%) und PVA (0,1 wt.%) hergestelltes Papier.

Es ist deutlich zu erkennen, dass Partikel auf der Oberfläche der Papierfasern fixiert werden. Diese partielle Bedeckung stellt eine mögliche Erklärung für die reduzierte Benetzbarkeit der Papiere im Vergleich zum Referenz-Laborpapier dar.

2.2.3. Offline-Coating

Auftragung mittels Spraycoating

Suspensionen von CE-Nanopartikel müssen mehrere Eigenschaften aufweisen, um sie durch *Spraycoating* auf Papiere applizieren zu können:

1. Stabilität → Sedimentation während des Auftrags kann die Düse verstopfen.
2. unbedenkliches Trägermedium → Idealerweise Wasser, organische Lösemittel können technisch nicht verwendet werden.
3. Homogenität → Aggregatbildung führt wie Sedimentation zum Verstopfen der Düse.

Zur Erreichung dieser Eigenschaften werden zwei Wege beschritten. Zunächst wird die höchstmögliche Konzentration von wässrigen Suspensionen von CA 30k-CTB-NP-Suspensionen gesucht, die ohne Zugabe von Additiven homogen und über den Applikationszeitraum von etwa 30 Minuten hinweg stabil ist. Des Weiteren wird durch Zugabe von Polyvinylalkohol (PVA, 84% verseift, M_n 200 kg/mol) als Schutzkolloid versucht, höher konzentrierte und dennoch applikationsfähige Partikelsuspensionen zu erhalten. Da die Partikel nach der Applikation bei Raumtemperatur zunächst noch isoliert vorliegen, müssen die beschichteten Papiere zudem auf mindestens 70 °C temperiert werden, um den CTB-Anteil der Partikel zu schmelzen und somit zu fixieren. Eine elegante Methode diesen Schritt zu umgehen, ist die Sprühapplikation auf erhitztes Papier. Dieses Vorgehen hat mehrere Vorzüge. Zum einen ähnelt es den realen Produktionsabläufen, da bei der Herstellung im Trocknungsschritt die Papier-Temperatur durchaus bei 70 °C liegt. Außerdem wird das aufgebrachte Wasser schnell verdampft, was die Quellung des Papiers sowie das Wegschlagen der aufgetragenen Partikel reduziert. Gleichzeitig wird das CTB der Verbundpartikel geschmolzen, was zu ihrer Fixierung direkt nach der Applikation führt.

Zur Applikation wird eine Airbrushpistole der Firma Harder & Steenbeck mit einem Düsendurchmesser von 0,3 mm verwendet. Ohne Zugabe von Additiven liegt die höchste sprühbare Konzentration an CA 30k-CTB-Verbundpartikeln bei 1,5 wt.%. Um eine auf den verwendeten Papiersubstraten deckende Schicht zu erzeugen, sind bei Verwendung dieser Konzentration mehrere Sprühvorgänge notwendig, wobei zwischen den einzelnen Durchläufen das Papier getrocknet werden muss. Da der Bedeckungsgrad der Oberflächen maßgeblich verantwortlich für ihre Eigenschaften ist, werden mit dieser Methode Papiere mit unterschiedlichen Mengen an Partikeln beschichtet, um anschließend mit Hilfe von REM-Aufnahmen zu bestimmen, wie die Auftragsmenge mit dem Bedeckungsgrad korreliert (Abb. 2-15 bis 2-17).

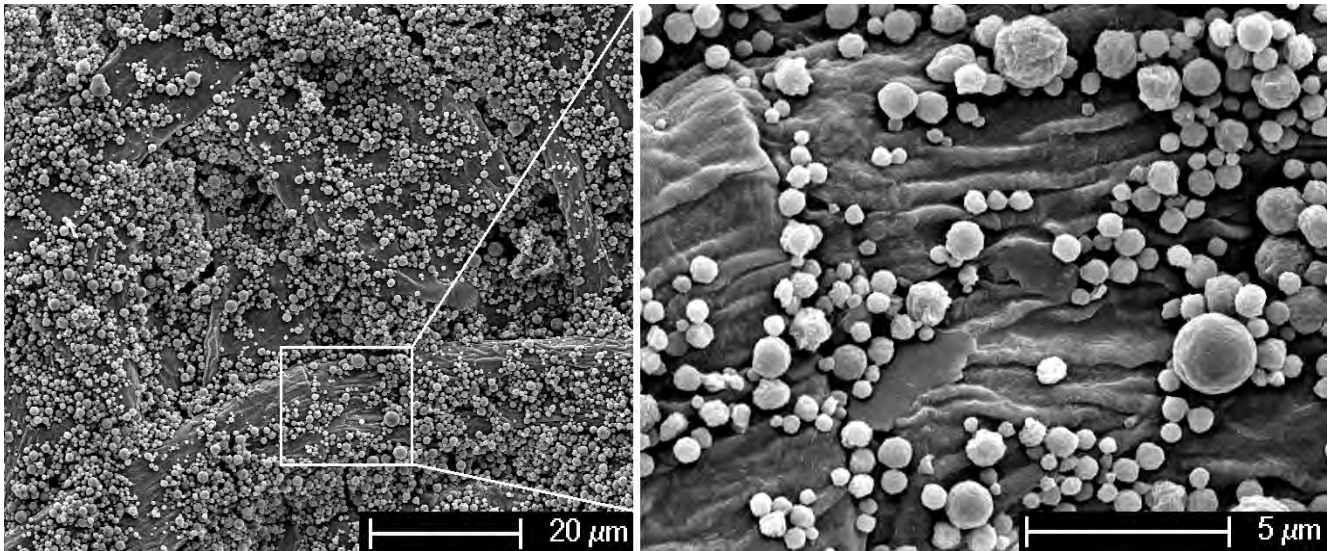


Abbildung 2-15: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von CA 30k-CTB-Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 2 g/m².

Bei einer niedrigen Auftragsmenge von 2 g/m² (gravimetrisch bestimmt) ist gut zu erkennen, dass die Partikel gleichmäßig auf oberflächlich und tiefer liegende Fasern aufgetragen werden. Außerdem erscheint die Beschichtung nicht deckend.

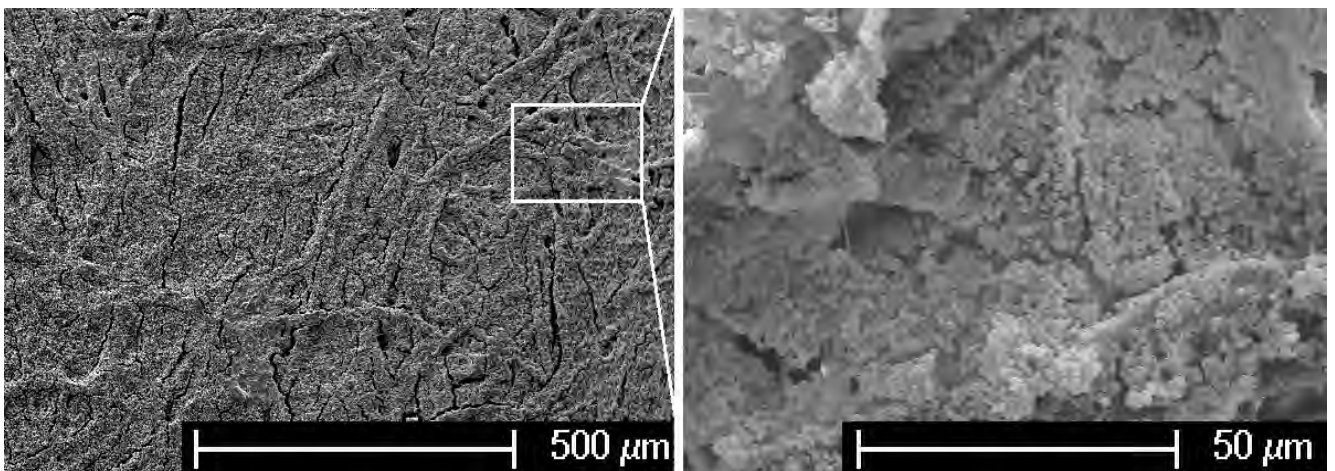


Abbildung 2-16: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 6 g/m².

Die Auftragung mittlerer Mengen an Partikeln (6 g/m²) führt zu weitestgehend geschlossenen Partikelschichten, wobei die Grundrauigkeit des Papiersubstrats erhalten bleibt.

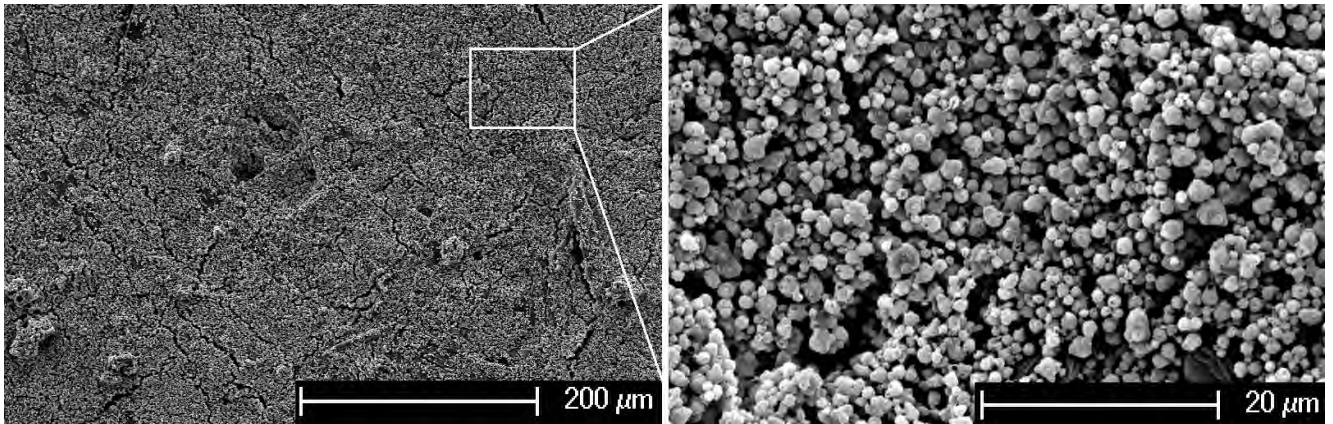


Abbildung 2-17: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 1 %, Auftragsmenge 10 g/m².

Die Unebenheiten des Substrats werden durch die mehrfachen Auftragungsschritte aufgefüllt und es geht die Mikrorauigkeit der Papiere verloren, illustriert in Abb. 2-18.

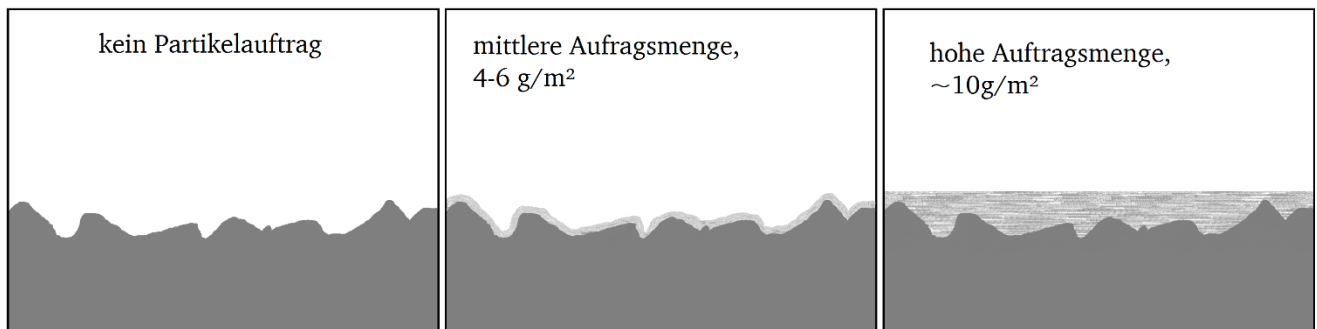


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung zum Verlust der Mikrorauigkeit mit zunehmender Auftragsmenge bei der Applikation niedrig konzentrierter Partikelsuspensionen mittels Spraycoating.

Um zu bestimmen, in wieweit die Partikelbeschichtungen die Benetzbarkeit dieser Papiere beeinflusst, werden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 2-19 zusammengestellt sind.

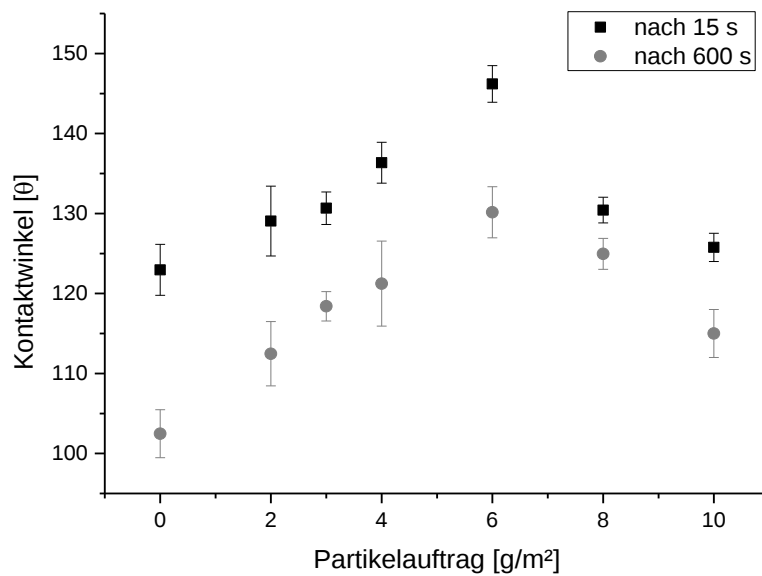


Abbildung 2-19: Kontaktwinkel der mit unterschiedlichen Mengen Verbund-NPs besprühten Euka-Papiere.

Der maximale Kontaktwinkel wird bei einem Auftrag von 6 g/m² erreicht. Bis zu diesem Wert kommt es in erster Linie zur Abdeckung des Papiers mit Partikeln. Wie zuvor illustriert, werden durch das schichtweise Auftragen der Partikel mit weiteren Sprühgängen in erster Linie die Oberflächenunebenheiten des Papiers aufgefüllt. Der Verlust der Mikrorauigkeit führt wiederum zur Abnahme der Kontaktwinkels und einer Erhöhung der Benetzbarkeit. Die Abb. 2-20 und 2-21 zeigen beispielhaft an Euka-Papier, wie sich der Kontaktwinkel durch die Applikation von Partikeln verändert.

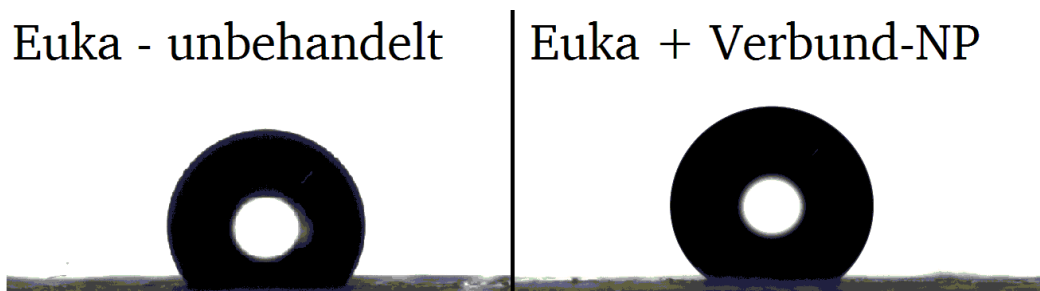


Abbildung 2-20: Vergleich von Euka-Papier, links: unbehandelt, rechts: mit 6 g/m² CA 30k-CTB-NPs besprüht und temperiert.

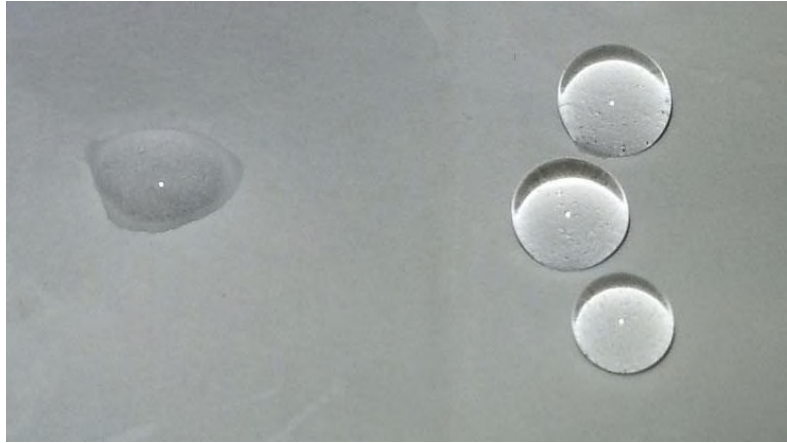


Abbildung 2-21: Euka-AKD-Papier, links unbeschichtet, rechts mit Verbund-NPs (6 g/m^2) besprüht (10 min nach Applikation).

Um die Anzahl der notwendigen Applikationsschritte idealerweise auf einen einzigen Durchgang zu reduzieren, wird untersucht, ob durch Zugabe von Additiven auch höhere Partikkonzentrationen sprühfähig werden. Dabei kann durch Zugabe von 0,5 wt.% PVA die höchste sprühbare Konzentration an Partikeln bis auf 10 wt.% gesteigert werden. Durch den Zusatz an PVA wird die Aggregation und Sedimentation der Partikel unterbunden. Bei einem Vergleichsversuch sedimentiert eine 10 wt.%ige Suspension der Verbundpartikel ohne PVA bereits nach zwei Minuten, mit PVA-Zusatz erst nach etwa einer Stunde. Erklärt werden kann dieses Verhalten dadurch, dass sich das PVA auf die Partikeloberfläche legt und so die Aggregation unterbindet, vergleichbar mit der Wirkung von PVA bei Emulsionspolymerisation von z.B. Styrol in Wasser. In Abb. 2-22 wird dieser Effekt illustriert.

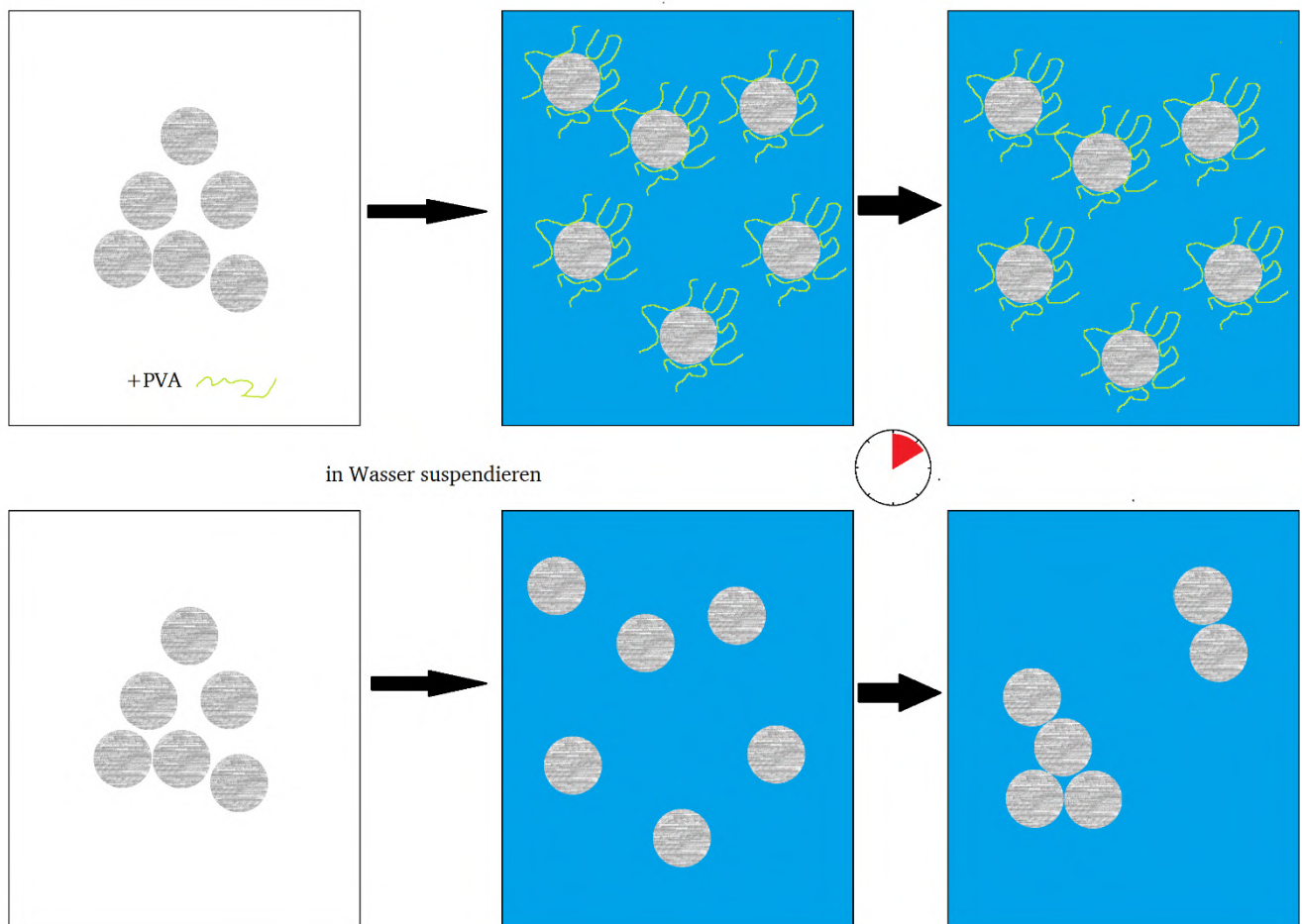


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung der Wirkung von PVA auf Partikelsuspensionen.

Spraycoatingversuche mit diesen vergleichsweise hoch konzentrierten Partikelsuspensionen zeigen, dass bereits mit einem Applikationsvorgang eine deckende Partikelschicht erzielt werden kann (Abb. 4-23 bis 2-25). Des Weiteren wird untersucht, in wieweit sich die Temperierung der beschichteten Papiere auf die Struktur der Partikelschichten auswirkt. Hierzu werden zunächst Partikelschichten durch Besprühen von Papiersubstraten mit einer 10 wt.%igen Partikelsuspension bei Raumtemperatur sowohl erzeugt als auch getrocknet. Anschließend werden die beschichteten Papiere schrittweise jeweils für 10 Minuten temperiert, wieder auf RT abgekühlt und REM-Aufnahmen dieser Proben erstellt, gezeigt in Abb. 2-23 bis 2-25.

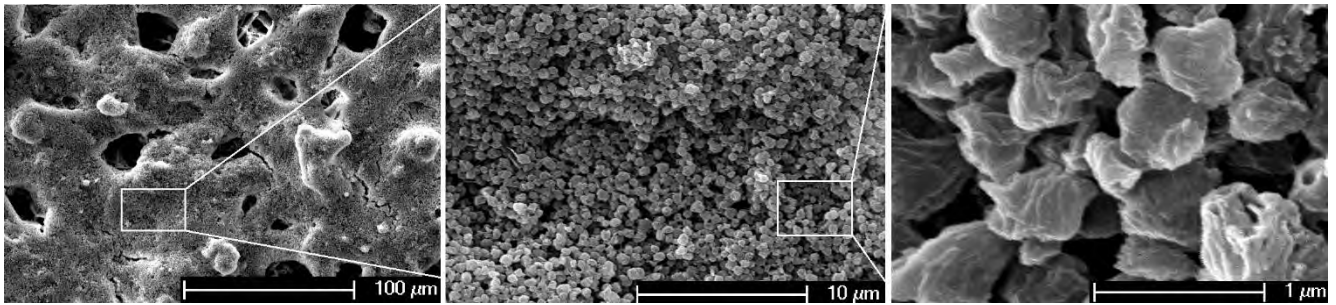


Abbildung 2-23: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m², temperiert auf 50 °C.

Auf der linken der drei in Abb. 2-23 abgebildeten Aufnahmen ist zu erkennen, dass trotz des hohen Auftragsgewichts keine vollständige Abdeckung der Fasern erreicht wird. Ursache hierfür ist wahrscheinlich, dass nur ein Sprühvorgang zur Applikation der Auftragsmenge von 11 g/m² notwendig ist und infolgedessen keine vollständige Nivellierung der Oberfläche stattfindet. Der Detailausschnitt rechts zeigt, dass durch die Temperierung auf 50 °C noch keine Verbindungen zwischen den Partikeln gebildet werden.

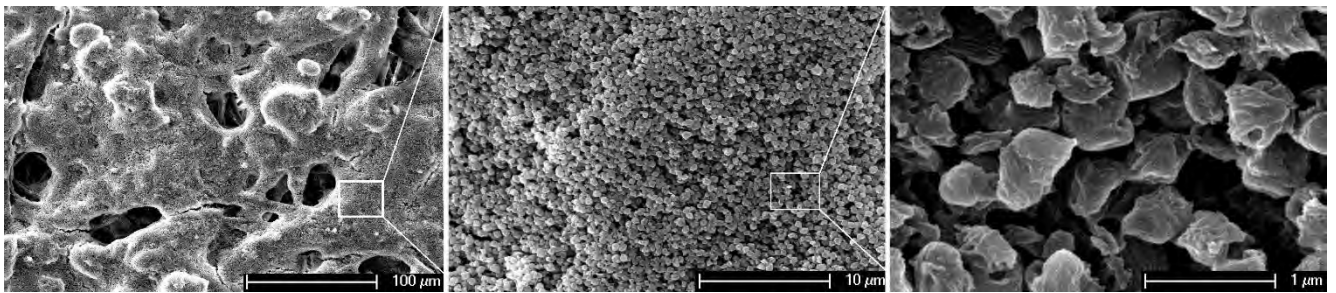


Abbildung 2-24: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m², temperiert auf 70 °C.

Nach der Temperierung auf 70 °C sind bereits erste Verknüpfungen zwischen den Partikeln zu erkennen (Abb. 2-24, rechte Aufnahme).

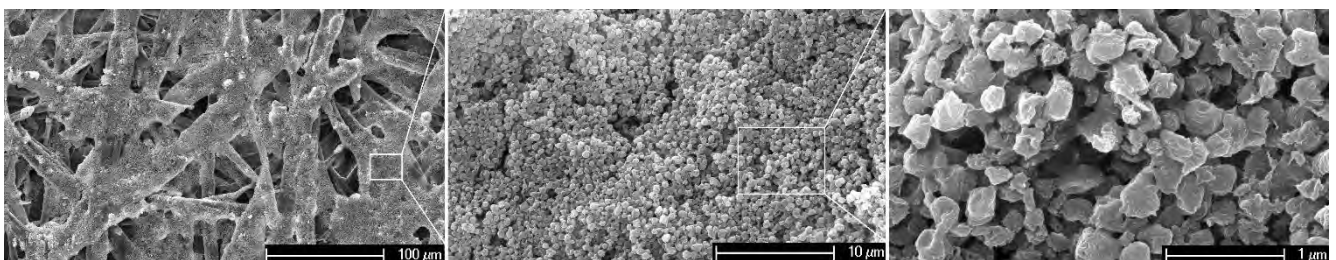


Abbildung 2-25: Euka-AKD-Papier, besprüht mit einer Suspension von Verbundpartikeln mit einer Konzentration von 10 %, Auftragsmenge 11 g/m², temperiert auf 90 °C.

Die Temperierung auf 90 °C führt dazu, dass sich die Partikelschicht stärker an die Papierfasern anschiebt (Abb. 2-25, linke Aufnahme) und zur Ausbildung zahlreicher Verbindungen zwischen den Partikeln führt. So wird eine hochgradig mikro- und nanoraue Oberfläche generiert. In Übereinstimmung

mit diesen Beobachtungen verändert sich der Kontaktwinkel der beschichteten Papiere in Abhängigkeit der für die thermische Behandlung gewählten Temperatur deutlich, gezeigt in Abb. 2-26.

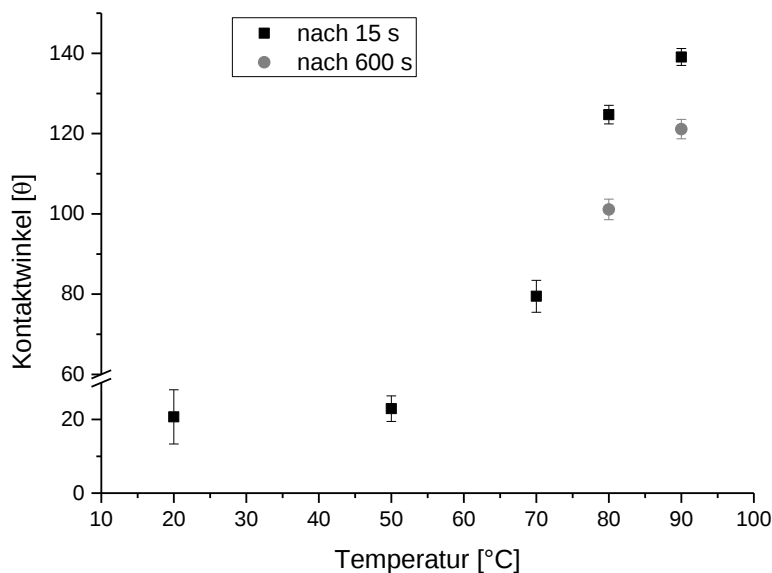


Abbildung 2-26: Kontaktwinkel von Euka-Papier kalt mit einer 10 wt.%igen Suspension von Verbund-NPs besprüht (11 g/m²) und anschließender Temperaturbehandlung.

Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die 10 Minuten lange Temperierung der Proben. Gemessen werden die Kontaktwinkel bei RT, nachdem die Proben für 24 Stunden unter Normklimabedingungen (50 % rel. Luftfeuchtigkeit und 23 °C) gelagert werden. Die Zunahme des Kontaktwinkels mit der zur Temperierung gewählten Temperatur ist aufgrund des Anschmelzens von CTB zu erwarten. Allerdings fällt auf, dass trotz des hohen Flächengewichts der Beschichtung (11 g/m²) der Kontaktwinkel deutlich höher ist als bei den in Abb. 2-19 (S. 24) aufgetragenen Schichten mit 8 bzw. 10 g/m². Die Ursache könnte darin liegen, dass im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen lediglich ein einzelner Applikationsschritt notwendig ist, es daher nicht zu einer Nivellierung des Substrats kommt und somit die Mikrorauigkeit des Papiers erhalten bleibt. Die gegenüber der 1%igen Variante deutlich höhere Viskosität der 10%igen Partikelsuspension kann zusätzlich etwaige Nivellierungsvorgänge unterbinden.

Auftragung mittels Filmpresse (Rakeln)

Für die Applikation mittels einer Filmpresse (Rakel) ist es zunächst notwendig, die Formulierungen für die entsprechenden Striche zu entwickeln. Als Substrat werden AKD-geleimte Laborpapiere aus Eukalyptussulfat-Faser verwendet. Die gestrichenen Papiere werden jeweils halbiert und eine Hälfte wird für 10 Minuten auf 90 °C temperiert.

Als erstes werden Striche formuliert, die ausschließlich aus Verbundpartikeln, Wasser, NaOH und PVA bestehen. PVA dient in diesem Fall gleichzeitig als Aggregationshemmer und Verdickungsmittel zum Einstellen der Viskosität. Mit NaOH wird der pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 eingestellt. Die erfolgreich applizierten, reinen Partikelstriche sind in Tab. 2.6 aufgelistet.

Tabelle 2-6: Strichformulierungen auf Basis von Verbundpartikeln, PVA und Wasser.

Partikelmaterial (Kennziffer)	Feststoffanteil[wt.%]	PVA-Anteil[wt.%]
CA 30k-CTB (1)	25	0,5
CA 30k-CTB (2)	25	1
CA 30k-CTB (3)	25	2
CA 30k-CTB (4)	25	3
CA 30k-CTB (5)	25	4
CA 30k-CTB (6)	25	5
CAP 25k-CTB (7)	37,5	1,25
CAB 30k-CTB (8)	20	1

Die verwendeten Feststoffkonzentrationen stellen jeweils den höchsten in Suspension stabilen Wert dar. Versuche, noch höhere Konzentrationen in Wasser zu stabilisieren, sind auch unter Zugabe größerer Mengen PVA nicht erfolgreich. Solche Formulierungen führen zu deutlichen Rakelstreifen und Filmabrissen. Zwar sehen die mit verschiedenen Formulierungen (Tab. 2.6) beschichteten Papiere bei Betrachtung mit dem bloßen Auge geschlossen aus, jedoch sind bei den CA 30k-CTB-basierten Strichen im REM viele mikroskopisch feine Risse zu erkennen (Abb. 2-27).

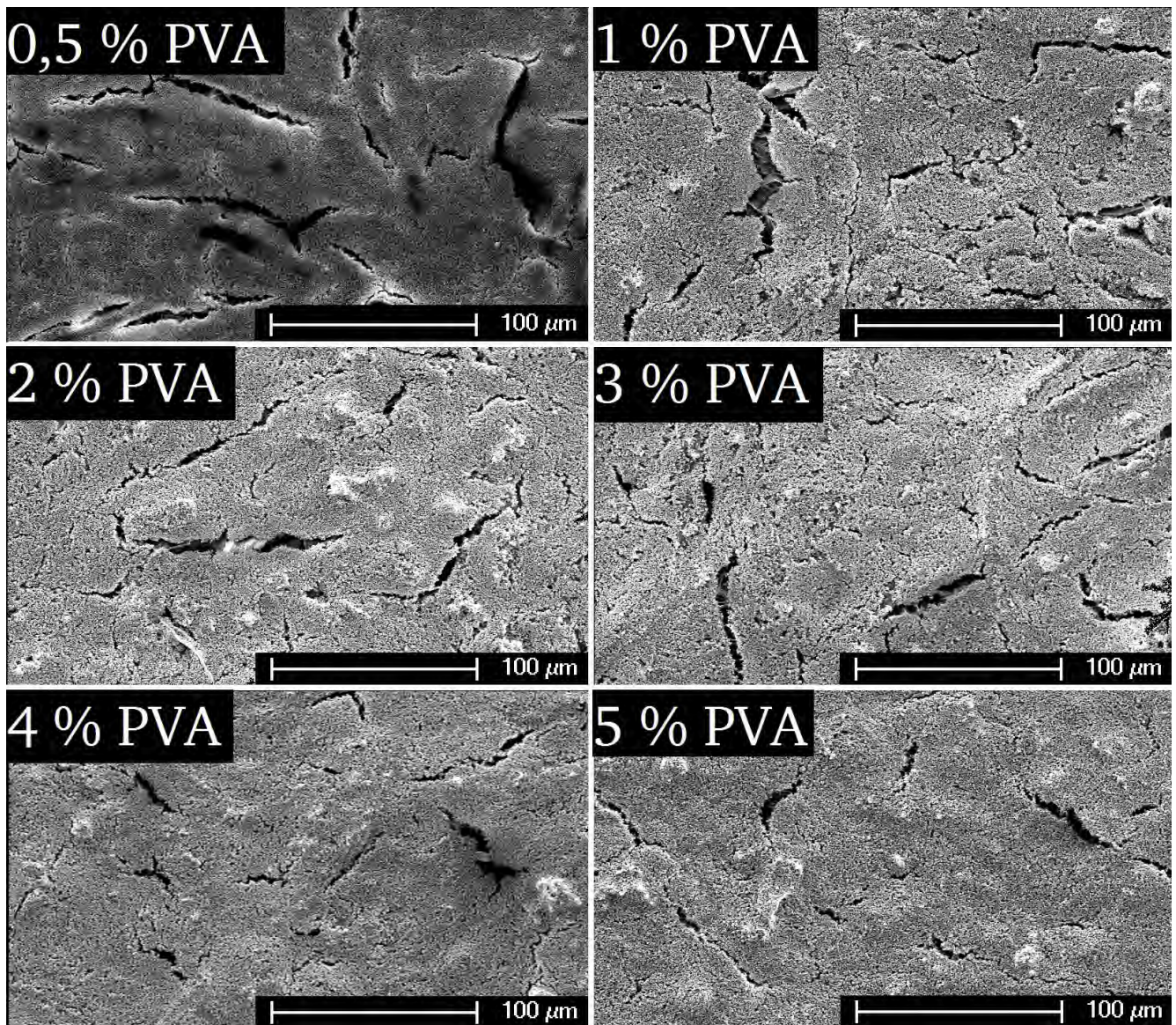


Abbildung 2-27: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und PVA mit variabler PVA-Konzentration (Striche Nr. 1 - 6). Auftragsmenge 2-3 g/m².

Als wahrscheinliche Ursache hierfür kommt das durch den niedrigen Feststoffgehalt bedingte schlechte Wasserrückhaltevermögen der Striche in Frage. Durch Zugabe von mehr PVA wird die Rissbildung durch Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens verringert. Wie der Abb. 2-27 zu entnehmen ist, hat der Zusatz in gewissem Rahmen Erfolg, wobei selbst bei der Verwendung von 5 % PVA noch immer Rissbildung zu beobachten ist. Die Kontaktwinkel der mit Formulierungen nur auf Basis von CA 30k-CTB-Verbundpartikeln gestrichenen Papiere sind in Abb. 2-28 aufgetragen.

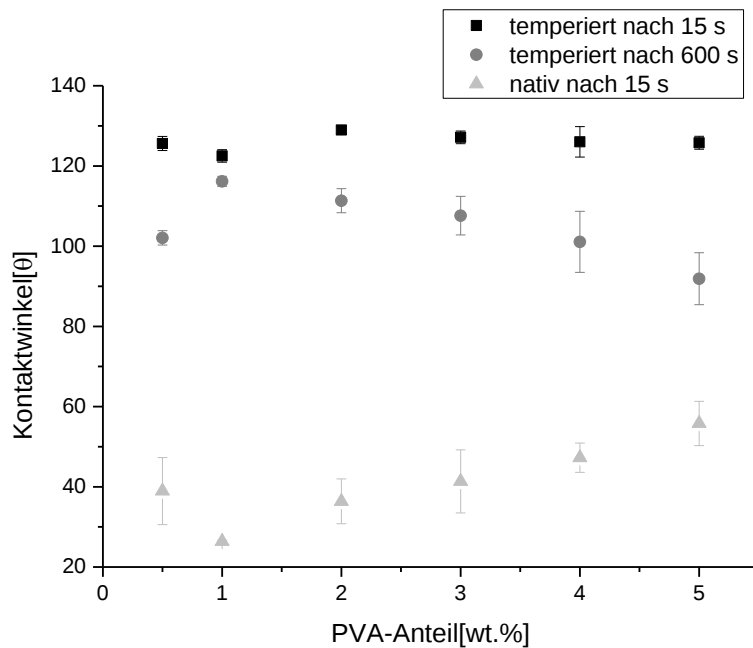


Abbildung 2-28: Reine Partikelstriche aus CA 30k-CTB-NPs mit unterschiedlichem PVA-Anteil auf Euka-AKD-Papier.

Die Papiere sind vor der thermischen Behandlung stark hydrophil, danach deutlich hydrophob. Mit zunehmendem PVA-Anteil benetzt das Wasser die temperierte Partikelschicht nach 10 Minuten immer mehr. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass PVA auf die Partikel adsorbiert wird und deren Oberfläche leicht hydrophilisiert. Somit kann das Wasser einfacher zwischen die Partikel diffundieren und in das Papiersubstrat wegschlagen. Die Kontaktwinkel nach 15 Sekunden sind ähnlich groß wie bei jenen Papieren, die per Spraycoating mit hohen Partikelschichtdicken bedeckt werden. Wie bei den aus niedriger Konzentration gesprühten Schichten, werden bei den gestrichenen Papieren durch die hohen Schichtdicken sämtliche Unebenheiten der Papierfasern ausgeglichen.

Ausgehend von der Vermutung, dass die Rissbildung durch einen zu niedrigen Feststoffanteil in den Strichen verursacht wird, werden Striche aus den Verbundpartikeln und „klassischen“ Strichbestandteilen – CaCO_3 und Kaolin – hergestellt. Die so erhaltenen applikationsfähigen Formulierungen sind in Tab. 2.7 gezeigt.

Tabelle 2-7: Strichformulierungen auf Basis von Verbundpartikeln, CaCO_3 , Kaolin, PVA und Wasser.

Partikel- material (Kennziffer)	Partikelanteil [wt.% Feststoffanteil]	CaCO_3 [wt.% Feststoffanteil]	Kaolin [wt.% Feststoffanteil]	Feststoff- anteil [wt.%]	PVA- [wt.%]
CA 30k-CTB (9)	66	0	34	35	1,8
CA 30k-CTB (10)	50	0	50	40	1,7
CA 30k-CTB (11)	50	50	0	33	1,6
CA 30k-CTB (12)	33	67	0	50	2,2
CA 30k-CTB (13)	33	0	67	33	4,1
CA 30k-CTB (14)	25	75	0	50	3,6
CAP 25k-CTB (15)	90	10	0	50	3,3
CAP 25k-CTB (16)	75	25	0	50	2
Referenz- formulierung (17)	0	80	20	70	1,7

Durch die Erhöhung des Feststoffanteils kann die Rissbildung erfolgreich unterbunden werden, wie Abb. 2-29 und 2-30 belegen.

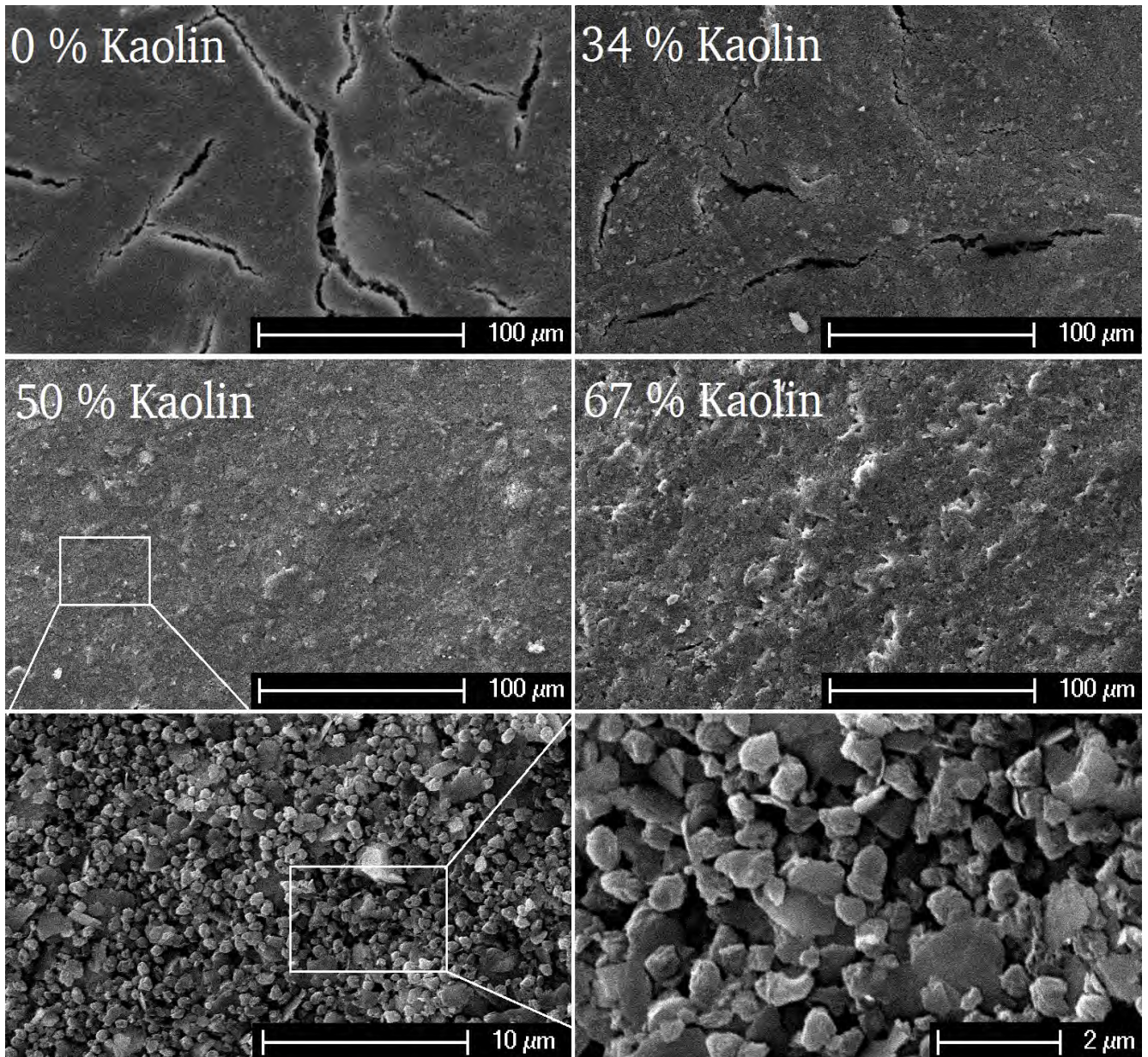


Abbildung 2-29: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und Kaolin mit variablem Verhältnis aus NPs und Kaolin (Striche Nr. 9, 10 und 13). Auftragsmenge 2-3 g/m².

Ab einem Kaolinanteil von 50 wt.% zeigen die Striche keine Risse mehr. Die Kaolinscheiben werden von den Partikeln belegt (unten rechts) und verhindern auf diese Weise die Bildung von großflächigen Partikelaggregaten, was die Entstehung von Rissen unterbindet. Als Alternative zu Kaolin wird wie oben beschrieben Calciumcarbonat als Zusatz verwendet, die zugehörigen Aufnahmen sind in Abb. 2-30 gezeigt.

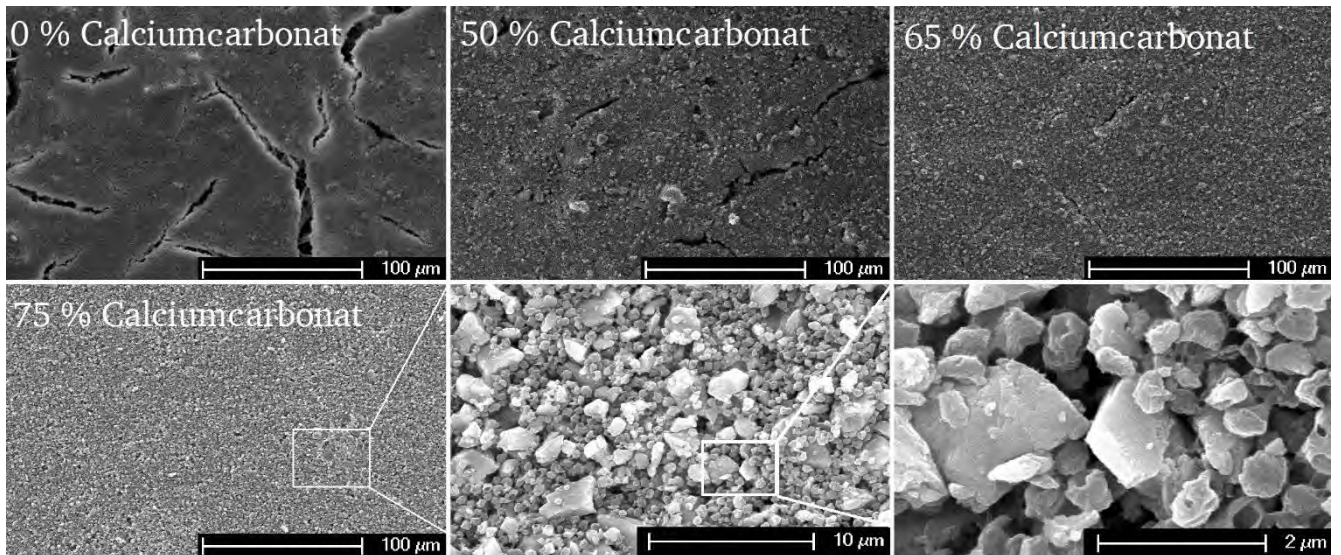


Abbildung 2-30: Striche aus CA 30k-CTB-Verbundpartikeln und CaCO₃ mit variablem Verhältnis aus NPs und CaCO₃ (Striche Nr. 11, 12 und 14).

Bei der Verwendung von CaCO₃ als Zusatz in den Strichen ist erst ab einem Anteil von 75 wt.% keine Rissbildung mehr zu beobachten. Die CaCO₃-Partikel sind kleiner als die Kaolinscheiben und verfügen über ein ungünstigeres Seitenverhältnis, was dazu führt, dass die CaCO₃-Kompartimente schwieriger von Partikeln belegt werden können – vgl. 2-29 und 2-30 jeweils unten rechts –. Daher wird mehr Calciumcarbonat als Kaolin benötigt, um die Bildung von großflächigen Partikelaggregaten zu unterbinden. Diese Striche werden ebenso wie die reinen Partikelstriche mit Kontaktwinkelmessungen analysiert (Abb. 2-31 und 2-32).

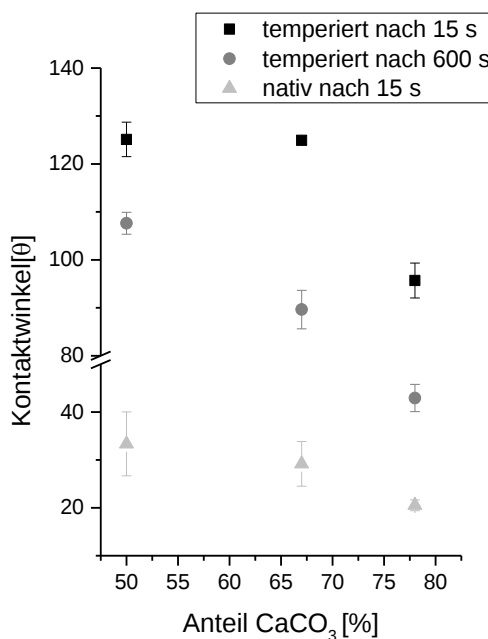


Abbildung 2-31: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CA 30k-CTB-NPs und CaCO₃.

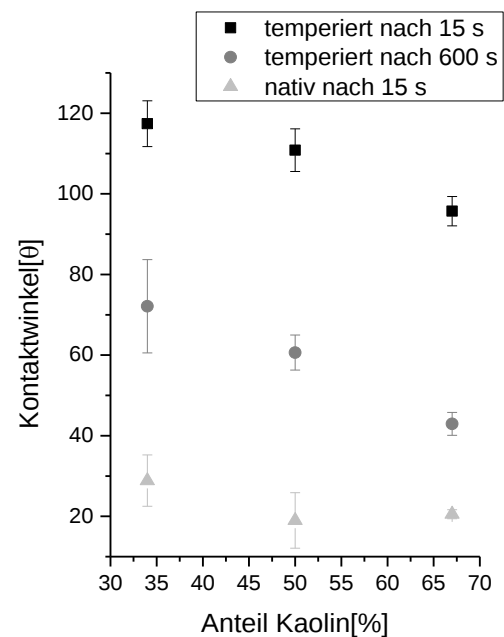


Abbildung 2-32: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CA 30k-CTB-NPs und Kaolin.

Bei den gestrichenen Papieren ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Anteil an hydrophilen, anorganischen Bestandteilen (CaCO_3 bzw. Kaolin) in den Strichen der initiale Kontaktwinkel abnimmt und die Wassertropfen tendenziell stärker in die Partikelschicht diffundieren und in das Papiersubstrat wegschlagen.

Neben CA 30k-CTB Verbundpartikeln werden auch Striche auf Basis von CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln formuliert (Striche Nr. 7, 8, 15 und 16 aus Tab. 2.6 und 2.7). Die mit den reinen Partikelsuspensionen gestrichenen Papiere werden unter dem REM betrachtet, um die Oberflächen auf Rissbildung und Homogenität hin zu überprüfen (Abb. 2-33 und 2-34).

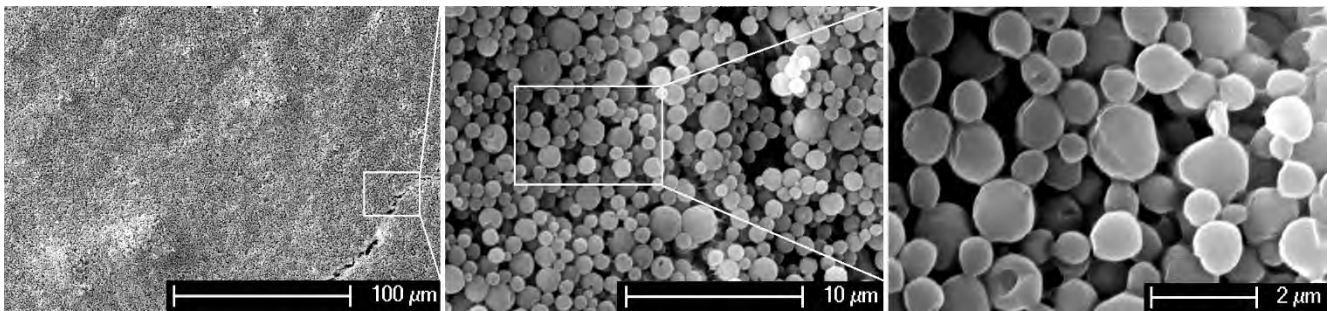


Abbildung 2-33: Euka-AKD-Papier mit Formulierung Nr.7 aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln gestrichen, ohne thermische Behandlung. Auftragsmenge 1,8 g/m².

Es fällt auf, dass die reinen Partikelstriche wesentlich weniger Risse aufweisen, obwohl der Feststoffgehalt niedriger ist als bei den CA 30k-Strichen. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund liegt in der glatteren Oberfläche der CAP 25k-Partikel. So ist es möglich, dass sie sich während der Trocknung weniger verzahnen als die rauerer CA 30k-Partikel. Die Partikel bleiben somit eventuell mobiler und können die im Zuge des Trocknungsvorgangs gebildeten Risse sofort wieder schließen. Die Ausschnittsvergrößerung (Abb. 2-33, rechts) zeigt, dass ohne thermische Behandlung keine Verbindungen zwischen den Partikeln vorhanden sind. Aufnahmen des thermisch behandelten Strichs sind in Abb. 2-34 zu sehen.

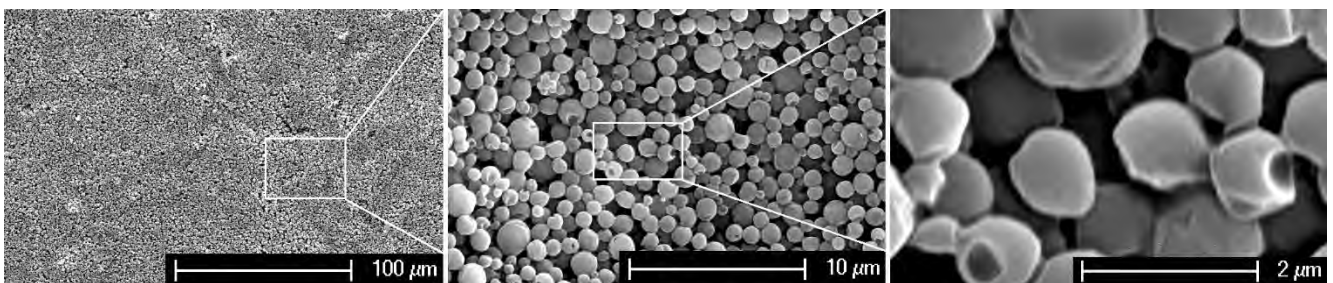


Abbildung 2-34: Euka-AKD-Papier mit Formulierung Nr.7 aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln gestrichen, nach 10 Minuten Temperierung auf 90 °C. Auftragsmenge 1,6 g/m².

Die wenigen im nativen Strich vorhandenen Risse schließen sich nach Temperierung des Papiers auf 90 °C. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die kurzzeitige Mobilisierung der Partikel durch Bildung einer flüssigen Phase (CTB). Zum Vergleich der unterschiedlichen Partikel werden analog zu CA 30k-

Verbundpartikeln auch Striche aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln und CaCO_3 formuliert (Nr. 15 und 16 Tab. 2.7) und auf Euka-AKD-Papiere gerakelt. Da bereits bei reinen CAP 25k-Strichen nur minimale Rissbildung zu beobachten ist, werden vergleichsweise niedrige CaCO_3 -Dosierungen verwendet. Die von den gestrichenen Papieren angefertigten REM-Aufnahmen sind in Abb. 2-35 zusammengefasst.

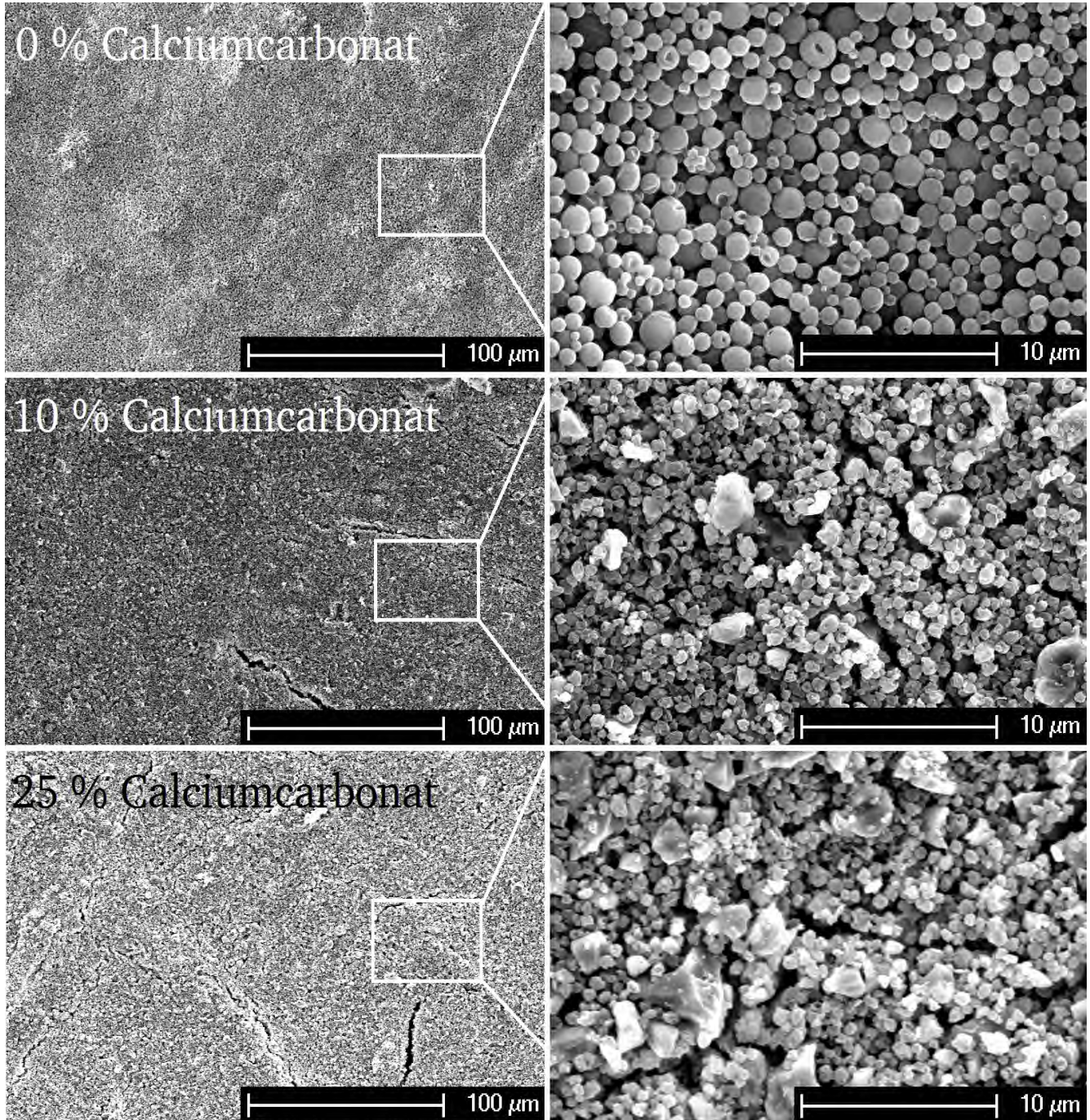


Abbildung 2-35: Striche aus CAP 25k-CTB-Verbundpartikeln und CaCO_3 mit variablem Verhältnis aus NPs und CaCO_3 (Striche Nr. 7, 15 und 16). Auftragsmenge 2-3 g/m².

Interessanterweise führt die steigende Zugabe an CaCO_3 bei diesen Strichen im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten zur Vermehrung und Vergrößerung der Risse. Man erkennt bei den Ausschnittsvergrößerungen (rechts) gut, dass die Risse ausnahmslos von CaCO_3 -Partikeln ausgehen.

Daher wird vermutet, dass das Wasser um die CaCO_3 -Partikel schneller wegschlägt und es infolge dessen zur Entstehung der Risse kommt. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen dieser gestrichenen Papiere sind in Abb. 2-36 gezeigt.

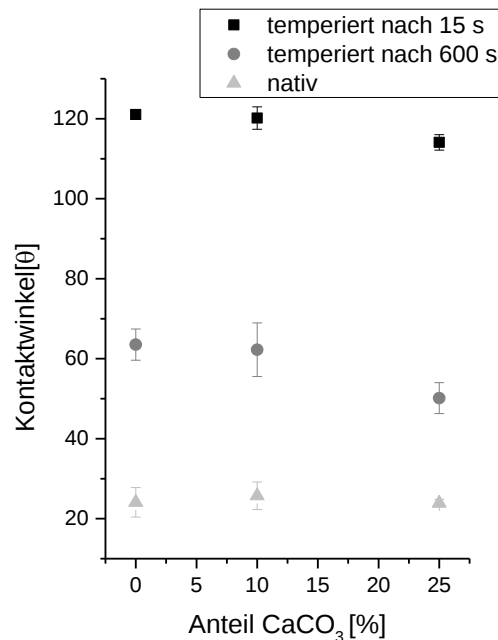


Abbildung 2-36: Euka-AKD-Papier, gestrichen mit CAP 25k-CTB-NPs und CaCO_3 .

Wie bei den mit CA 30k-CTB-Strichen beschichteten Papieren ist zu sehen, dass mit zunehmendem Anteil an CaCO_3 in den CAP 25k-Strichen der initiale Kontaktwinkel abnimmt und die Wassertropfen tendenziell stärker in die Partikel diffundieren und in das Papiersubstrat wegschlagen, wobei dieser Effekt, vermutlich wegen der geringeren CaCO_3 -Anteile, schwächer ausgeprägt ist.

Die Schichtdicken sämtlicher erzeugten Striche werden mittels einer Mikrometerschraube (Abb. 2-37) bestimmt und sind in Abb. 2-38 aufgetragen.



Abbildung 2-37: Die für die Bestimmung der Strichdicken verwendete Mikrometerschraube mit integrierter Drehmomentkontrolle.

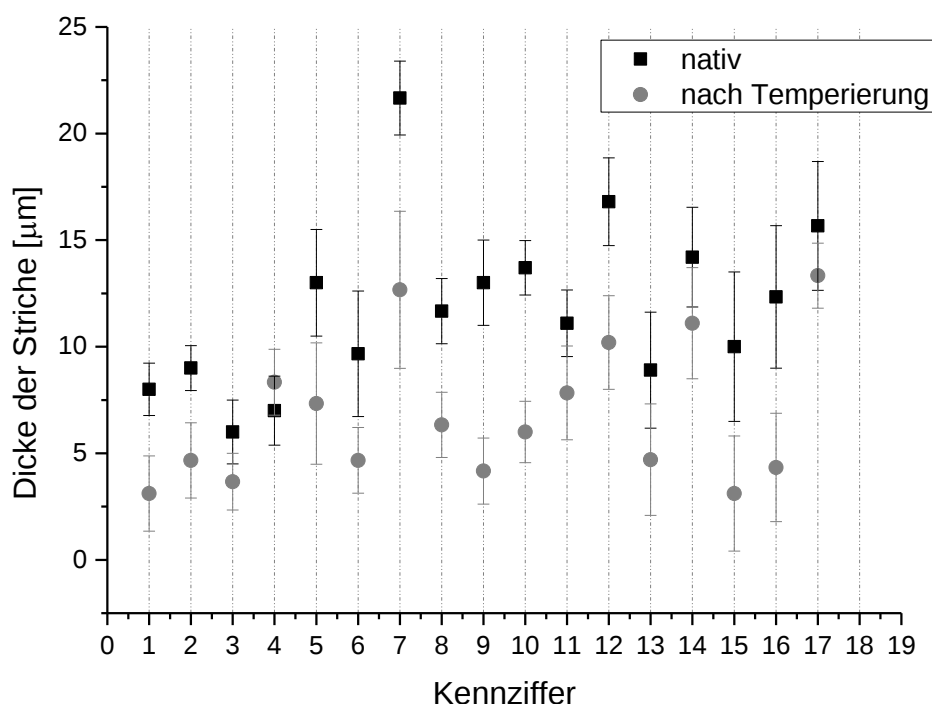


Abbildung 2-38: Schichtdicken der mit der Filmpresse bei 150 mm/s aufgetragenen Striche, verwendete Spalthöhe: 60 µm. Die Kennziffern beziehen sich auf Tab. 2.6 und 2.7.

Auffällig ist, dass die Schichtdicke nach thermischer Behandlung der Striche (Fixierung der Verbundpartikel) jeweils um 30-50% abnimmt. Ausnahmen bilden Nr. 16, der Referenzstrich sowie Nr. 3 und 4, bei diesen Strichen ändert sich die Schichtdicke nach Behandlung nur geringfügig. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass während der 10-minütigen Temperierung auf 90 °C durch das Schmelzen des CTBs eine flüssige Phase gebildet wird, welche als „Gleitmittel“ für die Partikel fungiert. Die somit mobilisierten Partikel können sich daraufhin in einer dichter gepackten Form anordnen als zuvor. Gestützt wird diese Überlegung von Abb. 2-33 und 2-34, bei denen im direkten Vergleich der mittleren Vergrößerung zu sehen ist, dass die Hohlräume zwischen den Partikeln durch die Temperierung reduziert werden.

2.3. Erste Untersuchungen zu Barriereigenschaften

Im Vergleich zu den mit den anderen Methoden hergestellten Substraten weisen die mithilfe der Filmpresse beschichteten Papiere wie zuvor beschrieben die höchsten Schichtdicken und homogensten Oberflächen auf. Daher werden primär diese Papiere auf etwaige Barriereigenschaften hin untersucht. Es handelt sich, um es kurz zu rekapitulieren, dabei um mit AKD-massegeleimte Papiere aus Eukalyptussulfatfaser mit einem Flächengewicht von 120 g/m².

2.3.1. Wasserdampfdurchlässigkeit (angelehnt an DIN 53122-1)

Die Wasserdampfdurchlässigkeit der erzeugten Papierbeschichtungen wird in Anlehnung an DIN 53122-1 bestimmt. Es werden in Abb. 2-39 die gemessenen Masseveränderungen der Proben in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt.

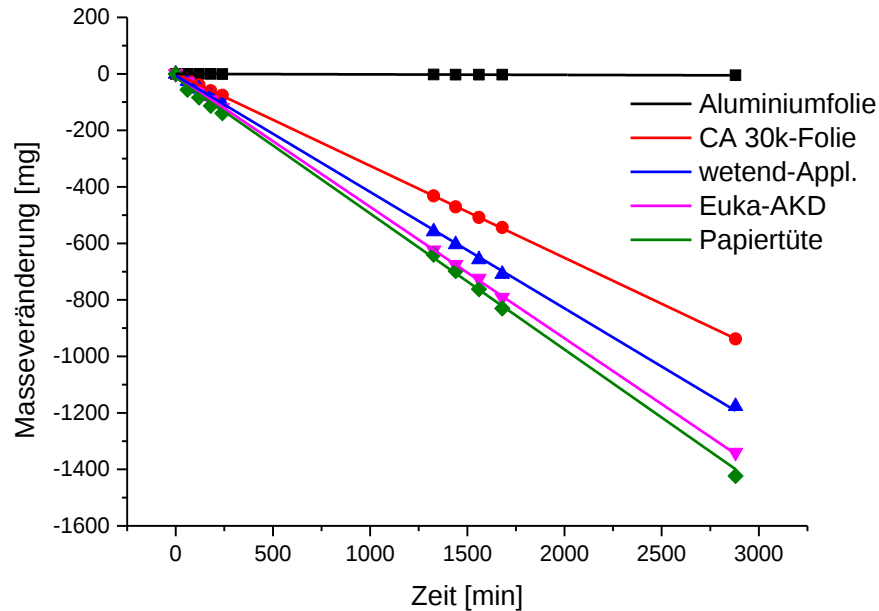


Abbildung 2-39: Ausgewählte Messergebnisse der Wasserdampfbarrieremessungen.

Die Messdaten lassen eine lineare Abnahme erkennen, daher wird für jeden Datensatz eine Geradengleichung angefitet und mithilfe deren Steigung, entsprechend Gl. 2.5, die Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) wie folgt berechnet:

$$WDD = \frac{\text{Geradensteigung}(\text{Messwerte})[\frac{mg}{min}]}{\text{Fläche Durchtrittsbereich}[m^2]} * \frac{1 g}{1000 mg} * \frac{1440 min}{1 d} \quad 2.5$$

Die WDD ergibt sich am Beispiel der CA 30k-Folie zu:

$$WDD(\text{CA 30k} - \text{Folie}) = \frac{-0,332 \pm 0,011 \frac{mg}{min}}{8,553 \cdot 10^{-5} m^2} * \frac{1 g}{1000 mg} * \frac{1440 min}{1 d} \quad 2.6$$

$$WDD(\text{CA 30k} - \text{Folie}) = 559 \pm 18 g/m^2 d \quad 2.7$$

In Abb. 2-40 sind ausgewählte Ergebnisse dieser Berechnungen gezeigt.

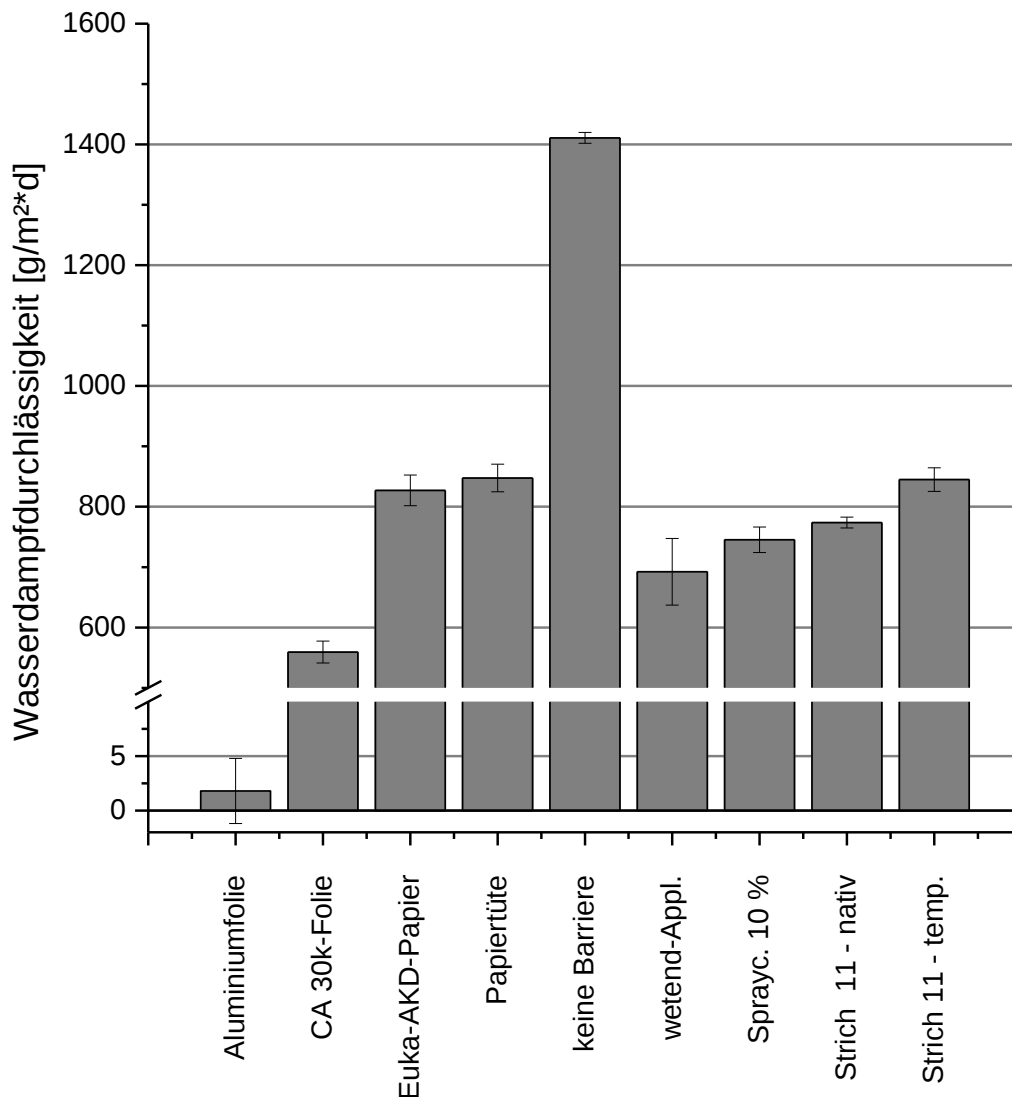


Abbildung 2-40: Auftragung ausgewählter Wasserdampfdurchlässigkeiten.

Typische Wasserdampfbarrieren wie Aluminium-Folien zeigen Durchlässigkeiten unter 1 g/m²d. Die Werte der Folien aus reinen CEs liegen alle im Bereich von 550-600 g/m²d (s.o. als Beispiel CA 30k-Folie), während die gestrichenen Papiere, die gesprühten Oberflächen und die durch Wet End-Applikation von Verbund-NPs hergestellten Papiere durchweg nur geringe Barriereigenschaften gegen Wasserdampf aufweisen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese ersten Untersuchungen zeigen konnten, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit der gestrichenen Papiere in derselben Größenordnung wie bei den CE-Folien liegt. Zur besseren Einordnung dieser Befunde ist es notwendig, die WDD weiterer Referenzmaterialien wie PE- und PP-Folien zu bestimmen, Literaturwerte sind hier zum Vergleich nur bedingt geeignet, da die gemessene WDD empfindlich vom Versuchsaufbau abhängt. Bemerkenswert ist zudem, dass die gestrichenen Papiere nach thermischer Behandlung in der Regel eine um bis zu 15 % höhere Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen. Durch die thermische Behandlung werden die

Schichtdicken (vgl. Abb. 2-38) und damit vermutlich auch die effektive Diffusionsdistanz durch die Partikel-Schicht reduziert, was die Verminderung der Barrierewirkung erklären kann. Rein partikuläre Systeme auf Basis der in dieser Arbeit verwendeten CE-Verbundpartikel und anorganischer Bestandteile scheinen aufgrund dieser Ergebnisse wenig geeignet für die Verwendung als Wasserdampfbarrieren.

2.3.2. Fettdichtigkeit (nach TAPPI T 454)

Der Fettdichtigkeitstest nach TAPPI T 454 gibt Aufschluss darüber, welchen Zeitraum Terpentin (angefärbt mit Sudan IV) als Modellsubstanz benötigt, um durch fettdichte Schichten zu brechen. Der Messbereich liegt zwischen 15 s und 30 Minuten. Sämtliche Werte der hergestellten Papierbeschichtungen liegen ohne Ausnahme bei einer Durchbruchzeit von unter 15 s, die Abb. 2-41 illustriert den Ablauf des Tests.

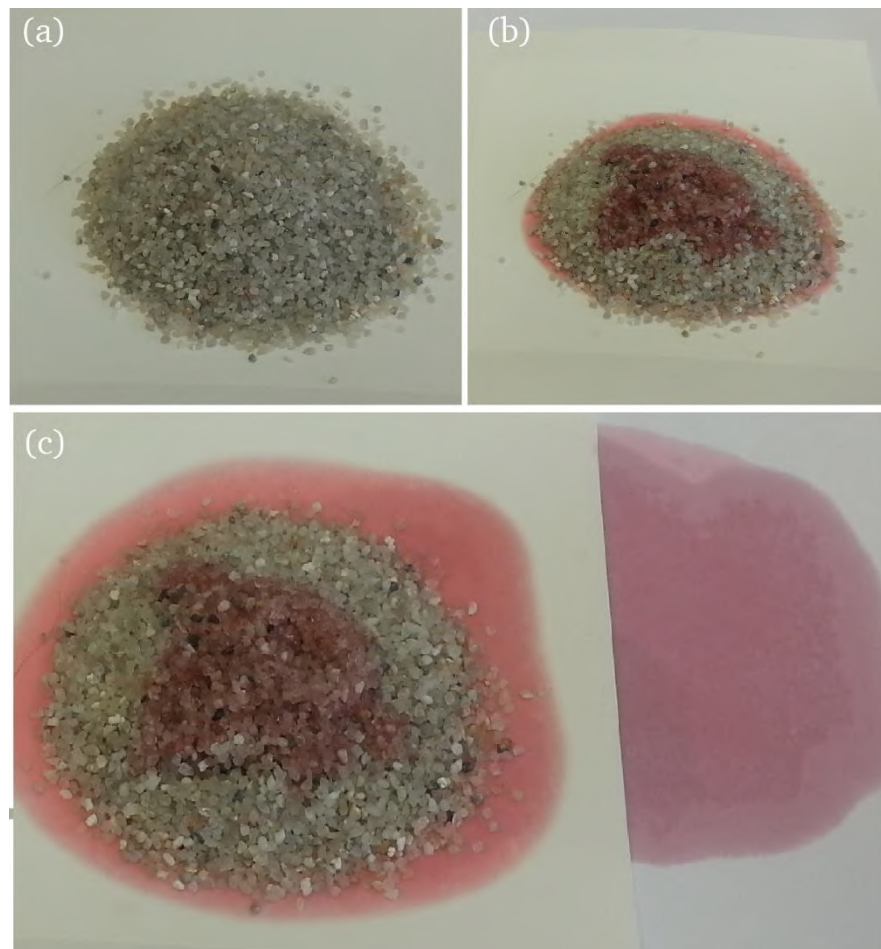


Abbildung 2-41: (a): Papierprobe, auf welche 5 g Sand aufgebracht sind. (b): Sand getränkt mit angefärbtem Terpentin (Sogwirkung des Papiers bereits zu erkennen). (c): Auf der Unterlage nach links verschobene Probe (b), Terpentin ist durchgebrochen.

Als Referenz werden erneut CE-Folien verwendet, um auszuschließen, dass die Celluloseester von dem Terpentin (an)gelöst werden. Alle CE-Folien halten dem Terpentin länger als 30 Minuten stand, Abb. 2-42 zeigt exemplarisch die Untersuchung der CAP 25k-Folie nach 90 Minuten.

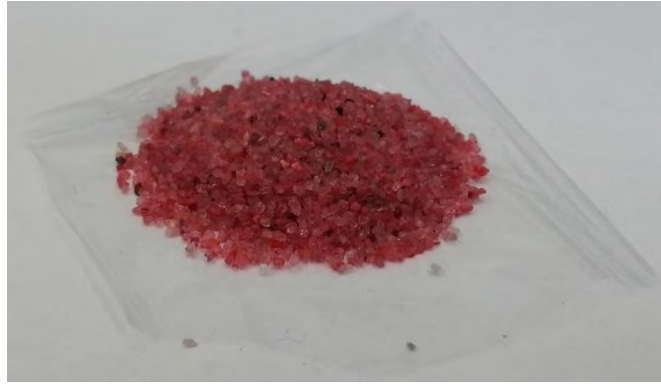


Abbildung 2-42: Terpentintest einer CAP 25k-Folie nach 90 Minuten (Foliendicke 4 μm).

Erklärt wird das Verhalten der Papierbeschichtungen dadurch, dass die Partikelschichten nicht auf Mikroebene geschlossen sind und das Terpentin infolgedessen zwischen den Partikeln beschleunigt von dem Kapillarsog in den Partikelzwischenräumen hindurchfließen kann. Partikelschichten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erzeugt werden, scheinen auf Basis dieser Ergebnisse wenig zur Verwendung als Fettbarriere geeignet.

2.3.3. Mineralölbarriere

An zwei ausgewählten Beschichtungen wird exemplarisch die Barrierewirkung gegenüber Mineralölkohlenwasserstoffen untersucht:

Beschichtung 1 bestehend aus Celluloseacetat (DS 2,56 Mw 30k)/Cellulosebutyrat (DS 3 Mw 6k) 80/20 (CACB)

Beschichtung 2 bestehend aus Cellulosestearoyl ester (DS 3 Mw 9,5k) (CSE)

Beide Beschichtungen werden auf den in Abschnitt 3.4 näher beschriebenen GD2-Karton mittels Spraycoating mit 2 g/m² aufgetragen.

Anschließend wird die Mineralölmigration in das Lebensmittelsimulanz Tenax® in Anlehnung an DIN EN 14338 mithilfe von Migrationszellen bestimmt. Dabei werden folgende Migrationsbedingungen gewählt:

Migrationsdauer: 5 d

Migrationstemperatur: 40 °C

Die Bestimmung des in Tenax® migrierten Mineralöls erfolgt nach der vom BfR und dem Kantonalen Labor Zürich (KLZ) entwickelten off-line-Methode. Als Referenz dient eine unbeschichtete Probe des GD2-Kartons.

Als Ergebnis wird der Gehalt an aliphatischen (MOSH – Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) und aromatischen (MOAH – Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons) Mineralölkohlenwasserstoffen ausgewiesen:

Mineralölgehalt (gesamt) – Summe der folgenden MOH-Fractionen:

MOSH – Mineral Oil Saturated Hydrocarbons

MOAH – Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons

≤C25: Unterfraktion mit einer Kohlenstoffanzahl von ca. 14 bis 25

C25 - ≤C35 – Unterfraktion mit einer Kohlenstoffanzahl von >25 bis 35

Die Ergebnisse für die untersuchten Muster sind in Tabelle 2-8 zusammengestellt.

Tabelle 2-8: Migrationsergebnisse für Mineralölkohlenwasserstoffe der untersuchten Muster.

Muster	Mittelwert in $\mu\text{g}/\text{dm}^2$				Summe in $\mu\text{g}/\text{dm}^2$
	MOSH		MOAH		
	MOSH <C20	MOSH C20>C35	MOAH <C16	MOAH C16>C35	MOH
Blindwert	14 ± 1,4	14 ± 1,4	3 ± 0,29	18 ± 1,8	50 ± 5
Referenz	675 ± 68	692 ± 69	24 ± 2,4	340 ± 34	1790 ± 180
CACB	251 ± 25	635 ± 64	20 ± 2,0	320 ± 32	1240 ± 120
CSE	442 ± 44	767 ± 77	15 ± 1,5	300 ± 30	1560 ± 150

Aus der graphischen Auftragsungen der MO-Mengen (siehe Abbildung 2-43) wird deutlich, dass die Beschichtung mit CACB zu einer kleinen aber dennoch signifikanten Reduzierung der Mineralölmigration führt. Die Barrierewirkung ist jedoch viel zu gering, um aktuell angedachte Grenzwerte in der Praxis zu erfüllen.

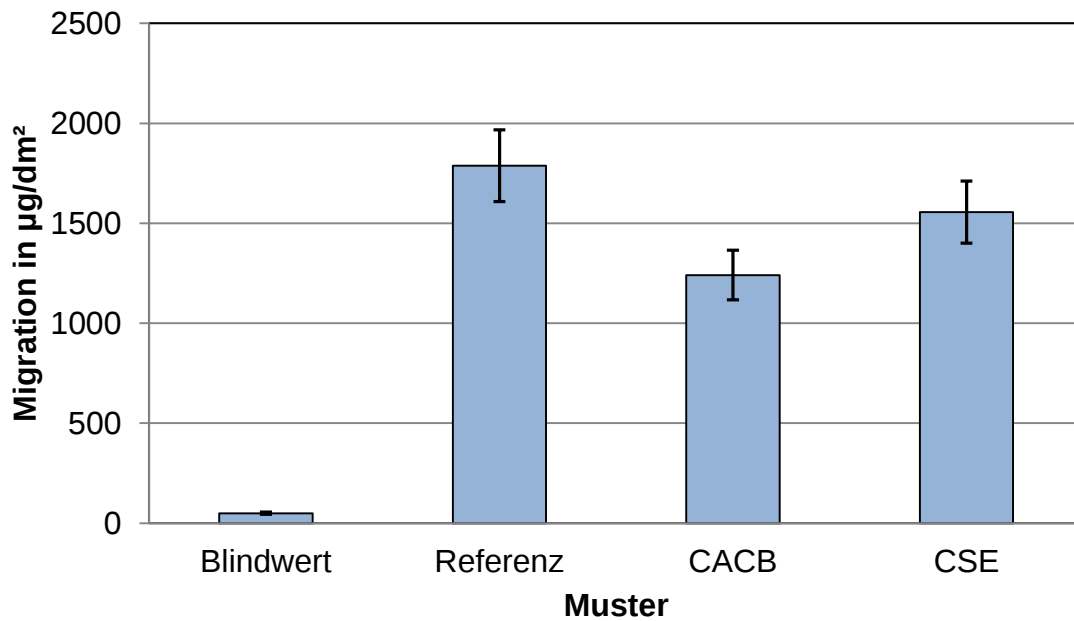


Abbildung 2-43: Gesamte, in Tenax migrierte Menge an Mineralölkohlenwasserstoffen der untersuchten Muster.

Eine nähere Betrachtung der einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen (siehe Abbildung 2-44) führt zu dem Ergebnis, dass vor allem die Migration der MOSH-Fraktion mit weniger als 20 C-Atomen reduziert wird. Dies gilt nicht nur für die Beschichtung mit CACB sondern in abgeschwächter Form auch für die CSE-Beschichtung.

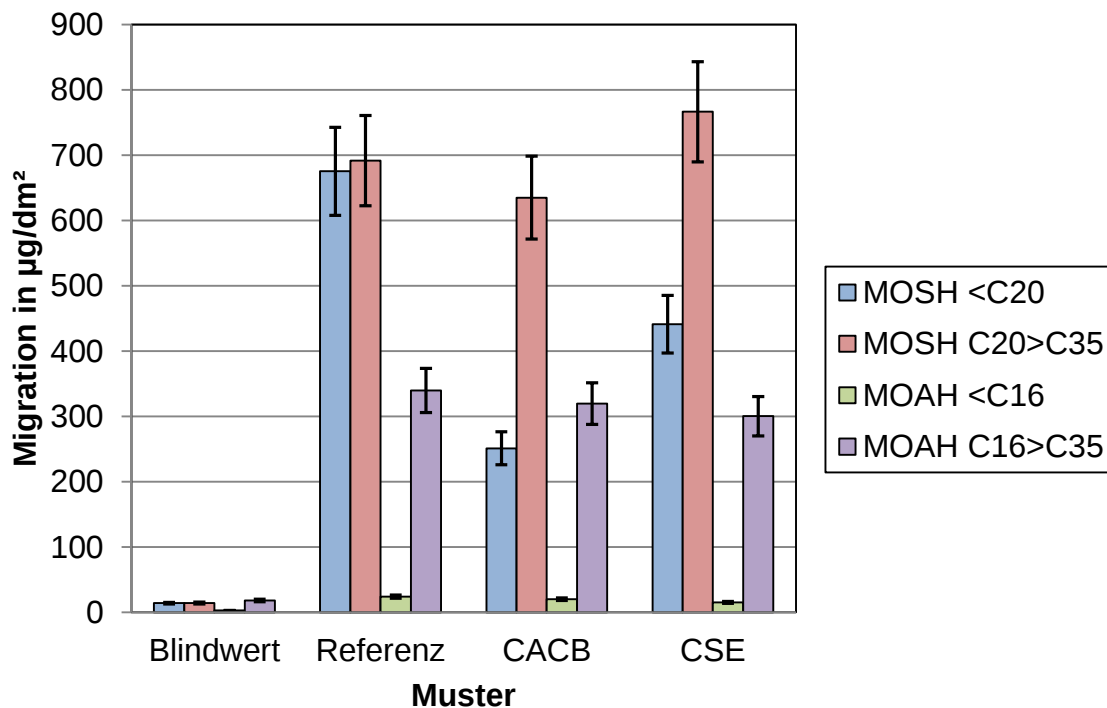


Abbildung 2-44: In Tenax migrierte Mengen an Unterfraktionen der analysierten Mineralölkohlenwasserstoffe.

3. Untersuchung von Hydroxypropylcellulosederivaten in Barrierecoatings

3.1. Planung

Im Zuge des Statusmeetings am 15.10.2015 wurde auf Basis der bisherigen Ergebnisse entschieden neue, im Labormaßstab hergestellte, Materialien auf Basis von Hydroxypropylcellulose (HPC) auf ihre Anwendung als Barrierematerialien hin zu untersuchen (s. Sitzungsprotokoll).

Die aus HPC hergestellten Materialien und HPC sollen im weiteren Verlauf auf Ihre Barrierewirkung gegenüber Mineralöl, Wasser, Wasserdampf und Sauerstoff untersucht werden. Hierzu werden aus diesen Materialien neben den Nanopartikeln auch Folien hergestellt, welche mit den etablierten Testmethoden direkt untersucht werden können. Durch die gute Zugänglichkeit unterschiedlichster Substitutionsgrade können die HPC-Ester zwischen sehr hydrophil (C 9-14, DS 0-0,5) bis sehr hydrophob (C 16/18, DS 2,5-3) beliebig eingestellt werden.

Bei der Herstellung von HPC werden die vorhandenen Hydroxy-Gruppen durch Hydroxypropyl-Gruppen substituiert. Da die substituierte Seitenkette allerdings wieder eine freie Hydroxygruppe enthält, kann es passieren, dass diese weiter substituiert wird, anstelle einer Alkoholgruppe der Cellulose. Das Verhältnis aus Hydroxygruppen pro AGU wird daher über den molekularen Substitutionsgrad (MS) definiert. Der MS ergibt sich aus Anzahl der Hydroxypropyl-Gruppen pro AGU:

$$MS = \frac{N_{\text{Hydroxypropyl-}}}{N_{\text{AGU}}} \quad (3-1)$$

Der erste Schritt ist die Auswahl und Optimierung des Reaktionssystems. Hierbei ist die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösemitteln zu untersuchen. Mit der Bestimmung der Kinetik der Substitutionsreaktion, lassen sich gezielt HPC-Ester mit unterschiedlichen Substitutionsgraden direkt herstellen. Hierbei soll mittels Elementaranalyse und Kernspinresonanzspektroskopie (eng. *nuclear magnetic resonance*, NMR) überprüft werden, ob die gewünschten Substitutionsgrade erzielt worden sind. Die Charakterisierung der hergestellten Ester erfolgt durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Dynamische Differenzkalorimetrie (eng. *differential scanning calorimetry*, DSC) und abgeschwächte Totalreflektion – Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (eng. *attenuated total reflectance*, ATR-FTIR).

Im nächsten Schritt sollen die neuen Materialien auf GD2-Karton aufgebracht werden. Von den beschichteten Papieren sind die Barriereigenschaften analog zu den bisherigen Materialien zu bestimmen. Mittels REM wird die Schichtdicke bestimmt und um die Hydrophobizität der Oberflächen zu bestimmen werden die Kontaktwinkel gegen Wasser gemessen.

3.2. Charakterisierung der HPC

Abb. 3-1 zeigt die ^1H -NMR Spektrum von perpropionierter Hydroxypropylcellulose, auf Basis von diesem Spektrum kann man den MS an Hydroxypropylgruppen rechnerisch bestimmen.

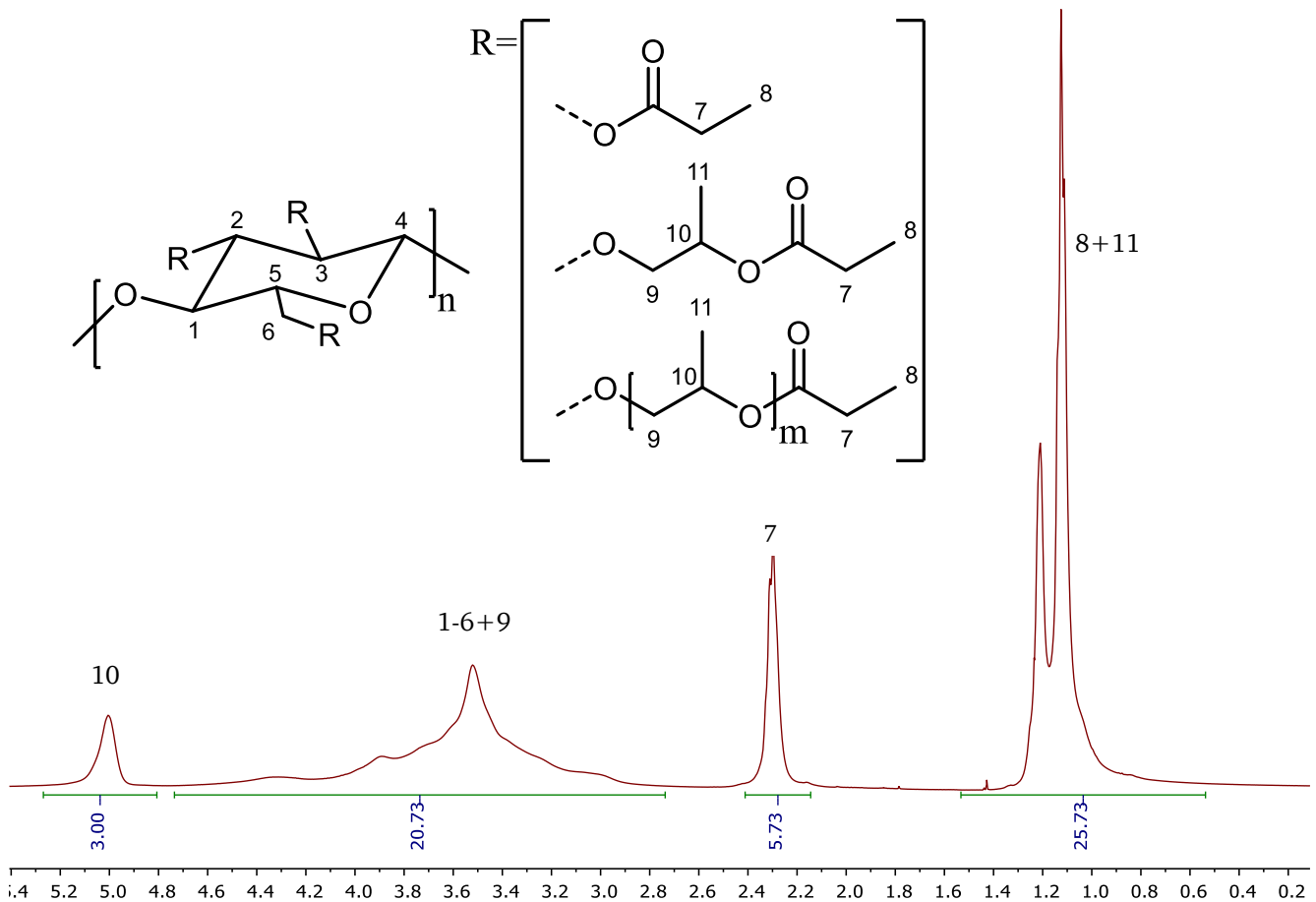


Abbildung 3-1: ^1H -NMR-Spektrum von HPC-Propionsäureester, aufgenommen bei 300 MHz in CDCl_3 .

Der MS ist definiert als die Anzahl an Hydroxypropyl(HP)-Gruppen pro AGU:

$$\text{MS} = \frac{N(\text{HP})}{N(\text{AGU})} \quad (3-2)$$

$N(\text{HP})$ ergibt sich aus:

$$N(\text{HP}) = \frac{I_{\text{Me,HPC}}}{3} \quad (3-3)$$

Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 1 ppm gehört zu den Methylprotonen der HPC-Gruppen sowie den Methylprotonen des Propionsäureesters.

$$I_{(0,5-1,5 \text{ ppm})} = I_{\text{Me,HPC}} + I_{\text{Me, Pr}} \quad (3-4)$$

Bei einer chemischen Verschiebung von 5 ppm ist das Signal des Protons 10 (Abb. 3-1) zu sehen. Unter der Annahme, dass der DS an HPC-Propionat bei 3 liegt, wird dieses Integral auf 3 normiert. Bei DS 3 entspricht der dreifache Wert des Integrals bei 5 ppm dem Integral der Methylprotonen der Propionsäureester ($I_{\text{Me, Pr}}$). Für die Anzahl der HP-Gruppen ergibt sich daher:

$$N(\text{HP}) = \frac{I_{(0,5-1,5 \text{ ppm})} - I_{(5 \text{ ppm})} \cdot 3}{3} \quad (3-5)$$

Da für den Substitutionsgrad 3 angenommen wird ergibt sich für $N(\text{AGU}) = 1$. Somit lässt sich der MS mit Gleichung (3-6) berechnen:

$$\text{MS} = N(\text{HP}) = \frac{I_{\text{Me,HPC}}}{3} = \frac{I_{0,5-1,5 \text{ ppm}} - [I_{5 \text{ ppm}} \cdot 3]}{3} \quad (3-6)$$

Man erhält für den MS einen Wert von 5,58. Der unter Annahme eines Fehlers von 5 % pro Integral erhält man nach Gauß einen Fehler von 0,45, Somit ergibt sich ein MS von $5,58 \pm 0,45$.

Durch die Ermittlung des MS-Wertes der HPC kann nun mit Hilfe ^1H -NMR auch der DS-Wert von anderen HPC-Estern ermittelt werden. Hierfür ist in Abbildung 3-2 ein Beispielspektrum von HPC-Laurinsäureester mit $\text{DS} = 1,5$ gezeigt.

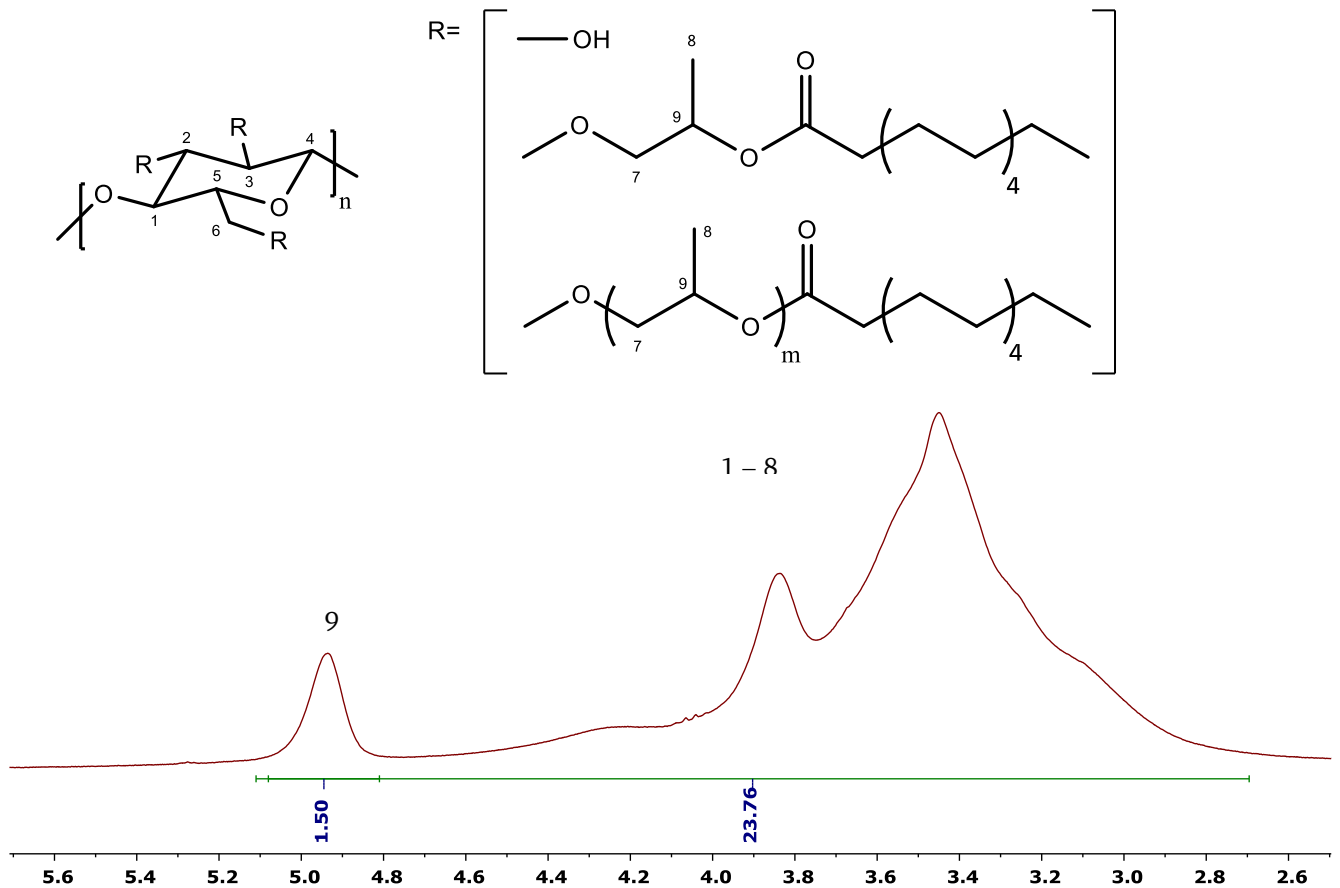


Abbildung 3-2: ^1H -NMR Spektrum von HPC-Laurinsäureester mit DS 1,5, aufgenommen bei 300 MHz in CDCl_3 .

Der DS ist definiert als Anzahl der substituierten Alkoholgruppen pro AGU:

$$\text{DS} = \frac{N(\text{substituierte Alkoholgruppen})}{N(\text{AGU})} \quad (3-7)$$

Die Anzahl an substituierten Alkoholgruppen lassen sich direkt über das Integral bei einer chemischen Verschiebung von 5 ppm ablesen.

$$N(\text{substituierte Alkoholgruppen}) = I_{5 \text{ ppm}} \quad (3-8)$$

Da 3 Protonen der Hydroxypropylgruppe bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung auftreten wie die 7 Protonen des Cellulose Rückgrades lassen sich die Gesamtzahl der Protonen bei der chemischen Verschiebung von 2,9 ppm bis 5,2 ppm folgend berechnen:

$$I_{2,75-5,25 \text{ ppm}} = MS \cdot 3 + 7 \quad (3-9)$$

$$I_{2,75-5,25 \text{ ppm}} = 5,576 \cdot 3 + 7 = 23,76 \quad (3-10)$$

Somit ergibt sich für die Anzahl an AGU:

$$N(\text{AGU}) = \frac{I_{2,75-5,25 \text{ ppm}}}{MS \cdot 3 + 7} \quad (3-11)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3-8) und (3-11) in (3-7) ergibt sich für den DS:

$$DS = \frac{I_{5 \text{ ppm}}}{I_{2,75-5,25 \text{ ppm}}} \cdot (MS \cdot 3 + 7) \quad (3-12)$$

Durch Normierung von $I_{2,75-5,25 \text{ ppm}}$ auf 23,76 vereinfacht sich Gl. 3-12 zu Gl. 13

Für den DS wird durch Ungenauigkeit des Gerätes und für die Wahl der Integrationsgrenzen ein Fehler von 5 % angenommen.

Die Fehlerfortpflanzung nach Gauß lässt sich nach Gleichung (3-13) berechnen:

$$DS = I_{5 \text{ ppm}} \quad (3-13)$$

Der Fehler für den DS wurde wie zuvor nach Gauß bestimmt.

3.3. Auswahl des Reaktionssystems

Das Lösemittel des gewählten Reaktionssystems sollte möglichst ungiftig, industriell verfügbar und günstig sein. Außerdem sollte es ein gutes Lösemittel für HPC sein. Für die Veresterungsreaktion kommen nur polare aprotische Lösemittel in Frage. Das Lösemittel Dimethylsulfoxid (DMSO) reagiert mit Säurechloriden zu Dimethylsulfid, welches mit Luft explosionsfähige Gemische bildet. Deshalb scheidet DMSO als Lösemittel aus. Da sich die Lösemittel Aceton und THF noch anbieten, wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems in den beiden Lösemitteln untersucht und verglichen.

Durch Löseversuche wird ermittelt, dass bei einer Konzentration unter 3 w% HPC in Aceton noch keine Trübung vorliegt. Konzentrationen bis 5 w% lassen sich durch Erwärmen bei etwa 50 °C vollständig lösen. THF löst die HPC bis zu einer Konzentration von 10 w%.

In Abbildung 3-3 ist der DS gegen die Zeit der beiden Reaktionssysteme aufgetragen.

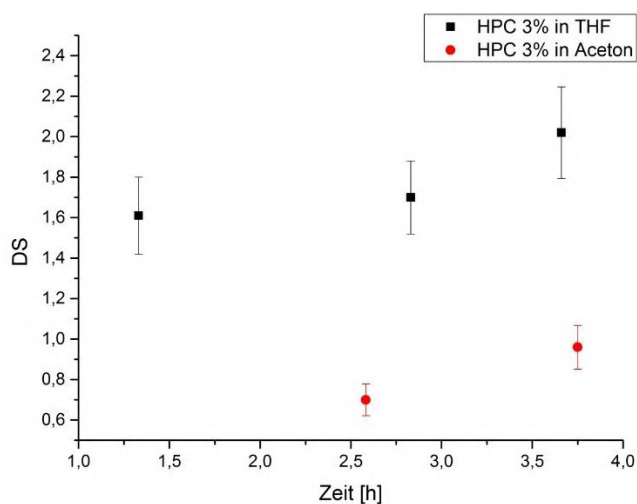


Abbildung 3-3: Auftragung von DS gegen die Zeit von HPC 3% mit 3 Äq. Lauroylchlorid in Aceton bzw. THF bei 80 °C.

Es ist zu erkennen, dass die Reaktion in THF wesentlich schneller abläuft als in Aceton. So ist nach einer Reaktionszeit von 1,25 h ein DS von etwa 1,6 erreicht. Bei der Reaktion in Aceton unter den gleichen Bedingungen wird erst nach etwa 3 h ein DS von 1 erreicht.

In Abbildung 3-4 sind zum Vergleich die ATR-FTIR-Spektren der HPC-Laurinsäureester mit DS 0,5 bis DS 3 übereinander gelegt.

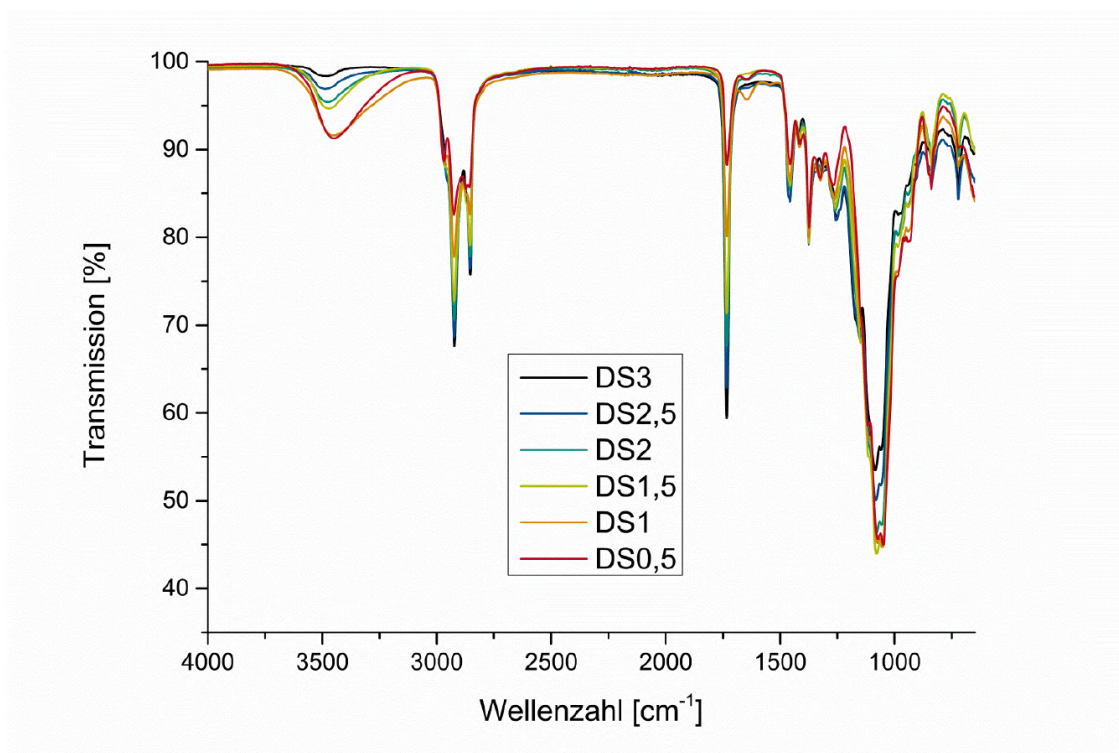


Abbildung 3-4: ATR-FTIR-Spektren der hergestellten HPC-Laurinsäureester mit DS 0,5 bis DS 3.

Die OH-Bande bei 3500 cm^{-1} , verursacht von freien Hydroxygruppen nimmt von DS 0,5 bis DS 3 stetig ab, die Restabsorption bei DS ist unzureichender Trocknung der Proben zuzuschreiben. Gleichzeitig nehmen die scharfe Carbonyl-Bande der Ester-Gruppe bei einer Wellenzahl von 1650 cm^{-1} sowie die Banden bei 3000 cm^{-1} der aliphatischen CH_3/CH_2 stetig zu. In Tabelle 3-1 sind die Wellenzahlen der charakteristischen Banden des AT-FTIR-Spektrums in 3-4 zusammengefasst. Die Zuordnung der anderen HPC-Ester erfolgt analog.

Tabelle 3-1: Zuordnung der Signale im ATR-FTIT-Spektrum von HPC-Laurinsäureester mit DS 1,5

Wellenzahl [cm^{-1}]	Bindung
3478	OH
2995	CH_2
2885	CH_3
1730	$\text{C}=\text{O}$
1455	$\text{C}-\text{H}$
1370	$\text{C}-\text{H}$
1077	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$

3.3.1. DSC-Auswertung

Mittels DSC wird das thermische Verhalten der HPC-Ester untersucht. In den folgenden Abbildungen, Abbildung 3-65 bis 3-8 sind die DSC-Kurven der HPC-Laurinsäureester mit DS 3 bis DS 0,5 und HPC unmodifiziert zu sehen.

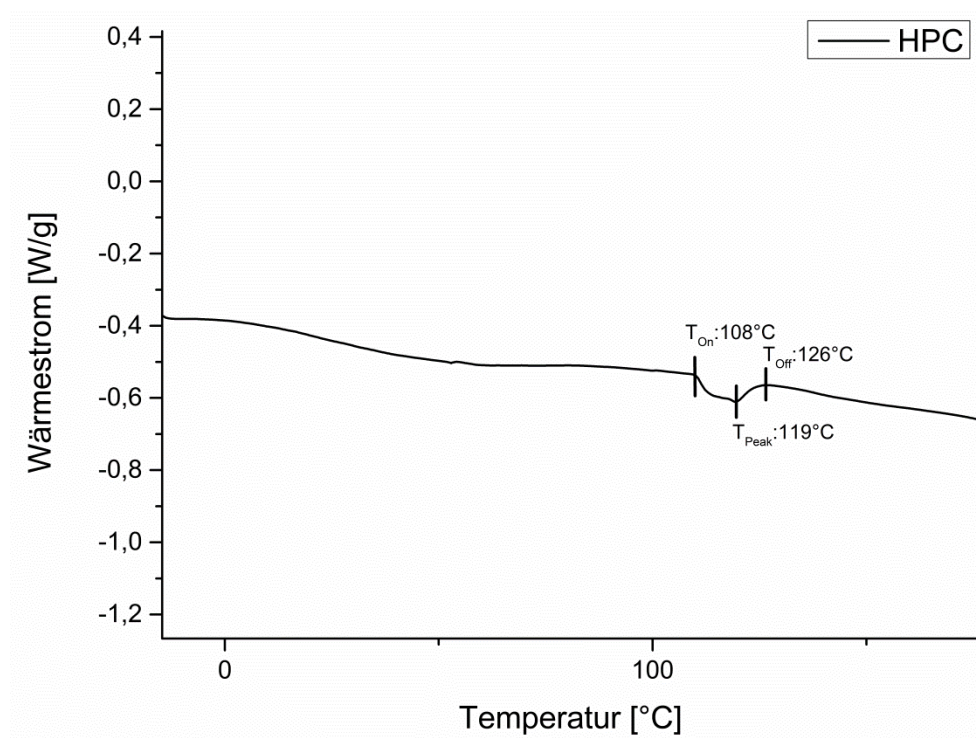


Abbildung 3-5: DSC-Diagramm von HPC.

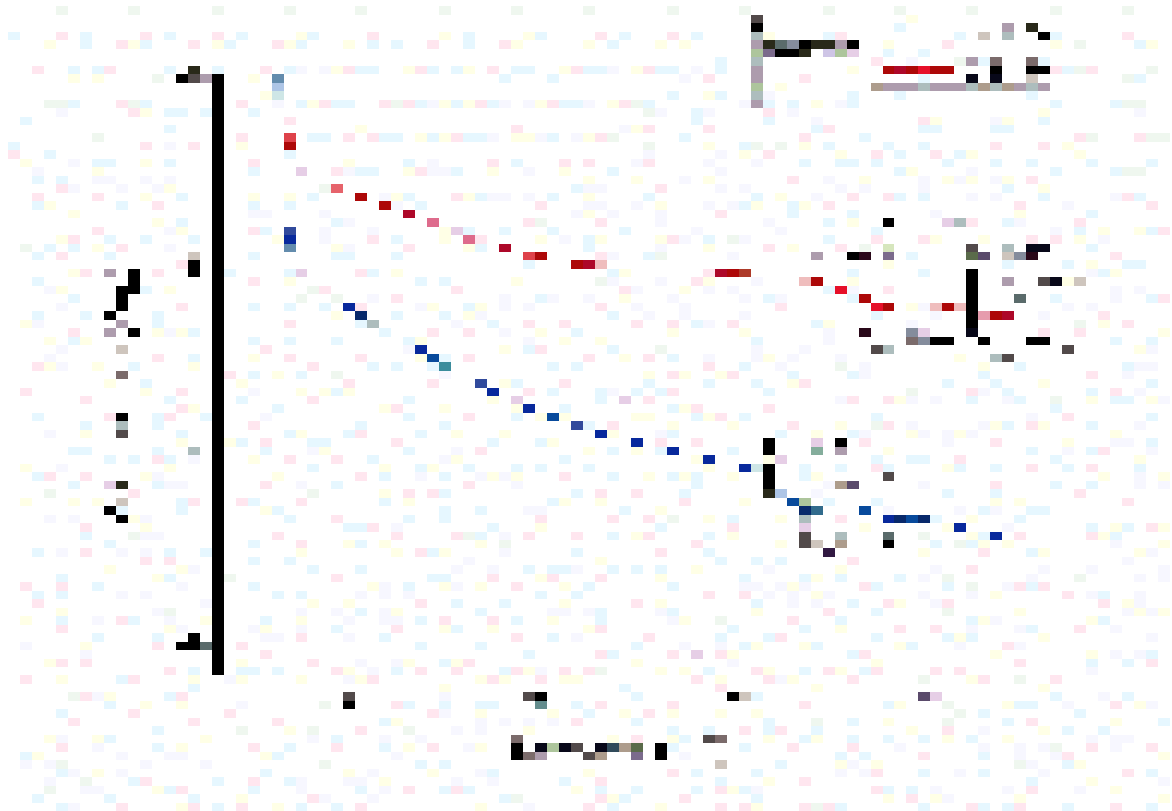


Abbildung 3-6: Diagramm der DSC-Messung der HPC-Laurinsäureester mit DS 1 und DS 0,5.

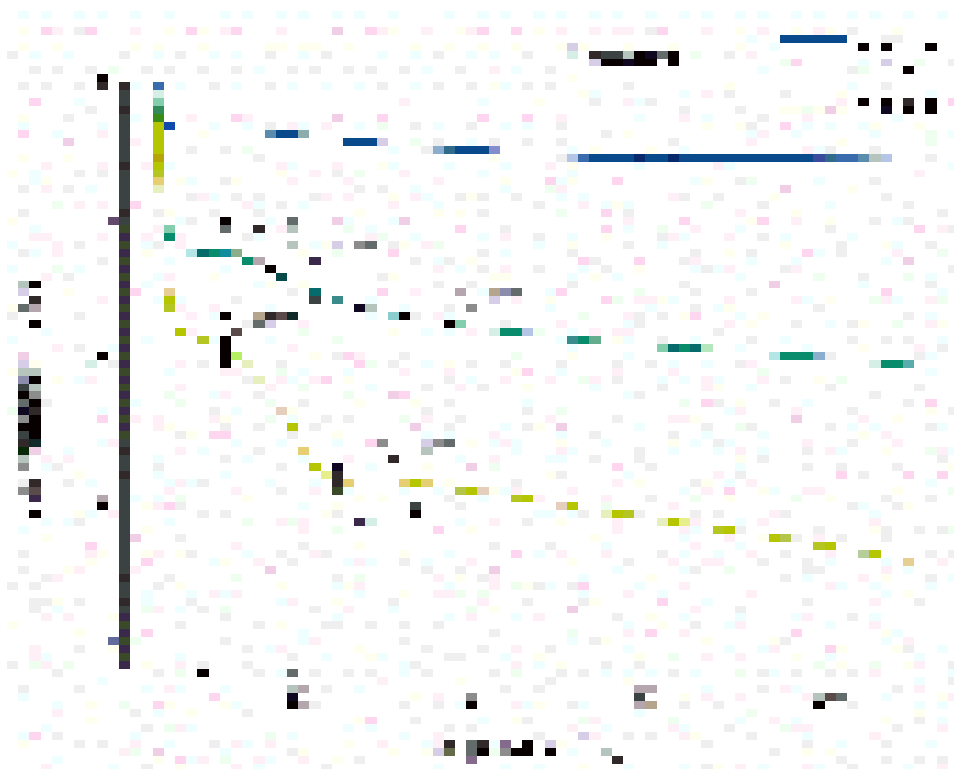


Abbildung 3-7: Diagramm der DSC-Messung von HPC-Laurinsäureester mit DS 2,5 bis DS 1,5

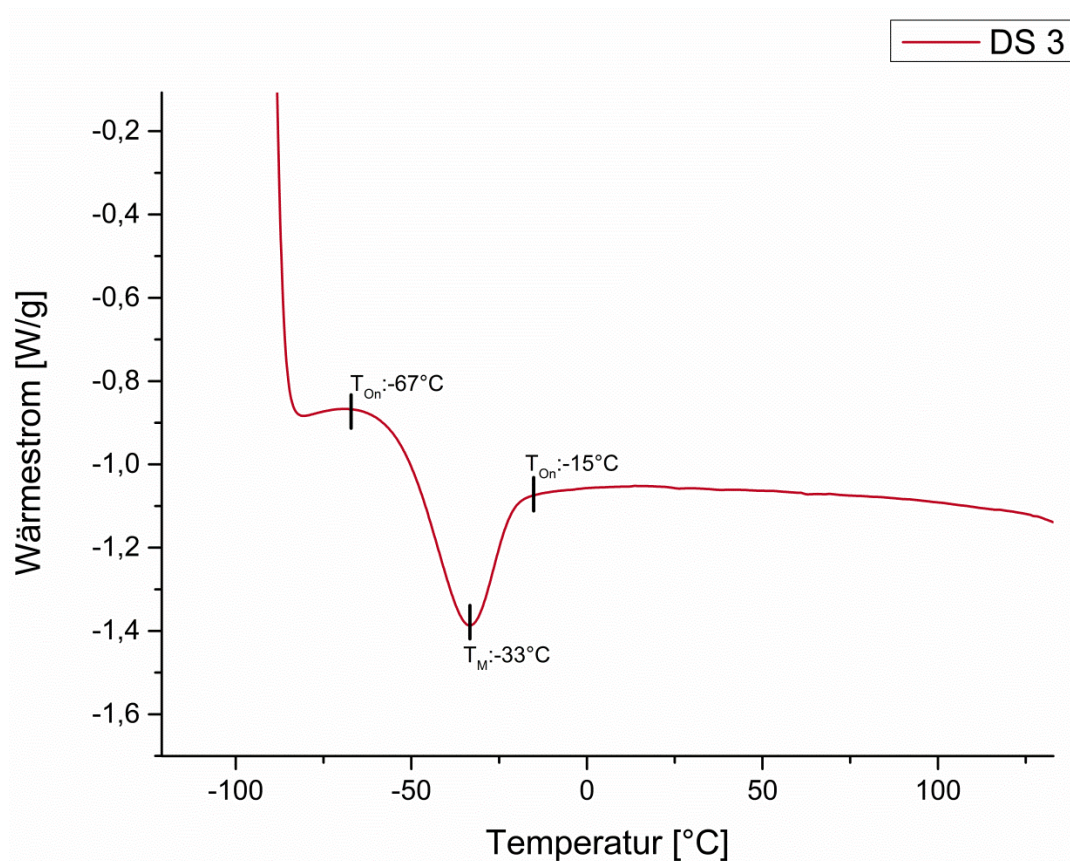


Abbildung 3-8: Diagramm der DSC-Messung von HPC-Laurinsäureester mit DS 3.

Der Schmelzpunkt der reinen HPC liegt im gleichen Bereich von 119°C . Dies ist bemerkenswert, da in den DSC-Diagrammen der HPC-Laurinsäureester mit DS 0,5 und DS 1 Glasübergangstemperaturen bei etwa 150°C zu sehen sind. Der zunehmende Veresterungsgrad führt ab DS 2 zur Ausbildung von Glasübergangstemperaturen im Bereich von -50°C . Offenbar dominieren ab DS 2 die Seitenketten die thermischen Eigenschaften. Hier ist zu beobachten, dass die Glasübergangstemperaturen der HPC-Ester mit zunehmendem DS auch steigen. So besitzt der HPC-Ester mit DS 1,5 eine Glasübergangstemperatur von noch -51°C , während sie bei DS 2,5 auf -37°C steigt und beginnt in einen Schmelzpunkt zu wechseln (Minimum statt Sattelpunkt). Das Diagramm des HPC-Laurinsäureester mit DS 3 weist einen eindeutigen Schmelzpunkt auf.

3.3.2. Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikeln

Von den hergestellten HPC-Estern werden Nanopartikel für spätere Anwendungen hergestellt. Hierfür werden die HPC-Ester mit einer Konzentration von 10 mg/ml in THF in einem großen Überschuss Wasser direkt und invers unter Rühren gefällt. Durch Rayleigh-Streuung des Lichts an den suspendierten NP, nimmt die Suspensionen eine fahlblaue Farbe an. Allerdings können die Nanopartikel nicht durch Zentrifugieren isoliert werden, da die Materialien eine T_g unter RT haben.

Die Partikelgröße der gefällten Nanopartikel wird mit Dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Damit das THF aus den Suspensionen abdampft werden die Suspensionen über 72 h offen bei Raumtemperatur gelagert. In Abbildung 3-9 ist die Partikelgröße der direkten und inversen Fällungen gegen den DS aufgetragen.

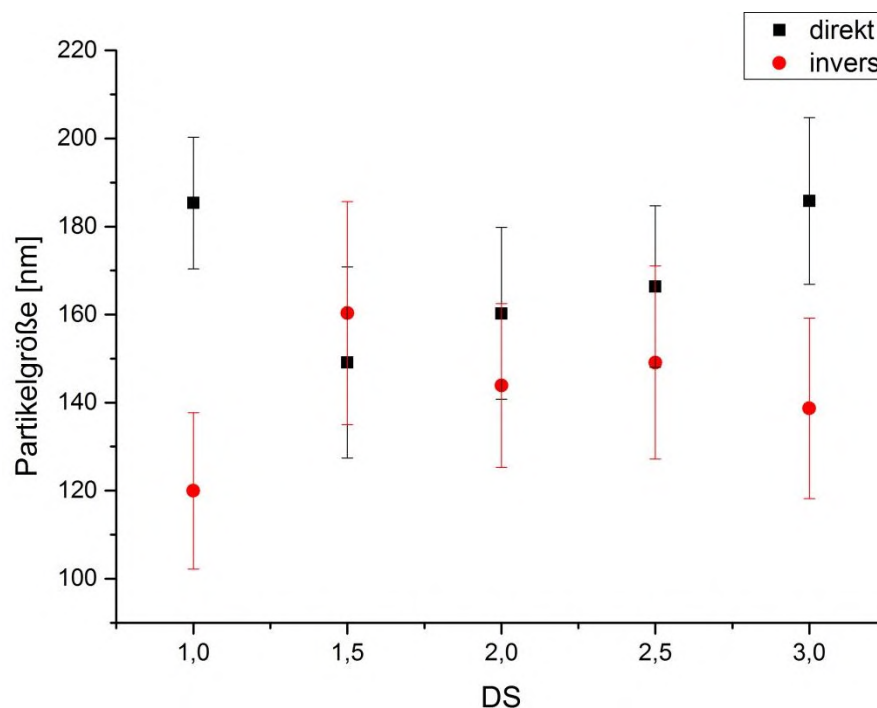


Abbildung 3-9: Auftragung der Partikelgröße von direkter und inverser Fällung in Wasser gegen den DS.

Die Ergebnisse der DLS-Messungen sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Ergebnisse der DLS-Messungen von direkter und inverser Fällung von HPC-Estern in Wasser

DS der HPC-Ester	Fällungsart	Partikelgröße [nm]
3	direkt	186±19
2,5	direkt	167±18
2	direkt	160±19
1,5	direkt	149±22
1	direkt	185±15
3	invers	138±21
2,5	invers	149±22
2	invers	144±18
1,5	invers	160±25
1	invers	120±18

In Abbildung 3-9 ist zu erkennen, dass die Nanopartikel über die direkte Fällung tendenziell größer ausfallen als durch inverse Fällung. Auffällig ist, dass sich beide Kurven annähern, so dass sich bei den HPC-Estern mit DS 1,5 bis 2,5 die Partikelgrößen durch direkte und inverse Fällung nicht signifikant unterscheiden. Die Standardabweichung liegt bei allen Messungen im Bereich von 10 bis 15 %.

Über REM-Aufnahmen sollen die Ergebnisse der DLS-Messungen versuchsweise bestätigt werden. Ein grundsätzliches Problem ist hier wieder die niedrige TG und es wird mit der Bildung von Filmen gerechnet. Es werden 1 bis 2 µL Suspension auf einen Silicium-Wafer gegeben und mit Platin/Palladium (80:20) besputtert. Die Nanofällungen bilden erwartungsgemäß bis auf HPC-Ester mit DS 3 auf den Silicium-Wafern geschlossene Filme. Dies zeigen die folgenden Abbildung 3-10 und Abbildung 3-11.

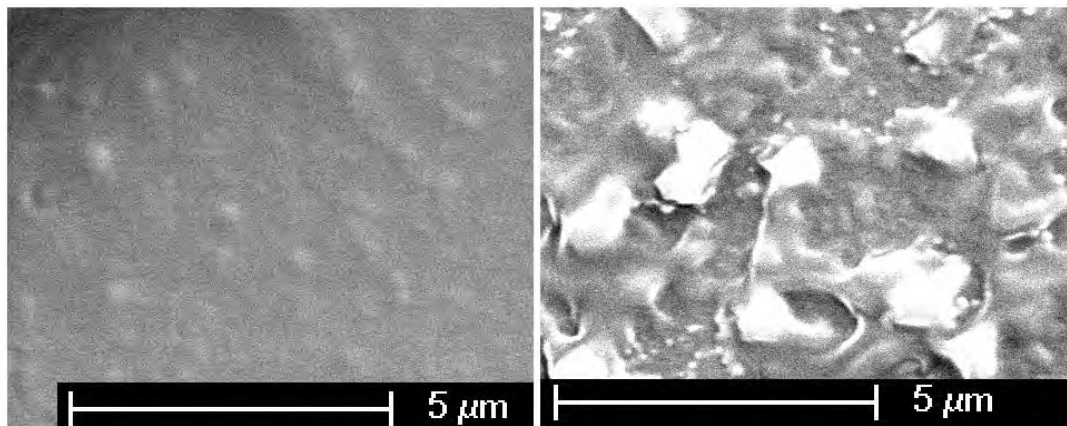


Abbildung 3-10: links: HPC-Ester DS 0,5 Direkte Fällung in Wasser rechts: HPC-Ester DS 1 Direkte Fällung in Wasser.

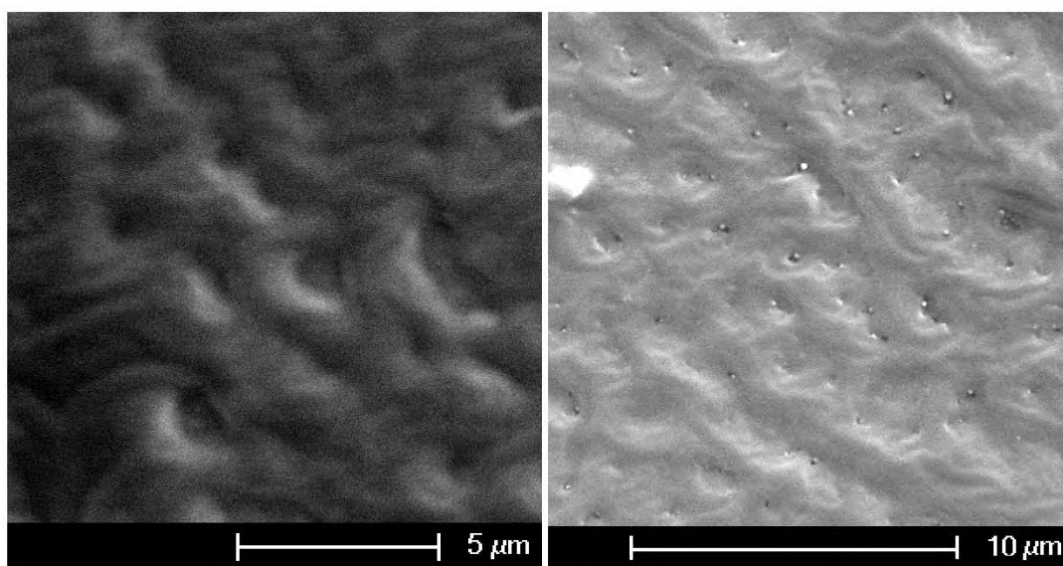


Abbildung 3-11: links: HPC-Ester DS 2 Direkte Fällung in Wasser, rechts: HPC-Ester DS2,5 Direkte Fällung in Wasser.

Die REM-Aufnahmen der inversen Fällung der HPC-Ester mit DS 0,5 bis 2,5 ergeben ähnliche geschlossene Filme. Restwasser in den HPC-Estern könnte ein Grund für die Filmbildung sein. Um mit Hilfe der REM-Bilder Partikelgrößen dieser HPC-Ester bestimmen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

In den REM-Aufnahmen der Nanofällung des HPC-Esters mit DS 3 (Abbildung 3-12 und 3-13) zeigen sich Nanopartikel.

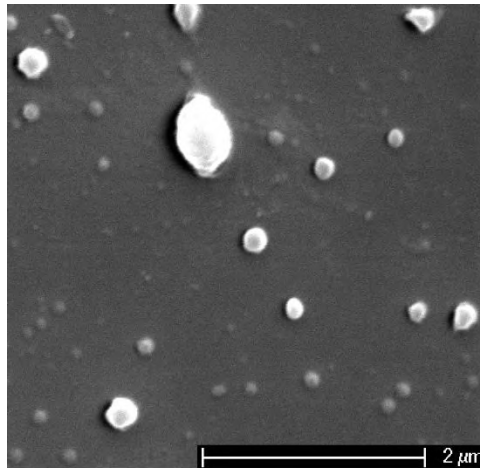


Abbildung 3-12: Nanopartikel von HPC-Ester mit DS 3 durch direkte Fällung in Wasser.

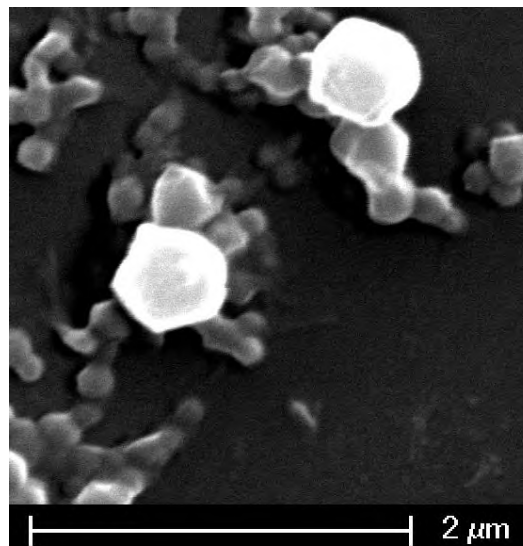


Abbildung 3-13: Aufnahme von Aggregaten in der Nanofällung von HPC-Ester mit DS 3 in Wasser.

HPC-C18-Ester mit DS 3 ließen sich gut aus THF in Wasser fällen, konventionell und invers, es wurde keine Aggregatbildung beobachtet (konz. von 1-10 mg/ml). In Abb. 3-14 ist eine REM-Aufnahme von so erzeugten Partikeln zu sehen. Die Partikelgrößen wurden graphisch aus REM-Aufnahmen [165 ± 21 nm] und zusätzlich per DLS [186 ± 14 nm] (siehe Abb. 3-15) bestimmt. Wie zu sehen ist stimmen die Werte gut miteinander überein, d.h. in der Zukunft kann DLS als schnelle Methode zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet werden.

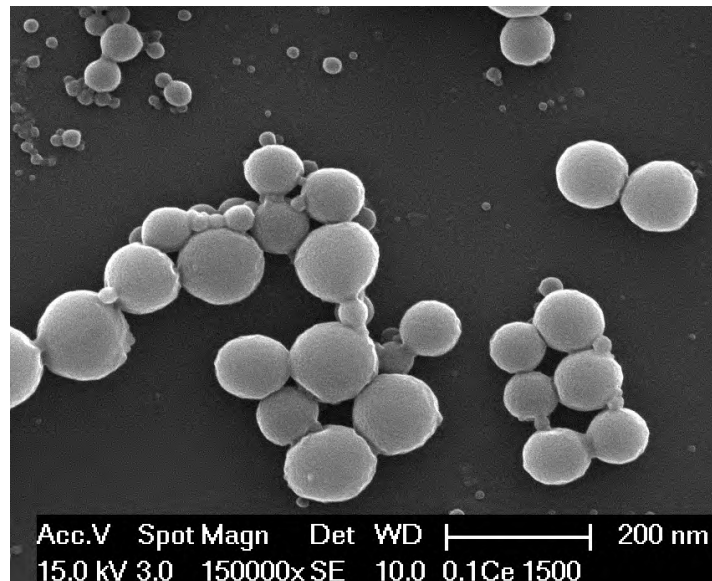


Abbildung 3-14: REM-Aufnahme von HPC-C18DS3-Nanopartikeln, hergestellt durch direkte Fällung aus THF (5 mg/ml) in Wasser.

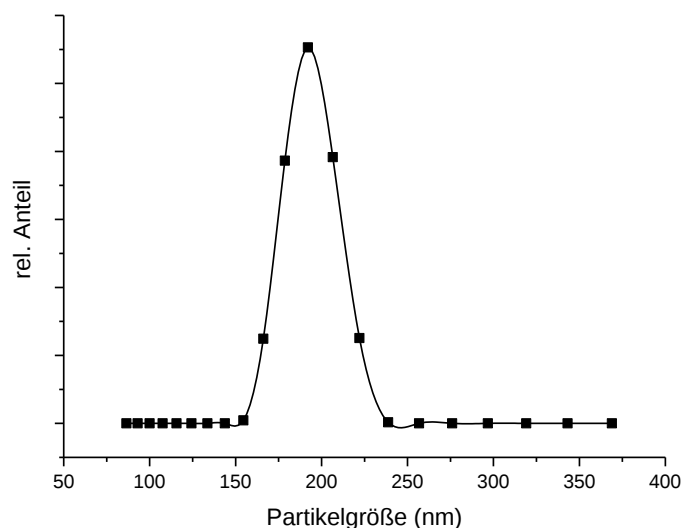


Abbildung 3-15: Größenverteilung von HPC-C18DS3-Nanopartikeln, hergestellt durch direkte Fällung aus THF (5 mg/ml) in Wasser, bestimmt mittels DLS.

Die Bestimmung der Partikelgröße der direkten Fällung von HPC-Laurinsäureester mit DS 3 in Wasser ergibt mittels REM 190 ± 45 nm. Die Partikelgröße über DLS wurde mit $185 \pm 18,93$ nm bestimmt. Somit liegt die Abweichung der verglichenen Methoden innerhalb der Fehlergrenzen. Die Tatsache, dass DS 3 - Partikel ihre Struktur erhalten, kann dadurch erklärt werden, dass die hydrophoben Interaktionen zwischen den Polymerketten stark genug sind, um eine Benetzung der hydrophilen Siliziumoberfläche zu verhindern.

3.4. Applikation und Charakterisierung der HPC-Ester auf GD2-Faltschachtelkarton

Die hergestellten HPC-Ester werden auf ihre Barriereigenschaften und Hydrophobizität untersucht. Um Bulkeigenschaften ohne spezielle Struktur zu untersuchen, werden die Materialien in THF gelöst und über einen automatischen Filmapplicator auf einen GD2-Faltschachtelkarton aufgetragen.

Der Karton besitzt nach Angaben des Herstellers eine Grammatur von $400 (\pm 2\%) \text{ g/m}^2$ und besteht zu 92 % Recyclingfasern. Der Karton ist entsprechend seiner Bezeichnung auf der Vorderseite gestrichen. Die Schichtdicke dieses Pigmentstriches wird in Abschnitt 3.5.2 bestimmt und beträgt $16,0 \pm 1,4 \mu\text{m}$.

3.4.1. Kontaktwinkel

Über die Bestimmung des Kontaktwinkels kann eine Aussage über die Hydrophobizität der beschichteten GD2-Muster gemacht werden. Zusätzlich kann über die Standartabweichung des Kontaktwinkels eine Aussage über die Homogenität der Beschichtung gemacht werden. Bei den Analysen dient der unbeschichtete GD2-Karton als Referenz. In Abbildung 3-16 und Abbildung 3-17 wird der gemessene Kontaktwinkel der beschichteten Vorder- und Rückseite gegen den DS aufgetragen und verglichen. Der Kontaktwinkel der Vorderseite des unbeschichteten GD2-Liners beträgt $60 \pm 1,41^\circ$, die ungestrichene Seite erreicht $83 \pm 4,35^\circ$.

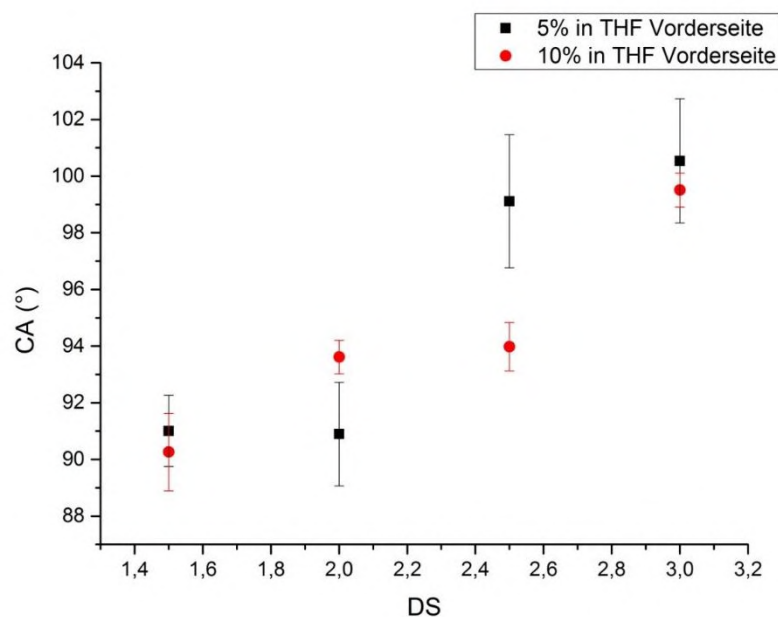


Abbildung 3-16: Auftragung des Kontaktwinkels gegen den DS von der beschichteten Vorderseite des GD2-Kartons.

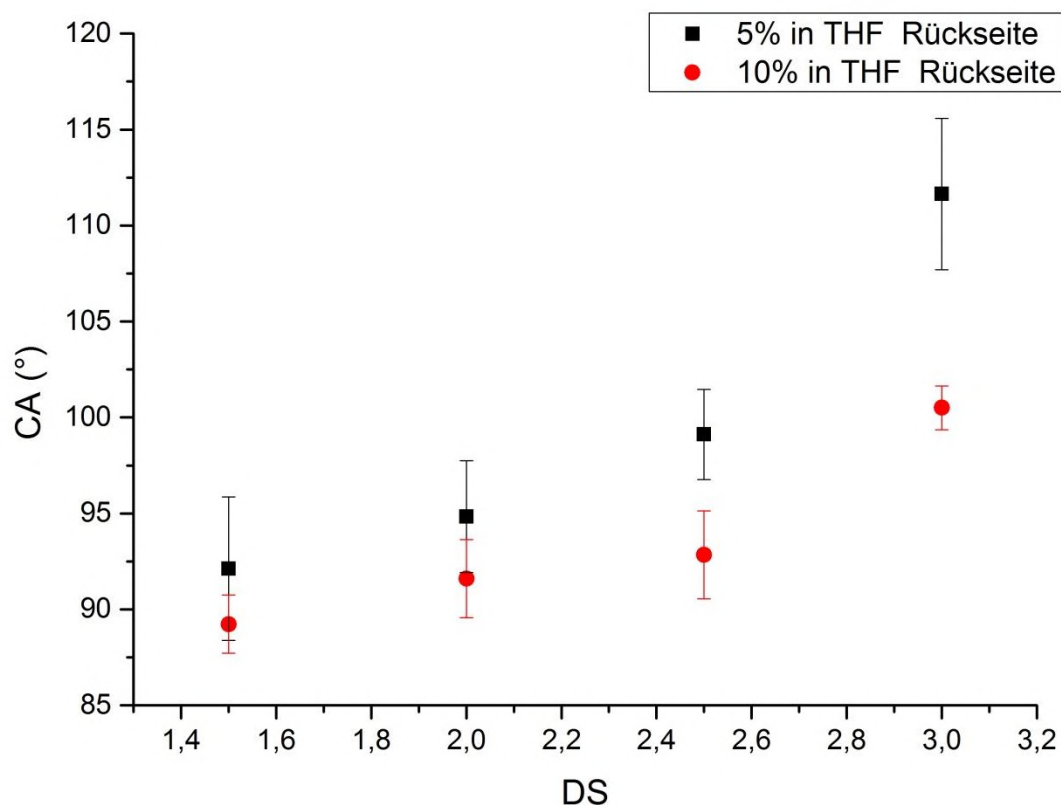


Abbildung 3-17: Auftragung des Kontaktwinkels gegen den DS der beschichteten Rückseiten des GD2-Kartons.

Da mit steigendem DS die Anzahl an langkettigen, hydrophoben Seitenketten zunimmt, steigt wie erwarten auch der Kontaktwinkel. Auffällig ist, dass die Beschichtungen der 5 % HPC-Ester-Lösungen höhere Kontaktwinkel erzeugen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich daran, dass die Hydrophobizität nicht nur vom chemischen Aufbau abhängig ist, sondern auch von der Oberflächenstruktur. In 3-18 und 3-19 werden REM-Aufnahmen der Oberfläche der beschichteten GD2-Kartons gezeigt. Auffällig ist, dass Beschichtungen aus niedrig konzentrierteren Lösungen (5 % aus THF) zu einer welligen Struktur führen. Dies ist bei höherer Konzentrationen (10 % aus THF) nicht der Fall. Diese Beobachtung ist dem Modell von Wenzel folgend eine mögliche Erklärung für den Unterschied der Kontaktwinkel. [8] Bei Beschichtungen aus HPC-C18-DS3 Nano-partikeln wurden, konsistent mit vorherigen Ergebnissen, superhydrophobe Oberflächen generiert. Eine der Kontaktwinkelmessungen ist in Abb. 3-20 gezeigt.

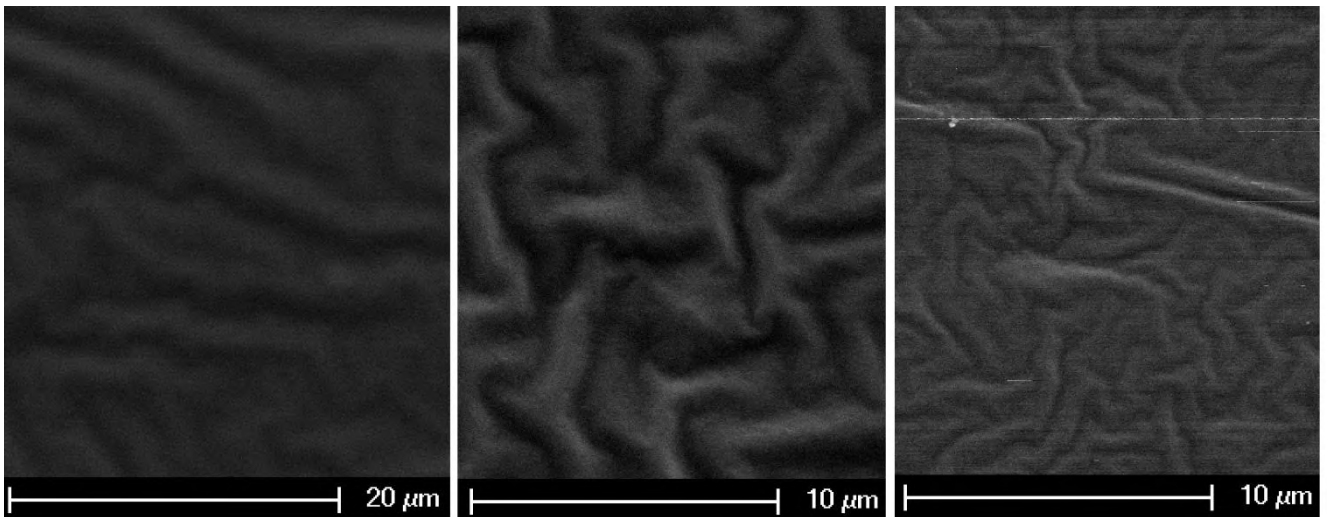


Abbildung 3-18: REM-Aufnahme der GD2-Karton-Vorderseite beschichtet mit einer 5 w%-Lösung in THF. v.l.n.r.: DS3; DS2,5; DS2.

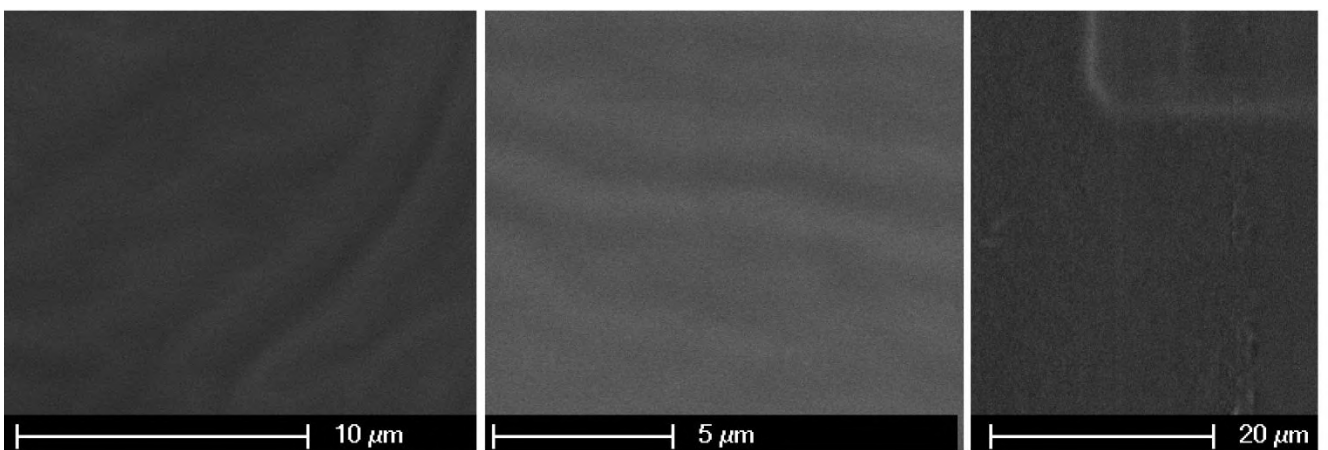


Abbildung 3-19: REM-Aufnahmen der GD2-Karton-Vorderseite beschichtet mit einer 10 w%-Lösung in THF. v.l.n.r.: DS3; DS2,5; DS2.

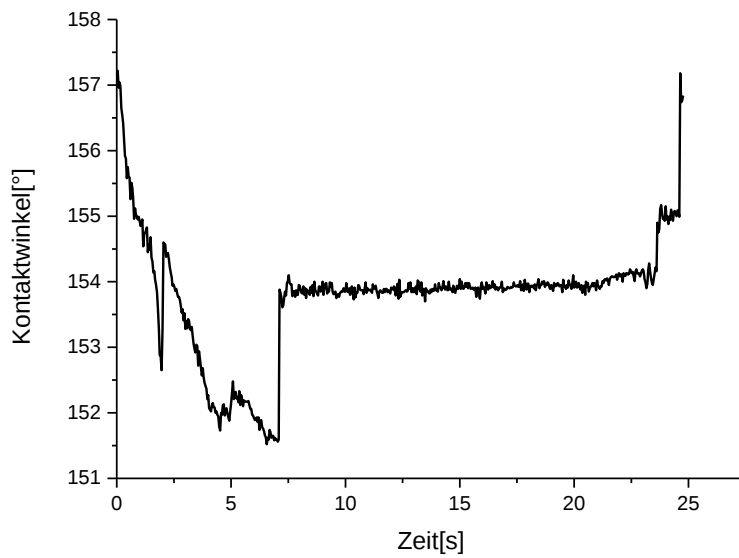


Abbildung 3-20: Dynamische Kontaktwinkelmessung von HPC-C18-DS3-NP Oberflächen. Bis Sekunde 7,5 fortschreitend, dann zurückziehend.

Die beschichteten Oberflächen der HPC-Ester mit DS 0,5 bis 1,5 ergaben gleiche Oberflächenstrukturen. Der Kontaktwinkel der Referenzmessungen beträgt $83 \pm 4,35^\circ$ für die Rückseite und $60 \pm 1,41^\circ$ für die Vorderseite. Somit sind die beschichteten Rückseiten der Kartons im Vergleich zu Referenzmessung nur gering hydrophober. Die Kontaktwinkel auf der Vorderseite dagegen erhalten durch die Beschichtung der HPC-Ester einen bis zu 50° höheren Kontaktwinkel.

3.4.2. Wasserdampfpermeabilität

Um die Barriereigenschaften der beschichteten Kartonmuster zu untersuchen, wird die Wasserdampfpermeabilität, wie schon zuvor bestimmt. Es wird von jedem beschichteten Muster eine Doppelbestimmung durchgeführt. In 3-21 werden die Massenverluste gegen die Zeit aufgetragen.

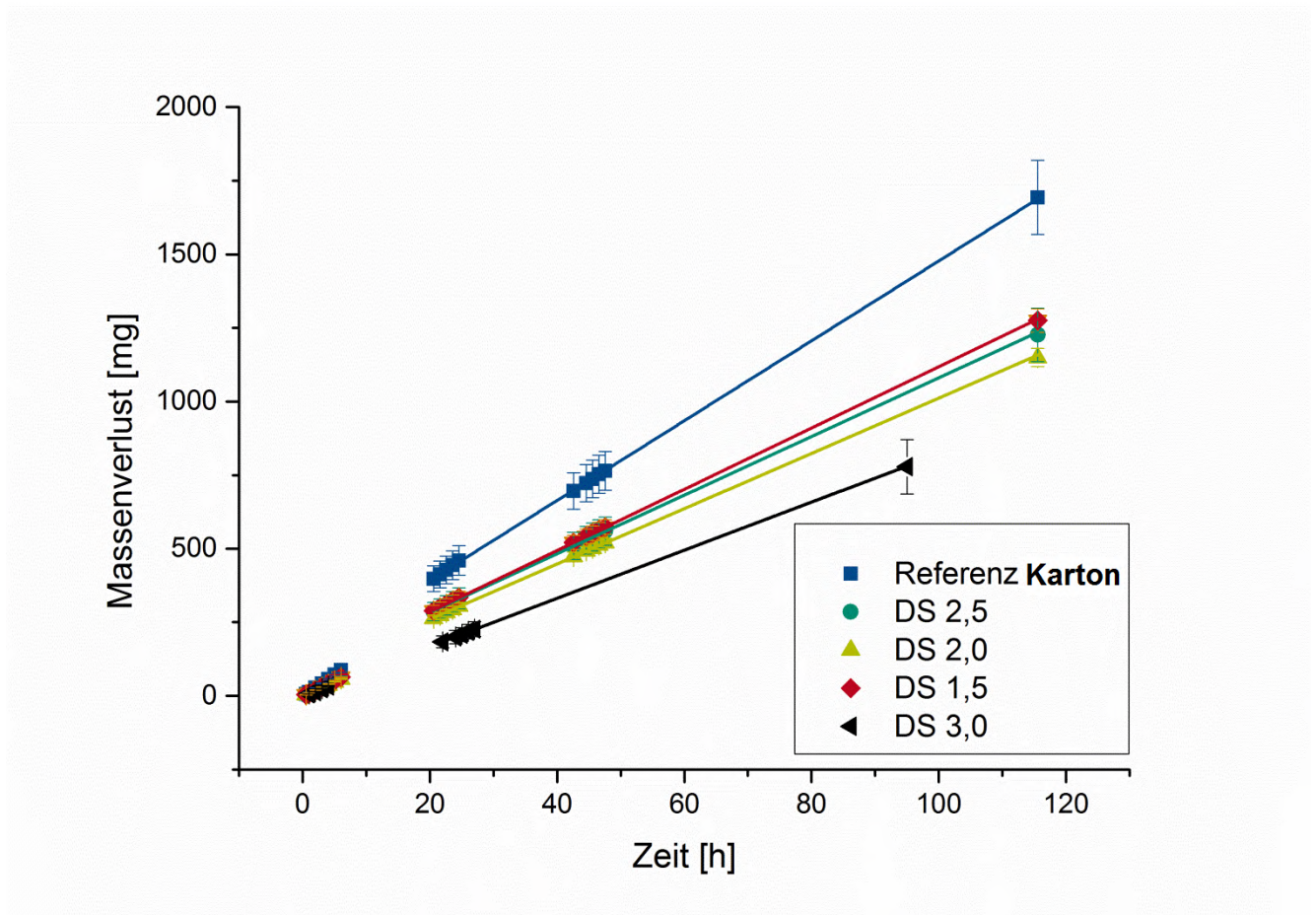


Abbildung 3-21: Auftragung des Massenverlustes gegen die Zeit.

Zur besseren Übersicht ist ein Ausschnitt dieses Graphen in 3-22 gezeigt.

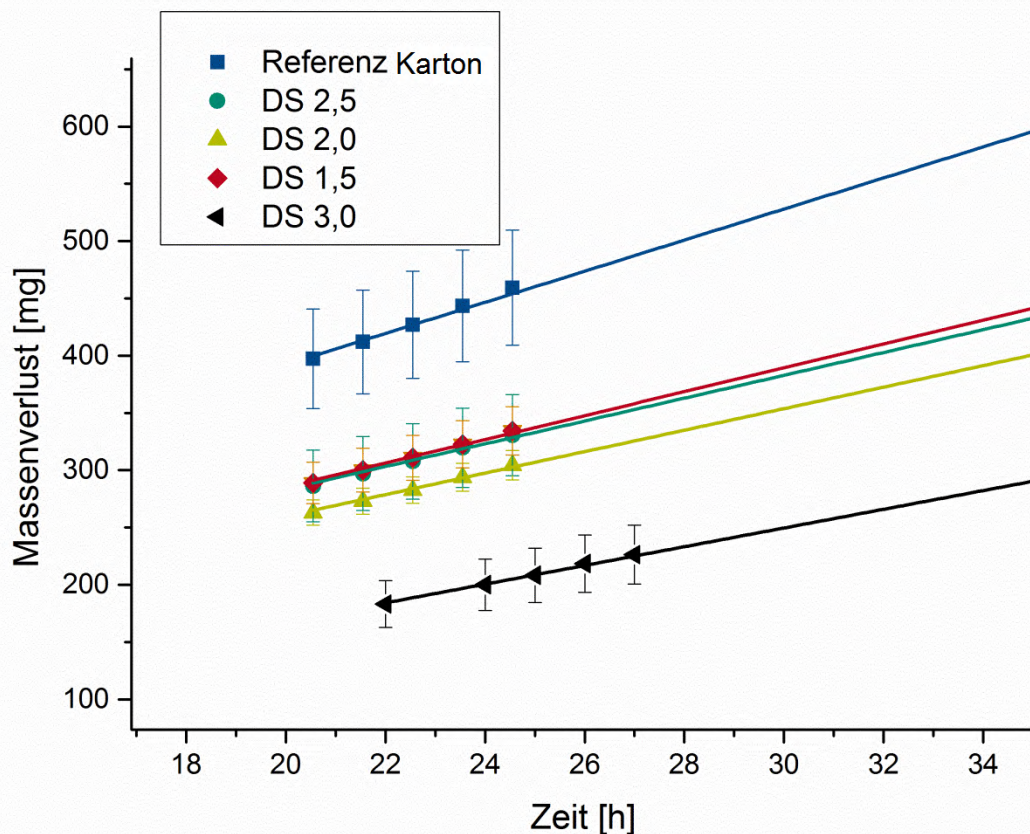


Abbildung 3-22: Auftragung des Massenverlusts an Wasser gegen die Zeit von HPC-Laurinsäureestern mit unterschiedlichen DS.

Hier ist zu beobachten, dass die Kartons mit HPC-Ester-Beschichtung gegenüber dem unbeschichteten Karton eine Barrierewirkung gegen Wasser aufweisen. Hierbei besitzt der HPC-Ester mit DS 3 die beste Barrierewirkung gegen Wasser. Der Massenverlust lässt ab einer Zeit von 20 h einen linearen Verlauf erkennen. Der Bereich bis 20 h verläuft nicht linear und wird deshalb nicht mit in den Fit einbezogen. Über die Steigung der daraus resultierenden Geradengleichung lässt sich wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben die Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) berechnen. In Tab. 3-3 sind die berechneten WDD der hergestellten HPC-Laurinsäureester zusammengefasst.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Wasserdampfpermeabilitätsmessungen

	WDD [$\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$]
DS 3	229 ± 18
DS 2,5	280 ± 12
DS 2	279 ± 10
DS 1,5	292 ± 8,6
unbeschichteter GD2-Liner	380 ± 16

Die beschichteten Kartons weisen eine um etwa 35 % niedrigere WDD auf als der unbeschichtete Karton. Abb. 3-23 zeigt den WDD von beschichteten GD2-Kartons im Vergleich zu CA-30k- und Aluminiumfolie.

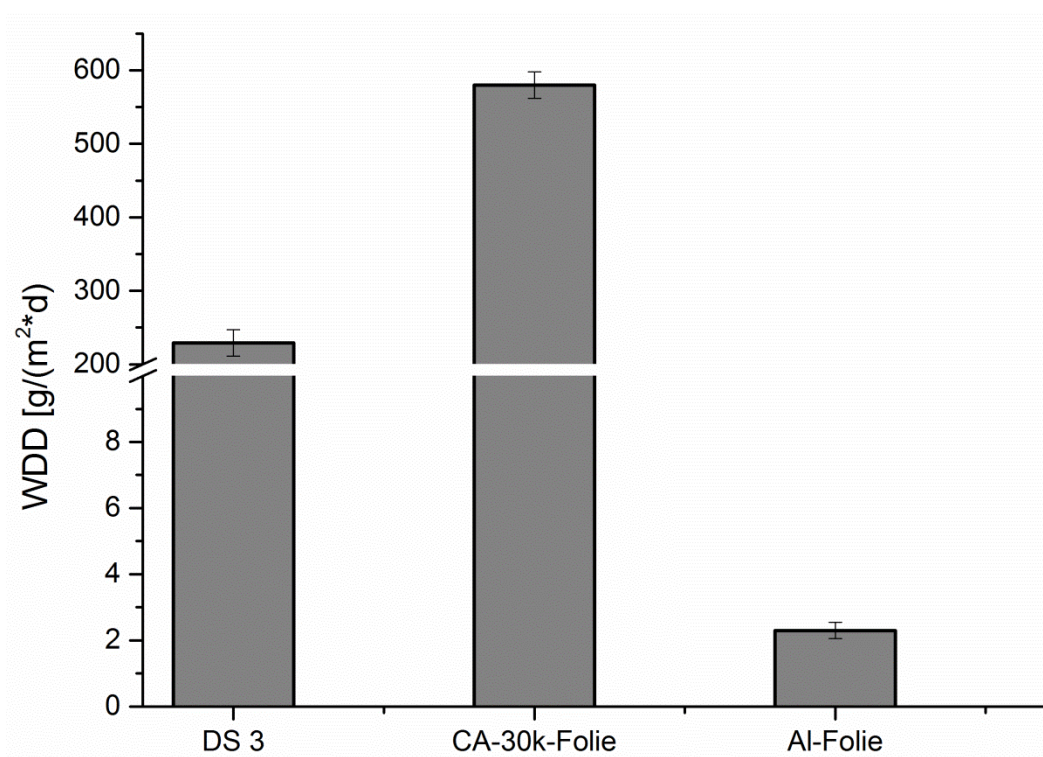


Abbildung 3-23: Balkendiagramm zum Vergleich der WDD von unterschiedlichen Materialien.

Im direkten Vergleich zwischen HPC-Laureat (DS 3) und CA-30k ist das HPC-Derivat überlegen, zeigt aber dennoch eine vergleichsweise hohe Wasserdampfdurchlässigkeit.

3.5. Hexandampfpermeationstest

Der Hexandampfpermeationstest dient als Schnelltest zur Vorhersage der Güte einer Mineralölbarrierebeschichtung. Er wurde von der BASF entwickelt. [9] An der PTS wird er bei 25 °C und einer relativen Feuchtigkeit zwischen 30 und 50 % durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass die Feuchtigkeit einen Einfluss auf die Permeationsrate des Hexandampfes haben kann. Die Messpräzision des gegenwärtigen Versuchsaufbaus (siehe Abbildung 3-24) reicht jedoch aus, um zwischen guten und schlechten Barrieren zu unterscheiden.



Abbildung 3-24: Aufbau des Hexanpermeationstests, inklusive Wasserbad zur temperierung und Hygrometer zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Die Zellen werden bei der Durchführung der Tests mit jeweils 50 ml Hexan gefüllt. Anschließend werden die Zellen mit Hilfe der beschichteten Probe geschlossen. Hierbei zeigt die Beschichtung in den Zelleninnenraum. Die Zellen werden im Wasserbad bei 25°C im Abzug temperiert. Durch eine Fläche von 19.6 cm² kann der Hexan-Dampf durch die Beschichtung permeieren. Der Verlust wird gravimetrisch mit Hilfe einer Waage (3 Nachkommastellen) ermittelt. Der Verlust an Hexan wird jeweils nach 1 h, 4h, 24h und nach 48h ermittelt. Um eine realistische Permeationsrate zu erhalten sollte sich ein „steady state“ einstellen. Die Permeationsrate wird in [g/[m²•d)] angegeben.

In Abb. 3-25 ist der Massenverlust gegen die Zeit für die beschichteten GD2-Kartonmuster aufgetragen. Hier ist ein linearer Verlauf des Massenverlustes zu erkennen. Zur besseren Übersicht zeigt Abb. 3-26 einen Ausschnitt des Graphen.

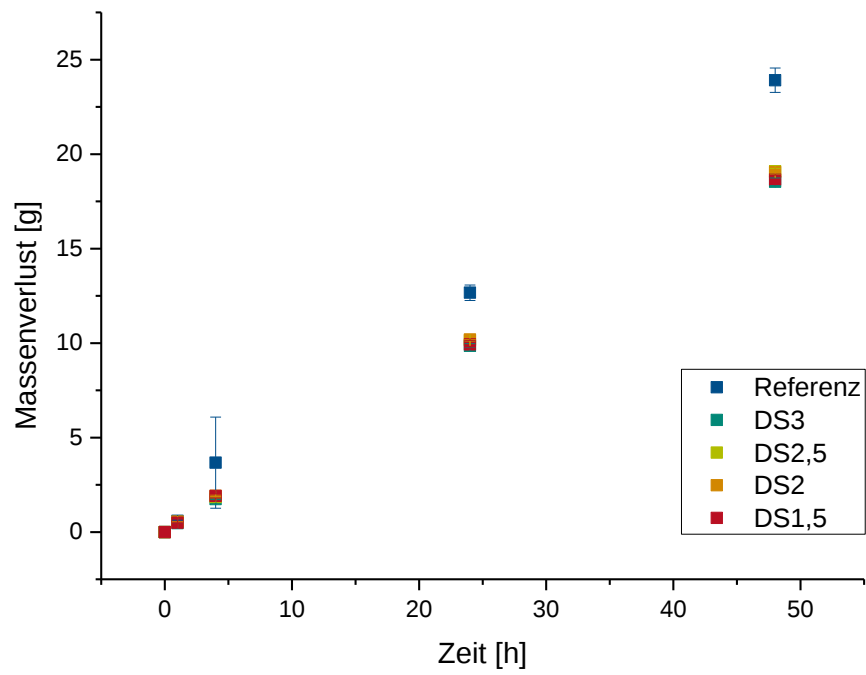


Abbildung 3-25: Ergebnisse der Hexanpermeabilitätsmessung.

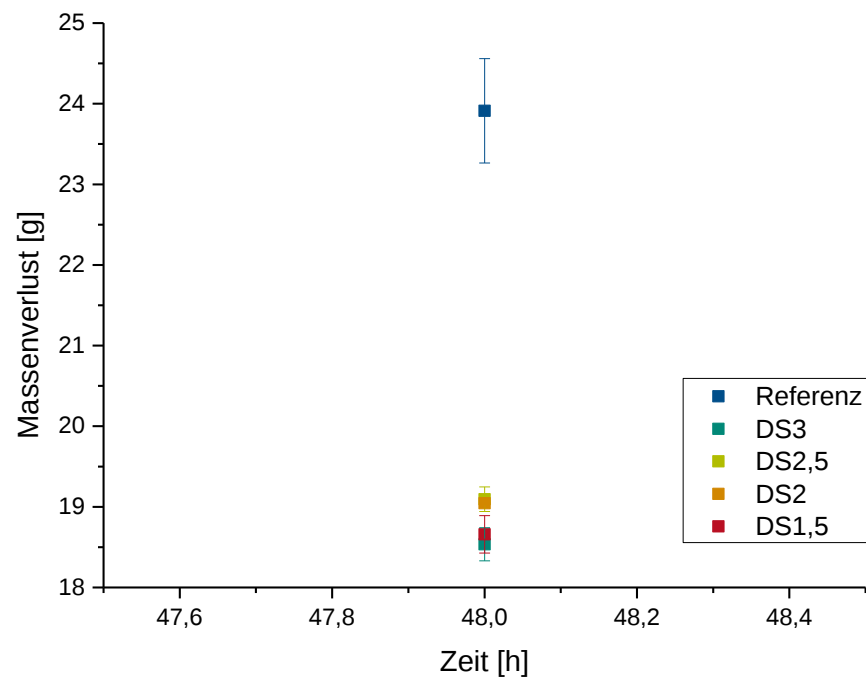


Abbildung 3-26: Ausschnitt der Hexanpermeabilitätsmessung.

Wie in zu erkennen ist, entsteht eine Barrierewirkung gegen Hexan durch die Beschichtung des GD2-Kartons mit HPC-Laurinsäureester. Allerdings ist die Barrierewirkung der beschichteten GD2-Muster nur 20 bis 25 % besser als die des unbeschichteten GD2-Kartons. Außerdem scheint der DS, also die Polarität des Materials, nur minimalen Einfluss auf die Barrierewirkung gegen Hexan zu haben. Analoge Versuche wurden mit HPC-Stearaten durchgeführt und die erreichten Hexanpermeabilitäten waren im selben Bereich wie die der Laurinsäureester.

Aufgrund der geringen Barrierewirkung gegenüber dampfförmigem Hexan wurde auf Messungen der Mineralölmigration nach der Tenax-Methode verzichtet.

3.5.1. Schichtdickenbestimmung

Es wird versucht, die Schichtdicke der Beschichtungen aus HPC-Estern mit unterschiedlichen DS mittels einer Mikrometerschraube zu bestimmen. Hierfür wird die Schichtdicke der Beschichtungen von Vorder- und Rückseite jeweils 5-mal bestimmt. In Abbildung 3-27 sind die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung abgebildet. In Tab. 3-4 sind die Kennziffern den jeweiligen beschichteten Kartons zugeordnet.

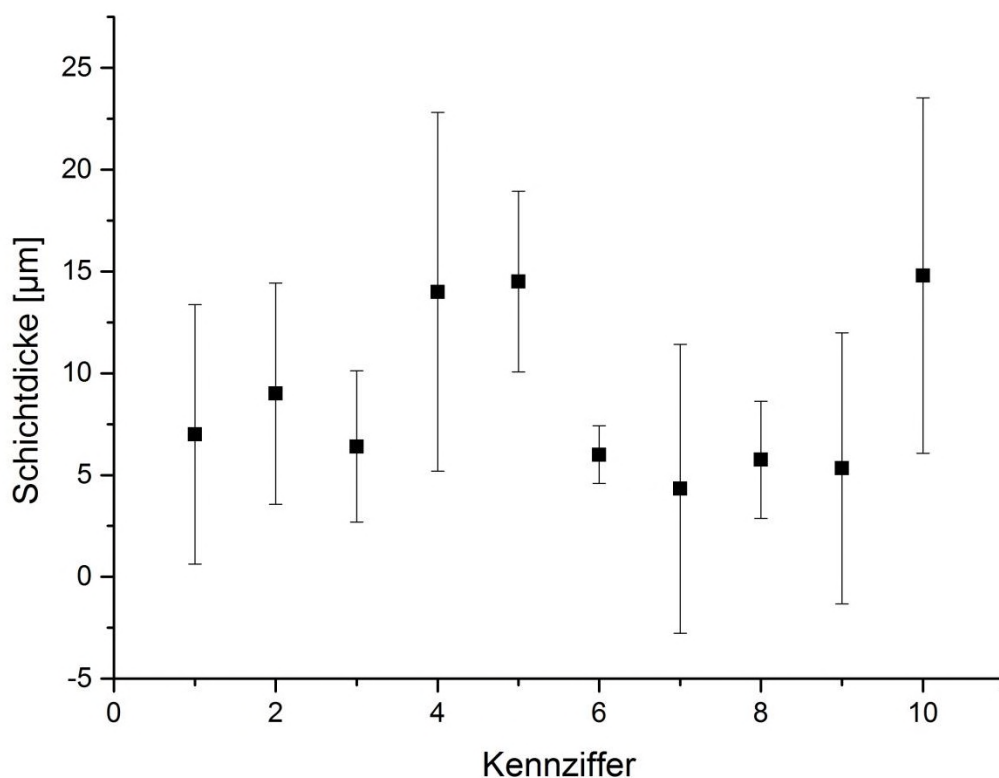


Abbildung 3-27: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels Mikroschraube.

Tabelle 3-4: Zuordnung der Kennziffern zu den beschichteten Kartonmustern

Kennziffer	Für die Beschichtung verwendeter HPC-Ester	Spaltbreite [μm]	
1	DS 3	120	Rückseite
2	DS 2,5	120	Rückseite
3	DS 2	120	Rückseite
4	DS 1,5	120	Rückseite
5	DS 3	120	Vorderseite
6	DS 2,5	120	Vorderseite
7	DS 2	120	Vorderseite
8	DS 1,5	120	Vorderseite
9	DS 3	90	Vorderseite
10	DS 3	60	Vorderseite

In Abb. 3-27 ist zu erkennen, dass die auf diese Art gemessenen Schichtdicken im Bereich von 5 bis 15 μm liegen. Da die Standardabweichung allerdings bei fast allen Messungen fast genauso groß wie der zugehörige Messwert ist, sind die Ergebnisse nicht verwendbar. Grund für den hohen Fehler sind die Dickenschwankungen des verwendeten Kartons. Die Messungen der Dicke des unbeschichteten GD2-Kartons haben einen Wert von $511,2 \pm 4,91 \mu\text{m}$ ergeben, welcher gut mit den Herstellerangaben von 520 ($\pm 5\%$) μm zusammenpasst. Somit liegt der Fehler der Dicke des Kartons im gleichen Größenbereich wie die gemessenen Schichtdicken.

3.5.2. Schichtdickenbestimmung mittels REM

Aufgrund der unzureichenden Leistung der Mikrometerschraube werden REM-Aufnahmen der Querschnitte der beschichteten GD2-Kartons zur Untersuchung der Schichtdicke aufgenommen. Um eine gleichmäßige Bruchstelle zu erzeugen, werden die Muster in flüssigem Stickstoff eingefroren und gebrochen. Die Proben werden anschließend mit 10 nm Platin/Paladium (80:20) im Argonplasma

besputtert und im REM untersucht. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen werden die Schichtdicken an 10 verschiedenen Punkten bestimmt. Alle GD2-Kartonmuster wurden mit einem automatischen Filmappikator bei einer Geschwindigkeit von 90 mm/s und einem Spalt von 150 μm aus einer 5 % Lösung in THF gerakelt. Abb. 3-28 bis 3-31 zeigen die zur Bestimmung der Schichtdicken verwendeten REM-Bilder und ihre Vergrößerungen.

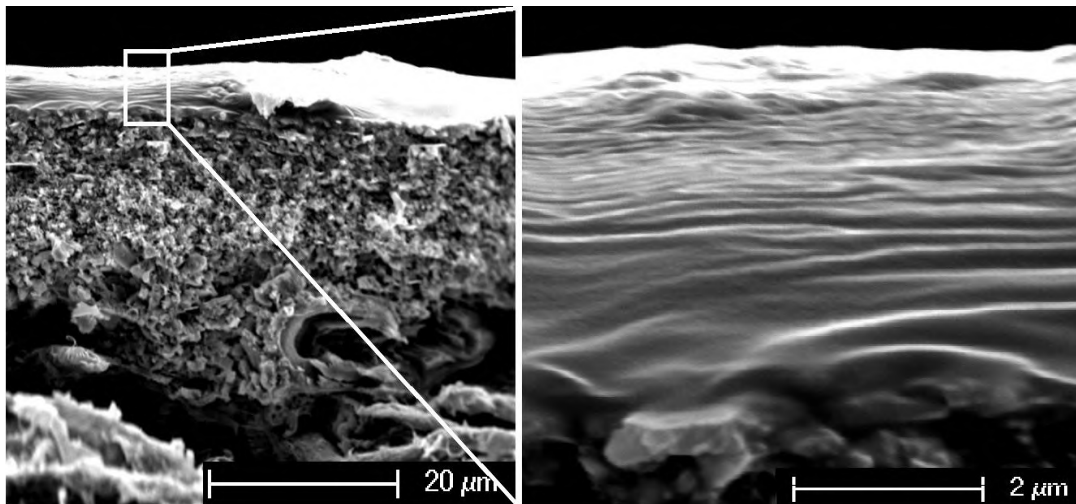


Abbildung 3-28: GD2 Karton beschichtet mit HPC Laurinsäureester DS 3.

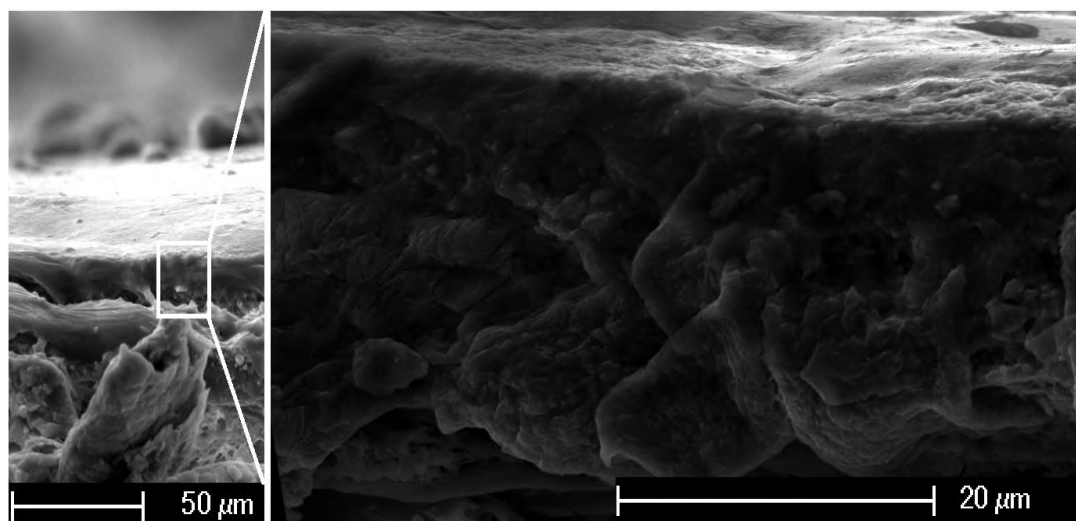


Abbildung 3-29: GD2-Karton beschichtet mit HPC-Laurinsäureester DS 2,5.

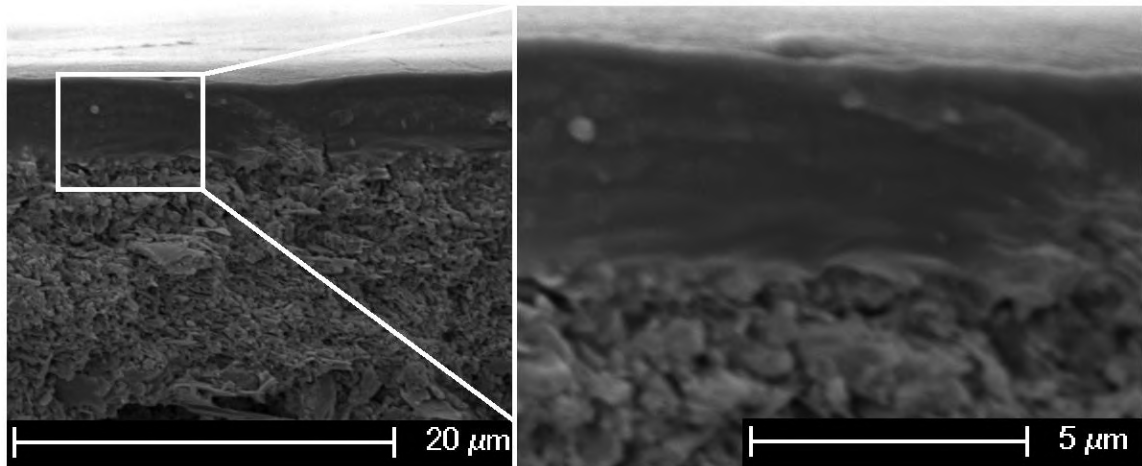


Abbildung 3-30: GD2-Karton beschichtet mit HPC-Laurinsäureester DS 1,5.

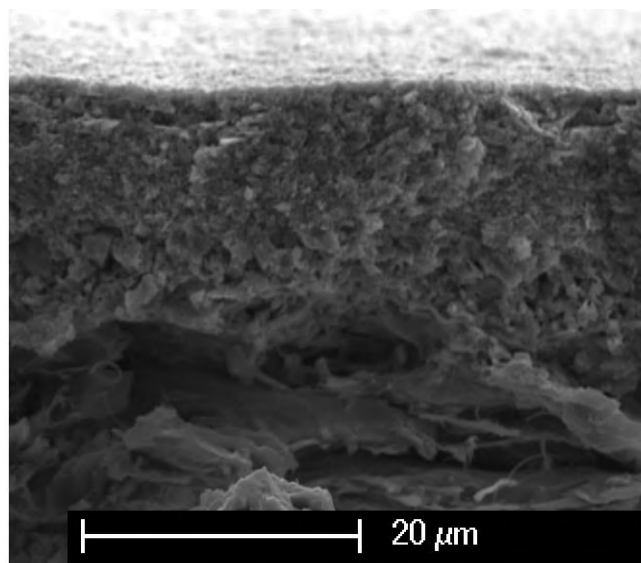


Abbildung 3-31: GD2-Karton-Vorderseite (Pigment-Strich) ohne weitere Beschichtung.

Tabelle 3-5 fasst die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung zusammen:

Tabelle 3-5: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung der mit HPC-Laurinsäureester beschichteten GD2-Kartonmuster mittels REM

HPC-Laurinsäureester	Schichtdicke [μm]
DS 3	$4,5 \pm 0,3$
DS 2,5	$4,1 \pm 0,4$
DS 2	$3,3 \pm 0,5$
DS 1	$3,2 \pm 0,5$
GD2-Liner	$16,0 \pm 1,4$

Die Schichtdicken der Beschichtung des HPC-Laurinsäureester liegen im Bereich von 3 bis 4 μm . Da der relative Fehler bei allen Messungen nur etwa bei 10 % des Messwertes liegt, ist die Schichtdickenbestimmung mittels REM genauer als die Bestimmung mit Hilfe der Mikrometerschraube. Grund hierfür ist, dass die Schichtdickenschwankungen des Kartons keinen Einfluss auf das Ergebnis haben.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 1.2 und 1.3 formulierten Projektziele und Arbeitspakete wurden im Rahmen unserer Forschungen zum großen Teil erreicht bzw. abgearbeitet. Es wurden (Hydroxypropyl)Celluloseester-Nanopartikel und Filme hergestellt und auf Papiersubstraten mit Methoden, die auch im technischen Maßstab eingesetzt werden können appliziert. Die zu Beginn der Arbeit notwendige Synthese eines als Binder verwendeten Cellulosebutyrats mit hohem Substitutionsgrad an Butyrat und niedriger Molmasse über die technisch verwendete Säureanhydrid/Schwefelsäure-Route war erfolgreich. Das Produkt hat einen DS an Butyratgruppen von $3,16 \pm 0,15$, eine Molmasse von 31500 (mittels GPC bestimmt), einen Schmelzpunkt von 69 °C (DSC) und konnte mit einer Ausbeute von 95 % d.Th. isoliert werden. Die Herstellung von HPC-Laurinsäureester mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 3 verlief erfolgreich und die Produkte konnten mit einer Ausbeute von 40 bis 75 % d.Th. isoliert werden. Bei allen HPC-Laurinsäureestern wurde der gewünschte DS mit geringer Abweichung erzielt. Die Charakterisierung der HPC-Laurinsäureester erfolgte mit ^1H -NMR, ATR-FTIR und EA. In den IR-Spektren war eine deutliche Abnahme der OH-Bande mit steigendem Substitutionsgrad zu erkennen. Dies bestätigt den Erfolg der Synthese.

Die anschließenden Untersuchungen zur Nanofällung konnten zeigen, dass die Herstellung größerer Mengen an Nanopartikeln aus verschiedenen Celluloseestern durch die inverse Fällung von stark verdünnten Lösungen aus Aceton durch die Zugabe von Wasser möglich ist. Es wurden reproduzierbar Partikel in der Größe von 80 – 2000 nm hergestellt, wobei die erhaltene Partikeldimension abhängig von dem verwendeten Celluloseester und dessen Konzentration ist. Aus den so erhaltenen Suspensionen wurden die CE-Nanopartikel durch Zentrifugation isoliert, wobei je nach verwendetem Material und Konzentration die Bedingungen (rpm und Zeit) variiert werden musste, um die Partikel möglichst quantitativ zu isolieren. Da Partikel aus den reinen, kommerziell verfügbaren Celluloseestern nur lose auf den Papier-Substraten auflagen, wurden Verbundpartikel aus diesen und dem im Labor synthetisierten Cellulosetributyrat hergestellt. Letzteres fungierte als thermosensitiver Binder, da es bei etwa 70 °C schmilzt und Partikelschichten, welche bei niedrigen Temperaturen aufgetragen wurden, thermoresponsiv macht. Ohne thermische Behandlung nahmen die lose aufliegenden Partikelschichten Wasser auf und zeigten nur niedrige Kontaktwinkel (20 – 30 °). Bereits nach kurzzeitiger (5-10 Minuten) Temperierung auf 70 - 90 °C waren die Partikel miteinander verbunden und zeigten Kontaktwinkel zwischen 130 ° (Striche) und 146 ° (Spraycoating). Es folgte die Evaluierung von verschiedenen Applikationsmethoden, um die Partikelsysteme mit Papiersubstraten zu kombinieren. Untersucht wurden die Zugabe von Verbund-Nanopartikeln im Wet End bei der Herstellung von Laborpapieren sowie Spraycoating und das Auftragen von Partikelsuspensionen mittels Rakel und Leimpresse.

Bei der **Wet End-Applikation** konnten für die Partikel durch den Zusatz eines kationischen Polyacrylamids (Percol 47®) gute Retentionsraten erreicht werden. Die erhaltenen Papiere zeigten gegenüber der Referenz leicht erhöhte Kontaktwinkel (130 ° statt 125 °) und zudem eine höhere Widerstandskraft gegen den Einbruch von Wassertropfen, ermittelt durch zeitabhängige Messung der Kontaktwinkel. Erklärt wurde dieses Verhalten dadurch, dass die Partikel als Binder zwischen den Fasern fungieren und zumindest teilweise die Oberfläche des Papiers bedecken, was auch die entsprechenden REM-Aufnahmen belegen. Im Vergleich aller Proben zeigten die NP-/Percol 47®-Papiere die besten Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf, allerdings hatte die Wasserdampfdurchlässigkeit einen Absolutwert von etwa 650 g/m²d. Der Wert lag verglichen mit dem von Aluminiumfolien (< 1 g/m²d) sehr hoch. Weitere Vergleichsmessungen können für eine genauere Einordnung dieser Ergebnisse noch durchgeführt werden, allerdings erscheinen die erzeugten Papiere aufgrund dieser ersten Ergebnisse für den Einsatz als Wasserdampfbarriere wenig geeignet. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit der Partikelschichten ähnlich groß wie die von Folien aus den Celluloseestern ist. Die Durchbruchzeit bei der Analyse mit dem Terpentintest lag unter 10 s und damit stellt die Beschichtung keine Barriere gegenüber Fetten dar.

Versuche, Partikelsuspensionen mittels einer **Leimpresse** auf unterschiedliche Papiere aufzubringen, waren weitestgehend erfolglos. Durch den Zusatz von PVA zur Partikelsuspension und vielfachen Durchläufen konnte eine geringe Menge an Partikeln auf die Oberflächen aufgebracht werden, diese hatte allerdings keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Papiere.

Auch wenn das **Spraycoating** im industriellen Maßstab nur eingeschränkt zur Anwendung kommt, wurde diese Methode eingehend untersucht, da man durch Sprühapplikation sehr homogene und gleichzeitig dünne Schichten erzeugen kann. Die große Herausforderung bei der Formulierung von sprühfähigen Partikelsuspensionen war, dass die verwendeten Verbund-Partikel auf Basis von kommerziellen Celluloseestern und CTB bei Massenkonzentrationen über 1 wt.% dazu neigen, in der Düse der Sprühpistole zu aggregieren. Die Verwendung von derart niedrigen Konzentrationen für das Aufsprühen von Schichten, machte es notwendig, für Schichtdichten von 1 g/m² etwa 2 Sprühgänge durchzuführen. Da allerdings erst ab etwa 4 g/m² eine deckende Schicht gebildet wurde, wären mindestens 6 Sprühdurchgänge mit zwischenzeitlichen Trocknungsphasen notwendig. Damit war diese Methode für technische Anwendungen impraktikabel. So wurden unter Zuhilfenahme von PVA als Schutzkolloid sprühfähige Formulierungen mit einem Feststoffanteil von bis zu 10 wt.% entwickelt. Durch Verwendung dieser Suspensionen war, wie angestrebt, nur noch ein Sprühvorgang zur deckenden Beschichtung der Papiere notwendig.

Die mithilfe von niedrigkonzentrierten Partikelsuspensionen hergestellten Papiere zeigten bis zu einer Auftragsmenge von 6 g/m² eine deutlich Zunahme der Kontaktwinkel (bis ~146°), allerdings nahm dieser bei höheren Auftragsmengen wieder bis zu einem Wert von 120° ab. Diese Reduktion des

Kontaktwinkels war bei der Verwendung höherkonzentrierter Suspensionen nicht mehr zu beobachten. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Schichten zeigte, dass die Auftragung niedrig konzentrierter Partikel-Suspensionen eine Nivellierung der Papieroberfläche zur Folge hat, der damit einhergehende Verlust an Mikrorauigkeit erklärt die Verminderung der Kontaktwinkel. Bei Auftragung von höher konzentrierten Suspensionen war dieser Effekt nicht zu beobachten und die Struktur des Substrats wurde von den Partikelschichten wiedergespiegelt. Ferner wurden temperaturabhängige Veränderungen der Partikelschichten untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass die Schichten ohne thermische Behandlung zunächst hydrophil sind. Ab einer Temperierung von 70 °C nahm der Kontaktwinkel zu, bis er nach einer Behandlung bei 90 °C eine starke Hydrophobierung der Oberfläche ($\sim 146^\circ$) belegte. Die so beschichteten Papiere zeigten nur eine schwache Barrierewirkung gegen Wasserdampf und eine Durchbruchzeit von unter 10 s für den Terpentintest. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass die Partikelschichten nicht dicht geschlossen waren und sowohl von Gasen als auch von Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung (Terpentin und Fette allgemein) durchdrungen werden konnten.

Bei den **Strichformulierungen**, welche mithilfe einer **Filmpresse** auf Papiere aufgebracht wurden, bestanden bezüglich der Homogenität und Stabilität der Partikelsuspensionen wesentlich größere Freiheiten. Kleinere Aggregate im Bereich von 5 – 10 μm verursachten bei der Auftragung keinerlei Beeinträchtigungen in der Strichqualität. Es wurden zunächst reine Partikelstriche formuliert, wobei CA 30k-CTB- und CAP 25k-CTB-Verbundpartikel Verwendung fanden. In diesem Stadium wurde nur PVA zur Einstellung der Viskosität und Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens zugesetzt. Die CA 30k-Striche zeigten im Elektronenmikroskop deutliche Rissbildung im Mikrometermaßstab. Die Hydrophobizität der Oberfläche war zwar nicht beeinträchtigt – Kontaktwinkel nach Temperierung bei 125° – trotzdem wurde versucht, dieses Problem zu lösen, da Risse die gewünschten Barriereigenschaften negativ beeinflussen würden. Die Erhöhung des PVA-Anteils verminderte die Rissbildung, vollständig unterbunden werden konnte sie allerdings nur durch die Beimischung von wahlweise Kaolin oder CaCO_3 in den Partikelsuspensionen. Diese anorganischen Zusätze waren in den fertigen Strichen homogen verteilt und beeinflussen die Hydrophobie der Striche erst ab hohen Anteilen negativ. Bei den auf CAP 25k-Verbundpartikel basierenden Strichen wurde auch ohne weitere Zusätze keine, bzw. nur minimale Rissbildung im REM beobachtet. Die Beimischung von anorganischen Partikeln führte bei diesen Strichen zum gegenteiligen Effekt. So nahm die Rissbildung mit steigendem CaCO_3 -Anteil stark zu. Ausgangspunkt für die Risse waren, wie in allen REM-Aufnahmen erkennbar, die CaCO_3 -Partikel selbst. Daher wurde vermutet, dass das Wasser um diese Partikel herum schneller wegschlägt und es infolge dessen zur Bildung der Risse kommt.

Bei sämtliche Strichen ging die Mikrorauigkeit der Papier-Substrate verloren, was analog zum Spraycoating aus niedrigen Konzentrationen einen maximalen Kontaktwinkel von $\sim 126^\circ$ zur Folge

hatte. Die gestrichenen Papiere zeigten nur eine sehr schwache Barrierewirkung gegen Wasserdampf und eine Durchbruchzeit von unter 10 s für den Terpentintest. Die Wasserdampfdurchlässigkeit nahm nach der Temperierung der Striche zu. Durch die thermische Behandlung wurden die Schichtdicken reduziert und damit auch die effektive Diffusionsdistanz durch die Partikel-Schicht reduziert.

Es folgten Untersuchungen von mit **HPC-Laurinsäureester** beschichteten GD2-Faltschachtelkartons. Hierbei wurden Kontaktwinkel, Schichtdicke und Barriereigenschaften untersucht.

Die **Kontaktwinkelmessungen** zeigten, dass ein erhöhter Kontaktwinkel (90 bis 100 °, abhängig von DS) im Vergleich zu den unbeschichteten GD2-Mustern (60 °) erreicht wurde. Der Kontaktwinkel stieg zusammen mit dem Substitutionsgrad, da die Anzahl an hydrophoben Seitenketten zunahm. Die Standardabweichung der Kontaktwinkelmessungen betrug zwischen 2 und 15 % der Messwerte. Diese Unterschiede in der Standardabweichung sind ein Anzeichen für Inhomogenität innerhalb der Beschichtungen. Auffällig war, dass mit Beschichtungen aus geringer konzentrierten Lösungen höhere Kontaktwinkel erzielt wurden. Dies wurde als ein Anzeichen dafür gedeutet, dass die Hydrophobizität nicht nur von der Anzahl an Seitenketten abhängig ist, sondern auch von der Morphologie der Oberfläche. Basierend hierdrauf hergestellte HPC-C18-DS3 Nanopartikel bildeten zudem superhydrophobe Oberflächen aus. Bemerkenswert an dieser Stelle war, dass im Gegensatz zu den Cellulose-C18-DS Nanopartikeln die HPC basierten Materialien aus Wasser appliziert werden konnten.

Bei den Untersuchungen der **Barriereigenschaften** konnte gezeigt werden, dass die mit HPC-Laurinsäureester beschichteten Papiere, eine etwa 50 % bessere Wasserdampfbarriere als unbeschichtete GD2-Karton bildeten. So besaß der GD2-Karton beschichtet mit HPC-Ester DS 3 einen WDD von $229 \pm 18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die WDD zu analysieren, sind weitere Untersuchungen mit unterschiedlicher Schichtdicke nötig.

Über die **Hexanpermeabilitätsmessung** wurde die Barrierewirkung gegen dampfförmigem Hexan bestimmt. Diese Messungen dienten als Vortest zur Bewertung der Barrierewirkung gegenüber Mineralölkohlenwasserstoffen. Die Untersuchung ergab, dass die beschichteten GD2-Kartons eine etwa um 20 % bessere Barrierewirkung gegen Hexandampf besitzen als unbeschichteter GD2-Karton. Hier sind weitere Analysen notwendig, um den Einfluss der Schichtdicke auf die Hexanpermeabilität zu untersuchen.

Die **Schichtdicke** der Beschichtungen wurde mittels Mikrometerschraube und über REM-Aufnahmen der Querschnitte bestimmt. Die Bestimmung mittels Mikrometerschraube ergab Schichtdicken von 5 bis 10 μm . Allerdings war die Standardabweichung der Messwerte etwa so hoch wie die Messwerte selbst, weshalb die Messdaten nicht weiter verwendet werden konnten. Grund hierfür waren Dickenschwankungen des verwendeten Kartons. Die bestimmten Schichtdicken über REM-Aufnahmen der Querschnitte ergaben eine Schichtdicke von 3 bis 4 μm .

Zusammengefasst konnten in der vorliegenden Arbeit erfolgreich Nanopartikel aus unterschiedlichen (Hydroxypropyl)Celluloseestern in guter Ausbeute hergestellt werden. Diese Partikel wurden mit unterschiedlichen Methoden auf Papiere appliziert, wobei als vielversprechendste Methoden Spraycoating und Rakeln identifiziert wurden. Die Vorzüge des Spraycoatings waren die sehr gute Einstellbarkeit der Auftragsmenge, der Schichtdicke und der Schichtmorphologie. Demgegenüber ist das Rakeln (Bladecoaten) eine industriell etablierte Methode zur Papierbeschichtung, bei der ein breiter Erfahrungsschatz hinsichtlich der Zusammensetzung und der erforderlichen Eigenschaften der Strichformulierungen vorliegt. Durch beide Methoden konnten Schichten erzeugt werden, welche infolge erhöhter Hydrophobizität flüssiges Wasser abweisen, bzw. nicht aufnehmen, gleichzeitig allerdings weitestgehend durchlässig für Wasserdampf, Fette, Öle und Mineralölkohlenwasserstoffe sind.

5. Literaturverzeichnis

- [1] A. Geissler, et al., „Thermo-responsive superhydrophobic paper using nanostructured cellulose stearoyl esters,“ *Cellulose*, Bd. 21, pp. 357 - 366, 2013.
- [2] DIN EN 14338:2004-03, *Papier und Pappe vorgesehen für den Kontakt mit Lebensmitteln - Voraussetzungen für die Bestimmung des Übergangs von Papier und Pappe durch die Anwendung von modifizierten Polyphenylenoxiden (MPPO) als ein Simulanz*, 2004.
- [3] H. Fessi, F. Puisieux, J. Devissaguet, N. Ammoury und S. Benita, *Int. J. Pharm.*, Bd. 55, Nr. 1, pp. R1-R4, 1989.
- [4] S. Hornig und T. Heinze, *Biomacromolecules*, Bd. 9, Nr. 5, p. 1487–1492, 2008.
- [5] M. R. Kulterera, M. Reischl, V. E. Reichel, S. Hribernik und M. Wu, *Colloids Surf., A*, Bd. 375, Nr. 1, p. 23–29, 2011.
- [6] G. Marinova, et al., *Langmuir*, Bd. 12, p. 2045–2051, 1996.
- [7] F. Chin, et al., *Carbohydr. Polym.*, Bd. 86, Nr. 4, p. 1817–1819, 2011.
- [8] Wenzel, „Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water,“ *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 28, Nr. 8, pp. 988 - 994, 1936.
- [9] H. Seyffer, et al., „A new Method for Determining the Performance of Functional Barriers via Gravimetric Determination of the Hexane Vapor transmission Rate (HVTR) as Mineral Oil Simulant[...]“, BASF The Chemical Company, 2013, pp. 1-7.