

Schlussbericht vom 31.05.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21373 BG

Thema

Wachs-Polymer-Beschichtungen zur regenerativen Superhydrophobierung von
Papiererzeugnissen

Berichtszeitraum

01.10.2020 bis 31.12.2022

Forschungsvereinigung

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Forschungseinrichtung(en)

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Technische Universität Darmstadt, Institut für Makromolekulare Chemie und Papierchemie
(MAP)

Gefördert durch:

Inhalt

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
Zusammenfassung	4
Danksagung	4
1. Wissenschaftlich-Technische Problemstellung	5
2. Stand der Forschung und Entwicklung	5
2.1. Papier als Konstruktionsmaterial	5
2.2. Superhydrophobe Beschichtung von Papier.....	5
2.3. Selbstheilung superhydrophober Papierbeschichtungen	6
3. Forschungsziel	7
4. Konzept und Methodik des Forschungsvorhabens	7
4.1. Arbeitsplan	7
4.2. Charakterisierung der Substrate und beschichteten Papiere	8
a) Bestimmung von flächenbezogener Masse und Dicke	9
b) Topographische Untersuchung mittels Fokusvariation	9
c) Porengrößenbestimmung mittels Quecksilberporosimetrie.....	9
d) Wasserkontaktwinkel und freie Oberflächenenergie	10
e) Wasserdampfdurchlässigkeit.....	10
f) Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen	10
g) Wasseraufnahme nach Cobb	10
h) Dynamische Wasserdampfsorption	11
i) Bewitterung	11
4.3. Synthese der Beschichtungsstoffe	11
4.4. Schmelzdispergierung	12
4.5. Dispersionscharakterisierung	12
4.6. Beschichtung von Papier.....	12
a) Rakelauftrag.....	12
b) Rollenauftrag.....	12
c) Sprühauftrag	12
5. Ergebnisse	13
5.1. Auswahl, Synthese und Analytik der Beschichtungsstoffe.....	13
a) Synthese der polymeren Matrixmaterialien.....	13

b) Auswahl und Synthese der Strukturkomponente	17
c) Upscaling	19
5.2. Dispersionsformulierung.....	20
a) Labormaßstäbliche Dispersionsformulierung.....	20
b) Optimierung der Dispersion.....	23
c) Upscaling	24
5.3. Papierbeschichtung.....	27
a) Charakterisierung der Substrate.....	27
b) Rakelauftrag.....	29
c) Sprühauftrag	35
d) Rollenauftrag.....	36
e) Prozessintegration	38
f) Rezyklierbarkeit.....	41
5.4. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse	42
Literaturverzeichnis	43

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens sollten Dispersionen aus kristallisationsfähigen Wachsen und Celluloseestern erzeugt werden, welche eine regenerative Superhydrophobierung von Papier ermöglichen. Durch die Fähigkeit zur thermischen Regeneration wird die Superhydrophobierung bislang unzugänglicher Stellen ermöglicht, beispielsweise im Inneren von Wabenplatten oder Wellpappen.

Durch die Kombination von filmbildenden Polymeren und kristallisationsfähigen (Wachs-) Komponenten in einer entsprechenden Beschichtungsformulierung konnten mikrostrukturierte Oberflächen erzeugt werden, die sich aus der Schmelze regenerieren lassen. Als besonders vorteilhaft erwies sich hierbei die Kombination eines Stearinsäureesters der Cellulose (CSE) mit Ethylenglykoldistearat (EGDS) im Mischungsverhältnis 5:95.

Die so erzeugten wässrigen Dispersionen lassen sich mit üblichen Beschichtungsverfahren, beispielsweise Raket-, Sprüh- und Rollenauftragsverfahren verarbeiten. Beschichtete Papiere zeigen bereits bei vergleichsweise geringen Auftragsgewichten eine mikrostrukturierte, superhydrophobe Oberfläche, wobei sich eine höhere Rauheit des verwendeten Rohpapiers vorteilhaft auf die Effizienz der Beschichtung (also des zur Erreichung von Superhydrophobie notwendigen Auftragsgewichtes) auswirkt.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben „Wachs-Polymer-Beschichtungen zur regenerativen Superhydrophobierung von Papier“ (IGF 21373 BG Regenerate) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert. Dafür danken wir an dieser Stelle herzlich.

Unser Dank gilt weiterhin den beteiligten Firmen der Papier-, Wachs- und Additivhersteller, Papierverarbeiter sowie Messtechnikhersteller für ihre Unterstützung.

1. Wissenschaftlich-Technische Problemstellung

Um die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu verringern und eine nachhaltigere (Kreislauf-) Wirtschaft erfolgreich zu gestalten, sind tiefgreifende Veränderungen verschiedenster Wirtschaftszweige unerlässlich. Einer der wichtigsten Punkte zur Erreichung dieses Ziels ist die Suche nach biobasierten Alternativen für klassische (petrochemische) Materialien. Im Zuge dieser Bestrebungen rückt Papier zunehmend in den Fokus von Forschung und Entwicklung.

Aufgrund seiner vergleichsweise geringen Dichte sind beispielsweise Leichtbauanwendungen ein vielversprechendes Anwendungsszenario für Papier. Auch als Konstruktionsmaterial, beispielsweise im Möbelbau, kommt Papier infrage. Durch das geringere Gewicht der resultierenden Produkte können sowohl der CO₂-Ausstoß als auch die Kosten aufgrund des Transports reduziert werden. Die bereits zum jetzigen Zeitpunkt sehr hohen Altpapierrücklaufquoten (79,3 % im Jahr 2021 [1]) sprechen ebenfalls für Papier als wichtigen Bestandteil einer zukünftigen Kreislaufwirtschaft.

Um Papier für derartige Anwendungen attraktiv zu machen, ist jedoch die Erfüllung bestimmter Voraussetzungen notwendig. Die Wichtigsten sind dabei eine grundlegende Stabilität sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, insbesondere Feuchtigkeit. Eine Möglichkeit, letztere Voraussetzung zu schaffen, ist die Superhydrophobierung von Papieren, welche bislang in der Regel über die Beschichtung mit fluorhaltigen Polymeren erfolgt. Ziel des Projekts war die Entwicklung eines nachhaltigen (d.h. biobasierten) Ansatzes zur Superhydrophobierung von Papier auf der Basis wässriger Wachs-Polymer-Dispersionen.

2. Stand der Forschung und Entwicklung

2.1. Papier als Konstruktionsmaterial

Papiere stellen in vielerlei Hinsicht ein deutlich nachhaltigeres Verpackungsmaterial als Kunststoffe dar: sie sind biobasiert, werden bereits in hohem Maße recycelt und sind zudem (sofern nicht mit petrochemischen Beschichtungen versehen) bioabbaubar. Dennoch weisen sie einen wesentlichen Nachteil im Vergleich mit klassischen Kunststoff-Verpackungsmaterialien auf: ihre Wasserresistenz ist deutlich geringer; der Kontakt mit Feuchtigkeit führt in der Regel zu Dimensionsänderungen [2], Festigkeitsverlusten [2] oder der Besiedelung durch Mikroorganismen [3]. Diese Eigenschaft limitiert bislang auch den Einsatz von Papier in Konstruktions- und Leichtbauanwendungen. Insbesondere Verpackungsmaterialien wie Wellpappen, Wabenplatten oder Wickelhülsen stellen hierfür jedoch prinzipiell sehr vielversprechende Werkstoffe dar. Um Papier dennoch für den Einsatz als Konstruktionsmaterial nutzbar zu machen, existieren verschiedene Ansätze zur Beschichtung bzw. Veredelung von Papier, um eine erhöhte Dauerhaftigkeit in Bezug auf die Interaktion mit Wasser zu gewährleisten.

2.2. Superhydrophobe Beschichtung von Papier

Die Benetzung einer Oberfläche mit Wasser ist abhängig von ihrer Oberflächenchemie und -struktur. Charakterisiert wird sie anhand des Kontaktwinkels θ : Oberflächen mit einem Wasser-Kontaktwinkel $< 90^\circ$ werden als hydrophil, solche mit einem Wasser-Kontaktwinkel zwischen 90° und 150° als hydrophob, und solche mit einem Wasser-Kontaktwinkel $> 150^\circ$ als superhydrophob bezeichnet. [4] Dabei stellen eine vollständige Benetzung, d.h. $\theta = 0^\circ$, bzw. eine vollständige Entnetzung, d.h. $\theta = 180^\circ$, die Grenzen des Kontaktwinkels dar.

Basierend auf unpolaren Materialien und geeigneten Oberflächenstrukturen wurden zahlreiche Möglichkeiten entwickelt, um Oberflächen zu superhydrophobieren. Unterschiedliche Materialien beispielsweise Metalle, Kunststoffe, Glas oder Textilien können sowohl mittels *Bottom-up*- als auch mittels *Top-down*-Ansätzen superhydrophobiert werden. [5] Auch Papier, welches aufgrund der hohen Porosität, starken Hydrophilie und der thermischen sowie chemischen Labilität (Säureempfindlichkeit) ein besonders anspruchsvolles Substrat darstellt, konnte bereits mit verschiedenen Ansätzen superhydrophobiert werden. Mögliche Beschichtungsstoffe für eine Superhydrophobierung von Papier sind beispielsweise fluorierte Polymere [6], SiO₂-Nanopartikel [7] sowie weitere anorganische Pigmente [8]. Durch (gegebenenfalls vor Beschichtung durchgeführtes) Plasmaätzen lässt sich zudem eine Aufrauhung des Fasergefüges erzeugen, um eine wasserabweisende Wirkung zu induzieren. Alle diese Verfahren haben jedoch deutlich Nachteile, die teilweise eine Markteinführung verhindern oder die Anwendungen limitieren. So werden teilweise gesundheitlich sowie ökologisch bedenkliche Substanzen eingesetzt (fluorhaltige Verbindungen), oder aber die Kompatibilität der Beschichtungen/Verfahren ist mit in der Papierindustrie üblichen Prozessbedingungen ist nicht gewährleistet (Gasphasenabscheidung, Plasmaätzen). Eine Alternative zu den beschriebenen Verfahren stellt die Nutzung fraktaler oder sprühmikronisierter Wachse dar, beispielsweise das in der Papierherstellung häufig eingesetzte Alkylketendimer [9] oder kolloidale Fettsäurepolymere [10]. Obgleich diese durch ökologische Unbedenklichkeit und Rezyklierbarkeit sehr vorteilhafte Eigenschaften mitbringen, stellt die mechanische Stabilität ein bislang nicht zufriedenstellend gelöstes Problem dar, welches den Transfer in eine industrielle Anwendung hindert.

2.3. Selbstheilung superhydrophober Papierbeschichtungen

Die geringe mechanische Stabilität bislang entwickelter superhydrophober Beschichtungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe verhindert bislang deren technische Anwendung. Eine Deformation der zugrundeliegenden Strukturen, erzeugt beispielsweise durch Druck oder Reibung während etwaiger Verarbeitungsprozesse, resultiert somit möglicherweise in einem Verlust der gewünschten Benetzungseigenschaften. Um eine längere Haltbarkeit zu erzielen, existieren verschiedene Ansätze. So ist die Vermeidung von Beschädigungen durch eine höhere Härte des Materials denkbar, aber auch die Nutzung von Selbstheilungsmechanismen, die ein Auffüllen auftretender Fehlstellen ermöglicht. Im Rahmen von Vorarbeiten zum vorliegenden Forschungsprojekt konnte durch die Kombination hydrophober Fettsäurepolymere und niedermolekularer Wachse eine thermisch regenerierbare, superhydrophobe Papierbeschichtung erzeugt werden. Durch die spezielle Materialkombination wird eine *in-situ*-Strukturierung während des Abkühlprozesses nach einem Schmelzen bei moderaten Temperaturen (40-60 °C) erreicht. Hierbei ist hervorzuheben, dass niedermolekulare Wachse alleine nicht ausreichen, um eine zuverlässige Superhydrophobierung von Papier zu erreichen. Obgleich durch aufwendige Verfahren, z. B. Sprühmikronisierung, die Ausbildung von Nano- und Mikrostrukturen angeregt werden kann, erlauben diese Verfahren keine homogene Verteilung der kristallinen Strukturen, das heißt zwischen den Kristallen liegt stets eine noch ungeschützte Faseroberfläche vor. Ein Materialversagen bei Kontakt dieser Stellen mit Wasser wäre die Folge. Durch die Einführung eines hydrophoben, filmbildenden Matrixpolymers wird ein geschlossener Film erzeugt, der das Fasergefüge vollständig abschirmt. Zudem wirkt dieser als Verankerung und Stabilisierung für die einzelnen Wachskristalle, wodurch die Dauerhaftigkeit der Beschichtung deutlich erhöht wird. Durch die Fähigkeit zur Regeneration ist eine Selbstheilung durch äußere Faktoren (Hitze, Druck) gegeben – dies ermöglicht eine Superhydrophobierung unzugänglicher Stellen, etwa dem Inneren einer Wellpappe oder Wabenplatte.

Obgleich in Vorversuchen gute Ergebnisse mit der Papierbeschichtung aus einer Lösung der beiden Komponenten erzielt wurden, ist aus ökologischer Sicht eine Überführung in eine wässrige Dispersion alternativlos. Die Erzeugung superhydrophober Papierbeschichtung auf Basis wässriger Dispersionen der Wachs-Polymer-Mischung war das Ziel des vorliegenden Forschungsprojek

3. Forschungsziel

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Erarbeitung wissenschaftlicher und technologischer Grundlagen für die superhydrophobe und regenerierbare Beschichtung von Papier. Basierend auf diesem Ziel wurden folgende Arbeitshypothesen aufgestellt:

1. Durch Überführung von kristallisationsfähigen Wachsen und filmbildenden Celluloseestern in eine wässrige Dispersion lässt sich eine ökologisch unbedenkliche und prozesskompatible Formulierung kreieren, die bereits in moderaten Auftragsgewichten zur Superhydrophobierung von Papier und anderen porösen Fasergelegen eingesetzt werden kann.
2. Die Kombination filmbildender und kristallisierender Komponenten ermöglicht die spontane Ausbildung einer mikrostrukturierten Oberfläche, die sich aus der Schmelze beliebig oft regenerieren lässt. Über die Zusammensetzung des 2-phasigen Systems, die Temperierungsbedingungen und die Applikationsmenge können die Wechselwirkungen der beschichteten Oberfläche mit Wasser bzw. Feuchtigkeit in weiten Bereichen justiert werden.
3. Die thermische Regenerationsfähigkeit der Beschichtung ermöglicht erstmalig auch die Funktionalisierung an für Beschichtungsvorgänge üblicherweise nicht zugänglichen Bauteilpositionen. Da mechanische Belastungen (Rillen, Kanten, Biegen, Pressen, Walzen, Schneiden, Bedrucken u. ä.) während des Prozesses die kristallinen Strukturen zwar komprimieren, diese aber ohne erneuten Materialauftrag thermisch zu regenerieren sind, können die Beschichtungen bereits vor diesen Arbeitsschritten aufgebracht und erst im finalen Produkt „aktiviert“ werden.

4. Konzept und Methodik des Forschungsvorhabens

4.1. Arbeitsplan

Die Bearbeitung des Forschungsvorhabens erfolgte im Rahmen von 11 Arbeitspaketen, welche in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind, durch die beiden Projektpartner, PTS und MAP, gemeinsam. Dabei lag der Fokus des Forschungsvorhabens zum Einen auf der Formulierung einer wässrigen Wachs-Polymer-Dispersion, die als Beschichtungsmaterial eingesetzt werden kann und sich nachträglich durch einen temperaturinduzierten Kristallisationsvorgang hinsichtlich des Benetzungsverhaltens manipulieren lässt, zum Anderen auf der Entwicklung eines geeigneten Applikationsverfahrens, welches eine effiziente Oberflächenfunktionalisierung ermöglicht. Die Charakterisierung der beschichteten Papiere erfolgte primär über deren Interaktion mit Wasser, d. h. Kontakt- und Abrollwinkel sowie dynamische Wasserdampfsorption, Wasserdampfdurchlässigkeit und Cobb-Test. Des Weiteren wurden die Prozesskompatibilität, mechanische Eigenschaften sowie der Einfluss der Beschichtung auf die Rezyklierbarkeit der Papiere näher untersucht.

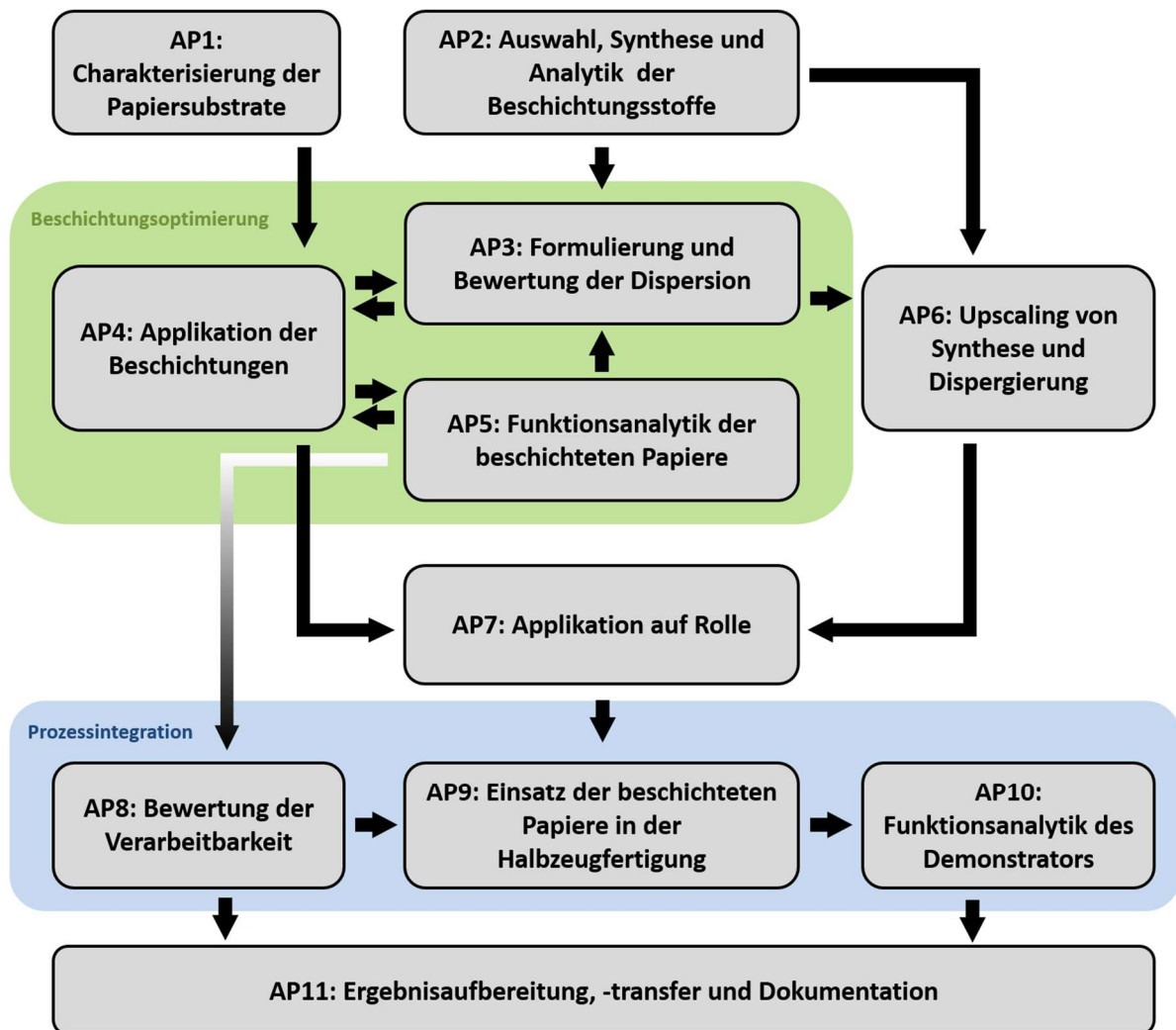


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Arbeitsplans.

4.2. Charakterisierung der Substrate und beschichteten Papiere

Um Rückschlüsse hinsichtlich der Beschichtungseffizienz in Abhängigkeit von den Eigenschaften des zugrundeliegenden Substrats ziehen zu können, wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate in die Versuche einbezogen (Tabelle 1). Dies schließt zum einen verschiedene Verpackungspapiere, welche auch für Konstruktionsanwendungen infrage kommen, mit ein; zum anderen wurden Papiere mit variierenden Eigenschaften (z.B. besonders glatter Oberfläche, besonders geringer/großer Porosität oder bereits hydrophob) zur Identifikation der relevanten Parameter ausgewählt.

Alle Substrate wurden hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Wasser (Wasserkontaktwinkel, freie Oberflächenenergie, Wasserdampfdurchlässigkeit, Wasseraufnahme nach Cobb) sowie ihrer Oberflächenrauheit und Porosität untersucht. Im Folgenden werden die Bezeichnungen der Muster sowie die Prüfverfahren, die bei der Charakterisierung des Substrate Anwendung fanden, näher beschrieben.

Tabelle 1: Im Projekt untersuchte Papiersubstrate.

Muster	Bezeichnung
1	Pergaminpapier
2	Streichrohpapier
3	Gipskartondecklage
4	Kraftliner
5	Testliner
6	Testliner Graspapier
7	Wellenstoff 90 g/m ²
8	Wellenstoff 110 g/m ²
9	Wellenstoff 130 g/m ²
10	Wellenstoff Graspapier
11	Holzschliffpappe
12	Plakatkarton
13	Laborpapier Eukalyptus
14	Laborpapier Kotlas

a) Bestimmung von flächenbezogener Masse und Dicke

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse erfolgte gravimetrisch nach der Norm DIN EN ISO 536. Die Dicke der verschiedenen Papiersubstrate wurde entsprechend der Norm DIN EN ISO 534 mit einem Dickenmessgerät (Mikrometer) SE 250 der Firma Lorentzen & Wettre ermittelt.

b) Topographische Untersuchung mittels Fokusvariation

Zur Bestimmung der topographischen Oberflächenkennwerte bzw. Rauheitsparameter existieren verschiedene Messmethoden. Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens ermittelten Rauheitsparameter wurden mittels Fokusvariation mit einem Alicona IFM G3 der Firma Bruker Alicona ermittelt. Bei diesem Verfahren werden mehrere Bilder der zu untersuchenden Oberflächen aufgenommen, wobei durch Fokus-Veränderung stets eine andere Bildebene fokussiert wird. Durch Extraktion der jeweils scharfen Bildelemente wird ein dreidimensionales, tiefenscharfes Bild der Oberfläche generiert. Die Aufnahmen wurden in 10-facher Vergrößerung bei einer Messfläche von 1,02 x 0,82 mm und einer vertikalen Auflösung von 200 µm gemessen. Die Rauheitsparameter wurden als Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen generiert.

c) Porengrößenbestimmung mittels Quecksilberporosimetrie

Die Porosität der Substrate wurde unter Nutzung eines PoreMaster 60 GT Quecksilberporosimeters der Firma Anton Paar ermittelt. Bei diesem Verfahren wird eine die Probe enthaltende Kapillare zunächst evakuiert und anschließend mit elementarem Quecksilber beaufschlagt. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Quecksilbers werden kleinere Hohlräume und Poren zunächst nicht gefüllt (Kapillardepression). Durch das Anlegen eines äußeren Drucks werden schließlich erst größere, und bei steigendem Druck schließlich auch kleinere Poren gefüllt. Die Messung des in die Probe eingedrungenen Quecksilbervolumens liefert eine typische Intrusionskurve. Der Porenradius wird schließlich auf Basis des hydrostatischen Drucks errechnet, wobei die Annahme zylindrischer Poren getroffen wird. Alle Messungen wurden in Form einer Doppelbestimmung durchgeführt, wobei die dargestellten Ergebnisse dem Mittelwert der beiden Einzelmessungen entspricht.

d) Wasserkontaktwinkel und freie Oberflächenenergie

Die Messung des Wasserkontaktwinkels, welcher das grundlegende Kriterium für die Definition von (Super-)Hydrophobie darstellt, erfolgte mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 200 der Firma Dataphysics nach mindestens 24-stündiger Klimatisierung der Muster im Normklima. Für die Bestimmung wird ein Tropfen definierten Volumens¹ der Oberfläche abgesetzt und aufgenommen. Die Aufzeichnung eines Videos erlaubt die Messung zu unterschiedlichen Zeitpunkten, wobei im Forschungsprojekt die Wasserkontaktwinkel jeweils bei Erreichen der Ruhelage ($t = 0$ s) sowie nach 0,25 s, nach 0,5 s, nach 0,75 s und nach 1 s bestimmt wurden. Bei Messungen des Abrollwinkels von Wasser auf beschichteten Papieren wurde der Proben Tisch definiert geneigt, bis der Tropfen (7 μ L) von der Oberfläche rollte. Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie wurden zusätzlich zum Wasserkontaktwinkel die Kontaktwinkel zweier weiterer Prüfflüssigkeiten (Ethylenglykol und Formamid) bestimmt. Das Tropfenvolumen betrug bei allen Prüfflüssigkeiten 2 μ l, die Messungen erfolgten jeweils in 10-facher Wiederholung. Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie wurden die Kontaktwinkel zum Zeitpunkt $t = 0$ s verwendet. Die Berechnung erfolgte innerhalb der Auswertesoftware SCA 20 entsprechend des OWRK-Modells (Owens, Wendt, Rabel, Kaelble [11]) unter Verwendung des Datensatzes von Sell.

e) Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) erfolgte gravimetrisch in Anlehnung an die Norm 53122-1. Bei dieser Methode werden Prüfflächen definierter Größe angefertigt und unter definierten Bedingungen (85 % relative Luftfeuchtigkeit, 23 °C) über einer Kammer mit einer vorher gewogenen Menge Trockenmittel platziert, welche anschließend luftdicht verschlossen wird. Nach 24 h wird das Trockenmittel erneut gewogen, wobei die Massedifferenz durch die Wasserdampfdurchlässigkeit bestimmt wird.

f) Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen

Die Luftdurchlässigkeit charakterisiert die Fähigkeit eines Papiers, einen Luftstrom unter definiertem Druck passieren zu lassen. Die Bestimmung erfolgte nach der Norm ISO 5636-3 mithilfe eines Luftdurchlässigkeitsprüfers. Gemessen wird bei diesem Verfahren der Luftdurchsatz, welcher durch eine 10 cm² große Prüffläche bei einer Druckdifferenz von 1,47 kPa tritt, in ml/min. Es wurden jeweils 5 Messungen an der Ober- und Unterseite der Substrate durchgeführt, die dargestellten Ergebnisse entsprechen dem Mittelwert aus diesen insgesamt 10 Messungen. Die Luftdurchlässigkeit wird in $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ angegeben.

g) Wasseraufnahme nach Cobb

Neben der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde die Barrierewirkung der Substrate gegenüber Wasser mittels Wasseraufnahme nach Cobb charakterisiert. Die Messungen erfolgten entsprechend der Norm DIN EN ISO 535. Zur Ermittlung der Wasseraufnahme bzw. des Wasserabsorptionsvermögens wird eine definierte Probenfläche (100 cm²) über einen definierten Zeitraum (hier: 60 s) dem Kontakt mit entionisiertem Wasser ausgesetzt und vorher bzw. nachher gewogen. Die Wasseraufnahme wird dementsprechend in g/m² wiedergegeben. Es wurden jeweils 5 Einzelmessungen pro Seite durchgeführt, die hier dargestellten Werte entsprechend dem Mittelwert aus den Einzelmessungen.

¹ 2 μ l bei Rohpapieren, 7 μ l bei superhydrophob beschichteten Papieren, welche ein Absetzen kleinerer Tropfen unmöglich machen

h) Dynamische Wasserdampfsorption

Die Sorption von Wasserdampf wurde gravimetrisch mit einem Messgerät DVS Resolution von Surface Measurement Systems. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 25 °C. Ausgehend von einer Luftfeuchtigkeit von 0 % erfolgte eine Anhebung der Luftfeuchtigkeit in 10 %-Schritten bis auf 90 %, bzw. für die entsprechende Desorptionsmessung ein erneutes Absenken von 90 % auf 0 %. Gewogen wurde jeweils bei Erreichen der Massekonstanz.

i) Bewitterung

Zur Bewitterung der Papierproben wurde ein Xenotest 150 S Prüfschrank der Fa. Heraeus genutzt. Im Rahmen des Projektes wurde beschichtetes Papier jeweils bei höchster Strahlungsintensität (Stufe 3) für 6 h bestrahlt. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde für diese Behandlung auf 50 % eingestellt und die Schwarztafeltemperatur betrug 50°C.

4.3. Synthese der Beschichtungsstoffe

Die heterogene Synthese von Cellulosetriestern erfolgte in Anlehnung an die von Vaca-Garcia et. al. beschriebene Methode. [12] 1 g Mikrokristalline Cellulose wurde dafür direkt in Pyridin suspendiert und für 5 min auf 110 °C erhitzt. Um die enthaltene Feuchtigkeit zu entfernen, wurde das Reaktionssystem während dieser Zeit zusätzlich mit trockenem Stickstoff gespült. Die Mischung wurde dann auf 100 °C temperiert und unter Stickstoffspülung des Reaktionssystems (Dreihalsrundkolben mit Kühler) wurde das Säurechlorid zugeführt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde der noch heiße Ansatz in 200 ml Ethanol gefällt. Die Rohprodukte wurden abfiltriert bzw. abzentrifugiert und im Anschluss durch Extraktion mit Ethanol gereinigt.

Der entsprechende CSE Triester wurde dafür in siedendem Ethanol geschmolzen (5 g / 250 ml) und für mindestens 30 min intensiv durchmischt. Ohne weiteren Eintrag mechanischer Energie wurde der Ansatz danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und der verfestigte Ester wurde separiert. Die Reinigungsprozedur wurde insgesamt dreimal mit frischem Ethanol wiederholt. Um Spuren von eingeschlossenem Alkohol zu entfernen wurde die Probe letztendlich in Toluol gelöst und unter Vakuum getrocknet.

Die GPC-Messung der hoch substituierten und THF-löslichen Proben erfolgte an einer Waters Anlage (Waters, Milford, Massachusetts, USA) Diese bestand aus einer 515 Pumpe, einem bei 254 nm arbeitenden 486 UV-Detektor, einem 410 Brechungsindex-Detektor sowie einem Säulenofen desselben Herstellers. Für die Lichtstreuungsmessungen wurde ein DAWN DSP Lichtstreu-Detektor mit zugehöriger Software ASTRA Version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, USA) eingesetzt. Die Kalibrierung der Lichtstreuereinheit erfolgte mit Toluol, dessen Rayleigh Verhältnis R_{θ} bei 690 nm einen Wert von $9,78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ besitzt. Der Säulensatz dieser Anlage bestand aus den 3 Einzelsäulen SDV 1000, 100000 und 1000000 die von PSS (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Deutschland) bezogen wurden. Die Säulentemperatur betrug 35 °C und die Flussrate der mobilen Phase 1 ml/min. Für die Messungen wurden je 118 µl der gefilterten Polymerlösungen (1–2 mg/ml) injiziert.

Für die DSC-Messungen wurden zwischen 3 und 10 mg Probe in 40 µm Aluminium DSC-Tiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten mit einem Differentialkalorimeter der Firma Mettler Toledo des Typs DSC 3 in einem Temperaturbereich von - 50 bis 120 °C mit einer Standardheizrate von 10 K/min, wobei je zwei Zyklen gemessen wurden. Die Software STARe wurde zur Steuerung der Messung und zur Auswertung verwendet, wobei nur der zweite Messzyklus für die Auswertung herangezogen wurde.

4.4. Schmelzdispergierung

Die Schmelzdispergierung im Labormaßstab erfolgte mittels eines ULTRA-TURRAX®, (T25 digital LR) und einem daran verbauten Dispergierschaft S 25 KV – 25F. Das nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitende System wurde jeweils für 10 min bei 20.000 U/min in einem geeigneten Gefäß betrieben um homogene Dispersionen zu erzeugen. Dispersionsvolumina ab ~ 500 ml wurden mit Hilfe der IKA magic PLANT bereitet, die sich durch ein Fassungsvermögen von bis zu 2 Liter auszeichnet. Neben dem integrierten Ankerrührer, der die gesamte Zeit über mit 100 U/min rotierte, wurde zur Dispergierung der geschmolzenen Wachse der ULTRA-TURRAX®, (T25 digital LR) aufgesetzt und pro Batch für 20 min bei 25.000 U/min betrieben.

4.5. Dispersionscharakterisierung

Sämtliche rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Dispersionspartikeln und beschichteten Oberflächen wurden an einem Philips „XL30 FEG“ Elektronenmikroskop (Philips, Amsterdam, NL) aufgenommen. Partikuläre Proben wurden auf gereinigten Silizium-Wafern präpariert, wohingegen Papierproben direkt auf Kohlenstoff-Leit-Taps platziert wurden. Mittels Kathodenerstäubung wurden alle Proben in Abhängigkeit ihrer individuellen Eigenschaften, d. h. der Leitfähigkeit und der Dimension der zu erwartenden Strukturen mit einer 3–15 nm messenden Schicht einer Platin-Palladium-Legierung (80:20 (w/w)) beschichtet. Dazu wurde ein Sputter Coater „208 HR“ mit der zugehörigen Dickenmesseinheit „mtm 20“ der Firma Cressington (Cressington Scientific Instruments Ltd., Watford, England) eingesetzt.

Die Partikelgrößenverteilungen der Dispersionen wurden mit einem Malvern Mastersizer 2000 bestimmt. Für rheologische Untersuchungen der Dispersionen kam ein *Modular Compact Rheometer* MCR 302 der Fa. Anton Paar zum Einsatz.

4.6. Beschichtung von Papier

Die Beschichtung der verschiedenen Substrate erfolgte mittels Rakelauftrag, Rollenauftrag und Sprühauftrag im Labormaßstab.

a) Rakelauftrag

Ein Filmziehgerät K Control Coater 623 der Firma Erichsen wurde für den Rakelauftrag verwendet. Durch die Verwendung unterschiedlicher Rakelstäbe kann lassen sich die Nassfilmdicke und infolgedessen das Auftragsgewicht einer Beschichtung bestimmen. Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden Beschichtungen zwischen ca. 1 g/m² und ca. 20 g/m² realisiert.

b) Rollenauftrag

Für Rollenauftragsversuche wurde Labor- und Pilotcoater CU8 der Firma Sumet verwendet. Bei diesem kann zwischen verschiedenen Auftragsverfahren (Leimpresse, Filmpresse, Dreiwalzenaggregat) gewechselt werden. Für die Beschichtungsversuche im Rahmen des Forschungsprojekts wurde eine einseitige Beschichtung mittels Filmpresse mit und ohne vorgelagerten Rakel gewählt.

c) Sprühauftrag

Sprühbeschichtungen wurden mithilfe einer Airbrush-Pistole AFC-101A mit einer Steckdüse von 0,35 mm Durchmesser und einem Luftdurchsatz von 10-50 l/min von Conrad Electronic untersucht.

5. Ergebnisse

5.1. Auswahl, Synthese und Analytik der Beschichtungsstoffe

a) Synthese der polymeren Matrixmaterialien

Um eine Materialbasis für den weiteren Projektverlauf zu etablieren, wurden zunächst geeignete Matrixmaterialien synthetisiert und charakterisiert. Im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Funktionalität erwiesen sich in Vorversuchen insbesondere thermoplastische Polysaccharidderivate als geeignete Matrixmaterialien. Zudem wurde bereits im Vorfeld des Projekts gezeigt, dass eine nahezu vollständige Substitution der polymeren Hydroxylgruppen sowie vollständig gesättigte, mindestens C₁₂-Ketten enthaltende, Fettsäuren als Substituenten erforderlich sind. Die besten Ergebnisse konnten hierbei mit Stearinsäure (bzw. Stearinsäurechlorid), also einer C₁₈-Kette, erreicht werden. In Abbildung 2 sind die Syntheserouten für die entsprechenden Modifizierungen von Cellulose und Hydroxypropylcellulose (HPC) dargestellt. Die beiden Synthesen unterscheiden sich hinsichtlich der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionsdauer) grundsätzlich. Für beide Cellulosederivate ist jedoch für eine vollständige Substitution, das heißt einen Substitutionsgrad (*engl. Degree of Substitution, DS*), ein Überschuss von 6 Äquivalenten Stearinsäurechlorid notwendig.

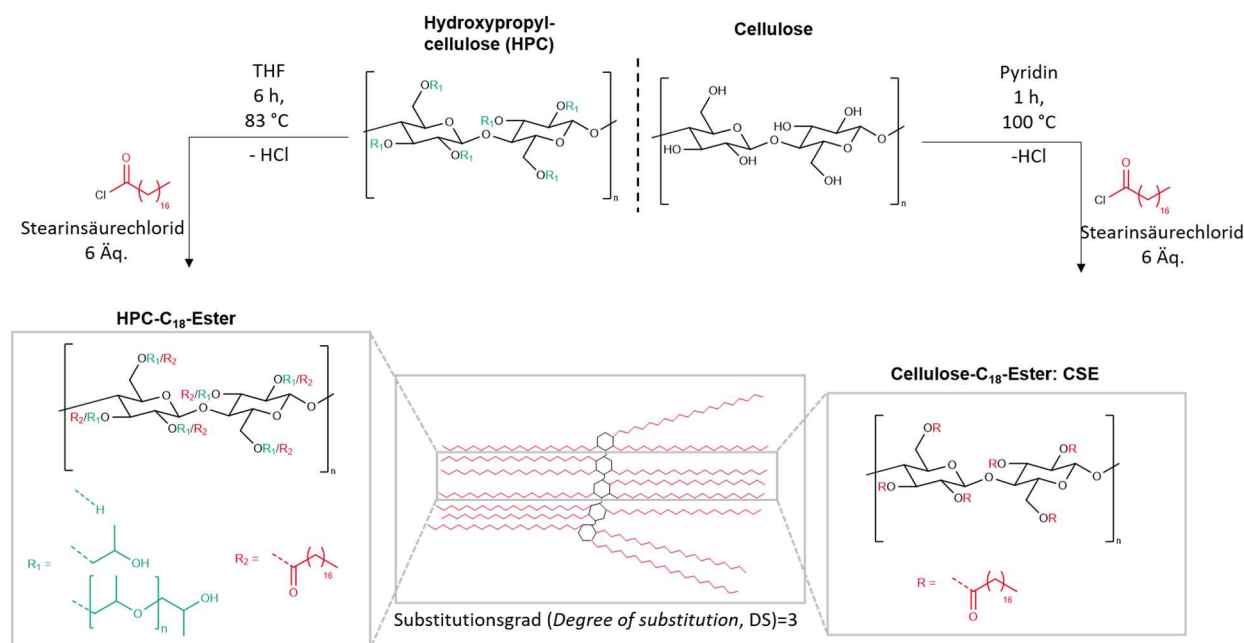


Abbildung 2: Syntheseroute der Stearinsäureester von Cellulose (Cellulose-C₁₈-Ester, rechts) und Hydroxypropylcellulose (HPC-C₁₈-Ester, links).

Der Nachweis der vollständigen Substitution erfolgte infrarotspektroskopisch (siehe Abbildung 3). Die erfolgreiche Veresterung mit Stearinsäurechlorid wird anhand der Bande der Alkankette bei 2850 – 2920 cm⁻¹ sowie der Carbonsäurealkylester-Bande bei 1734 cm⁻¹ ersichtlich. Das vollständige Verschwinden der OH-Bande bei 3485 cm⁻¹ nach der Umsetzung mit Stearinsäurechlorid spricht für eine vollständige Substitution (und damit einen DS von 3) der Cellulose. Auch das IR-Spektrum nach polymeranaloger Veresterung von Hydroxypropylcellulose weist eine starke Reduktion der entsprechenden Bande auf, allerdings ist die OH-Bande im Spektrum des HPC-C₁₈-Esters noch schwach erkennbar, was für einen DS < 3 spricht.

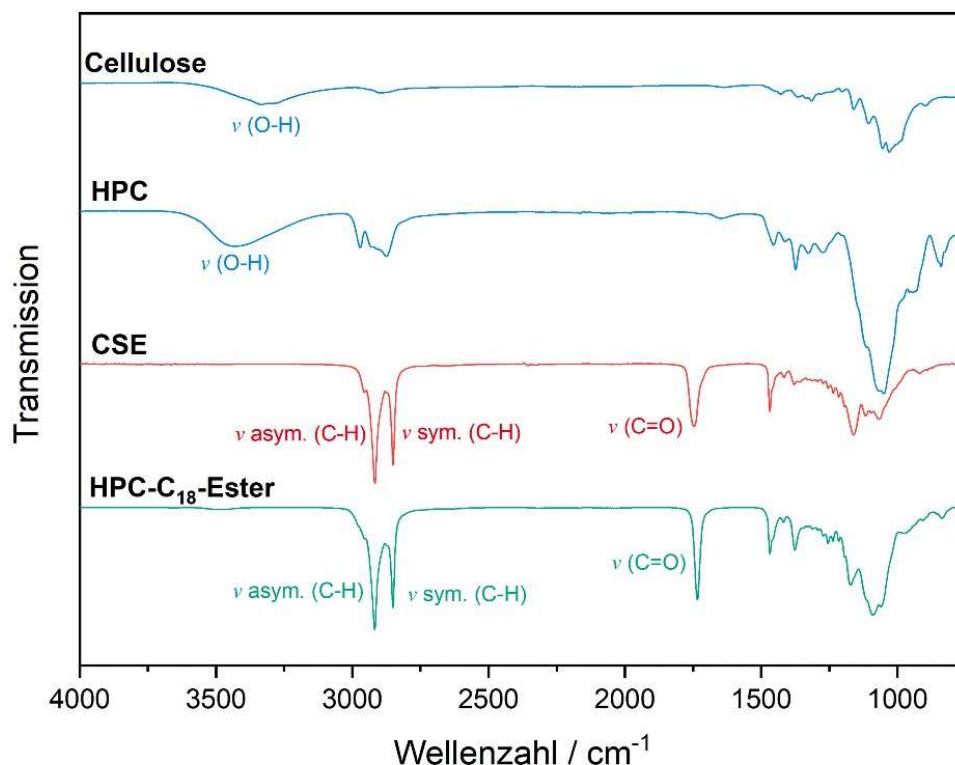


Abbildung 3: ATR-IR-Spektrum von Cellulose, Hydroxypropylcellulose (HPC), Cellulosestearat (CSE) und Hydroxypropylcellulose-Stearinsäureester (HPC-C₁₈-Ester).

Da die IR-Spektren lediglich eine Aussage über die Vollständigkeit der Reaktion, jedoch keinen exakten Substitutionsgrad, liefern können, wurde dieser für die Veresterung von HPC mittels ¹H-NMR bestimmt. Hierbei wird zunächst der molare Substitutionsgrad (MS) der Hydroxypropylcellulose bestimmt, wofür sich ein vorheriger Protonenaustausch als vorteilhaft erwiesen hat. Der molare Substitutionsgrad kann einen Wert größer als drei annehmen, da bei der HPC-Synthese neben den Hydroxylgruppen der Cellulose auch die entsprechenden Hydroxylgruppen des Hydroxypropylrestes funktionalisiert werden können und sich demzufolge Oligomere Propylenglycol-Seitenketten bilden. (siehe Abbildung 4).



Abbildung 4: Schematische Darstellung der Struktur von Hydroxypropylcellulose zur Bestimmung des molaren Substitutionsgrads.

Der MS ergibt sich aus der Anzahl der Hydroxypropylgruppen N_{HPG} bezogen auf die Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten N_{AGE} :

$$\text{MS} = \frac{N_{\text{HPG}}}{N_{\text{AGE}}}$$

Der DS der nachfolgenden Veresterung ergibt sich hingegen aus der Anzahl der substituierten Hydroxylgruppen $N_{\text{subst.OH}}$ bezogen auf die Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten N_{AGE} :

$$DS = \frac{N_{\text{subst.OH}}}{N_{\text{AGE}}}$$

Nach wie vor ist der maximal zu erreichende Substitutionsgrad des Hydroxypropylcellulose-Esters drei, denn unabhängig von molarem Substitutionsgrad stehen drei Hydroxylgruppen für die Reaktion zur Verfügung. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren zur Bestimmung des MS und, darauf basierend, des DS des HPC-Esters, sind in Abbildung 5 abgebildet. Aus den dargestellten Integralen ergibt sich ein Substitutionsgrad von 2,82. Das Ergebnis bestätigt die Ergebnisse der IR-Spektroskopie, die ebenfalls eine unvollständige Substitution der Hydroxypropylcellulose auch nach verlängerter Reaktionszeit von bis zu sechs Stunden zeigt. Dementsprechend wurde für die weiteren Arbeiten im Rahmen dieses Forschungsprojekts CSE als Matrixkomponente ausgewählt, da neben der einfachen Möglichkeit zur vollständigen Umsetzung der Hydroxylgruppen, welche für die spätere Kristallisation entscheidend ist, die kürzere Reaktionszeit ökonomische und ökologische Vorteile bietet. Des Weiteren weist Pyridin im Vergleich zu Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ein geringeres Gefährdungspotenzial nach der REACH-Verordnung auf.

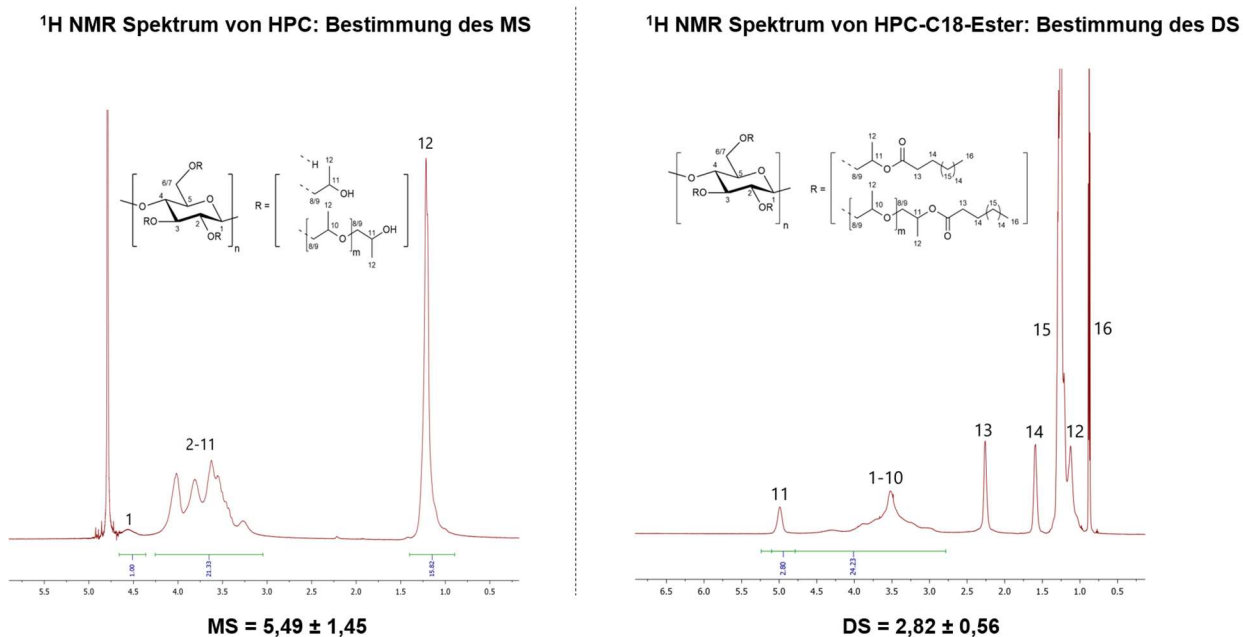


Abbildung 5: $^1\text{H NMR}$ -Spektren von Hydroxypropylcellulose (HPC) zur Bestimmung des molaren Substitutionsgrades (MS) und von Hydroxypropyl-Stearinsäureester (HPC-C18-Ester) zur Bestimmung des Substitutionsgrads (DS).

Die Synthese wurde zunächst im Labormaßstab so skaliert, dass 5 g Cellulose mit 56 g Stearinsäurechlorid umgesetzt wurden, wodurch ~30 g CSE resultieren. Entgegen der Literatur konnte die Synthese durch den Überschuss an Stearinsäurechlorid ohne Vortrocknen von Cellulose und Pyridin realisiert werden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf ein späteres Upscaling (vgl. Kapitel 5.1 c)) von Interesse.

Um auszuschließen, dass während der Synthese ein Abbau der Celluloseketten stattfindet, wurde zudem die Molmassenverteilung mittels Gelpermeationschromatographie überprüft (siehe Abbildung 6).

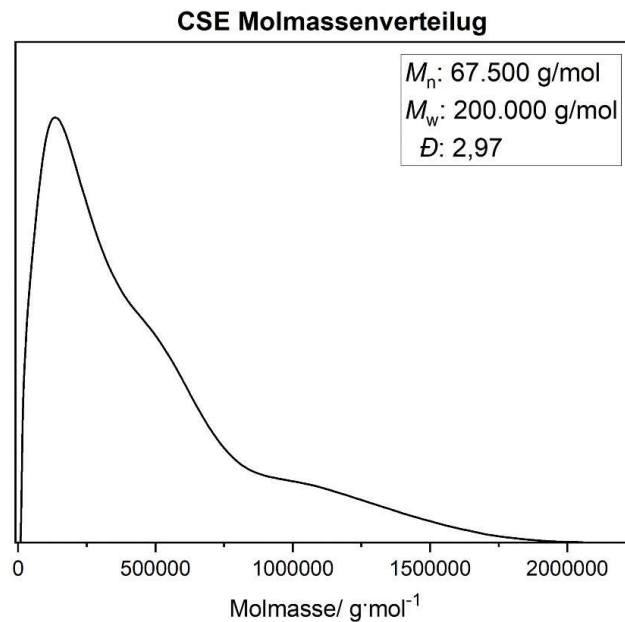


Abbildung 6: Molmassenverteilung des Cellulose-Stearinsäureesters (nach einstündiger Reaktion in Pyridin).

Das auf diese Weise synthetisierte CSE mit breiter Molmassenverteilung (\bar{D} von 2,97) zeigt keine Einschränkungen hinsichtlich der superhydrophoben Eigenschaften der Beschichtung. Insofern kann auf eine aufwändige Fraktionierung des CSEs verzichtet werden, wodurch der Synthesaufwand erheblich verringert wird.

Das Schmelzverhalten des Cellulose-Stearinsäureesters wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (*engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC*) untersucht. Wie in Abbildung 7 ersichtlich, zeigt das CSE einen Schmelzpunkt bei 53 °C, welcher dem Schmelzen der Seitenkettenkristalle zuzuordnen ist, sowie einen weiteren Schmelzpunkt bei 80 °C, der dem Schmelzen des Hauptkettenkristalls zugeordnet werden kann. Beim Abkühlen kristallisiert das CSE analog in zwei Schritten aus. Eine Erweichung der Matrixkomponente findet jedoch bereits in einem Bereich unterhalb von 80 °C, jedoch oberhalb von 53 °C statt.

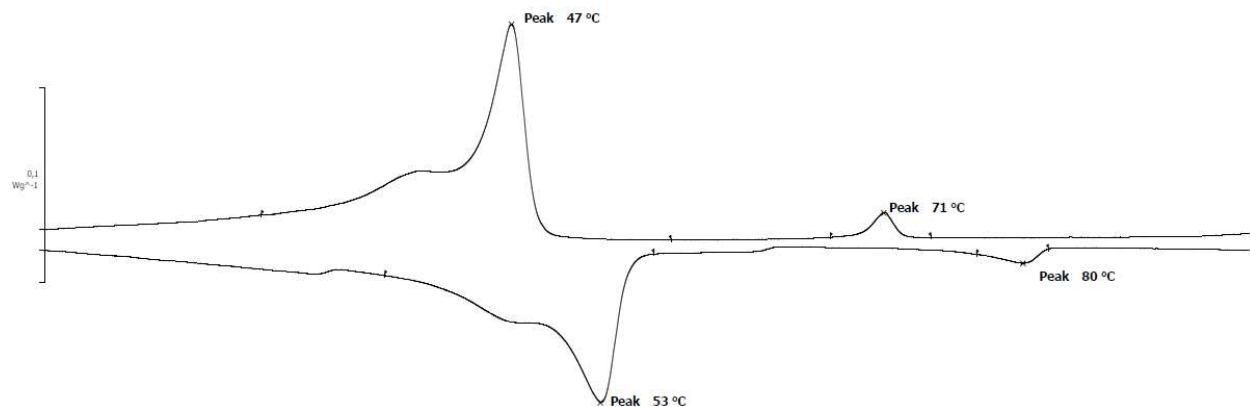


Abbildung 7: DSC-Analytik zur Untersuchung des Schmelzverhaltens der Matrixkomponente CSE.

b) Auswahl und Synthese der Strukturkomponente

Als Basis für die Strukturkomponente der Beschichtungsformulierung wurden Mono-, Di und Triester der Stearinsäure ausgewählt, um eine strukturelle Ähnlichkeit mit der polymeren Matrix zu gewährleisten. Die ausgewählten Wachse Ethylstearin (ES), Ethylenglykoldistearat (EGDS), Alkylketendimer (AKD) und Tristearin (TS) wurden hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens mittels DSC untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Alle vier Wachse schmelzen über Raumtemperatur, liegen also in der Beschichtung in kristalliner Form vor. Gleichzeitig liegen bei allen vier potentiellen Strukturkomponenten die Schmelzpunkte in einem Temperaturbereich zwischen 35 und 78 °C, wodurch eine thermische Regeneration bei moderaten Bedingungen, beispielsweise in der Trockenpartei papierverarbeitender Maschinen, ermöglicht wird.

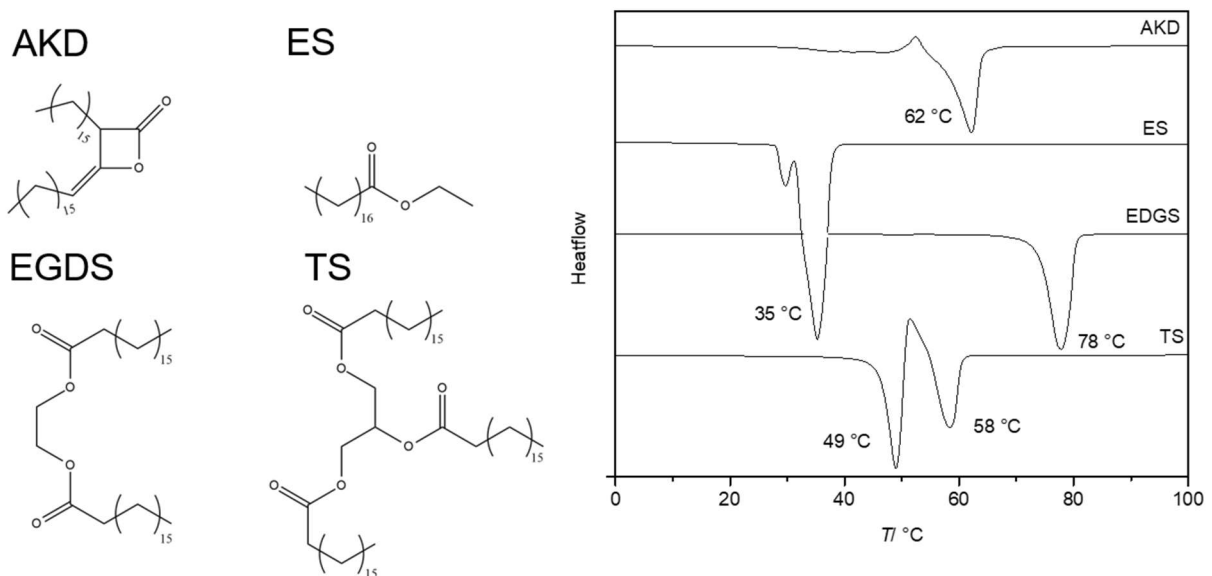


Abbildung 8: Chemische Strukturen und Ergebnisse der DSC-Analyse der Wachse AKD (Alkylketendimer), ES (Ethylstearin), EGDS (Ethylenglykoldistearat) und TS (Tristearin).

Für eine erste Abschätzung der Funktionalität der einzelnen Strukturkomponenten wurden diese in Kombination mit dem Matrixpolymer CSE im Verhältnis 80:20 aus Toluol auf Papier appliziert und anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) näher untersucht. Die Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 9 zeigen lediglich bei der Verwendung von AKD und EGDS die Bildung kristalliner Bereiche auf (rot umrandet). ES und TS sind dementsprechend ungeeignet um superhydrophobe, regenerierbare Beschichtungen zu erzeugen. Da EGDS in den Aufnahmen eine stärkere Strukturbildung zeigte, wurde dieses Wachs als Strukturkomponente für weitere Versuche im Rahmen des Projekts genutzt.

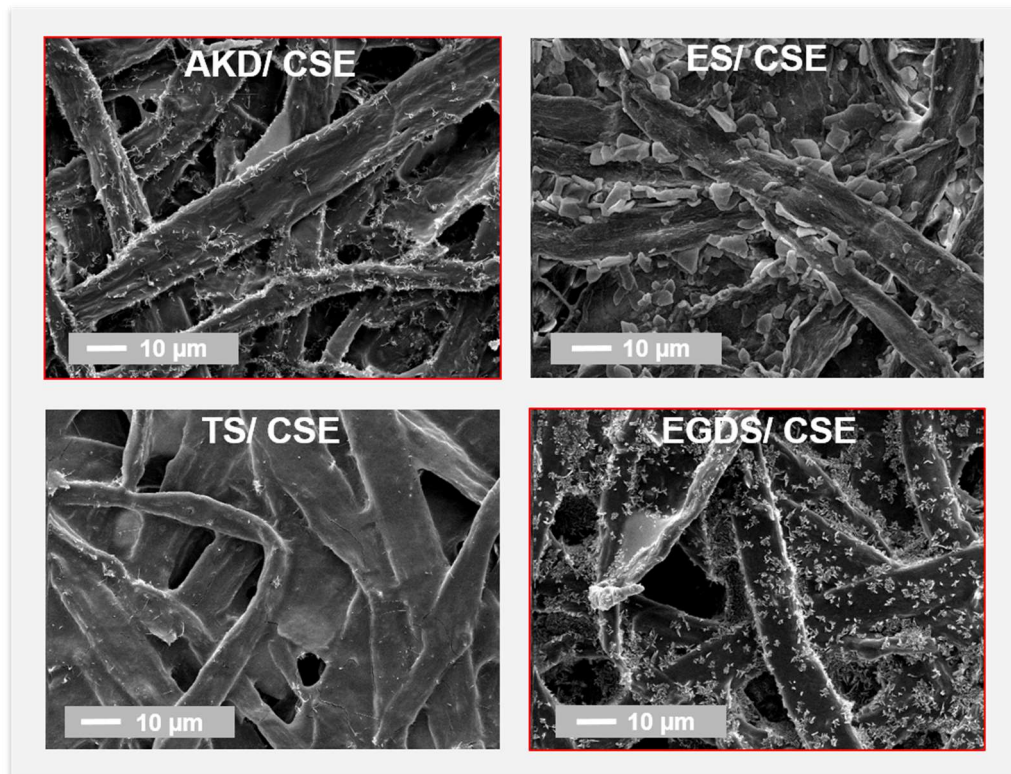


Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Beschichtungsformulierungen (jeweils 80 % Strukturkomponente AKD, ES, TS bzw. EGDS und 20 % Matrixkomponente CSE) auf Papier.

Im Folgenden wurden verschiedene Verhältnisse von Matrix- und Strukturkomponente auf deren Eignung zur Ausbildung kristalliner Mikrostrukturen untersucht. Es zeigte sich, dass bereits 5 % der CSE-Matrix ausreichen, um eine Kristallisation zu induzieren. Dies ist insbesondere von Vorteil, da die Strukturkomponenten (Wachse) bereits kommerziell erhältlich sind, während die Matrixkomponente (CSE) noch nicht im kommerziellen Maßstab synthetisiert wird und somit die Anwendung limitiert.

Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses wurden weitere Wachse hinsichtlich ihrer Kristallisationsfähigkeit mit CSE untersucht. Die Heizkurven aus DSC-Messungen sowie REM-Aufnahmen der Gemische mit 95 wt% Wachs sind in Abbildung 10 dargestellt. Auf diesen ist zu erkennen, dass sich die weiter untersuchten Wachse hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens nicht für den Einsatz als Matrixkomponente für das superhydrophobe Coating eignen. Die DSC-Kurven sowie die REM-Aufnahmen zeigen keine definierten Kristallite.

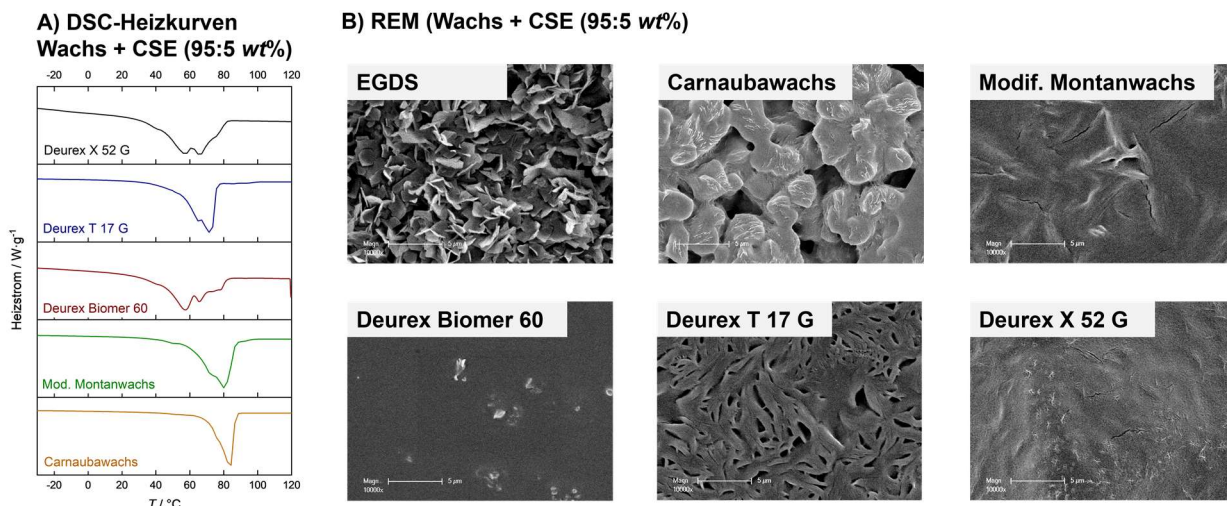


Abbildung 10: DSC-Heizkurven (A) sowie REM-Aufnahmen (B) von Wachs-CSE-Gemischen (95:5 wt%).

c) Upscaling

Im Rahmen des Synthese-Upscalings wurden zudem mehrere Optimierungen der Reaktionsparameter vorgenommen, um die Wirtschaftlichkeit der CSE-Synthese zu verbessern. Ausgehend von der originalen Vorschrift erfolgte wie aus Tabelle 2 zu entnehmen eine Reduktion des erforderlichen Lösungsmittels um 50 % sowie die Reduktion des Edukteinsatzes Stearinsäurechlorid und der Reaktionszeit um jeweils 33 %. Der Erzielte DS des Esters erwies sich als leicht reduziert, wobei nach wie vor ein thermoplastisches Material erhalten wurde.

Tabelle 2: Reaktionsparameter für die CSE-Synthese-Optimierung und das Upscaling.

	MCC	Lösungsmittel (Pyridin)	Reaktions- zeit	Stearoyl- chlorid	DS (via EA)
Originale Synthese	0,9991 g	30 ml	60 min	11,20 g (6 eq.)	2,95
Optimierung	0,9991 g	15 ml	40 min	7,47 g (4 eq.)	2,69
Scaleup der Optimierung	6,9937 g	105 ml	40 min	52,29 g (4 eq.)	2,77

Durch Multiplikation der Einsätze mit dem Faktor 7 konnte in einer Scaleup-Synthese letztendlich eine Ausbeute von 39,77 g gereinigten CSE's dargestellt werden. Das Material war sowohl optisch wie auch chemisch gleichwertig zu den über die herkömmliche Route synthetisierten Proben und erwies sich ebenfalls als kristallisationsfähig in Kombination mit dem EGDS-Wachs. (Abbildung 11)

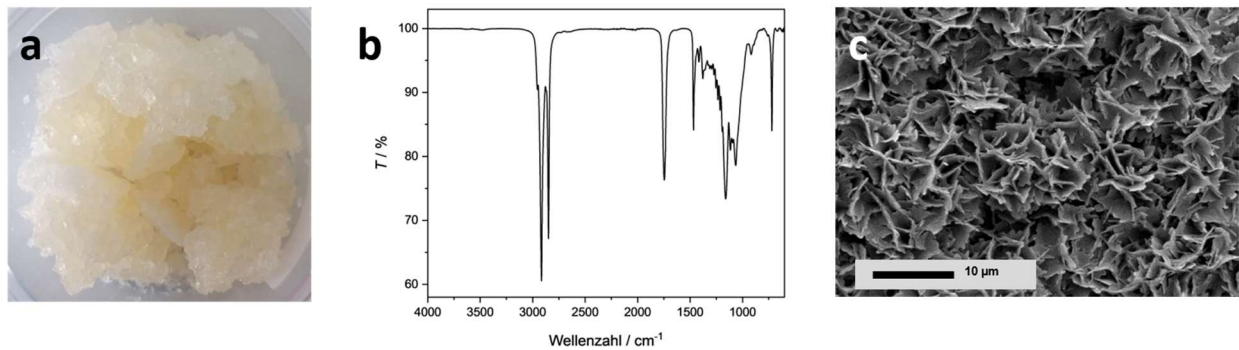


Abbildung 11: Optische Erscheinung (a) und IR-spektroskopischer Beleg der chemischen Identität/Reinheit (b) des im Großansatz synthetisierten CSE's. REM-Aufnahme zum Nachweis der Kristallisationsfähigkeit trotz des leicht reduzierten Substitutionsgrades.

5.2. Dispersionsformulierung

a) Labormaßstäbliche Dispersionsformulierung

Im Rahmen des Forschungsprojekts sollte eine möglichst hoch konzentrierte, stabile wässrige Dispersion aus der im Vorfeld ausgewählten Materialkombination (95 % Ethylenglykoldistearat + 5 % Cellulose-Stearinsäureester) erzeugt werden. Als geeignetes Verfahren wurde hierfür die Emulgierung der geschmolzenen Komponenten in Wasser (Schmelzdispergierung) ausgewählt. Dabei wurde neben den Prozessparametern auch die Additivierung mit verschiedenen Dispergieradditiven (Emulgatoren, Schutzkolloide) untersucht. Für Vorversuche kam zunächst ein Rotor-Stator-System zur Anwendung, bevor größere Ansätze mit einer Schmelzdispergierereinrichtung erzeugt wurden.

Die beiden Komponenten, EGDS und CSE wurden zunächst einzeln dispergiert um nachfolgend durch Mischung eine Dispersion aus beiden Komponenten zu erzeugen. Für die Stabilisierung der Wachs- bzw. Polymerpartikel notwendige Additive wurden vorzugsweise in biobasierter Form beschafft um möglichst vollständig auf petrochemische Erzeugnisse verzichten zu können. Demzufolge wurde als Schutzkolloid kationische Stärke ausgewählt, welche auch in kommerziellen Wachsdispersionen Anwendung findet. Als Tenside wurden Lignosulfonsäure und Sorbitanmono-octadecanoat (ein Zucker-basiertes, für Lebensmittelkontakt zugelassenes Tensid) eingesetzt.

Dispergierung von EGDS

Für die Dispergierung des geschmolzenen Wachses wurde zunächst ein ULTRA-TURRAX®, also eine Dispergierereinheit basierend auf Rotor-Stator-System, verwendet. Das geschmolzene Wachs liegt zunächst über der wässrigen Phase vor und wird anschließend in dieser emulgiert, wobei 10 min Dispergierung bei 20.000 U/min sich als optimale Versuchsbedingungen erwiesen. Als kritischster Schritt der Dispergierung erwies sich der anschließende Abkühlungsprozess, bei dem die emulgierten Wachströpfchen in den festen Aggregatzustand übergehen. Um die Dispersion hierbei stabil zu halten, muss zwingend eine erneute Vereinigung der Wachströpfchen verhindert werden. Dieser Fall tritt sowohl bei Rühren während des Abkühlens als auch aufgrund eines zu langsamen Abkühlens ein (siehe Abbildung 12). Dementsprechend sollte der Abkühlprozess möglichst bewegungsfrei und schnell erfolgen.

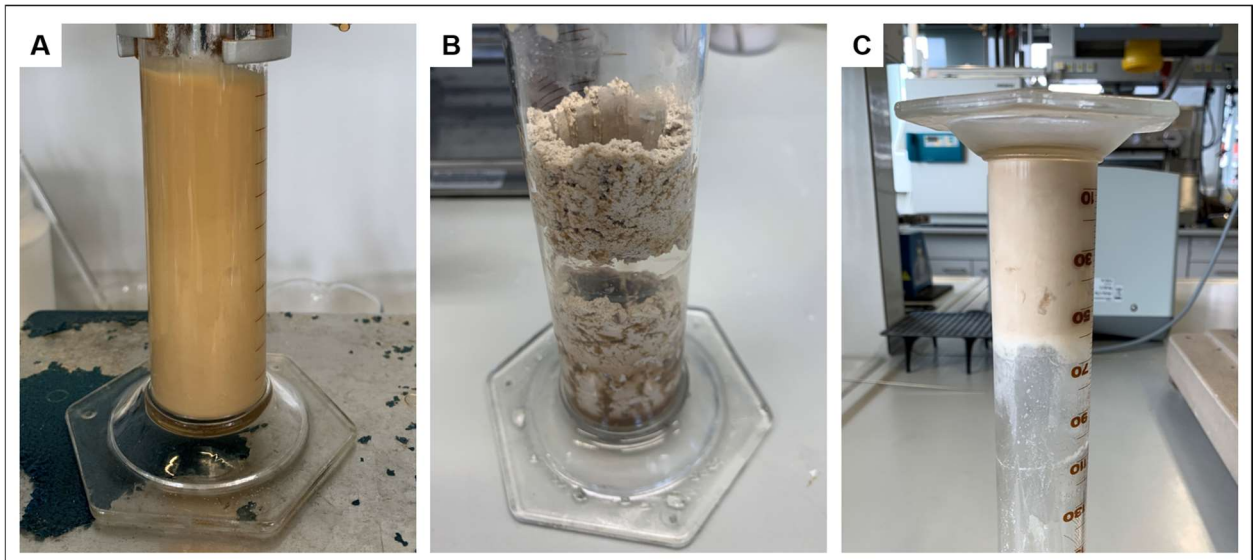


Abbildung 12: Probleme während des Abkühlprozesses der EGDS-Dispersion (A): wird die heiße Dispersion während des Abkühlprozesses gerührt (B), oder findet dieser Prozess zu langsam statt (C), fällt die Strukturkomponente aus und die Dispersion verliert ihre Fließfähigkeit.

Auf diese Weise konnten EGDS-Dispersionen mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-% erhalten werden, welche im Folgenden mit variierenden Anteilen kationischer Stärke (Schutzkolloid) und Lignosulfonsäure (Tensid) versetzt wurden:

Tabelle 3: Stabilisierung der unterschiedlichen EGDS-Dispersionen mit Schutzkolloid und Tensid.

Ansatz	Kationische Stärke	Lignosulfonsäure
1	0,1250 g (pro g EGDS)	0,0500 g (pro g EGDS)
2	0,0625 g	0,0500 g
3	0,0313 g	0,0500 g
4	0,0000 g	0,0500 g
5	0,1250 g	0,0250 g
6	0,1250 g	0,0125 g
7	0,1250 g	0,0000 g
8	0,0625 g	0,0250 g

Die verschiedenen Dispersionen wurden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen näher untersucht (dargestellt in Abbildung 13). Dabei stellte sich heraus, dass nicht in allen Dispersionen separierte Partikel vorliegen. Das beste Ergebnis lieferte Dispersion 3 (0,0313 g kat. Stärke und 0,05 g Lignosulfonsäure pro Gramm EGDS).

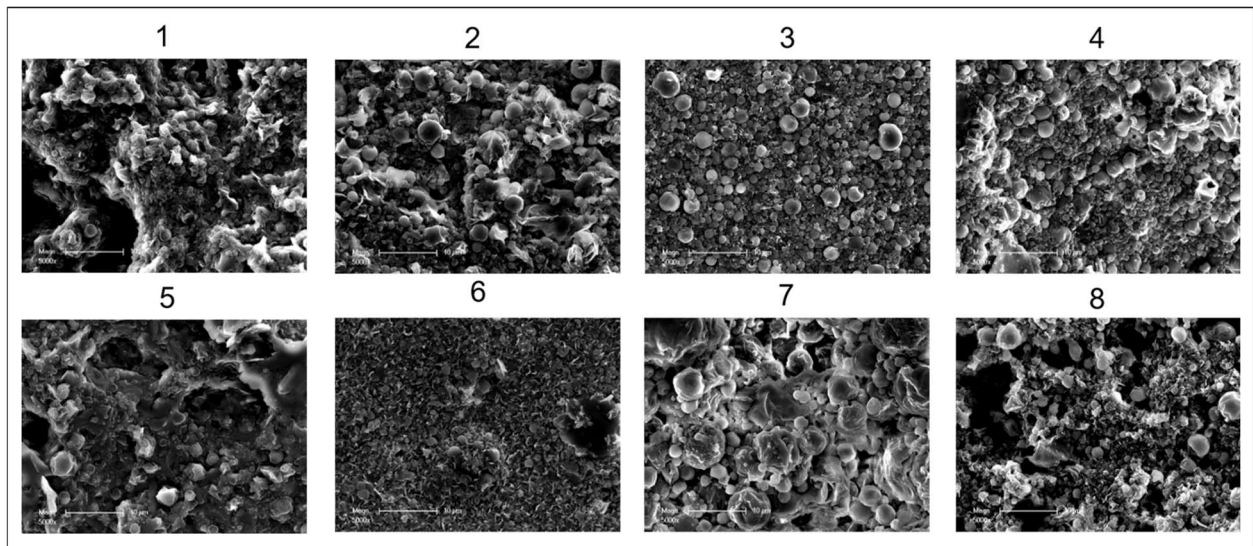


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der EGDS-Dispersionen.

Dispergierung von CSE

Die Dispergierung der Matrixkomponente erfolgte analog der Dispergierung von EGDS in Wasser. Hierbei wurden CSE-Dispersionen mit 10 und 20 Gew.-% CSE hergestellt:

Tabelle 4: Formulierung der reinen CSE-Dispersionen.

Material	Versuch 1 (20 Gew.-%)	Versuch 2 (10 Gew.-%)
Wasser	50 ml	50 ml
Kationische Stärke	0,390 g	0,390 g
Lignosulfonsäure	0,635 g	0,625 g
Cellulose-Stearinsäureester	12,5 g	6,25 g

Beide Versuche führten nicht zur erfolgreichen Dispergierung von CSE, da CSE auch oberhalb des Schmelzpunkts eine hochviskos vorliegt und sich somit nicht für eine Schmelzdispergierung eignet. Auch ein Vorwärmen des Dispergierschäfts oder eine langsamere Zugabe führten nicht zu einer erfolgreichen Dispergierung. Infolgedessen wurde die gemeinsame Dispergierung von EGDS und CSE untersucht. Dies ist für die technische Anwendung die sinnvollere Methode, schließt allerdings Versuche mit unterschiedlichen Schichtungen von EGDS und CSE aus, welche für ein grundsätzliches Verständnis der Funktionalität von Nutzen gewesen wären.

Dispergierung von EGDS/CSE-Mischungen

Um die im vorherigen Abschnitt beschriebene Problematik bei der Dispergierung von CSE zu umgehen, wurde zunächst geschmolzenes CSE in flüssigem (geschmolzenen) EGDS gelöst. Hierzu wurden beide Komponenten bei 90 °C unter Rühren gemischt, bis das gelbe CSE vollständig im Wachs gelöst ist (siehe Abbildung 14). Ausgehend von dieser Mischung erfolgt die Dispergierung zusammen mit den ausgewählten Additiven in Wasser.

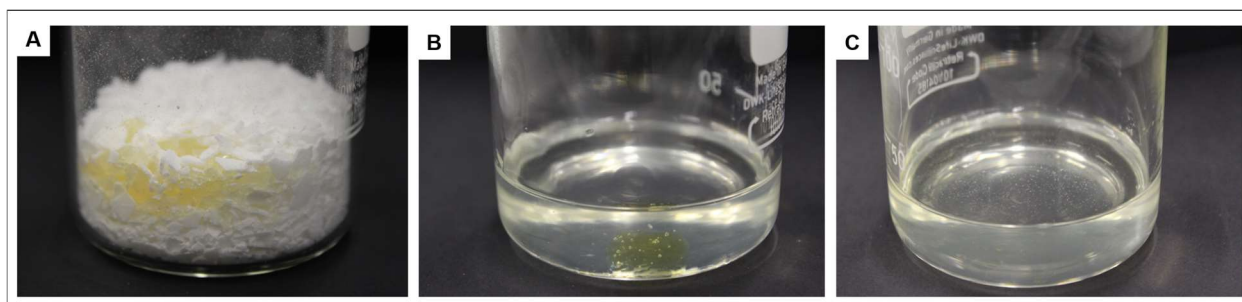


Abbildung 14: Durch Erhitzen einer Mischung aus EGDS und CSE (im Verhältnis 95/5, B) und anschließende Durchmischung wird eine Lösung der Matrixkomponente in EGDS erhalten (C).

Zusätzlich wurden die Einsatzmengen der gewählten Additive angepasst, um eine (im Labormaßstab) erfolgreiche Dispergierung zu realisieren:

Tabelle 5: Formulierung der ersten gemischten EGDS/CSE-Dispersion.

<u>Material</u>	<u>Einsatzmenge</u>
Wasser	50 ml
Kat. Stärke	0,390 g
Tensid	-
CSE	0,625 g
EGDS	11,875 g

Der theoretische Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 20,75 Gew.-%. Dieser wird von den tatsächlich gemessenen 18 Gew.-% jedoch unterschritten, was durch eine bei Abkühlung entstehende Wachsschicht auf der Oberfläche der Dispersion zu erklären ist. Diese kann durch Filtration auf simple Weise entfernt werden und beeinträchtigt die Funktionalität der Dispersion somit in keiner Weise.

b) Optimierung der Dispersion

Um die Dispersion an die Applikationsbedingungen, welche näher in Abschnitt 5.3 beschrieben werden, anzupassen wurden im Folgenden weitere Optimierungsschritte durchgeführt. Zur Stabilisierung der Dispersion wurde, da sich Lignosulfonsäure als nicht geeignet für die gemeinsame Dispergierung von EGDS und CSE erwies, Sorbitanmono-octadecanoat (erhältlich unter dem Handelsnamen SPAN® 60) als Tensid beigefügt.

Tabelle 6: Verbesserte Formulierung der gemischten EGDS/CSE-Dispersion.

<u>Material</u>	<u>Einsatzmenge</u>
Wasser	100 ml
Kat. Stärke	0,780 g
SPAN® 60	0,503 g
CSE	1,250 g
EGDS	23,780 g

Der Feststoffgehalt dieser Dispersion wurde bei 21,9 Gew.-% gemessen. Da dieser Wert sogar über dem errechneten Feststoffgehalt von 20,81 Gew.-% liegt (begründet durch die Messungenauigkeit) ist davon auszugehen, dass im Gegensatz zu der Dispersion ohne Tensid während des Abkühlens keine Wachsschicht an der Oberfläche der Dispersion entsteht.

Die auf diese Weise hergestellte Dispersion ist nicht nur unter Lagerbedingungen stabil, sondern führte auch in ersten Vorversuchen zur Beschichtung von Papier bereits nach einmaligem Abkühlen zur Superhydrophobierung der Papieroberfläche. Ausgehend von dieser stabilen Dispersion wurden eine höhere Viskosität sowie ein möglichst geringer Tensideinsatz angestrebt. Dementsprechend wurde der Stärkeanteil der Dispersion in weiteren Versuchen erhöht, und die eingesetzte Menge SPAN® 60 verringert.

Als vielversprechend erwiesen sich dabei nachfolgende Dispersionen mit einem Tensid-Stärke-Verhältnis von 20/80:

Tabelle 7: Zusammensetzung der finalen Dispersionsformulierungen.

Material	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Wasser	100 ml	100 ml	100 ml
Kat. Stärke	1,20 g	1,60 g	2,00 g
SPAN® 60	0,30 g	0,40 g	0,60 g
CSE	1,25 g	1,25 g	1,25 g
EGDS	23,75 g	23,75 g	23,75 g
FG (exp.)	10,23 %	21,06 %	22,01 %

Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop zeigte, dass bei den drei Dispersionen separierte Partikel vorlagen. Wie erwartet zeigten sich bei Versuch 3 mit höherem Additivgehalt kleinere Partikel, da hier mehr Tensid zur Stabilisierung der Partikeloberfläche zur Verfügung steht. Zur Probe durchgeführte Beschichtungen auf Laborpapier führten mit allen drei Dispersionen zur Erzeugung einer superhydrophoben Oberfläche (bei einer Schichtdicke von 20 µm auf 100 g/m² Laborpapier).

Da Dispersion 3 den geringsten Verlust an Feststoff während des Abkühlens zeigt, also die stabilste der drei Dispersionen darstellt, wurde diese Dispersion für die Herstellung größerer Mengen für die nachfolgende Papierbeschichtung ausgewählt.

c) Upscaling

Für das Upscaling der Dispersion wurde die magic PLANT basic der Firma IKA gewählt. Bei dieser handelt es sich um eine Prozessanlage im Labormaßstab zum chargenmäßigen Mischen und Emulgieren von nieder- bis hochviskosen Massen. Dieser ist mit einem Ankerrührer ausgestattet. Für die Dispergierung wurde der ULTRA-TURRAX® T25 aufgesetzt. Um das Fassungsvermögen des Schmelzdispergierers auszunutzen, wurde die optimierte Dispersion 3 aus Abschnitt b) hochskaliert.

Das EGDS und das CSE wurden im magic PLANT bei einer Thermostateinstellung von 95 °C mit dem Ankerrührer mit 100 U/min so lange gerührt, bis das geschmolzene CSE vollständig im geschmolzenen EGDS gelöst war. Das Wasser wurde in einem 2 L Rundkolben mit der kationischen Stärke und dem SPAN® 60 für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß durch den Deckel in den geschlossenen Reaktor zur Wachsmischung gegeben. Der ULTRA-TURRAX® wurde auf das Gerät gesetzt und für 20 min bei 25.000 U/min betrieben. Für eine bessere Durchmischung wurde weiterhin mit dem Ankerrührer gerührt. Die Mischung wurde in ein im Eisbad befindliches Gefäß abgelassen. Nach vollständigem Abkühlen und Filtration wurde der Feststoffgehalt ermittelt. In Abbildung 15 ist der Schmelzdispergierer und der Dispersionsherstellungsprozess gezeigt.

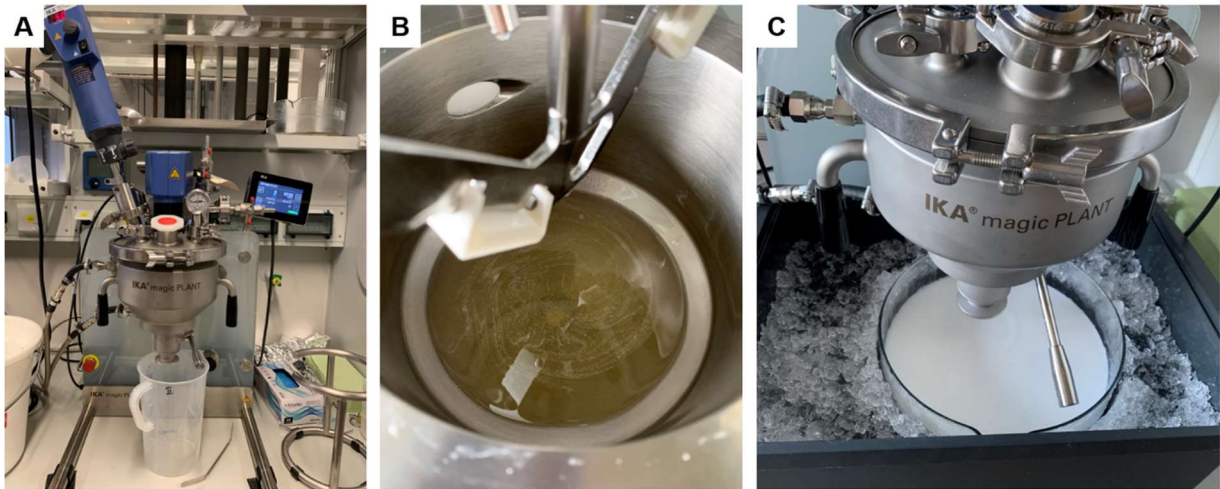


Abbildung 15: Abbildung der magic PLANT basic der Firma IKA (A), Schmelzen und Homogenisieren des EGDS und CSE (95:5 wt%) im Reaktor (B) und Darstellung der abgelassenen Dispersion beim Abkühlen im Eisbad (C).

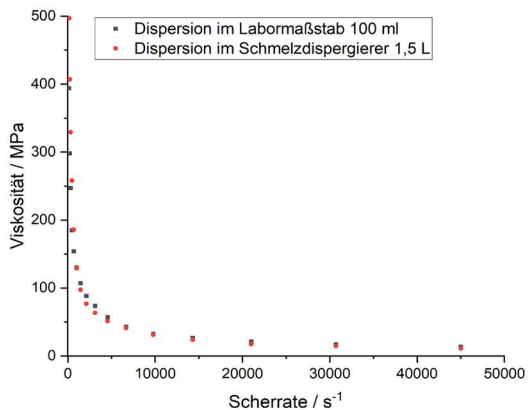
Die Zusammensetzung der Dispersion aus dem Upscaling sowie der erhaltene Feststoffgehalt ergeben sich aus Tabelle 8.

Tabelle 8: Zusammensetzung der finalen Dispersion im Labormaßstab und für das Upscaling.

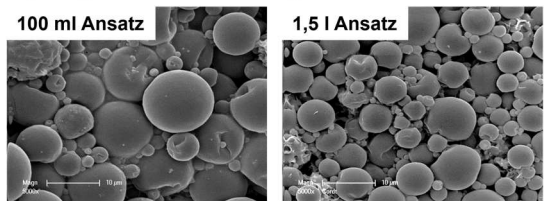
Material	Dispersion 3	Upscaling
Wasser	100 ml	1,50 l
Kat. Stärke	2,00 g	30,00 g
SPAN® 60	0,50 g	7,50 g
CSE	1,25 g	18,80 g
EGDS	23,75 g	356,00 g
FG (theo.)	22 %	22 %
FG (exp.)	22,01 %	21,20 %

Wie im Labormaßstab erfolgte kaum Verlust von Feststoff und es wurde eine stabile Dispersion erhalten. Die erhaltene Dispersion aus dem Upscaling wurde vergleichend mit der im Labormaßstab formulierten Dispersion auf ihre rheologischen Eigenschaften sowie die Partikelbildung untersucht. Anschließend wurden die Beschichtungseigenschaften hinsichtlich der Benetzbarkeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 zusammengestellt.

A) Vergleich der Rheologie



B) Vergleich Partikelbildung



C) Beschichtungseigenschaften

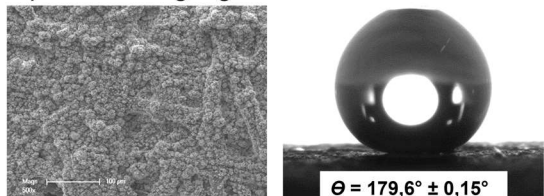


Abbildung 16: Vergleichende Untersuchung der Dispersion aus dem Upscaling mit der im Labormaßstab formulierten Dispersion hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften(A) und der Partikelbildung (B).

Die Ergebnisse zeigen ein erfolgreiches Upscaling der im Labormaßstab entwickelten Dispersion. Die rheologischen Eigenschaften sind identisch und die Partikelbildung analog. Mit der Dispersion aus dem Upscaling konnte ein Kontaktwinkel von annähernd 180° erreicht werden.

Die Dispersion wurde hinsichtlich ihrer Partikelgröße bei Lagerung² mittels Laserbeugung untersucht. Die Partikelgrößenverteilung bleibt über den untersuchten Zeitraum konstant, es zeigt sich keine verstärkte Agglomeration bei längerer Lagerung (Abbildung 17).

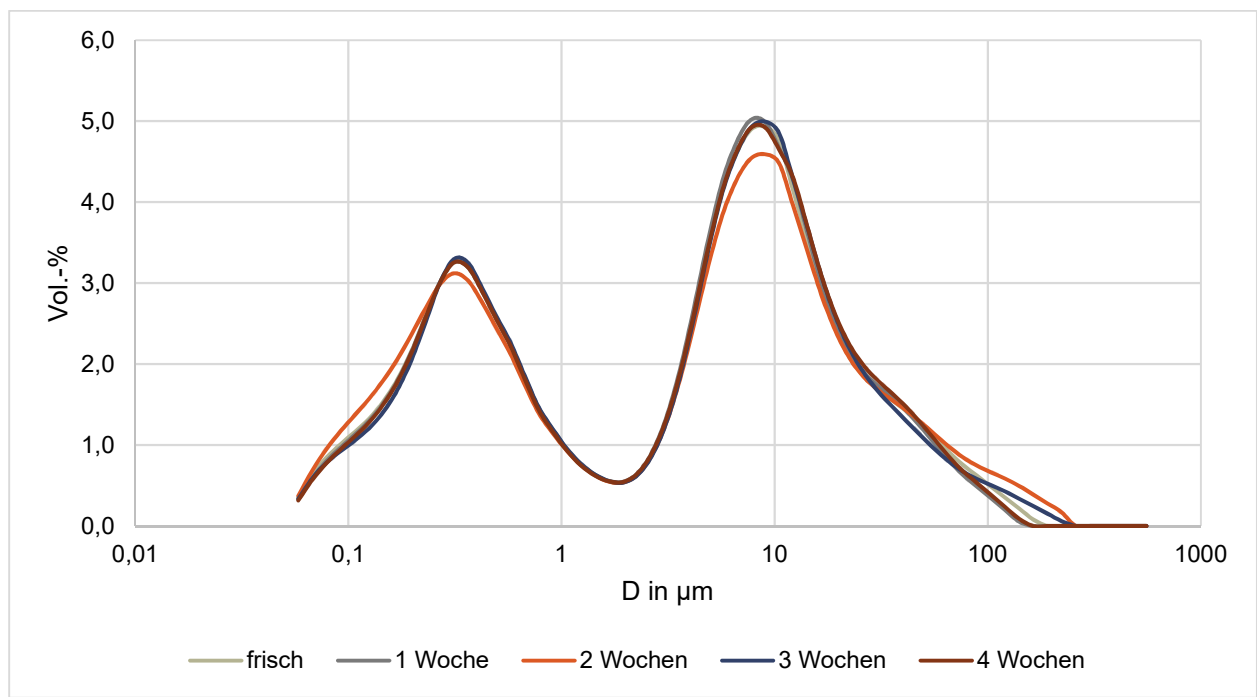


Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung (Vol.-%) der Dispersion nach Herstellung und nach 1, 2, 3 bzw. 4 Wochen Lagerung.

² bei 4 °C im Dunkeln

5.3. Papierbeschichtung

a) Charakterisierung der Substrate

Neben verschiedenen Papieren, die für den Einsatz in Konstruktionsmaterialien prädestiniert sind, wie etwa Gipskartondecklagen, Wellpappen- und Wabenplattenrohpapieren oder Holzschliffpapen, wurden Papiere mit abweichendem Eigenschaftsprofil in die Untersuchungen einbezogen, um Rückschlüsse zwischen der Beschichtungseffizienz und der Beschaffenheit des Substrats ziehen zu können.

Ergänzend zu Untersuchungen der Barrierewirkung, die primär einem Vergleich zwischen unbeschichteten und mit der Wachs-Polymer-Dispersion beschichteten Proben dienen, wurden wesentliche (Oberflächen-)Eigenschaften der Substrate ermittelt. Insbesondere die Rauheitsparameter, die Porosität sowie die Wechselwirkung des jeweiligen Substrats mit Wasser stellen potentielle Einflussgrößen auf die Beschichtung bzw. die aus der Beschichtung resultierende Superhydrophobie dar. Nachfolgend sind die Ausgangswerte der Wasserkontaktwinkel (Abbildung 18), Flächenrauheit (Abbildung 19) und Porosität (Abbildung 20) grafisch dargestellt. In Abhängigkeit vom Substrat sind bei allen Parametern deutliche Unterschiede erkennbar. So bewegen sich die Substrate hinsichtlich ihrer arithmetischen Mittenrauwerte (S_a) in Bereichen zwischen 1,0 μm (sehr glatte Substrate, beispielsweise Pergaminpapier und Plakatkarton) und 4,6 μm (Laborpapier).

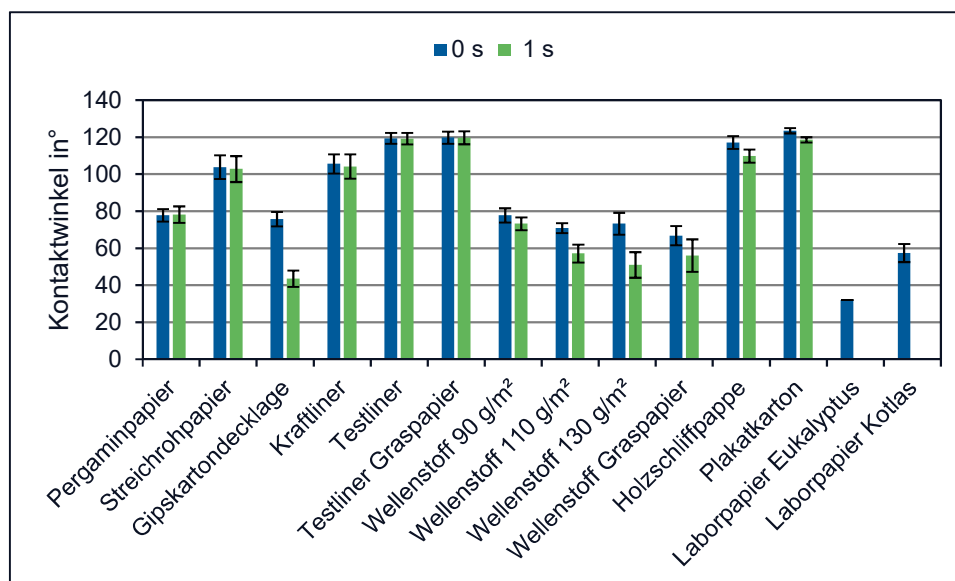


Abbildung 18: Wasserkontaktwinkel der ausgewählten Substrate direkt nach Absetzen des Wassertropfens (0 s) und nach einer Sekunde (1 s).

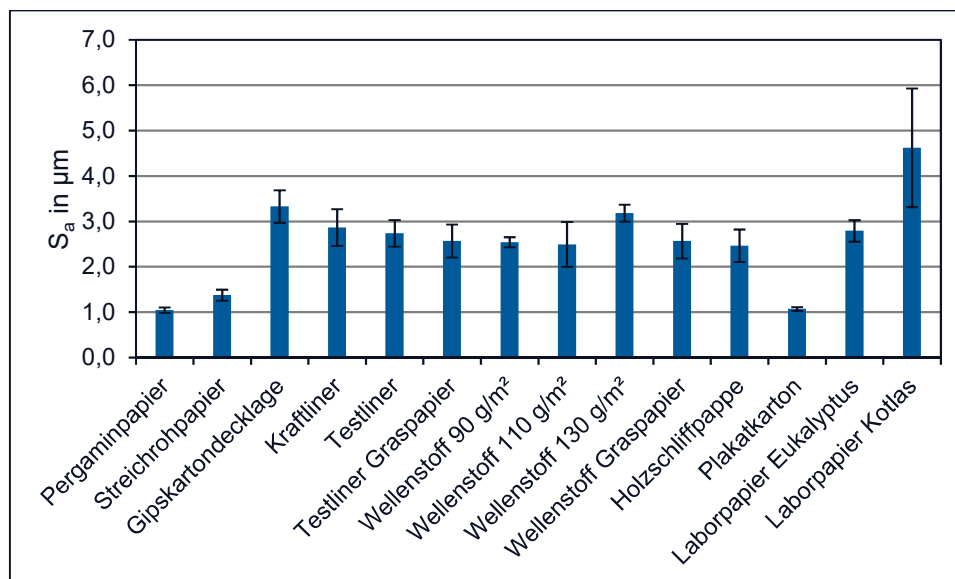


Abbildung 19: Arithmetischer Mittenrauwert der ausgewählten Substrate, ermittelt mittels Fokusvariation aus 10 Einzelmessungen.

Die im Verpackungsbereich üblichen Wellpappen- und Wabenplattenrohapiere liegen dabei zwischen den beiden Werten im Bereich von 2,4 bis 3,3 μm . Auch hinsichtlich des Wasserkontaktwinkels (sowie der freien Oberflächenenergie, nicht gezeigt) sind deutliche Unterschiede erkennbar. Zum einen sind die Substrate teilweise hydrophil (Wasserkontaktwinkel $< 90^\circ$, beispielsweise Wellenstoff, Gipskartondecklage und Laborpapier), teilweise hydrophob (Wasserkontaktwinkel $> 90^\circ$, beispielsweise Holzschliffpappe, Plakatkarton oder verschiedene Liner), zum anderen haben die verschiedenen Substrate ein unterschiedliches Wegschlagverhalten. Während bei den Linern der Wasserkontaktwinkel auch nach 1 s kaum Veränderungen zeigt, nimmt dieser bei den untersuchten Wellenstoffen stark ab. Bei den untersuchten Laborpapieren war aufgrund des schnellen Wegschlages keine Messung nach 1 s Wartezeit möglich.

Die Porosität der Substrate unterscheidet sich ebenfalls deutlich, wobei die höchsten Porenvolumina (und daraus resultierend die größte Porosität) im Falle der Holzschliffpappe sowie des Plakatkartons vorliegen. Beide Substrate unterscheiden sich auch in Flächengewicht (380 und 640 g/m^2) und Dicke (1080 und 870 μm) deutlich von den anderen Substraten (Flächengewichte zwischen 60 und 140 g/m^2 sowie Dicke zwischen 55 und 240 μm , Kraftliner 280 g/m^2 und 400 μm). Die Wellpappen- und Wabenplattenrohapiere liegen (mit Ausnahme des Kraftliners) in der gleichen Größenordnung, für Gipskartondecklage und Laborpapiere sind leicht erhöhte Porositäten festzustellen. Eine Besonderheit stellt das untersuchte Pergaminpapier dar, welches nahezu keine Poren aufweist.

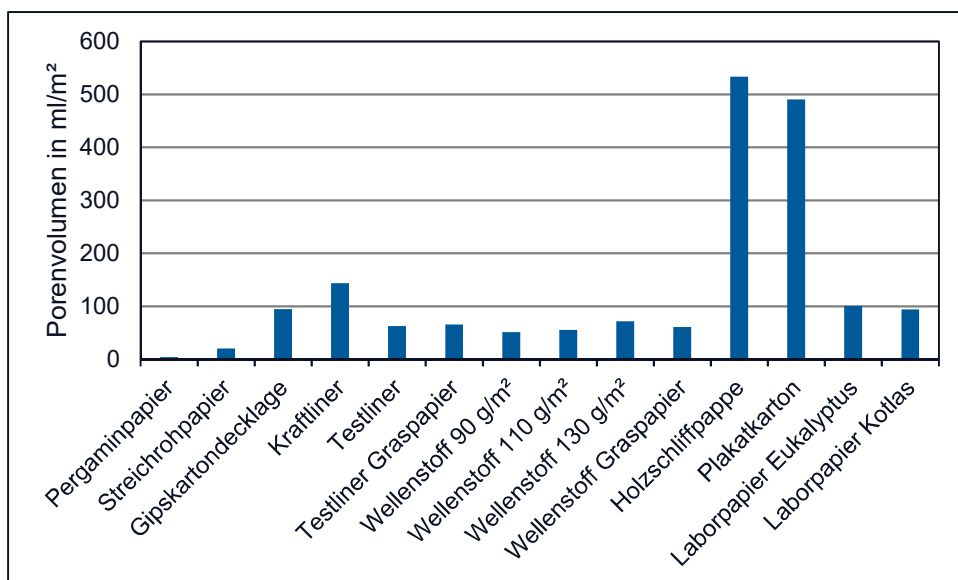


Abbildung 20: Porenvolumina der ausgewählten Substrate, ermittelt mittels Quecksilberporosimetrie. Die Werte entsprechen dem Mittelwert aus zwei Einzelmessungen, folglich wurde keine Standardabweichung eingetragen.

Die Barrierewirkung der Substrate (nicht gezeigt) gegenüber Wasser ist ohne Beschichtung erwartungsgemäß sehr gering. Bei der Untersuchung des Wasseraufnahmevermögens nach Cobb liefern lediglich Pergaminpapier (44 g/m²) und Kraftliner (25 g/m²) ein auswertbares Ergebnis. Auch eine Wasserdampfbarriere im durch die Norm beschriebenen Bereich (max. 200 g/m²*d) existiert lediglich im Fall des Plakatkartons (1,5 g/m²*d). Die Luftdurchlässigkeiten (nicht gezeigt) der Substrate liegen weitestgehend im Bereich zwischen 0 und 5 µm/Pas, lediglich die Laborpapiere zeigen deutlich höhere Werte (beide ~ 45 µm/Pas).

Zusammenfassend zeigten sich verschiedene Paarungen, die mit besonderem Augenmerk auf die jeweilige Eigenschaft des Substrats vergleichend betrachtet wurden.

Tabelle 9: Möglichst breite Abdeckung der Substrateigenschaften durch geeignete Probenpaarungen.

Substrateigenschaft	Beispiel hoch - niedrig
Flächenrauheit	Laborpapiere, Wellpappen-/Wabenplattenroh-papiere – Pergamin-/Streichrohpapier
Kontaktwinkel	Liner/Holzschliffpappe/Plakatkarton – Wellenstoffe/Laborpapiere
Oberflächenenergie	Streichrohpapier – Liner/Plakatkarton
Porosität	Holzschliffpappe/Plakatkarton – Pergaminpapier
Luftdurchlässigkeit	Laborpapiere – Pergaminpapier
Dicke	Holzschliffpappe/Plakatkarton – Pergaminpapier

b) Rakelauftrag

Eine vergleichende Untersuchung zur Beschichtung aller ausgewählten Substrate mit verschiedenen Auftragsgewichten erfolgte zunächst mittels eines Filmziehergeräts. Die Nutzung verschiedener Rakelstäbe ermöglicht hierbei die Steuerung der Nassfilmdicke und somit die Einstellung des gewünschten Auftragsgewichts.

Zudem lässt sich durch eine Anpassung der Geschwindigkeit, mit der sich der gewählte Rakelstab über dem Substrat bewegt, die aufgetragene/in das Papier eingedrungene Beschichtungsmenge beeinflussen (insbesondere bei Substraten, die sehr saugfähig sind spielt dies eine große Rolle).

Die im Vorfeld charakterisierten Substrate wurden zunächst mit Auftragsgewichten von ca. 5 g/m², 10 g/m², 15 g/m² und, falls noch nicht ausreichend ebenfalls 20 g/m² beschichtet, bei einer Temperatur von 105 °C im Trockenschrank getrocknet und hinsichtlich ihres Wasserkontaktwinkels untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgelistet, wobei Papiere als superhydrophob bezeichnet werden, die das Kriterium eines Wasserkontaktwinkels > 150 ° erfüllen. Einzelne Substrate, beispielsweise Wellenstoff mit Auftragsgewichten > 10 g/m² zeigen jedoch Wasserkontaktwinkel nahe 180 ° bzw. erlauben teilweise kein Absetzen des Wassertropfens aufgrund ihrer starken Superhydrophobie.

Tabelle 10: Kontaktwinkel (Wasser) der Substrate in Abhängigkeit des Auftragsgewichtes nach thermischer Regeneration.

Substrat	5 g/m ²	10 g/m ²	15 g/m ²
Pergaminpapier	107,4 ± 2,1 °	133,3 ± 12,3 °	n.b.
Streichrohpapier	129,9 ± 12,9 °	155,2 ± 7,7 °	170,6 ± 10,0 °
Gipskartondecklage	146,5 ± 11,4 °	164,8 ± 12,9 °	157,4 ± 9,4 °
Kraftliner	172,7 ± 7,9 °	165,1 ± 2,7 °	superhydrophob*
Testliner	148,2 ± 7,3 °	166,7 ± 11,7 °	superhydrophob*
Testliner Graspapier	154,3 ± 4,9 °	173,8 ± 8,7 °	n.b.
Wellenstoff 90 g/m ²	n.b.	n.b.	n.b.
Wellenstoff 110 g/m ²	157,4 ± 12,7 °	173,9 ± 11,2 °	165,9 ± 14,2 °
Wellenstoff 130 g/m ²	150,0 ± 10,0 °	145,5 ± 9,5 °	n.b.
Wellenstoff Graspapier	174,9 ± 10,0 °	179,8 ± 0,2 °	n.b.
Holzschliffpappe	142,4 ± 6,3 °	155,2 ± 12,4 °	164,1 ± 12,6 °
Plakatkarton	141,4 ± 8,3 °	156,2 ± 7,8 °	n.b.

* kein Absetzen des Tropfens möglich

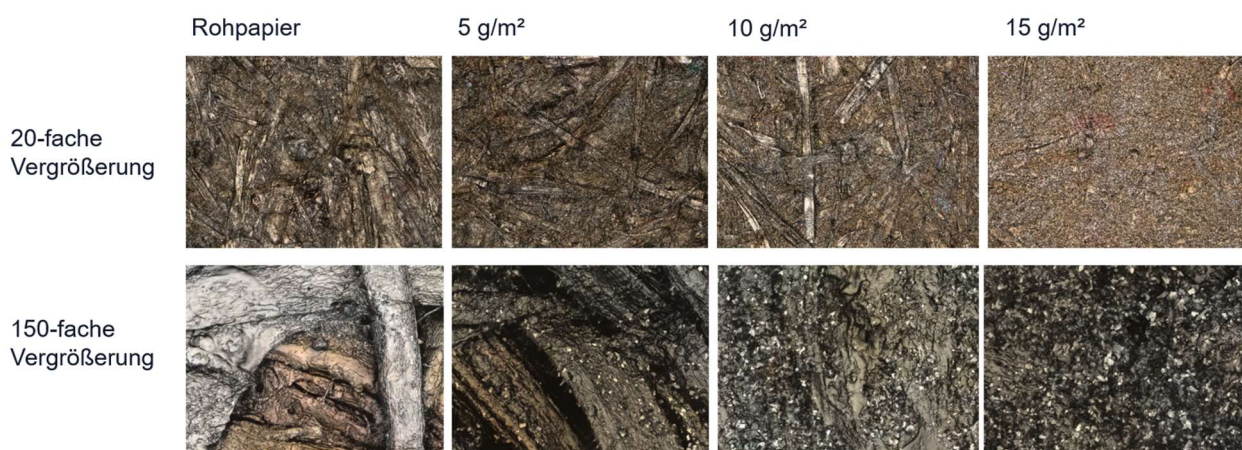


Abbildung 21: Oberflächenaufnahmen eines unbeschichteten sowie mit verschiedenen Auftragsgewichten beschichteten Wellenstoffs bei 20-facher und 150-facher Vergrößerung, angefertigt mit einem Laserscanning-Mikroskop.

Mit einem Laserscanning-Mikroskop wurden Oberflächenaufnahmen der beschichteten Substrate bei verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen und diese im Hinblick auf die Oberflächenrauheit ausgewertet. Die Ergebnisse bei 20-facher und 150-facher Vergrößerung sind beispielhaft für einen Wellenstoff, Kraftliner und ein Streichrohpapier in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt. Während bei 20-facher Vergrößerung kein eindeutiger Trend im Hinblick auf die Oberflächenrauheit festzustellen ist, zeigt sich bei 150-facher Vergrößerung eine steigende Oberflächenrauheit bei steigendem Auftragsgewicht. Die Ausbildung mikrokristalliner Strukturen wird auch durch Oberflächenaufnahmen verschiedener Grammaturen im Vergleich (Abbildung 21) widerspiegelt.

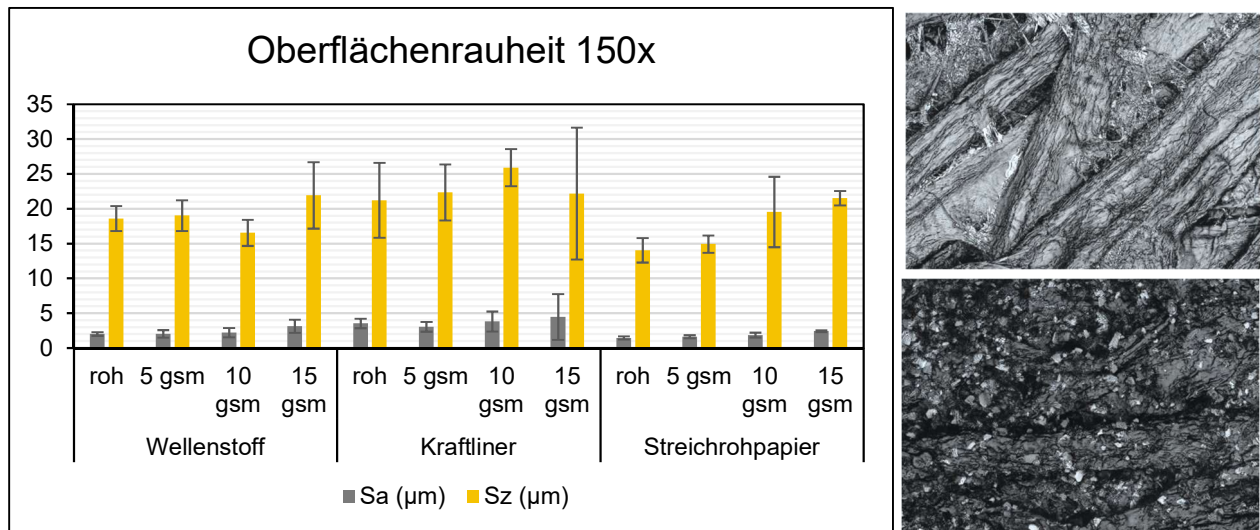


Abbildung 22: Rauheitskennwerte ausgewählter, beschichteter Substrate, basierend auf mit 150-facher Vergrößerung aufgenommener Oberflächenaufnahmen. Rechts: Oberflächenaufnahme eines unbeschichteten Kraftliners (oben) und eines mit 5 g/m² beschichteten Streichrohpapiers.

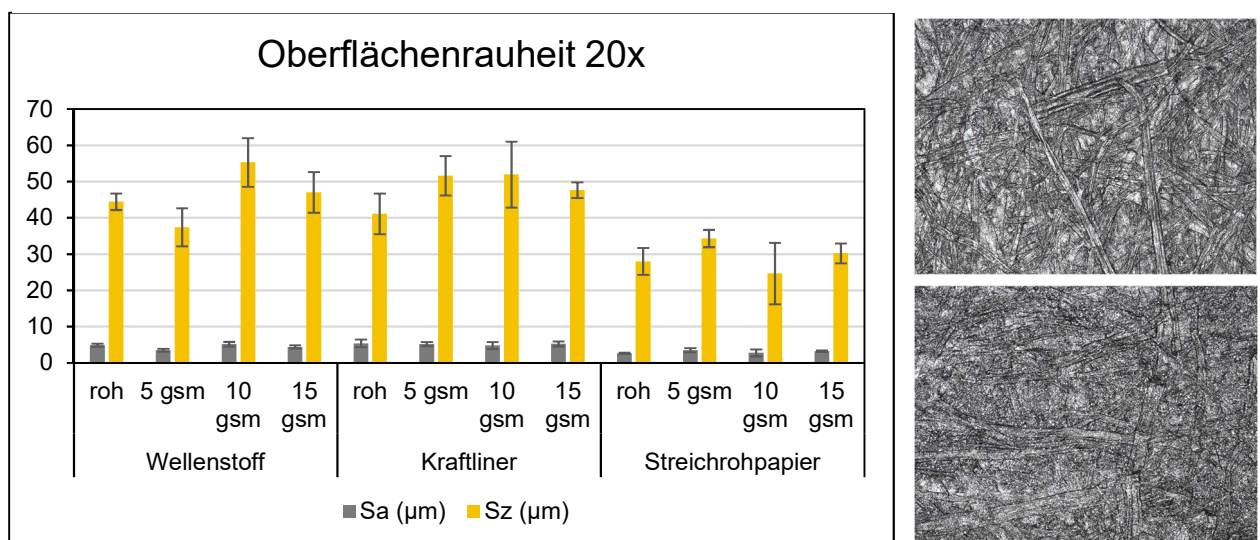


Abbildung 23: Rauheitskennwerte ausgewählter, beschichteter Substrate, basierend auf mit 20-facher Vergrößerung aufgenommener Oberflächenaufnahmen. Rechts: Oberflächenaufnahme eines unbeschichteten Kraftliners (oben) und eines mit 5 g/m² beschichteten Streichrohpapiers.

Beschichtungseffizienz in Abhängigkeit der Substrateigenschaften

Beim Vergleich der erreichten Wasserkontaktwinkel wird deutlich, dass die Beschichtungseffizienz (charakterisiert durch das zur Erreichung der Superhydrophobie notwendige Auftragsgewicht) stark vom Substrat abhängt. Eine hohe Beschichtungseffizienz, d.h. Wasser-Kontaktwinkel $\geq 150^\circ$ bei geringem Auftragsgewicht (5 g/m^2) wird dabei insbesondere bei Substraten erreicht, welche über eine hohe Flächenrauheit verfügen. Dies ist beispielsweise bei den verschiedenen Wellpappenrohpa-pieren (d.h. Wellenstoffen und Linern) der Fall. Weniger raue Substrate, beispielsweise Streichrohpa-piere oder eine Holzschliffpappe³ benötigen deutlich größere Auftragsgewichte zum Erreichen einer superhydrophoben Oberfläche. Obgleich die Laborpapiere über eine hohe Rauheit verfügen, ist die Beschichtung mit geringen Auftragsgewichten bei diesen aufgrund ihrer hohen Porosität/ihres Wegschlagverhaltens nicht möglich.

Da einige Substrate bereits bei geringen Auftragsgewichten von 5 g/m^2 die Bedingung der Superhydrophobie erfüllen, wurde exemplarisch an einem Substrat eine tiefergehende Untersuchung durchgeführt. Ausgewählt wurde hierfür ein Wellpappenrohpa-pier (Wellenstoff einer Grammaturn von 110 g/m^2), da dieses Substrat von besonderem Interesse für eine spätere Anwendung, die Hydrophobierung von Wellpappen in deren Innerem, ist. Es zeigte sich, dass bereits bei einem Auftragsgewicht von 1 g/m^2 eine superhydrophobe Oberfläche ausgebildet wird. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Bestimmung des Auftragsgewichts bei solch geringen Werten durch die Schwankung des Flächengewichts der Substrate stark beeinflusst wird.

Tabelle 11: Finaler Kontaktwinkel in Abhängigkeit des Auftragsgewichtes für den Wellenstoff.

Auftragsgewicht	Wasserkontaktwinkel
1 g/m^2	$168,6 \pm 10,3^\circ$
2 g/m^2	$163,6 \pm 9,6^\circ$
5 g/m^2	$169,6 \pm 12,7^\circ$

Funktionsanalytik der beschichteten Papiere

Neben der Untersuchung des Wasser-Kontaktwinkels und der Rauheit wurden die Papiere im Hinblick auf ihre Wechselwirkung mit Wasser tiefergehend analysiert. So wurde zum einen die Wasseraufnahme mittels Cobb-Test ermittelt, zum anderen die Interaktion mit Wasserdampf anhand der Wasserdampfdurchlässigkeit und mittels Sorptionsmessungen untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse des Cobb-Tests vor und nach Beschichtung mit 10 g/m^2 an vier Substraten dargestellt.

³ Die Bestimmung des Auftragsgewichts erwies sich insbesondere bei der Holzschliffpappe und beim Plakatkarton als schwierig, da die beiden Substrate deutliche Schwankungen in Bezug auf das Flächengewicht aufweisen.

Tabelle 12: Cobb-Werte ausgewählter Substrate im beschichteten und unbeschichteten Zustand.

Substrat		Cobb 60s
Streichrohpapier	unbeschichtet	nicht bestimmbar
	beschichtet (10 g/m ²)	8,0 ± 2,35
Kraftliner	unbeschichtet	25,0 ± 1,17
	beschichtet (10 g/m ²)	10,0 ± 2,36
Wellenstoff (110 g/m ²)	unbeschichtet	nicht bestimmbar
	beschichtet (10 g/m ²)	4,5 ± 1,44
Holzschliffpappe	unbeschichtet	nicht bestimmbar
	beschichtet (10 g/m ²)	10 ± 0,95

An zwei der beschichteten Muster wurde zudem die Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) bestimmt (Kraftliner und Wellenstoff, beide beschichtet mit 5 g/m²). Bei beiden Mustern wurden Werte außerhalb der Norm, d.h. über 200 g/(m² d) beobachtet. Dementsprechend zeigen die beschichteten Papiere, obgleich sie mit einer superhydrophoben Beschichtung ausgestattet sind, keine Barriere gegenüber Wasserdampf.

Des Weiteren erfolgten Sorptionsmessungen an unbeschichtetem und beschichtetem Wellenstoff. Hierfür wurde die relative Luftfeuchtigkeit in 10 %-Schritten bis auf 100 % erhöht. Wie in Abbildung 24 erkennbar, zeigen einseitig oder beidseitig beschichteter Wellenstoff (jeweils 5 g/m²) kaum Abweichungen vom unbeschichteten Rohpapier. Für Anwendung, bei denen eine Gasbarriere gefordert wird, eignet sich die regenerative Wachs-Polymer-Beschichtung demnach nicht, wohingegen das Sorptionsverhalten für Anwendungen in Innenräumen, beispielsweise Pappmöbel sogar in Bezug auf das Raumklima förderlich sein kann.

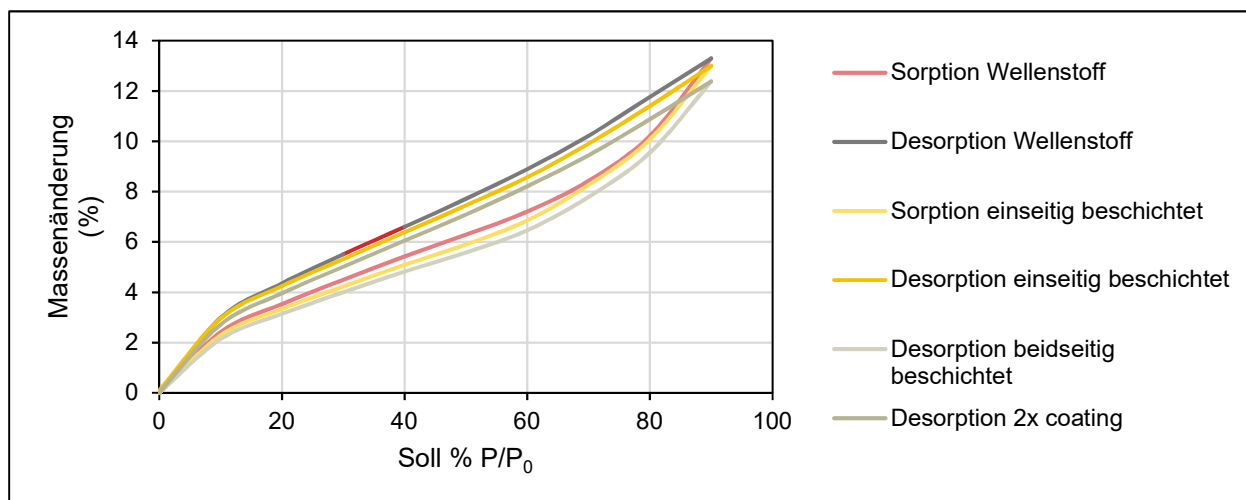


Abbildung 24: Ergebnisse der DVS-Messungen eines Wellenstoffs ohne Beschichtung, mit einseitiger Beschichtung (5 g/m²) und mit beidseitiger Beschichtung (2 x 5 g/m²)

Regeneration/Temperaturbehandlung

Um zu untersuchen, ob sich ein mehrmaliges Aufschmelzen der Wachs-Polymer-Mischung negativ auf die Qualität der Beschichtung auswirkt, etwa aufgrund eines tieferen Eindringens in das Fasergefüge des Substrats, wurde der Wasserkontaktwinkel nach mehreren Heizzyklen (jeweils 2 min bei 105 °C) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 grafisch dargestellt.

Dabei zeigen sich nur geringe Änderungen des Wasserkontaktwinkels direkt nach Beschichtung und Trocknung im Vergleich mit bis zu zehnfach erhitzten Mustern, wobei die Schwankung beim Kraftliner geringer ist als beim verwendeten Streichrohpapier.

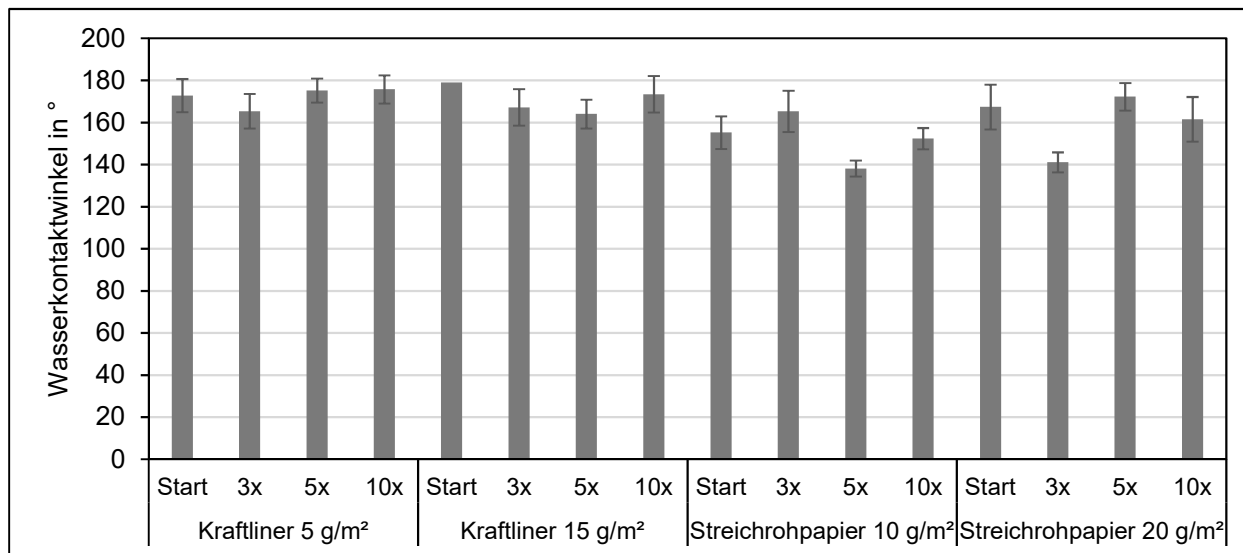


Abbildung 25: Wasserkontaktwinkel verschiedener beschichteter Papiere direkt nach Beschichten, sowie nach mehreren Heizzyklen bei 105 °C.

Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei den Oberflächenaufnahmen (Abbildung 27) bzw. der Rauheitsuntersuchung (Abbildung 26) beschichteter Kraftliner-Proben mittels eines Laserscanning-Mikroskops bei 20-facher Vergrößerung. Bei 150-facher Vergrößerung hingegen zeigt sich insbesondere bei der Probe mit höherem Auftragsgewicht eine optisch wahrnehmbare Veränderung der Morphologie sowie der Oberflächenrauheit.

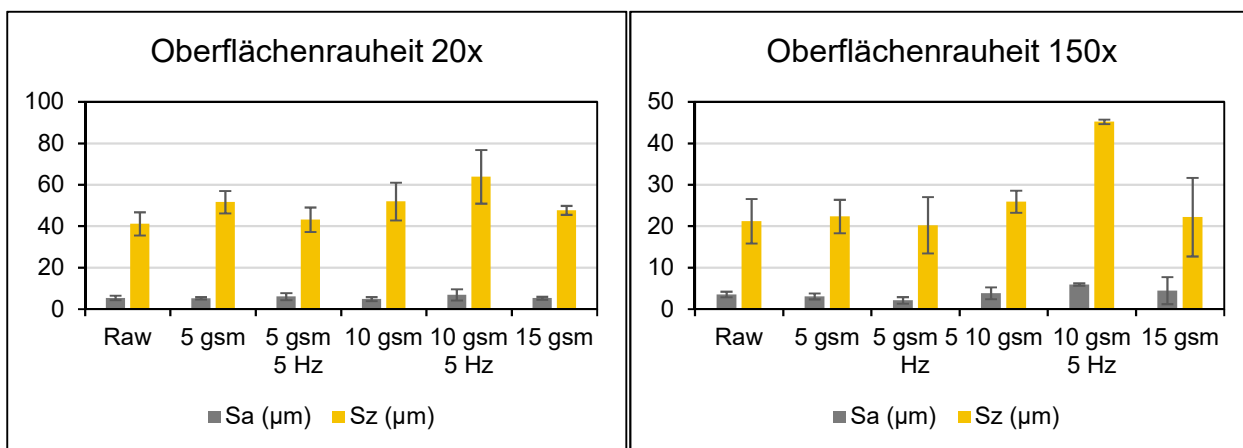


Abbildung 26: Oberflächenrauheit ermittelt mittels Laserscanning-Mikroskop bei 20-facher und 150-facher Vergrößerung.

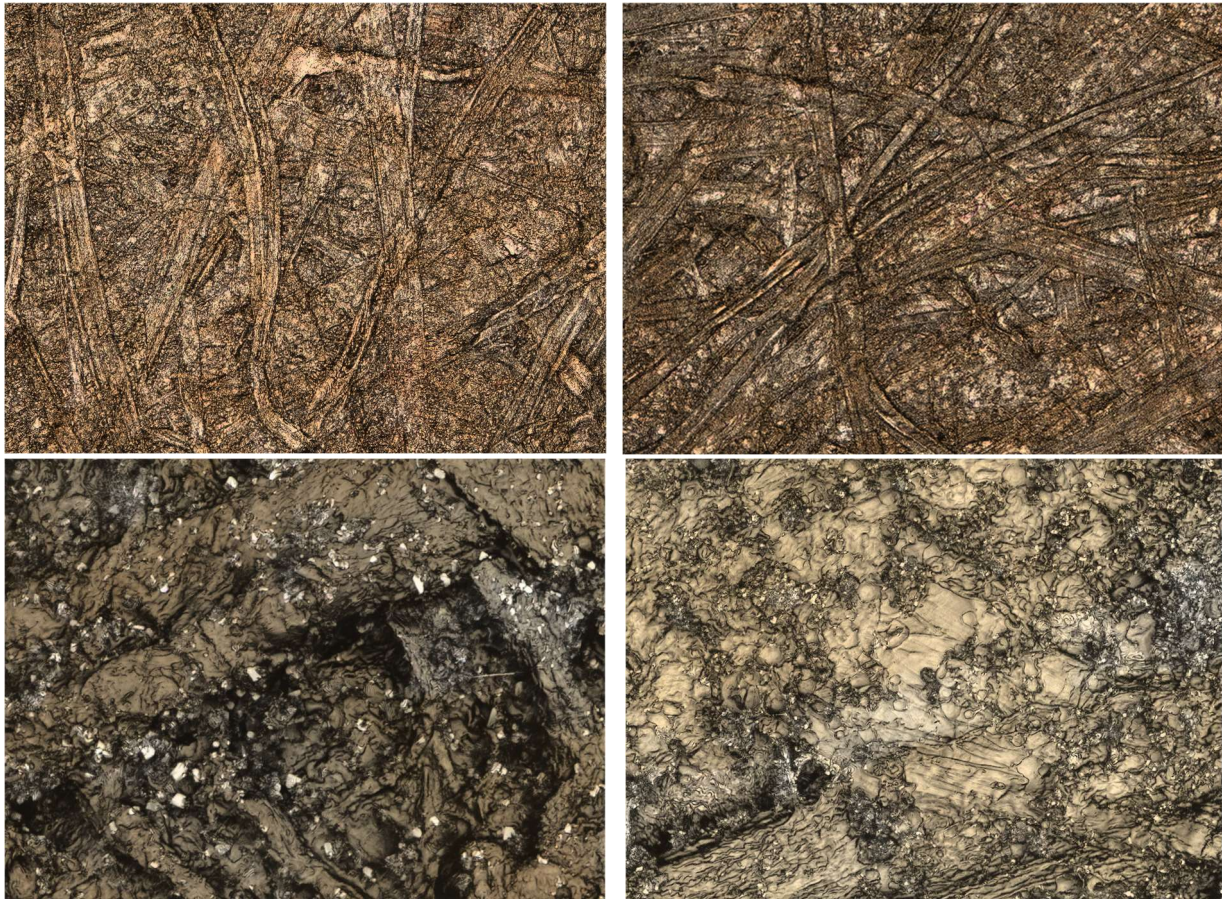


Abbildung 27: Oberflächenaufnahmen eines Laserscanning-Mikroskops bei 20-facher (oben) bzw. 150-facher (unten) Vergrößerung. Beschichteter Kraftliner (Auftragsgewicht 5 g/m²) vor (links) bzw. nach (rechts) fünfmaligem Aufschmelzen der Beschichtung.

Die Ergebnisse aus Abschnitt f) Rezyklierbarkeit bestätigen dieses Ergebnis. Auch hier zeigt sich kein negativer Einfluss mehrfachen Erhitzens.

c) Sprühauftrag

Vergleichend wurden einzelne Substrate mit derselben Dispersion mittels Sprühauftrag mit einer Airbrush-Pistole beschichtet. Die erreichten Auftragsgewichte sowie die zugehörigen Wasserkontaktwinkel der Oberflächen sind in nachfolgender Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Auftragsgewichte und erzielte Wasserkontaktwinkel durch Sprühbeschichtung ausgewählter Papiersubstrate.

Substrat	Auftragsgewicht	Wasserkontaktwinkel
Kraftliner	4 g/m ²	174,5 ± 10,2 °
Gipskartondecklage	5 g/m ²	163,3 ± 9,0 °
Streichrohpapier	13 g/m ²	156,0 ± 26,7 °
Plakatkarton	n.b.	kein Absetzen des Tropfens möglich → superhydrophob

Aus den Ergebnissen, wird deutlich, dass auch mit dieser Methode superhydrophobe Beschichtungen erzeugt werden können. Mit der gewählten Auftragsmethode ist jedoch eine Steuerung des Auftragsgewichts nur sehr ungenau möglich, zudem ist davon auszugehen, dass auch die Dicke der Beschichtung verglichen mit dem Rakelauftrag stark schwankt (was sich auch in den vergleichsweisen höheren Standardabweichungen des Wasserkontaktwinkels widerspiegelt). Mit einer technischen Sprühanlage könnten diese Probleme behoben werden, jedoch war eine Inbetriebnahme einer solchen im Rahmen des Projekts nicht vorgesehen.

d) Rollenauftrag

Dieselbe Dispersion wurde zudem hinsichtlich ihrer Eignung zur Applikation mittels Rollenauftrag an einer Laborbeschichtungsanlage erprobt. Zur Anwendung kam hierbei ein Filmpressenaggregat mit oder ohne vorgeschalteten Rakelstab für die Einstellung der Nassfilmdicke auf der Förderwalze.

Bei beiden Methoden zeigte sich jedoch, dass eine starke Schaumbildung einen gleichmäßigen Auftrag und, daraus resultierend, ebenmäßiges Strichbild verhindert (siehe Abbildung 28). Diese Problematik konnte auch durch weitere Additivierung (Zugabe von Entschäumern und Verdickern) nicht behoben werden.



Abbildung 28: Schaumbildung beim Rollenauftrag mittels SUMET-Coater (links), resultierend in ungleichmäßigem Strich (Mitte, rechts).

Beschichtung im Technikumsmaßstab

Ergänzend zum Rollenauftrag im Labormaßstab wurden Versuche an der Jagenberg Streichmaschine der PTS durchgeführt. Dabei kamen sowohl ein klassischer Rollenauftrag unter Verwendung eines Rollrakels (Abbildung 29) als auch ein Auftrag im Tensioned Web-Verfahren mit einer Schlitzdüse zum Einsatz.

Als problematisch erwies sich hierbei die geringe Stabilität des feuchten Wellenstoffs, welche in Bahnabrissen resultiert. Im Rahmen von Vorversuchen, mit einer durch den projektbegleitenden Ausschuss zur Verfügung gestellten AKD⁴-Dispersion trat dieses Problem nicht auf. Dementsprechend ist die Ursache hierfür insbesondere im verringerten Wasserrückhaltevermögen der CSE/EGDS-Dispersion zu sehen.

⁴ Alkylketendimer

Die Beschichtung eines alternativen Substrates (Faltschachtelkarton) konnte erfolgreich realisiert werden – aufgrund der abweichenden Substrateigenschaften konnte hierbei mit dem rel. geringen Auftrag jedoch keine superhydrophobe Oberfläche erreicht werden. Zudem schwankt das Auftragsgewicht deutlich ($4,99 \pm 2,67 \text{ g/m}^2$).

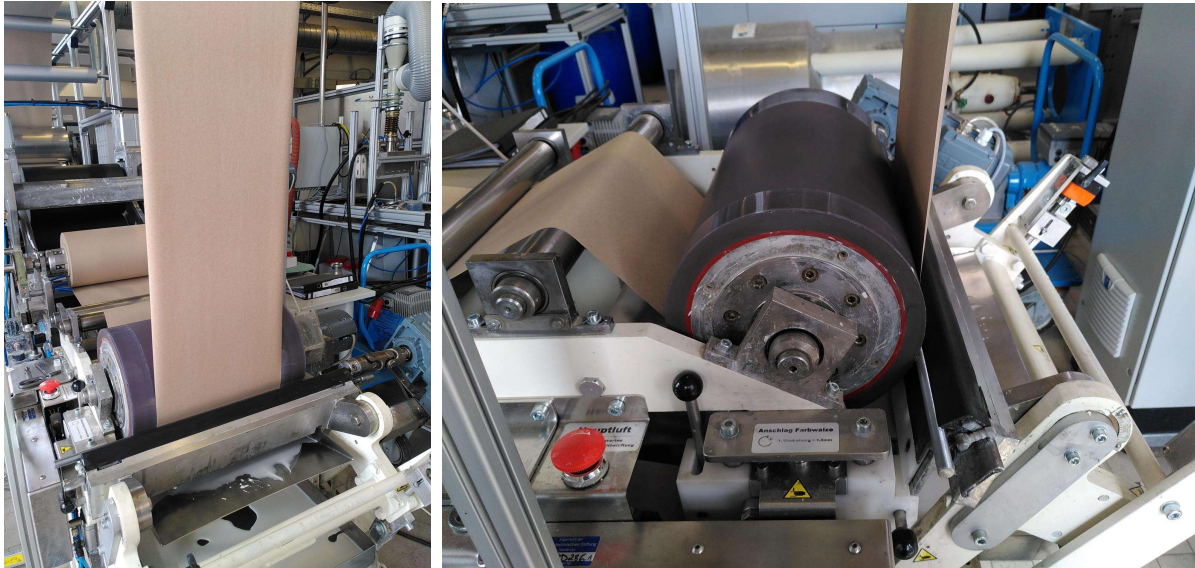


Abbildung 29: Rollenauftrag mit Rollrakel zur Einstellung der Nassfilmdicke.

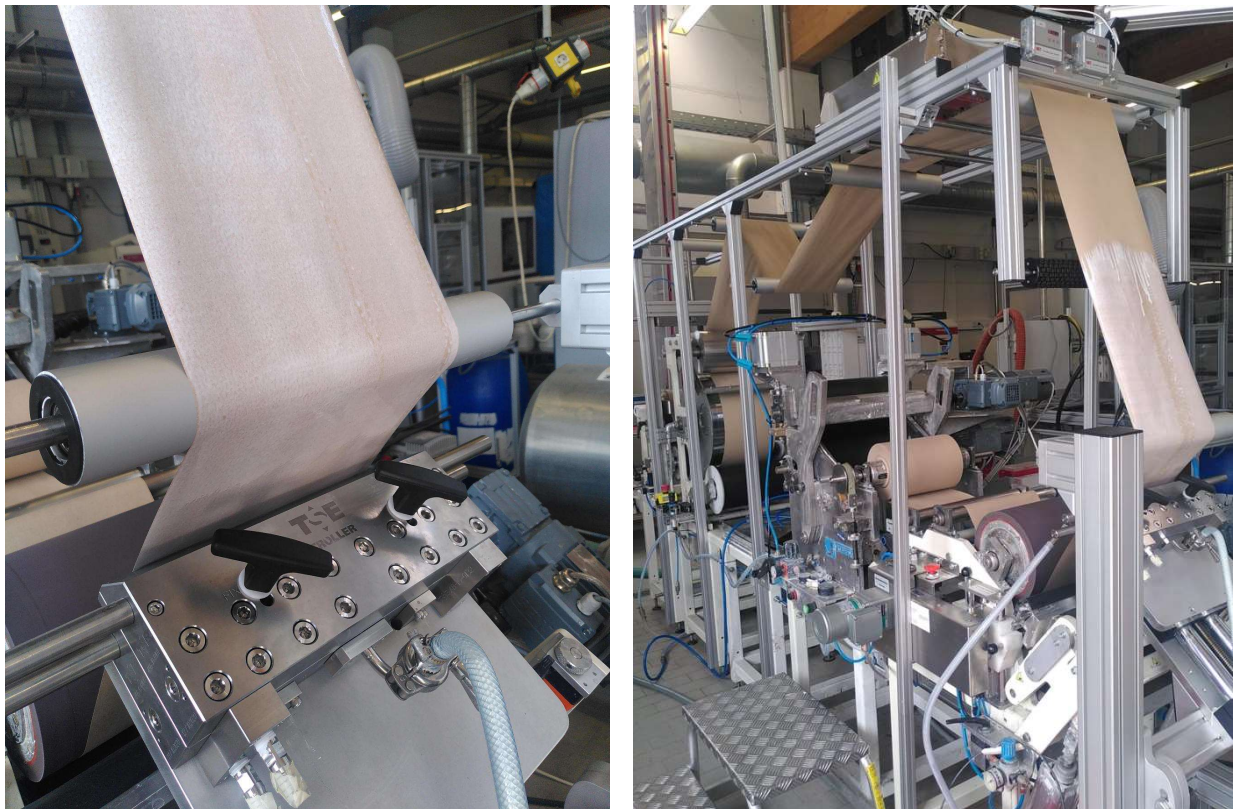


Abbildung 30: Schlitzdüsenauftrag im Tensioned Web-Modus.

Auf dem Wellenstoff (130 g/m²) wurden mittels Schlitzdüsenauftrag Auftragsgewichte von ~ 4 bis ~15 g/m² realisiert. Als Steuergrößen wurden dafür die Rakelgeometrie, der Rakelanpressdruck und die Zugabe von Verdicker (Sterocoll SL) zur Dispersion genutzt. Alle Proben wurden hinsichtlich ihres Wasserkontaktwinkels nach Temperaturbehandlung bewertet. In Tabelle 14 sind die entsprechenden Daten zusammengestellt.

Tabelle 14: Parameter des Schlitzdüsenauftrags mit Auftragsgewicht und Kontaktwinkel der resultierenden Beschichtungen auf Wellenstoff (Muster 9).

Versuch	dynam. Viskosität η	Rakel / Anpressdruck	Auftragsgeschwindigkeit	Auftragsgewicht	Kontaktwinkel
1	~ 50 mPas	C25 / 0,6 bar	2 m/min	3,7 g/m ²	149,3 ± 3,6
2	~ 190 mPas	P16 / 0,8 bar	2 m/min	11,1 g/m ²	136,1 ± 4,9
3	~ 190 mPas	P16 (Rotation 40 U/min)	5 m/min	14,6 g/m ²	157,2 ± 22,9



Abbildung 31: Beschichteter Karton, links: Schlitzdüsenauftrag (Tensioned Web), rechts: Rollenauftrag.

e) Prozessintegration

Die Verarbeitbarkeit der beschichteten Papiere wurde näher untersucht. Hierfür wurden Probedrucke, Verklebungen und Scheuerfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Beschichtete Papiere konnten erfolgreich bedruckt (Probedrucke in Abbildung 32) als auch mit einem handelsüblichen Weißleim (Eukalin 46325 VL, Kunstharzdispersion) verklebt werden.

Zudem erfolgte die Bildung von Wellen im Wellenbildner mit anschließender Messung des Wasserkontaktwinkels. Hierbei konnte gezeigt werden, dass aufgrund der erhöhten Temperatur während der Wellenbildung kein erneutes Erhitzen notwendig ist, um die Superhydrophobie zu gewährleisten.

Tabelle 15: Wasserkontaktwinkel des Wellenstoffs vor und nach Beschichtung sowie nach Prozessierung im Wellenbildner.

Probe	Wasserkontaktwinkel
Wellenstoff, Rohpapier	70,8 ± 2,7 °
Wellenstoff, beschichtet (5 g/m ²)	157,4 ± 12,7 °
Wellenstoff, Wellenbildner	159,5 ± 18,8 °

Des Weiteren zeigten die Papiere auch nach dreimonatiger Stapellagerung (beschwert mit Gewichten) keinerlei Verblockungsneigung.

Entgegen der Antragsstellung wurde eine Demonstratorfertigung im industriellen Maßstab nicht realisiert, da die Wechselwirkung von Wasserrückhaltevermögen der Dispersion und mechanischen Eigenschaften des (feuchten) Wellenstoffs bzw. Saugfähigkeit des Wellenstoffs für Beschichtungsversuche im großtechnischen Maßstab zunächst optimiert werden müsste. Eine Beschichtung auf 30 cm Rollenbreite reicht für die üblichen Anlagen zur Herstellung von Wabenplatten nicht aus. Dementsprechend wurde in Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss ein Demonstrator von Hand gefertigt (Abbildung 32). Versuche zu einer Sprühbeschichtung bei SWAP laufen derzeit und sollen nach Projektende zur Erzeugung größerer Funktionsmuster dienen.

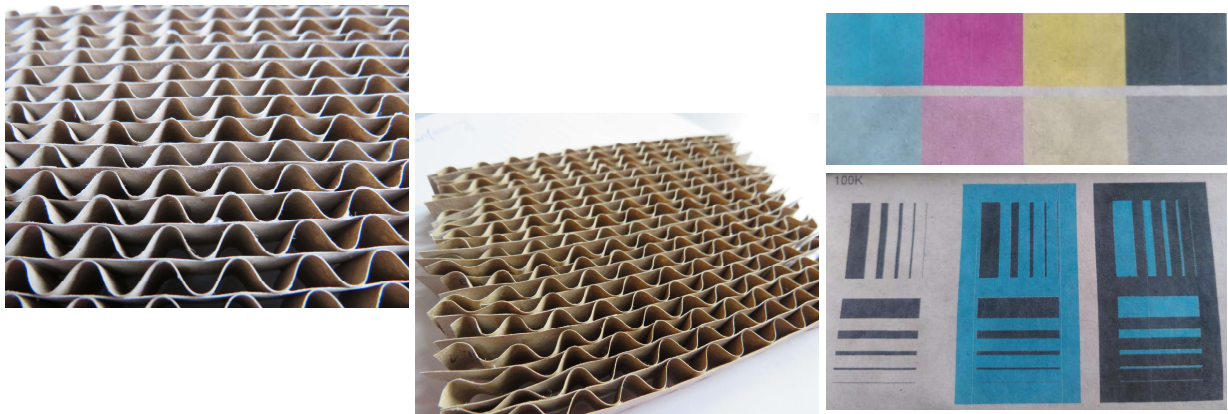


Abbildung 32: Wabenkern-Demonstrator und Probedrucke auf beschichteten Linern.

Bewitterung

Mit Fokus auf die Anwendung der beschichteten Papiere als Konstruktionsmaterial wurde die Dauerhaftigkeit der Materialien durch einen beschleunigten Alterungsversuch geprüft. Zur Anwendung kam in diesem Zusammenhang ein Xenotest Bewitterungsprüfschrank in dem ausgewählte beschichtete Papiersubstrate bei erhöhter Temperatur (50°C) und einer Luftfeuchtigkeit von 50 % für 6 h einer maximalen Strahlendosis ausgesetzt wurden. Nach Abschluss der Prozedur wurden derart behandelte Papiere hinsichtlich ihres Wasserkontaktwinkels und der Regenerationsfähigkeit desselben charakterisiert.



Abbildung 33: Beschichtete Papiermuster vor (links) und nach (rechts) der Xenotest-Bewitterung.

Der superhydrophobe Charakter der Papiere blieb auch während der Bewitterungsprozedur erhalten. Während bei Muster 3 vor und nach Behandlung keine Veränderung des Kontaktwinkels festgestellt werden konnte, zeigten die Muster 6 und 9 einen geringfügigen Abfall des Kennwertes. Durch thermische Regeneration konnten die Oberflächenstrukturen aller Proben aufgefrischt werden, was insbesondere für die beiden letztgenannten Muster zu einer Kontaktwinkelsteigerung um 15 bzw. 10° führte.

Tabelle 16: Kontaktwinkel der Papiere nach Bewitterung und erneuter Regeneration.

Muster	CA nach Bewitterung	CA nach Regeneration
3 (A)	166,3 ± 10,3	165,5 ± 10,6
6 (C)	158,9 ± 4,8	176,3 ± 6,0
9 (B)	165,0 ± 9,3	175,4 ± 5,8

Mechanische Eigenschaften

Die Auswirkung der Beschichtung auf die mechanische Stabilität der ausgewählten Papiere wurde am Beispiel eines Wellenstoffs, beschichtet mit zwei verschiedenen Auftragsgewichten (6 g/m² und 10 g/m²) erprobt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 17: Mechanische Kennwerte beschichteten und unbeschichteten Wellenstoffs.

	Wellenstoff unbeschichtet	Wellenstoff beschichtet 6 g/m ²	Wellenstoff beschichtet 10 g/m ²
Bruchdehnung in Längsrichtung (MD)	1,42 ± 0,09 %	1,56 ± 0,10 %	1,73 ± 0,08 %
Bruchdehnung in Querrichtung (CD)	2,61 ± 0,42 %	2,85 ± 0,29 %	2,61 ± 0,68 %
E-Modul in Längsrichtung (MD)	5180 ± 99 MPa	4880 ± 208 MPa	4760 ± 151 MPa
E-Modul in Querrichtung (CD)	2090 ± 74 MPa	1930 ± 84 MPa	2080 ± 32 MPa

f) **Rezyklierbarkeit**

Für eine beispielhafte Untersuchung der Rezyklierbarkeit wurden ein unbeschichteter Wellenstoff, sowie ein einseitig beschichteter Wellenstoff (Auftragsgewicht 10 g/m²) vor und nach 5-maligem Erhitzen über den Schmelzpunkt der Beschichtung nach „CEPI Recyclability Test Method“ (Standard-Papierfabrik, Version 1) geprüft. Die aus dem Faserstoff erzeugten Laborblätter wurden auf optische und klebende Verunreinigungen untersucht.

Tabelle 18: Zusammenstellung der Ergebnisse der Rezyklierbarkeitsuntersuchungen.

	Wellenstoff unbeschichtet	Wellenstoff beschichtet (10 g/m²)	Wellenstoff beschichtet (10 g/m²), 5 x 105 °C 2 min
Grobrückstand (5mm Loch)	0,1 %	0,1 %	0,0 %
Beschreibung Rejekt	Faserstippen und fragmentiere Partikel aus Holz	Faserstippen und fragmentiere Partikel aus Holz	-
Feinrückstand (150 µm Schlitz)	0,8 %	2,4 %	3,2 %
Beschreibung Rejekt	Faserstippen und fragmentiere Partikel aus Holz	Faserstippen und fragmentiere Partikel aus Holz	Faserstippen und fragmentiere Partikel aus Holz
Gelöste und kolloidale Substanzen	55,8 mg/g Faser- suspension	38,7 mg/g Faser- suspension	33,6 mg/g Faser- suspension
Klebrige Verunreinigungen (150 µm Gutstoff)	Keine	Keine	Keine
Visuelle Verunreinigungen (150 µm Gutstoff)	Vorhanden aber nicht störend (Schmutzpunkte)	Vorhanden aber nicht störend (Schmutzpunkte)	Vorhanden aber nicht störend (Schmutzpunkte und transparente Partikel)

Während durch die Beschichtung der Grobrückstand nicht beeinflusst wird, zeigt sich bei beiden beschichteten Proben eine deutliche Erhöhung des Feinrückstands, wobei das mehrfache Erhitzen über den Schmelzpunkt erwartungsgemäß zu einem höheren Rejekt führt. Dies ist mit einer verbesserten Faseranhaftung und einem tieferen Eindringen ins Substrat aufgrund der wiederholten Heizzyklen zu erklären. Dies resultiert auch in einem geringeren Anteil gelöster und kolloidaler Substanzen im Filtrat verglichen mit dem unbeschichteten Substrat.

Ogleich der Feinrückstand steigt, findet sich nur ein Teil der Beschichtung (insgesamt 8,3 % Masseanteil am Substrat) im Feinrejekt wieder. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass auch im Gutstoff Beschichtung zurückbleibt. Dies spiegelt sich in Form visueller Verunreinigungen in Form transparenter Partikel in den gebildeten Laborblättern wider, welche aber als nicht störend bewertet werden. Insgesamt sind die beschichteten Papiere als rezyklierbar einzustufen.

5.4. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts konnten auf Basis von kristallisationsfähigen Wachsen und filmbildenden Celluloseestern wässrige, ökologisch unbedenklich Dispersionen hergestellt werden, welche sich bereits in moderaten Auftragsgewichten zur Superhydrophobierung von Papier nutzen lassen. Die Arbeitshypothese 1 des Forschungsvorhabens konnte somit bestätigt werden.

Durch die Kombination von filmbildender und kristallisierender Beschichtungskomponente konnten mikrostrukturierte Oberflächen erzeugt werden, welche sich multiple Male aus der Schmelze regenerieren lassen. Auch Arbeitshypothese 2 kann demnach als bestätigt angesehen werden.

Die beschichteten Papiere zeigen auch nach Formung im Wellenbildner eine superhydrophobe Oberfläche und lassen sich zu Wabenkernen verkleben. Arbeitshypothese 3 ist somit prinzipiell bestätigt. Die Prüfung eines komplexen Belastungsszenarios im industriellen Maßstab setzt zunächst eine Beschichtung in geeigneter Rollenbreite voraus. Hierfür ist die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens der Dispersion anzustreben, zudem sind oberflächengeleimte Substrate hierbei vorzuziehen.

Zusammenfassend wurde das Projektziel, die Erarbeitung wissenschaftlicher und technologischer Grundlagen für die Fertigung von neuartigen, regenerativ-superhydrophoben Papiermaterialien, erreicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, „Altpapier,“ 14 02 2022. [Online]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altpapier#vom-papier-zum-altpapier>. [Zugriff am 30 05 2022].
- [2] M. Gimåker, *Influence of Fibre Modification on Moisture Sorption and the Mechanical Properties of Paper*, KTH Royal Institute of Technology: Doktorarbeit, 2010.
- [3] E. M. T. H. Morten Klamer, „Fungal Growth on Different Insulation Materials Exposed to Different Moisture Regimes,“ *International Biodeterioration & Biodegradation*, Nr. 54, pp. 277-282, 2004.
- [4] W. B. Kerstin Koch, „Superhydrophobic and Superhydrophilic Plant Surfaces: an Inspiration for Biomimetic Materials,“ *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, Nr. 367, pp. 1487-1509, 2009.
- [5] D. R. M. C.-C. Xue-Mei Li, „What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces,“ *Chemical Society Reviews*, Nr. 36, pp. 1350-1368, 2007.
- [6] X. W. J. c. Z. Y. Xiangxuan Huang, „Sticky superhydrophobic filter paper developed by dip-coating of fluorinated waterborne epoxy emulsion,“ *Applied Surface Science*, Nr. 258, pp. 8739-8746, 2012.
- [7] Y. D. Hongta Yang, „Preparation and Physical Properties of Superhydrophobic Papers,“ *Jornal of Colloid and Interface Science*, Nr. 325, pp. 588-593, 2008.
- [8] W. J. B. W. S. Xue Zhang, „Building Dual-Scale Roughness Using Inorganic Pigments for Fabrication of Superhydrophobic Paper,“ Nr. 56, pp. 3618-3628, 2017.
- [9] O. W. L. W. C. T. Can Quan, „Generation of Superhydrophobic Paper Surfaces by a Rapidly Expanding Supercritical Carbon Dioxide–Alkyl Ketene Dimer Solution,“ *The Journal of Supercritical Fluids*, Nr. 49, pp. 117-124, 2009.
- [10] F. L. M. B. K. Z. Andreas Geißler, „Thermo-Responsive Superhydrophobic Paper Using Nanostructured Cellulose Stearoyl Ester,“ *Cellulose*, Nr. 21, pp. 357-366, 2014.
- [11] R. C. W. D. K. Owens, „Estimation of the Surface Free Energy of Polymers,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Nr. 13, pp. 1741-1747, 1969.
- [12] C. Vaca-Garcia, G. Gozzelino, W. G. Glasser und M. E. Borredon, „Dynamic mechanical thermal analysis transitions of partially and fully substituted cellulose fatty esters,“ *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, p. 281–289, 2003.