

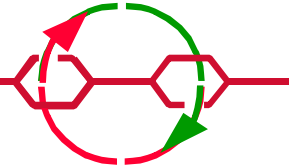


**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe



Abschlußbericht

Zusammenfassung der Ergebnisse des Unterprojektes zum
Projekt des Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten

Aktenzeichen: 95 NR 159-F

„Saccharosefolgechemie: Teilvorhaben 3: Hydrophobierte Fructooligosaccharide als
Hilfsstoffe für die Kunststoffindustrie“

Bearbeitungszeitraum: 01.07.96 – 30.06.99

Projektleiter:

Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun

Prof. Dr. E. Gruber

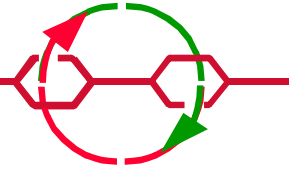


**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe



**Teil 1: Bericht über die Arbeiten am
Deutschen Kunststoff Institut
(DKI)**

**Teil 2: Bericht über die Arbeiten am
Institut für Makromolekulare
Chemie, Fachgebiet
Nachwachsende Rohstoffe**



**Technische
Universität
Darmstadt**



**Deutsches
Kunststoff
Institut**

**Teil 1: Bericht über die Arbeiten am
Deutschen Kunststoff Institut
(DKI)**

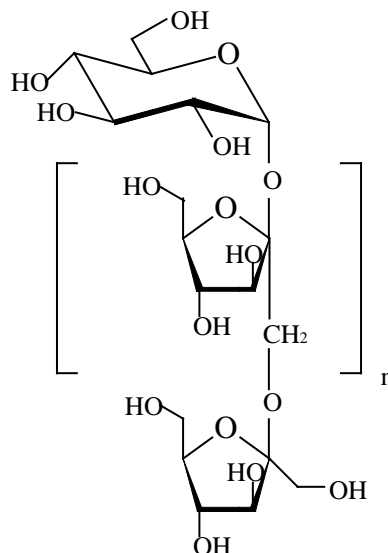
1	EINLEITUNG.....	1
2	INULINDERIVATE ALS TENSIDE.....	2
2.1	TENSIDE	3
2.2	EMULSIONSPOLYMERISATION.....	4
2.3	SYNTHESEN UND MEßMETHODEN.....	6
2.3.1	<i>Synthese der Inulinester</i>	6
2.3.1.1	Synthese der Inulinester mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin.....	7
2.3.1.2	Lösungsmittelfreie Synthese der Inulinester im Mikroextruder	8
2.3.2	<i>Bestimmung des Substitutionsgrades</i>	9
2.3.3	<i>Messung der Tensideigenschaften</i>	10
2.4	DURCHFÜHRUNG DER EMULSIONSPOLYMERISATION.....	11
2.4.1	<i>Charakterisierung der Latices</i>	12
2.5	ERGEBNISSE	13
2.5.1	<i>Synthese und Tensideigenschaften der Inulinester</i>	13
2.5.1.1	Synthese der Inulinester in Pyridin.....	13
2.5.1.2	Synthese der Inulinester im Mikroextruder	16
2.5.2	<i>Emulsionspolymerisationen</i>	19
2.5.2.1	Homopolymerisation von Styrol	19
2.5.2.2	Copolymerisation von Styrol und Butadien	21
2.6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	25
2.6.1	<i>Synthese der Inulinester in Pyridin</i>	25
2.6.2	<i>Synthese der Inulinester im Mikroextruder</i>	26
2.6.3	<i>Emulsionspolymerisation von Styrol</i>	27
2.6.4	<i>Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Redoxsystem als Initiator</i>	27
2.6.5	<i>Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator</i>	28
2.7	ZUSAMMENFASSUNG	28
3	INULINESTER ALS WEICHMACHER.....	30
3.1	HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER INULINDERIVATE.....	30
3.1.1	<i>Synthese</i>	31
3.1.1.1	Einheitlich substituierte Inulinester	31
3.1.1.2	Aliphatische Mischester	34
3.1.1.3	Inulinether	35
3.1.2	<i>Charakterisierung</i>	37
3.1.2.1	Kernresonanzspektroskopie.....	37
3.1.2.2	Infrarotspektroskopie.....	39
3.1.2.3	MALDI-Massenspektrometrie.....	41
3.1.2.4	Mikroanalyse.....	42
3.1.2.5	Thermogravimetrie.....	43

3.1.2.6	Differentialkalorimetrie.....	45
3.2	MISCHUNGEN DER INULINDERIVATE MIT POLYVINYLCHLORID	49
3.2.1	<i>Herstellung der Mischungen durch Filmgießen.....</i>	49
3.2.2	<i>Charakterisierung der Filme.....</i>	50
3.2.2.1	Polarisationsmikroskopie	50
3.2.2.2	Differentialkalorimetrie.....	52
3.2.3	<i>Mechanische Untersuchungen</i>	56
3.2.4	<i>Ternäre Mischungen mit herkömmlichen Weichmachern und Polyvinylchlorid.....</i>	59
3.3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	64
3.4	ZUSAMMENFASSUNG	66
4	LITERATURVERZEICHNIS.....	70

1 Einleitung

Der Forschungsverbund „Saccharosefolgechemie“ beschäftigt sich mit der Frage, wieweit sich auf petrochemischer Basis hergestellte Stoffe durch aus nachwachsenden Rohstoffen erhaltene Produkte auf Saccharosebasis ersetzen lassen. Im vorliegenden Teilprojekt wurde am Beispiel von hydrophobierten Inulinen die Anwendung solcher Produkte als Hilfsstoffe für die Kunststoffindustrie untersucht. Dazu wurde die Eignung hochsubstituierter Inuline als Weichmacher und teilweise hydrophobierter Inuline als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation geprüft. Desweiteren wurden sowohl native als auch modifizierte Inuline hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Papierindustrie untersucht.

Inulin ist ein polydisperses β -D-(2,1)-Oligofruktofuranosid, welches am reduzierenden Ende der Hauptkette eine terminale Glucoseeinheit trägt^{1,2)} (Schema 1.1). Untersuchungen haben ergeben, daß in manchen Inulinfractionen auch β -(2,6)-verzweigte Fructoseketten enthalten sind³⁾. Die Sekundärstruktur des Inulins stellt eine Helix dar⁴⁾.



Schema 1.1. Primärstruktur von Inulin

Das in verschiedenen Pflanzen vorkommende Reservekohlenhydrat Inulin wird technisch aus Zichorien (Chikoreewurzeln) gewonnen. Die Jahresproduktion liegt in der Größenordnung von über 100.000 t⁵⁾.

Inulin findet hauptsächlich im Bereich der Lebensmittelindustrie Anwendung. Aufgrund seines geringen Nährwertes wird es bevorzugt als Fett- und Zuckeraustauschstoff in kalorienreduzierten Produkten eingesetzt⁶⁾. Eine weitere Anwendung ergibt sich aus der sauren oder enzymatischen Hydrolyse zu Fruktosesirup⁵⁾.

In der Medizin wird Inulin z.B. zur Püfung der Nierenfunktion (Inulin-Clearance) verwendet oder dient als Trägersubstanz für urogenitale Medikamente^{7,8)}.

Für Inulinderivate sind bislang nur wenige Anwendungen bekannt, die industriell zum Einsatz kommen. So kann Carboxymethylinulin das Kristallwachstum von Calciumcarbonat inhibieren⁹⁾.

2 Inulinderivate als Tenside

Das Oligofructofuranosid Inulin ist als Ausgangsprodukt für die Synthese grenzflächenaktiver Substanzen von Interesse, da es aufgrund seiner Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften Vorteile gegenüber anderen Kohlenhydraten hat. Im Vergleich zur höhermolekularen Stärke weist es eine größere strukturelle Einheitlichkeit auf und im Vergleich zur ebenfalls höhermolekularen Cellulose eine bessere Wasserlöslichkeit, was für den Einsatz als Tensid von großer Bedeutung ist. Gegenüber niedermolekularen Sacchariden, wie z.B. der Saccharose, liegt der Vorteil vor allem in der größeren Variationsmöglichkeit des Substitutionsgrades, da das Inulin mehr Hydroxygruppen pro Molekül aufweist und somit ein niedriger Substitutionsgrad zu erreichen ist.

Als Substitutionsreaktion wurde die Veresterung mit Alkansäureanhydriden gewählt, da hier durch einfache Umsetzung hydrophobe Gruppen in das hydrophile Kohlenhydratgerüst eingeführt werden können. Aus früheren Arbeiten ist bereits bekannt, daß Inulinester mit niedrigem Substitutionsgrad grenzflächenaktive Eigenschaften besitzen¹⁰⁾.

2.1 Tenside

Tenside besitzen die Fähigkeit, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabzusetzen. Sie sind Moleküle, die aus einer unpolaren, hydrophoben Gruppe und einer polaren, hydrophilen Gruppe aufgebaut sind. Die hydrophobe Gruppe besteht meist aus einer Kohlenwasserstoffkette von 8 bis 12 CH₂-Gruppen.

Nach der hydrophilen Kopfgruppe werden sie als anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside klassifiziert.

Anionische Tenside tragen eine negativ geladene hydrophile Kopfgruppe. Beispiele für die chemische Struktur sind Sulfate, Sulfonate, Phosphate oder Carboxylate. Ein klassischer Vertreter dieser Gruppe ist das Natriumdodecylsulfat [CH₃-(CH₂)₁₁-SO₄⁻Na⁺].

Kationische Tenside besitzen eine kationische, hydrophile Kopfgruppe. Sie besteht meist aus einem positiv geladenen Stickstoffatom im Molekül, wie bei Alkyltrimethylammoniumhalogeniden [R-N⁺(CH₃)₃X⁻] oder langkettigen Pyridin-Derivaten.

Die amphoteren Tenside haben in ihrer Kopfgruppe je nach pH-Wert eine positive oder negative Ladung, wie z.B. die Aminocarbonsäuren [R-N⁺R₂CH₂COO⁻].

Die Kopfgruppe der nichtionischen Tenside trägt keine Ladung. Sie besitzt ein starkes Dipolmoment und ist in wässriger Lösung hydratisiert. Beispiele hierfür sind Polypeptide und Alkylpolyglycolether.

Löst man ein Tensid in Wasser, kann man eine Adsorption der Tensidmoleküle an die Phasengrenzfläche beobachten. Der unpolare Rest strebt hierbei vom Wasser fort. Die polare Kopfgruppe hingegen drängt in die wässrige Phase, da sie durch die Wassermoleküle unter Energiegewinn solvatisiert werden kann. Mit steigender Volumenkonzentration des Tensids nimmt die Oberflächenkonzentration so lange zu, bis die Oberfläche nahezu vollständig belegt ist. Ab einer für jedes System spezifischen Konzentration, der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC), bilden sich Micellen, und die Oberflächenspannung ist nahezu konzentrationsunabhängig. Die Micellen können kugel-, disk- oder stäbchenförmig sein. Sie sind dynamische Aggregate, die mit der umgebenden Lösung im Gleichgewicht stehen. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration bewirkt die Bildung von mehr Micellen, was man sich bei der Emulsionspolymerisation (Abschnitt 2.2) zunutze macht. In diesem Konzentrationsbereich ist die Anzahl der Micellen etwa proportional der Tensidkonzentration.

Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Lösung ist die Wilhelmy-Platten-Methode. Weitere Verfahren zur Messung der Oberflächenspannung von Tensidlösungen sind die Ringmethode nach Lecomte und du Noüy, die Blasendruckmethode und die Tropfenvolumenmethode.

2.2 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation gehört zu den wichtigsten Verfahren bei der kommerziellen Produktion von Polymeren. Sie dient vor allem der radikalischen Polymerisation von Styrol, Butadien und Vinylchlorid.

Die Polyreaktion wird im einfachsten Fall in einem System durchgeführt, welches aus Wasser, einem wenig wasserlöslichen Monomeren, einem Emulgator und einem wasserlöslichen Initiator besteht (Abb. 2.1).

Das Monomere wird in den Micellen des Emulgators solubilisiert, in welchem die Polymerisation stattfindet. Es entsteht ein „Latex“, eine kolloidale Dispersion von kugelförmigen Polymer-Partikeln. Durch Koagulation kann das Polymere abgeschieden und zu Pulvern oder Elastomermassen getrocknet werden.

Der Vorteil der Emulsionspolymerisation gegenüber anderen gängigen Polymerisationsmethoden besteht unter anderem in der guten Wärmeregulierung und der direkten Verwendbarkeit des Produktes (Klebstoffe, Anstriche).

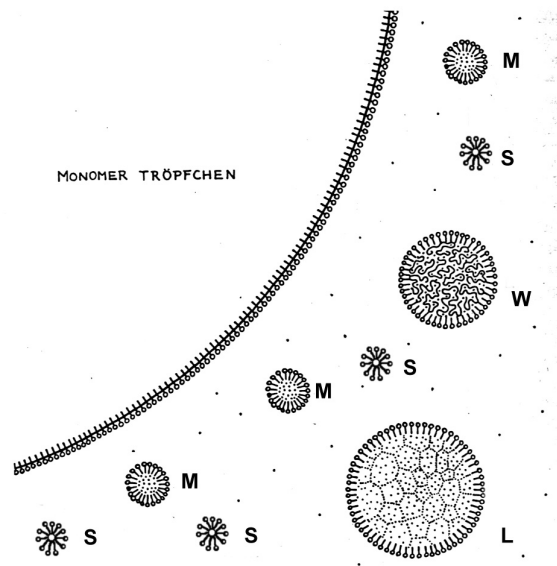


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation

S = leere Seifenmicelle; M = Micelle mit Monomerem;

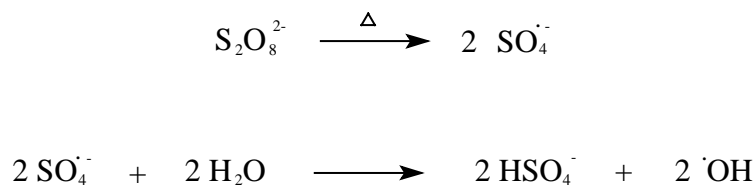
W = wachsender Latexpartikel; L = Latexpartikel

Mechanismus:

Die Emulsionspolymerisation läßt sich in drei verschiedene Phasen aufteilen. Die erste Phase bezeichnet man als Teilchenbildungsperiode, die zweite als Wachstumsperiode und die dritte stellt die Verarmungsphase dar¹¹⁾.

Phase I:

In der wäßrigen Phase entstehen durch den Zerfall des wasserlöslichen Initiators Radikale. Der meist verwendete Initiator ist Kaliumperoxodisulfat, das nach thermischer Bindungsspaltung Sulfatradikalanionen liefert, die in Wasser Hydroxyradikale bilden (Schema 2.1).



Schema 2.1.

Trifft nun ein solches Radikal auf eine mit Monomerem gefüllte Micelle, wird dort die Polymerisation gestartet. Die Micellen werden oberhalb einer „kritischen Micellkonzentration“ (CMC) von den Emulgatormolekülen (Inulinestern) gebildet. Die Polymerisation kann aber auch in einem Monomertröpfchen stattfinden. Da die Emulsion aber ca. 10^8 mal mehr Micellen als Monomertröpfchen enthält¹²⁾, kann man davon ausgehen, daß die Polymerisation praktisch nur in den Seifenmicellen erfolgt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer werden die Micellen durch kontinuierliche Diffusion des Monomeren aus den Monomertröpfchen über die Wasserphase größer und gehen allmählich in „Latexteilchen“ über. Auf der wachsenden Oberfläche der Latexteilchen werden zunehmend Emulgatormoleküle adsorbiert, die aus freien Seifenmicellen stammen. Damit wird eine Koagulation der Latexteilchen verhindert. Nach etwa 10-20 % des Monomerumsatzes unterschreitet daher die Konzentration des Emulgators in der wäßrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration, und es stehen keine freien Micellen mehr zur Verfügung.

Phase II:

In der Wachstumsperiode werden keine neuen Latexteilchen mehr gebildet. Die Polymerisation setzt sich innerhalb der wachsenden Latexteilchen fort, wobei sich in den Teilchen eine stationäre Monomerkonzentration einstellt, da weiterhin Monomermoleküle aus den Monomertröpfchen in die Latexteilchen diffundieren. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Grenzflächen- und Quellungsenergie ein¹³⁾.

Nach einem Umsatz von ca. 60 % sind alle Monomertröpfchen aufgebraucht, und das gesamte freie Monomere ist in die Latexteilchen diffundiert.

Phase III:

In der Verarmungsphase der Polymerisation wird das in den Latexteilchen vorhandene Monomere durch weitere Polymerisation verbraucht. Durch die abnehmende Monomerkonzentration in den Latexteilchen sinkt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion endet, wenn das gesamte Monomere in den Latexteilchen verbraucht ist.

2.3 Synthesen und Meßmethoden

2.3.1 Synthese der Inulinester

Zur Darstellung der Inulinester wurden drei verschiedene Inuline der Firma Südzucker mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad verwendet (Tab. 2.1).

Tab. 2.1. Verwendete Inulinrohprodukte

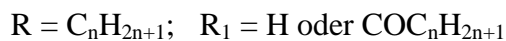
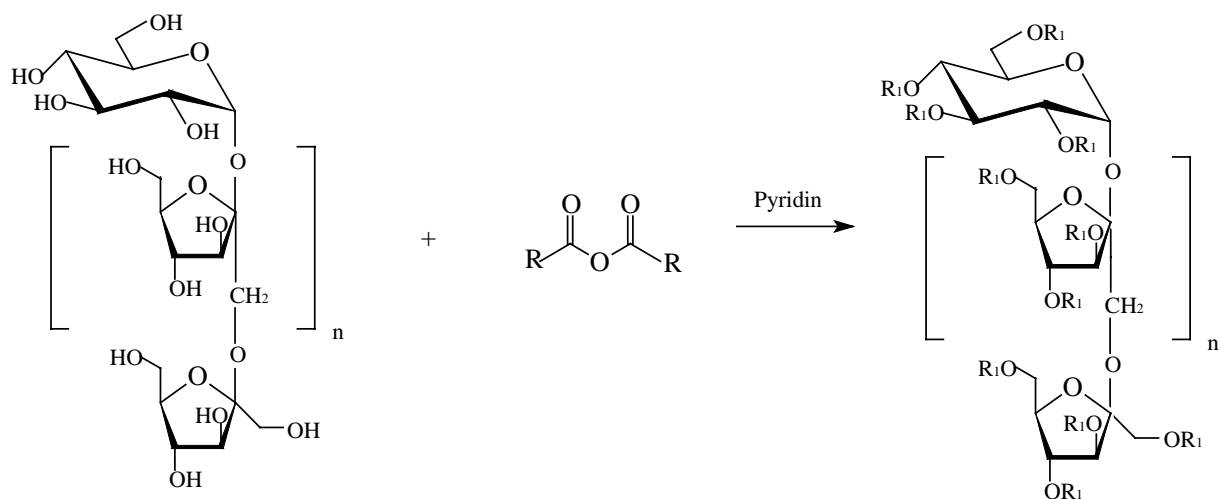
Handelsname des Inulins	Polymerisationsgrad
Raftiline [®] HP:	20 – 25
Raftiline [®] ST:	10 – 12
Raftilose [®] P95:	2 – 8

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Synthese von Inulinestern angewandt, die sich bei der Darstellung anderer Kohlenhydratester als geeignet erwiesen haben^{14,15}. Es handelt sich hierbei um die Veresterung mit Alkansäureanhydriden in Pyridin oder lösungsmittelfrei im Extruder.

Der Substitutionsgrad wurde durch Variation des eingesetzten Molverhältnisses von Inulin zu Säureanhydrid verändert. Aufgrund der bereits bekannten Tenseigenschaften niedrigsubstituierter Inuline¹⁰ wurden Substitutionsgrade kleiner als 0,5 angestrebt. Die synthetisierten Inulinester unterscheiden sich somit in ihrem Polymerisationsgrad (2 – 8; 10 - 12; 20 – 25), Substitutionsgrad (0,04 – 0,46) und der Kettenlänge der Alkansäurereste (C₄ – C₁₂).

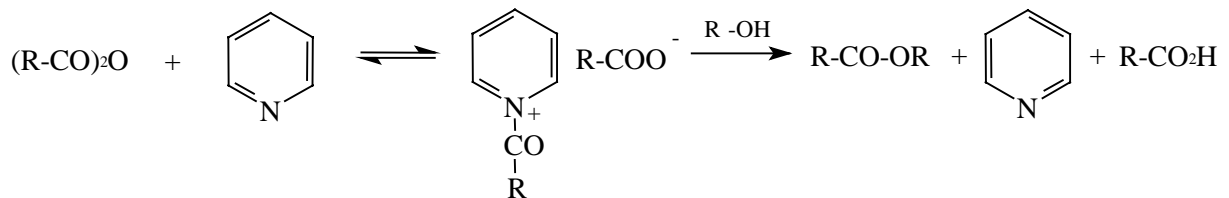
2.3.1.1 Synthese der Inulinester mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin

Die Inulinester wurden durch Umsetzung verschiedener Inuline mit Carbonsäureanhydriden in Pyridin, welches als Lösungsmittel und zugleich als Base diente, hergestellt (Schema 2.2). Die Reaktionszeit betrug 24 h bei einer Temperatur von 20 °C. Wegen der thermischen Instabilität des Inulins¹⁰ wurde die Temperatur nicht erhöht.



Schema 2.2.

Die basenkatalysierte Acylierung mit Anhydriden wird vor allem bei der Synthese von Estern mit sterisch gehinderten und säureempfindlichen Alkoholen angewandt¹⁶⁾. Als Hilfsbase dient bei dieser Reaktion meist Pyridin, um die entstehende Carbonsäure zu binden, da es sich bei der Veresterung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.



Schema 2.3.

Bei der Reaktion von Carbonsäureanhydriden und Pyridin entstehen in geringem Maße auch N-Acylpyridiniumcarboxylate. Diese übertragen aufgrund der Ladung den Acylrest sehr viel rascher auf ein Nucleophil als das in der Reaktionslösung vorhandene Anhydrid (Schema 2.3).

2.3.1.2 Lösungsmittelfreie Synthese der Inulinester im Mikroextruder

Im Hinblick auf eine spätere industrielle Anwendung ist die oben beschriebene Synthese in Pyridin wegen des hohen Preises, der Toxizität des Lösungsmittels und des großen Aufwandes, dieses vollständig aus dem Produkt zu entfernen, wenig geeignet. Deshalb war es erforderlich, einen neuen Syntheseweg zu finden. Eine Möglichkeit könnte die lösungsmittelfreie Synthese im Extruder sein, wie sie bei der Cellulose bereits angewandt wird.

Es wurde ein DSM μ -Processing Zweischnellen-Mikroextruder mit einem Füllvolumen von 5 ml verwendet. Durch einen Rückführungskanal kann die Reaktionsschmelze im Kreis geführt werden, so daß die Extrusionszeit unabhängig von der Kettenlänge und der Umdrehungszahl variiert werden kann.

Als Base diente Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat oder 4-Dimethylaminopyridin. Da das Inulin zur Verarbeitung im Extruder aufgeschmolzen werden muß, waren Reaktionstemperaturen von mindestens 100 °C erforderlich.

Zur Aufarbeitung wurden die Extrusionsstränge in Wasser gelöst, wasserunlösliche Bestandteile abgetrennt und die Lösungen in Dialysierschläuchen mit einer Ausschlußgröße von 1000 Dalton von niedermolekularen Bestandteilen befreit.

2.3.2 Bestimmung des Substitutionsgrades

Der Substitutionsgrad der Inulinester wurde mittels Protonenresonanzspektroskopie ($^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$) bestimmt. Der Vorteil der Kernresonanzspektroskopie gegenüber anderen Methoden, wie beispielsweise der Elementaranalyse, liegt hauptsächlich darin, daß zusätzlich der Reinheitsgrad des Esters geprüft werden kann.

Da die Inulinester keine einheitliche Molmasse sondern eine Molekulargewichtsverteilung besitzen und uneinheitlich substituiert sind, liefern sowohl die Protonen der aliphatischen Estergruppen als auch die der Inulinhauptkette keine scharfen Kopplungsmuster, sondern man erhält dicht beieinanderliegende Signale in Form von Multipletts bzw. verbreiterten Peaks. Die chemische Verschiebung der Carbonsäureesterprotonen und die der Inulinprotonen überlagern sich nicht, so daß aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der Substitutionsgrad mit Gleichung 1 berechnet werden kann:

$$\text{DS} = \frac{10 \cdot \frac{S}{I}}{[2 \cdot (x - 1) + 1] + \frac{S}{I}} \quad \text{Gleichung 1}$$

S = Signalintensität der Seitenkettenprotonen

I = Signalintensität der Inulinprotonen

x = Anzahl der C-Atome des Säurerestes

Als Beispiel wurde anhand des folgenden Spektrums (Abb. 3.1) eines Raftiline[®]ST-capronats mit Gleichung 1 ein Substitutionsgrad von 0,22 ermittelt. Die Signale der Säurerestprotonen liegen zwischen $\delta = 0,8$ ppm und $\delta = 2,4$ ppm, die der Inulinprotonen zwischen $\delta = 3,0$ ppm und $\delta = 5,6$ ppm.

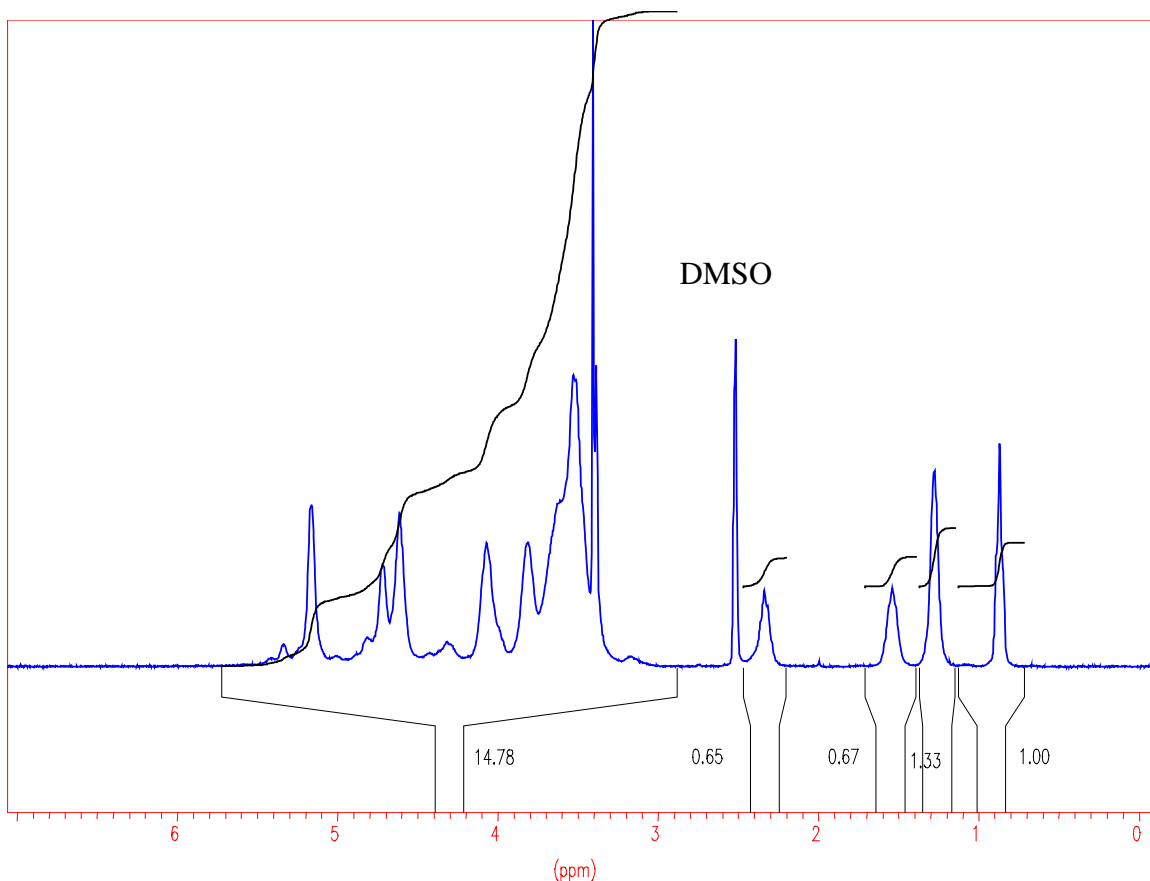


Abb. 2.2. ¹H-NMR-Spektrum von Raftiline® ST-0,22-capronat in DMSO.

2.3.3 Messung der Tenseideigenschaften

Die Synthese der Inulinester erfolgte unter dem Aspekt, deren oberflächenaktiven Eigenschaften zu untersuchen. Bei den Messungen der Oberflächenspannung mit Hilfe des Wilhelmy-Plattentensiometers war nicht primär der Nachweis der Tenseideigenschaften des Inulinesters, d.h. einer Erniedrigung der Oberflächenspannung der Tensidlösung mit zunehmender Inulinesterkonzentration, von Bedeutung, sondern der Nachweis des Vorhandenseins einer „kritischen Micellbildungskonzentration“ (CMC). Nur diese Produkte sind, wegen ihrer Fähigkeit, Micellen zu bilden, als Emulgatoren für die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Emulsionspolymerisationen von Interesse.

Zur Bestimmung der grenzflächenaktiven Eigenschaften der Inulinester wurde von jedem einzelnen Ester eine Verdünnungsreihe erstellt. Mit Hilfe eines Wilhelmy-Plattentensiometers wurde schließlich die Oberflächenspannung jeder Lösung ermittelt. Die Oberflächenspannungen wurden gegen den Logarithmus der Tensidkonzentration aufgetragen. Je nach Verlauf der Meßreihe wurden eine oder zwei Regressionsgeraden durch die ermittelten Werte gelegt und, falls vorhanden, der Schnittpunkt der Geraden, der gleichbedeutend mit der CMC ist, bestimmt (Abb. 2.3). Die ermittelten Werte sind in Tab. 2.2, 2.3, 2.4 und 2.6 zusammengestellt.

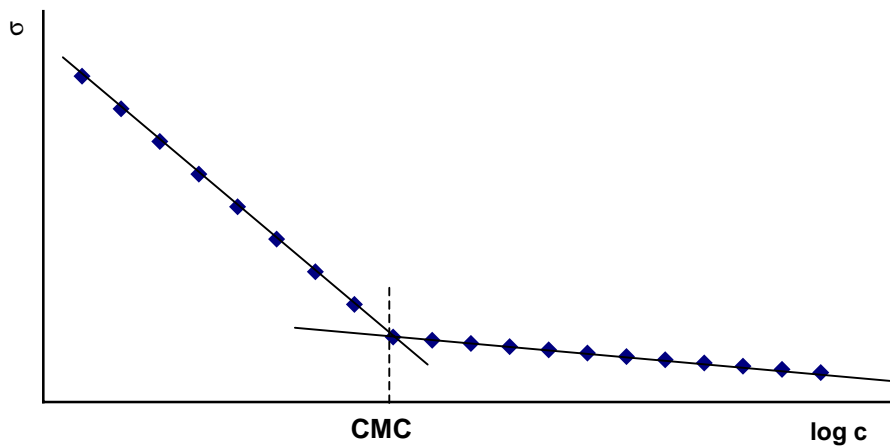


Abb. 2.3. Graphische Ermittlung der kritischen Micellbildungskonzentration (schematisch)

2.4 Durchführung der Emulsionspolymerisation

Emulsionspolymerisationen von Styrol mit Hilfe von chemisch veränderten Kohlenhydraten als Emulgator sind erst seit Beginn der 90er Jahre von Interesse. So wurde die Eignung von Semicarbazonen der Maltose und der Maltotriose mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen bereits nachgewiesen¹⁷⁾. In Analogie hierzu wurden zunächst Emulsionspolymerisationen von Styrol in Batch-Ansätzen mit verschiedenen Inulinestern durchgeführt, um deren Brauchbarkeit als Emulgatoren zu prüfen.

Als Reaktionsgefäß diente ein HWS-Planschliffreaktor (1 l) mit Heizmantel, Propellerrührer und Stickstoffüberleitung. Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C, die Rührgeschwindigkeit 300 U/min. Es wurden jeweils 2 Gew.-% (bezogen auf Styrol) des Emulgators eingesetzt. Als Initiator diente Kaliumperoxodisulfat. Nach 8 h wurde die Reaktion durch Abkühlen beendet. Zum Vergleich der eingesetzten Inulinester mit Seifen, die industriell zum Einsatz kommen, wurde auch ein Latex mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt.

Um jedoch die mit Inulintensiden hergestellten Latices für industrielle Anwendungen zugänglich zu machen, sind andere Monomere erforderlich, deren Polymere niedrigere Glasübergangstemperaturen als reines Polystyrol haben, da für die meisten Einsatzgebiete von Latices deren filmbildende oder haftvermittelnde Eigenschaften erforderlich sind. In der Papierindustrie, für die die mit Inulinestern hergestellten Latices von besonderem Interesse sind,

werden hauptsächlich Styrol-1,3-Butadien-Copolymere (SBR) eingesetzt. Deshalb wurden auch verschiedene SBR-Latices mit Inulinstern als Emulgatoren polymerisiert.

Als Reaktor dafür wurde ein Rührautoklav der Firma Büchi mit einem 500 ml Stahlgefäß, Heizmantel und Propellerrührer verwendet. Da Polybutadien bei höheren Temperaturen vernetzen kann und somit die Produkteigenschaften verändert, wurden verschiedene Verfahren angewendet und miteinander verglichen. Zunächst wurde das Redoxsystem Fe^{2+} /Cumolhydroperoxid bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C als Initiator gewählt. Zum Vergleich hierzu wurden verschiedene Latices unter den Bedingungen hergestellt, wie sie bei der Homopolymerisation von Styrol gewählt wurden.

Zur Bestimmung des Umsatzes während der Reaktion wurden bei einigen Reaktionsgemischen Proben entnommen, der Latex mit konz. Salzsäure gebrochen und die Menge des entstandenen Polymeren gravimetrisch bestimmt.

2.4.1 Charakterisierung der Latices

Mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops wurde untersucht, inwiefern die mit Inulintensiden hergestellten Latexteilchen in Bezug auf Größe und Größenverteilung mit Partikeln vergleichbar sind, die mit einem herkömmlichen ionischen Emulgator synthetisiert wurden. Dazu wurden die Latices mit Wasser verdünnt und auf kolloidumbeschichtete Kupfernetze aufgetragen. Die präparierten Proben wurden unter dem Transmissionselektronenmikroskop betrachtet, und repräsentative Ausschnitte wurden fotografiert.

Die SBR-Latices wurden zusätzlich ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, um das Einbauverhältnis von Styrol und Butadien zu ermitteln. Darüber hinaus kann man Informationen darüber erhalten, welche Verknüpfungsart beim Butadien bevorzugt auftritt¹⁸⁾. Die Signale der aromatischen Ringprotonen des Styrols liegen zwischen $\delta = 6,7$ ppm und $\delta = 7,3$ ppm. Da sie sich nicht mit Signalen der Butadien-Protonen überschneiden, kann aus dem Verhältnis der Signalintensitäten das Einbauverhältnis berechnet werden. Deutlich sind auch die Signale der Protonen der 1,2-verknüpften Butadienbausteine zu erkennen, die zwischen $\delta = 4,6$ ppm und $\delta = 5,0$ ppm bzw. zwischen $\delta = 1,0$ ppm und $\delta = 1,5$ ppm liegen (Abb. 2.4).

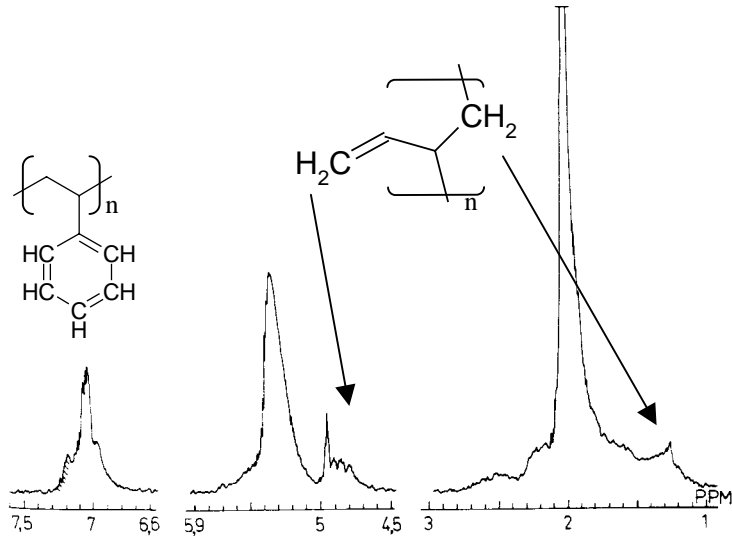


Abb. 2.4. ^1H -NMR-Spektrum eines Styrol-Butadien-Copolymeren in C_6D_6 ¹⁸⁾.

Die Glasübergangstemperaturen der Styrol-Butadien-Copolymeren wurden mit der differentiellen Thermoanalyse (DSC) bestimmt.

2.5 Ergebnisse

2.5.1 Synthese und Tenseigenschaften der Inulinester

2.5.1.1 Synthese der Inulinester in Pyridin

Es wurden verschiedene Inulinester nach der in Abschnitt 2.3.1.1 beschriebenen Methode mit Pyridin als Lösungsmittel hergestellt. Die Ausbeuten betragen 85% - 98%, bezogen auf eingesetztes Inulin. Die Substitutionsgrade konnten durch Variation des Stoffmengenverhältnisses von Säureanhydrid zu Saccharidbaustein eingestellt werden, wobei das Anhydrid zu 70% - 92% umgesetzt wird.

Tensideigenschaften:

Zur Bestimmung der oberflächenaktiven Eigenschaften und der kritischen Micellbildungskonzentration der Inulinester wurde von jedem Ester eine Meßreihe erstellt, indem die Oberflächenspannung der Tensidlösung (mN / m) gegen den Logarithmus der Tensidkonzentration (mg / l) graphisch aufgetragen wurde. Anschließend wurden, je nach Verlauf der Meßreihe, eine oder zwei Regressionsgeraden durch die ermittelten Werte gelegt. Der Schnittpunkt bei zwei vorhandenen Geraden entspricht der CMC des Inulinesters. In Abb. 2.5 sind exemplarisch die Meßreihen zweier Inulinester dargestellt:

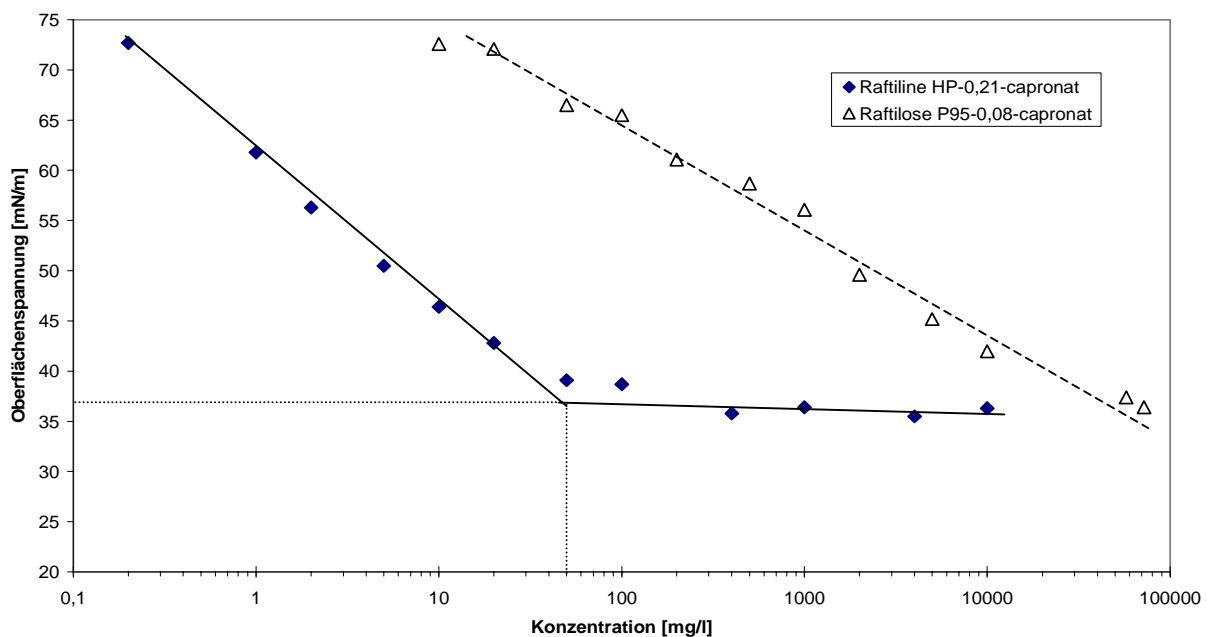


Abb. 2.5. Oberflächenspannungen wäßriger Inulinesterlösungen
in Abhängigkeit von der Konzentration

Bei Raftiline[®] HP-0,21-capronat ist deutlich zu erkennen, daß sich die Oberflächenspannung oberhalb von 50 mg/l mit zunehmender Konzentration nur noch in geringem Maße ändert, was durch eine Micellbildung bei dieser Konzentration zu erklären ist. Im Vergleich hierzu erniedrigt Raftilose[®] P95-0,08-capronat die Oberflächenspannung von Wasser mit zunehmender Konzentration, bildet aber bis zu seiner Löslichkeitsgrenze keine Micellen.

In Tab. 2.2, 2.3 und 2.4 sind die in Pyridin synthetisierten Inulinester und deren Tensideigenschaften aufgelistet. Die Micellbildungskonzentrationen, denen ein „>“ vorangestellt ist, geben die Substanzen an, die bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze keine Micellen bilden.

Tab. 2.2. Raftiline® HP-Ester:

Substituent	Substitutionsgrad	Wasserlöslichkeit [mg/l]	CMC [mg/l]	Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]
Butyrat	0,46	25000	3	50
Butyrat	0,09	10000	>10000	-
Capronat	0,39	50	4,2	39
Capronat	0,21	10000	50	35
Capronat	0,08	20000	60	50
Caprylat	0,07	10000	350	47
Laurat	0,37	200	>200	-
Laurat	0,17	1500	>1500	-
Laurat	0,08	4000	>4000	-

Tab. 2.3. Raftiline® ST-Ester:

Substituent	Substitutionsgrad	Wasserlöslichkeit [mg/l]	CMC [mg/l]	Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]
Capronat	0,41	1500	12	35
Capronat	0,22	20000	700	32
Caponat	0,09	>10 ⁶	20000	37
Caprylat	0,07	10000	>10000	-
Laurat	0,23	10000	320	38,6
Laurat	0,06	30000	1800	36

Tab. 2.4. Raftilose® P95-Ester:

Substituent	Substitutionsgrad	Wasserlöslichkeit [mg/l]	CMC [mg/l]	Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]
Capronat	0,27	100000	170	29
Capronat	0,17	>10 ⁶	35000	32
Capronat	0,08	72000	>72000	-
Laurat	0,07	40000	40	36,6

Bei den Tensideigenschaften und den Löslichkeiten der Inulinester sind deutliche Abhängigkeiten von Polymerisationsgrad, Substitutionsgrad und Kettenlänge des Substituenten zu erkennen. Wie zu erwarten, nimmt mit zunehmender Hydrophobierung, das heißt mit steigendem Substitutionsgrad und mit zunehmender Alkylkettenlänge des Substituenten, die Wasserlöslichkeit der Inuline ab. Die Inulinester mit längerer Hauptkette sind ebenfalls weniger gut wasserlöslich als die kürzerkettigen, was bereits bei den unsubstituierten Inulinen zu beobachten ist.

Die kritische Micellbildungskonzentration (CMC) steigt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylsubstituenten, mit abnehmendem Substitutionsgrad und mit kürzerwerdender Hauptkettenlänge des Inulingrundgerüsts.

Die Oberflächenspannung bei CMC fällt mit zunehmendem Substitutionsgrad, abnehmender Kettenlänge des Alkylsubstituenten und abnehmendem Polymerisationsgrad.

2.5.1.2 Synthese der Inulinester im Mikroextruder

Die Inulinester wurden außerdem wie bereits erwähnt auch im Mikroextruder bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Reaktionszeiten synthetisiert. Weiterhin wurden die Base, das Säureanhydrid und die Stoffmenge des eingesetzten Anhydrids variiert. Als Rohprodukte wurden Stränge erhalten, die, je nach Reaktionsbedingungen, mehr oder weniger braun gefärbt waren und zum Teil einen karamelartigen Geruch hatten, was auf einen teilweisen Abbau des Kohlenhydratgerüsts durch thermische und mechanische Belastung hinweist.

Die Rohprodukte wurden in Wasser gelöst und wasserunlösliche Bestandteile abgetrennt. Die Lösungen wurden anschließend in Dialysierschläuchen von niedermolekularen Nebenprodukten und Verunreinigungen befreit.

Tab. 2.5 gibt die Ausbeuten verschiedener Ansätze bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und –temperaturen bzw. verschiedenen Rezepturen wieder.

Tab. 2.5. Im Mikroextruder synthetisierte Inulinester

Versuch-Nr:	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Base	Säureanhydrid	Stoffmengenverhältnis Anhydrid/Saccharidbaustein	Wasserlösliche Bestandteile [Gew.-%]	Ausbeute Inulinester nach Dialyse [Gew.-%]
1	100	2	KOH	Capron-	0,1	48%	20%
2	100	4	KOH	Capron-	0,1	44%	20%
3	100	6	KOH	Capron-	0,1	54%	17%
4	100	8	KOH	Capron-	0,1	51%	18%
5	100	10	KOH	Capron-	0,1	45%	23%
6	120	2	KOH	Capron-	0,1	32%	26%
7	120	4	KOH	Capron-	0,1	45%	15%
8	120	6	KOH	Capron-	0,1	49%	17%
9	120	8	KOH	Capron-	0,1	47%	16%
10	120	10	KOH	Capron-	0,1	39%	25%
11	120	2	KOH	Laurin-	0,1	44%	30%
12	120	4	KOH	Laurin-	0,1	36%	35%
13	120	8	KOH	Laurin-	0,1	62%	14%
14	100	5	KOH	Laurin-	0,1	62%	19%
15	100	5	KOH	Laurin-	0,2	37%	23%
16	120	4	K ₂ CO ₃	Laurin-	0,1	7%	45%
17	120	6	K ₂ CO ₃	Capron-	0,1	2%	55%
18	120	25	K ₂ CO ₃	Capron-	0,1	2%	34%
19	100	6	DMAP	Capron-	0,1	59%	11%

Die Differenz der Summe aus wasserunlöslichen Anteilen und Inulinestern zur Rohprodukt- ausbeute ergibt die Menge der niedermolekularen Bestandteile, die bei der Dialyse abgetrennt wurden. Sie bestehen aus nicht umgesetztem Säureanhydrid, Kaliumsalz der entsprechenden Säure und Abbauprodukten.

Die wasserunlöslichen Bestandteile hatten bei den Ansätzen mit Kaliumhydroxid als Base unabhängig von Temperatur und Reaktionszeit einen Anteil von ca. 50 Gew.-%, während die Ausbeute der Ester lediglich ca. 20% betrug. Deutlich höhere Ausbeuten und geringere Anteile von wasserunlöslichen Bestandteilen konnten mit Kaliumcarbonat als Base erzielt werden. Bei längeren Reaktionszeiten erhält man allerdings geringere Ausbeuten, was auf einen fortschreitenden thermischen Abbau der Kohlenhydrate zurückzuführen ist.

Fast farblose Stränge wurden mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Base erhalten, allerdings betrug hier die Ausbeute lediglich 10% des Rohproduktes.

Protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die Substitutionsgrade der Inulincapronate bei ca. 0,4 liegen. Bei Inulinlauraten konnten auch Substitutionsgrade zwischen 0,12 und 0,4 erreicht werden.

Tensideigenschaften:

Von einigen der im Extruder hergestellten Ester wurden ebenfalls die Tensideigenschaften bestimmt (Tab. 2.6).

Tab. 2.6. Tensideigenschaften von Inulinestern, die im Mikroextruder hergestellt wurden.

Substituent	Substitutionsgrad	Wasserlöslichkeit [mg/l]	CMC [mg/l]	Oberflächenspannung bei CMC [mN/m]
Laurat	0,40	15000	220	27,4
Laurat	0,12	25000	350	27,8
Laurat	0,05	11000	>11000	-
Capronat	0,04	2500	>2500	-

Die höher substituierten Laurinsäureester bilden Micellen, während die niedrig substituierten zwar die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen, aber bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze keine Micellbildung zeigen.

2.5.2 Emulsionspolymerisationen

2.5.2.1 Homopolymerisation von Styrol

Die Emulsionspolymerisationen von Styrol wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt, es wurden jeweils nur die Seifen variiert, um deren Einfluß auf die entstandenen Latices direkt miteinander vergleichen zu können. Außerdem wurde ein Latex mit Natriumdodecylsulfat als Emulgator hergestellt, um einen Vergleich zu großtechnisch verwendeten, ionischen Emulgatoren zu erhalten.

Zur Prüfung des Umsatzverhaltens wurden während der Reaktion Proben definierten Volumens entnommen, der Latex gebrochen, abfiltriert und die Ausbeute gravimetrisch bestimmt.

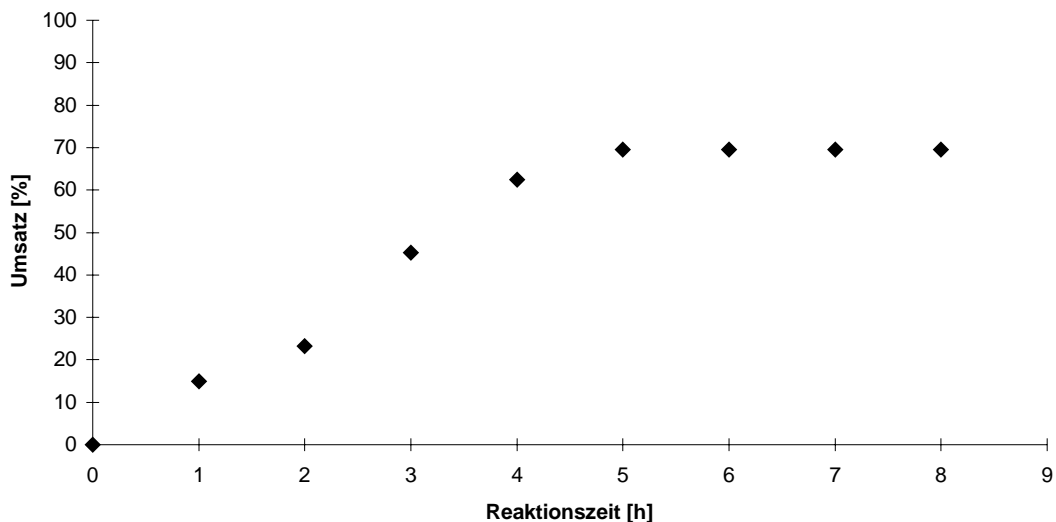


Abb. 2.6. Umsatz bei der Emulsionspolymerisation von Styrol bei 70 °C mit Raftiline®ST-0,06-laurat als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Initiator

Abb. 2.6 zeigt den Verlauf einer Emulsionspolymerisation von Styrol mit Raftiline®ST-0,06-laurat als Emulgator. Das Umsatzverhalten dieser Emulsionspolymerisation ist typisch für eine radikalisch durchgeführte Reaktion mit linear ansteigendem Umsatz, Abflachen der Umsatzkurve und einem auf konstanten Umsatz hin konvergierenden Wert. Die Differenz zu 100% Umsatz entspricht der am Rührer koagulierten Menge Polystyrol, die bei der Probenahme nicht miteinflöß.

Die hergestellten Latexpartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie bezüglich ihrer Größe und Einheitlichkeit untersucht.

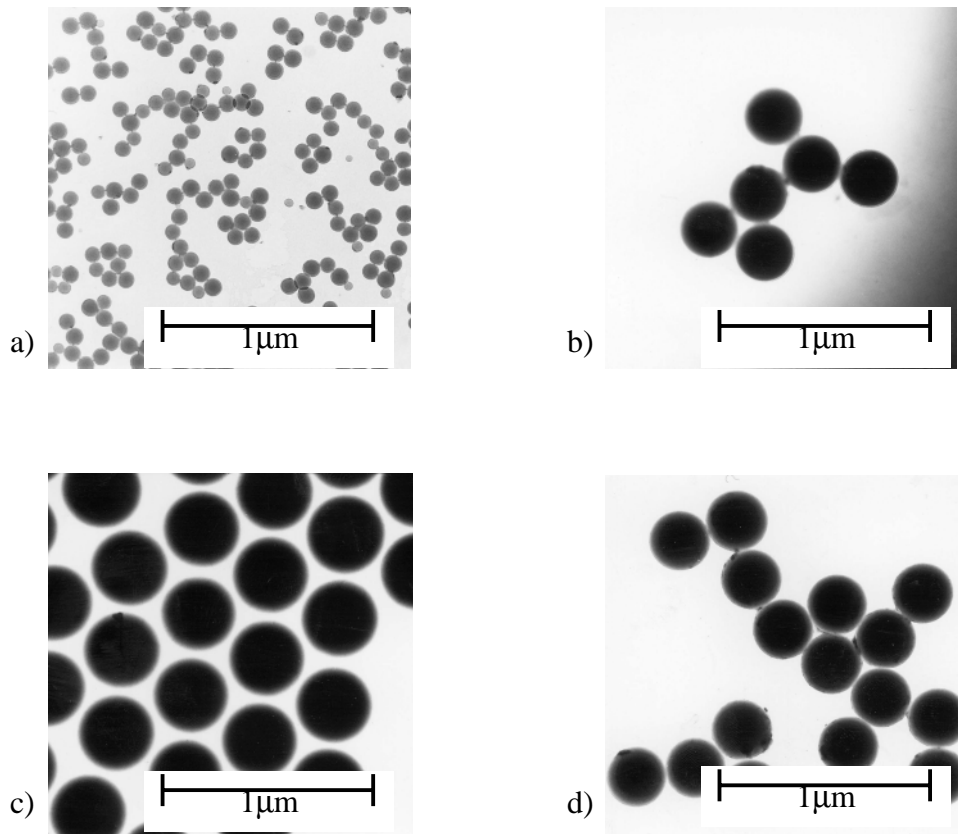


Abb. 2.7. TEM-Aufnahmen einiger Polystyrollatices

Emulgatoren: a) SDS; b) Raftiline[®]ST-0,23-laurat; c) Raftiline[®]HP-0,08-capronat; d) Raftiline[®]HP-0,07-caprylat

In Abb. 2.7 sind exemplarisch einige Latexpartikel dargestellt, die mit verschiedenen Inulintensiden hergestellt wurden. Diese Aufnahmen sind stellvertretend für alle Latices, die mit Inulintensiden synthetisiert wurden, deren CMC unterhalb ihrer Konzentration im Reaktionsgemisch liegt. Alle Latexpartikel zeigen eine sehr geringe Größenverteilung und sind deutlich größer als die mit einem herkömmlichen ionischen Emulgator hergestellten. Die Partikelgrößen bewegen sich je nach verwendetem Emulgator zwischen 220 nm und 350 nm, also in einem Größenbereich, der mit herkömmlichen ionischen Emulgatoren nicht in einfachen Batch-Ansätzen, sondern nur mit größerem apparativen Aufwand zugänglich ist. Durch Erhöhen der Seifenkonzentration konnten die Partikelgrößen nur in begrenztem Maße reduziert werden. Bei einer Erhöhung der Konzentration von Raftiline[®]HP-0,08-capronat von 2 Gew.-% auf 10 Gew.-% wurden Partikel mit 180 nm Durchmesser erhalten.

Mit Inulinestern, deren CMC oberhalb der Emulgatorkonzentration im Reaktionsgemisch liegt (Abb. 2.8 b)) oder die bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze keine Micellen bilden (Abb. 2.8 c)), erhält man keine einheitliche Partikelgröße. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit einer Suspensionspolymerisation, bei der kein Emulgator verwendet wird (Abb. 2.8 a)).

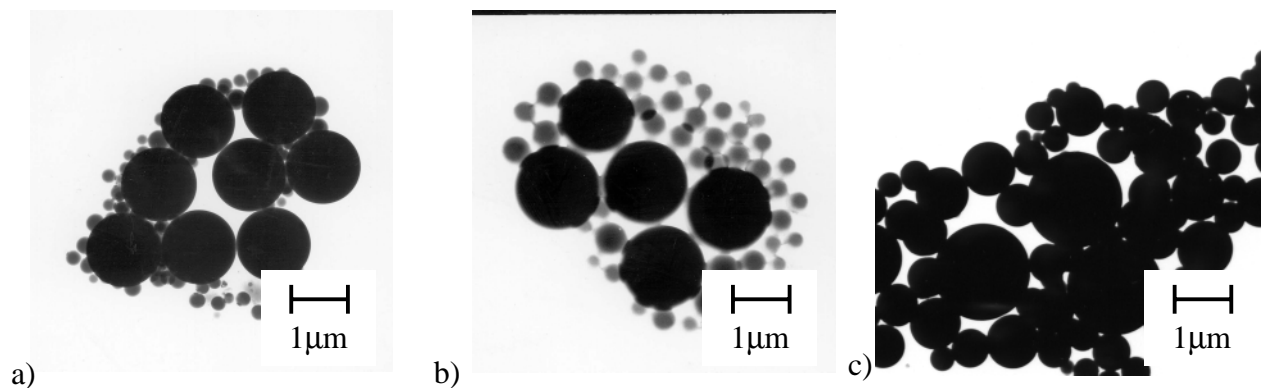


Abb. 2.8. TEM-Aufnahmen von Polystyrolpartikeln

Eingesetzte Inulinester: a) ohne; b) Raftiline[®] ST-0,09-capronat; c) Raftiline[®] ST-0,07-caprylat

2.5.2.2 Copolymerisation von Styrol und Butadien

Für eventuelle spätere Anwendungen der mit Inulinestern hergestellten Latices in der Papierindustrie war es notwendig, andere Monomere einzusetzen, deren Glasübergangstemperaturen niedriger als die von Polystyrol liegen. Deshalb wurden Styrol-Butadien-Copolymere in Emulsion mit Inulintensiden hergestellt. Die Glasübergangstemperaturen dieser Copolymeren sind nicht nur vom Butadiengehalt, sondern auch von der Art, wie das Butadien verknüpft ist, abhängig. Zur Orientierung, welche Glastemperaturen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu erwarten sind, wurden zunächst Monomergemische mit 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% 1,3-Butadien eingesetzt. Da Butadien bei höheren Temperaturen verstärkt zur 1,2-Verknüpfung und damit zur Vernetzung neigt, wurden die Reaktionen zunächst mit dem Redoxsystem Eisen(II)/Cumolhydroperoxid initiiert. Dadurch konnte die Polymerisation bei 20 °C durchgeführt werden. Abb. 2.9 zeigt das Umsatzverhalten einer mit diesem Redoxsystem initiierten Polymerisation, welches wie in Abschnitt 2.5.2.1 beschrieben bestimmt wurde. Zum Vergleich hierzu wurde das Umsatzverhalten einer mit Kaliumperoxodisulfat gestarteten und bei 70 °C durchgeführten Emulsionspolymerisation untersucht.

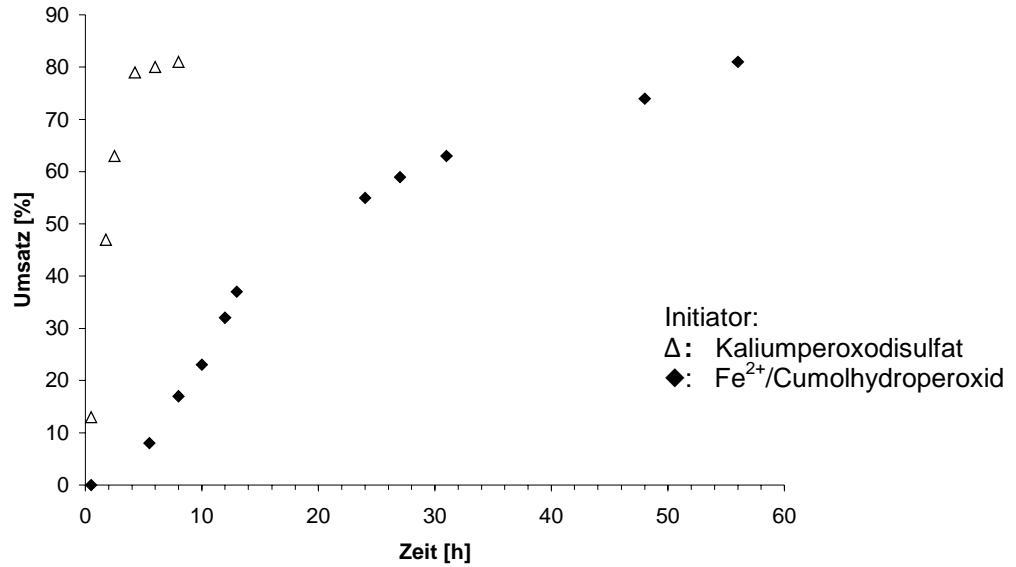


Abb. 2.9. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zweier Emulsionspolymerisationen von Styrol und Butadien mit unterschiedlichen Initiatorsystemen (s. Text).

Es ist zu erkennen, daß die mit Persulfat gestartete Reaktion deutlich schneller verläuft. Deshalb war die Ermittlung des Anteils an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten von Interesse, um zu prüfen, inwiefern sich die Produkteigenschaften durch eine höhere Reaktionstemperatur verändern. Die Protonenresonanzspektroskopie ist eine geeignete Methode, den Butadiengehalt und den Anteil an 1,2-verknüpftem Butadien eines Styrol-Butadien-Copolymeren zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.4.1.).

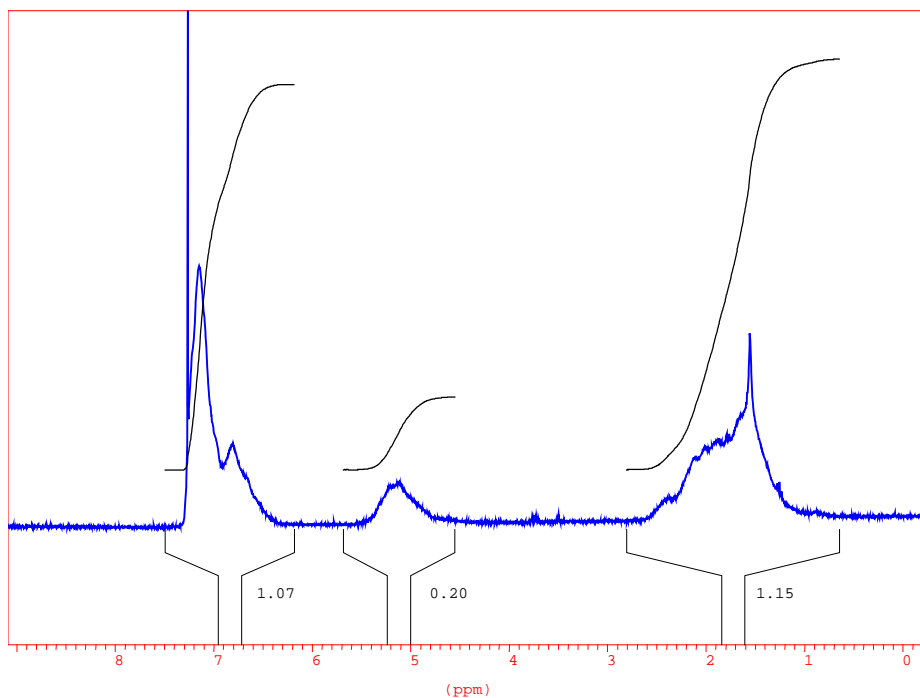


Abb. 2.10. ¹H-NMR-Spektrum eines in Emulsion mit Raftiline[®]HP-0,08-caprylat als Emulgator erhaltenen Styrol-Butadien-Copolymeren in CDCl₃.

Abb. 2.10 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum eines Styrol-Butadien-Copolymeren, welches in Emulsion bei 70 °C hergestellt wurde. Anhand der Signalintensitäten der verschiedenen Protonen wurde ein Butadienanteil von 23 Gew.-% ermittelt. Die in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Protonensignale von 1,2-verknüpftem Butadien sind in Abb. 2.10 nicht zu erkennen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß deren Anteil nur sehr gering ist. Das bedeutet, daß statt der redox-initiierten Polymerisation das schnellere Verfahren bei höherer Temperatur gewählt werden kann, ohne die Produkteigenschaften wesentlich zu verändern.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen und deren Verteilung wurde auch hier die Transmissions-elektronenmikroskopie verwendet (Abb. 2.11).

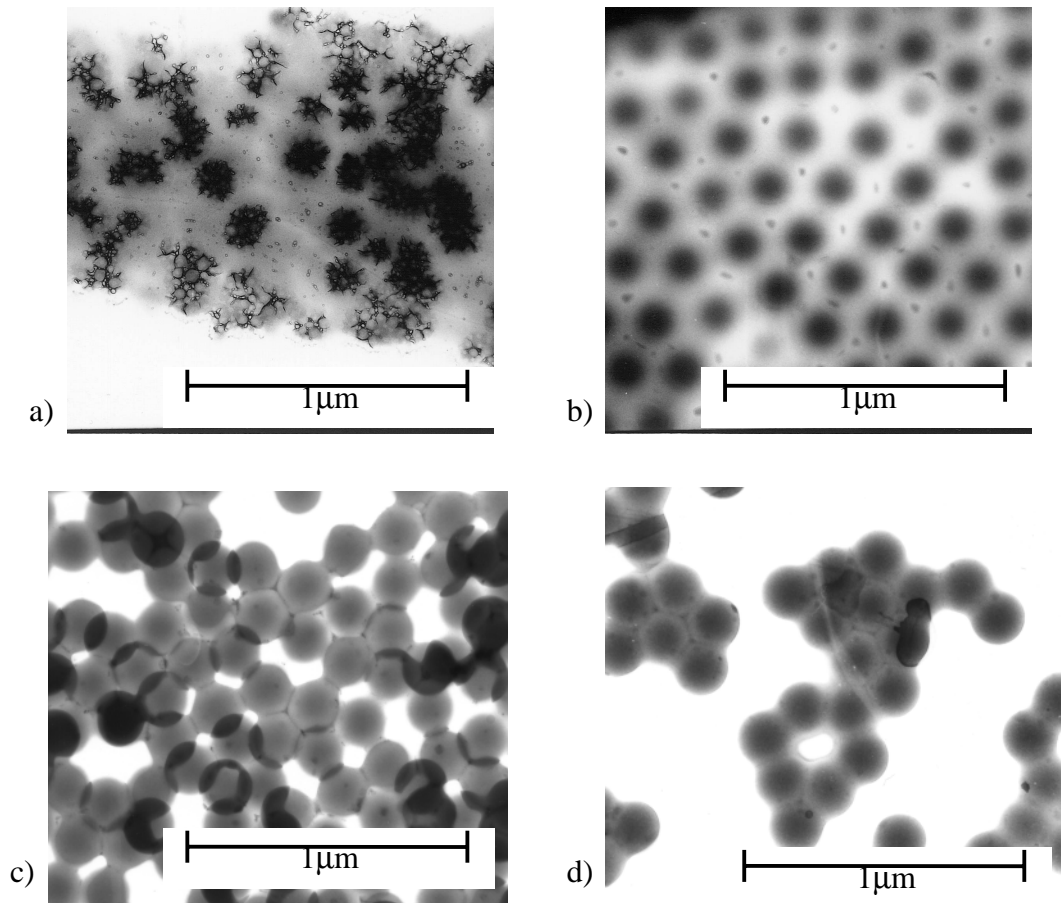


Abb. 2.11. TEM-Aufnahmen verschiedener Styrol-Butadien-Latices

Emulgatoren: a) SDS; b) Raftiline[®]HP-0,08-capronat; c) Raftiline[®]HP-0,21-capronat;
d) Raftiline[®]HP-0,07-caprylat

Bei der Copolymerisation von Styrol und Butadien ergibt sich das gleiche Bild wie bei der Homopolymerisation von Styrol. Die micellbildenden Seifen liefern nahezu monodisperse Partikel, die deutlich größer sind als die mit Natriumdodecylsulfat hergestellten (Abb. 2.11). Der Durchmesser beträgt bei allen mit Inulinestern hergestellten Partikeln ca. 180 nm. In Abb. 2.11 ist außerdem eine beginnende Filmbildung der Latexpartikel zu erkennen, was auf der niedrigeren Glasübergangstemperatur gegenüber den Polystyrolpartikeln beruht. Mittels Differentialthermoanalyse (DSC) wurden für verschiedene Styrol-Butadien-Copolymere Glastemperaturen von ca. 40 °C bis 50 °C ermittelt (Abb. 2.12).

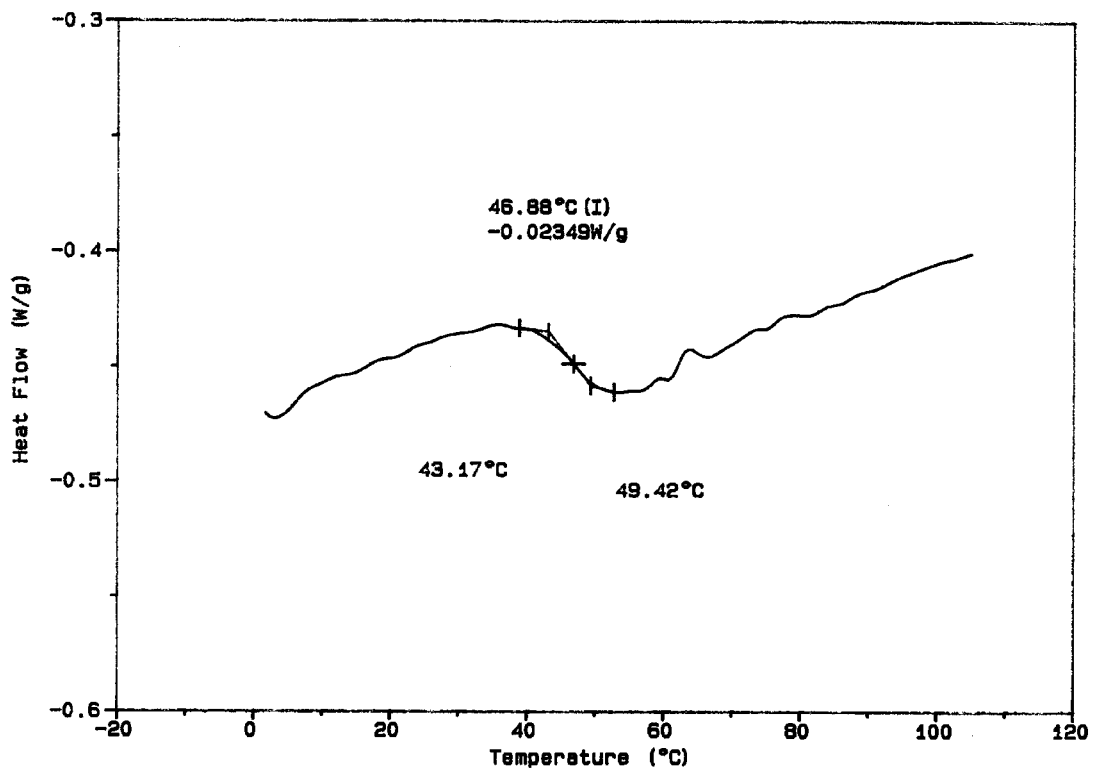


Abb. 2.12. DSC-Kurve eines in Emulsion hergestellten Styrol-Butadien-Copolymeren

2.6 Experimenteller Teil

2.6.1 Synthese der Inulinester in Pyridin

5,0 g (0,031 Grundmol) Inulin werden zu 50 ml (0,62 mol) Pyridin gegeben und bei 80 °C 1 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entsprechende Säureanhydrid in 20 Gew.-proz. Überschuß zugegeben. Flüssige Anhydride werden direkt zugetropft, feste Anhydride werden als gesättigte Lösung in Pyridin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung ist für verschiedene Substituenten und Substitutionsgrade unterschiedlich:

Butyrate, Capronate und Caprylate:

Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 20 ml Methanol aufgenommen und die Lösung in 200 ml Ethylacetat getropft. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und i. Vak. bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Laurate, DS < 0,1:

Zu dem Reaktionsgemisch werden 100 ml Ethylacetat gegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Ethylacetat gewaschen und bei 40 °C i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Laurate, DS 0,1-0,5:

Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 150 ml Ethylacetat versetzt. Das Gemisch wird 10 min auf 80 °C erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert den entstandenen farblosen Niederschlag ab und wäscht mit Ethylacetat. Das Produkt wird bei 40 °C i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2.6.2 Synthese der Inulinester im Mikroextruder

Für die Synthesen im Mikroextruder wurden folgende Ansätze verwendet:

4,00 g (0,025 Grundmol) Inulin (Raftiline®HP)

Säureanhydrid:

0,53 g (2,5 mmol) Capronsäureanhydrid oder

0,94 g (2,5 mmol) Laurinsäureanhydrid

Base:

0,28 g (4,9 mmol) Kaliumhydroxid oder

0,68 g (4,9 mmol) Kaliumcarbonat oder

0,60 g (4,9 mmol) 4-Dimethylaminopyridin

Für Versuch Nr. 15 (Tab. 2.5) wurde folgender Ansatz verwendet:

3,20 g (0,019 Grundmol) Inulin

0,45 g (7,4 mmol) Kaliumhydroxid

1,51 g (4,0 mmol) Laurinsäureanhydrid

Die Ausgangsprodukte werden gut miteinander vermischt und über einen Trichter bei einer Schneckengeschwindigkeit von 30 U/min in den beheizten Extruder eingefüllt. Danach wird der Trichter abgenommen, der Extruder geschlossen und die Schneckengeschwindigkeit auf 120 U/min eingestellt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt aus der Düse des Extruders gepreßt, wo es durch die Luftkühlung zu einem dünnen, braun gefärbten Strang erstarrt.

Der Strang wird in 100 ml dest. Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird in einen Dialysierschlauch mit einer Ausschlußgröße (MWCO) von 1000 Dalton gefüllt und 48 h gegen dest. Wasser dialysiert, wobei das Dialysewasser viermal täglich gewechselt wird. Anschließend wird das Wasser der dialysierten Lösung i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 40 °C i. Vak bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2.6.3 Emulsionspolymerisation von Styrol

In einem Planschliffreaktor mit Heizmantel, Propellerrührer und Stickstoffüberleitung werden 0,8 g (2,96 mmol) Kaliumperoxodisulfat, 0,6 g (2,23 mmol) Dinatriumhydrogenphosphat und 1,6 g Inulinester in 400 ml dest. Wasser gelöst und auf 70 °C erhitzt. Sobald das Gemisch 70 °C erreicht hat, werden 80 g (0,796 mol) Styrol zugegeben. Man rührt 8 h bei einer Temperatur von 70 °C und einer Rührergeschwindigkeit von 300 U/min. Zur Umsatzbestimmung werden nach jeweils 1 h Proben von 1 ml gezogen und mit 2 ml Methanol und 2 Tropfen konz. Salzsäure gebrochen. Das Polymere wird abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C i. Vak. getrocknet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Latex aus dem Reaktor abgelassen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.6.4 Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Redoxsystem als Initiator

400 ml dest. Wasser werden durch 30 min Stickstoffeinleiten von Sauerstoff befreit. 1,6 g Inulinester werden in 350 ml des entgasten Wassers gelöst. 0,187 g (0,36 mol) Kaliumpyrophosphat-Decahydrat und 0,80 g (2,33 mmol) Glucose werden in 50 ml des entgasten Wassers gelöst und für 20 min auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 0,111 g (0,40 mmol) Eisen(II)sulfat-Heptahydrat zugegeben. Die wäßrigen Lösungen werden vereinigt und in einem Rührautoklaven mit Heizmantel und Propellerrührer vorgelegt. 0,2 g (1,00 mmol) *tert*-Dodecylmercaptan und 0,061 g (0,400 mmol) Cumolhydroperoxid werden in 60 g (0,576 mol) entgastem Styrol gelöst und unter Rühren zu der wäßrigen Lösung gegeben. 20 g bei -50 °C einkondensiertes 1,3-Butadien werden unter 4 bar Stickstoff in den Autoklaven gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird bei 20 °C und einer Rührergeschwindigkeit von 300 U/min gerührt. Nach 56 h zeigt ein Druckabfall an, daß der größte Teil des Butadiens polymerisiert ist. Die Umsatzbestimmung erfolgt in gleicher Weise wie in Abschnitt 2.6.3 beschrieben.

2.6.5 Emulsionscopolymerisation von Styrol und Butadien mit Kaliumperoxodisulfat als Initiator

In einem Rührautoklaven mit Heizmantel und Propellerrührer werden 0,8 g (2,96 mmol) Kaliumperoxodisulfat, 0,6 g (2,23 mmol) Dinatriumhydrogenphosphat und 1,6 g Inulinester in 400 ml dest. Wasser gelöst. Unter Rühren werden 60 g (0,576 mol) Styrol zugegeben. Anschließend werden 20 g bei -50 °C einkondensiertes 1,3-Butadien unter 4 bar Stickstoff in den Autoklaven gefüllt. Man rührt 8 h bei einer Temperatur von 70 °C und einer Rührergeschwindigkeit von 300 U/min. Die Umsatzbestimmung erfolgt in gleicher Weise wie in Abschnitt 2.6.3 beschrieben. Nach Beendigung der Reaktion wird der Latex aus dem Reaktor abgelassen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Inulinester verschiedener Alkansäuren hergestellt, die sich in ihrem Polymerisationsgrad, Substitutionsgrad und der Kettenlänge des Substituenten unterscheiden. Bei Substitutionsgraden unterhalb 0,5 sind diese Ester gut wasserlöslich und erniedrigen die Oberflächenspannung von Wasser. Messungen der Tenseideigenschaften der Inulinderivate mittels eines Wilhelmy-Plattentensiometers ergaben folgende Abhängigkeiten:

- Mit zunehmendem Polymerisationsgrad des Inulins
 - verringert sich die Wasserlöslichkeit
 - erniedrigt sich die CMC
 - steigt die Oberflächenspannung bei CMC
- Mit steigendem Substitutionsgrad
 - verringert sich die Wasserlöslichkeit
 - erniedrigt sich die CMC
 - sinkt die Oberflächenspannung bei CMC
- Mit zunehmender Länge der aliphatischen Seitenkette
 - sinkt die Wasserlöslichkeit
 - steigt die CMC
 - sinkt die Oberflächenspannung bei CMC

Einige der Inulinester erniedrigen die Oberflächenspannung von Wasser mit zunehmender Konzentration, bilden aber bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze keine Micellen.

Da die Synthese der Inulinester in Pyridin aufgrund des hohen Preises und der Toxizität des Lösungsmittels in Hinblick auf eine eventuelle spätere technische Anwendung weniger geeignet ist, wurden Versuche zu einer lösungsmittelfreien Synthese durchgeführt. Als Reaktor diente ein Zweischnellen-Mikroextruder mit einem Füllvolumen von 5 ml. Die Edukte Inulin und Carbonsäureanhydrid wurden mit Kaliumhydroxid oder Kaliumcarbonat als Base extrudiert. Dabei wurden Reaktionszeit, Temperatur und das Säureanhydrid variiert. Die meisten Produkte sind in der Lage, die Oberflächenspannung von Wasser zu erniedrigen, bilden aber bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze keine Micellen, was auf den niedrigen Umsatz zurückzuführen ist. Mit Laurinsäureanhydrid als Reaktionspartner konnten aber auch Produkte mit höherem Substitutionsgrad erhalten werden, die in der Lage waren, Micellen zu bilden.

Versuche zur Emulsionspolymerisation von Styrol und zur Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in Emulsion haben gezeigt, daß die micellbildenden Inulintenside als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation geeignet sind. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Partikelgröße bzw. deren Verteilung ermittelt werden. Die mit Inulinestern hergestellten Latexpartikel zeigen eine sehr enge Größenverteilung und sind deutlich größer als die mit herkömmlichen ionischen Tensiden hergestellten. Die Partikelgrößen sind weitgehend unabhängig von der Art des Inulinesters und können durch die Seifenkonzentration in gewissen Grenzen verändert werden.

3 Inulinester als Weichmacher

Polyvinylchlorid (PVC) gehört mit einer Kapazität von weltweit rund 25 Mio t im Jahre 1994 und einem Verbrauch von über 5,5 Mio t in Westeuropa¹⁹⁾ immer noch zu den technisch wichtigsten Standardkunststoffen. Der günstige Preis sowie die gute Verträglichkeit mit hoch- und niedermolekularen Zusatzstoffen, die dem PVC als Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel und zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit zugemischt werden, sichern ihm einen festen Marktanteil. PVC gilt deshalb als das Polymere mit dem besten Preis-Leistungsverhältnis.

Die meisten Additive und Hilfsstoffe basieren auf Ausgangsprodukten, welche fast ausschließlich auf petrochemischer Basis gewonnen werden.

Als bisher noch kaum untersuchte Rohstoffquelle für Weichmacher in der Kunststoff-Industrie bieten sich Fructane an, die in verschiedenen Pflanzen als Reservepolysaccharide vorkommen. Als Ausgangsverbindung verdient Inulin besonderes Interesse, da schon seit einiger Zeit die Nutzung von Inulin als Rohstoff zur Herstellung für Chemikalien diskutiert wird²⁰⁾.

3.1 Herstellung und Charakterisierung der Inulinderivate

Bei der Synthese der Inulinderivate wurden sowohl die Hauptkettenlänge n als auch die Länge der aliphatischen Seitenkette variiert. Dabei standen folgende Inuline zur Verfügung:

- 1) Raftiline[®]HP ($n = 22-25$), Abk. Inu (HP)
- 2) Raftiline[®]ST ($n = 10-12$), Abk. Inu (ST)
- 3) Raftilose[®]P95 ($n = 2-8$), Abk. OF (P95)

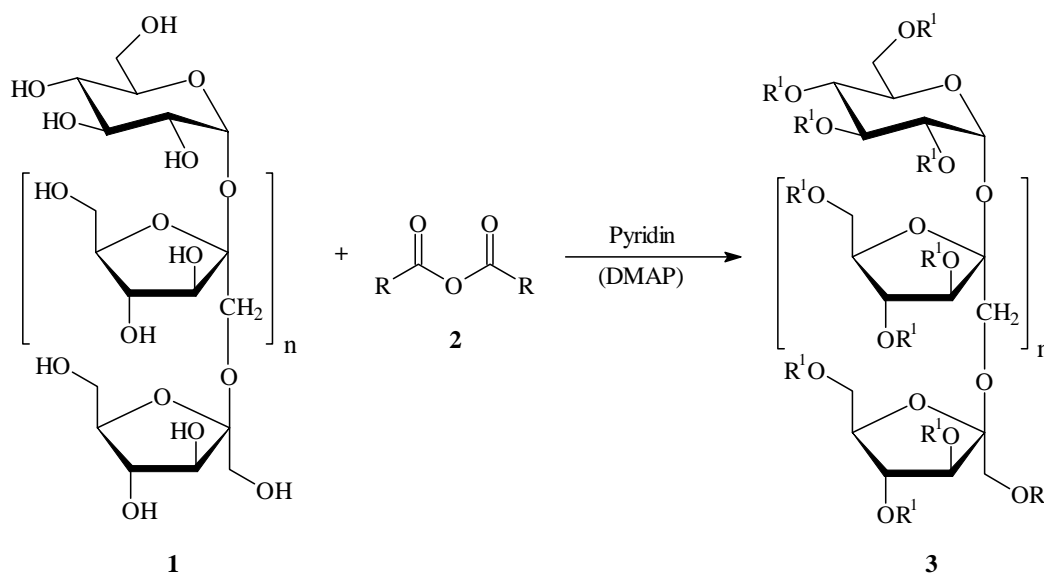
3.1.1 Synthese

Die Umsetzung von Inulinen mit aliphatischen Anhydriden unterschiedlicher Kettenlänge sowie auch mit kurzketzig verzweigten Anhydriden führt zu verschiedenen polaren Inulinestern. Dadurch kann der Einfluß der Polarität auf die weichmachende Wirkung der Ester für PVC systematisch untersucht werden. Desweiteren erscheint es sinnvoll, auch Mischester herzustellen, um die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Inulinester den gewünschten Anforderungen anpassen zu können.

Zusätzlich wurden auch Versuche zur Darstellung von Inulinethern als weitere Substanzklasse durchgeführt.

3.1.1.1 Einheitlich substituierte Inulinester

Sämtliche Inulinester (3) wurden durch Umsetzen von Inulin (1) mit Anhydriden unterschiedlicher Monocarbonsäuren (2) in Pyridin hergestellt (Schema 3.1). Das Pyridin diente als Lösungsmittel und Base zugleich.



$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, CH(CH_3)_2;$
 $CH(C_2H_5)_2$ (DMAP), C_6H_{13} (DMAP), $C_{11}H_{23}$ (DMAP), $C_{17}H_{35}$ (DMAP)

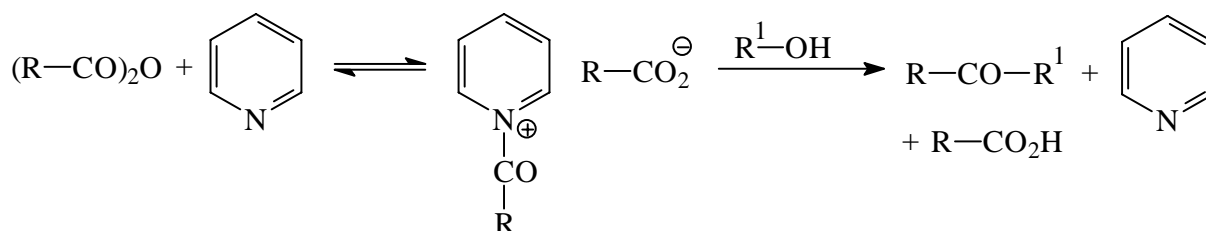
$R' = COCH_3, COC_2H_5, COC_3H_7, COC_4H_9, COC_6H_{13}; COCH(CH_3)_2, COCH(C_2H_5)_2; COC_{11}H_{23}, COC_{17}H_{35}$

Schema 3.1.

Die Umsetzung mit den reaktiveren Carbonsäurechloriden wurde von erheblichen Nebenreaktionen begleitet und lieferte undefinierte Produktgemische (dünnschichtchromatographische Überprüfung). Außerdem ließ die braune bis schwarze Verfärbung der Reaktionslösung auf einen oxidativen Abbau oder eine hydrolytische Spaltung schließen.

Für die Bildung von Estern aus säureempfindlichen Alkoholen ist die basenkatalysierte Acylierung mit Anhydriden besonders von Bedeutung¹⁶⁾. Das Pyridin wird hierbei meist als Hilfsbase zugesetzt, um die entstehenden Carbonsäure zu binden, da es sich bei der Veresterung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

Die aus Carbonsäureanhydriden und Pyridin in geringen Mengen entstehenden N-Acylpyridiniumcarboxylate übertragen aufgrund ihrer Ladung den Acylrest rascher auf ein Nucleophil als das Anhydrid. Sowohl die Reaktivität als auch die Konzentration der Acyliumsalze beeinflussen die nucleophile Katalyse (Schema 3.2).



Schema 3.2.

Die Umsetzung des Inulins mit längerkettigen und verzweigten Anhydriden erfolgte aufgrund deren geringerer Reaktivität mit Hilfe des sehr wirksamen Katalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP). Als Lösungsmittel diente ebenfalls Pyridin.

4-Dialkylaminopyridine sind etwa 10^4 mal wirksamere Acylierungskatalysatoren als die Stammsubstanz selbst²¹⁾. Sie werden in zunehmenden Maße bei Acylierungen eingesetzt, die mit Pyridin als Katalysator nur unvollständig ablaufen, z. B. bei der Umsetzung sekundärer oder tertiärer Alkohole mit Carbonsäureanhydriden und -halogeniden.

In Tab. 3.1 sind die hergestellten einheitlich substituierten Inulinester mit unterschiedlicher Hauptkettenlänge n sowie unterschiedlicher Länge der aliphatischen Seitenkette aufgeführt.

Tab. 3.1. Abkürzungen der hergestellten einheitlich substituierten Inulinester mit unterschiedlicher Hauptkettenlänge n.

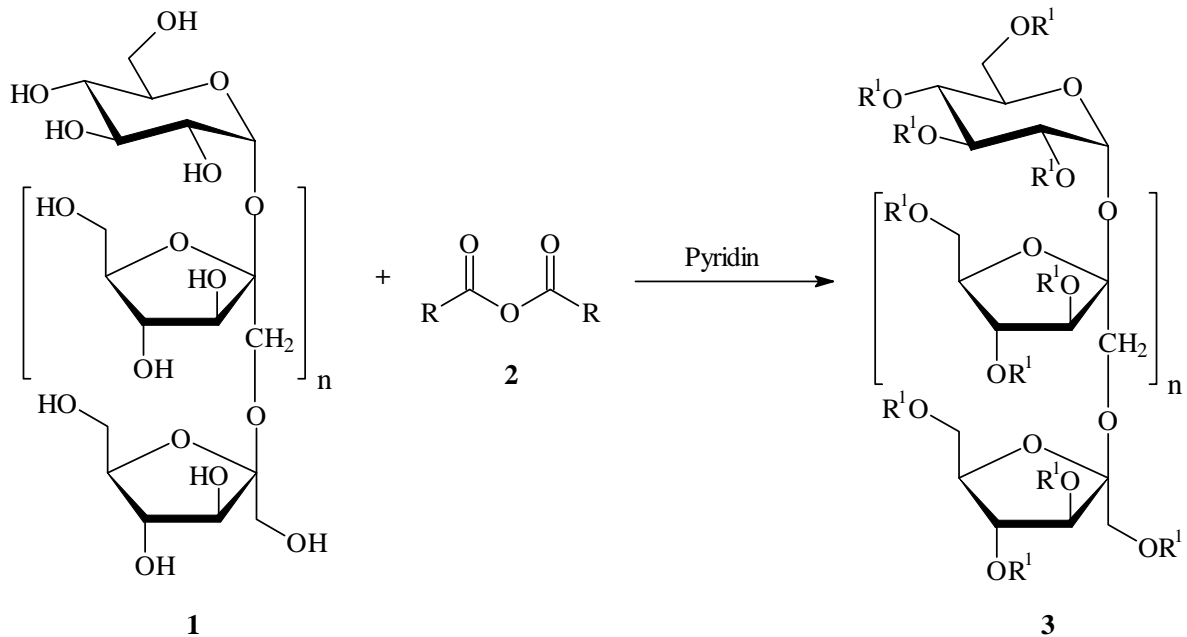
Anzahl C-Atome in der Seitenkette	Raftiline [®] HP-Derivate (n = 22-25)	Raftiline [®] ST-Derivate (n = 10-12)	Raftilose [®] P95-Derivate (n = 2-8)
2	Inu-C2 (HP)	Inu-C2 (ST)	OF-C2 (P95)
3	Inu-C3 (HP)	Inu-C3 (ST)	OF-C3 (P95)
4	Inu-C4 (HP)	Inu-C4 (ST)	OF-C4 (P95)
5	Inu-C5 (HP)	—	—
7	Inu-C7 (HP)	—	—
12	Inu-C12 (HP)	—	—
18	Inu-C18 (HP)	—	—
4 (verzweigt)	Inu-IBA ^a (HP)	Inu-IBA ^a (ST)	OF-IBA ^a (P95)
6 (verzweigt)	Inu-EBA ^b (HP)	Inu-EBA ^b (ST)	OF-EBA ^b (P95)

^a Isobuttersäureanhydrid (2-Methylpropionsäureanhydrid)

^b 2-Ethylbuttersäureanhydrid

3.1.1.2 Aliphatische Mischester

Die Synthese der Mischester des Inulins erfolgte analog zu derjenigen der einheitlich substituierten Inulinester (Schema 3.3).



R = CH₃ o. C₂H₅ bzw. CH₃ o. C₃H₇

R¹ = COCH₃ o. COC₂H₅ bzw. COCH₃ o. COC₃H₇

Schema 3.3.

In Tab. 3.2 sind die hergestellten Mischester mit unterschiedlicher Hauptkettenlänge n und unterschiedlichen Seitenketten aufgeführt, die Zusammensetzung wird in Tab. 3.3 angegeben.

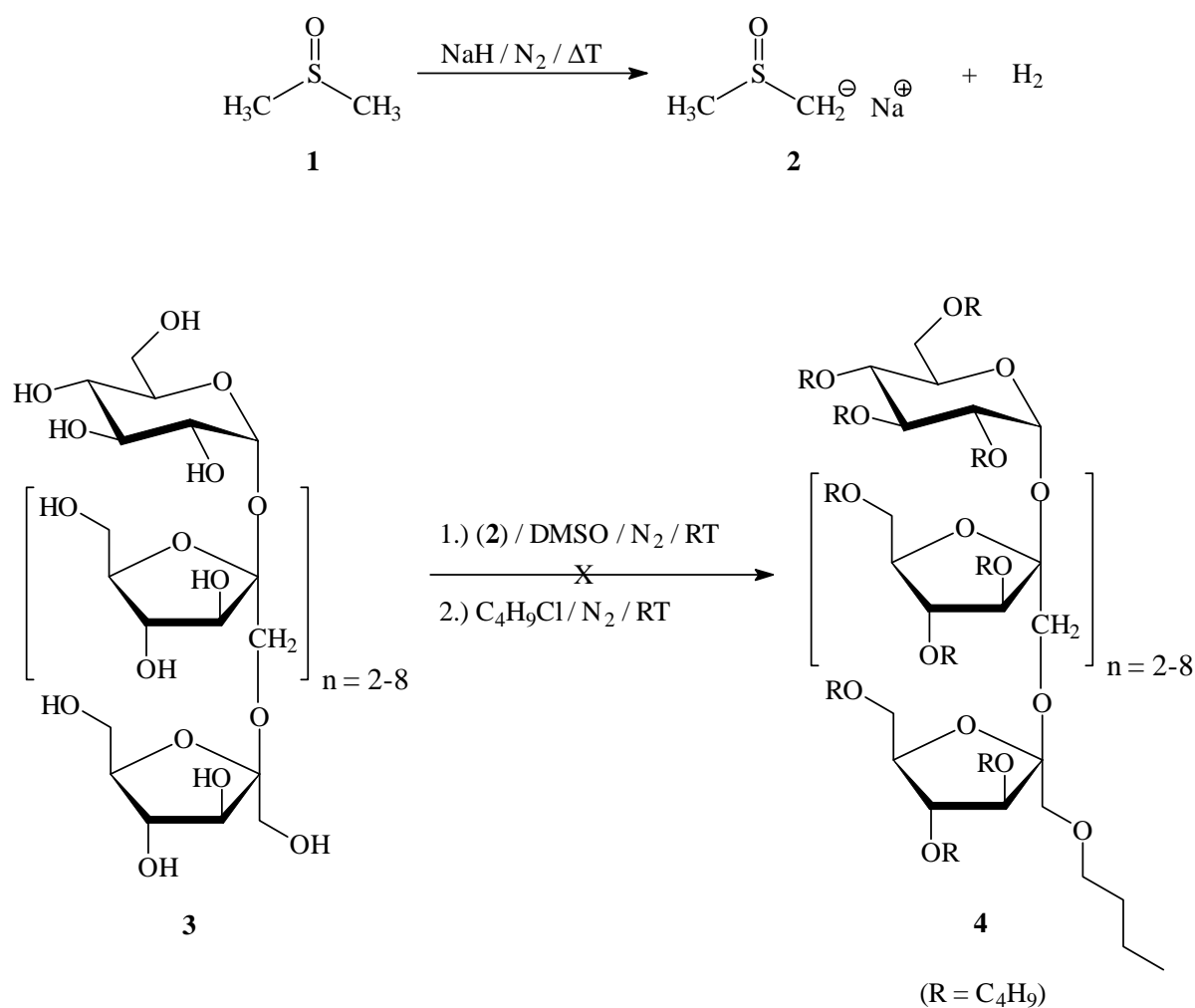
Tab. 3.2. Hergestellte Mischester verschiedener Inuline (Zusammensetzung s. Tab. 3.3).

Seitenkettensubstituenten	Raftiline [®] HP-Derivate (n = 22-25)	Raftilose [®] P95-Derivate (n = 2-8)
Acetat, Propionat	Inu-AcProp (HP)	OF-AcProp (P95)
Acetat, Butyrat	Inu-AcBu (HP)	OF-AcBu (P95)

3.1.1.3 Inulinether

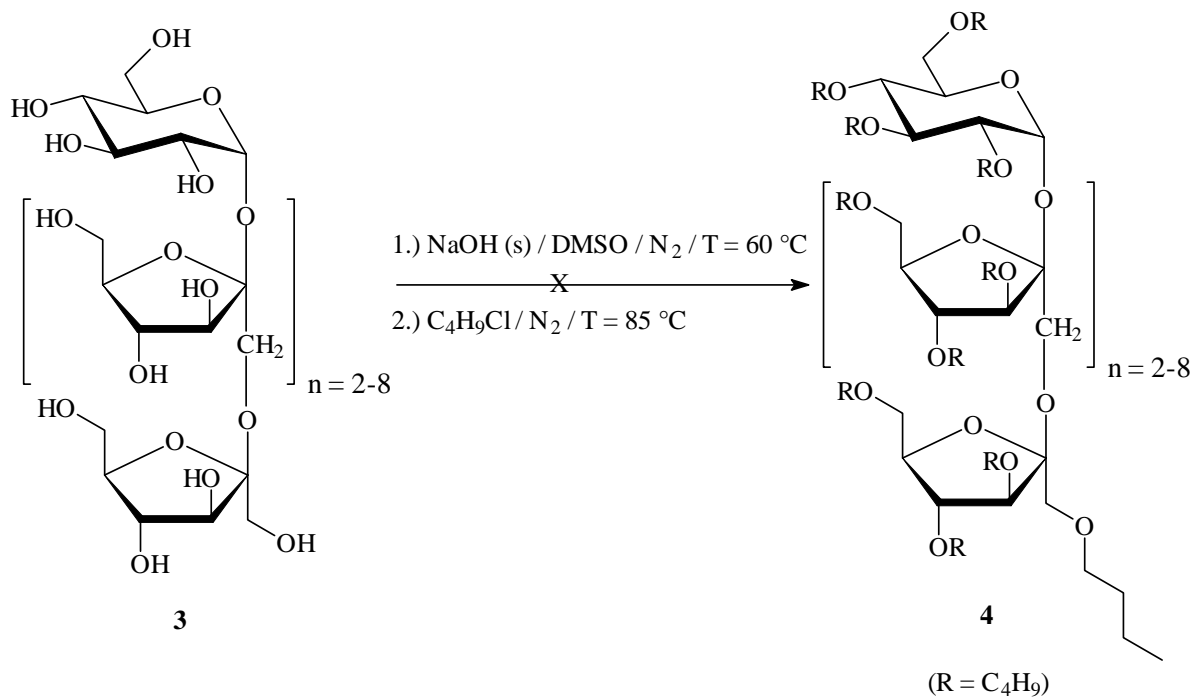
Die Synthese von Inulinethern erfolgte in Analogie zu bereits bewährten Systemen für die Benzylierung von unterschiedlichen Polysacchariden^{22,23}.

Hierbei wurden zwei verschiedene Methoden angewendet: die Umsetzung im homogenen Medium mit Methylsulfinylmethanid als Base (Schema 3.4) sowie die Umsetzung im heterogenen Medium (festes Natriumhydroxid, DMSO; Schema 3.5).



Schema 3.4.

Das Methylsulfinylmethanid (2) wurde dabei aus der Umsetzung von DMSO mit Natriumhydrid bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gewonnen. Anschließend wurde die in DMSO gelöste Oligofructose bei Raumtemperatur zugegeben und mit Butylchlorid verethert.



Schema 3.5.

Bei der Umsetzung im heterogenen Medium wurde die Oligofructose zuerst in DMSO gelöst und nach Zugabe von festem Natriumhydroxid bei 60 °C – 85 °C ca. 24 h mit Butylchlorid verethert; die Reaktion wurde ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Es stellte sich jedoch heraus, daß die bewährten Reaktionsbedingungen für andere Polysaccharide nicht auf Inulin bzw. Oligofructose übertragbar sind.

Die Reaktionen sowohl im homogenen Medium als auch im heterogenen System lieferten undefinierte Produktgemische; außerdem ließ die braune Verfärbung der Reaktionslösung bzw. der Reaktionsprodukte auf einen hydrolytischen Abbau schließen.

3.1.2 Charakterisierung

Zur Strukturaufklärung der synthetisierten Inulinester wurden die Kernresonanz-, die Infrarotspektroskopie und die MALDI-Massenspektrometrie herangezogen. Die Reinheit der Inulinester wurde durch Elementaranalyse geprüft. Die Differentialkalorimetrie diente zur Untersuchung der Glasübergangstemperaturen; die thermische Stabilität der Inulinester wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht.

3.1.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die angestrebte vollständige Umsetzung der vorhandenen OH-Gruppen im Inulin wurde durch Protonenresonanzspektroskopie (¹H-NMR-Spektroskopie) geprüft.

Da die Inulinester eine Molekulargewichtsverteilung besitzen, liefern die Seitenkettenprotonen der aliphatischen Estergruppen keine scharfen Kopplungsmuster, sondern man erhält dicht beieinanderliegende Signale in Form von Multipletts bzw. verbreiterten Peaks. Die sterisch anspruchsvollen Seitenketten erschweren zudem Konformationsänderungen der Fructofuranose-Ringe. Die Zuordnung der Ringprotonen erfolgte nach McIntyre et al.¹⁾.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten von Fructofuranose-Ringprotonen zu endständigen CH₃-Seitenkettenprotonen läßt sich der Substitutionsgrad (DS) bestimmen, zur Berechnung kann Gleichung 1 verwendet werden:

$$DS = \frac{10 \cdot \frac{S}{R}}{[2 \cdot (x - 1) + 1] + \frac{S}{R}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

S = Signalintensität der Seitenkettenprotonen

R = Signalintensität der Ringprotonen

x = Anzahl der C-Atome in der Seitenkette

Die Bestimmung des Substitutionsgrades der hergestellten Mischester erfolgte in analoger Weise. Das Substitutionsmuster der unterschiedlichen Seitenketten zueinander erhält man, indem man das Verhältnis der verschiedenen Seitenkettenprotonen korreliert.

In Tab. 3.3 sind die hergestellten Mischester mit unterschiedlichen Anteilen an Seitenketten-substituenten aufgeführt.

Tab. 3.3. Seitenkettensubstitution der hergestellten Mischester.

Seitenkettensubstituenten	Raftiline [®] HP-Derivate (n = 22-25)	Raftilose [®] P95-Derivate (n = 2-8)
Acetat, Propionat	DS _{Ac} = 1.5, DS _{Prop} = 1.5	DS _{Ac} = 1.5, DS _{Prop} = 1.5 DS _{Ac} = 2.5, DS _{Prop} = 0.5
Acetat, Butyrat	DS _{Ac} = 1.8, DS _{Bu} = 1.2	DS _{Ac} = 1.7, DS _{Bu} = 1.3 DS _{Ac} = 2.6, DS _{Bu} = 0.4

In den meisten Fällen konnten praktisch sämtliche OH-Gruppen des Inulins substituiert werden, so daß der Substitutionsgrad der hergestellten Inulinester zu DS = 3 ermittelt werden konnte. Abb. 3.1 zeigt als Beispiel das ¹H-NMR-Spektrum von Inu-C2 (ST).

Die chemischen Verschiebungen δ der Seitenkettenprotonen liegen zwischen $\delta = 0,8$ ppm und $\delta = 2,5$ ppm, die der Ringprotonen zwischen $\delta = 3,5$ und $\delta = 6,0$ ppm.

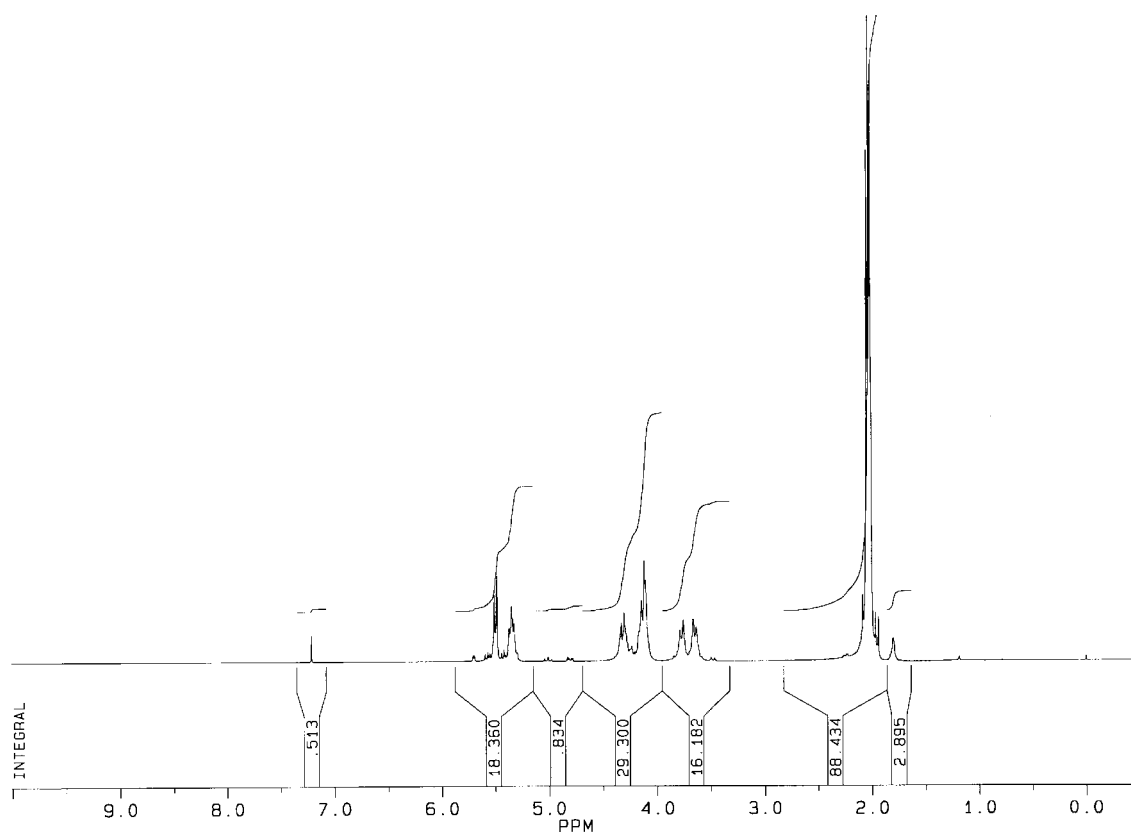


Abb. 3.1. 300 MHz-¹H-NMR-Spektrum von Inu-C2 (ST) in CDCl₃.

3.1.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Umsetzung aller OH-Gruppen des Inulins konnte auch mit Hilfe der Infrarotspektroskopie bestätigt werden. Die charakteristische breite Bande der O-H-Valenzschwingungen im Inulin bei 3400 cm⁻¹ (Abb. 3.2) ist in den Spektren der Inulinester verschwunden, dagegen erscheinen die typischen Schwingungsbanden der Ester bei 1740 cm⁻¹.

Abb. 3.3 zeigt als Beispiel das FTIR-Spektrum von Inu-EBA (HP).

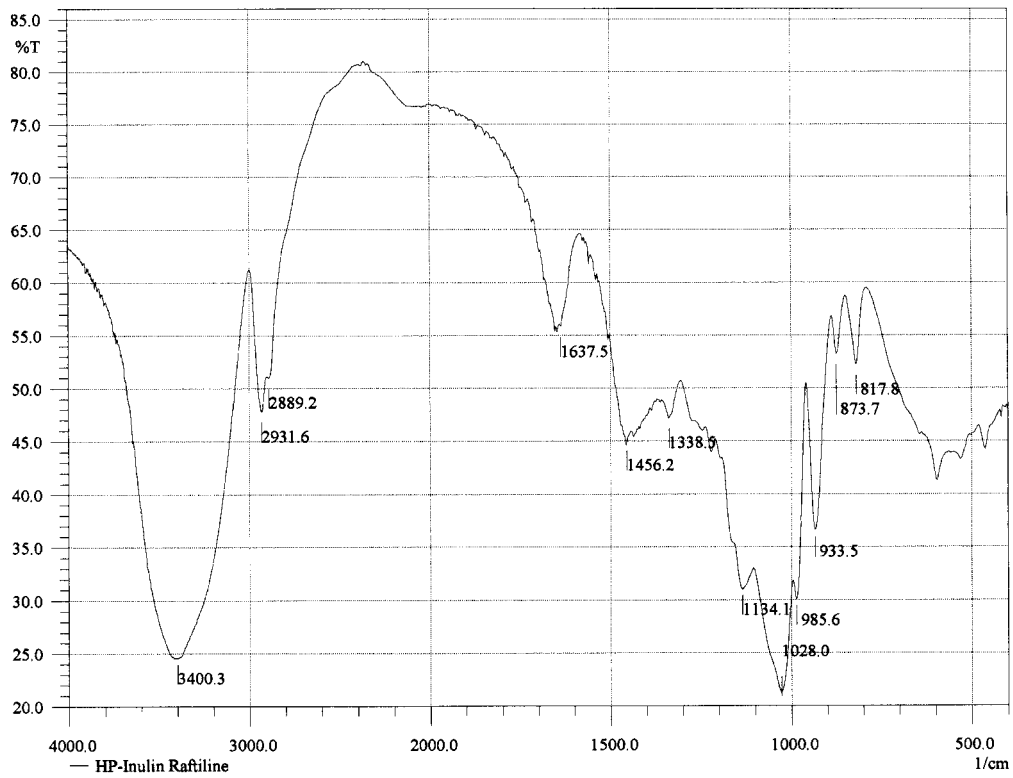


Abb. 3.2. FTIR-Spektrum von HP-Inulin (KBr-Preßling).

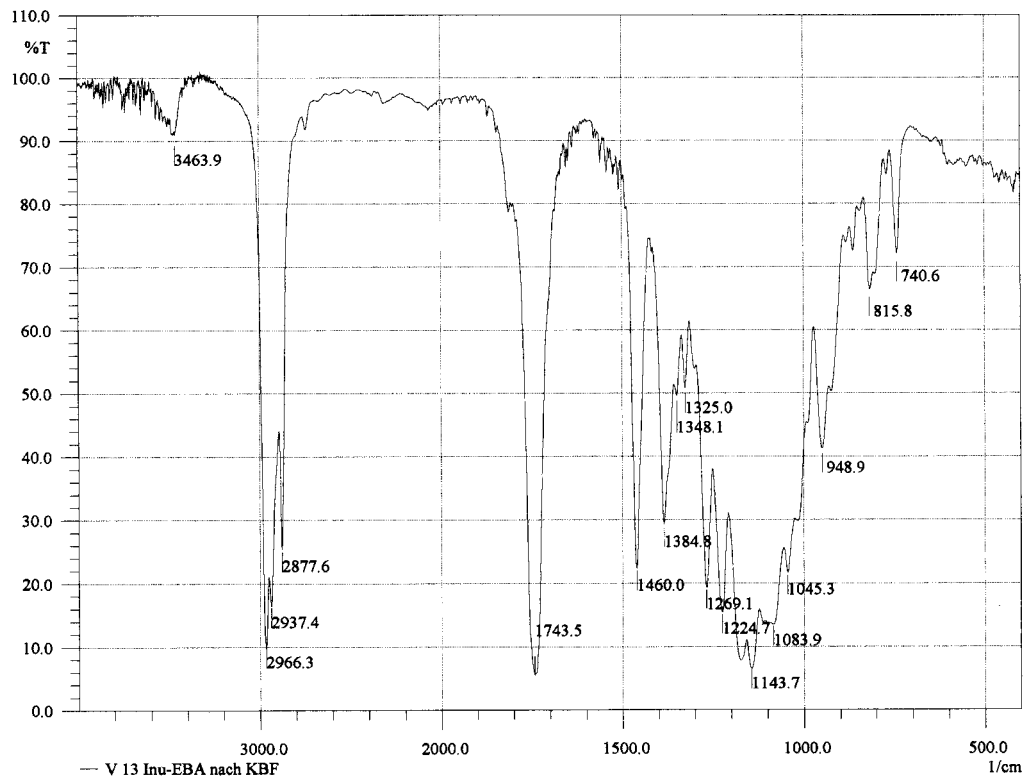


Abb. 3.3. FTIR-Spektrum von Inu-EBA (HP) (KBr-Preßling).

3.1.2.3 MALDI-Massenspektrometrie

Bei der Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (MALDI-MS) wird eine Lösung der zu untersuchenden Substanz mit einer Matrixlösung gemischt (als Matrix wurde hierbei 2,5-Dihydroxybenzoesäure verwendet). Nach Aufbringen auf einen Probeträger wird das Lösungsmittel verdampft.

Abb. 3.4 und Abb. 3.5 zeigen die MALDI-Massenspektren von HP-Inulin und Inu-C5 (HP).

Die einzelnen Peaks können Molekülen mit unterschiedlicher Anzahl von zentralen Fructofuranose-Einheiten n zugeordnet werden. Die Masseninkremente von 162 beim Inulin und von 414 bei Inu-C5 (HP) entsprechen einer unsubstituierten bzw. einer vollständig umgesetzten Fructofuranose-Einheit.

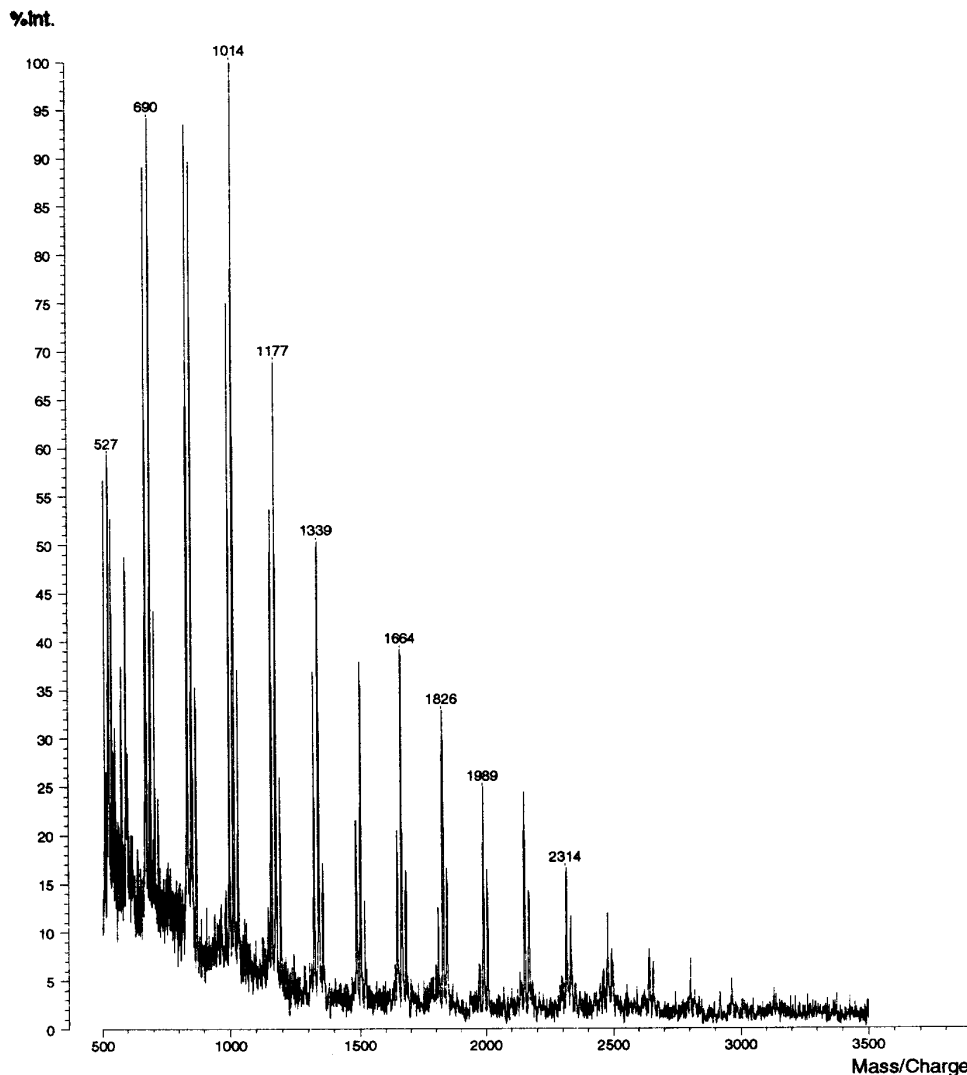


Abb. 3.4. MALDI-Massenspektrum von HP-Inulin (Lösungsmittel: DMF).

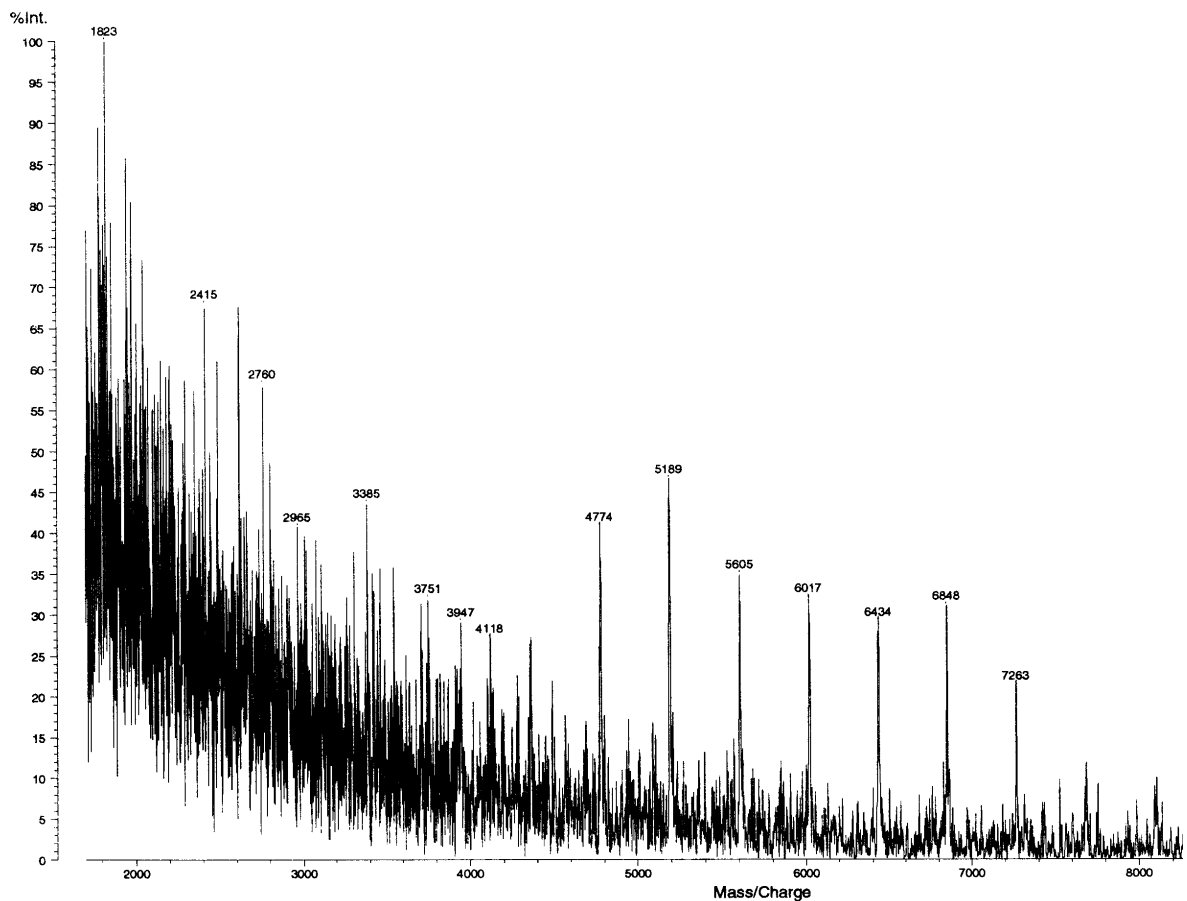


Abb. 3.5. MALDI-Massenspektrum von Inu-C5 (HP), Lösungsmittel: THF.

3.1.2.4 Mikroanalyse

Die Elementaranalyse diente zur Bestätigung der Reinheit und zur Ermittlung des Substitutionsgrades.

Im Gegensatz zu hochpolymeren Sacchariden wie Cellulose oder Stärke muß im Inulin aufgrund der niedrigen Kettenlänge die relativ höhere Substitution der terminalen Monosaccharid-Einheiten im Vergleich zu den zentralen Fructofuranose-Einheiten berücksichtigt werden.

Für Inulin mit bekannter Kettenlänge läßt sich das mittlere Molekulargewicht \bar{M} nach Gleichung 2 berechnen:

$$\bar{M} = (\bar{n} + 2) [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{R}_3] + \text{O} + 2 \text{R} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Hierbei gibt \bar{n} die mittlere Anzahl von zentralen Fructofuranose-Einheiten an.

Bezieht man die Berechnungen auf die zentrale Wiederholungseinheit ($C_6H_7O_5R_3$), so ergibt sich für das unsubstituierte Inulin ($R = H$) ein mittleres Molekulargewicht $\bar{M}_H = 162$, während für das acetylierte Inulin ($R = Ac = COCH_3$) $\bar{M}_{Ac} = 288$ berechnet wird.

Aus den hiermit errechneten prozentualen Kohlenstoff-Gehalten des unsubstituierten ($C_H = 44,45\%$) und des acetylierten Inulins ($C_{Ac} = 50,00\%$) sowie den aus der Elementaranalyse bestimmten experimentellen Daten läßt sich der mittlere prozentuale Substitutionsgrad SG berechnen (Gleichung 3):

$$SG = \frac{C_{exp} - C_H}{C_{Ac} - C_H} \cdot 100\% \quad (\text{Gleichung 3})$$

Die Elementaranalyse von Inu-C2 (HP) mit $C_{exp} = 49,83\%$ bestätigt das experimentelle Ergebnis von Mino et al.²⁴⁾; es ergibt sich somit ein mittlerer Substitutionsgrad von $SG = 97\%$.

Betrachtet man die Aussagekraft der 1H -NMR-Spektroskopie, der IR-Spektroskopie, der MALDI-Massenspektrometrie und der Mikroanalyse, so läßt sich eindeutig sagen, daß sämtliche hergestellten Inulinester praktisch vollständig substituiert sind und in reiner Form vorliegen.

3.1.2.5 Thermogravimetrie

Die thermische Stabilität der Inulinester wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Hierbei wird der Gewichtsverlust, den eine Probe infolge thermischer Abbaureaktionen erfährt, in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Der Probenraum wurde während der Messungen mit Luft durchströmt. In Tab. 3.4 sind die Gewichtsverluste einiger Inulinester zusammengefaßt.

Tab. 3.4. Thermogravimetrie der Inulinester im Luftstrom zwischen 30 und 500 °C (Heizrate: 10°/min).

Substanz	Zersetzungsbeginn [°C]	Zersetzungsmaximum [°C]
Inu-C2 (HP)	200	350
Inu-C3 (HP)	220	385
Inu-C4 (HP)	230	360
Inu-C5 (HP)	225	370
Inu-C7 (HP)	220	375
Inu-C12 (HP)	220	365
Inu-C18 (HP)	220	355
Inu-IBA (HP)	230	380
Inu-EBA (HP)	230	370

Sämtliche Proben zeigen gleich zu Beginn der Messung (70-150 °C) einen Gewichtsverlust von 2-6 %, der wahrscheinlich durch Lösungsmittelreste oder durch Wasserabgabe verursacht wird.

Bei allen Inulinestern beginnt die eigentliche thermische Zersetzung zwischen 220 und 230 °C. Abb. 3.6 zeigt das Thermogramm von Inu-C3 (HP).

Der Zersetzungsbeginn der kürzerkettigen ST- und OF-Derivate liegt zwischen 200 °C und 220 °C. Somit sollten auch die Derivate der kürzerkettigen Inuline bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen von weichzumachenden Kunststoffen ohne Schädigung eingesetzt werden können.

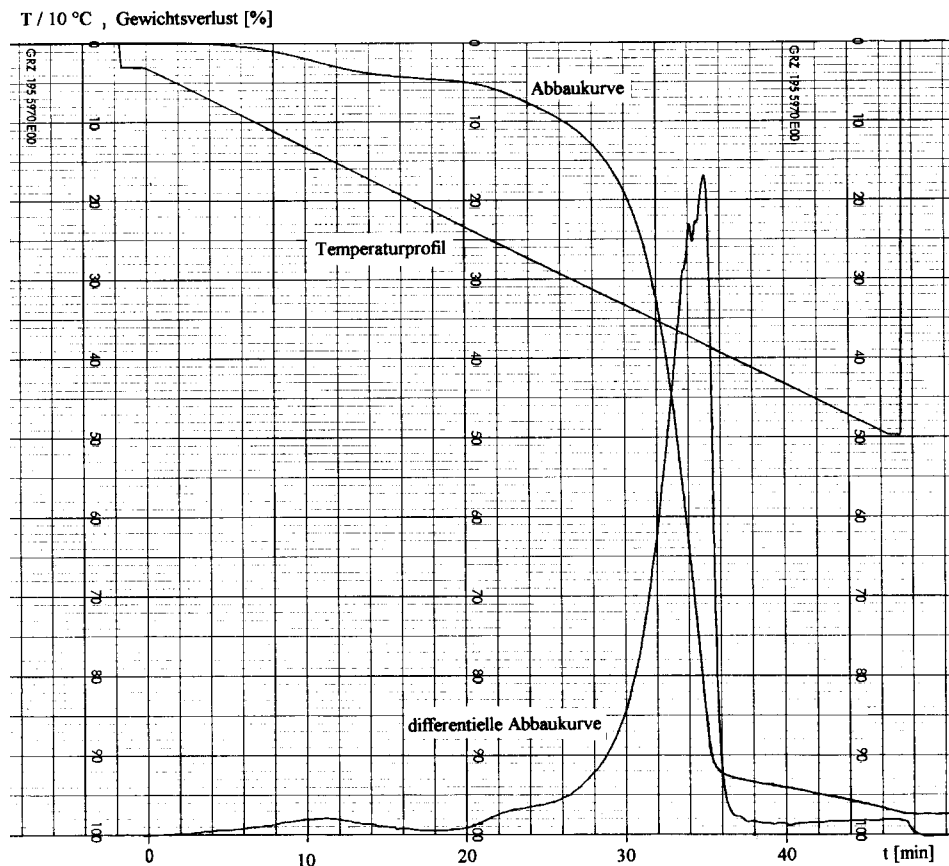


Abb. 3.6. Thermogramm von Inu-C3 (HP) in Luft (Heizrate: 10 °C/min).

3.1.2.6 Differentialkalorimetrie

Die hergestellten Inulinester wurden hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) untersucht.

Der Glasübergang ist durch eine endotherme Stufe in der aufgezeichneten Meßkurve gekennzeichnet. In Tab. 3.5 sind die Glastemperaturen T_g der untersuchten Substanzen angegeben.

Tab. 3.5. Schmelz- und Glastemperaturen der HP-Inulinester (Heizrate: 10 °C/min).

Substanz	T _g [°C]	T _m [°C]
Inu-C2 (HP)	60	95
Inu-C3 (HP)	-2	—
Inu-C4 (HP)	-26	—
Inu-C5 (HP)	-44	—
Inu-C7 (HP)	-35	—
Inu-C12 (HP)	—	9
Inu-C18 (HP)	—	52-54
Inu-IBA (HP)	13	—
Inu-EBA (HP)	-23	—

Die Glastemperaturen der Inulinester Inu-C3 (HP) bis Inu-C5(HP) verschieben sich zu tieferen Temperaturen hin, erst ab Inu-C7 (HP) ist wieder ein Anstieg der Glastemperatur zu beobachten. Das kurzkettig verzweigte Inu-IBA (HP) besitzt als amorphe glasartige Substanz im Vergleich zu den öligen Estern eine erhöhte Glastemperatur.

Bei Inu-C12 (HP) und Inu-C18 (HP) macht sich der Einfluß der Seitenketten bemerkbar; hier sind erstmals Kristallisations- und Schmelzpeaks zu beobachten. Es ist anzunehmen, daß teilkristalline Bereiche entstehen, welche vermutlich auf eine Seitenkettenkristallisation zurückzuführen sind. Die Kristallisationsneigung von Inu-C12 (HP) ist wie auch bei den anderen Estern sehr gering, so daß ein amorphes, zähflüssiges Öl erhalten wurde; Inu-C18 (HP) dagegen liegt als ein weißes Pulver vor.

Abb. 3.7 zeigt die DSC-Meßkurve von Inu-C18 (HP).

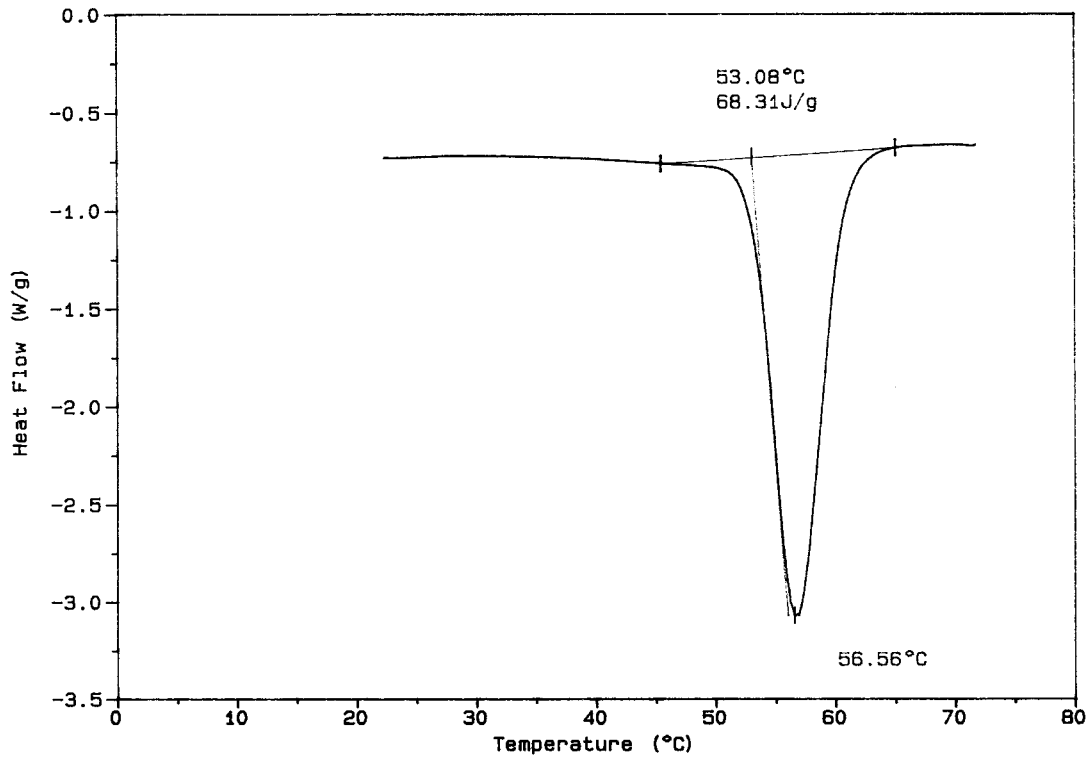


Abb. 3.7. DSC-Meßkurve von Inu-C18 (HP); Heizrate: 10 °C/min.

In Tab. 3.6 sind die Glastemperaturen der kürzerkettigen ST- und OF-Derivate angegeben.

Tab. 3.6. Glastemperaturen der kürzerkettigen Inulinderivate (Heizrate: 10 °C/min).

Substanzen	Glastemperatur T_g [°C]
Inu-C2 (ST)	61
Inu-C3 (ST)	7
Inu-C4 (ST)	-22
Inu-IBA (ST)	-2
Inu-EBA (ST)	-34
OF-C2 (P95)	34
OF-C3 (P95)	-1
OF-C4 (P95)	-26
OF-IBA (P95)	-4
OF-EBA (P95)	-36

Die Glasktemperaturen der hergestellten OF- bzw. ST-Inulinderivate liegen zwischen $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei diejenigen des etwas längerkettigen ST-Inulins geringfügig höher liegen als die der kurzkettigen Oligofructose. Abb. 3.8 zeigt die DSC-Meßkurve von OF-C4 (P95).

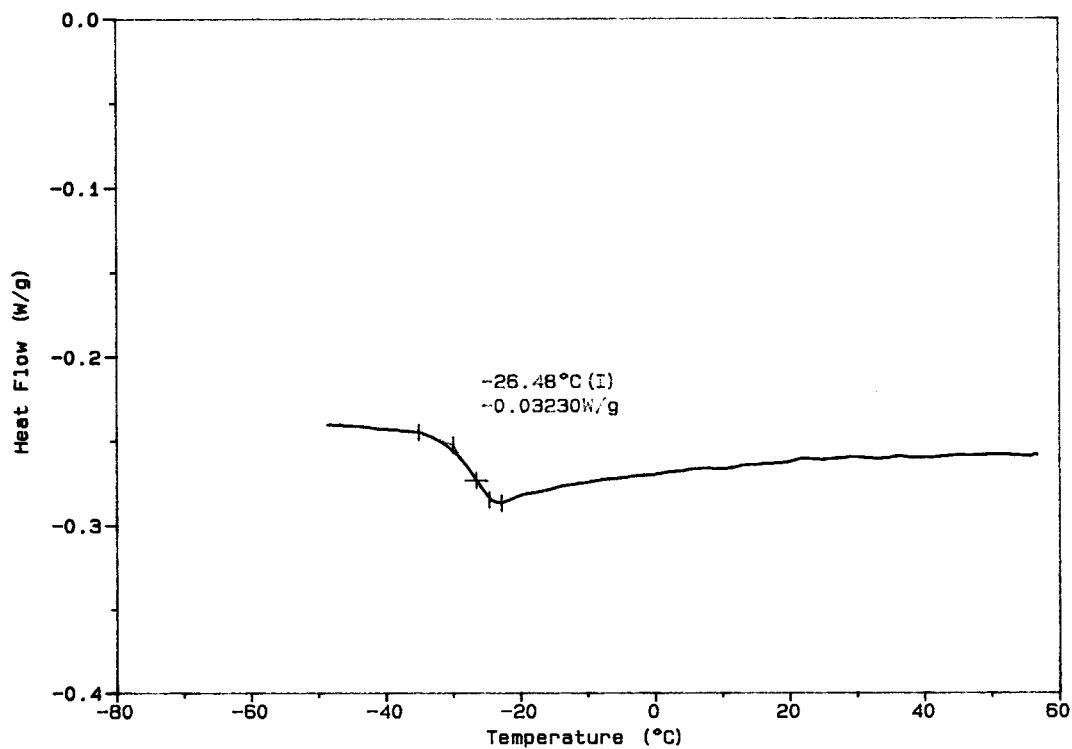


Abb. 3.8. DSC-Meßkurve von OF-C4 (P95); Heizrate: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tab. 3.7 zeigt die Glasktemperaturen der hergestellten Mischester.

Tab. 3.7. Glasktemperaturen der verschiedenen Mischester (Heizrate: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Substanz	Glasktemperatur T_g [$^{\circ}\text{C}$]
Inu-Ac _{1.5} Prop _{1.5} (HP)	41
Inu-Ac _{1.8} Bu _{1.2} (HP)	43
OF-Ac _{1.5} Prop _{1.5} (P95)	10
OF-Ac _{2.5} Prop _{0.5} (P95)	30
OF-Ac _{1.7} Bu _{1.3} (P95)	-1
OF-Ac _{2.6} Bu _{0.4} (P95)	22

Die Glastemperaturen der hergestellten Mischester mit unterschiedlicher Seitenkettensubstitution liegen erwartungsgemäß zwischen denen der einzelnen Komponenten.

3.2 Mischungen der Inulinderivate mit Polyvinylchlorid

Im Rahmen dieses Projektes wurden verschiedene aliphatische Inulinester synthetisiert und charakterisiert. Die Glastemperaturen aller Ester liegen weit unterhalb der Glasemperatur von reinem PVC. Für eine weichmachende Wirkung der Ester ist somit die Frage, ob diese Ester mit PVC mischbar sind, von entscheidender Bedeutung. Dazu wurden Mischungen der Ester mit PVC durch Filmgießen hergestellt und anschließend differentialkalorimetrisch und polarisationsmikroskopisch untersucht.

Das verwendete PVC war ein Suspensionspolymerisat ohne Zusatzstoffe oder Stabilisatoren. Damit sollte gewährleistet sein, daß nur die Inulinester für eine eventuelle Weichmachung verantwortlich sind.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht des PVC wurde gelpermeationschromatographisch zu $\bar{M}_n = 57\,000$ (PMMA-Standard) bestimmt, die Glasemperatur liegt bei 84 - 86 °C.

3.2.1 Herstellung der Mischungen durch Filmgießen

Die Herstellung von Folien durch Filmgießen ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung der Mischbarkeit von Polymeren.

Der Massenanteil der Inulinester in den Mischungen wurde von 0,1 Gew.-% bis 60 Gew.-% variiert; als Lösungsmittel diente wasserfreies THF. Die Inulinester/PVC-Filme wurden unter konstanten Abdampfbedingungen bei 30 °C in einem mit Aluminium-Platte versehenen Trockenschrank hergestellt.

3.2.2 Charakterisierung der Filme

Die hergestellten Filme aus den Inulinestern und PVC wurden durch differentialkalorimetrische Messungen sowie mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie untersucht.

3.2.2.1 Polarisationsmikroskopie

Da die hergestellten Filme aus PVC und HP-Inulinestern eine mehr oder weniger starke Trübung aufwiesen, wurden sie mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie genauer untersucht. Alle Filme der HP-Inulinester zeigen eine Mikro-Feinstruktur (Abb. 3.9). Erst bei der Mischung mit dem längerkettigen Inu-C12 (HP) ist eine grobe Struktur erkennbar (Abb. 3.10).

Weil bei diesem Ester ein erhebliches Ausschwitzen aus der Mischung festgestellt wurde, ist zu vermuten, daß sich nur ein sehr geringer Teil mit PVC gemischt hat. Aufgrund der langen Seitenketten assoziieren die Moleküle wahrscheinlich untereinander, schwitzen aus und könnten somit für das Auftreten der Kristallisations- und Schmelzpeaks verantwortlich sein.

Allerdings ist nach längerer Lagerung auch schon ab einer Seitenkettenlänge von fünf C-Atomen ein leichtes Ausschwitzen des Inulinesters aus Mischungen mit PVC zu beobachten.

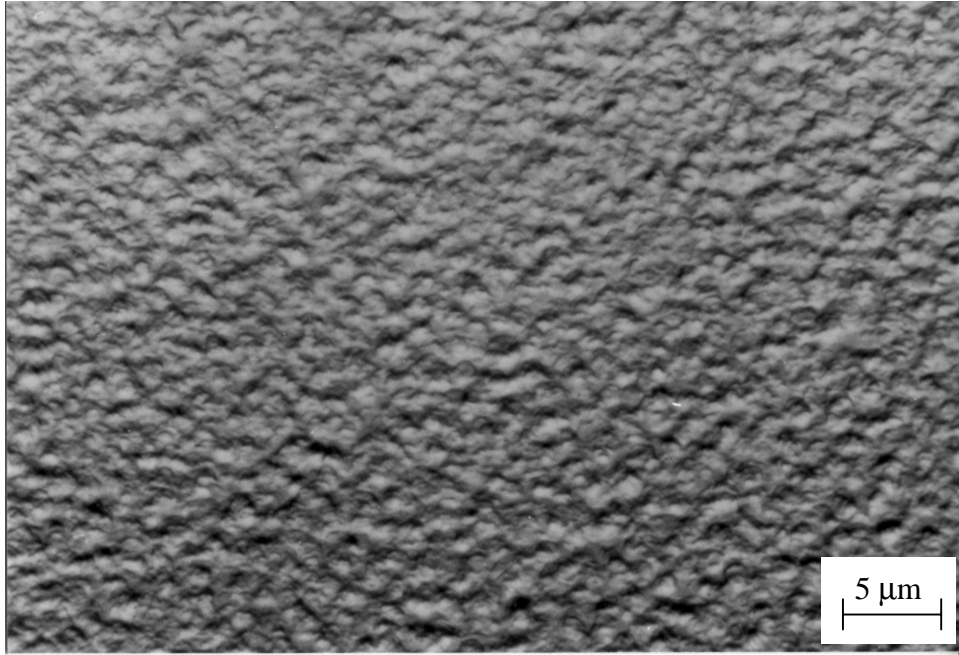


Abb. 3.9. Mischung aus PVC und 25 Gew.-% Inu-IBA (HP) bei 25 °C.

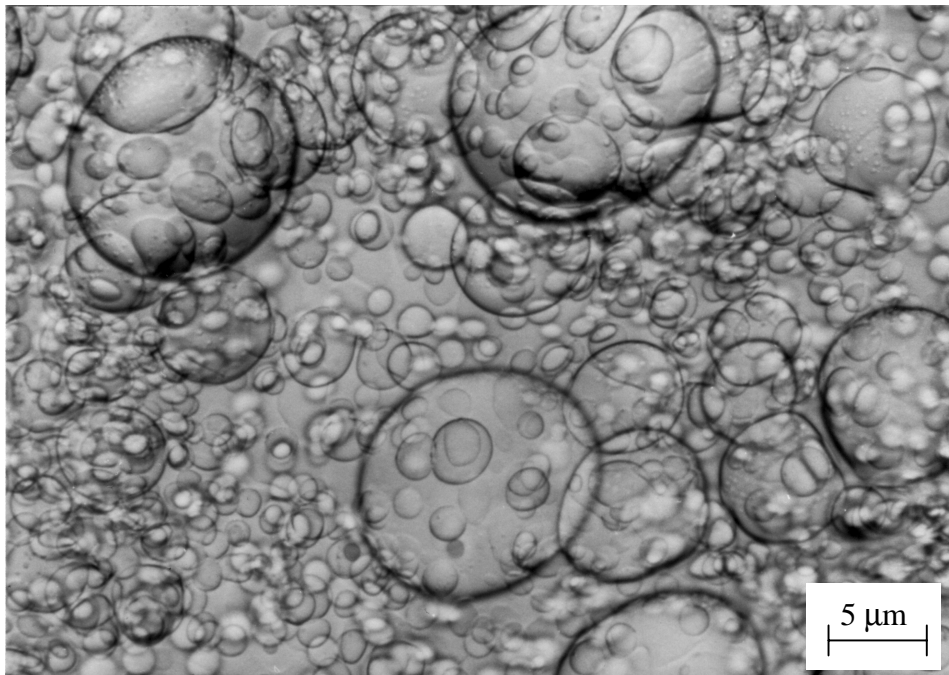


Abb. 3.10. Mischung aus PVC und 25 Gew.-% Inu-C12 (HP) bei 25 °C.

3.2.2.2 Differentialkalorimetrie

Um die Verträglichkeit der Inulinester mit PVC in den einzelnen Mischungen zu prüfen, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Bei homogen gemischten Systemen findet man nur eine Mischglasstufe, die im allgemeinen zwischen den Glastemperaturen der einzelnen Mischungskomponenten liegt und von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. Das Auftreten von zwei Glasstufen ist dagegen bei ungemischten bzw. zweiphasigen Systemen zu beobachten.

Tab. 3.8 zeigt die Glasstufen der hergestellten HP-Ester.

Tab. 3.8. Glastemperaturen T_g der Filme aus PVC und HP-Inulinestern (Heizrate: 10 °C/min).

Derivat	Gew.-% Ester					
	5	10	20	30	40	50
Inu-C3 (HP)	54 °C	50 °C	51 °C	52 °C	-7 °C / 57 °C	-5 °C / 63 °C
Inu-C4 (HP)	52 °C	54 °C	63 °C	62 °C	71 °C	-27 °C / 65 °C
Inu-C5 (HP)	52 °C	50 °C	53 °C	63 °C	56 °C	54 °C

Die Inulinester des langkettigen Inulins Raftiline[®]HP (mittlere Kettenlänge $n = 22-25$) haben sich als Weichmacher für PVC als nicht geeignet erwiesen. Die durch Filmgießen erhaltenen Mischungen aus diesen Inulinestern und PVC zeigten eine mehr oder weniger starke Trübung; auch die unter dem Polarisationsmikroskop erkennbare, recht gleichmäßige Mikro-Feinstruktur spricht dafür, daß die hergestellten HP-Inulinester nicht in jedem Verhältnis mit PVC homogen mischbar sind.

Um die optische Transparenz und die Mischbarkeit von Inulinestern mit PVC zu verbessern, wurden daher Ester mit einer geringeren Anzahl von Fructose-Einheiten in der Hauptkette (ST- bzw. OF-Derivate) hergestellt. Es erwies sich als sinnvoll, nur kurzkettig und kurzkettig verzweigte Säureanhydride einzusetzen (Tab. 3.9), da schon ab einer Seitenkettenlänge von fünf C-Atomen ein leichtes Ausschwitzen des Inulinesters aus Mischungen mit PVC zu beobachten ist.

Tab. 3.9. Glastemperaturen T_g der Mischungen aus PVC und ST- bzw. OF-Estern (Heizrata: 10 °C/min).

Derivat	Gew.-% Ester				
	10	20	40	50	60
Inu-C3 (ST)	55 °C	56 °C	63 °C		
Inu-C4 (ST)	48 °C	62 °C	-32 °C / 64 °C		
Inu-IBA (ST)	53 °C	53 °C	62 °C		
OF-C2 (P95)	51 °C	44 °C	54		
OF-C3 (P95)	52 °C	62 °C	1 °C / 70 °C	0 °C / 73 °C	-1 °C / 86 °C
OF-C4 (P95)	54 °C	62 °C	73 °C	-27 °C / 75 °C	-28 °C / 75 °C
OF-IBA (P95)	63 °C	67 °C	78 °C		
OF-EBA (P95)	63 °C	63 °C	62 °C		

Die erhaltenen Filme der ST-Inulinderivate zeigten eine mehr oder weniger starke Trübung, wie sie auch schon bei den HP-Derivaten beobachtet wurde.

Die Filme der Mischungen aus den Oligofructosederivaten und PVC waren dagegen fast alle mehr oder weniger optisch transparent. Lediglich die Mischungen aus Oligofructose-acetat und PVC wiesen eine Trübung auf. Bei den Mischungen mit OF-EBA (P95) wurde ein deutliches Ausschwitzen festgestellt, was zu einer fettigen, klebrigen Oberfläche führte.

Bei einem Anteil von ≥ 40 Gew.-% ist das Auftreten einer zweiten Glasstufe zu beobachten, welche sich den Glastemperaturen der reinen Ester annähert (Abb. 3.11).

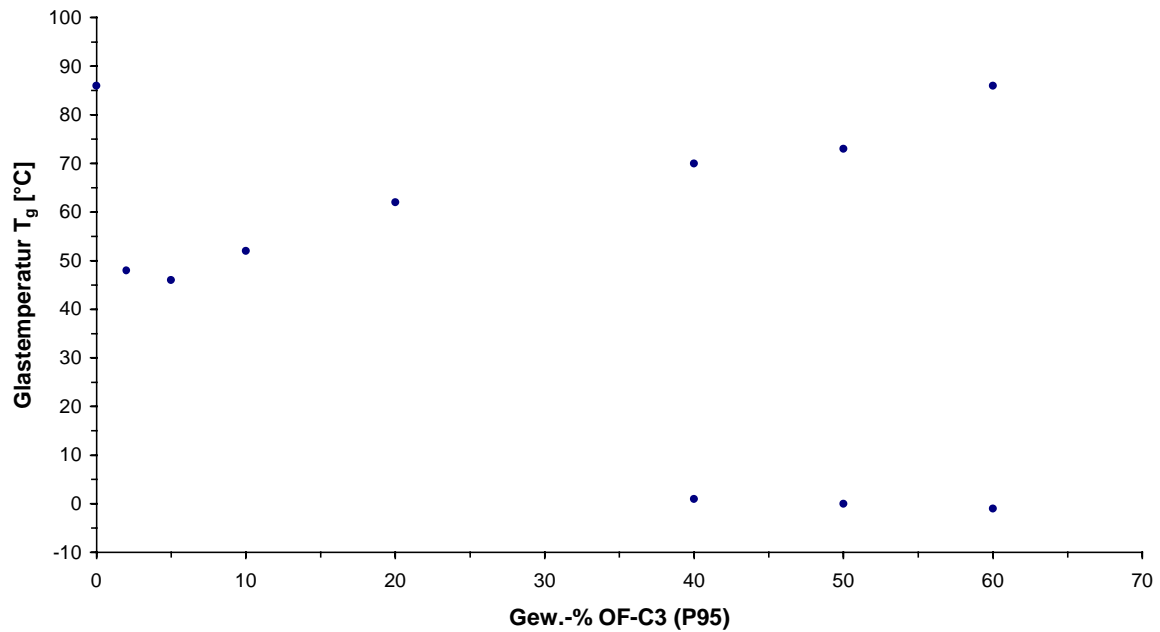


Abb. 3.11. Glastemperaturen der Mischungen (Filmgießen) aus OF-C3 (P95) und PVC.

Da nach diesen Befunden erst bei sehr niedrigen Gehalten eine ausreichende Mischbarkeit auftritt, erfolgten weitere Untersuchungen mit einem Esteranteil von < 10 Gew.-% (Tab. 3.10 und Abb. 3.12).

Tab. 3.10. Glastemperaturen T_g der hergestellten Filme aus PVC und ST- bzw. OF-Derivaten mit einem Anteil unter 10 Gew.-% Inulinester (Heizrate: 10 °C/min).

Derivat	Gew.-% Ester					
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0
Inu-C3 (ST)					40 °C	34 °C
Inu-C4 (ST)					45 °C	44 °C
OF-C3 (P95)	52 °C	51 °C	46 °C	48 °C	48 °C	46 °C
OF-C4 (P95)					48 °C	45 °C

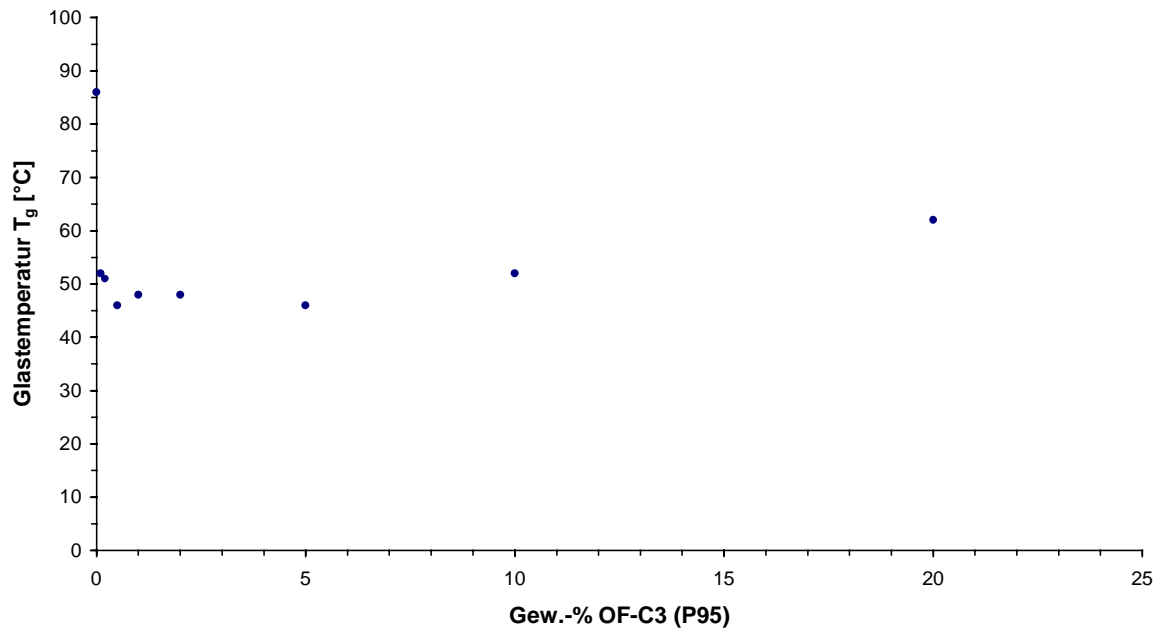


Abb. 3.12. Glastemperaturen T_g der Mischungen (Filmgießen) aus OF-C3 (P95) und PVC mit niedrigen Anteilen an Oligofructose-Ester.

In Abb. 3.13 ist die DSC-Meßkurve eines Filmes aus PVC und OF-C3 (P95) beispielhaft dargestellt.

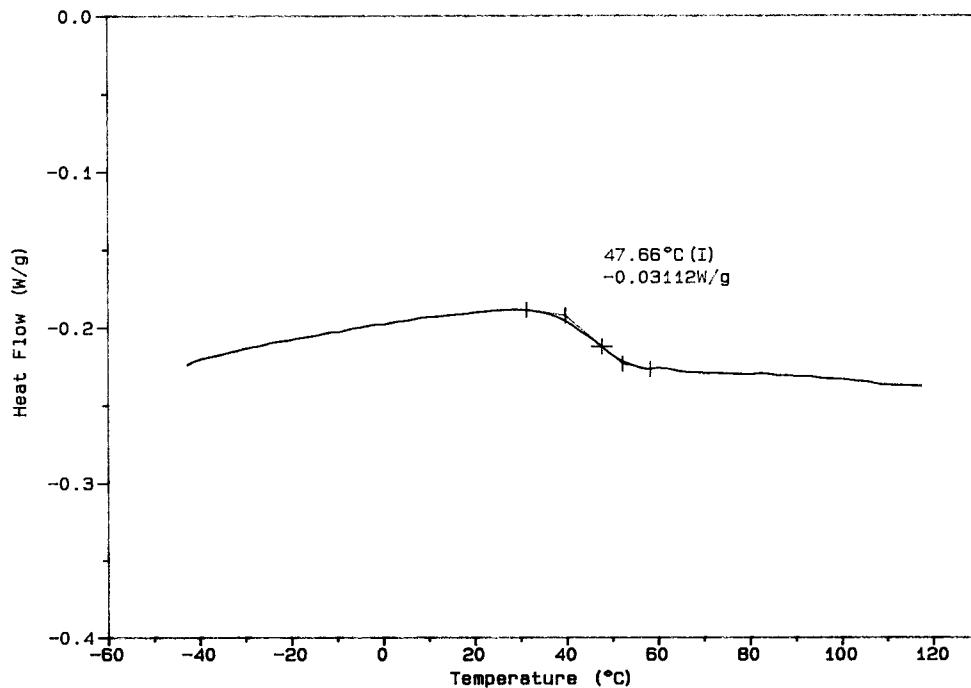


Abb. 3.13. DSC-Meßkurve einer Mischung aus PVC und 2 Gew.-% OF-C3 (P95); Heizrate: 10 °C/min.

Desweiteren erschien es sinnvoll, Mischester zu untersuchen, um die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Ester den gewünschten Anforderungen eventuell anpassen zu können, da Mischester unter Umständen als Weichmacher geeigneter sein könnten als Ester mit nur jeweils einer Monocarbonsäure.

Die Filme aus den verschiedenen Mischestern und PVC (Tab. 3.11) sind mehr oder weniger trüb; lediglich die Mischungen der Oligofructose-Derivate mit dem niedrigeren Acetylsubstitutionsgrad sind optisch transparent.

Tab. 3.11. Glastemperaturen T_g der Filme aus PVC und Mischestern (Heizrate: 10 °C/min).

Derivat	Gew.-% Mischester				
	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Inu-Ac _{1,5} Prop _{1,5} (HP)	47 °C	49 °C	50 °C	50 °C	50 °C
OF-Ac _{1,5} Prop _{1,5} (P95)	54 °C	54 °C	55 °C	51 °C	55 °C
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)	52 °C	58 °C	55 °C	52 °C	55 °C
OF-Ac _{1,7} Bu _{1,3} (P95)	54 °C	54 °C	60 °C	54 °C	50 °C
OF-Ac _{2,6} Bu _{0,4} (P95)	52 °C	53 °C	52 °C	52 °C	52 °C

3.2.3 Mechanische Untersuchungen

Für die mechanischen Untersuchungen wurden Probekörper aus OF-C4 (P95) und PVC hergestellt. Das PVC wurde zuvor mit einem Thermostabilisator und einem Verarbeitungshilfsmittel versetzt.

Rezeptur: 100 Teile PVC
 4 Teile Irgastab 17M
 2 Teile Bärorapid 10F
 x Teile OF-C4 (P95)

Die Homogenisierung der Mischungen erfolgte in der Schmelze (Brabender), die Verarbeitungstemperatur betrug 180 °C. Anschließend wurden formgepreßte Probekörper für die

Zug-/Dehnungsmessungen angefertigt (Temperatur der Presse: $T = 180\text{ °C}$); die Prüfgeschwindigkeit betrug $2,5\text{ mm/min}$.

In den Abb. 3.14 - 3.16 sind der E-Modul, die Bruchspannung und Bruchdehnung der hergestellten Prüfkörper dargestellt.

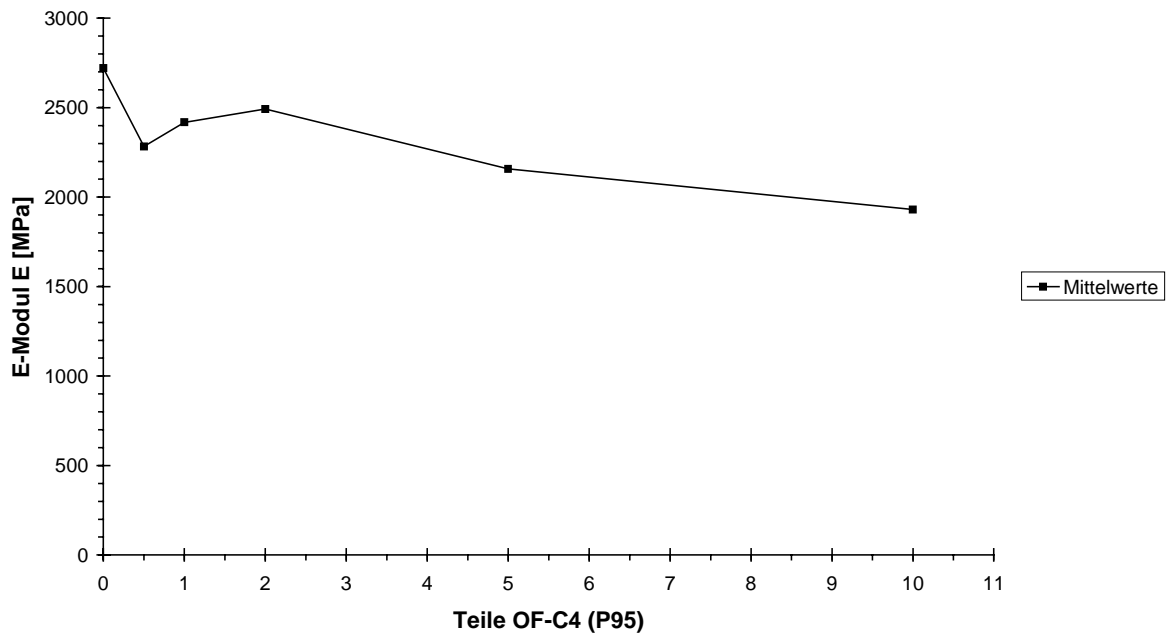


Abb. 3.14. E-Modul der im Brabender hergestellten Mischungen aus PVC und OF-C4 (P95); Verarbeitungstemperatur: $T = 180\text{ °C}$.

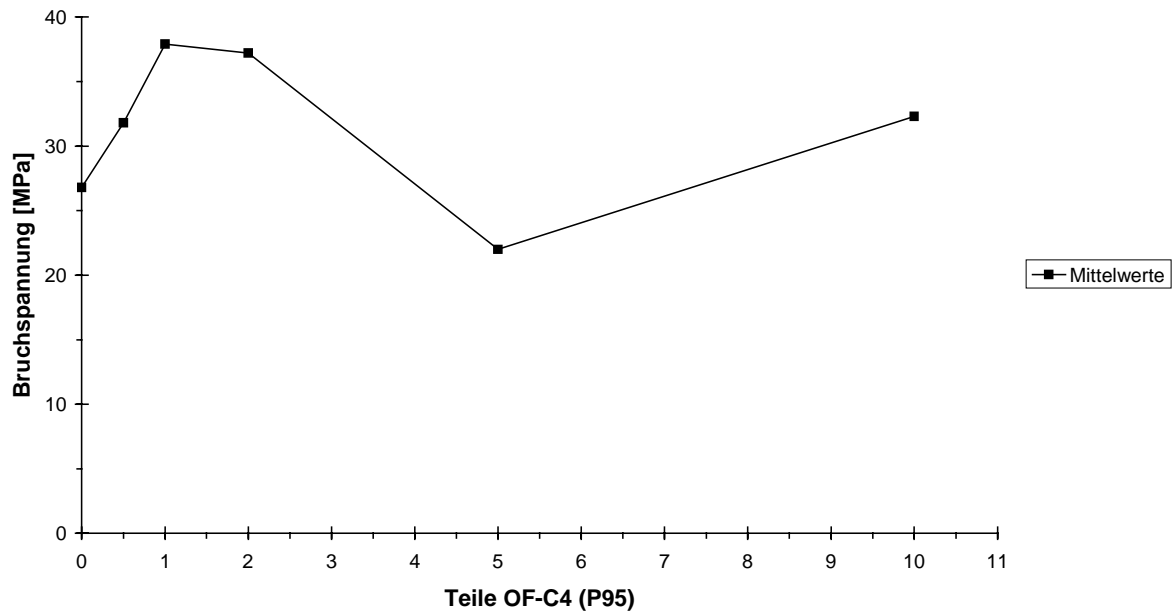


Abb. 3.15. Bruchspannung der im Brabender hergestellten Mischungen aus PVC und OF-C4 (P95); Verarbeitungstemperatur: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

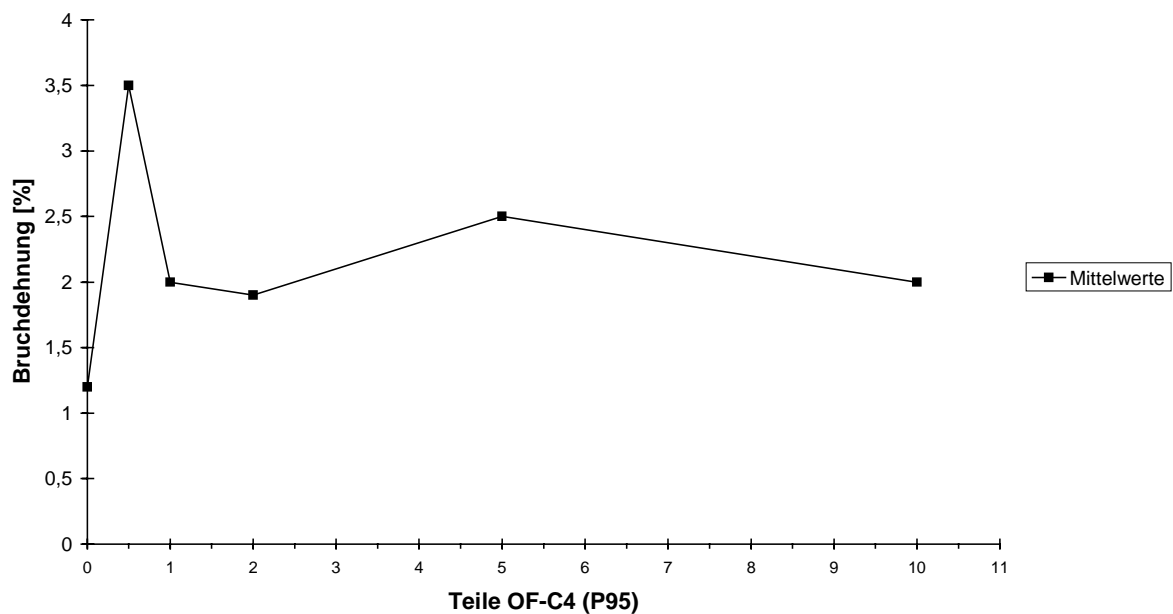


Abb. 3.16. Bruchdehnung der im Brabender hergestellten Mischungen aus PVC und OF-C4 (P95); Verarbeitungstemperatur: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Der E-Modul der hergestellten Prüfstäbe nimmt mit zunehmendem Anteil an OF-C4 (P95) ab, bei der Bruchspannung und Bruchdehnung sind jedoch kaum bzw. nur sehr geringfügige Ef-

fekte zu beobachten, da die Glasstemperatur der Mischungen über der Raumtemperatur liegt. Auffallend ist, daß im Bereich bis etwa 1 Gew.-% OF-Ester E-Modul, Bruchspannung und Bruchdehnung für eine gewisse weichmachende Wirkung dieser geringen Zusätze in PVC sprechen.

3.2.4 Ternäre Mischungen mit herkömmlichen Weichmachern und Polyvinylchlorid

Um einen eventuellen synergistischen Effekt der Oligofructose-Ester zu untersuchen, wurden ternäre Mischungen aus OF-Estern und herkömmlichen Weichmachern mit PVC durch Filmgießen hergestellt. Dabei wurden sowohl der Gesamtweichmachergehalt als auch das Verhältnis von Oligofructose-Ester zu herkömmlichem Weichmacher variiert.

Als herkömmliche Weichmacher wurden folgende Substanzen eingesetzt:

Bis(2-ethylhexyl)phthalat, "Dioctyl"phthalat (DOP)

Bis(2-ethylhexyl)adipat, "Dioctyl"adipat (DOA)

Phthalsäure-dioctylester (PDOE)

Diisooctylphthalat (DIOP)

Oligofructose(OE)-Ester und herkömmlicher Weichmacher wurden in folgenden Massenverhältnissen gemischt:

20 % OF-Ester / 80 % herkömmlicher Weichmacher

50 % OF-Ester / 50 % herkömmlicher Weichmacher

80 % OF-Ester / 20 % herkömmlicher Weichmacher

Zunächst wurde der Oligofructose-Ester variiert. Dazu wurden ternäre Mischungen aus einem Mischester bzw. einem einheitlich substituierten Ester, DOP und PVC hergestellt. Der Gesamtweichmachergehalt (OF-Ester + DOP) in der Mischung betrug 10 Gew.-%. (Tab. 3.12).

Tab. 3.12. Glastemperaturen T_g der ternären Mischungen (Filmgießen) aus PVC, OF-Ester und DOP; 10 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (Heizrate: 10/min).

Derivat	10 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (OF-Ester + DOP), 90 Gew.-% PVC
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 20/80	47 °C
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 50/50	47 °C
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 80/20	54 °C
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 20/80	47 °C
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 50/50	47 °C
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 80/20	53 °C

Glastemperaturen der binären Gemische:

10 Gew.-% DOP/PVC : $T_g = 46 \text{ °C}$

10 Gew.-% OF-Ac_{2,5}Prop_{0,5} (P95)/PVC : $T_g = 55 \text{ °C}$

10 Gew.-% OF-C3 (P95)/PVC : $T_g = 52 \text{ °C}$

Da die Glastemperaturen der ternären Gemische sehr dicht bei denen der binären Gemische ohne Phthalatweichmacher lagen, wurde auch der Gesamtweichmachergehalt variiert. Die Ergebnisse der Mischungen mit einem Gesamtweichmachergehalt von 40 Gew.-% sind in Tab. 3.13 dargestellt.

Tab. 3.13. Glastemperaturen T_g der ternären Mischungen (Filmgießen) aus PVC, OF-Ester und DOP; 40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (Heizrate: 10/min).

Ternäre Mischung	40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (OF-Ester + DOP), 60 Gew.-% PVC
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 20/80	-13
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 50/50	11
OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)/DOP/PVC 80/20	26
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 20/80	-11
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 50/50	10
OF-C3 (P95)/DOP/PVC 80/20	32

Glastemperaturen der binären Gemische:

40 Gew.-% DOP/PVC : $T_g = -31 \text{ °C}$
 20 Gew.-% OF-Ac_{2,5}Prop_{0,5} (P95)/PVC : $T_g = 62 \text{ °C}$
 40 Gew.-% OF-C3 (P95)/PVC : $T_g = 70 \text{ °C}$

Tab. 3.14 zeigt die Glastemperaturen der ternären Gemische (40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt) mit OF-C3 (P95) unter Variation des herkömmlichen Weichmachers.

Tab. 3.14. Glastemperaturen T_g der ternären Mischungen (Filmgießen) aus PVC, OF-C3 (P95) und herkömmlichen Weichmachern; 40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (Heizrate: 10/min).

Ternäre Mischung	40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt (OF-C3 + herkömml. Weichmacher), 60 Gew.-% PVC
OF-C3 (P95)/DOA/PVC 20/80	-31 °C
OF-C3 (P95)/DOA/PVC 50/50	-10 °C
OF-C3 (P95)/DOA/PVC 80/20	-2 °C
OF-C3 (P95)/PDOE/PVC 20/80	-15 °C
OF-C3 (P95)/PDOE/PVC 50/50	7 °C
OF-C3 (P95)/PDOE/PVC 80/20	39 °C
OF-C3 (P95)/DIOP/PVC 20/80	-10 °C
OF-C3 (P95)/DIOP/PVC 50/50	3 °C
OF-C3 (P95)/DIOP/PVC 80/20	37 °C

Glastemperaturen der binären Gemische:

40 Gew.-% DOA/PVC	: $T_g = -68$ °C
40 Gew.-% PDOE/PVC	: $T_g = -49$ °C
40 Gew.-% DIOP/PVC	: $T_g = -23$ °C
40 Gew.-% OF-C3 (P95)/PVC	: $T_g = 70$ °C

Die Abb. 3.17 und 3.18 machen deutlich, daß man einen wesentlich höheren Gesamtweichmacheranteil in einer ternären Mischung benötigt, um ungefähr denselben Effekt zu erzielen wie mit einer binären Mischung aus PVC und herkömmlichen Weichmachern.

So braucht man z. B. in einer ternären Mischung 40 Gew.-% Gesamtweichmacher (8 Gew.-% OF-C3 (P95), 32 Gew.-% DOP), um ungefähr dieselbe Absenkung der Mischglastemperatur zu erzielen wie mit einer binären Mischung aus DOP/PVC mit lediglich 30 Gew.-% Weichmacher.

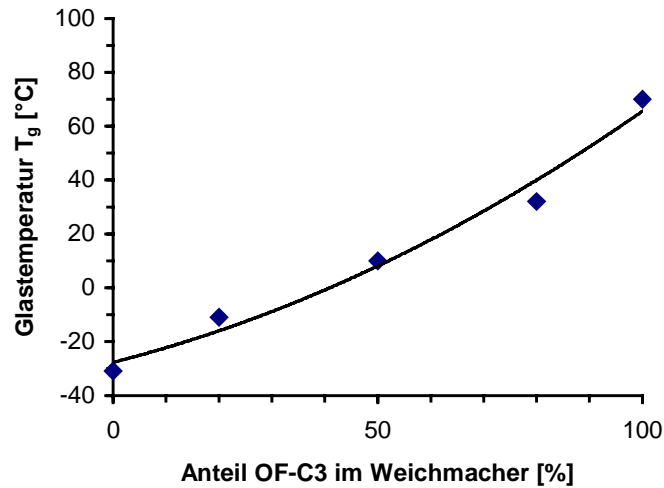


Abb. 3.17. Glastemperaturen T_g der ternären Mischungen (Filmgießen) aus PVC, OF-C3 (P95) und DOP; 40 Gew.-% Gesamtweichmachergehalt.

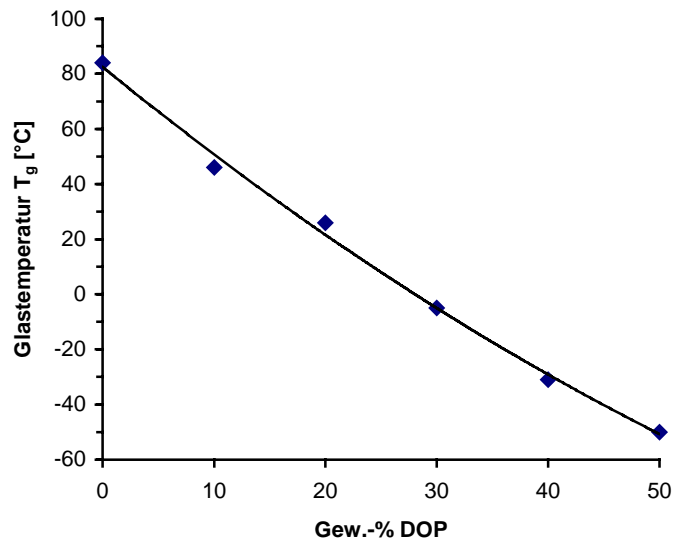


Abb. 3.18. Glastemperaturen T_g der binären Mischungen (Filmgießen) aus PVC und DOP.

Die Glastemperaturen sämtlicher ternären Gemische liegen somit zwischen den Glasstufen der jeweiligen binären Gemische aus OF-Ester/PVC und herkömmlichem Weichmacher/PVC. Die Glastemperatur einer binären Mischung aus Oligofructose-Ester und PVC läßt sich zwar

durch Zugabe eines herkömmlichen Weichmachers herabsetzen, es ist jedoch kein synergistischer Effekt zu beobachten.

3.3 Experimenteller Teil

Die Synthese der verschiedenen Inulinester (HP-, ST- und OF-Derivate) erfolgte immer nach demselben Prinzip. Die unterschiedlichen Vorschriften sind im folgenden angegeben.

Inulinacetat

10,0 g (0,062 Grundmol) Inulin wurden in 100 ml (1,24 mol) Pyridin unter Rühren und Erhitzen gelöst. Die Lösung wurde danach 45 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurden 19,38 g (0,19 mol) Essigsäureanhydrid tropfenweise hinzugefügt. Nachdem die Lösung 6 h gerührt worden war, erfolgte die Zugabe weiterer 38,78 g (0,38 mol) Essigsäureanhydrid. Nach weiteren 12 h wurde die klare Lösung in 1 l Wasser getropft. Der weiße pulverförmige Niederschlag des Inulinacetats wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei 40 °V i. Vak. getrocknet. Das Inulinacetat wurde daraufhin aus 170 ml trockenem Methanol umgefällt und bei 40 °C i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Inulinpropionat

5,0 g (0,031 Grundmol) Inulin wurden in 51 ml (0,63 mol) Pyridin unter Rühren und Erhitzen gelöst. Die Lösung wurde anschließend 45 min bei 80 °C gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurden 13,66 g (0,105 mol) Propionsäureanhydrid tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 6 h unter Erwärmen gerührt wurde, erfolgte die Zugabe weiterer 27,33 g (0,21 mol) Propionsäureanhydrid. Nach weiteren 12 h Rühren wurde die klare Lösung in 500 ml Wasser eingetropft. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, und der klebrige, sirupöse Rückstand wurde in 200 ml Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser, 1 N HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser (je 2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein sirupöser Rückstand zurück.

Inulinbutyrat, Inulinvaleriat, Inulin-2-methylpropionat

Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift für Inulinpropionat.

Inulinheptanoat

3,0 g (0,019 Grundmol) Inulin wurden in 30 ml (0,37 mol) Pyridin unter Rühren und Erhitzen gelöst. Die Lösung wurde danach 45 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurden 1,1 g (0,009 mol) 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator hinzugegeben. Daraufhin erfolgte die tropfenweise Zugabe von 22,03 g (0,091 mol) Heptansäureanhydrid. Nach 18 h Rühren wurde die Reaktionslösung in 300 ml Wasser eingetropft. Die organische Phase wurde mit 200 ml Chloroform extrahiert und mit Wasser, 1 N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser (je 2 x 100 ml) solange gewaschen, bis keine Spuren von Pyridin mehr vorhanden waren. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgel 60 (0,063-0,200 nm Korngröße) filtriert (Elution mit Chloroform). Trocknen mit MgSO₄ und Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte einen gelblichen, öligen Rückstand.

Inulinlaurinat, Inulin-2-ethylbutyrat

Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift für Inulinheptanoat.

Inulinstearat

0,375 g (2,31 Grund-mmol) Inulin wurden in 6 ml (74 mmol) Pyridin unter Rühren und Erhitzen gelöst. Die Lösung wurde danach 1 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden 0,11 g (0,89 mmol) 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator hinzugegeben. Darauf wurden 5,02 g (8,89 mmol) Stearinsäureanhydrid in 50 ml (0,62 mol) Pyridin unter Erwärmen gelöst und tropfenweise zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach 24 h Rühren bei 80 °C wurde die Lösung in 500 ml Wasser eingetropft. Der feine weiße Niederschlag wurde abgenutscht und auf einem Tonteller getrocknet. Um Reste von Stearinsäure zu entfernen, wurde das pulverförmige Produkt in 200 ml Ethanol gegeben und anschließend auf einer Glasfritte abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde der Rückstand in Chloroform/Isopropanol (10:1, v/v) aufgenommen und über Kieselgel 60 (0,063-0,200 nm Korngröße) filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das weiße Pulver in THF gelöst und mit Methanol umgefällt.

Inulin-Mischester

Die Synthese der Mischester erfolgte analog der Vorschrift für Inulinpropionat. Hierbei wurden Gemische der Monocarbonsäureanhydride eingesetzt, wobei das molare Verhältnis der Anhydride 1:1 betrug. Bei den Mischestern mit einem Acetyl-Substitutionsgrad von 2.5 bzw. 2.6 betrug das molare Verhältnis von Essigsäureanhydrid zu Propion- bzw. Buttersäureanhydrid im Ansatz ungefähr 5,6.

3.4 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von aliphatischen Estern des nachwachsenden Rohstoffes Inulin und die Untersuchung von deren Einfluß auf die Glastemperatur in Mischungen mit Polyvinylchlorid.

Es wurden Ester aus Inulinen, die eine unterschiedliche Anzahl von Fructose-Einheiten in der Hauptkette besitzen, synthetisiert. Dabei wurden sowohl die Kettenlänge als auch der Verzweigungsgrad der aliphatischen Seitenkette variiert.

- Durch Umsetzen mit unverzweigten und verzweigten aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden wurden folgende, einheitlich substituierte Inulinester erhalten:

Inu-C2 (HP)	Inu-C2 (ST)	OF-C2 (P95)
Inu-C3 (HP)	Inu-C3 (ST)	OF-C3 (P95)
Inu-C4 (HP)	Inu-C4 (ST)	OF-C4 (P95)
Inu-C5 (HP)	Inu-IBA (ST)	OF-IBA (P95)
Inu-C7 (HP)	Inu-EBA (ST)	OF-EBA (P95)
Inu-C12 (HP)		
Inu-C18 (HP)		
Inu-IBA (HP)		
Inu-EBA (HP)		

Weiterhin wurden unterschiedliche Inulin-Mischester synthetisiert:

Inu-Ac _{1,5} Prop _{1,5} (HP)	OF-Ac _{1,5} Prop _{1,5} (P95)
Inu-Ac _{1,8} Bu _{1,2} (HP)	OF-Ac _{2,5} Prop _{0,5} (P95)
	OF-Ac _{1,7} Bu _{1,3} (P95)
	OF-Ac _{2,6} Bu _{0,4} (P95)

- Die thermische Stabilität der hergestellten Inulinester wurde durch thermogravimetrische Messungen bestimmt. Der Zersetzungsbeginn liegt bei allen Derivaten zwischen 200 °C und 230 °C; das Maximum der Geschwindigkeit des thermischen Abbaus befindet sich zwischen 350 °C und 380 °C. Die Zersetzung ist bei ca. 500 °C abgeschlossen. Die Inulinester können somit bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen von PVC eingesetzt werden.
- Die Glastemperaturen der hergestellten Derivate liegen zwischen –44 °C und 60 °C und nehmen mit zunehmender Länge der Seitenketten ab. Die Dispersions-Wechselwirkungen machen sich erst ab Inu-C7 (HP) durch einen Anstieg der Glastemperatur wieder bemerkbar. Kristallisations- und Schmelzpeaks sind erstmals bei Inu-C12 (HP) (–6 °C / 9 °C) bzw. Inu-C18 (HP) (47 °C - 49 °C / 52 °C - 54 °C) zu beobachten, welche wahrscheinlich durch teilkristalline Bereiche (Seitenkettenkristallisation) hervorgerufen werden.
- Durch Filmgießen wurden aus den Inulinestern und PVC Mischungen hergestellt. Die erhaltenen Filme der ST-Inulinderivate (mittlere Kettenlänge n = 10-12) zeigten ebenso wie die Filme der HP-Inulinderivate (mittlere Kettenlänge n = 22-25) eine mehr oder weniger starke Trübung. Die unter dem Polarisationsmikroskop erkennbare, recht gleichmäßige Mikro-Feinstruktur spricht dafür, daß diese Inulinester nicht mit PVC homogen mischbar sind.
- Die Filme der Mischungen aus den Oligofructose-Derivaten (einheitlich substituiert) und PVC waren dagegen fast alle optisch transparent. Sie zeigten unter dem Polarisationsmikroskop eine ähnliche Struktur wie die von Mischungen aus herkömmlichen Weichmachern (z. B. DOP) und PVC. In den DSC-Meßkurven der Mischungen der Oligofructose-

Ester mit PVC wurde nur eine Mischglasstufe zwischen 46 °C und 78 °C beobachtet, welche damit zwischen den Glasstemperaturen der einzelnen Komponenten liegt.

Es zeigte sich jedoch, daß die Mischbarkeit nur auf einen sehr kleinen Bereich begrenzt ist (< 2 Gew.-%), da mit zunehmendem Anteil an OF-Ester ein Anstieg der Mischglasstemperatur zu beobachten ist. Ab einem Anteil von 40 Gew.-% an OF-Ester kann man das Auftreten einer zweiten Glasstufe beobachten, die derjenigen des reinen Esters entspricht.

- Eine Seitenkettenlänge von drei bis vier C-Atomen [OF-C3 (P95) bzw. OF-C4 (P95)] erwies sich als am günstigsten; durch Zugabe von nur 0,5 Gew.-% OF-C3 (P95) konnte die Glasstufe des PVC bis auf 46 °C abgesenkt werden (für eine entsprechende weichmachende Wirkung werden ca. 10 Gew.-% des herkömmlichen Weichmachers DOP benötigt).

Durch eine Verringerung bzw. Erhöhung des OF-Esteranteils ist keine weitere Herabsetzung der Mischglasstemperatur zu erzielen.

- Die synthetisierten HP- bzw. OF-Mischester bewirken in den Mischungen mit PVC keine deutliche Veränderung der Eigenschaften der durch Filmgießen hergestellten Proben.

Die hergestellten Filme aus den verschiedenen Mischestern und PVC sind mehr oder weniger trüb; lediglich die Mischungen der Oligofructose-Derivate mit einem niedrigeren Acetylsubstitutionsgrad [OF-Ac_{1.5}Prop_{1.5} (P95), OF-Ac_{1.7}Bu_{1.3} (P95)] sind optisch transparent. Auch hier lagen die Mischglasstufen zwischen denen der einzelnen Komponenten.

- Die mechanische Prüfung der hergestellten Prüfstäbe aus OF-C4 (P95) und PVC ergaben praktisch keine Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Der E-Modul der Prüfstäbe nimmt zwar mit zunehmendem Anteil an OF-C4 (P95) etwas ab, bei der Bruchspannung und Bruchdehnung sind jedoch kaum bzw. nur sehr geringfügige Effekte zu beobachten, da die Glasstemperatur der Mischungen über der Raumtemperatur liegt.

- Bei den ternären Mischungen aus Oligofructose-Estern, herkömmlichen Phthalatweichmachern und PVC konnte kein synergistischer Effekt der Ester beobachtet werden. Die Glasstemperaturen von sämtlichen ternären Gemischen liegen zwischen den Glasstufen der jeweiligen binären Gemische aus OF-Ester/PVC und herkömmlichem Weichmacher/PVC.

- Die bewährten Methoden zur Benzylierung von Polysacchariden lassen sich nicht auf die Veretherung von Inulin übertragen. Sowohl im heterogenen System (festes Natriumhydroxid, DMSO) als auch im homogenen Medium (Methylsulfinylmethanid als Base) wurden undefinierte Produktgemische erhalten. Die Braunfärbung der Reaktionslösung bzw. der Reaktionsprodukte läßt auf einen hydrolytischen Abbau schließen.

Eine weitere Ursache für den Abbau könnte auch in den erforderlichen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten liegen. Ferner kann auch trotz Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre ein oxidativer Abbau durch das verwendete Lösungsmittel DMSO nicht vollständig ausgeschlossen werden.

4 Literaturverzeichnis

- 1) D. D. McIntyre, H. J. Vogel, *Starch/Stärke* **43** (1991) 69
- 2) D. S. Feingold, G. Avigad, *Biochem. Biophys. Acta* **22** (1956) 196
- 3) L. De Leenheer, H. Hoebreggs, *Starch/Stärke* **46** (1994) 193
- 4) W.-D. Eigner, P. Abuja, R. H. F. Beck, W. Praznik, *Carbohydr. Res.* **180** (1988) 87
- 5) G. Rühl, A. Bramm in: *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*, H. Eierdanz (Hrsg.), VCH, Weinheim 1996, S. 216
- 6) R. H. F. Beck, *Starch/Stärke* **38** (1986) 391
- 7) H. Klaushofer, *Starch/Stärke* **38** (1986) 91
- 8) L. Molteni, *Methods Enzymol.* **112** (1985) 285
- 9) D. L. Verraest, J. A. Peters, H. van Bekkum, G. M. van Rosmalen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73(1)** (1996) 55
- 10) L. Scheiwe, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1996
- 11) W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Polym. Sci.* **5** (1950) 4077
- 12) E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Levy, W. M. Weigert, E. Weise, *Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, Band 19, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1980
- 13) E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck, *Z. Elektrochem.* **60** (1959) 339
- 14) F. W. Lichtenthaler, *Zuckerind.* **116** (1991) 701
- 15) N. B. Desai, *Cosmetics and Toiletries* **100** (1985) 55
- 16) H. Pielartzik, B. Irmisch-Pielartzik, T. Eicher in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Band E5, Erweiterungs- und Folgebände: Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, J. Falbe (Hrsg.), 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1985, S. 691
- 17) S. Demharter, W. Richtering, R. Mühlhaupt, *Polym. Bull.* **34** (1995) 691
- 18) Q. T. Phan, R. Pétiaud, H. Waton, M. F. Llauro-Darricades, *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*, Penton Press, London 1991
- 19) F. Wrede, *Kunststoffe* **85** (1995) 1515
- 20) A. Fuchs, *Starch/Stärke* **39** (1987) 335
- 21) G. Höfke, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90** (1978) 602
- 22) R. E. Wing, J. N. BeMiller, *Methods Carbohydr. Chem.* **VI** (1972) 368

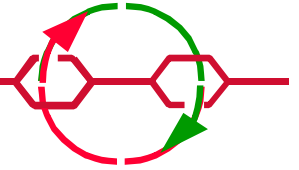
23) G. Keilich, N. Frank, E. Husemann, *Makromol. Chem.* **176** (1975) 3269

24) Y. Mino, S. Tsutsui, N. Ota, *Chem. Pharm. Bull.* **33** (1985) 3503



Technische
Universität
Darmstadt

Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe



**Teil 2: Bericht über die Arbeiten am
Institut für Makromolekulare
Chemie, Fachgebiet
Nachwachsende Rohstoffe**

Inhalt

1	ZUSAMMENFASSUNG	3
1.1	INULINE ALS DISPERGIERMITTEL FÜR STREICHPIGMENTE.....	3
1.2	INULINE ALS COBINDER IN STREICHFARBEN.....	3
2	ÜBERBLICK ÜBER DIE BEDEUTUNG DES STREICHENS.....	4
2.1	ZIEL DES STREICHENS.....	4
2.2	ZUSAMMENSETZUNG VON STREICHFARBEN	5
2.2.1	<i>Pigmente.....</i>	6
2.2.2	<i>Bindemittel und Cobinder</i>	7
2.2.3	<i>Dispergiermittel.....</i>	9
3	GRUNDLAGEN DER CHARAKTERISIERUNG DER EIGENSCHAFTEN VON STREICHFARBEN UND DER GESTRICHENEN BLÄTTER.....	10
3.1	EIGENSCHAFTEN VON STREICHFARBEN	10
3.1.1	<i>Definition und Messung von rheologischen Eigenschaften.....</i>	12
3.1.2	<i>Bedeutung der Rheologie beim Streichen.....</i>	17
3.1.3	<i>Definition und Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens.....</i>	18
3.2	PRÜFUNGEN DER EIGENSCHAFTEN DER GESTRICHENEN PAPIERE	19
3.2.1	<i>Bestimmung der flächenbezogenen Masse</i>	19
3.2.2	<i>Bestimmung der Auftragsmasse</i>	19
3.2.3	<i>Bestimmung der Bruchkraft.....</i>	20
3.2.4	<i>Bestimmung der Weiterreißarbeit</i>	21
3.2.5	<i>Bestimmung der Ruffestigkeit.....</i>	21
3.2.6	<i>Bestimmung der Weiße.....</i>	21
3.2.7	<i>Bestimmung der Opazität</i>	22
4	DISPERGIERVERSUCHE MIT INULINEN.....	22
4.1	VERSUCHSPLAN.....	23
4.2	VERWENDETE STOFFE	23
4.3	DURCHFÜHRUNG	25
4.3.1	<i>Geeignete Tenside</i>	25
4.3.2	<i>Dispergierung von Kaolin mit Inulinen und Tensiden</i>	28
4.3.3	<i>Dispergierung von Calciumcarbonat mit Inulinen und Tensiden</i>	31
4.3.4	<i>Dispergierung von Kaolin mit Inulinen bei pH 9.....</i>	34
4.3.5	<i>Dispergierung von Calciumcarbonat mit Inulinen bei pH 9.....</i>	36
4.3.6	<i>Polyelektrolyttitration</i>	37
4.4	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE.....	38

5	HERSTELLUNG VON STREICHFARBEN MIT INULINEN ALS COBINDER.....	40
5.1	VERSUCHSPLAN.....	40
5.2	VERWENDETE STOFFE	41
5.3	DURCHFÜHRUNG	41
5.3.1	<i>Aufnahme der rheologischen Eigenschaften</i>	<i>41</i>
5.3.2	<i>Wasserrückhaltevermögen nach Warren.....</i>	<i>47</i>
5.3.3	<i>Eigenschaften der gestrichenen Blätter.....</i>	<i>50</i>
5.4	AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE.....	59
6	SCHLÜßBETRACHTUNG	60
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	61

1 Zusammenfassung

Bisher werden in der Papierindustrie weder native Inuline noch Inulinderivate eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeiten sollte untersucht werden, inwiefern Inulin und dessen Derivate als Hilfsmittel für die Papierindustrie in Frage kommen. Da in der Kürze der Zeit keine komplette Evaluierung in den unterschiedlichen Bereichen der Papierherstellung möglich war, wurde das Teilgebiet der Papierveredlung durch Streichen ausgewählt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Schritte bei der Herstellung von Streichfarben betrachtet:

- Die Dispergierung von üblichen Streichpigmenten mit Inulin und Inulinderivaten entweder alleine oder in Kombination mit anderen üblichen Dispergiermitteln bzw. Tensiden
- Inulin und Inulinderivate als Cobinder in Streichfarben um die Eigenschaften der Streichfarben zu regulieren

1.1 Inuline als Dispergiermittel für Streichpigmente

Die detaillierten Ergebnisse dieses Bereiches sind in Kap. 4 zusammengestellt.

Inuline, Inulincapronate und ein Inulincaprylat wurden als Dispergiermittel entweder allein oder zusammen mit nichtionischen und anionischen Dispergiermitteln bzw. Tensiden in Kaolin- und Calciumcarbonatlurries eingesetzt. Es stellte sich heraus, daß sowohl die nativen als auch die Inulinmodifizierungen alleine nicht als Dispergiermittel geeignet sind. Anders stellt sich dies bei Kombinationen mit herkömmlichen Dispergiermitteln dar. Durch die Kombination von Inulin mit einem stark anionischen Dispergiermittel konnten Viskositätserniedrigungen bis zu 47% gefunden werden, was eine Reduzierung der Verwendung des anionischen Dispergiermittels möglich erscheinen läßt und damit zu einer Reduzierung der Störstofffracht führen würde.

1.2 Inuline als Cobinder in Streichfarben

Die detaillierten Ergebnisse dieses Bereiches sind in Kap. 5 zusammengestellt.

Beim Einsatz der Inuline als Cobinder in Streichfarben konnten Viskositätserniedrigungen und ein Ansteigen des Wasserrückhaltevermögens festgestellt werden. Darüber hinaus wiesen die gestrichenen Blätter eine größere Rupffestigkeit und damit eine verbesserte Verdruckbarkeit auf. Auf weitere Eigenschaften des mit den Streichfarben gestrichenen Papiers, wie z.B. Festigkeiten und optische Eigenschaften, hatte der Zusatz der Inuline keinen negativen Einfluß.

2 Überblick über die Bedeutung des Streichens

2.1 Ziel des Streichens

Beim Bedrucken von Papier wird die Farbe auf die Oberfläche des Papiers aufgebracht. Das Rohpapier besitzt durch die unterschiedlichen Fasergrößen und die ungeordnete Verteilung der Fasern im Vlies jedoch Unebenheiten in der Oberfläche, so daß beim Bedrucken nicht alle Druckpunkte wiedergegeben werden können. Bei hohen Anforderungen an das Druckbild werden gestrichene Papiere verwendet. Beim Streichen von Papier werden die Unebenheiten durch den Auftrag einer je nach Anforderungen mehr oder weniger dicken Schicht feiner Pigmente ausgeglichen; ein wäßriges Gemisch aus überwiegend Pigmenten mit Bindemittel wird auf das Rohpapier aufgetragen und anschließend getrocknet. Papiere werden einseitig oder beidseitig gestrichen, wobei bis zu drei Striche je Seite aufgetragen werden. Bei der Qualität des Striches spielen Rohpapiereigenschaften, Streichfarbeneigenschaften, die Art des Strichauftrages, die Menge des Striches sowie die Trocknungsbedingungen eine wesentliche Rolle. Das Streichroh-papier sollte möglichst einheitliche Querprofile aufweisen, damit sich die Streichfarbe gleichmäßig über die Oberfläche verteilen läßt und ihre flüssige Phase ebenfalls möglichst gleichmäßig in das Papier penetriert. Um ein schnelles Durchweichen des Rohpapiers zu vermeiden, werden viele dieser Papiere in der Masse geleimt oder mit Naßfestmittel ausgerüstet¹. Die Art des Strichauftrags richtet sich nach den Anforderungen. Genannt sei das Luftmesserstreichverfahren und das „Blade“-Streichverfahren. Beim Luftmesserstreichverfahren ist das Ziel keine ebene Papieroberfläche, sondern eine nahezu konstante Strichschicht mit guter Abdeckung. Mit dem „Blade-Streichen“ können hohe Geschwindigkeiten erreicht und sehr dünne Strichschichten aufgebracht werden.

Unter dem Oberbegriff „Blade-Streichen“ verbirgt sich eine breite Palette verfahrenstechnischer Auslegungen ².

Durch eine folgende Satinage wird die Veredelung des Papiers abgeschlossen.

2.2 Zusammensetzung von Streichfarben

Hauptbestandteile von Streichfarben sind Pigmente, Wasser und Bindemittel. Das Wasser dient hierbei als Transportmittel der Pigmente und das Bindemittel als „Klebstoff“ zwischen den Pigmentteilchen untereinander und zwischen der Strichschicht und dem Trägerpapier. Da die Strichtrocknung mit einem hohen Energiebedarf verbunden ist, soll dabei so wenig Wasser wie möglich eingesetzt werden. Weitere Komponenten für die Streichfarbe dienen entweder der qualitativen Verbesserung des Strichs hinsichtlich der Strichfestigkeit, optischer Eigenschaften, der Einsparung von Energie (höhere Feststoffgehalte durch den Einsatz von Dispergiermitteln) oder der Verbesserung der Laufeigenschaften (besseres Fließverhalten durch den Einsatz von Cobindern und/oder Dispergiermitteln).

Letztendlich besteht eine Streichfarbe aus folgenden Komponenten ³:

- Streichpigmente (Weißpigmente)
- Bindemittel
- Wasser
- Dispergiermittel für Pigmente
- Produkte zur Regulierung von Viskosität und Wasserrückhaltevermögen
- Hilfsmittel zur Verhinderung des Naßabriebs
- Schaumbekämpfungsmittel
- Nuancierfarbstoffe, optische Aufheller
- Gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie z.B. für die Endausrüstung (Satinage, Bürsten) oder zur Erzielung besonderer Eigenschaften.

2.2.1 Pigmente

Die wichtigsten beiden Streichpigmente sind Calciumcarbonat und Kaolin. Bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Streichpigmente in Westeuropa lag ihr Anteil 1990 bei ca. 95 %. Die restlichen 5 % teilen sich Talkum, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, calcinierte Kaoline und Kunststoffpigmente⁴. Der Vorteil von Kaolin und Calciumcarbonat liegt im Preis/Eigenschaftenverhältnis. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Streichpigmente mit ihren wichtigsten Eigenschaften und den daraus folgenden Effekten dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften von Streichpigmenten

Pigmentart	Brechungsindex	Weißer R ₄₅₇	Teilchengröße [µm]	Positiver Effekt	Negativer Effekt
Kaolin (Aluminiumsilikat)	1,56	80-92	0,3-5	Glanz, Glätte und Farbaufnahme	Geringe Opazität
Calciumcarbonat (natürliches)	1,56	87-95	0,3-5	Weißer, geringerer Bindemittelbedarf, Viskosität und Farbaufnahme	Glanzabfall
Calciumcarbonat (gefällt)	1,59	92-97	0,1-1	Weißer und Farbaufnahme	Dispergierbarkeit und Bindemittelbedarf
Talkum (Magnesiumsilikat)	1,57	70-90	0,2-5	Satinierbarkeit, Glanz und Glätte	Dispergierbarkeit
Titandioxid (Anatas)	2,55	97-99	0,2-0,5	Weißer und Deckkraft	Farbaufnahme
Aluminiumhydroxid	1,57	97-98	0,2-1	Weißer, Glanz, Glätte, Farbaufnahme und Bindemittelbedarf	Viskosität

Die Eigenschaften der beiden wichtigsten Pigmente sollen näher erläutert werden.

a) Kaolin

Kaolinpigmente sind blättchenförmig und bestehen hauptsächlich aus Kaolinit, einem

wasserhaltigen Aluminiumsilikat. Die Blättchen sind in neutraler Umgebung an der Oberfläche negativ und an den Bruchkanten teilweise positiv geladen. Durch die unterschiedlichen Ladungen neigen Kaolinpigmente beim Agglomerieren zur Bildung einer Kartenhausstruktur⁵.

b) Calciumcarbonat

Calciumcarbonate (CaCO_3) unterscheidet man entsprechend ihrem Vorkommen in Kreide, Kalkstein und Marmor. Aufgrund seines niedrigen Preises, seiner Verfügbarkeit und seiner Rheologie zählt es neben Kaolin zu dem wichtigsten Streichpigment⁶.

2.2.2 Bindemittel und Cobinder

Je nach Druckverfahren wird der Strich mehr oder weniger stark beansprucht. Beim Offset-Druck wirken im Moment des Abhebens der Druckform vom Papier (Farbspaltung) starke Zugkräfte auf die Strichschicht. Für das Haften der Pigmentteilchen untereinander sowie der Pigmentteilchen zum Papier ist das Bindemittel verantwortlich. Obwohl die Anteile des Bindemittels in den Streichfarben relativ gering sind, werden die Eigenschaften der Streichfarbe und die des fertigen Striches maßgeblich vom Bindemittel beeinflusst. Jedoch ist ein Übermaß an Bindemitteln nicht erwünscht, da der Strich zu dicht wird und die Druckfarbe keine ausreichende Verankerung findet. Zudem kommt der relativ hohe Preis der Bindemittel. Letztlich entscheidet der Kosten-Nutzen-Effekt.

Zu Beginn des industriellen Streichens in Europa 1887 kannte man nur wasserlösliche Bindemittel natürlichen Ursprungs wie z.B. Tierleim. Erst 1949 wurden die ersten Polymerdispersionen neben den natürlichen Bindemitteln eingesetzt. Ab 1963 wurden synthetische Bindemittel (Polymerdispersionen) zum Teil als alleinige Binder eingesetzt und haben sich bis heute auch durchgesetzt, wie es Tabelle 2 zeigt⁷.

Tabelle 2: Einsatz von Bindemitteln weltweit ⁷

Bindemittel	Weltbedarf 1985 [t]
Polymerdispersionen	520000
Stärke und Stärkederivate	260000
Polyvinylalkohol	45000
Casein/Protein	30000
Cellulosederivate	10000
Synthetische Cobinder	10000

Polymerdispersionen ermöglichen im Vergleich zu natürlichen Bindemitteln durch niedrigere Viskositäten einen höheren Feststoffgehalt in Streichfarben und sind leicht reproduzierbar. Die Abbindung der Pigmente im Strich dürfte etwa wie folgt verlaufen: Die in der Streichfarbe verteilten Teilchen des Polymers umhüllen anfänglich die Pigmente. Im Verlauf des Wasserentzuges bei der Trocknung verkleben sie Pigmentpartikel und –agglomerate an den Kontaktstellen. Aufgrund der Tatsache, daß sich die Polymerteilchen auch untereinander verbinden, kann der Aufbau eines Bindemittelgerüsts in den Hohlräumen angenommen werden, über welches der Strich auf der Papieroberfläche verankert wird. Dieser Vorgang wird auch als Koaleszenz bezeichnet ⁸. Die Bindemittel werden überwiegend in Form von wäßrigen Kunststoffdispersionen (Latices) eingesetzt. Die Herstellung erfolgt im Emulsionspolymerisationsverfahren. Dabei kommen folgende Monomere zum Einsatz:

- Acrylsäureester
- Acrylsäureamid
- Acrylsäurenitril
- Acrylsäure
- Methacrylsäure und Derivate

- Vinylester
- Vinylchlorid
- Butadien
- Styrol

Die Monomere werden mit einem micellbildenden Emulgator emulgiert und polymerisieren mit Hilfe eines wasserlöslichen Starters innerhalb der Micelle, wo es auch zum Abbruch der Reaktion kommt. Entscheidend ist auch die Wahl eines geeigneten Emulgators, der die Stabilität und Viskosität der Dispersion sowie die Wechselwirkung mit anderen Additiven in Streichfarben wesentlich beeinflussen kann ⁹.

Alle in Tabelle 2 genannten Bindemittel (außer den Polymerdispersionen) werden überwiegend als Cobinder eingesetzt, wobei Stärkederivate auch als alleinige Binder verwendet werden. Von Cobindern erwartet man keinen starken Einfluß auf die Bindekraft; sie sollen vielmehr der Regulierung des Wasserrückhaltevermögens sowie der Regulierung der Viskosität dienen. Man unterscheidet generell zwischen Produkten, die eine Erhöhung der Viskosität einer Streichfarbe bewirken und solchen, die sie verringern. Seit dem Einzug von Polymerdispersionen als Bindemittel ist die Verringerung der Viskosität nicht mehr das entscheidende Problem. Bei den Viskositätsreglern, die zur Erhöhung der Viskosität dienen, wird bei manchen Produkten zusätzlich das Wasserrückhaltevermögen erhöht ¹⁰. Da es sich bei den Cobindern auch um früher eingesetzte Bindemittel handelt, ist eine Voraussetzung für die Verwendung von synthetischen Bindemitteln die Verträglichkeit mit den jetzigen Cobindern.

2.2.3 Dispergiermittel

Um Trocknungsenergie zu sparen, werden immer höhere Feststoffgehalte in Streichfarben angestrebt. Durch hohe Feststoffgehalte steigt jedoch die Viskosität der Streichfarben durch Reagglomeration der Pigmente und das Laufverhalten der Streichfarbe wird negativ beeinflusst. In Kapitel 2.2.1 a) wurde schon die Bildung einer Kartenhausstruktur bei Kaolin erwähnt. Die Zerkleinerung von Agglomeraten und die Behinderung der

Reagglomeration wird Dispergierung genannt ¹¹. Die Hinderung an der Reagglomeration kann nach drei Mechanismen erfolgen ¹²:

1. Niedermolekulare, stark ionische Substanzen laden die Pigmente ganz oder teilweise um (bei gleicher Ladung folgt gegenseitige Abstoßung).
2. Stabilisierung durch Schutzkolloide
3. Sterische Stabilisierung

Der Mechanismus bei 1 betrifft die in der Streichfarbenherstellung oft als Dispergiermittel benutzten Anionen. Diese besitzen eine große Anzahl an negativen Ladungen. Dabei stellt sich noch ein positiver Nebeneffekt ein. Durch die bei der Dissoziation frei werdenden Metall-Kationen wird eine Verminderung der Hydrathülle an den Pigmenten erreicht. Da sich mehr Wasser in der Dispersion befindet, sinkt auch die Viskosität. Bei zu starker Elektrolytkonzentration kann es durch zu starke Verkleinerung der Hydrathülle beim Zusammenprallen zweier Pigmente wieder zu einer Verkettung kommen ¹³.

Der Mechanismus bei 2 kann durch bestimmte leicht lösliche Substanzen hervorgerufen werden, die gewöhnlich als Schutzkolloide bezeichnet werden.

Der Mechanismus bei 3 tritt auf, wenn sich hochmolekulare Substanzen an die Pigmente anlagern und ein Annähern der Pigmente untereinander erschweren ¹².

3 Grundlagen der Charakterisierung der Eigenschaften von Streichfarben und der gestrichenen Blätter

3.1 Eigenschaften von Streichfarben

Streichfarben werden nach ihrer Rheologie, ihrem Wasserrückhaltevermögen und der Strichstruktur- und eigenschaften beurteilt ¹⁴.

Mit den rheologischen Eigenschaften können Rückschlüsse auf das Verhalten im und kurz nach dem Auftragsaggregat, sowie in den vor dem Auftragsaggregat befindlichen Armaturen (Pumpen) getroffen werden.

Die Wasserretention gibt an, inwiefern eine Streichfarbe die wäßrige Phase mit den

Anteilen an gelösten Inhaltsstoffen an sich bindet. Bei Abgabe von Teilen der wäßrigen Phase in das Rohpapier nimmt die Viskosität zu, was zu Problemen bei der Aufbringung und Egalisierung führen kann. Zudem können Bindemittelanteile in das Papier penetrieren, was zu einem Verlust der Rupffestigkeit führen kann. Die Einflüsse auf die Wasserretention können durch eine Druckbilanz an der Penetrationsebene zwischen frisch aufgetragener Streichfarbe und dem Rohpapier verdeutlicht werden. An der Penetrationsebene greifen zwei Drücke an, von denen jeder versucht, die wäßrige Phase in seiner Gefällrichtung zu bewegen. Das Rohpapier mit seinen Poren verursacht einen Kapillardruck, der vornehmlich von der Oberflächenspannung der wäßrigen Phase und dem Porenradius abhängt. Diesem Kapillardruck entgegen wirkt ein Retentionsdruck in die Streichfarbe hinein, der hauptsächlich osmotisch bedingt ist und sich vermutlich aus einem echten osmotischen Druck für die niedermolekularen, gelösten freien Teilchen und einem pseudoosmotischen Druck für die kolloidal gelösten und auch zum Teil durch Adsorption fixierten Polymermoleküle zusammensetzt.

Bei den Eigenschaften der gestrichenen Blätter interessiert insbesondere die Rupffestigkeit. Sie ist ein Maß dafür wie gut das Papier die Belastungen während des Druckvorgangs verkraftet. Je nach Druckvorgang wirken auf die Blattoberfläche unterschiedliche Kräfte in z-Richtung. Dabei besteht die Gefahr, daß bei einer nicht ausreichenden Fixierung der Pigmente diese aus der Oberfläche herausgerissen werden können und so zum einen das Papier beschädigt und das Druckergebnis verschlechtert wird.

Weitere untersuchte Papiereigenschaften sind die Festigkeit in der Papierebene und optische Eigenschaften. Die Festigkeit soll durch den Auftrag einer Strichschicht im allgemeinen nicht beeinflußt werden, da der Strich an der Oberfläche des Blattes fixiert sein soll. Wenn sich diese Eigenschaften aber doch ändern, so ist dies ein eindeutiges Anzeichen dafür, daß Bestandteile der Streichfarbe weiter in das Papier penetriert sind und dort das Blattgefüge verändert haben.

Die Strichstruktur wird in dieser Untersuchung nicht beurteilt und wird daher nicht näher beschrieben.

3.1.1 Definition und Messung von rheologischen Eigenschaften

Die Viskosität kennzeichnet die Eigenschaft von Flüssigkeiten, der gegenseitigen Verschiebung benachbarter Schichten einen Widerstand (innere Reibung) entgegenzusetzen. Die Viskosität ist keine generelle Stoffkonstante, sondern abhängig von Temperatur, Druck, Schergefälle und Zeit¹⁵. In der Abbildung 1 soll die Unterteilung der Viskosität dargestellt werden:

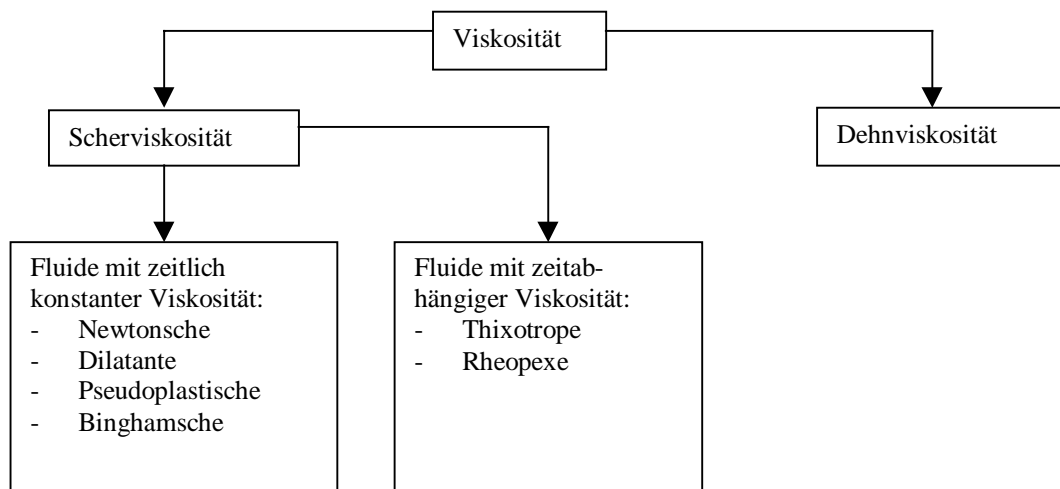


Abbildung 1: Unterteilung der Viskosität¹⁶

Für die verschiedenen Viskositäten gibt es unterschiedliche mathematische Beschreibungen. Am einfachsten ist die Beschreibung von Newtonschen Flüssigkeiten. Hier besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherspannung und dem Schergefälle (Schergeschwindigkeit).

$$\tau = \eta \times D \quad \text{Gleichung 1}$$

mit:

$$\tau = \text{Scherspannung in } [\text{N/m}^2]$$

$$\eta = \text{Proportionalitätsfaktor in } [\text{Pa s}]$$

$$D = \text{Schergefälle in } [\text{s}^{-1}]$$

Der Proportionalitätsfaktor wird als Viskosität bezeichnet. Zur Bestimmung der Viskosität bei Newtonschen Fluiden reicht also eine Ein-Punkt-Messung.

Die Beschreibung der Viskosität durch eine Formel wird bei den pseudoplastischen und dilatanten Fluiden etwas schwieriger. Hier gilt der Ansatz nach Oswald & de Waele:

$$\tau = \phi \times D^m \quad \text{Gleichung 2}$$

mit:

$$\tau = \text{Scherspannung in } [\text{N/m}^2]$$

$$\phi = \text{scheinbare Viskosität in } [\text{N s}^m/\text{m}^2]$$

$$D = \text{Schergefälle in } [\text{s}^{-1}]$$

Die Vorteile der Gleichung liegen darin, daß sie mathematisch leicht zu handhaben ist. Bei einem Exponenten (m) gleich eins handelt es sich um eine Newtonsche Flüssigkeit. Bei einem Exponenten größer eins liegt eine dilatante Flüssigkeit vor und bei einem Exponenten kleiner eins eine pseudoplastische Flüssigkeit. Der Nachteil liegt in der Dimension der scheinbaren Viskosität mit Zeit hoch (m) ¹⁶.

Einen Sonderfall bilden die Bingham'schen Flüssigkeiten. Nach dem Überschreiten einer bestimmten Mindestscherspannung gilt das Newtonsche Gesetz.

$$\tau = \tau_0 + \eta \times D \quad \text{Gleichung 3}$$

mit:

$$\tau = \text{Scherspannung in } [\text{N/m}^2]$$

$$\tau_0 = \text{Mindestscherspannung in } [\text{N/m}^2]$$

η = Proportionalitätsfaktor in [Pa s]

D = Schergefälle in [s⁻¹]

Es kann festgehalten werden, daß die Viskosität

- a) bei newtonschen Flüssigkeiten bei steigendem Schergefälle gleich bleibt
- b) bei dilatanten Flüssigkeiten bei steigendem Schergefälle steigt
- c) bei pseudoplastischen Flüssigkeiten bei steigendem Schergefälle sinkt.

Bei manchen Flüssigkeiten stellt sich dazu noch eine bestimmte Zeitabhängigkeit der Viskosität ein. Bei thixotropen Flüssigkeiten entwickelt sich eine Hysterese zwischen der Fließkurve bei steigendem Schergefälle und der Kurve bei anschließendem fallenden Schergefälle. Bei rheopexen Fluiden verhält es sich genau umgekehrt¹⁶. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2 grafisch dargestellt.

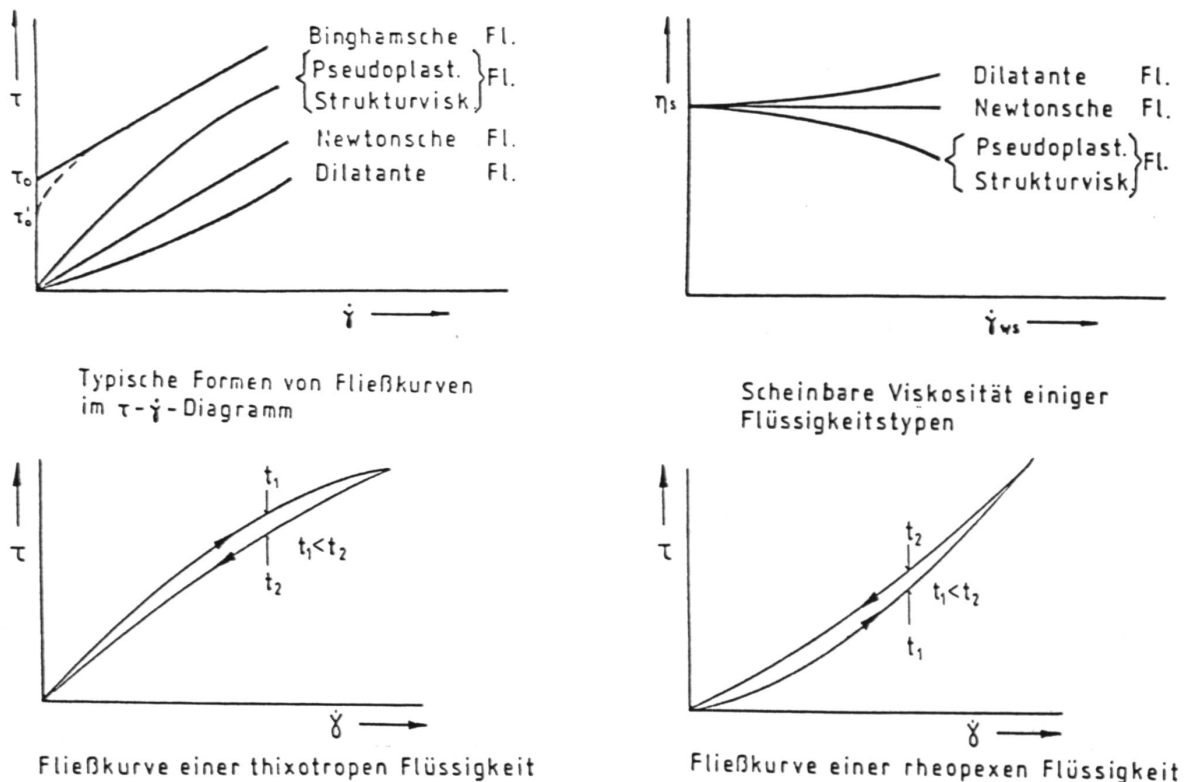


Abbildung 2: Fließkurven verschiedener Flüssigkeiten¹⁶ ($\dot{\gamma} = D$)

Für die Messung der Viskosität stehen einige Geräte, mit denen man entweder absolut oder relativ messen kann, zur Auswahl. Die erste Unterscheidung betrifft die Art der Messung. Man unterscheidet zwischen Kugelfall-, Durchfluß- und Rotationsrheometer, um die wichtigsten zu nennen. Welches der Verfahren angewandt wird, hängt von der Flüssigkeit ab, an der das rheologische Verhalten bestimmt werden soll. Bei einer newtonschen Flüssigkeit reicht die Aufnahme eines Meßwertes, während bei der Bestimmung des Viskositätsverhaltens von pseudoplastischen, thixotropen Flüssigkeiten mehrere Meßwerte bei ansteigendem und fallendem Schergefälle aufgenommen werden müssen. Dazu können nur mit einigen Meßverfahren hohe Schergefälle eingestellt werden und somit über das Verhalten der zu messenden Flüssigkeit eine in der Praxis brauchbare Aussage gemacht werden kann. In den folgenden Kapiteln werden Meßverfahren vorgestellt, die weit verbreitet sind und auch im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzt wurden.

3.1.1.1 *Rotationsviskosimeter*

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden von den Rotationsviskosimetern das Brookfield-Viskosimeter und das Couette-Viskosimeter eingesetzt.

Beim Brookfield-Viskosimeter handelt es sich um ein einfaches Rotationsviskosimeter, was sich auf dem Gebiet der Streichfarben weitestgehend durchgesetzt hat, da sich mit ihm schnell Viskositätswerte zur Relativbestimmung aufnehmen lassen. Da es nur einen Meßwert liefert, ist es eigentlich für newtonsche Flüssigkeiten gedacht. Fließkurven lassen sich nur bedingt aufnehmen.

Das Couette-Rotationsviskosimeter (Abbildung 3) dagegen eignet sich aufgrund seiner Auslegung zum Erreichen höherer Schergefälle als beim Brookfield-Viskosimeter und zur Aufnahme von Fließkurven. Das Meßprinzip ist ähnlich dem des Brookfield-Viskosimeters, jedoch wird hier zwischen zwei coaxialen Zylindern, wo sich das Medium befindet, eine Couette-Strömung durch den Antrieb einer der beiden Zylinder und dem engen Spalt erzeugt. Da die Viskosität auch stark von der Temperatur abhängt, kann der äußere Zylinder temperiert werden. Die Drehzahl kann in Stufen verstellt werden.

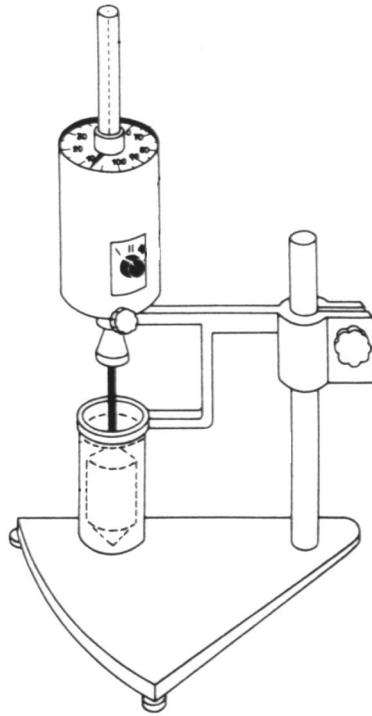


Abbildung 3: Couette-Viskosimeter¹⁶

3.1.1.2 Hochdruckkapillarviskosimeter

Zum Erreichen sehr hoher Schergefälle, wie sie auch in Auftragsaggregaten von Streichfarben auftreten, reichen Rotationsviskosimeter nicht mehr aus. Hier werden Hochdruckkapillarviskosimeter eingesetzt. Mit hohem Druck wird die Flüssigkeit durch eine enge Kapillare gedrückt. Dabei wird die Zeit gestoppt, bis ein bestimmtes Volumen die Kapillare durchflossen hat. Über das Volumen, die Zeit, den Druck und die geometrischen Abmessungen der Kapillare kann die Viskosität errechnet werden.

$$\eta = \frac{\tau}{D} \times 10^3 [\text{mPas}] \quad \text{Gleichung 4}$$

wobei:

$$\tau = \frac{p \times R}{2 \times l} [\text{Pa}] \quad \text{Gleichung 5}$$

und

$$D = \frac{4 \times V}{R^3 \times 10^{-3} \times \pi \times t} [\text{s}^{-1}] \quad \text{Gleichung 6}$$

mit

p= Druck in [Pa], (1bar = 10⁵Pa)

R= Radius der Kapillare in [mm]

l= Länge der Kapillare in [mm]

V= durchflossenes Volumen [cm³]

T= gestoppte Zeit zum Durchfließen von V in [s]

3.1.2 Bedeutung der Rheologie beim Streichen

Beim Auftragen der Streichfarbe auf das Papier treten Schergefälle im Bereich von 10⁶ s⁻¹ auf. Hieraus wird die Notwendigkeit ersichtlich, die Rheologie von Streichfarben in diesen Bereichen zu ermitteln. Dabei muß berücksichtigt werden, daß beim Auftragen durch Abwanderung von flüssiger Phase in das Papier Änderungen in der Viskosität eintreten können. Dieser Effekt macht es notwendig, die Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt aufzunehmen¹⁷. Ein Beispiel soll die Notwendigkeit der Messung von Viskositäten auch bei hohen Schergefällen verdeutlichen: Eine Streichfarbe zeigt

bei der Messung mittels eines Brookfieldviskosimeters eine niedrige Viskosität. Bei hohen Schergefällen verhält sie sich aber dilatant. Beim Einsatz dieser Streichfarbe unter den hohen Schergefällen im Auftragsaggregat kann es zum Erstarren der Flüssigkeit kommen. Die Folgen sind denkbar.

3.1.3 Definition und Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Wie schon oben erwähnt, dient die Prüfung zur Beurteilung, inwiefern eine Streichfarbe die flüssige Phase und die darin enthaltenen echt oder kolloidal gelösten Stoffe zu binden vermag.

Im Rahmen dieser Untersuchungen erfolgt die Bestimmung mittels des Warren-Testers. In einen Kunststoffring, der sich auf einer Metallplatte befindet, wird eine den Ring füllende Menge der Streichfarbe vorgelegt. Auf den Ring wird ein Stück Papier und darauf ein Metallklotz gelegt. Dies muß gleichzeitig geschehen. Zwischen der Metallplatte und dem Metallklotz ist eine Spannung angelegt. Penetriert die flüssige Phase durch das Papier, wird der Stromkreis geschlossen – es fließt ein Strom. Der Meßwert ist die Zeit, die vom Auflegen des Papiers mit Metallklotz bis zum Erreichen einer bestimmten, vorher definierten Stromstärke vergeht. Sie wird in Sekunden angegeben. Bei der Bestimmung der Zeit nach Warren handelt es sich um eine Relativmessung, da sich der Wert nach dem verwendeten Papier, dem Elektrolytgehalt der Streichfarbe und der definierten Stromstärke richtet.

Ähnlich dem Warren-Test kann die Wasserretention auch mit einer von der Firma BASF ausgearbeiteten Farb-Penetrationsmethode gemessen werden. Hierbei wird die Zeit gemessen, bis die Weiße eines saugfähigen Papiers durch die rot eingefärbte wäßrige Phase der Streichfarbe auf einen bestimmten Wert abgesunken ist. Vorteil dieser Methode ist es, daß der Elektrolytgehalt der Streichfarben keinen Einfluß auf das Ergebnis ausübt ¹⁸.

Daneben besteht noch die Möglichkeit der Glanz-Messung und der Messung durch Druckentwässerung ¹⁹.

3.2 Prüfungen der Eigenschaften der gestrichenen Papiere

Je nach Verwendungszweck werden unterschiedliche Anforderungen an Papiere gestellt. Um die Papiereigenschaften objektiv zu erfassen, wird Papier unter genormten Bedingungen mit genormten Verfahren hinsichtlich verschiedener Eigenschaften geprüft.

Die Eigenschaften unterteilen sich in ²⁰:

- Grundeigenschaften wie z.B. flächenbezogene Masse, Dicke und Laufrichtung
- Festigkeitseigenschaften wie z.B. Zugfestigkeit, Weiterreißarbeit und Berstfestigkeit
- Bedruckbarkeitseigenschaften wie z.B. Glätte, Rupffestigkeit und Leimungsgrad
- Allgemeine physikalische Eigenschaften wie z.B. Saughöhe, Aschegehalt und Dimensionsstabilität
- Optische Eigenschaften wie z.B. Weiße, Opazität und Farbort.

Die für die Prüfung des Papiers verwendeten Prüfverfahren hängen von dem Produkt ab. Da es sich bei gestrichenen Papieren überwiegend um Druckpapiere handelt, werden die für Druckpapiere typischen und in den Untersuchungen verwendeten Prüfungen näher beschrieben.

3.2.1 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Das Verfahren ist nach DIN ISO 536 genormt. Mit einer Schablone oder einer Stanze werden Stücke aus einer klimatisierten Papierprobe ausgerissen bzw. ausgestanzt und gewogen. Die ermittelte Masse wird auf einen Quadratmeter umgerechnet und in [g/m²] angegeben.

3.2.2 Bestimmung der Auftragsmasse

Um zu erfahren, wieviel Streichfarbe auf das Papier aufgetragen wurden, wird die Auftragsmasse bestimmt. Hierzu muß die flächenbezogene Masse des Rohpapiers bekannt

sein. Das Auftragsgewicht berechnet man, indem von der flächenbezogenen Masse des gestrichenen Papiers die des Rohpapiers abzieht. Die flächenbezogenen Massen werden wie unter 3.2.1 bestimmt. Die Auftragsmasse wird in $[\text{g}/\text{m}^2]$ angegeben.

3.2.3 Bestimmung der Bruchkraft

Die Zugfestigkeit ist eine der wichtigsten Papiereigenschaften, da Papiererzeugnisse in der Weiterverarbeitung und im Gebrauch oft auf Zug beansprucht werden. Das Verfahren ist nach ISO 1924-1 genormt. Bei diesem Verfahren wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, bis ein von seinen Abmessungen her definierter und klimatisierter Streifen des Papiers reißt. Die Werte längs oder quer zur Papiermaschinenlaufrichtung sind sehr unterschiedlich und werden getrennt angegeben. Papiere mit unterschiedlichen flächenbezogenen Massen können nicht direkt verglichen werden, darum wird oft eine weitere aus der Bruchkraft errechnete Größe angegeben. Die Reißlänge gibt an, wann eine Papierstreifen unter seinem Eigengewicht reißt. Die Einheit ist $[\text{m}]$ (Länge des Streifens).

$$RL = \frac{F \times 10^5}{b \times m_A} \quad \text{Gleichung 7}$$

mit:

RL = Reißlänge $[\text{m}]$

F = Bruchkraft $[\text{N}]$

b = Streifenbreite $[\text{mm}]$, nach Norm aus der Messung 15mm

m_A = flächenbezogene Masse $[\text{g}/\text{m}^2]$

Mit dem Wert der Reißlänge können auch Papiere unterschiedlicher flächenbezogener Massen bezüglich ihrer Zugfestigkeit verglichen werden. Für die Messung der Bruchkraft stehen mehrere Geräte zur Auswahl. In der Studienarbeit wurde mit dem Zugfestigkeitsprüfer SE 063 der Firma Lorentzen & Wettre gearbeitet. Dieses Verfahren ist nach ISO 1924-1 genormt.

3.2.4 Bestimmung der Weiterreißarbeit

Das Verfahren ist nach DIN 53115 genormt. Hierbei wird gemessen, wieviel Energie zum Weiterreißen einer schon vorgerissenen Probe bezogen auf einen Meter Reißlänge verbraucht wird. Sie wird in [mJ/m] angegeben. Auch hier ergeben sich unterschiedliche Werte in oder quer zur Papiermaschinenlaufrichtung. Die Weiterreißfestigkeit ist ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung von Rollendruckpapieren. Ein Rollendruckpapier sollte einem Weiterreißen einen möglichst großen Widerstand entgegensetzen, damit es bei der Verarbeitung nicht zu Störungen wie z.B. Bahnabrissen in den Druckmaschinen kommt.

3.2.5 Bestimmung der Rupffestigkeit

Bei ungenügender Haftung werden Fasern oder Füllstoffteilchen beim Bedrucken durch Zusammenwirken von Druckfarbe, Druckspannungen und Geschwindigkeit aus dem Verband herausgerissen (Rupfen). Die Beanspruchung nimmt bei steigender Viskosität der Druckfarbe und steigender Geschwindigkeit zu. Mit dem IGT-Rupftest kann Papier auf diese Verhalten hin geprüft werden. Es können Probestreifen mit einstellbarem Druck und verschiedenen viskosen Ölen bei steigender Geschwindigkeit „bedruckt“ werden. Ab einer bestimmten Geschwindigkeit tritt Rupfen auf. Mit einer Prüflampe stellt man die Länge vom Starten bis zum ersten Rupfen fest. Mit der Länge kann über Tabellen die Rupfgeschwindigkeit ermittelt werden. Sie wird in [cm/s] angegeben. Das Verfahren ist nach ISO 3783 genormt.

3.2.6 Bestimmung der Weiße

Es gibt mehrere Verfahren, die Weiße eines Papiers zahlenmäßig zu beurteilen. Das einfachste Verfahren ist die Messung mit dem TAPPI-Filter (R_{457}), die auch in dieser Studienarbeit angewendet wurde. Da die bei der Papierherstellung verwendeten Fasern und Pigmente einen leichten Gelbstich aufweisen (starke Reflektion im roten und grünen Wellenbereich), wird die Reflektion im Blaubereich herangezogen, um die Weiße zu beurteilen. Gemessen wird bei 457 nm, wobei man bei einer hohen Reflektion in

diesem Bereich von einer hohen Weiße ausgeht.

Die Bestimmung der Weiße ist nach DIN 53145-1 genormt.

3.2.7 Bestimmung der Opazität

Die Opazität ist ein Maß für die Lichtundurchlässigkeit. Gemessen werden die Reflektionswerte einer Papierlage über einer Schwarzplatte und die Reflektion einer mehrlagigen Probe des gleichen Papiers. Die beiden Reflektionswerte werden ins Verhältnis gesetzt.

$$O = \frac{R_0}{R_\infty} \times 100 \quad \% \quad \text{Gleichung 8}$$

mit:

O = Opazität [%]

R₀ = Reflektion bei einlagiger Messung über der Schwarzplatte

R_∞ = Reflektion bei mehrlagiger Probe

Die Bestimmung der Opazität ist nach DIN 53146 genormt.

4 Dispergierversuche mit Inulinen

Mit Inulinen und Tensiden sollen Kaolin und Calciumcarbonat dispergiert werden. Dazu muß ein geeignetes Tensid/Dispergiermittel für die Dispergierung gefunden werden. Mit dem gefundenen optimalen Tensid/Dispergiermittel soll anschließend der Einfluß der unterschiedlichen Inuline auf die Viskosität der Pigmentslurries untersucht werden. Zukünftig werden auch Nicht-Tenside als solche bezeichnet, das gilt insbesondere für das Dispergiermittel „Dispex“.

4.1 Versuchsplan

Zunächst wird eine geeignete Dosierung der Tenside für Pigmentslurries von Calciumcarbonat mit 65% Feststoffgehalt und von Kaolin mit 40% Feststoffgehalt gesucht. Diese Pigmentslurries haben ähnliche Brookfield-Viskositäten. Für die Dosierung der Tenside ist darauf zu achten, daß sich Spielraum zu niedrigeren Viskositäten und zu höheren Viskositäten ergibt, um eine Wirkung der dann zusätzlich zugegebenen Inuline deutlich zu erkennen. Als Startwerte werden Tensiddosierungen von 0,5%, 1% und 1,5% bezogen auf Pigment gewählt. Von den acht zur Verfügung stehenden Tensiden werden drei zur weiteren Untersuchung mit Inulin verwendet.

Nachdem die geeigneten Tenside und Tensiddosierungen für die Calciumcarbonat- und Kaolinslurry ermittelt sind, werden die verschiedenen Inuline zudosiert. Neben einer Probe ohne Tensidzugabe werden die Inuline mit zwei unterschiedlichen Dosierungen (0,5% und 1% bezogen auf Pigment) den Slurries zugegeben. Dazu wird bei jeder Probe die Zugabereihenfolge von Inulin und Tensid vertauscht.

Mit den nativen Inulinen werden zusätzlich Dispersionen bei pH 9 hergestellt.

Zudem werden Polyelektrolyt-Titrations an den Tensiden sowie an Inulinen durchgeführt.

4.2 Verwendete Stoffe

Bei dem verwendeten Kaolin handelt es sich um Clay SPS der Firma ECC International.

Bei dem verwendeten Calciumcarbonat handelt es sich um DX-1 der Firma Omya.

Zum Einsatz kamen acht verschiedene Tenside, die in Tabelle 3 beschrieben sind.

Tabelle 3: Überblick über die Tenside

Handelsname des Tensids	Hersteller	Wirkstoffgehalt [%]	Ionogenität	Chemischer Aufbau
Mulsifan RT 245	Zschimmer & Schwarz	100	Nichtionisch	Alkylarylpolyglykoether
Sulfetal 4069	Zschimmer & Schwarz	41	Anionisch	Natriumalkylsulfat
Zusolat 1008/85	Zschimmer & Schwarz	85	Nichtionisch	Fettalkoholpolyglykoether
Oxetal 800/85	Zschimmer & Schwarz	85	Nichtionisch	Fettalkoholpolyglykoether
Dispex L40	Allied Colloids	Handelsware	Anionisch	Salz einer Polycarbonsäure
Cullminal	Herkules	100	Nichtionisch	Methylhydroxypropylcellulose
Natrosol	Herkules	100	Nichtionisch	Hydroxyethylcellulose
Meypro-Coat	Meyhall	100	Anionisch	Galaktomannanphosphorsäureester

Bei den eingesetzten nativen Inulinen handelt es sich um Inuline, die bei der Lebensmittelherstellung eingesetzt werden.

Die modifizierten Inuline haben als Ausgangsstoff die oben genannten Inuline, sind jedoch mit Capronsäure oder Caprylsäure im Arbeitskreis von Prof. Braun an der TU Darmstadt verestert worden. Der Grund für die Modifizierung mit Capronsäure oder Caprylsäure liegt in der damit erreichten Teilhydrophobierung. Der hydrophile Rest der modifizierten Inulinmoleküle soll sich über die Hydroxylgruppen an die Pigmente lagern, der hydrophobe Teil der Bildung einer Hydrathülle um die Pigmente entgegen-

wirken.

Bei den nativen Inulinen handelt es sich nach den jeweiligen Datenblättern²¹ um Raftiline® HP (High Performance), Raftiline® ST (Standard) und Raftilose® P95. Inulin HP besitzt einen Polymerisationsgrad zwischen 2 und 60. Der mittlere Polymerisationsgrad beträgt 22 bis 25. Es ist bei 25°C bis zu 25g/l in Wasser löslich. An Inulin HP wurden 3 Modifikationen vorgenommen: Inulin HP 0,08-capronat, Inulin HP 0,21-capronat und Inulin HP 0,08-caprylat. Wie das Inulin HP hat auch das Inulin ST einen Polymerisationsgrad von 2 bis 60, jedoch liegt hier der mittlere Polymerisationsgrad zwischen 10 und 12. Inulin ST hat in Wasser bei 25°C eine Löslichkeit von 120g/l. An Inulin ST wurde nur die Modifikation 0,06-capronat vorgenommen. Inulin P95 besitzt einen Polymerisationsgrad von 2 bis 8. An Inulin P95 wurde die Modifikation 0,17-capronat vorgenommen.

4.3 Durchführung

Zunächst wird ein geeignetes Dispergiermittel gesucht. Mit dem geeigneten Dispergiermittel soll die Wirkung von Inulinen auf die Pigmentslurries untersucht werden. Dabei kommen die Inuline auch als alleiniges Dispergiermittel zum Einsatz. Zusätzlich soll die Wirkung der Inuline auch bei pH 9 untersucht werden. Das Kapitel schließt mit einer Polyelektrolyttitration an den Inulinen und den Tensiden bei verschiedenen pH-Werten ab.

4.3.1 Geeignete Tenside

Für die Versuche wurden Pigmentslurries mit 40% Feststoffgehalt bei Kaolin und 65% Feststoffgehalt bei Calciumcarbonat hergestellt. Es ergaben sich die in Tabelle 4 dargestellten Mengen.

Tabelle 4: Mengen für die Pigmentslurries

Substanz	Kaolinslurry	Calciumcarbonatslurry
Pigment [g]	100	278,6
Deionisiertes Wasser [g]	150	150
0,5% Tensid bezogen auf Pigment [g]	0,5	1,4
1% Tensid bezogen auf Pigment [g]	1	2,8
1,5% Tensid bezogen auf Pigment [g]	1,5	4,2

Für die Herstellung der Slurries wurde zunächst die Menge Tensidlösung vorgelegt und mit Wasser auf 150g aufgefüllt. Dann wurde die Menge Pigment dazugegeben und 60 Sekunden mit dem Blitzmischer auf Stufe 1 gerührt. Es folgte die Messung der Viskosität mit dem Brookfieldviskosimeter bei 100 Umdrehungen pro Minute. Die Viskosität wurde an fünf verschiedenen Stellen im Becher gemessen und der Mittelwert aus den fünf Messungen gebildet. Für die Messungen gelten eine Temperatur von $22\pm 1^\circ\text{C}$ und ein pH- Wert von $5,7\pm 0,2$.

Die Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse mit Kaolin als Pigment; Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse mit Calciumcarbonat als Pigment. Die Pfeile kennzeichnen die Dosierungen, die für weitere Versuche gewählt wurden.

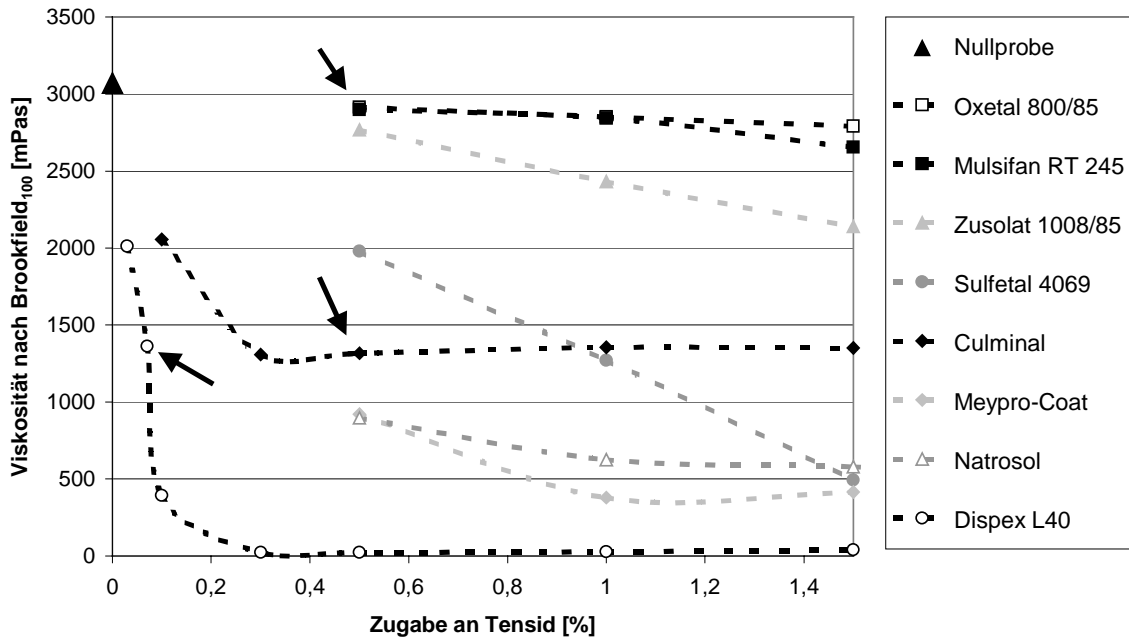


Abbildung 4: Dispergierung von Kaolin mit verschiedenen Tensiden

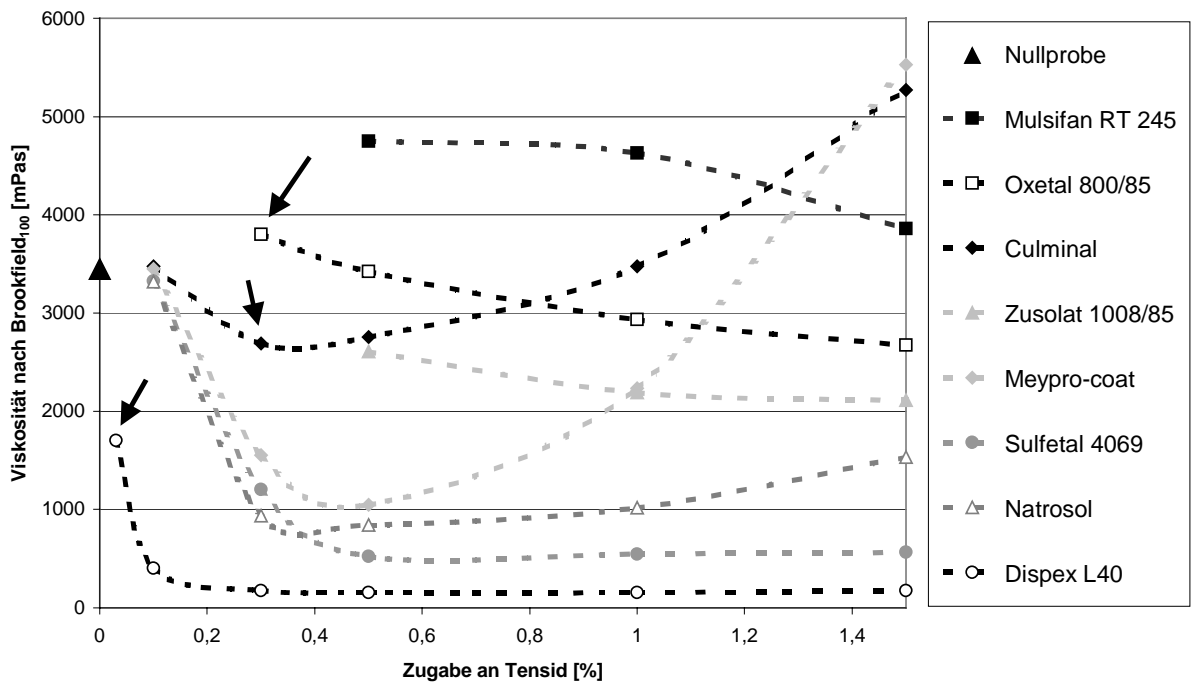


Abbildung 5: Dispergierung von Calciumcarbonat mit verschiedenen Tensiden

Nicht immer war mit den Ausgangsdosierungen von 0,5%, 1% und 1,5% der Scheitelpunkt für die Kurvenverläufe erreicht. Bei Dispex ändert sich z.B. der Kurvenverlauf ab einer Dosierung von ca. 0,2% nicht mehr. Hier wurden Dosierungen bis 0,03% getestet. Die niedrigen Viskositäten bei Sulfetal lassen sich durch die vermehrte Bildung von Schaum erklären. Mulsifan scheidet wegen der hohen Viskositäten aus. Culminal und Natrosol einerseits sowie Oxetal und Zusolat andererseits sind chemisch verwandte Stoffe.

Für die folgenden Versuche sollen die drei Tenside Dispex, Culminal und Oxetal laut Tabelle 5 dosiert werden.

Tabelle 5: Dosierungen der Tenside

Tensiddosierung	Kaolinslurry	Calciumcarbonatslurry
Dosierung von Dispex bezogen auf Pigment [%]	0,07	0,03
Dosierung von Oxetal bezogen auf Pigment [%]	0,5	0,3
Dosierung von Culminal bezogen auf Pigment [%]	0,5	0,3

4.3.2 Dispergierung von Kaolin mit Inulinen und Tensiden

Zunächst wurden von den Inulinen Lösungen hergestellt. Die Inuline wurden mit 0,5% und 1% bezogen auf Pigment entweder allein oder zusammen mit den Tensiden eingesetzt. Bei der Herstellung der Slurries soll auch der Einfluß der Zugabereihenfolge auf die Veränderung der Viskosität betrachtet werden.

Die Temperatur betrug $22 \pm 1^\circ\text{C}$ und der pH-Wert $5,7 \pm 0,2$.

Die Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Inulinen ähneln sich. In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Versuche mit Inulin HP und den verschiedenen Tensiden exemplarisch dargestellt.

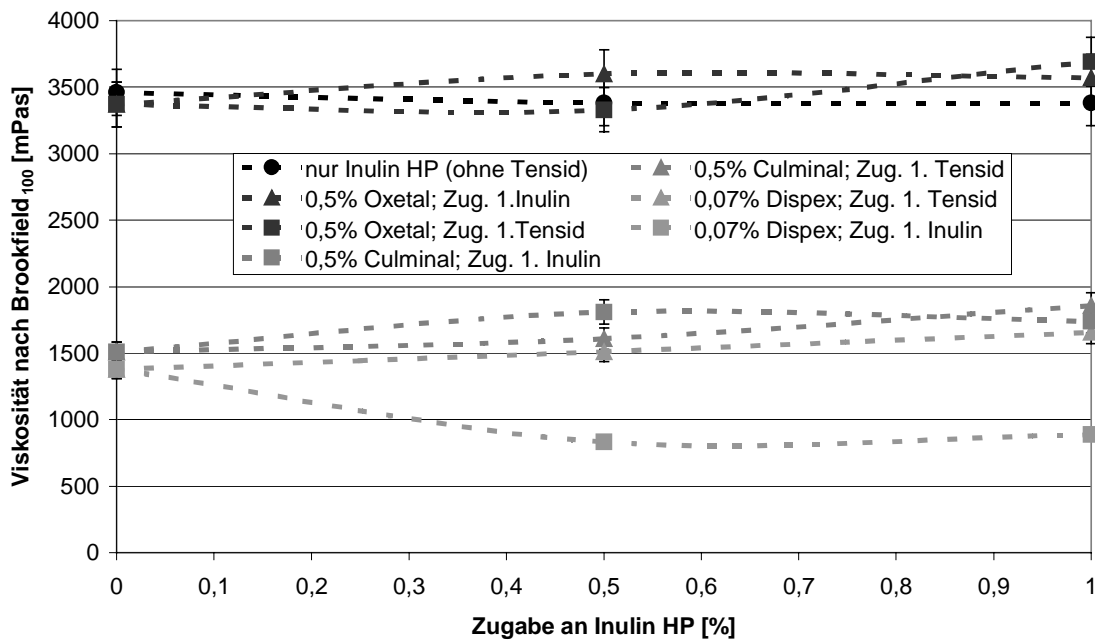


Abbildung 6: Viskositäten einer Kaolinslurry (40% Feststoffgehalt) mit Inulin HP und verschiedenen Tensiden in unterschiedlichen Zugabereihenfolgen (mit 5%-Fehlerbalken)

Zusammen mit dem Tensid „Dispex“ eingesetztes Inulin HP in der Zugabereihenfolge „zuerst“ Inulin bewirkt eine Viskositätserniedrigung gegenüber der Dispergierung mit nur Dispex um 39,6% (bei Zugabe von 0,5% Inulin HP).

In Abbildung 7 sind die Unterschiede in den Ergebnissen beim Vergleich des nativen Inulins HP und den Inulin HP-capronaten und –caprylaten dargestellt. Die Werte gelten für die Zugabereihenfolge „zuerst“ Inulin bei einer Dosierung von 0,5% bezogen auf Pigment. Die Ergebnisse mit den anderen Inulinen und Inulinderivaten entsprechen den in dieser Abbildung dargestellten.

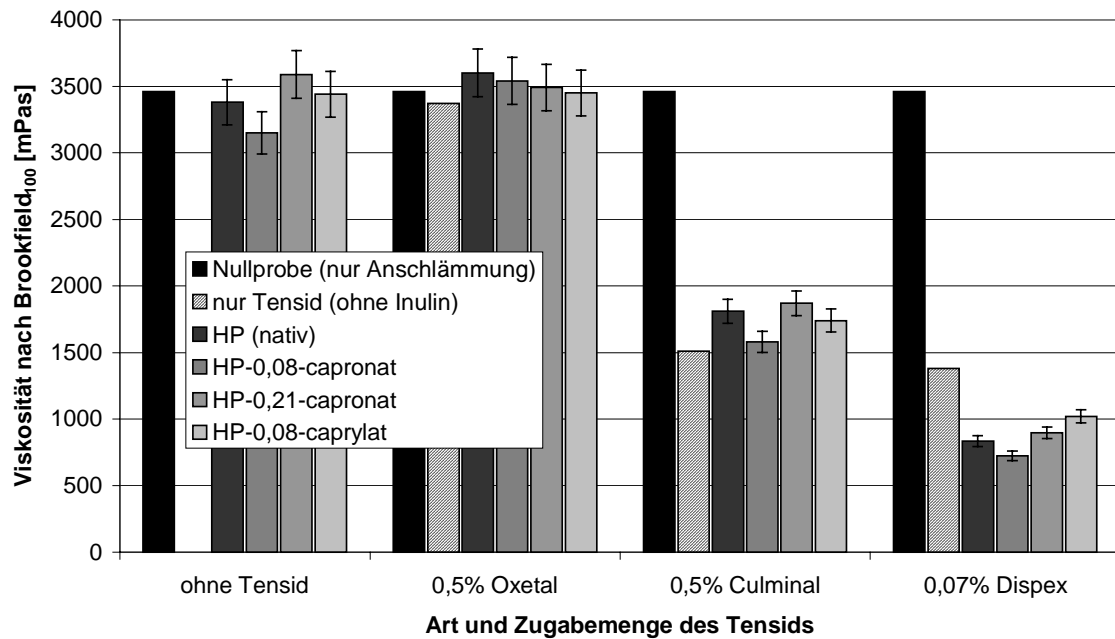


Abbildung 7: Viskositäten einer Kaolinslurry (40% Feststoffgehalt) mit nativem Inulin (0,5% Zugabe), Inulinderivaten (0,5% Zugabe) und Tensiden bei der Zugabereihenfolge Inulin zuerst (mit 5%-Fehlerbalken)

Bei geringer Teilhydrophobierung (Inulin HP-0,08 capronat) lassen sich ohne Zugabe eines Tensids Viskositätserniedrigungen von 9% bezüglich der Nullprobe erreichen. Mit den Tensiden Oxetal und Culminal kommt es zu keiner Viskositätserniedrigung. Zusammen mit Dispex wird durch eine geringe Teilhydrophobierung ein Viskositätsabfall von 47,5% bezüglich der Probe mit nur Tensid erreicht, also mehr als mit dem nicht modifiziertem Inulin.

In Abbildung 8 sind die prozentualen Änderungen der Viskosität gezeigt, die sich durch die zusätzliche Zugabe von Inulin im Vergleich zur Zugabe von nur Tensid an einer Kaolinslurry ergeben. Die Werte gelten für eine Zugabe an Inulin von 0,5% in der Reihenfolge zuerst Inulin. Schraffierungen kennzeichnen die nativen Inuline.

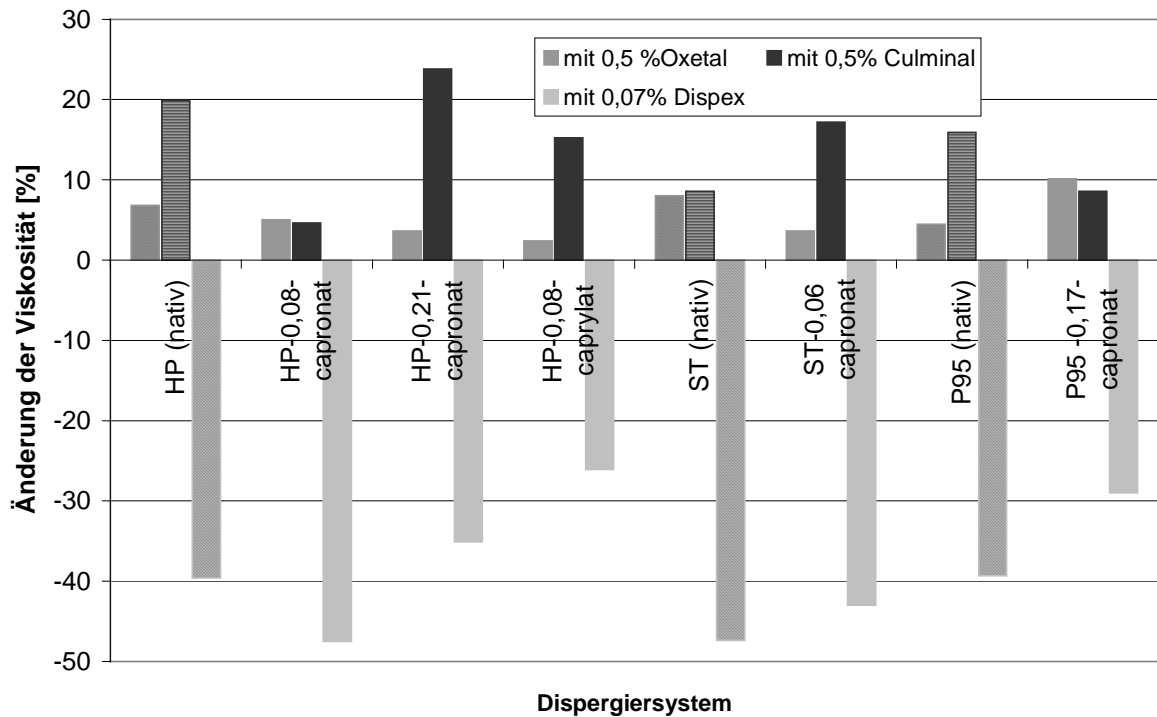


Abbildung 8: Viskositätsänderungen bei Kaolinslurries (40% Feststoffgehalt) durch die zusätzliche Zugabe von Inulin neben einem Tensid

Die Abbildung 8 zeigt, daß durch Inuline stark anionische Dispergiermittel wie Dispex eingespart werden können.

4.3.3 Dispergierung von Calciumcarbonat mit Inulinen und Tensiden

Die Calciumcarbonatslurries mit 65% Feststoffgehalt wurden nach dem in Kapitel 4.3.2 genannten Schema angesetzt und die Versuche analog zu den Versuchen mit den Kaolinslurries durchgeführt.

Die Temperatur betrug $22 \pm 1^\circ\text{C}$ und der pH-Wert $5,7 \pm 0,2$.

Wie schon bei den Kaolinslurries sollen die Ergebnisse anhand von Calciumcarbonatslurries mit Inulin HP und den Tensiden in Abbildung 9 dargestellt werden.

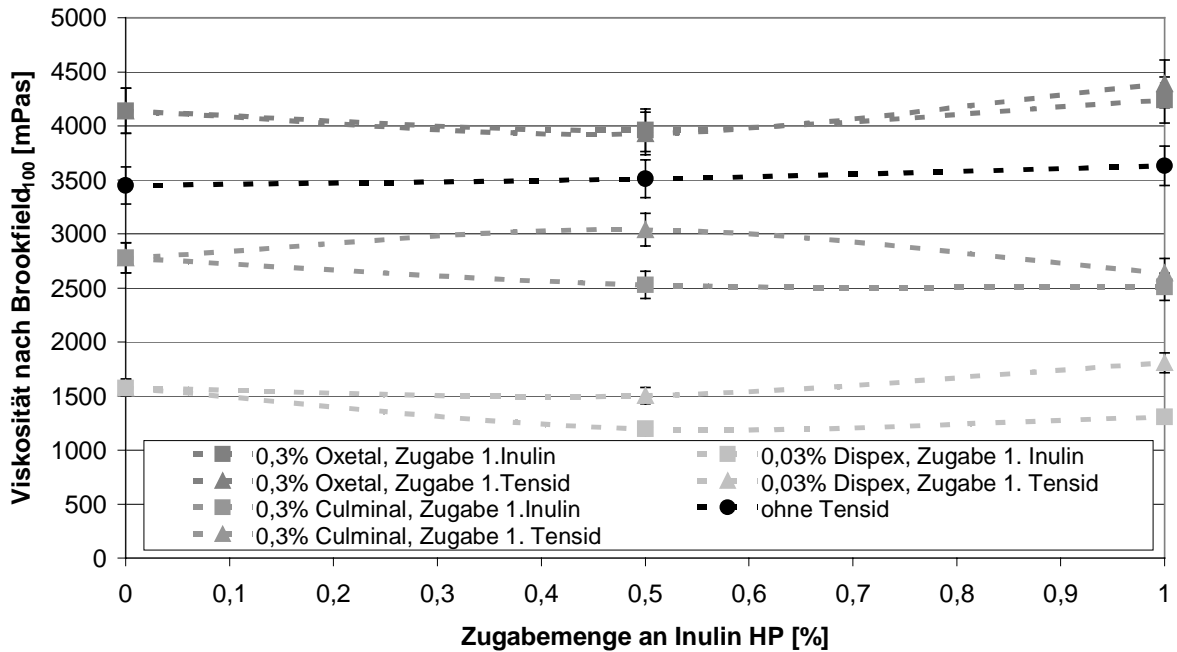


Abbildung 9: Viskositäten einer Calciumcarbonatslurry (65% Feststoffgehalt) mit Inulin HP und verschiedenen Tensiden in unterschiedlichen Zugabereihenfolgen (mit 5%-Fehlerbalken)

Anders als bei den Kaolinslurries sind hier bei 0,5% Zugabe fallende Tendenzen festzustellen. Die starke Viskositätserniedrigung zusammen mit Dispex unter Zugabe von zuerst Inulin ist hier nicht so stark ausgeprägt. Dosierungen von 0,5% Inulin zeigen mit Oxetal und Dispex niedrigere Viskositäten.

In Abbildung 10 soll die Wirkung der Teilhydrophobierung des Inulins HP bei den Calciumcarbonatslurries mit den verschiedenen Tensiden betrachtet werden. Die Werte beziehen sich auf eine Zugabemenge der Inuline von 0,5% bei der Zugabereihenfolge zuerst Inulin.

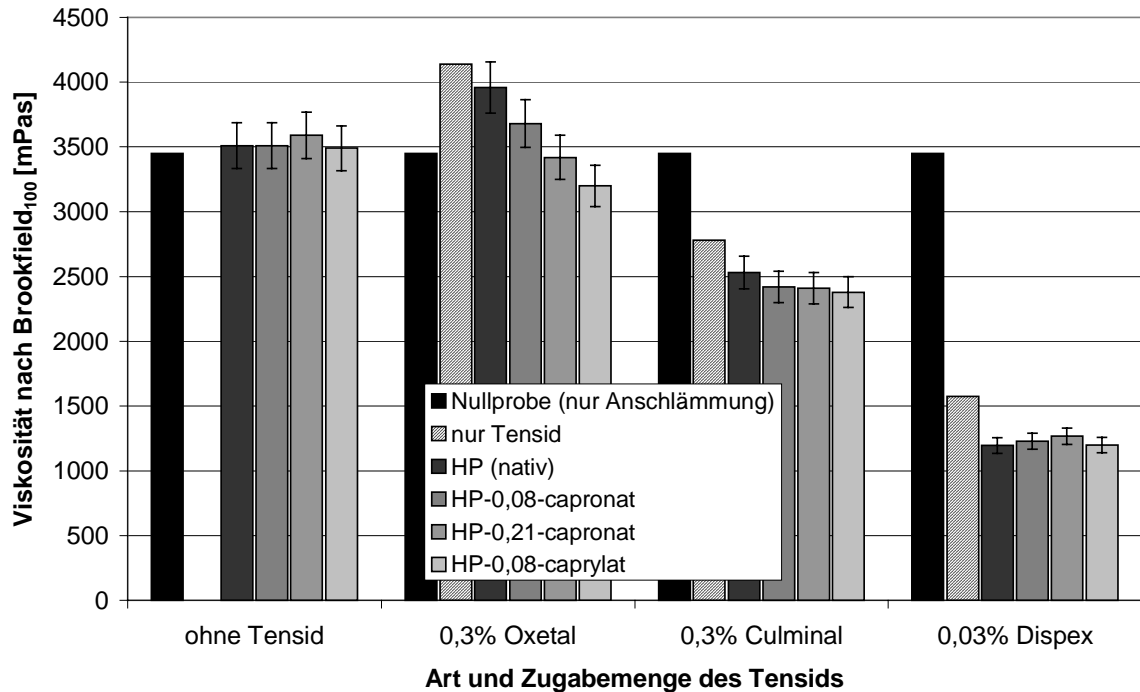


Abbildung 10: Viskositäten einer Calciumcarbonatslurry (65% Feststoffgehalt) mit nativem Inulin (0,5% Zugabe), Inulinderivaten (0,5% Zugabe) und Tensiden bei der Zugabereihenfolge Inulin zuerst (mit 5%-Fehlerbalken)

Da die Viskosität auch mit der stärksten Viskositätserniedrigung bei Oxetal zusammen mit Inulin HP 0,08-caprylat nicht deutlich unter der Viskosität der Nullprobe liegt, kann von keiner besonderen Wirkung die Rede sein. Die Wirkung der Teilhydrophobierung liegt mit Culminal und Dispex innerhalb des Fehlers von 5%. Bemerkenswert ist aber, daß alle Proben mit Inulin niedrigere Viskositäten aufweisen als beim Einsatz von Tensid allein. Diese Tatsache ist in Abbildung 11 prozentual dargestellt. Die Änderungen unter Zugabe der Inuline (0,5%) beziehen sich auf die Probe mit nur Tensid in der Zugabereihenfolge zuerst Inulin.

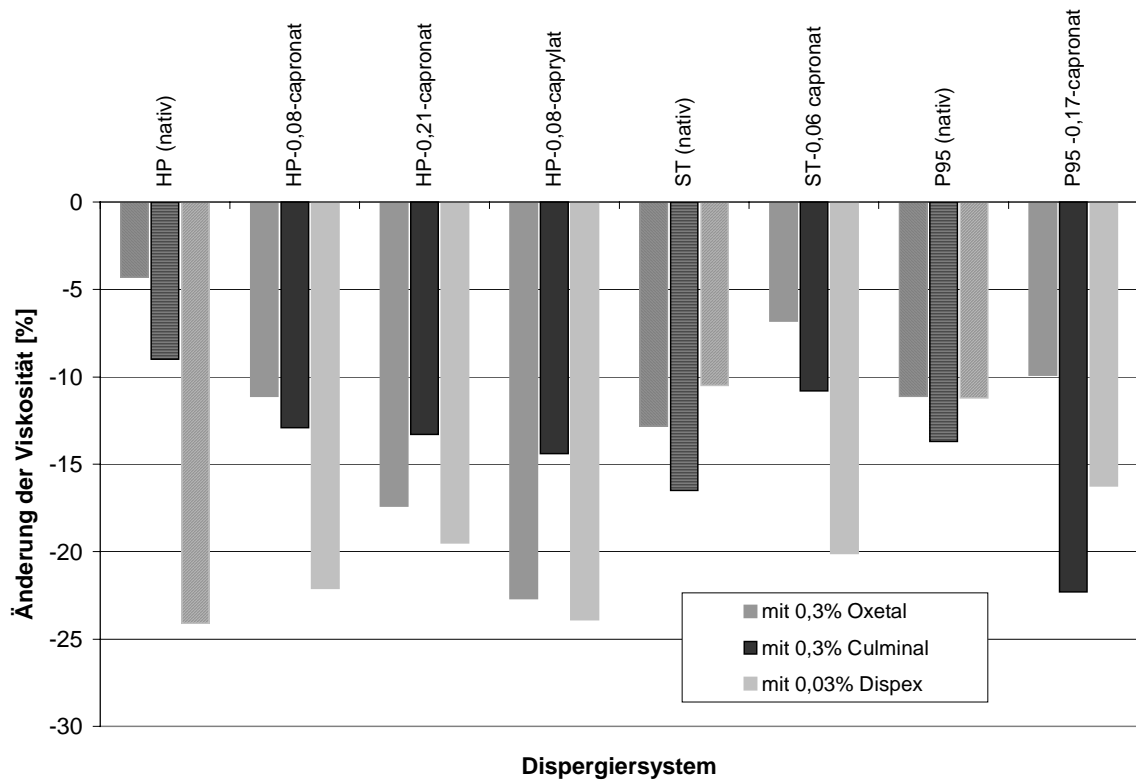


Abbildung 11: Viskositätsänderungen bei Calciumcarbonatslurries (65% Feststoffgehalt) durch die zusätzliche Zugabe von Inulin neben einem Tensid

4.3.4 Dispergierung von Kaolin mit Inulinen bei pH 9

Es hat sich gezeigt, daß bei höheren pH-Werten in Kaolinslurries höhere Feststoffgehalte erreicht werden können. Bei einem Feststoffgehalt von 55% weist die Nullprobe die gleiche Viskosität auf wie bei pH 5,7 mit einem Feststoffgehalt von 40% (vergl. Kapitel 4.3.2). Bei der Dosierung von Natronlauge hat sich der Wert von 0,1% bezogen auf Pigment für Kaolin ergeben.

Die Temperatur betrug $22 \pm 1^\circ\text{C}$ und der pH-Wert $9 \pm 0,2$.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Dispergierversuche von Kaolin bei pH 5,7 und pH 9 gegenübergestellt. Zu beachten ist, daß Slurries bei den verschiedenen pH-Werten

auch unterschiedliche Feststoffgehalte besitzen, die Viskositäten der Nullproben aber nahezu identisch sind.

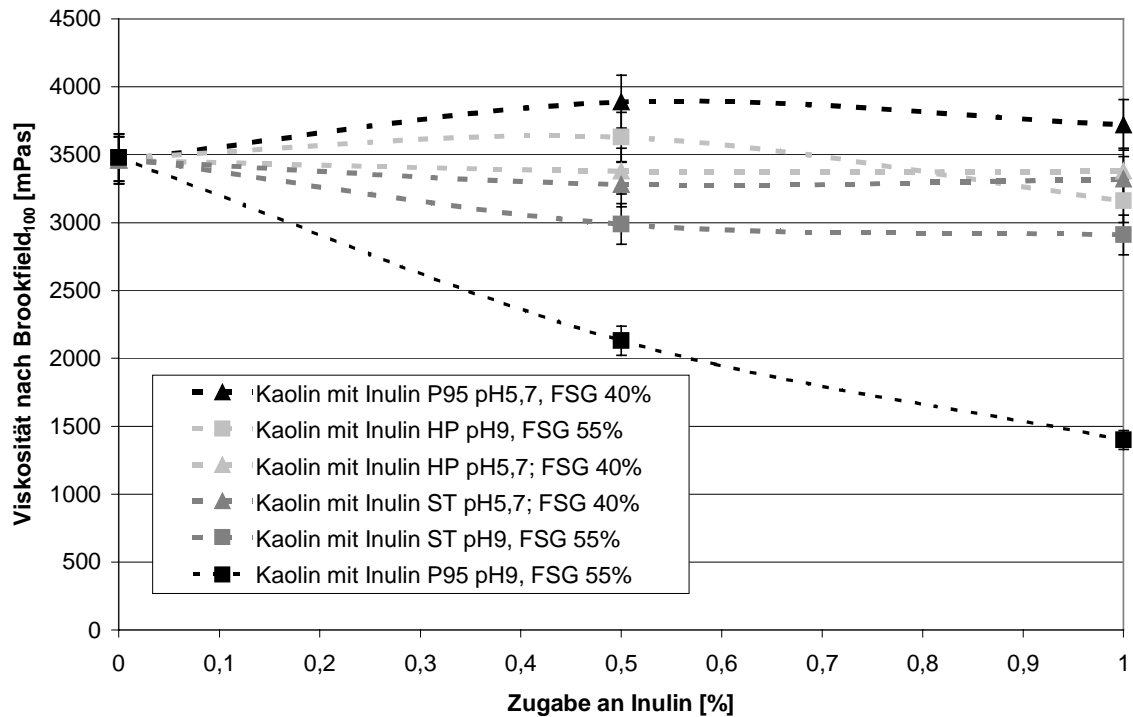


Abbildung 12: Viskositäten bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Feststoffgehalten einer Kaolindispersion unter Einsatz verschiedener nativer Inuline (mit 5% Fehlerbalken)

Insgesamt kann bei beiden pH-Werten eine fallende Tendenz der Viskosität beobachtet werden. Die starke Abweichung dieser Werte von den übrigen Ergebnissen der mit Inulin P95 hergestellten Slurries wurden mehrmals experimentell bestätigt. Während bei den mit diesem Inulin hergestellten Slurries bei pH 5,7 eine steigende Tendenz zu erkennen ist, fällt die Viskosität bei pH 9 stark ab.

4.3.5 Dispergierung von Calciumcarbonat mit Inulinen bei pH 9

Die Ansätze für die Calciumcarbonatslurries mit pH 9 wurden nach dem gleichen Schema wie in Kapitel 4.3.4 bei den Kaolinslurries hergestellt.

Die Temperatur betrug $22 \pm 1^\circ\text{C}$ und der pH-Wert $9 \pm 0,2$.

In Abbildung 13 findet ein Vergleich der mit den Calciumcarbonatslurries bei verschiedenen pH-Werten gewonnenen Ergebnisse statt. Anders als bei den Kaolinslurries beträgt der Feststoffgehalt bei beiden pH-Werten 65 %. Die Werte der Nullproben unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander – sie liegen im Bereich eines 5%igen Fehlers.

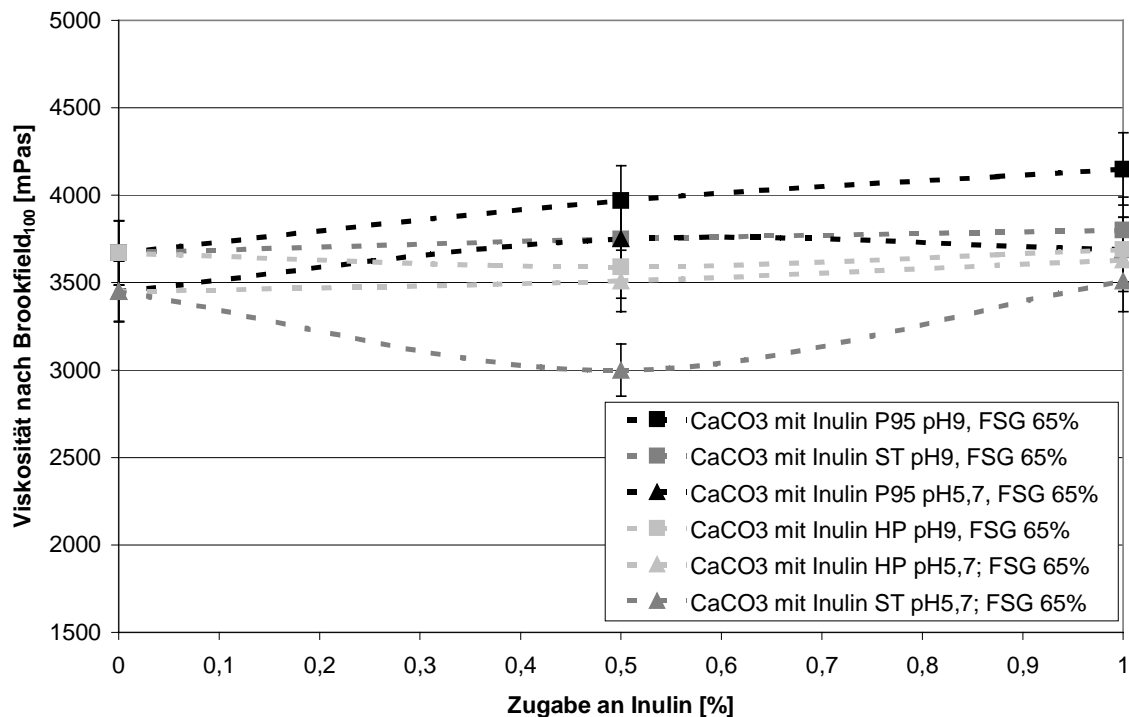


Abbildung 13: Viskositäten bei verschiedenen pH-Werten einer Calciumcarbonatdispersion unter Einsatz verschiedener nativer Inuline (mit 5% Fehlerbalken)

In Abbildung 13 ist eine eindeutig steigende Tendenz der Viskosität unter Zusatz verschiedener nativer Inuline festzustellen. Die Werte bei gleichem pH-Wert liegen innerhalb eines Fehlers von 5%. Bei der Probe mit 0,5% Inulin ST bei pH 5,7 handelte es

sich wohl um einen Fehler in der Zusammenstellung der Rezeptur.

In Abbildung 14 werden die Ergebnisse der mit modifizierten Inulinen bei verschiedenen pH-Werten hergestellten Calciumcarbonatslurries verglichen.

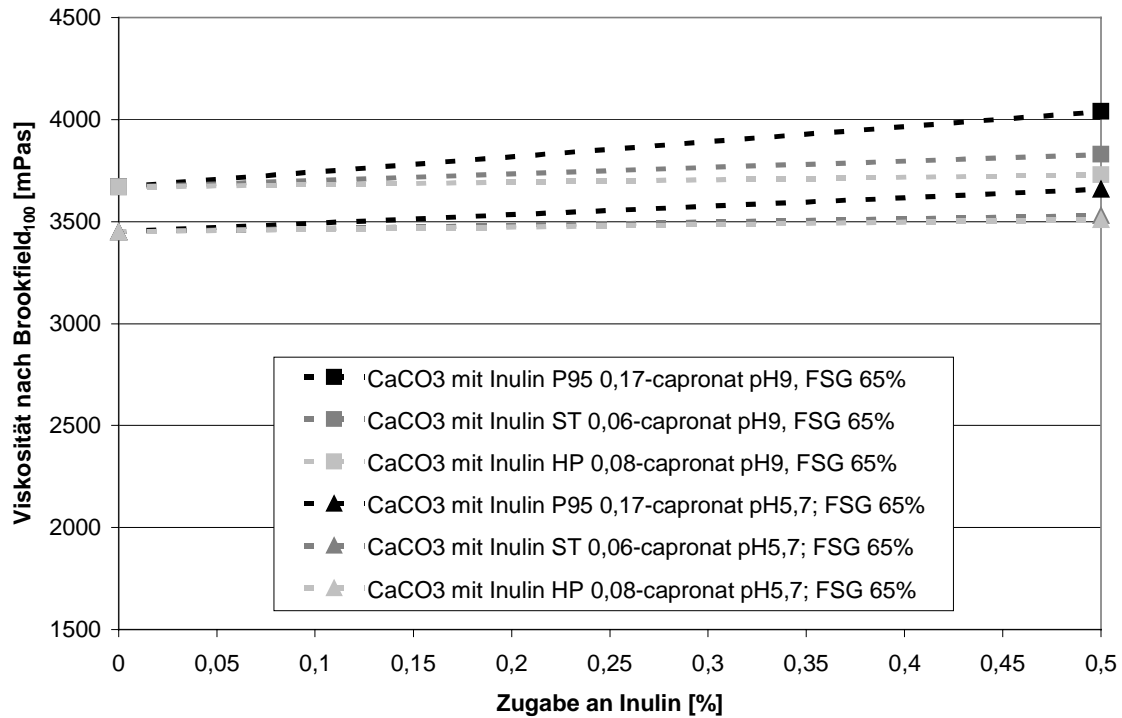


Abbildung 14: Vergleich der Viskositäten von Calciumcarbonatslurries unter Einsatz verschiedener modifizierter Inuline bei unterschiedlichen pH-Werten

Wie auch bei Einsatz der nativen Inuline läßt sich aus Abbildung 14 eine eindeutige Tendenz zur Viskositätserhöhung unter Einsatz der modifizierten Inuline feststellen.

4.3.6 Polyelektrolyttitration

Die Polyelektrolyttitration wurde nach der hausinternen Anleitung Nr.3 des Institutes für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt durchgeführt. Titriert wurde natives Inulin HP sowie Inulin HP 0,21-capronat bei pH-Werten von 4, 7 und 9. Die Polyelektrolyttitration bei den Tensiden fand bei pH 5,7 statt. Dispex wurde zusätzlich bei pH 9 titriert. Die pH-Werte wurden mit Schwefelsäure oder Natronlauge eingestellt. In

Tabelle 6 sind alle ermittelten Werte wiedergegeben.

Tabelle 6: Ergebnisse der Polyelektrolyttitration

Stoff	pH-Wert	Anionische Gruppen [mmol/kg]
Inulin HP	4	keine Ladung festzustellen
	7	1,03
	9	1,7
Inulin HP 0,21-capronat	4	keine Ladung festzustellen
	7	keine Ladung festzustellen
	9	0,15
Oxetal	~5,7 (=deionisiertes Wasser)	0,016
Culminal	~5,7 (=deionisiertes Wasser)	78,54
Dispex	~5,7 (=deionisiertes Wasser)	3792,54
	9	4282,28

4.4 Auswertung der Ergebnisse

Bei den Versuchen, native und modifizierte Inuline (Capronate) entweder allein oder neben Tensiden als Dispergiermittel einzusetzen, hat sich gezeigt, daß sich gute Ergebnisse durch den Einsatz von Inulinen zusammen mit einem stark anionischen Dispergiermittel erzielen lassen. Jedoch spielt die Zugabereihenfolge dabei eine wesentliche Rolle. Viskositätserniedrigungen lassen sich hierbei nur bei der Zugabe von Inulin „zuerst“ erreichen.

Die Polyelektrolyttitration zeigt, daß Inulin keine oder nur eine sehr geringe Oberflächenladung aufweist. Die Wirkung des Inulins beruht daher anscheinend nur auf seiner Hydrophilie. Bei der Zugabe von Inulin zu einer Pigmentanschlammung wird ein größe-

rer Teil des Wassers an die Inulinmoleküle gebunden. Wird nun noch ein stark anionisches Mittel der Slurry zugegeben, wird zusätzlich durch die positiv geladenen Gegenionen des Tensids Wasser in Lösung gehalten. Bei gleichzeitiger teilweiser Umladung der Pigmente durch das stark anionische Tensid kommt es zur Abstoßung der Pigmentteilchen. Inulin unterstützt also den in 2.2.3 genannten Effekt der Verminderung der Hydrathülle der Pigmente.

Die Teilhydrophobierung der Inuline zeigte keinen Erfolg. Vielleicht war der Substitutionsgrad nicht ausreichend.

5 Herstellung von Streichfarben mit Inulinen als Cobinder

Der Zweck des Einsatzes von Cobindern ist in Kapitel 2.2.2 bereits dargestellt worden. Die mit verschiedenen Inulinen und Zugabemengen hergestellten Streichfarben sowie die mit diesen Streichfarben hergestellten Blätter sind auf ihre Eigenschaften untersucht worden, und die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt.

5.1 Versuchsplan

Für die Versuche werden möglichst einfache Streichfarbenrezepturen eingesetzt. Die Streichfarbenrezeptur orientiert sich an der Richtrezeptur für Bogenoffset- und Buchdruckpapiere²². Dabei kommen zum Einsatz:

- 100 Teile Pigment
- 10 Teile Bindemittel
- 1, 3 und 5 Teile Cobinder.

Auf Dispergiermittel und sonstige Mittel wird verzichtet, um die Anzahl der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Komponenten auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

An den hergestellten Streichfarben werden mit einem Brookfieldviskosimeter, einem Couette-Viskosimeter und einem Hochdruckviskosimeter die rheologischen Eigenschaften untersucht. Mit dem Warren-Tester wird das Wasserrückhaltevermögen geprüft. Mit den Streichfarben werden Papiere in unterschiedlichen Strichstärken gestrichen und anschließend auf ihre für gestrichene Papiere üblichen Eigenschaften untersucht.

5.2 *Verwendete Stoffe*

Als Pigmente wurden die in Kapitel 4.2 schon beschriebenen Typen eingesetzt. Als Bindemittel diente ein Styrol-Butadien-Latex (Litex PS 6025) der Firma Polymerlatex. Er liegt mit 50% Feststoffgehalt vor und erfüllt die Anforderungen, die an einen Latex für die Streichfarbenherstellung gestellt werden. Er weist eine Ladung von -84 mmol/kg auf, die im wesentlichen auf die bei der Herstellung eingesetzten Tenside und die noch enthaltenen Co-Monomere zurückzuführen ist²³. Die nativen Inuline HP, ST und P95 sowie das modifizierte Inulin ST 0,1-capronat wurden als Cobinder eingesetzt.

5.3 *Durchführung*

Zunächst bestand das Problem darin, mit den oben genannten Komponenten eine Streichfarbe anzusetzen, deren Brookfieldviskosität bei ca. 20°C zwischen 600 und 900 mPas liegt. Diese Viskosität ist notwendig, um mit dem Laborrakel die Blätter streichen zu können.

Die Temperaturen der Streichfarben lagen alle im Bereich von $20 \pm 1^\circ\text{C}$ und der pH-Wert im Bereich von $9 \pm 0,2$.

5.3.1 *Aufnahme der rheologischen Eigenschaften*

Zunächst wurde die Viskosität mit einem Brookfield-Viskosimeter anhand von fünf Einzelmeßwerten bestimmt. Anschließend wurden mit dem Couette-Viskosimeter Rheomat 15 der Firma Contraves Fließkurven der Streichfarben aufgenommen. Die Haltezeit bei einem eingestellten Schergefälle betrug 30 Sekunden.

An einer Auswahl der hergestellten Streichfarben wurde zudem das Verhalten im high-shear-Bereich mit dem Hochdruckkapillarviskosimeter HV 72 der Firma Paar geprüft. Dazu wurden die Proben mindestens eine Stunde im Wasserbad auf 25°C temperiert. Nachdem die Probe in das Vorratsgefäß des Hochdruckkapillarviskosimeters gefüllt war, wurde nochmals 10 Minuten auf 25°C temperiert. Die Messungen mit der Kapillare von 100 mm Länge und 0,2 mm Durchmesser erfolgte bei 8 verschiedenen Drücken.

5.3.1.1 Rheologisches Verhalten der Streichfarben mit Kaolin als Pigment

Die mit dem Brookfieldviskosimeter ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

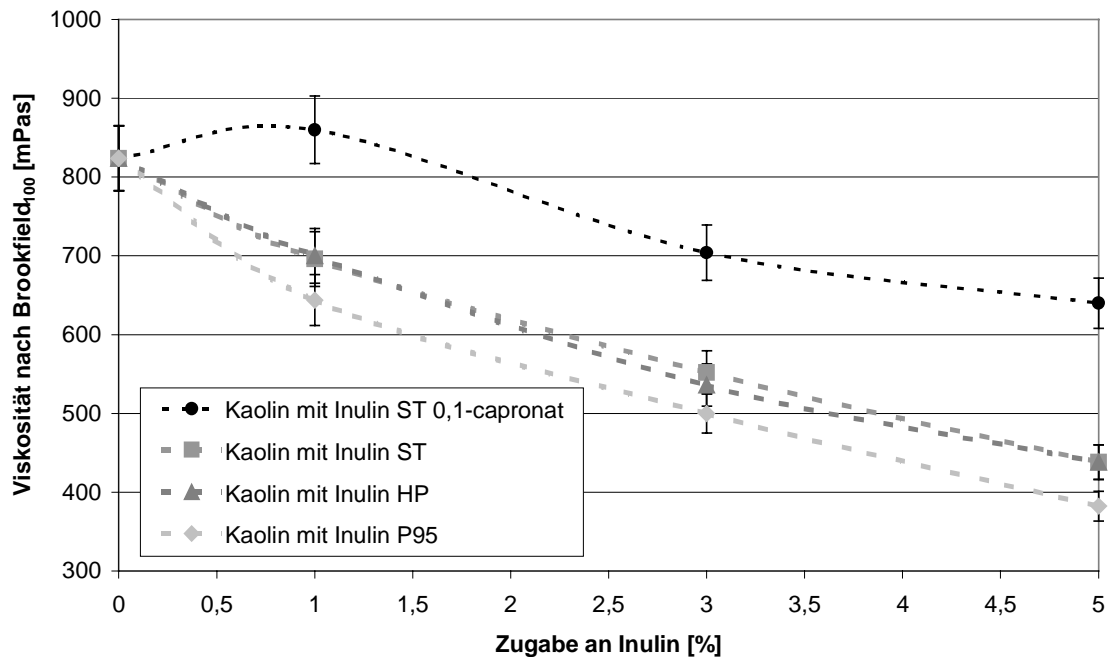


Abbildung 15: Brookfieldviskositäten von Kaolinstreichfarben mit verschiedenen Inulinen/Inulindosierungen bei einem Feststoffgehalt von 67% (mit 5% Fehlerbalken)

Durch die Zugabe an nativen Inulinen sinkt die Viskosität der Streichfarben bei einer Zugabe von 5% bezogen auf Pigment um ca. 50%. Unter Zugabe von Inulin ST 0,1-capronat wird auch eine Viskositätserniedrigung erreicht, die aber nicht so stark ausgeprägt ist.

Daß die Streichfarben thixotropen Charakter besitzen, können die in Abbildung 16 mit dem Couetteviskosimeter aufgenommenen Fließkurven zeigen. Da die Fließkurven bei allen Streichfarben ähnlich verlaufen, ist das Beispiel einer Streichfarbe mit Inulin ST gewählt worden.

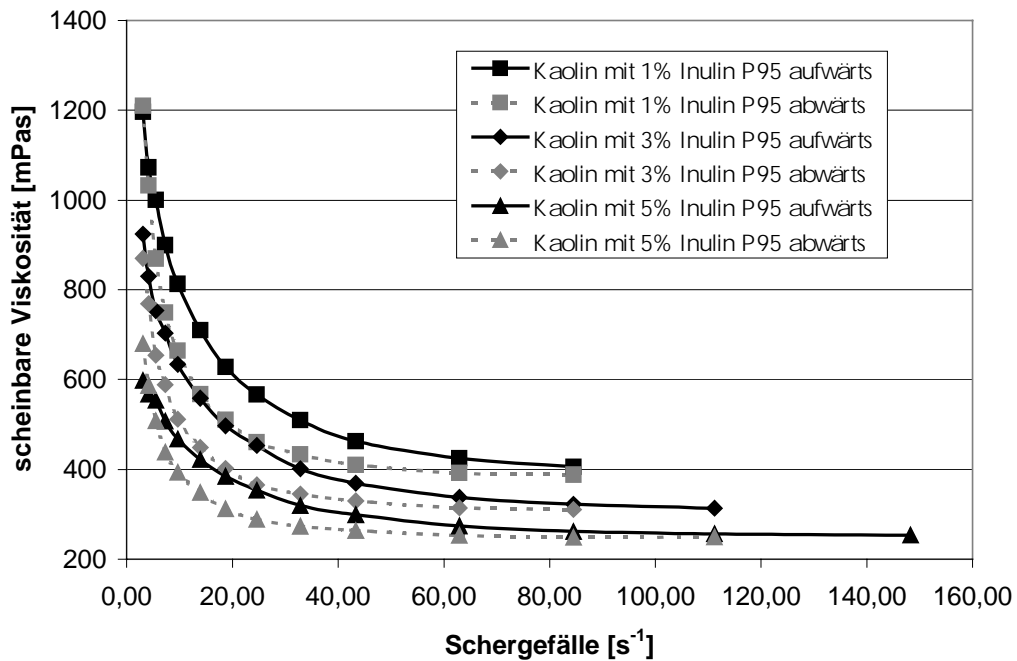


Abbildung 16: Fließkurven einer Kaolinstreichfarbe mit Inulin ST in verschiedenen Konzentrationen bei steigendem und fallendem Schergefälle

Meßtechnisch bedingt hängt das erreichte Schergefälle von der Anfangsviskosität ab. Im Bereich des Schergefälles zwischen 5 und 40 s⁻¹ kommt es zu einem exponentiellen Abfall der scheinbaren Viskosität. Ab 40 s⁻¹ ändert sich die scheinbare Viskosität nicht mehr wesentlich. Es handelt sich also um strukturviskose Flüssigkeiten, bei denen man von scheinbarer Viskosität spricht. Eine Thixotropie der Streichfarben ergibt sich daraus, daß die Fließkurven bei fallendem Schergefälle niedriger liegen. Ein strukturviskoses/thixotropes Verhalten konnte an allen Streichfarben festgestellt werden.

In Abbildung 17 ist das Verhalten einer Streichfarbe bei Schergefällen im high-shear-Bereich dargestellt. Bei der Streichfarbe handelt es sich um einen Ansatz mit Kaolin und 3% Inulin P95 bei einem Feststoffgehalt von 67%. Die Temperatur der Streichfarbe betrug 25°C.

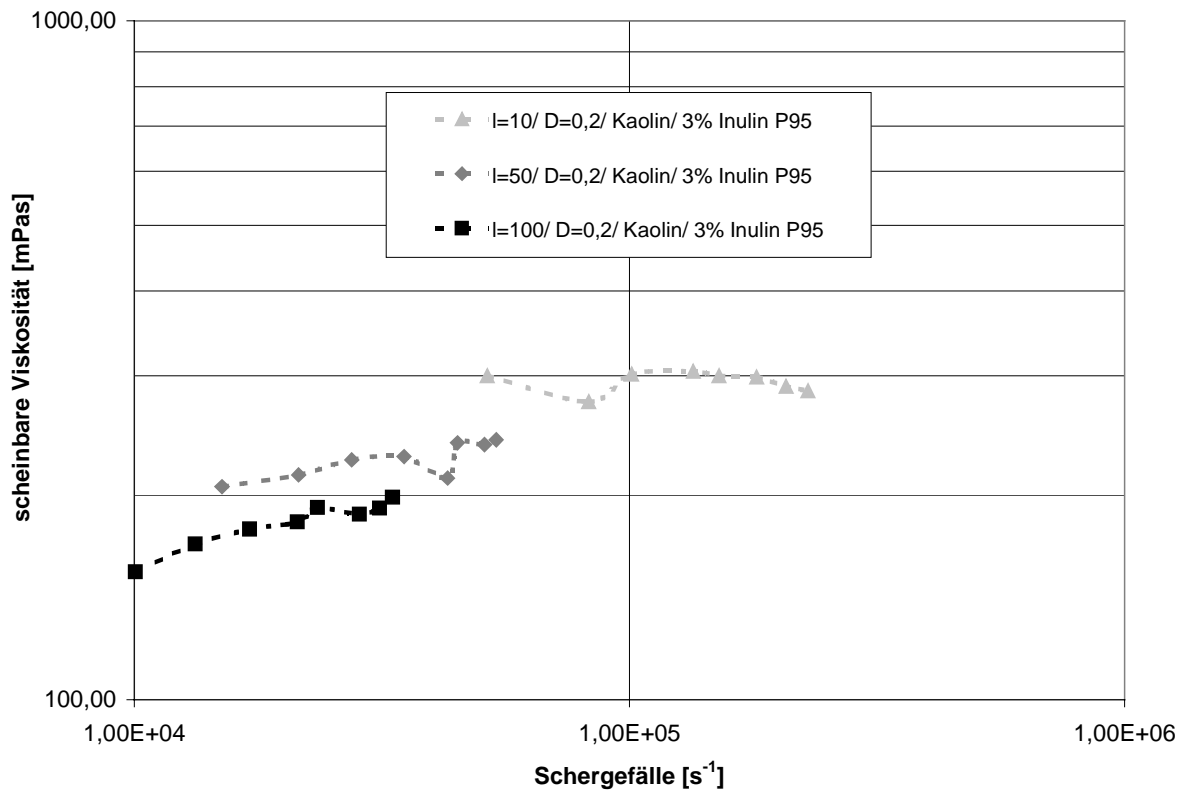


Abbildung 17: Viskositäten einer Kaolinstreichfarbe mit 3% Inulin P95 (67% FSG) im high-shear-Bereich, ermittelt mit drei verschiedenen Kapillaren (l =Länge [mm] der Kapillare, D =Durchmesser [mm] der Kapillare)

Abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten ist eine deutlich steigende Tendenz bei der Streichfarbenviskosität zu erkennen. Die Streichfarbe weist also in diesem Bereich Dilatanz auf.

5.3.1.2 Rheologisches Verhalten der Streichfarben mit Calciumcarbonat als Pigment

Bei den Calciumcarbonatstreichfarben verhalten sich die Brookfieldviskositäten unter Inulinzugabe ähnlich wie bei den Kaolinstreichfarben. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse dargestellt.

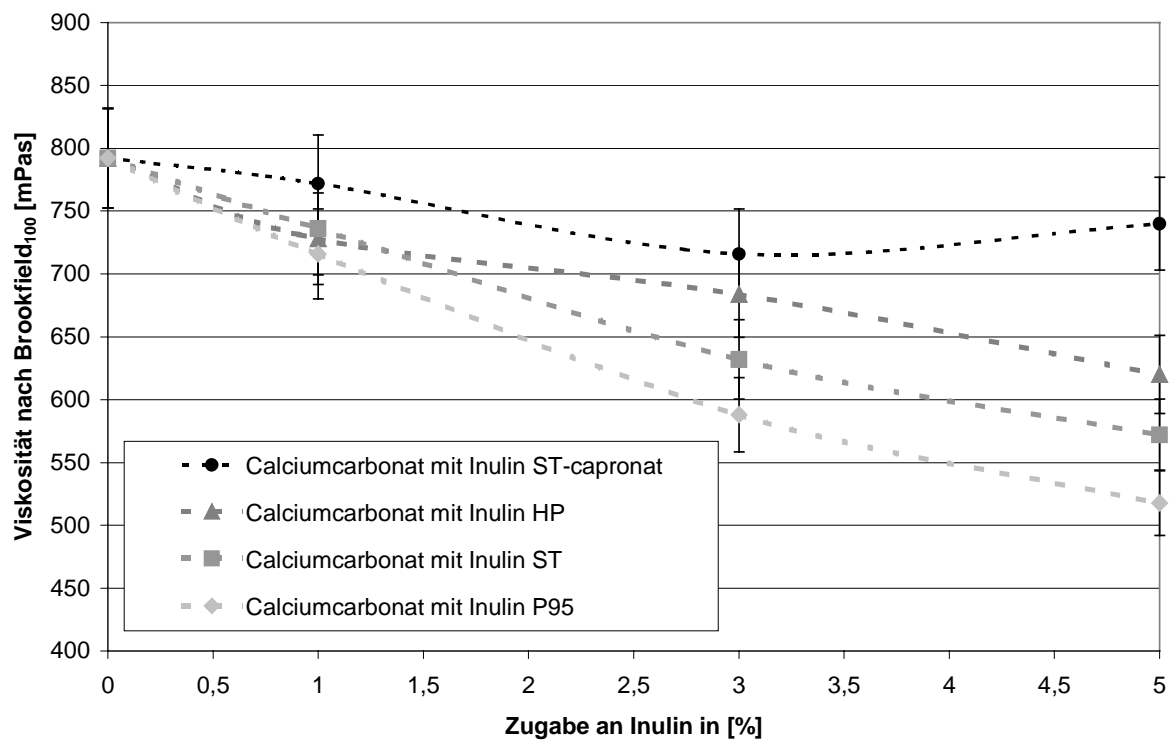


Abbildung 18: Brookfieldviskositäten von Calciumcarbonatstreichfarben mit verschiedenen Inulinen/Inulindosierungen bei einem Feststoffgehalt von 80% (mit 5% Fehlerbalken)

Die Viskositätserniedrigung durch die Zugabe von Inulin beträgt im Vergleich zu den Kaolinstreichfarben hier nur ca. 30% (native Inuline). Die Fließkurven der Calciumcarbonatstreichfarben verlaufen wie bei den Kaolinstreichfarben.

Abbildung 19 zeigt die Fließkurven der Calciumcarbonatstreichfarben mit Inulin ST in unterschiedlichen Dosierungen.

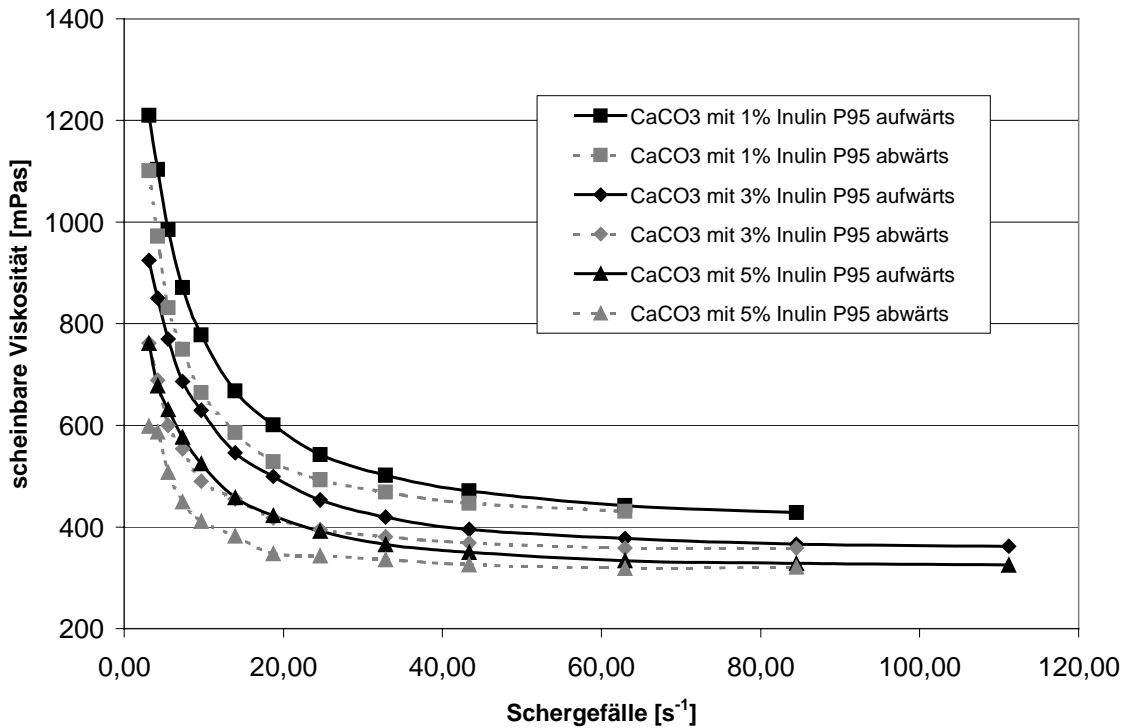


Abbildung 19: Fließkurven von Calciumcarbonatstreichfarben mit Inulin ST in verschiedenen Konzentrationen bei steigendem und fallendem Schergefälle

Wie bei den Kaolinstreichfarben läßt sich auch bei den Calciumcarbonatstreichfarben Strukturviskosität und Thixotropie nachweisen.

Die Abbildung 20 zeigt, daß sich bei den Calciumcarbonatstreichfarben im high-shear-Bereich keine Dilatanz nachweisen läßt. Bei der Streichfarbe handelt es sich um eine Calciumcarbonatstreichfarbe mit 3% Inulin P95 bei einem Feststoffgehalt von 80%.

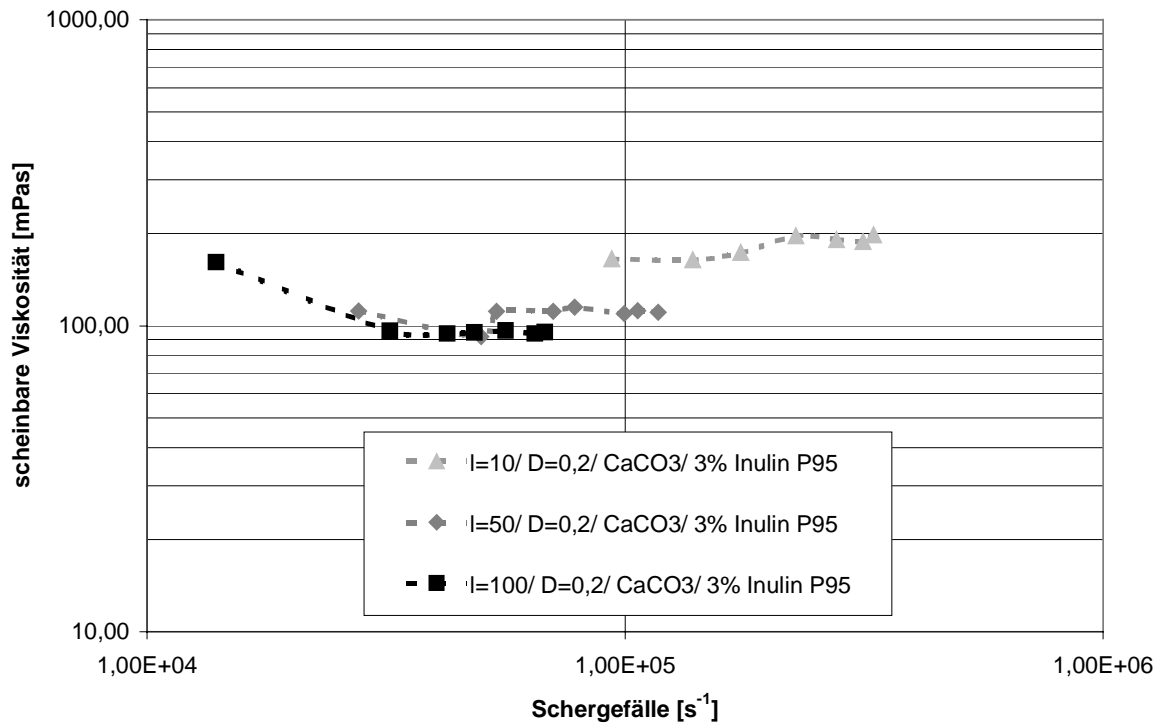


Abbildung 20: Viskositäten einer Calciumcarbonatstreichfarbe mit 3% Inulin P95 (80% FSG) im high-shear-Bereich, ermittelt mit drei verschiedenen Kapillaren (l =Länge [mm] der Kapillare, D =Durchmesser [mm] der Kapillare)

Sieht man bei der Betrachtung der aufgenommenen Meßwerte von kleineren Ungenauigkeiten ab, so verlaufen die Kurven waagrecht, d.h. die Streichfarbe besitzt im Bereich des Schergefälles von ca. $2 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^5 s^{-1}$ newtonsches Verhalten.

5.3.2 Wasserrückhaltevermögen nach Warren

Sämtliche Proben wurden auf ihr Wasserrückhaltevermögen hin untersucht. Mit einem kleinen Löffel wurde der sich auf der Metallplatte befindende Kunststoffring mit Streichfarbe gefüllt. Sofort wurde das Prüfpapier mit dem Metallklotz daraufgelegt. Nachdem ein Stromfluß von 10 mA erreicht war, wurde die Zeit gestoppt und abgelesen.

5.3.2.1 Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben mit Kaolin als Pigment

Bei der Prüfung des Wasserrückhaltevermögens an den Kaolinstreichfarben zeigte sich bei den Inulinen mit durchschnittlich höherem Polymerisationsgrad ein höheres Wasserrückhaltevermögen. Abbildung 21 zeigt die an den Kaolinstreichfarben ermittelten Ergebnisse.

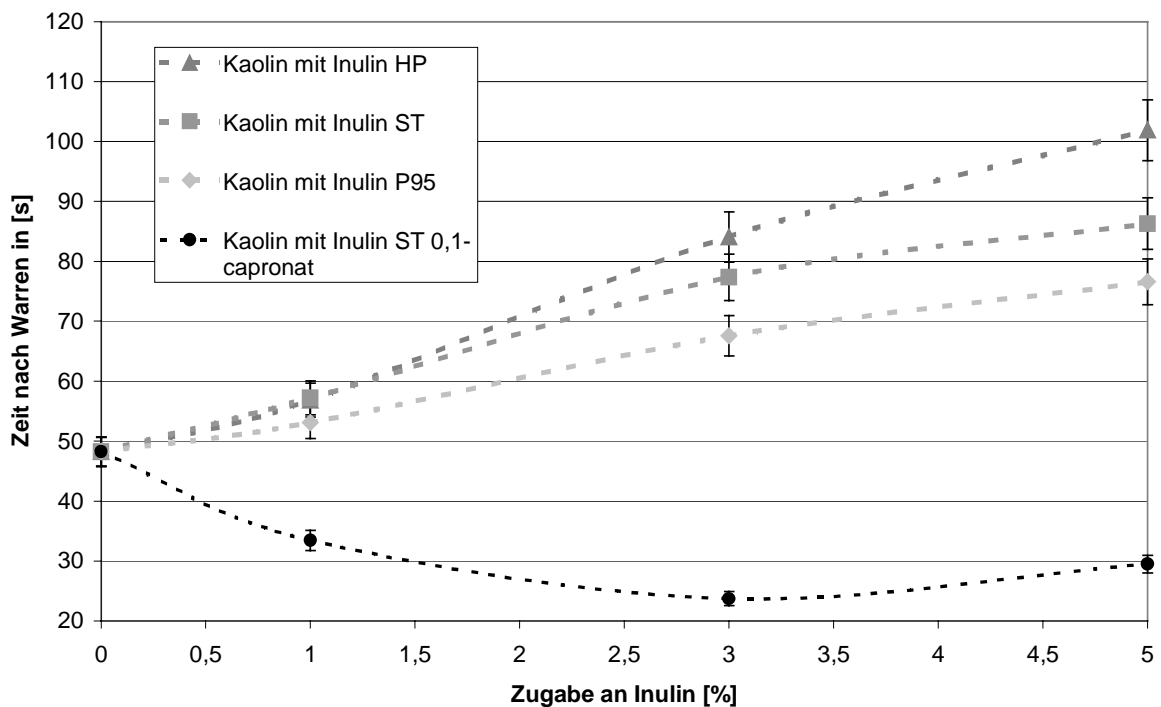


Abbildung 21: Wasserrückhaltevermögen von Kaolinstreichfarben mit verschiedenen Inulinen/Inulindosierungen (mit 5% Fehlerbalken)

Unter Einsatz des teilhydrophobierten Inulins ST 0,1-capronat zeigt sich eine deutliche Verringerung des Wasserrückhaltevermögens.

5.3.2.2 Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben mit Calciumcarbonat als Pigment

In den Calciumcarbonatstreichfarben zeigt der Zusatz an Inulinen ähnliche Wirkung wie bei den Kaolinstreichfarben. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Messungen des Wasserrückhaltevermögens an Calciumcarbonatstreichfarben dargestellt.

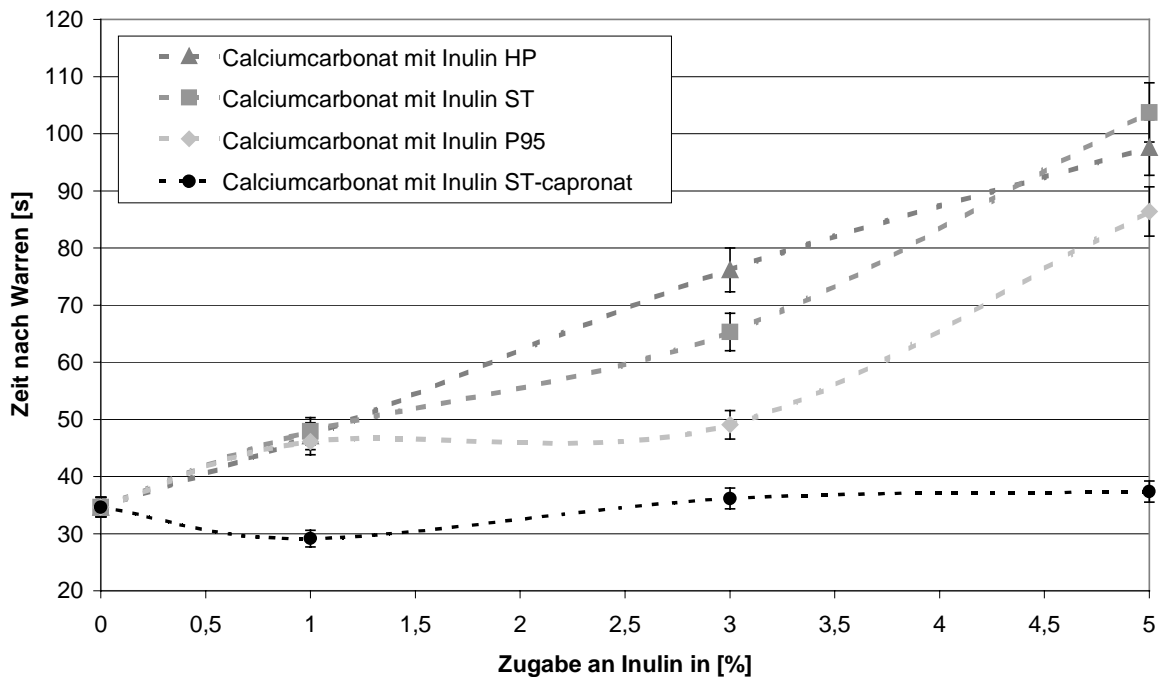


Abbildung 22: Wasserrückhaltevermögen von Calciumcarbonatstreichfarben mit verschiedenen Inulinen/Inulindosierungen (mit 5% Fehlerbalken)

Unter Berücksichtigung des 5%-Fehlers liegen hier die Werte unter Zugabe von Inulin HP und Inulin ST bei einer Dosierung von 5% gleich hoch. Das Wasserrückhaltevermögen der Calciumcarbonatstreichfarben mit Inulin P95 liegt etwas niedriger. Mit Inulin ST 0,1-capronat kann mit einer Dosierung von 3 und 5% nur eine geringe Steigerung des Wasserrückhaltevermögens erreicht werden. Bei einer Dosierung von 1% liegt das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe sogar unter dem der Nullprobe, wie es bei den Kaolinstreichfarben bei allen Dosierungen (1%, 3% und 5%) der Fall war.

5.3.3 Eigenschaften der gestrichenen Blätter

Beim Grundpapier handelt es sich um ein Streichrohpapier der Firma SCA-Stockstadt mit einer flächenbezogenen Masse von 83 g/m². Die Papiere wurden mit dem Laborstreichgerät des Papierinstitutes der TU Darmstadt auf der Oberseite in Laufrichtung des Papiers gestrichen. Pro Streichfarbenansatz wurden 6 Blätter jeweils mit dem „gelben“ Rakel und dem „grünen“ Rakel bei Geschwindigkeitsstufe 4 gestrichen und im Fototrockner der Firma Kindermann bei 60°C und Geschwindigkeitsstufe 4 getrocknet. Die Rakel bestehen aus einem Metallstab, der mit einem feinen Draht umwickelt ist. Die Farbe der Griffstücke der Rakel liefert eine Aussage über die Stärke des Drahtes. So ist der Draht des „gelben“ Rakels feiner als der des „grünen“ Rakels. Je nach Drahtstärke lassen sich bei gleicher Streichfarbenviskosität und gleicher Auftragsgeschwindigkeit unterschiedliche Auftragsmassen erreichen. Die Streichfarben wurden mit einer Spritze vor den Rakel auf das Papier aufgetragen und dann der Streichapparat gestartet. Vor dem Streichen wurden die Streichfarben mit einem Rührgerät nochmals 10 Minuten gerührt. Die mit dem gelben Rakel gestrichenen Blätter werden von nun an gelbgestrichen und die mit dem grünen Rakel gestrichenen Blätter grün-gestrichen genannt.

Nach dem Streichen klimatisierten die Blätter 24 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte (Norm).

Zweck der Prüfungen ist es nachzuweisen, inwiefern Inulin als Cobinder in Streichfarben die Strichqualität beeinflusst.

An den gestrichenen Blättern wurden die in Kapitel 3.2.1 bis 3.2.7 genannten Prüfungen durchgeführt. Abweichungen von der Norm und Besonderheiten sollen hier genannt werden:

a) flächenbezogene Masse

Vier pro Streichfarbe und verwendetem Rakel mit der Fläche von 9,095 cm² ausgestanzte Stücke wurden auf der Analysenwaage auf 1/10000g genau gewogen und die Masse auf einen Quadratmeter umgerechnet.

b) Bruchkraft

Die Bruchkraft wurde an acht Streifen pro Streichfarbe und verwendetem Rakel in Laufrichtung des Papiers gemessen. Gemessen wurde mit dem Gerät SE 063 der Firma Lorentzen und Wettre unter Spezifikation 7.

c) Weiterreißarbeit

Die Weiterreißarbeit wurde an 5 Proben pro Streichfarbe und verwendetem Rakel in Laufrichtung des Papiers gemessen.

d) Rupffestigkeit

Die Rupffestigkeit wurde an 3 Streifen pro Streichfarbe und verwendetem Rakel mit dem Gerät AC2 von IGT gemessen. Für die mit Kaolinstreichfarben gestrichenen Blätter wurde Rupföl mittlerer Viskosität, ein Anpreßdruck von 350 N und eine max. Geschwindigkeit von 300 cm/s gewählt; für die mit Calciumcarbonatstreichfarben gestrichenen Blätter sowie für das Rohpapier wurde Rupföl höherer Viskosität, ein Anpreßdruck von 850 N und eine maximale Geschwindigkeit von 400 cm/s gewählt.

e) Weiße und Opazität

Weiße und Opazität wurden mit dem Elrepho 2000 der Firma Zeiss ermittelt.

Mit der flächenbezogenen Masse der gestrichenen Blätter kann die Auftragsmasse errechnet werden. Die Auftragsmassen der Blätter richtet sich nach dem verwendetem Rakel, der Streichfarbenviskosität und dem Feststoffgehalt der Streichfarbe. Aus diesem Grund wurden die ermittelten Werte der Bruchfestigkeit, der Weiterreißarbeit und der Rupffestigkeit jeweils auf eine Auftragsmasse bezogen. Dazu wurde eine Geradengleichung aus den Festigkeitswerten und den Auftragsmassen der aus einer Streichfarbe hergestellten gelb- und grün-gestrichenen Blätter gebildet. Mit der Geradengleichung kann der Festigkeitswert für eine bestimmte Auftragsmasse berechnet werden. In Abbildung 23 und Abbildung 24 ist der Zusammenhang zwischen verwendetem Rakel und der Streichfarbenviskosität bezüglich der Auftragsmasse dargestellt. Beim Ver-

gleich der Abbildung 23 mit Abbildung 24 wird auch der Einfluß des Feststoffgehaltes auf die Auftragsmasse deutlich.

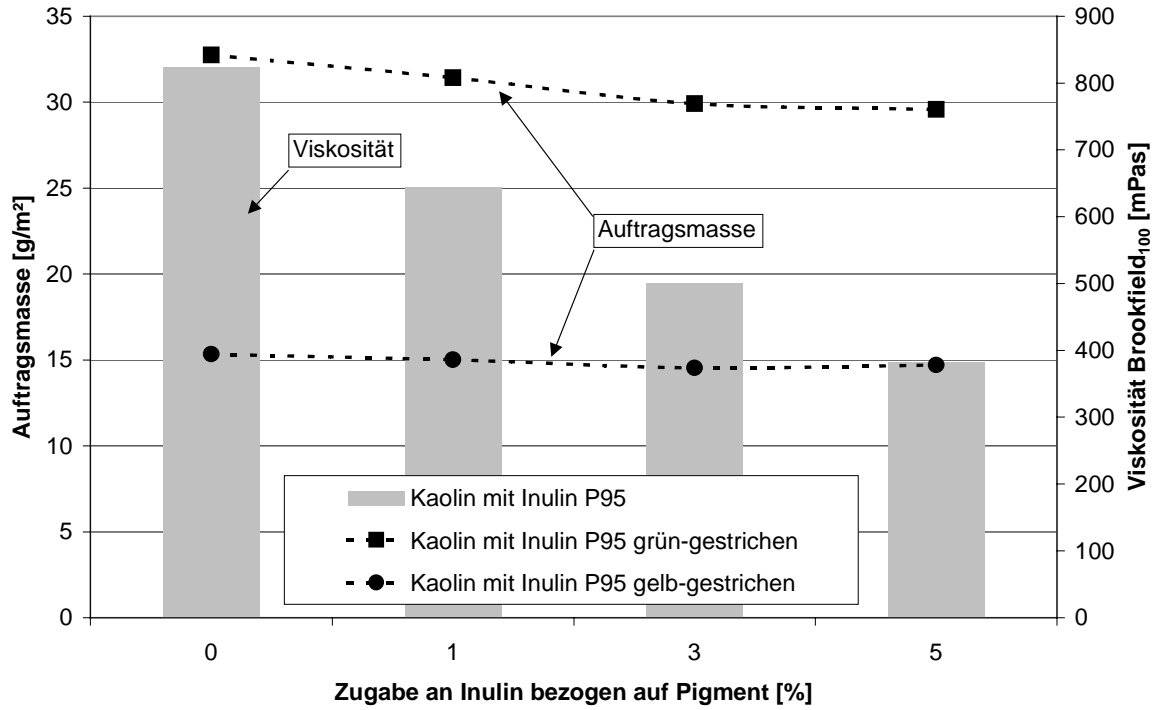


Abbildung 23: Abhängigkeit der Auftragsmasse von der Streichfarbenviskosität am Beispiel der Kaolinstreichfarbe mit Inulin P95 und der damit gestrichenen Blätter

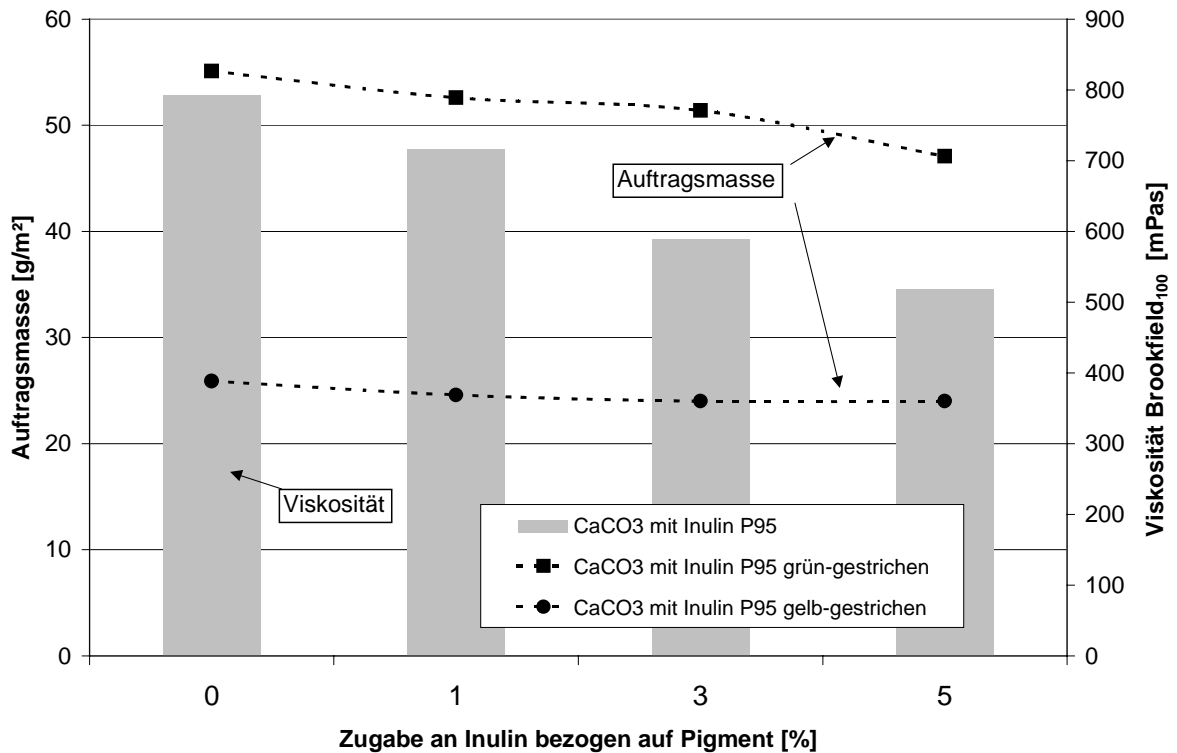


Abbildung 24: Abhängigkeit der Auftragsmasse von der Streichfarbenviskosität am Beispiel der Calciumcarbonatstreichfarbe mit Inulin P95 und der damit gestrichenen Blätter

Mit fallender Viskosität sinkt auch die Auftragsmasse der mit der Streichfarbe gestrichenen Papiere. Beim Vergleich der Streichfarbennullproben wird deutlich, daß mit Calciumcarbonat (Feststoffgehalt 80%) höhere Auftragsmassen als mit den Kaolin-streichfarben (67% Feststoffgehalt) erreicht werden können - die Auftragsmasse also von Streichfarbenviskosität und die wiederum vom Feststoffgehalt abhängt.

5.3.3.1 Eigenschaften der Blätter, die mit kaolinhaltigen Streichfarben gestrichen wurden

Bezüglich der Weiße und der Opazität lassen sich innerhalb der gelb- oder grün-gestrichenen Blätter keine Unterschiede feststellen.

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Bruchkraftmessung über der Inulinkonzentra-

tion in der Streichfarbe dargestellt. Die Werte sind auf ein Auftragsgewicht von 20 g/m² normiert worden.

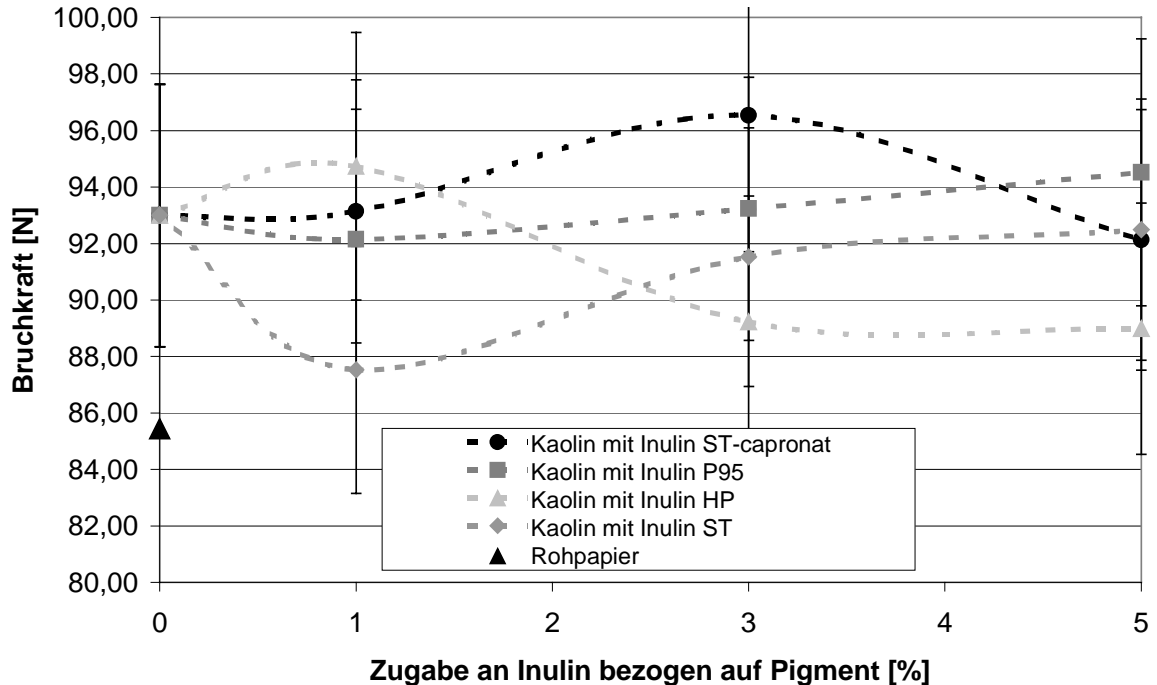


Abbildung 25: Bruchkraft der mit inulinhaltigen Streichfarben gestrichenen Blätter bezogen auf ein Auftragsgewicht von 20 g/m² (mit 5% Fehlerbalken)

Unter Berücksichtigung eines Fehlers von 5% kann von einer Änderung der Bruchkraft durch unterschiedliche Inulindosierungen nicht ausgegangen werden. Insgesamt liegen die Bruchfestigkeiten der gestrichenen Blätter aber höher als die des Rohpapiers, was durch das in das Papier penetrierte Bindemittel hervorgerufen werden kann. Dabei muß man davon ausgehen, daß der Strich keinen Beitrag zur Festigkeit liefert. Ähnliches kann man auch bei der Betrachtung der Weiterreißarbeit beobachten. In Abbildung 26 ist die Weiterreißarbeit über der Inulinkonzentration in der Streichfarbe dargestellt. Die Werte beziehen sich wieder auf eine Auftragsmasse von 20 g/m².

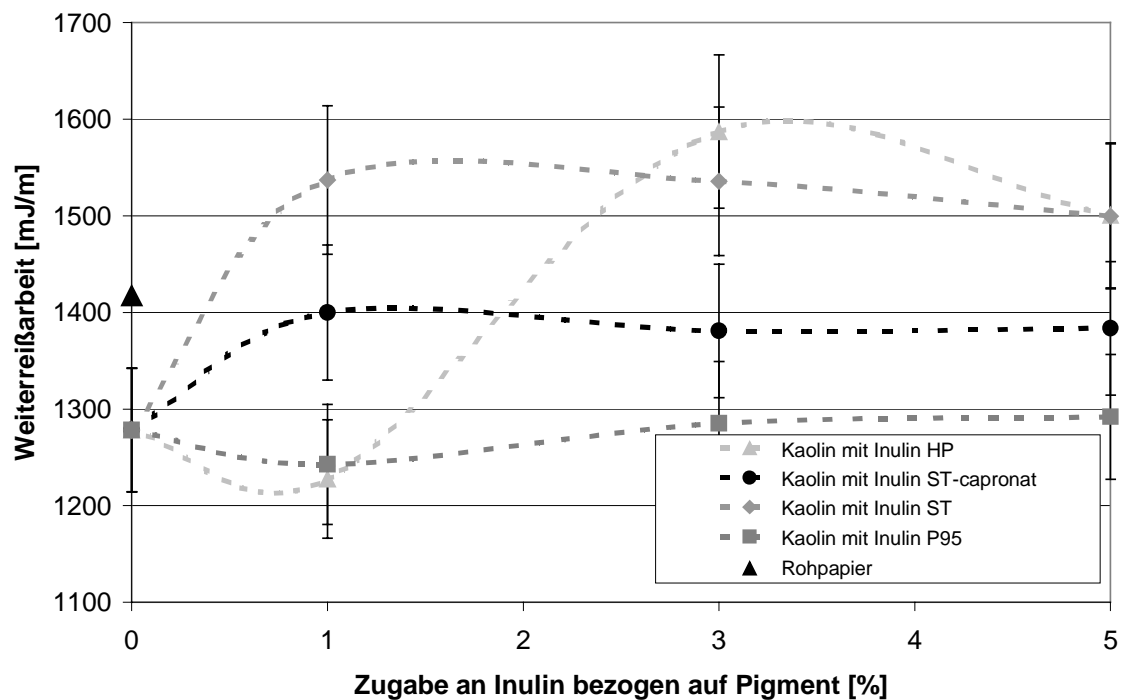


Abbildung 26: Weiterreißarbeit in Abhängigkeit der Inulinkonzentration in der Streichfarbe bezogen auf eine Auftragsmasse von 20 g/m^2 (mit 5% Fehlerbalken)

Unter Berücksichtigung eines Fehlers von 5% läßt sich unter Zugabe von Inulin in verschiedenen Dosierungen keine Änderung der Weiterreißarbeit feststellen. Die Weiterreißarbeit ist hauptsächlich vom verwendeten Rohpapier abhängig.

Nicht unbedingt abhängig vom Rohpapier ist die Rupffestigkeit. In Abbildung 27 ist die Rupffestigkeit über der Inulinkonzentration aufgetragen.

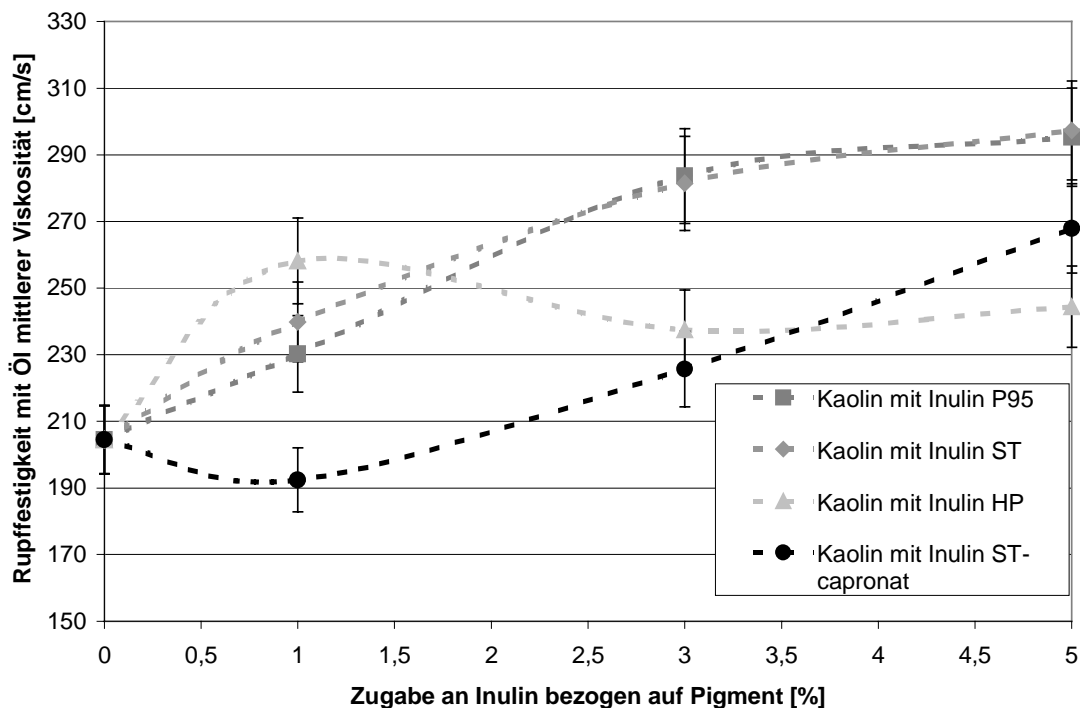


Abbildung 27: Rupffestigkeit von Kaolin-gestrichenen Blättern in Abhängigkeit von der Inulinkonzentration in der Streichfarbe bezogen auf ein Auftragsgewicht von 20 g/m² bei einem Anpressdruck von 350 N (mit 5% Fehlerbalken)

Unter Einsatz von Inulin P95 und Inulin ST ist ein ausgeprägter Rupffestigkeitszuwachs zu verzeichnen. Der Vergleich mit dem Rohpapier fehlt, da die Rupffestigkeit des Papiers bei Verwendung von Rupföl höherer Viskosität und einem Anpressdruck von 850 N geprüft wurde. Mit Inulin ST 0,1-capronat ist ein niedrigerer Festigkeitszuwachs als mit den nativen Inulinen zu verzeichnen. Als Rupfen wird hier das Herauslösen einzelner Strichteilchen aus dem Strich bezeichnet.

5.3.3.2 Eigenschaften der Blätter, die mit calciumcarbonathaltigen Streichfarben gestrichen wurden

Für die Ergebnisse der mit den Calciumcarbonatstreichfarben gestrichenen Blätter gilt das gleiche wie für die mit Kaolinstreichfarben gestrichenen Papiere. In Abbildung 28

ist die Bruchkraft über der Inulinkonzentration in der Streichfarbe aufgetragen. Die Werte sind auf ein Auftragsgewicht von 40 g/m^2 normiert worden.

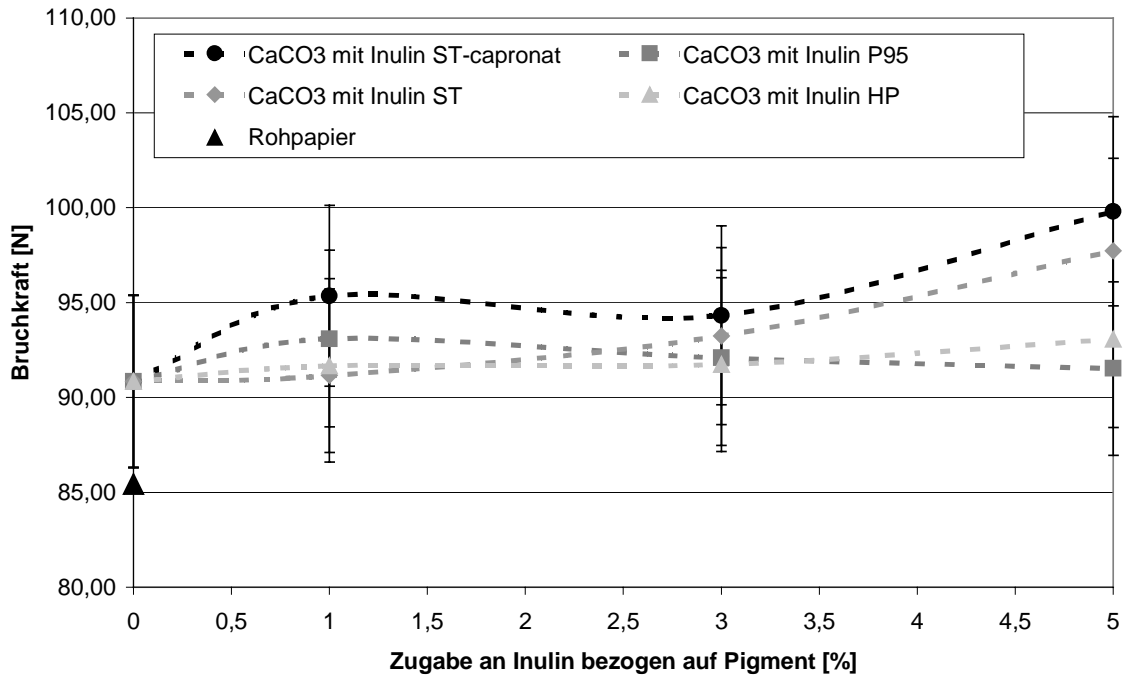


Abbildung 28: Bruchkraft der mit inulinhaltigen Streichfarben gestrichenen Blätter bezogen auf ein Auftragsgewicht von 40 g/m^2 (mit 5% Fehlerbalken)

In Abbildung 29 ist die Weiterreißarbeit bezüglich einer Auftragsmasse von 40 g/m^2 über der Inulinkonzentration aufgetragen.

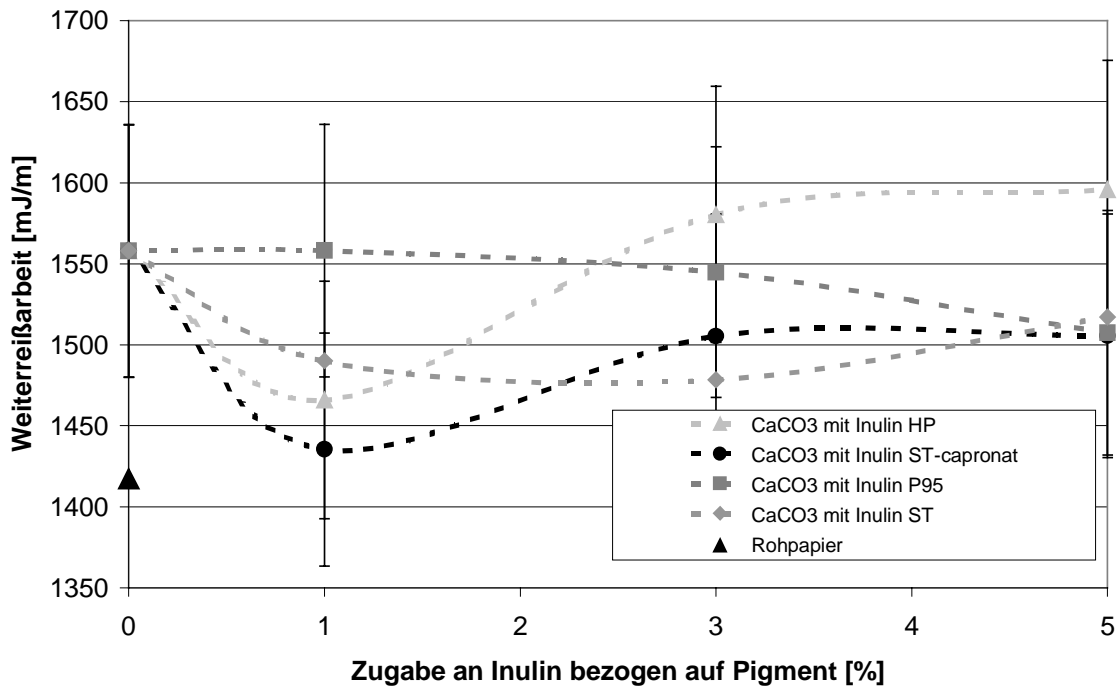


Abbildung 29: Weiterreißarbeit in Abhängigkeit von der Inulinkonzentration in der Streichfarbe bezogen auf eine Auftragsmasse von 40 g/m^2 (mit 5% Fehlerbalken)

Wie schon bei den Ausführungen zu den Kaolinstrichen erwähnt, sind die Bruchfestigkeit und die Weiterreißarbeit durch den Einsatz von Inulinen als Cobinder nicht zu beeinflussen. Diese Festigkeiten hängen vielmehr nur von der Festigkeit des Rohpapiers ab.

In Abbildung 30 ist die Rupffestigkeit über der Inulinkonzentration aufgetragen. Hier ist ein Vergleich zum Rohpapier möglich. Da die gelb-gestrichenen Blätter auch unter dem höchstmöglichen einstellbaren Druck nicht rupften, konnten die Werte nicht auf ein Auftragsgewicht bezogen werden. Bei den dargestellten Ergebnissen handelt es sich um die gemessenen Werte.

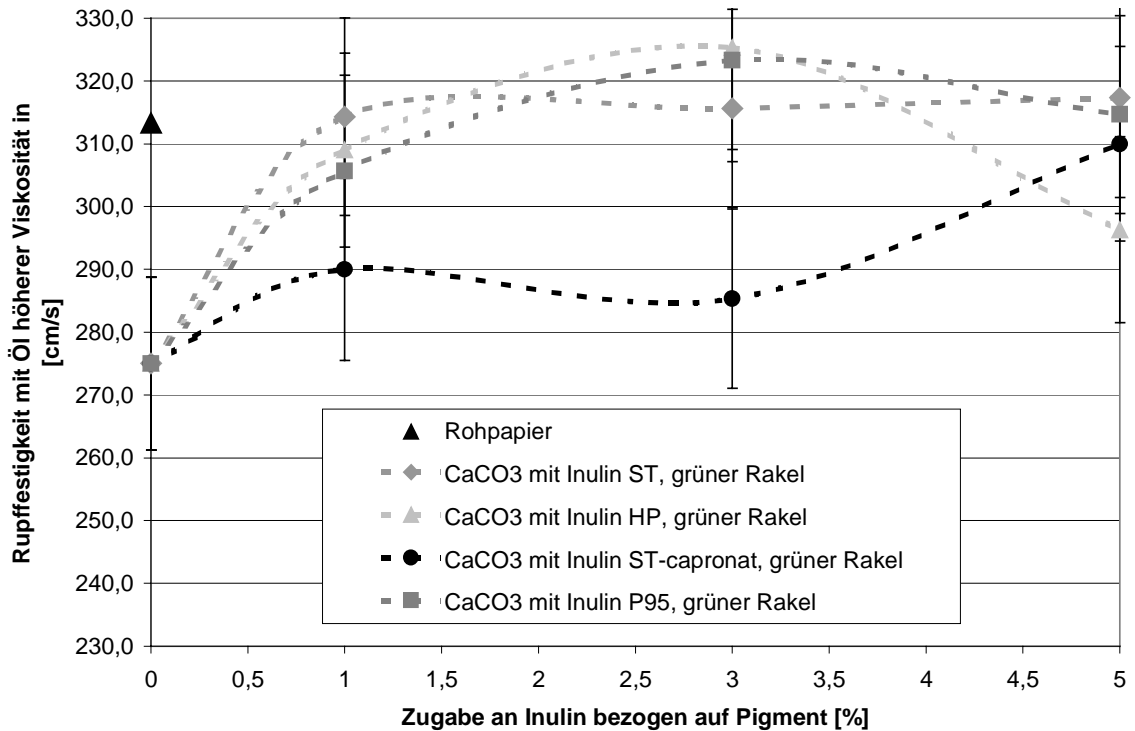


Abbildung 30: Rupffestigkeit von Calciumcarbonat-gestrichenen Blättern in Abhängigkeit der Inulinkonzentration in der Streichfarbe bei einem Anpressdruck von 850 N.

Es zeigt sich eine Strichverfestigung, die bei den nativen Inulinen stärker ausgeprägt ist als bei dem modifizierten Inulin. Die Rupffestigkeit liegt höchstens im Bereich des Rohpapiers. Beim Rupfen wurden hier ganze Strichteile vom Papier gelöst.

5.4 Auswertung der Ergebnisse

Die Zugabe von Inulinen zu Streichfarben verbessert die Streichfarbeneigenschaften bezüglich Viskosität und Wasserrückhaltevermögen. Die Viskosität der Streichfarben sinkt mit zunehmendem Inulingehalt, das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben steigt. Die Viskositätserniedrigung kann durch das Ersetzen der Pigmente durch das niedermolekulare Inulin erklärt werden, da der Feststoffgehalt immer gleich gehalten wurde. (Beispiel: Bei einer Zugabe von 3% Inulin liegt der Calciumcarbonatanteil in der

Streichfarbe bei 70,8%; bei der Nullprobe ohne Inulin beträgt er 72,7%.) Zu dem kommt, daß das hydrophile Inulin mehr Wasser an sich bindet, was auch das höhere Wasserrückhaltevermögen zeigt. Die Teilhydrophobierung, wie es bei Inulin ST-capronat der Fall ist, wirkt sich negativ aus.

Die Eigenschaften der mit solchen Streichfarben gestrichenen Papiere hängen im wesentlichen von dem benutzten Papier, den Pigmenten und dem Bindemittel ab. Bei den ermittelten Eigenschaften wie Weiterreißarbeit, Bruchfestigkeit, Weiße und Opazität läßt sich unter Einsatz von Inulin in der Streichfarbe keine Verschlechterung feststellen. Bei der Rupffestigkeit läßt sich mit Inulin eine Verbesserung erzielen. Man kann also feststellen, daß sich native Inuline als Cobinder bei der Herstellung von Streichfarben einsetzen lassen.

6 Schlußbetrachtung

Die durch den Einsatz von Inulinen erreichten guten Ergebnisse unter Laborbedingungen müssen noch in der Praxis bestätigt werden. In den durchgeführten Versuchen wurde auf einen minimalen Einsatz von Streichfarbenzusätzen Wert gelegt. In der Praxis kommt eine Vielzahl von Hilfsmitteln zum Einsatz, mit denen Inuline konkurrieren oder zusammenwirken müssen. Der Vorteil des Inulins ist es, daß es sich hierbei um einen nachwachsenden Rohstoff handelt.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Göttsching, L. – Scriptum zur Vorlesung – Papierfabrikation, deren Maschinen und Anlagen Teil II – Technische Universität Darmstadt (1996) – Seite 211
- 2 Göttsching, L. – Scriptum zur Vorlesung – Papierfabrikation, deren Maschinen und Anlagen Teil II – Technische Universität Darmstadt (1996) – Seite 213-230
- 3 PTS-PTI-Seminar – Grundlagen der Chemie für Papieringenieure Teil 2 (1992), Seite 4
- 4 Reuss – Calciumcarbonat in der Papierindustrie – Wochenblatt für Papierfabrikation 118 (1990), Nr.18, 813-814
- 5 Laseur, W.J.J. – Eigenschaften der Streichfarbe bei der Herstellung gestrichener Papiere – Wochenblatt für Papierfabrikation 99 (1971), Nr. 14, 567-574
- 6 PTS-PTI-Seminar – Grundlagen der Chemie für Papieringenieure Teil 2 (1992), Seite 28
- 7 PTS-PTI-Seminar – Grundlagen der Chemie für Papieringenieure Teil 2 (1992), Seite 53-55
- 8 Wilfinger, H. – Die Bedeutung chemisch-physikalischer Eigenschaften von synthetischen Dispersionsmitteln für ihr anwendungstechnisches Verhalten – Wochenblatt für Papierfabrikation 108 (1980), Nr. 5, 513-514
- 9 PTS-PTI-Seminar – Grundlagen der Chemie für Papieringenieure Teil 2 (1992), Seite 58
- 10 Riedesser, E. – Chemische Hilfsmittel zur Verringerung und Erhöhung der Viskosität von Streichfarben – Wochenblatt für Papierfabrikation 104 (1976), Nr. 6, 205-210

- 11 Rohman, M. E. – Die Wirkungsweise der Dispergiermittel in der Papierstreicherei – Wochenblatt für Papierfabrikation 101 (1973), Nr. 3, 79-80
- 12 Schempp, W.; Bubam, H.G. – Wechselwirkung zwischen Streichmassenkomponenten – Wochenblatt für Papierfabrikation 111 (1983), Nr. 4, 127-130
- 13 Weigl, J.; Waltner, G.; Weyh, E. – Der Einfluß von Dispergiermitteln auf das Sedimentations- und Dispergierverhalten von Füllstoffen und Streichpigmenten – Wochenblatt für Papierfabrikation 104 (1976), Nr. 11/12, 439-446
- 14 Beck, U.; Goossens, J. W. S.; Rahlwes, D.; Wallpott, G. – Streichfarbenstruktur und Wasserrückhaltevermögen – Wochenblatt für Papierfabrikation 111 (1983), Nr. 16, 561-565
- 15 Beitz, W.; Küttner, K.-H. – Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau – Springer Verlag, 1990; W16
- 16 Schneider, K. – Scriptum zur Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik – 1997/98, Kapitel 2
- 17 Schurz, J. – Die Bedeutung der Rheologie beim Streichen – Wochenblatt für Papierfabrikation, 116 (1978), Nr. 3, 116
- 18 Hirsch, G. – Wirkungsmechanismus synthetischer Cobinder in Papierstreichfarben – Das Papier 32 (1978), Nr. 10A, V66-V72
- 19 Beck, U.; Goossens, J. W. S.; Rahlwes, D.; Wallpott, G. – Streichfarbenstruktur und Wasserrückhaltevermögen – Wochenblatt für Papierfabrikation – 111 (1983), Nr. 16, 561-565
- 20 Böck, A.; Schäfer, W. – messen und prüfen – Schriftreihe der Papiermacherschule Gernsbach 1992, Seite 12
- 21 Datenblätter Raftiline® HP, Raftiline® ST und Raftilose® P95

- 22 Putz, H.-J.; Schempp, W. – Scriptum zum Papiertechnischen Praktikum Teil II – Technische Universität Darmstadt 1998, Kapitel 3.1
- 23 Müller, P. – Untersuchung von speziell derivatisierten kationischen Stärken hinsichtlich ihrer Eignung zur Oberflächenveredelung von Papieren – Diplomarbeit – Institut für Makromolekulare Chemie (1998), Seite 34