

IGF-Forschungsvorhaben Nr. 17919 N

Laufzeit: 01.11.2013 – 30.04.2016

gefördert durch das



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

über die



Photoreaktive Polymeradditive für den Einsatz in der Papierfabrikation als neuartige Nassfestmittel und Streichfarbenvernetzer

Schlussbericht

Juli 2016

Technische Universität Darmstadt
Institut für Makromolekulare Chemie
und Papierchemie

Prof. Dr. Markus Biesalski

Hochschule München
Fakultät für Verfahrenstechnik,
Papier und Verpackung

Prof. Dr. Stephan Kleemann

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Anke Lind

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Photoreaktive Polymeradditive für den Einsatz in der Papierfabrikation als neuartige Nassfestmittel und Streichfarbenvernetzer

der Forschungsstelle(n)

Technische Universität Darmstadt,
Institut für Makromolekulare Chemie und Papierchemie

und

Hochschule München
Fakultät für Verfahrenstechnik, Papier und Verpackung

Das IGF-Vorhaben 17919 N der Forschungsvereinigung Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstellen

1 Zusammenfassung

In diesem Projekt konnten grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden, die einen möglichen Einsatz von photoreaktiven Copolymeren als neuartiges Nassfestmittel und Vernetzer in Streichfarben betreffen. Copolymere mit unterschiedlichem molarem Anteil an photoreaktiven Gruppen konnten synthetisiert werden. Als Basispolymer wurden Polydimethylacrylamid, Poly(Vinylformamid-co-Vinylamin) und Polyvinylacetat eingesetzt. Die durch freie radikalische Polymerisation in Lösung oder Emulsion hergestellten Polymere wurden zum Teil anschließend verseift. Eine weitere Syntheseroute lag in der statistischen polymeranalogen Umsetzung von bereits in der Papierindustrie eingesetzten Polyvinylamin. Mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ wurden die Polymere charakterisiert. Molekulargewichte (M_n) von 100.000 bis 300.000 g/mol und Einbauraten von 0,5mol% bis 2mol% der photoreaktiven Gruppe Benzophenon wurden erzielt. Alle Polymere wurden als wässrige Lösung entweder über eine Leimpresse auf die Prüfblätter aufgebracht und anschließend an einem Photo-/Kontaktrockner etwa 130 Sekunden bei 120 °C getrocknet oder direkt in der Masse bei der Blattbildung dosiert. Beim Einsatz von etwa 1% photoreaktiven Copolymers bezogen auf otro Faserstoff wurde eine signifikante Nassfestigkeitssteigerung von 10 – 12% erzielt und somit relative Nassfestigkeitswerte von 14 – 16% erreicht. Der molare Anteil an photoreaktiver Gruppen im Copolymer zwischen 0,5mol% und 2mol% hat keinen signifikanten Einfluss auf die Entwicklung der Nassfestigkeit. Die Steigerung der Nassfestigkeit resultierend aus dem steigendem Einsatz von Polymer ist exponentiell und erreicht scheinbar asymptotisch ein Maximum bei einer relativen Nassfestigkeit von 15 - 16% und dem Einsatz von über 1% Polymer bezogen auf otro Faserstoff. Aber selbst wenn die relative Nassfestigkeit ein Maximum erreicht, so ist trotzdem eine kontinuierliche Steigerung der absoluten Nassfestigkeit beim Einsatz von >1% Polymer zu verzeichnen. Ebenso ist ein positiver Effekt der photoreaktiven Copolymere auf die Trockenfestigkeit des Papiers zu erkennen. Ein weiterer wichtiger Parameter stellt die Belichtungsintensität dar, die die Vernetzungsrate des Benzophenon bestimmt. Bereits mit einer Intensität von nur 0,005 J/cm² bei Belichtung mit 254 nm konnte eine relative Nassfestigkeit von über 10% erzielt werden. Es wurde bewiesen, dass die photoreaktive Gruppe Benzophenon verantwortlich ist für die intra- und intermolekulare Vernetzung im Blattgefüge und somit für die deutliche Nassfestigkeitssteigerung. Der Einsatz der Copolymere und anschließender Belichtung hat

keinen Effekt auf den Leimungsgrad des Papiers, jedoch einen Einfluss auf den Farbort, da die Belichtung mit UV-Licht durchgeführt wird. Beim Vergleich mit kommerziellem PAAE-Harz konnte dargestellt werden, dass die Entwicklung der Trockenfestigkeit nahezu identisch verläuft. Bei der Performance der Nassfestigkeit sind nur geringfügige Abstriche zu machen beim Vergleich mit kommerziellem PAAE-Harz. Hinderlich für die intra und intermolekulare Vernetzung der photoreaktiven Polymere ist die Anwesenheit von TiO_2 als Füllstoff und von ungebleichtem Faserstoff. Die für die Vernetzung notwendige Anregung bei Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 254 nm und 365 nm wird durch Absorption der Energie durch TiO_2 und dem in ungebleichten Faserstoff vorhandenen Lignin gehindert. Die photoreaktiven Copolymere als Streichfarbenvernetzer konnten in verschiedenen Streichfarbenrezepturen eingebracht und charakterisiert werden. Eine signifikante Steigerung der Oberflächenfestigkeit konnte leider nicht nachgewiesen werden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind dennoch als hochinteressant zu bewerten, da die dargestellten photoreaktiven Polymere als Nassfestmittel unabhängig von Systemparametern eingesetzt werden können. Im direkten Vergleich zu PAAE besitzen die photoreaktiven Polymere den Vorteil, dass die Papiere nicht vollständig "trocken" sein müssen und die Vernetzung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Beides kann zu signifikanten Energieeinsparungen führen und darüber hinaus die AOX-Belastung z.B. in Abwässern weiter reduzieren

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	3
2	Ausgangssituation und Einleitung	5
3	Zielsetzung.....	10
4	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	11
5	Eingesetzte Materialien	12
6	Methoden.....	14
7	Ergebnisse einzelner Teilziele.....	19
7.1	Synthese und Charakterisierung der Copolymere zur Nassverfestigung der Papiere	19
8	Charakterisierung der synthetisierten Polymere und Auswirkung auf die Nassfestigkeit bei Einsatz in der Papierherstellung.....	21
8.1	Oberflächenapplikation von PDMAA-Homopolymer	22
8.2	Oberflächenapplikation von PDMAA-co-MABP	22
8.3	Masseinsatz von PVAm basierten Polymeren	24
8.4	Verteilung der Polymere im Blattgefüge und Vergleich von Masseinsatz und Leimpresenauftrag.....	26
8.5	Einfluss der Polymerverteilung im Blattgefüge auf die Nassfestigkeit.....	31
8.6	Vergleich von Masseinsatz und Auftrag der Polymere über Leimpresse	32
9	Wechselwirkung der photoreaktiven Polymere mit anderen Papierinhaltsstoffen und Additiven.....	34
9.1	Einfluss auf die Faserstoffsuspension.....	35
9.2	Einfluss auf Blattbildung und Füllstoffretention	36
9.3	Einfluss auf die Papiereigenschaften bei Einsatz verschiedener Faserstoffe.....	38
9.4	Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften bei Einsatz verschiedener Füllstoffe	41
9.5	Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften bei Einsatz verschiedener Additive	42
9.6	Einfluss der Belichtung auf Festigkeitseigenschaften und optische Eigenschaften der Papiere	43
10	Ergebnisse der Versuchspapiermaschinenexperimente.....	48
11	Potentielle Einsatzmöglichkeiten der Polymere	53
12	Photoreaktive Polymere als Vernetzer in Streichfarben.....	56
12.1	PVA-co-VEBP	57
12.2	Eigenschaften der PVOH-Lösungen.....	59
12.3	Einsatz der photoreaktiven Polymere in Streichfarben	60
12.4	Einsatz der optimierten photoreaktiven Polymere in Streichfarben	61

12.5	Charakterisierung der Streichfarben.....	64
12.5.1	Viskosität und Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben.....	65
12.5.2	Einfluss kommerziell verfügbarer Vernetzer.....	66
12.6	Streichversuche an Laborstreichanlage.....	66
12.7	Charakterisierung der gestrichenen Papiere.....	68
12.8	Optimierung der Streichfarbenrezeptierung.....	68
12.9	Untersuchungen zur Vernetzungswirkung der photoreaktiven Polymere.....	70
12.10	Analytische Untersuchungen der Streichfarben hinsichtlich der Vernetzungsreaktion der photoreaktiven Polymere.....	72
12.10.1	Untersuchungen mittels FT-IR.....	73
12.10.2	Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop.....	74
12.10.3	Untersuchungen mittels Gel-Filtrations-Chromatographie.....	75
12.10.4	Abschließende Untersuchungen.....	77
13	Rezyklierbarkeit.....	80
14	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	83
15	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	85
15.1	2013.....	85
15.2	2014.....	85
15.3	2015.....	86
15.4	2016.....	87
16	Voraussichtliche Nutzung in den Wirtschaftszweigen.....	88
16.1	Papierhersteller und -verarbeiter.....	88
16.2	Unternehmen der chemischen Industrie - Additivhersteller.....	89
16.3	Anlagenbauer.....	89
16.4	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende.....	90
17	Literaturverzeichnis.....	91
18	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	92