

Untersuchung der Rheologie und Filmbildung  
eines wasserbasierenden  
Korrosionsschutzsystems am Beispiel einer  
Wachs-Dispersion

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften des Departments Technische  
Chemie der Universität Paderborn

von

**Daniel Gruseck**

aus Sindelfingen

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ing. Jürgen Unfried

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2018



**FPL** FORSCHUNGSGESELLSCHAFT  
FÜR PIGMENTE UND LACKE E.V.



**Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit versichere ich, Daniel Gruseck, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter und nur mit den als Literatur und aufgeführten Hilfsmitteln aufgeführten Angaben verfasst habe. Alle Quellen, welche zum Anfertigen erforderlich waren, wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichtem oder unveröffentlichtem Schrifttum wiedergegeben wurden, sind entsprechend gekennzeichnet. Ich stimme einer elektronischen Plagiatsprüfung hiermit zu. Die eingereichte elektronische Fassung der Arbeit entspricht exakt der eingereichten schriftlichen Fassung.

Nach meinem Kenntnisstand wurde diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Weise bisher noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt, sowie in vollem Umfang oder Teile daraus veröffentlicht. Ich bin mir darüber bewusst, dass bei Abgabe einer falschen Erklärung die Prüfung als nicht bestanden gilt.

Sindelfingen, 01.07.2018

Daniel Gruseck

---

## **Danksagung**

Dies ist die Stelle, an der ich meinen Dank all jenen Personen zum Ausdruck bringen möchte, die mich in irgendeiner Art und Weise unterstützt haben. Durch Ihren Einsatz ist die Anfertigung dieser Arbeit überhaupt erst zustande gekommen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat Wolfgang Bremser für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Die konstruktiven Gespräche auf intellektueller Ebene motivierten mich zum Durchhalten. Ein weiterer Dank gebührt meinem Zweitgutachter Prof. Dr.-Ing. Jürgen Unfried von der University of the Philippines, für seine unermüdliche Unterstützung und seine Ausdauer in vielen Stunden intensiver und kritischer Diskussionen. Beide haben durch Ihre Impulse und die offene, freundschaftliche Interaktion maßgeblich zur Eröffnung des Themas beigetragen. Ich danke Prof. Dr. rer. nat. Gerald Henkel für seine Bereitschaft als Drittprüfer, sowie Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Warnecke für die Übernahme des Prüfungsvorsitzenden.

Ein großer Dank gilt der Pfänder KG, welche mir mit der Ausgabe des Themas die Möglichkeit zur Anfertigung der Arbeit ermöglichte. Zu nennen ist hier Dr. rer. nat. Karsten Leßmann, welcher sich für die interne Betreuung verantwortlich zeigte und mich immer unterstützt hat. Allen Kolleginnen und Kollegen des Labors, der Produktion und alle, die mir helfend zu Seite gestanden sind, gilt mein ganz persönlicher Dank. Speziell Herrn Dipl.-Ing. (FH) Hansjörg Wenzel für die Einarbeitung und Einführung in die Produktgruppe der wässrigen Hohlraumkonservierungssysteme. Für den freundschaftlichen Schlagabtausch bei der Diskussion neuer Ideen und Charakterisierungsansätze.

Besonders danken möchte ich auch Prof. Dr. Ing. Joachim Domnick. In den Jahren der Zusammenarbeit in unserem gemeinsamen Forschungsprojekt in Esslingen hat er mich immer wieder in der Absicht bestärkt den Schritt in Richtung Promotion zu wagen. Seine motivierende Förderung und Forderung haben letztendlich den Ausschlag zu diesem Schritt gegeben. Für diese Arbeit konnte ich ihn als Projektpartner gewinnen und so die erfolgreiche Zusammenarbeit von einst weiterführen. Danke auch für Deine konstruktive Kritik und Dein Engagement beim Korrekturlesen. Ergänzt wurde das Projektteam von M. Sc. Dennis Pfiz von der Hochschule Esslingen der maßgeblich zur Durchführung und Auswertung der Trocknungsversuche beigetragen hat.

Herr Dipl. Ing. Andreas Fuhrmann von der Fa. AuriEga komplettierte unser Team. Ein großes Dankeschön für die tatkräftige Unterstützung bei der Vorbereitung der Projektplanung und der gesamten Projektverwaltung. Dem Projektträger, der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. Nicht vergessen will ich alle Studierenden, die ihre Abschlussarbeiten innerhalb des Projekts angefertigt haben. Ganz besonders B. Sc. Jennifer Schulze für ihre fundierten Grundlagenuntersuchungen auf dem Gebiet der Rohstoffcharakterisierung, B. Sc. Claudia Henzel für das umfangreiche Methodenscreening zur Strukturauflösung, B. Sc. Raffael Kulinski für seine Untersuchungen der Trocknungsoptimierung durch den gezielten Einsatz vorausgewählter Rohstoffe, sowie Christian Renner, der mir als fleißiger Werkstudent eifrig zur Hand ging.

Für meine Zeit als Gastwissenschaftler am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung Stuttgart danke ich Dr. rer. nat. Michael Hilt und Dr. rer. nat. Ulrich Christ für ihre Unterstützung und die Förderung, welche ich über sie, durch die Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. erfahren habe. Die dadurch eröffnete Möglichkeit des wissenschaftlichen Austausches mit den Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Beschichtungssystem- und Lackiertechnik war sehr hilfreich und wertvoll. Hierfür nochmals ein ganz persönliches Dankeschön.

Danke auch an Herrn Dipl.-Ing. Univ. Werner Kachler und Frau Dipl.-Ing (FH) Susanne Winter vom Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH für die Anfertigung der Kryo-REM Aufnahmen und ihre Unterstützung.

Ich danke Dr. rer. nat. Christian Schaller für die unangenehme Aufgabe des Korrekturlesens. Seine kritischen Anmerkungen und die konstruktiven Hinweise halfen entscheidend bei der Komprimierung dieser Arbeit.

Nicht vergessen möchte ich Dipl.-Chem. Ing. Michaela Schuster, die mich von Seiten des Arbeitskreises in Paderborn immer mit Informationen versorgt und allzeit ein offenes Ohr für mich und meine Problemchen hatte. Danke auch an den gesamten AK Bremser des Departments Chemie der Universität Paderborn für die herzliche Aufnahme und Hilfestellung bei der Bearbeitung des Themas.

Abschließend gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Schwester für Ihre Ausdauer und den Rückhalt, den sie mir als Familie stets gewährt haben. All meinen Freunden für Ihre Unterstützung und ihre aufbauenden Worte, während dieser Zeit.

*Lernen wir Träumen! Dann finden wir vielleicht die Wahrheit, aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachen Verstand geprüft worden waren.*

*Friedrich August Kekulé von Stradonitz*

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit mit dem Titel: „Untersuchung der Rheologie und Filmbildung eines wasserbasierenden Korrosionsschutzsystems am Beispiel einer Wachs-Dispersion“ wurde bei der Pfänder KG in Böblingen angefertigt. Sie entstand im Rahmen des, von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) über das Zentrale Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) geförderten Forschungsvorhabens.

Das Forschungsprojekt mit dem Titel „Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines Beschreibungsmodells für die Bestimmung des rheologischen Verhaltens von Wachsen (Lagerung, Applikation, Trocknung) auf Grundlage sich ausbildender, innerer Strukturen“, ist als Verbundprojekt geplant und konzipiert worden.

Als Projektpartner fungierten:

- die Pfänder KG – Industriepartner
- die Hochschule Esslingen - Hochschule für Technik und Soziales - Forschungseinrichtung
- die Firma AuriEga - Projektkoordinator

Die Firma AuriEga stellt des Weiteren ebenfalls einen aktiven Forschungspartner in Bezug auf die Unterstützung der systemanalytischen Fragestellungen dar.

Einen weiteren Kooperationspartner bildete die Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. (FPL). Somit wurde es ermöglicht auf Einrichtungen und Geräte des Fraunhofer Instituts für Produktionstechnik und Automatisierung – IPA in Stuttgart zu nutzen. Dadurch konnte eine praxisnahe Durchführung einer Vielzahl von Versuchen realisiert werden.

Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte über Herrn Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser, Leiter des Arbeitskreises Coatings, Materials & Polymers, sowie des Instituts für Leichtbau mit Hybridsystemen (ILH) innerhalb des Departments Technische Chemie der Universität Paderborn.

Von Seiten der Pfänder KG wurde die Arbeit von Herrn Dr. rer. nat. Karsten Leßmann, Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung, unterstützend begleitet.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Systembeschreibung einer wässrigen Wachsdispersion.

Diese gliedern sich in:

- Allgemeine Beschreibungen:
  - Emulsionen
  - Charakterisierung von Emulsionen
  - Rheologie durch Strukturbildung
- Strukturauflösung
- Faktoranalyse
- Trocknung und Filmbildung

Im ersten Teil wird die Rheologie beschrieben, welche in ihrer Eigenschaft einen systemkennzeichnenden Summenparameter darstellt. Während der Bearbeitung des Themas, konnte der Fokus bezüglich einer Ursachenfindung, schnell der Ausbildung innerer Strukturen zugeschrieben werden. Diese stellen in dieser Form ein recht interessantes rheologisches Verhalten dar. Intensive Messreihen führten zu einem besseren Verständnis in Bezug auf das Reaktionsvermögen der Wachsdispersion in Abhängigkeit thermischer, mechanischer und zeitlicher Belastung. Ein zentraler Themenblock befasst sich deshalb mit der Suche und Auswahl geeigneter Messmethoden. Mit deren Hilfe sollte es ermöglicht werden ins Innere der vorliegenden Emulsion vorzudringen und diese hinsichtlich ihrer Mikrostruktur zu visualisieren bzw. entsprechend aufzulösen.

Über eine umfangreiche Recherche wurde es möglich die Ergebnisse zu bewerten und die sich abzeichnenden Strukturen zu beschreiben. Diese konnten anhand der Wirkmechanismen, der durch die Rohstoffe eingebrachten Funktionalitäten abgeleitet werden. Mit Hilfe der statistischen Methode der Faktoranalyse, unter Verwendung eines Design of Experiment (DoE) wurde versucht diese Zusammenhänge aufzulösen. Dadurch konnten neben der Möglichkeit die eingesetzten Rohstoffe hinsichtlich ihrer Einflussnahme auf das Gesamtsystem zu identifizieren, diese zu priorisieren und eine Gewichtung vorgenommen werden. So konnten sich erstmals direkte Wechselwirkungsbeziehungen unter den eingesetzten Komponenten nachweisen lassen. Über die Kenntnis der chemischen Eigenschaften und den sich draus ableitenden Reaktionsmöglichkeiten, wurde ein wichtiger Beitrag zum Verständnis der

Systembildung und einer damit korrelierenden Systemsensibilität auf schwankende Rohstoffzusammensetzungen geleistet. Aus den Ergebnissen der Faktoranalyse konnten Zusammenhänge und Abhängigkeiten von rheologischen Kennwerten beschrieben werden. Diese konnten klar mit den, durch die Rohstoffe repräsentierten Eigenschaftsbündel verbunden und korreliert werden. Dies wurde mit Hilfe von mathematischen Modellen ausgedrückt. Final erfolgte der Versuch, die Funktionalitäten auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften zu reduzieren. Der Einfachheit halber wurden ähnlich wirkende Komponenten in entsprechenden Gruppen, wie beispielsweise einem ionischen oder eher unpolaren Charakter zusammengefasst. Diese sind ursächlich für die Wechselwirkungsbildung verantwortlich. Damit wird eine Loslösung von der bisherigen Rohstoffbetrachtung ermöglicht.

Der letzte Teil befasst sich mit der Trocknung und Filmbildung der Emulsion nach Applikation. Dieser orientiert sich stark an den theoretischen Beschreibungen der Trocknungsvorgänge wässriger Formulierungen in der Lacktechnologie. Diese verfügen über eine zentrale Abhängigkeit der äußeren, klimatischen Bedingungen wie relative Luftfeuchte, Temperatur und Anströmgeschwindigkeit des konvektiv wirksamen Mediums Luft. Der Fokus lag in der Überprüfung und Übertragbarkeit der Trocknungsmechanismen auf wachsartige wässrige Systeme. Ziel dieser Betrachtung war eine sich daraus ergebende Möglichkeit der Prozesssteuerung oder Anpassung für die Automobilindustrie. Die Ergebnisse dieses Teils eröffnen somit einen weiteren Beitrag zur Prozessoptimierung und Ressourcenschonung in der Lackiererei.

Ein weiter Punkt zielte dahin, das verfilmte Wachssystem hinsichtlich seiner Bildungsmechanismen aufzulösen und zu erklären.

# Inhaltsverzeichnis

|  |       |
|--|-------|
| Vorwort .....  | I     |
| Inhaltsverzeichnis .....   | IV    |
| Abbildungsverzeichnis .....  | IX    |
| Tabellenverzeichnis .....  | XVI   |
| Abkürzungsverzeichnis .....  | XVIII |
| Symbolverzeichnis .....  | XXI   |
| Kurzfassung .....  | XXIX  |
| Abstract .....   | XXX   |
| 1 Einleitung und Zielsetzung .....   | 1     |
| 2 Motivation .....   | 4     |
| 3 Theoretische Grundlagen .....  | 6     |
| 3.1 Emulsionen .....   | 6     |
| 3.2 Emulgatoren .....  | 14    |
| 3.3 Korrosionsschutz durch Hohlraumwachse .....                                      | 16    |
| 3.3.1 Korrosion von Metallen – eine kurze Einführung .....                           | 17    |
| 3.3.2 Wässrige Hohlraumkonservierung – Aufbau und Funktionsprinzip .....             | 19    |
| 4 Systemcharakterisierung anhand typischer analytischer Verfahren und Methoden ..... | 24    |
| 4.1 Systemstabilisierungsmechanismen der wHRK .....                                  | 25    |
| 4.1.1 Elektrolyte .....  | 25    |
| 4.1.2 pH-Wert .....  | 25    |
| 4.1.3 Elektrostatische Stabilisierung .....  | 26    |
| 4.2 Bestimmung des Emulsionstyps .....   | 27    |
| 4.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung .....                                    | 28    |
| 4.3.1 Praktisches Vorgehen .....   | 28    |
| 4.4 Oberflächenspannung .....  | 30    |
| 4.4.1 Grenzflächenphänomene und Kontaktwinkel .....                                  | 30    |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.4.2 | Benetzung und Kontaktwinkel.....   | 31 |
| 4.4.3 | Eigenschaften der Kontaktwinkelmessung .....   | 32 |
| 4.4.4 | Messanordnung und Ergebnisbetrachtung in Bezug auf die wHRK.....                               | 32 |
| 5     | Rheologie .....  | 37 |
| 5.1   | Viskoelastizität.....  | 40 |
| 5.2   | Einleitung und Zielsetzung .....   | 41 |
| 5.3   | Stand der Technik und aktuelle Situation .....   | 41 |
| 5.4   | Vorgehensweise .....   | 45 |
| 5.5   | Rheologische Systembetrachtung .....   | 48 |
| 5.6   | Praktische Durchführung und Ergebnisbetrachtung .....  | 51 |
| 5.6.1 | Messung der Referenzviskosität bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C.....                 | 51 |
| 5.6.2 | Entwicklung der Viskosität und Laufstrecke (LS) in Abhängigkeit der Temperatur.....            | 54 |
| 5.7   | Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit unterschiedlicher der Temperaturen .....       | 56 |
| 5.7.1 | Ermittlung des LVE-Bereichs .....  | 56 |
| 5.7.2 | Bestimmung der Referenzwerte anhand der Probe bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C ..... | 57 |
| 5.7.3 | Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit der Temperatur – stationäre Betrachtung .....  | 61 |
| 5.7.4 | Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit der Temperatur– instationäre Betrachtung.....  | 62 |
| 5.7.5 | Zusammenfassung .....  | 63 |
| 5.8   | Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....  | 67 |
| 6     | Strukturauflösung .....  | 69 |
| 6.1   | Rasterelektronenmikroskop-REM/EDX (SEM-EDX/WDX) .....  | 70 |
| 6.1.1 | Probenvorbereitung mit Hilfe der Cryo-Technik .....  | 71 |
| 6.2   | Ergebnisse der Cryo-REM.....   | 72 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.3   | Auflösung der Struktur in Abhängigkeit sich ändernder Temperaturen und deren Einfluss auf die Rheologie .....                | 88  |
| 6.4   | Betrachtung der Systemmorphologie bei unterschiedlichen Temperaturen   | 89  |
| 6.4.1 | Detailansicht und Bewertung .....  | 92  |
| 6.5   | Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....  | 94  |
| 7     | Beschreibung eines Mehrkomponentensystems mit Hilfe statistischer Methoden .<br>.....  | 95  |
| 7.1   | Design of Experiments - Einführung .....   | 97  |
| 7.2   | Teilfaktorielle Versuchspläne.....   | 99  |
| 7.3   | Versuchsdurchführung .....   | 102 |
| 7.4   | Faktoranalyse .....  | 103 |
| 7.5   | Regressionsanalyse .....   | 105 |
| 7.6   | Auswertung der Versuche und Modellbewertung mit Hilfe der Varianzanalyse<br>.....  | 108 |
| 7.7   | Auswertung der Versuchsvariante mit 10 Prädiktoren-Viskosität .....  | 109 |
| 7.7.1 | Modellbewertung am Beispiel der Viskosität.....  | 112 |
| 7.7.2 | Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße Laufstrecke..<br>.....  | 116 |
| 7.7.3 | Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße der Zeitspanne<br>bis zum Erreichen des Sol-Gel-Übergangs ..... | 116 |
| 7.7.4 | Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße des<br>Verlustfaktors $\tan \delta$ .....                       | 117 |
| 7.8   | Zusammenfassung der Bewertungen mit 10 Prädiktoren.....  | 118 |
| 7.9   | Messtechnische Erfassung der Kennwerte .....   | 119 |
| 7.10  | Vorgehensweise Zielgrößenmodellierung auf Basis eines DoE unter<br>Anpassung des Versuchsplans .....                         | 119 |
| 7.11  | DoE-Anpassung und Reduzierung auf 5P .....   | 120 |
| 7.12  | DoE-Auswertung und Modellgenerierung-5P-Ergebnisse und<br>Modellbewertung.....   | 121 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 7.12.1 | Modellbeschreibung für das Penetrationsverhalten des Systems über die Viskosität .....                        | 121 |
| 7.12.2 | Modellbeschreibung für das Penetrationsverhalten des Systems über die Laufstrecke .....                       | 135 |
| 7.12.3 | Modellbeschreibung für die innere Strukturstärke über den Verlustfaktor $\tan \delta$ .....                   | 140 |
| 7.13   | Modellüberprüfung in Bezug auf die theoretisch berechenbaren Zielgrößen mit Hilfe der Regressionsanalyse..... | 144 |
| 7.14   | Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....   | 146 |
| 8      | Filmbildung .....   | 148 |
| 8.1    | Theoretische Grundlagen .....   | 148 |
| 8.2    | Physikalische Trocknung .....   | 148 |
| 8.3    | Energetische Betrachtung der Trocknung - konvektiv .....  | 148 |
| 8.4    | Stoffliche Betrachtung der Trocknung - konvektiv .....  | 150 |
| 8.5    | Trocknung wässriger Systeme .....   | 156 |
| 8.5.1  | Trocknungsmechanismus von Dispersionen.....   | 160 |
| 8.5.2  | Trocknungsverlauf bei Emulsionen .....  | 166 |
| 8.6    | Experimenteller Teil der Trocknungsuntersuchung .....   | 171 |
| 8.6.1  | Quantitative Bestimmung der Massenabnahme mittels Gravimetrie...  | 171 |
| 8.6.2  | Gravimetrische Bestimmung innerhalb des Trocknungsprozesses.....  | 171 |
| 8.6.3  | Untersuchung des Trocknungsverhaltens.....  | 172 |
| 8.6.4  | Vorgehensweise und Methoden.....  | 173 |
| 8.7    | Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....   | 183 |
| 9      | Filmformierung und Stabilisierungsmechanismen - Ursachen und Wirkung.....                                     | 185 |
| 9.1    | Löslichkeitsverhalten bzw. Reemulgierbarkeit des Korrosionsschutzwachsfilms .....                             | 186 |
| 9.1.1  | Praktisches Vorgehen .....  | 189 |
| 9.1.2  | Betrachtung und Bewertung der Messreihen .....  | 191 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 9.2 | Schlussbetrachtung der Ergebnisse .....           | 196 |
| 10  | Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick ..... | 200 |
|     | Literaturverzeichnis .....                        | 203 |

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: „Lebenszyklus“ der HRK [1] .....   | 2  |
| Abbildung 2: Schematische Darstellung der relevanten Teilaspekte [3] .....  | 3  |
| Abbildung 3: Darstellung der Haupteinflussfaktoren für die Ausbildung der Systemcharakteristik einer wässrigen Hohlraumversiegelung.....  | 5  |
| Abbildung 4: Tenside stabilisierte Makroemulsionen: O/W - Emulsion (a); W/O - Emulsion (b) [5] .....  | 7  |
| Abbildung 5: Größenordnung der Tröpfchen der dispersen Phase bei Flüssig/Flüssig-Dispersionen [6].....  | 8  |
| Abbildung 6: Bildliche Darstellung eines Tensidmoleküls [7] .....   | 9  |
| Abbildung 7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung $\sigma$ vom Logarithmus der Emulgatorkonzentration [9] .....   | 10 |
| Abbildung 8: Schematische Beschreibung der Aufladung der Emulsionströpfchen und der damit verbundenen Entstehung des $\zeta$ -Potentials [4] .....  | 11 |
| Abbildung 9: Potentialverlauf zwischen zwei geladenen Teilchen unter Ausbildung eines primären und sekundären Minimums infolge der Überlagerung der Repulsionsenergie $E_R$ und der van der Waals-Attraktion $E_A$ [5]..... | 12 |
| Abbildung 10: Darstellung der sterischen Stabilisierung anhand der Durchdringung der Kohlenwasserstoffketten am Beispiel einer W/O-Emulsion [5] .....   | 13 |
| Abbildung 11: Beispiele für Emulgatoren in Abhängigkeit ihrer Kopfgruppe [6].....   | 14 |
| Abbildung 12: Schematische Darstellung der Korrosionsvorgänge auf Eisenmetallen unter einem Wassertropfen [14] .....  | 17 |
| Abbildung 13: Schematisches Fließdiagramm der modernen Karosserielackierung [19] .....  | 21 |
| Abbildung 14: Schematische Darstellung der Oberflächenbelegung aktiv agierender Korrosionsinhibitoren [15].....   | 22 |
| Abbildung 15: Mögliche Phasentrennung von Emulsionen - schematische Darstellung [12] .....  | 25 |
| Abbildung 16: Modifizierter Test nach Manegold zur Bestimmung des Emulsionstyps .....   | 28 |
| Abbildung 17: Feststellung des Aufrahmens des Festkörpers infolge der Koagulation während des Verdünnens.....   | 29 |
| Abbildung 18: Modellhafte Darstellung der Oberflächenspannung [83].....   | 31 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 19: Verhalten einer Flüssigkeit in Abhängigkeit des sich bildenden Randwinkels auf einer Festkörperoberfläche [5].....  | 32 |
| Abbildung 20: Messtechnischer Aufbau der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy [10] .....  | 33 |
| Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ausbildung des Randwinkels auf einer rauen Oberfläche [10].....  | 33 |
| Abbildung 22: Verlauf der Oberflächenspannung $\sigma$ der wHRK in Abhängigkeit der Zeit .....  | 34 |
| Abbildung 23: Verlauf der Oberflächenspannung $\sigma$ der wHRK mit zunehmender Temperatur bis 50 °C .....  | 35 |
| Abbildung 24: Einflussnahme der Scherung auf unterschiedliche Systeme [79] .....  | 37 |
| Abbildung 25: Viskositätsfunktionen ohne Fließgrenze für: (1) idealviskoses bzw. newtonsches (2) scherverdünnendes bzw. pseudoplastisches, (3) scherverdickendes bzw. dilatantes Fließverhalten in Abhängigkeit der Scherrate $\gamma$ [85] ..... | 39 |
| Abbildung 26: Messanordnung für Viskositätsmessung mit Kegel-Platte Messsystem, [79] Rheometer der Fa. Anton Paar vom Typ MCR 300 .....   | 42 |
| Abbildung 27: Modell-Ringleitung der Fa. Pfinder .....  | 44 |
| Abbildung 28: Rheomat MCR 300 mit Lösemittelfalle, Detailansicht rechts .....   | 46 |
| Abbildung 29: Rheomat MCR 302 mit Zylinder-Messsystem nach Searl [79], Detailansicht rechts .....   | 48 |
| Abbildung 30: Viskositätsentwicklung einer wässrigen Wachsdispersion in Abhängigkeit der Scherrate .....  | 49 |
| Abbildung 31: Viskositätsentwicklung einer wässrigen Wachsdispersion in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Scherrate $\gamma = 1.000 \text{ s}^{-1}$ .....  | 49 |
| Abbildung 32: Messkurven der Probenpaarung vor und nach RL bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C.....  | 52 |
| Abbildung 33 Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der Zeit bei verschiebenden Auslagerungstemperaturen .....  | 54 |
| Abbildung 34: Amplitudentest als Deformationsfunktion der wHRK .....  | 57 |
| Abbildung 35: Kurvenverlauf des Strukturaufbaus gemäß ROT bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C.....   | 58 |
| Abbildung 36: Entwicklung des Verlustfaktors $\tan \delta$ über die Messzeit bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C.....  | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 37: Kurvenverlauf des Sprungversuchs einer wässrigen Wachsdispersion .....  | 60 |
| Abbildung 38: Kurvenverlauf des Strukturaufbaus gemäß ROT bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C.....   | 62 |
| Abbildung 39: Darstellung der Systemparameter in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur vor und nach mechanischer Beanspruchung – Viskosität (A); Laufstrecke (B); $t_{(\text{Sol-Gel})}$ (C); Verlustfaktor $\tan \delta$ (D) .....                               | 66 |
| Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung der Viskosität über die Lagerungsdauer .....  | 68 |
| Abbildung 41: Beispiel einer Cryo-REM-Aufnahme von Handcreme auf Basis einer OW [90] .....  | 73 |
| Abbildung 42: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung .....  | 73 |
| Abbildung 43: Cryo-REM-Aufnahme einer Filmbildnerkomponente-freien wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung .....   | 74 |
| Abbildung 44: Cryo-REM-Aufnahme der Filmbildnerkomponente 2 bei 20.000-facher Vergrößerung .....  | 75 |
| Abbildung 45: Schwammartiger, bikontinuierlicher Aufbau einer Mikroemulsion mit Domänenstruktur [5] .....   | 76 |
| Abbildung 46: Thermisch initiiertes Phasenübergang am Beispiel einer Mikroemulsion [12] .....   | 77 |
| Abbildung 47: DSC – Kurve von -5 °C bis 70 °C – endothermer Abschnitt .....   | 77 |
| Abbildung 48: Zusammenhänge zwischen den sich ausbildenden Strukturen von Tensiden und lyotropen Flüssigkristallen auf der Basis der Definition des Packungsparameters $P_T$ in Bezug auf das Tensid-vereinfachte Darstellung [5].....                              | 79 |
| Abbildung 49: Oberflächenadsorption nicht-ionischer A und ionogener Tenside B - rein und in Mischung C [52] .....   | 80 |
| Abbildung 50: Schematischer Aufbau einer W/O-Emulsion am Beispiel einer viskosen Creme. A durch Mischemulgatoren stabilisiertes Wassertröpfchen, B Emulgatoren-Überschuss-Kristallinat, C emulgatorhaltige lipophile flüssig Phase, D lipophile Gelphase [94] ..... | 82 |
| Abbildung 51: Schematische Darstellung des Quellverhaltens von eines nicht-ionischen Emulgators in Kombination eines alkoholischen Co-Tensids mit Wasser [93] .....   | 83 |
| Abbildung 52: Schematische Darstellung der Gelstrukturen einer wasserhaltigen hydrophilen Salbe unter Verwendung nicht ionischer Tenside [93] .....   | 84 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 53: Cryo-REM Aufnahme der O/W-Emulsion auf Basis eines Stearat-/Glycerylstearat-Systems bei 30.000-facher Vergrößerung [95].....   | 85  |
| Abbildung 54: Schematische Darstellung der Gelstrukturen am Beispiel einer Stearatcreme [93].....  | 86  |
| Abbildung 55: Beschreibung der Phaseninversion einer durch Mischemulgatoren stabilisierten O/W-Emulsion durch Zugabe von multivalenten Kationen [6].....   | 87  |
| Abbildung 56: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei einer Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 1.000-facher Vergrößerung.....  | 90  |
| Abbildung 57: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 1.000-facher Vergrößerung.....  | 91  |
| Abbildung 58: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei Auslagerungstemperatur von 40 °C bei 1.000-facher Vergrößerung.....   | 91  |
| Abbildung 59: Detailaufnahme der wHRK bei einer Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 5.000-facher Vergrößerung mittels Cryo-REM.....  | 92  |
| Abbildung 60: Detailaufnahme der wHRK bei einer Systemtemperatur von 18 °C nach Auslagerung bei 0 °C bei 20.000-facher Vergrößerung.....   | 93  |
| Abbildung 61: Detailansicht der Tröpfchenbildung bei 40 °C Auslagerungstemperatur .....  | 93  |
| Abbildung 62: Gibbs Dreieck oder de Finetti-Diagramm [97].....   | 95  |
| Abbildung 63:Übersicht der notwendigen Versuche bei voll- und teilfaktoriellen Versuchsplänen in Abhängigkeit der Prädiktorenzahl bei entsprechender Kategorisierung aus der Software Minitab 17 ..... | 100 |
| Abbildung 64: Schaubild der Antwortvariable im Vergleich zum Prädiktor nach den Kriterien der kleinsten Quadrate [109] .....   | 106 |
| Abbildung 65: Schaubild eines quadratischen Modells entsprechend der Regression der kleinsten Quadrate [109] .....   | 107 |
| Abbildung 66:Zusammenfassende Darstellung der Haupteffekte für die Viskosität  | 109 |
| Abbildung 67: Grafische Zusammenfassung der Wechselwirkungsbeziehungen der Faktoren auf die dynamische Viskosität .....  | 111 |
| Abbildung 68: Diagrammausschnitt zur Bewertung von Wechselwirkungsbeziehungen auf eine Zielgröße am Beispiel von pH-Stabilisator und Filmbildner 2.....  | 112 |
| Abbildung 69: Grafische Darstellung für die Berechnung von Vertrauensbereichen und die Überprüfung der Signifikanz des Zusammenhangs zwischen x und y [104].....                                       | 112 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 70: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion dynam. Viskosität $\eta$ .....                                     | 115 |
| Abbildung 71: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion Laufstrecke .....  | 116 |
| Abbildung 72: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion Zeit bis zu Sol-Gel-Übergang .....                                 | 117 |
| Abbildung 73: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion des Verlustfaktors $\tan \delta$ .....                             | 117 |
| Abbildung 74: Darstellung der Priorisierung der Prädiktoren aus der Bewertung der 10 einflussstärksten Parameter über die Anzahlhäufigkeit .....        | 119 |
| Abbildung 75 Haupteffektdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Viskosität ..  | 122 |
| Abbildung 76: Wechselwirkungsdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Viskosität unter dem Fokus von 2-fach-Wechselwirkungsbeziehungen.....           | 122 |
| Abbildung 77: Paretodiagramm der standardisierten Effekte für die Zielgröße Viskosität .....  | 123 |
| Abbildung 78: Zusammenfassung der Residuendiagramme für die Viskosität-Standardbetrachtung .....  | 124 |
| Abbildung 79: Paretodiagramm für die Viskosität-1. Modellanpassung .....  | 125 |
| Abbildung 80: Zusammenfassung der Residuendiagramme für die Viskosität-1. Modellanpassung .....   | 125 |
| Abbildung 81: Paretodiagramm für die Viskosität-2. Modellanpassung .....  | 126 |
| Abbildung 82: Residuendiagramme für die Zielgröße Viskosität .....  | 126 |
| Abbildung 83: Bewertung der Modelleignung über den Residuenvergleich zur Anpassung aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität $\eta$ ..... | 131 |
| Abbildung 84: Multiple Regression der dynamischen Viskosität $\eta$ und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte .....          | 132 |
| Abbildung 85: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität $\eta$ .....   | 132 |
| Abbildung 86: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression der Viskosität .....   | 133 |
| Abbildung 87: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität $\eta$ .....                        | 134 |
| Abbildung 88: Haupteffektdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Laufstrecke .....   | 135 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 89: Wechselwirkungsdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Laufstrecke unter dem Fokus von 2-Fach-Wechselwirkungsbeziehungen.....   | 136 |
| Abbildung 90: Multiple Regression der Laufstrecke und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte .....   | 137 |
| Abbildung 91: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression der Laufstrecke .....  | 138 |
| Abbildung 92: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression der Laufstrecke.....  | 139 |
| Abbildung 93: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression der Laufstrecke.....  | 140 |
| Abbildung 94: Multiple Regression des Verlustfaktors $\tan \delta$ und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte .....  | 141 |
| Abbildung 95: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression des Verlustfaktors $\tan \delta$ .....   | 142 |
| Abbildung 96: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression des Verlustfaktors $\tan \delta$ .....  | 143 |
| Abbildung 97: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression des Verlustfaktors $\tan \delta$ .....  | 143 |
| Abbildung 98: Darstellung der Einflussparameter bei der konvektiven Trocknung [117] .....  | 156 |
| Abbildung 99: Prinzipieller Verlauf, der Massenabnahme und des Temperaturverlaufs im Trocknungsgut während der Konvektionstrocknung [113] .....  | 157 |
| Abbildung 100: Verlauf der Trocknungs- und Temperaturkurve in Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit $m_v$ und der Gutsfeuchte $X$ [113] .....                                     | 159 |
| Abbildung 101: Modellvorstellung der Filmbildung einer Dispersion durch Interdiffusion [116].....  | 161 |
| Abbildung 102: Schematische Darstellung der Trocknung - vertikale Profilbetrachtung unter Ausbildung diffusionskontrollierter Zustände nach Keddie, Routh, König et.al. aus [116]..... | 162 |
| Abbildung 103: Schema der modellhaften Filmbildung von Dispersionen [50] .....   | 164 |
| Abbildung 104: Darstellung der sich bildenden kolloidchemischen Phasen während der Trocknung einer Emulsion auf einer Glasplatte [111] .....   | 167 |
| Abbildung 105: Cryo-REM Aufnahme der mechanisch beaufschlagten wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung .....  | 169 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 106: Darstellung der Trocknungsabschnitte der wässrigen Wachsdispersion mittels Cryo-REM bei 5.000-facher Vergrößerung vergleichend zu den Trocknungsphasen einer wässrigen Polymerdispersion [123]..... | 170 |
| Abbildung 107: HYGREX Labortrockner LBT 2500 [128].....  | 172 |
| Abbildung 108: Detailansicht Trocknungsraum mit Wiegesystem und Feuchtmessfühler zur Online-Messung von Luftfeuchtigkeit und Temperatur .....  | 172 |
| Abbildung 109: Experimenteller Versuchsaufbau der Messanordnung in der Trocknungskammer des Labortrockners HYGREX LBT 2500 [125].....  | 174 |
| Abbildung 110: Abhängigkeit der Trocknungszeit und -geschwindigkeit von der rel. Luftfeuchtigkeit bei 25 °C.....   | 175 |
| Abbildung 111: Abhängigkeit der Trocknungszeit von der Luftfeuchtigkeit $\varphi$ bei 21 °C .....  | 175 |
| Abbildung 112: Temperaturabhängigkeit der Trocknung bei $\varphi = 40\%$ r.F. ....   | 176 |
| Abbildung 113: Abhängigkeit der Trocknungszeit von der Schichtdicke.....   | 178 |
| Abbildung 114: Entwicklung der Oberflächentemperatur des Nassfilms über die Trocknungszeit $t=30$ min .....  | 179 |
| Abbildung 115: Entwicklung der Trocknungszeit in Abhängigkeit der Düsenauslassgeschwindigkeit.....   | 179 |
| Abbildung 116: Verlauf der r.F. $\varphi$ im Schweller über die Zeit $t$ .....   | 183 |
| Abbildung 117: Ausbildung der Wasserfestigkeit durch Abdunstung der Neutralisationsmittel am Beispiel wässriger Druckfarben [13] .....   | 185 |
| Abbildung 118: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch VE-Wasser .....   | 192 |
| Abbildung 119: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch einen alkalischen, KOH-haltigen Reiniger .....  | 193 |
| Abbildung 120: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung.....   | 194 |
| Abbildung 121: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs der Copolymerisatfreien Systeme durch VE-Wasser.....  | 196 |
| Abbildung 122: Modellvorstellung der Filmstabilisierung mit Hilfe koordinativ wirksamer, multivalenter Metallionen.....  | 199 |

## Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 1: Zusammenfassung disperser Systeme [4] .....  | 6   |
| Tabelle 2: Emulgatoren und HLB-Wert [6] .....   | 15  |
| Tabelle 3: Korrekturfaktoren C nach Griffin [6] .....   | 16  |
| Tabelle 4: Allgemeine Übersicht über die Bestandteile einer wHRK [1] [2] .....  | 19  |
| Tabelle 5: Übersicht der Materialeigenschaften einer wässrigen<br>Hohlraumkonservierung am Beispiel eines Pfänder-Produktes [20] .....  | 20  |
| Tabelle 6: Partikelgrößenverteilung der wHRK .....  | 30  |
| Tabelle 7: Charakteristische Eigenschaften von W/O- und O/W-Makroemulsionen<br>entsprechend dem Volumenverhältnis zwischen Dispersionsmittel und emulgierter<br>Phase [5] ..... | 38  |
| Tabelle 8: Auslagerungstemperaturen .....   | 46  |
| Tabelle 9: Messprogramm zur Bestimmung der Scherviskosität nach dem<br>Rotationsverfahren .....   | 47  |
| Tabelle 10: Messprogramm für den ROT gemäß Oszillationsverfahren .....  | 48  |
| Tabelle 11: Messreihe 1 - Systembetrachtung - unbelastetes Material .....   | 53  |
| Tabelle 12: Messreihe 2 - unbelastetes Material nach 24 h Regeneration bei 23 °C  | 54  |
| Tabelle 13: Messreihe 3 - belastetes Material nach RL .....   | 55  |
| Tabelle 14: Messreihe 4 - belastetes Material - nach 24 h Regeneration bei 23 °C und<br>anschließender Belastung mit RL .....   | 56  |
| Tabelle 15: Messprogramm für den Amplitudentest .....   | 57  |
| Tabelle 16: Messprogramm des Sprungversuchs .....   | 60  |
| Tabelle 17: Messreihe 5-Strukturaufbau stationäre Betrachtung-unbelastetes Material<br>.....  | 61  |
| Tabelle 18: Messreihe 6: Strukturaufbau-instationäre Betrachtung-belastetes Material<br>nach RL .....   | 62  |
| Tabelle 19: Messreihe 7 Strukturaufbau-stationäre Betrachtung-unbelastetes Material<br>nach 24h Regeneration bei 23 °C .....  | 63  |
| Tabelle 20: Messreihe 8-instationäre Betrachtung - belastetes Material - nach 24 h<br>Regeneration bei 23°und anschließender Belastung mit RL .....                             | 63  |
| Tabelle 21: Messprogramm DSC .....  | 78  |
| Tabelle 22: Grundlagen-Rezeptur des verwendeten Systems der wHRK .....  | 98  |
| Tabelle 23: Zuordnung der Rohstoffe über deren Chemie/ Funktionalität in die<br>jeweiligen WW-Kategorien:.....  | 101 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 24: Auswahlhilfen zur Interpretation des VIF [109].....  | 108 |
| Tabelle 25: Modellbezogene prognostizierte Zielgrößen durch optimierte Einwaagemengen der Systemkomponenten .....                                      | 144 |
| Tabelle 26: Zusammenfassung der Ergebnisse im Vergleich zum Sollwert der Modellausgabe .....   | 145 |
| Tabelle 27: Darstellung der Modellqualität über den Vergleich der sich daraus ergebenden Schwankungsbreiten im Vergleich zur Produktspezifikation..... | 146 |
| Tabelle 28: Zusammenfassung der Parametereinstellungen für den Hygrex LBT 2500 .....   | 172 |
| Tabelle 29: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte.....   | 174 |
| Tabelle 30: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Lufttemperatur .....   | 176 |
| Tabelle 31: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte.....   | 177 |
| Tabelle 32: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte.....   | 178 |
| Tabelle 33: Parametersatz der Applikation .....  | 182 |
| Tabelle 34: Materialmodifikationen und der daraus resultierenden Kenngrößen im Vergleich zum Referenzmaterial.....                                     | 191 |

## Abkürzungsverzeichnis

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| ARGE                        | Arbeitsgemeinschaft Ruhr – Chemie/Lurgi – Verfahren  |
| ATR                         | Abgeschwächte Totalreflexion   |
| AWG                         | Auftragwirkungsgrad  |
| BSE                         | Back scattered electrons / Rückstreuelektronen   |
| CCC                         | critical coagulation concentration / kritische Koagulationskonzentration   |
| CMC                         | critical micelle concentration / kritische Mizellbildungskonzentration   |
| DLVO-Theorie, benannt nach: | Boris Wladimirowitsch <u>D</u> erjaguin<br>Lew Dawidowitsch <u>L</u> andau<br>Jan Theodoor Gerard <u>O</u> verbeek<br>Evert Johannes Willem <u>V</u> erwey |
| DoE                         | Design of Experiment   |
| DSC                         | Differential Scanning Calorimetry / Dynamische Differenzkalorimetrie   |
| EDX                         | energy dispersive X-ray spectroscopy /<br>Energiedispersive Röntgenspektroskopie   |
| EP – Lack                   | Epoxidharz basierendes Lacksystem  |
| FK                          | Festkörper   |
| FPL                         | Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V.   |
| FTIR                        | Fourier - Transform - Infrarot - Spektrometer  |
| H – Brücken                 | Wasserstoffbrücken   |
| HC                          | Hydrocrack   |
| HLB                         | Hydrophilic – Lipophilic – Balance   |
| HRK                         | Hohlraumkonservierung  |
| I – Effekt                  | induktiver Effekt  |

|                |   |
|----------------|---|
| IR             | Infrarot  |
| KTL            | kathodische Tauchlackierung                                     |
| KW             | Kohlenwasserstoffe  |
| 2K             | 2 Komponenten   |
| LBT            | Labortrockner   |
| LS             | Laufstrecke   |
| LVE – Bereich  | linearviskoelastischer Bereich                                  |
| MFT            | Mindestfilmtemperatur   |
| NMR            | nuclear magnetic resonance / Kernspinresonanzspektroskopie      |
| O/W – Emulsion | Öl-in-Wasser-Emulsion   |
| OEM            | Original Equipment Manufacturer                                 |
| OFAT           | One factor in time  |
| OLS            | Methode der kleinsten Quadrate                                  |
| PAO            | Polyalphaolefine  |
| PIT            | Phaseninversionstemperatur                                      |
| PVD            | Physical vapour deposition / physikalische Gasphasenabscheidung |
| r.F.           | relative Luftfeuchte  |
| REM            | Raster – Elektronen – Mikroskop                                 |
| RL             | Ringleitung   |
| ROT            | Rotations – Oszillations – Test                                 |
| RT             | Raumtemperatur  |
| SE             | Sekundärelektronen  |
| SZ             | Säurezahl   |

|                 |   |                                |
|-----------------|---|--------------------------------|
| TEA             |   | Triethanolamin                 |
| UBS             |   | Unterbodenschutz               |
| VD              |   | Verdunstungszahl               |
| VDA             |   | Verband der Automobilindustrie |
| VI              |   | Viskositätsindex               |
| VOC             | volatile organic compound / flüchtige organische Verbindungen |                                |
| W/O – Emulsion  |   | Wasser–in–Öl–Emulsion          |
| W/O – Phase     |   | Wachs-/Öl-Phase                |
| W/O – Teilchen  |   | Wachs-/Öl- Teilchen            |
| W/O – Tröpfchen |   | Wachs-/Öl- Tröpfchen           |
| WDX             | Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie                   |                                |
| wHRK            | wässrige Hohlraumkonservierung                                |                                |
| WW              |   | Wechselwirkungen               |

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Großbuchstaben

| Bezeichnung     | Bedeutung  | Einheit           |
|-----------------|--|-------------------|
| A               | Faktor für lin. Zusammenhang Trocknungsgeschwindigkeit zu $\Delta p$ | von               |
| A               | Fläche/ Grenzfläche  | m <sup>2</sup>    |
| A               | Konstante in Abh. des therm. Ausdehnungskoeffizient 40,2             |                   |
| A <sub>0</sub>  | Platzbedarf  |                   |
| A <sub>ph</sub> | Phasengrenzfläche zw. Lack und Luft                                  | m <sup>2</sup>    |
| $\Delta A$      | Grenzflächenerhöhung   | m <sup>2</sup>    |
| B               | Konstante für teilamorphes Material                                  | 51,6 K            |
| C               | Korrekturfaktor  |                   |
| C               | spezifische Wärmekapazität   | J/kg·K            |
| D               | Diffusionskoeffizient  | m <sup>2</sup> /s |
| E               | elektrische Feldstärke   | V/m               |
| E               | Energie  | J                 |
| E <sub>A</sub>  | Van–der–Waals–Attraktion   | J                 |
| E <sub>R</sub>  | Repulsionsenergie  | J                 |
| $\Delta E$      | Bindungsenergie  | kJ/mol            |
| F               | Kraft  | N                 |
| FK              | Festkörper   | %                 |
| G               | freie Enthalpie  | J                 |
| G               | Proportionalitätsfaktor  |                   |

|           |   |                                   |
|-----------|---|-----------------------------------|
| $G'$      | Speichermodul                                 | Pa                                |
| $G''$     | Verlustmodul                                  | Pa                                |
| $H_0$     | Nullhypothese                                 |                                   |
| $H_{Smp}$ | Schmelzenthalpie                              | J/kg                              |
| $H_V$     | Verdampfungsenthalpie                         | J/kg                              |
| $I_0$     | Ausgangslichtintensität/ Lichtintensität      | W/s r                             |
| $J$       | Teilchenstromdichte                           | mol/m <sup>2</sup> ·s             |
| $L, l$    | Länge   | m                                 |
| $M$       | gesamte molare Masse                          | g/mol                             |
| $M$       | Gesamtmasse des zu trocknenden Nassfilms      | g                                 |
| $M$       | molare Masse                                  | g/mol                             |
| $M_H$     | molare Masse der Kopfgruppe                   | g/mol                             |
| $M_n$     | molare Masse                                  | g/mol                             |
| $M_{TM}$  | Festkörper bzw. Trockenmasse der Beschichtung | g                                 |
| $M_v$     | Molmasse des verdunstenden Stoffes            | g/mol                             |
| $P$       | Gesamtleistung                                | W                                 |
| $P$       | atmos. Gesamtdruck                            | bar                               |
| $P_T$     | Packungsparameter                             |                                   |
| $\dot{Q}$ | Wärmestrom                                    | kg·m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> |
| $R$       | ideale Gaskonstante                           | 8,314 J/mol·K                     |
| $T$       | Temperatur                                    | K                                 |
| $T_m$     | mittlere Temperatur                           | K                                 |
| $T_g$     | Glasübergangstemperatur                       | °C                                |

|           |                               |   |
|-----------|-------------------------------|---|
| $T_0$     | Gutbeharrungstemperatur       | K                                       |
| $T_{Sdt}$ | Siedepunkt                    | °C                                      |
| $T_{Smp}$ | Schmelzpunkt                  | °C                                      |
| U         | Beschleunigungsspannung       | V                                       |
| U         | Umfang                        | m                                       |
| V         | Volumen bzw. Verbrauch        | mL                                      |
| $\dot{V}$ | Volumenstrom                  | m <sup>3</sup> /s                       |
| $V_A$     | Kurve der Attraktion          |   |
| $V_I$     | Strukturparameter der Tenside |   |
| $V_M$     | Maximum der Kurve             |   |
| $V_R$     | Kurve der Repulsion           |   |
| $V_T$     | Summe aller Kurven            |   |
| $V_i$     | Volumenanteil                 | %                                       |
| $V_p$     | Partikelvolumen               | m <sup>3</sup>                          |
| W         | Arbeit                        | N·m                                     |
| W         | Energie                       | J                                       |
| X         | absolute Feuchte              | g <sub>Wasser</sub> /kg <sub>Luft</sub> |
| X         | Gutsfeuchte                   | %                                       |

### Lateinische Kleinbuchstaben

| Bezeichnung | Bedeutung         | Einheit |
|-------------|-------------------|---------|
| a           | Prädikatorenzahl  |         |
| $\beta_i$   | angenommener Wert |         |

|                               |  |                                       |
|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| $\beta_0$                     | angenommener Wert                      |                                       |
| $b_x$                         | skalare Koeffizienten (x=1,2,3,...)    |                                       |
| c                             | Konzentration                          | g/mol                                 |
| c                             | Lichtgeschwindigkeit                   | $2,99 \cdot 10^8$ m/s                 |
| $c_p$                         | Wärmekapazität                         | J/K                                   |
| d                             | Abstand                                | m                                     |
| d                             | Durchmesser                            | m                                     |
| dc / dx                       | Konzentrationsgradient                 | mol/m <sup>4</sup>                    |
| e                             | Elementarladung                        | $1,60 \cdot 10^{-19}$ C               |
| f                             | maßanalytisches Äquivalent             | mg/mL                                 |
| f                             | Zielwertfunktion; skalare Funktion     |                                       |
| g                             | Gravitationsbeschleunigung             | 9,81 m/s <sup>2</sup>                 |
| $g_i$                         | Massenanteil einzelner Komponenten     | %                                     |
| h                             | Abstand                                | m                                     |
| h                             | planksches Wirkungsquantum             | $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ J·s        |
| $k_B$                         | Boltzmann-Konstante                    | $1,380648\ 52(79) \cdot 10^{-23}$ J/K |
| k                             | komplexer Brechungsindex               |                                       |
| $k_\alpha, k_\beta, k_\gamma$ | Röntgenquanten                         |                                       |
| $l_c$                         | lipophile Molekülsegmente              |                                       |
| m                             | Masse                                  | kg                                    |
| $\dot{m}$                     | Massestrom                             | kg/s                                  |
| $\dot{m}_D$                   | Massenstrom der flüchtigen Komponenten | kg/s                                  |
| $m_E$                         | Einwaage                               | kg                                    |

|                      |   |      |
|----------------------|---|------|
| $m_0$                | Ruhemasse                                 | kg   |
| $m_P$                | Masse des Plättchen                       | kg   |
| $m_v$                | Trocknungsgeschwindigkeit                 | kg/s |
| $n$                  | Brechungsindex                            |      |
| $n$                  | Faktorstufen                              |      |
| $p_{H_2O}$           | Wasserdampfpartialdruck                   | Pa   |
| $p_{H_2O}^0$         | Dampfdruck reines Wasser                  | Pa   |
| $\vec{p}$            | Dipolmoment                               | C·m  |
| $p_d$                | Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase   | Pa   |
| $p$                  | Druck                                     | Pa   |
| $p$                  | Impuls                                    | N·s  |
| $r$                  | Abstand                                   | m    |
| $r$                  | Radius                                    | m    |
| $s$                  | Auslenkung                                | m    |
| $t$                  | Titerfaktor                               |      |
| $t$                  | Wirkungsdauer                             | s    |
| $\Delta t_{sol-gel}$ | Zeitspanne bis zum Sol–Gel–Übergangspunkt | s    |
| $v$                  | Geschwindigkeit                           | m/s  |
| $w$                  | Festkörpergehalt                          | %    |
| $\vec{x}$            | Variable, Zielgröße                       |      |
| $x_{H_2O}$           | Stoffmengenanteil Wasser                  | %    |
| $\hat{x}_1$          | Schätzwert der Zielgröße                  |      |
| $x_i$                | Stoffmengenanteil einer Komponente i      | %    |

|             |                                      |  |
|-------------|--------------------------------------|--|
| $y$         | Gasbeladung                          | $\text{kg}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{trockene Luft}}$ |
| $y_i$       | skalare Funktion                     |  |
| $z$         | Vektor der Faktorwerte               |  |
| $\vec{z}_i$ | Einflussgröße, Prädikatorenvvariable |  |

### Griechische Großbuchstaben

| Bezeichnung | Bedeutung                          | Einheit |
|-------------|------------------------------------|---------|
| $\Gamma$    | Matrixeffekt beschreibender Faktor |         |
| $\Phi$      | Phasenvolumenverhältnis            | %       |

### Griechische Kleinbuchstaben

| Bezeichnung    | Bedeutung                              | Einheit |
|----------------|--|---------|
| $\alpha$       | Beugungswinkel                         | °       |
| $\alpha$       | Signifikanzniveau                      |         |
| $\alpha$       | Wärmeübergangskoeffizient<br>W/m·K     |         |
| $\beta$        | Stoffübergangskoeffizient              | m/s     |
| $\gamma_0$     | y-Achsenabschnitt                      |         |
| $\gamma_i$     | Steigung der Geraden                   |         |
| $\gamma$       | Deformation                            | %       |
| $\gamma_A$     | Deformationsamplitude                  | %       |
| $\gamma_l$     | Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit | N/m     |
| $\gamma_s$     | Grenzflächenspannung eines Feststoffes | N/m     |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate                              | 1/s     |
| $\delta$       | Abstand                                | m       |

|                     |                                 |                   |
|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| $\delta$            | Phasenverschiebungswinkel       | °                 |
| $\tan \delta$       | Verlustfaktor                   |                   |
| $\varepsilon$       | Permittivität                   | A·s/V·m           |
| $\varepsilon_i$     | Zufallsstreuung                 |                   |
| $\epsilon$          | Zufallsvektor                   |                   |
| $\zeta$             | Zeta-Potential                  |                   |
| $\eta$              | dynamische Viskosität           | Pa·s              |
| $\theta$            | (Rand-) Winkel                  | °                 |
| $\vartheta$         | Temperatur                      | °C                |
| $\vartheta$         | Wanderungsgeschwindigkeit       | m/s               |
| $\vartheta_{TrG}$   | Temperatur des Trocknungsguts   | K                 |
| $\Delta\vartheta$   | Temperaturdifferenz             | K                 |
| $\kappa$            | Elektrische Leitfähigkeit       | S/m               |
| $\lambda$           | Wärmeleitfähigkeit              | W/m·K             |
| $\lambda$           | Wellenlänge                     | nm                |
| $\mu$               | matrixbezogener Vektor          |                   |
| $\tilde{\nu}$       | Wellenzahl                      | nm <sup>-1</sup>  |
| $v_w$               | Wanderungsgeschwindigkeit       | cm/s              |
| $\omega$            | Kreis-Frequenz                  | Hz                |
| $\rho$              | Dichte                          | kg/m <sup>3</sup> |
| $\sigma$            | Oberflächenspannung             | N/m               |
| $\sigma_B$          | Benetzungsspannung              | N/m               |
| $\vec{\sigma}_{sg}$ | Grenzflächenspannung Festkörper | N/m               |

|                     |   |                   |
|---------------------|---|-------------------|
| $\vec{\sigma}_{sl}$ | Grenzflächenspannung Festkörper mit Flüssigkeit | N/m               |
| $\vec{\sigma}_{lg}$ | Grenzflächenspannung Flüssigkeit                | N/m               |
| $\tau$              | Schubspannung                                   | Pa                |
| $\tau_A$            | Schubspannungsamplitude                         | Pa                |
| $\nu$               | kinematische Viskosität                         | m <sup>2</sup> /s |
| $\varphi$           | Auslenkwinkel                                   | °                 |
| $\varphi$           | relative Feuchte                                | %                 |
| $\varphi$           | Winkel  | °                 |

### Dimensionslose Kennzahlen

|    |               |
|----|---------------|
| Pr | Prandtlzahl   |
| Re | Reynolds-Zahl |
| Sh | Sherwood-Zahl |
| Sc | Schmidt-Zahl  |

### **Kurzfassung**

Die vorliegende Arbeit zur Systembeschreibung einer wässrigen Wachsdispersion befasst sich mit der Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften. Diese stellen für die zu untersuchende Formulierung den kennzeichnenden Summenparameter dar. Über verschiedener Analyseverfahren konnte hierfür die Ausbildung innerer Strukturen als Ursache identifiziert werden. Die Kryo-REM lieferte erste Einblicke in eine bikontinuierliche Mikrostruktur der Emulsion. Diese ließ sich anhand der Wirkmechanismen, der durch die Rohstoffe eingebrachten Funktionalitäten, beschreiben.

Mittels statistischerer Methoden, (DoE), konnten die Wirkmechanismen aufgelöst werden. Die rohstoffseitige Einflussnahme auf das Gesamtsystem konnte damit identifiziert und priorisiert werden. Über eine Faktoranalyse wurde es möglich rheologische Kennwerte der Wachsdispersion erstmalig direkt aus Wechselwirkungsbeziehungen der Komponenten zu korrelieren. Mit den über die Rohstoffe repräsentierten Eigenschaftsbündel verknüpft und in Form mathematischer Modelle ausgedrückt, reduzierten sich die Funktionalitäten auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Aus dieser Arbeit heraus wurde die Möglichkeit geschaffen die Rheologie der Formulierung zielgenau einzustellen. Die Modelle finden entwicklungsseitig bereits Anwendung.

Die Verfilmung der Emulsion nach Applikation folgt den Beschreibungen konvektiver Trocknungsvorgänge. Auf Basis experimenteller Ansätze wurde die Filmstabilisierung des Systems aufgelöst und erklärt.

## **Abstract**

The present work on the system description of an aqueous wax dispersion deals with the characterization of rheological properties. These represent the characteristic sum parameter for the formulation to be examined. The formation of internal structures could be identified as the cause for this by means of various analysis methods. Cryo - REM provided first insights into a bicontinuous microstructure of the emulsion. This could be described on the basis of the mechanisms of action, the functionalities introduced by the raw materials. Using more statistical methods (DoE), the mechanisms of action could be resolved. The influence of the raw materials on the overall system could thus be identified and prioritized. A factor analysis made it possible for the first time to correlate rheological properties of the wax dispersion directly from interaction relationships of the components. Linked to the bundles of properties represented by the raw materials and expressed in mathematical models, the functionalities were reduced to their physicochemical properties. From this work the possibility was created to precisely adjust the rheology of the formulation. The models are already being used in development. The filming of the emulsion after application follows the descriptions of convective drying processes. Based on experimental approaches, the film stabilization of the system was resolved and explained.

### 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Firma Pfinder KG wurde 1884 in Ulm gegründet. Nach dem Umzug an den heutigen Standort Böblingen im Jahre 1959 avancierte das Unternehmen 1960 vom ehemals Württembergischen Hoflieferant für Wagenschmiere, mit einem zunehmenden Verschwinden der vorgespannten Pferdestärken ins Wageninnere, zum Automobilzulieferer. Bedingt durch die gesteigerte Nachfrage erfolgte ein Ausbau des OEM (Original Equipment Manufacturer) - Geschäftes im Bereich der Hohlraumkonservierung (HRK). Seit 1969 ist die Pfinder KG Weltmarktführer. Die ersten Systeme basierten auf Lösemitteln mit Feststoffgehalten von kleiner 40 %. Im Zuge des gesteigerten Umweltbewusstseins erfolgte eine Weiterentwicklung festkörperreicherer Formulierungen mit bis zu 85 % und mehr. In den frühen 1990 er Jahre wurden die ersten wasserbasierenden Systeme entwickelt. Dies war die Geburtsstunde der wässrigen Hohlraumkonservierung (wHRK). Ihre Feststoffgehalte variieren im Bereich von 40 % bis 60 %. Neben der bisherigen Basis der Materialien auf Mineralöl, werden für die Herstellung solcher Systeme auch wachsartige Komponenten verwendet. [1][2]

Mit den Materialien der Firma Pfinder KG werden jährlich 9.000.000 Fahrzeuge vor Korrosion geschützt. Dies entspricht einer Produktion von 16.000 tpa.

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines Modells zur Beschreibung und Vorhersage der rheologischen Eigenschaften der wachsbasierenden Emulsion. Gestützt wird dies durch die Charakterisierung nicht-newtonscher Flüssigkeiten, auf der Grundlage sich bildender, innerer Strukturen. Daran angelehnt soll versucht werden einen Modellansatz, mit Hilfe von statistischer Versuchsanalyse, zu entwickeln. Diesen gilt es hinsichtlich seiner Belastbarkeit experimentell zu überprüfen. Daraus könnte sich ein wichtiges Werkzeug für die zukünftige Produktentwicklung ergeben.

Die Besonderheit dieses Vorhabens besteht darin, alle äußeren Einflüsse auf das System, in Anlehnung an dessen „Lebenszyklus“ einzubeziehen (Abbildung 1). Dabei gilt es die zeitliche Entwicklung von materialspezifischen Charakteristiken zu untersuchen. Diese werden in der Ruhe, sowie auf der Grundlage relaxierender Prozesse nach vorheriger mechanischer Beanspruchung vorgenommen. Im Anschluss daran werden der Trocknungs- und Filmbildevorgang näher betrachtet.

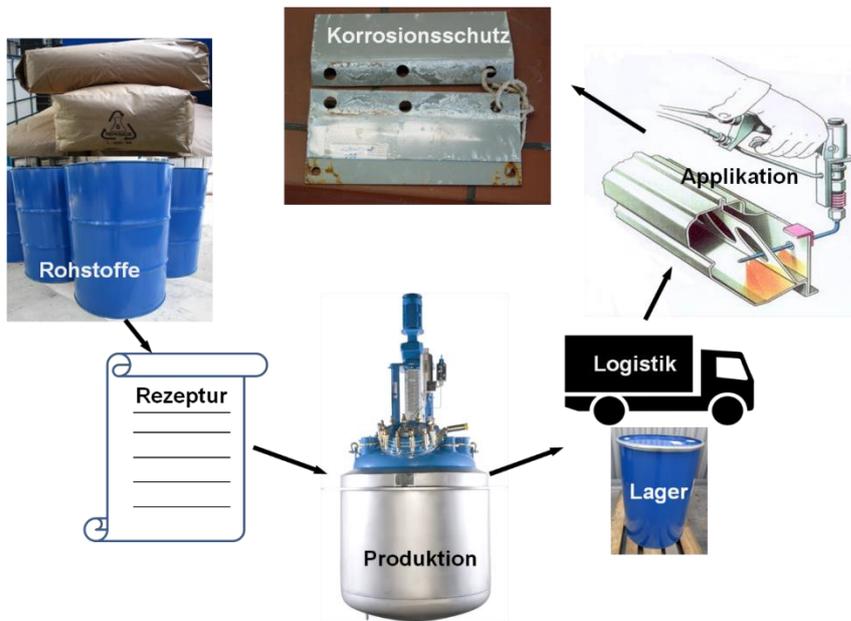


Abbildung 1: „Lebenszyklus“ der HRK [1]

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die bisherigen, meist auf Empirie aufgebauten Erfahrungswerte in eine entsprechende Systematik zu bringen. Mit Hilfe wissenschaftlich fundierter Methoden soll ein vereinfachtes Beschreibungsmodell der Systemeigenschaften generiert werden. Dafür sind tiefgehende Kenntnisse der Rohstoffe und den ihnen typischen Funktionalitäten unerlässlich. Die sich daraus ergebenden chemisch-physikalischen Wechselwirkungsbeziehungen stellen das zentrale Element der Systembildung dar.

Der Einsatz von statistischer Versuchsplanung über das Design of Experiment (DoE) soll herangezogen werden, um eine allgemein gültige Form zu entwickeln.

Im weiteren Verlauf der Ausarbeitung soll das Materialverhalten in Abhängigkeit der Lagerzeit über die Entwicklung des rheologischen Verhaltens beschrieben werden. Der zweite Teil befasst sich daher mit der Materialveränderung bzw. Entwicklung der Systemeigenschaften vor dem Hintergrund einer Zeitabhängigkeit. Die Betrachtung erfolgt dafür unter konstanten, rein stationären Bedingungen, sowie definierten äußeren Belastungen.

Anschließend soll der Einfluss, der auf das Material einwirkenden Kräfte bei der Applikation, sowie die Relaxationsneigung des Systems ermittelt werden. Dies wird mit Hilfe von praxisorientierten aber auch messtechnisch basierenden Ansätzen untersucht. Dafür wird die Art der mechanischen Beanspruchung ermittelt und über eine daran orientierende Auswahl geeigneter Verfahren umgesetzt.

Ein weiterer wesentlicher Anteil dieser Arbeit ist die Betrachtung und Aufklärung der Trocknung und die Filmbildung nach Applikation. Dies erfolgt vordergründig unter Berücksichtigung der geltenden theoretischen Grundlagen für wässrige Systeme. Die hier betrachtete Emulsion der wHRK stellt einen physikalisch trocknenden Beschichtungsstoff dar.

Im Rahmen der hier verfassten Abhandlung soll die Auswirkung der, die Trocknung beeinflussenden, klimatischen, äußeren Bedingungen untersucht werden. [113]

Der Fokus dieser Studie richtet sich auf eine gezielte Variation der Parameter:

- Luftfeuchte der Umgebungsluft
- Temperatur der Trocknungsluft
- Schichtdicke des Nassfilms
- Anströmgeschwindigkeit der Trocknungsluft

Final soll der getrocknete Wachsfilm, welcher für den Korrosionsschutz verantwortlich ist näher untersucht werden. Die Betrachtung der Verfilmung erfolgt anhand der funktionellen Stoffgruppen aus den Systemkomponenten. Dabei ist deren Orientierung in einer nun wasserfreien, weitestgehend unpolaren Matrix entscheidend.

In Abbildung 2 sind die erwähnten Themengebiete der in dieser Arbeit verfolgten Schwerpunkte umrissen.

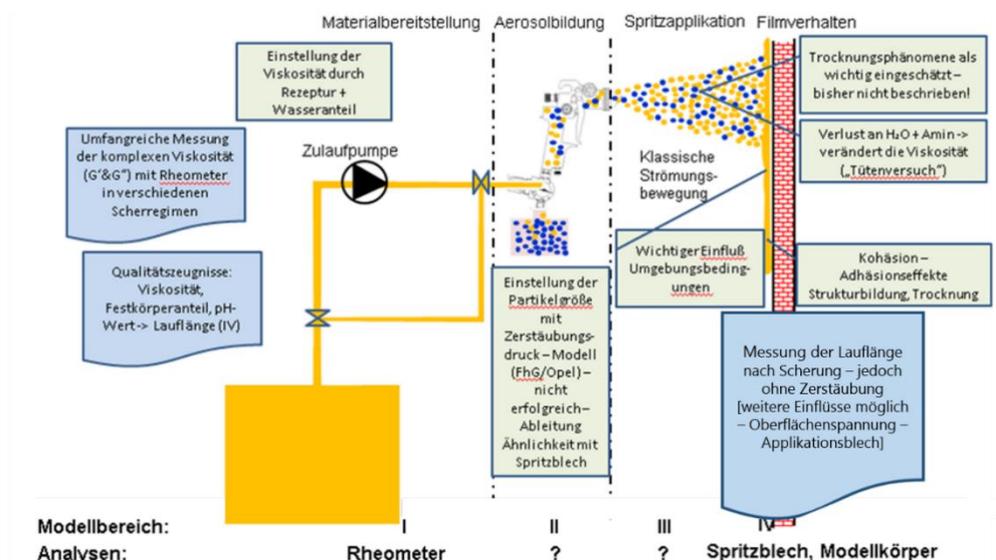


Abbildung 2: Schematische Darstellung der relevanten Teilaspekte [3]

## 2 Motivation

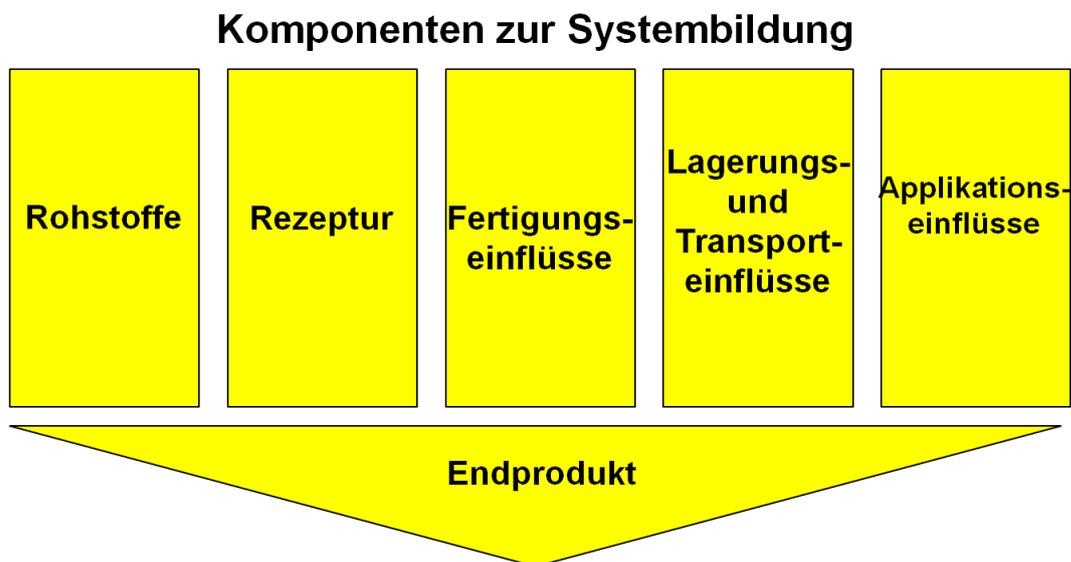
Im Zuge einer stetig steigenden Kundenanforderung an die Korrosionsschutzsysteme der Firma Pfänder KG, wurde eine Forschungsarbeit innerhalb der Produktgruppe der wHRK ausgegeben

Zur Konservierung von Hohlräumen in der Automobilindustrie werden Wachssysteme verwendet. Die Applikation der Hohlraumkonservierungen auf Wachsbasis erfolgt dabei entweder durch ein Flut- oder ein Sprühverfahren. Dabei werden für das Versprühen des Wachses drei unterschiedliche Materialsysteme eingesetzt. Es werden 100% Wachse, Wachse mit einem organischen Lösemittel und solche mit Wasser als Lösemittel verwendet. Die wässrigen Wachssysteme sind komplexe Emulsionen, mit nicht newtonschen Verhalten. Diese Effekte treten von der Lagerung, über den Applikationsvorgang bis zur dauerhaften Schutzwirkung als Korrosionsschutz auf. Ein geschlossenes Modell um die Ursachen des rheologischen Verhaltens zu beschreiben, existiert noch nicht. Der Erklärungsansatz - „Sich ausbildende Mikrostrukturen in wässrigen, tensidischen Systemen bestimmen das rheologische Verhalten“ - bildet den Ausgangspunkt vieler Überlegungen dieser Arbeit. [4][5][6]

Ein besonderes Merkmal der wHRK ist die enge Verknüpfung der Eigenschaften wässriger Systeme mit der Rheologie. Eine Eigenheit des Materials ist die Eigenschaft reversibel zu relaxieren ohne signifikante Materialveränderungen aufzuweisen. Das System ist in der Lage seine ursprüngliche Struktur nach einer Abnahme der Viskosität infolge einer mechanischen Beanspruchung von  $p \geq 100$  bar wieder vollständig aufzubauen. Bei der wHRK erfolgt die Filmbildung entgegen den anderen Hohlraumversiegelungsmaterialien über rein physikalische Prozesse. Bei einer Verwendung der wHRK kann daher auf energetisch aufwändige Schritte verzichtet werden. Nach Applikation und Deposition in den Hohlräumen baut das Material seine innere Struktur wieder auf, welche es innerhalb der Flansche „stehen“ lässt. Im Anschluss erfolgt nun die Trocknung durch das Abdampfen des Wassers in die Umgebung. Zum Ende bildet sich eine hydrophobe Wachsschicht aus, welche letztendlich den Korrosionsschutz zur Folge hat. Die wHRK stellt eine technische Emulsion dar. Alle Versuche diese zu beschreiben können nur näherungsweise erfolgen. Eine tiefere Charakterisierung erfordert ein genaues Kenntnis der chemischen Bestandteile und setzt definierte Gehalte der Wirksubstanzen voraus.

Dies ist allein schon durch die, den Rohstoffen unterliegenden Qualitätsschwankungen, relativ schwierig zu realisieren. Mit Hilfe der Literatur lassen sich die ermittelten Ergebnisse der verschiedenen Methoden auswerten und die Ursache der Strukturbildung interpretieren. Als ausschlaggebend ist das Verhältnis von nicht-ionischen zu ionogenen Emulgatoren aufzuführen. Die Eigenschaftsbildung der wHRK wird deutlich durch ungeladenen bzw. abgesättigte Komponenten dominiert.

Bereits bei der Konzeption und Planung des Projektes, wurde versucht, alle, für die Systembildung verantwortlichen Hauptkomponenten zu erfassen (Abbildung 3). Die fünf Säulen stellen die zentralen Blöcke der Untersuchungsschwerpunkte dar.



### Wasserbasierter Korrosionsschutz

Abbildung 3: Darstellung der Haupteinflussfaktoren für die Ausbildung der Systemcharakteristik einer wässrigen Hohlraumversiegelung

Die vordersten beiden Säulen (Abbildung 3) bilden den ersten Teil der Arbeit, Darin wird auf die Entwicklung der Eigenschaftsprofile über die Rezeptur eingegangen. Das Hauptaugenmerk richtet sich dabei darauf, die Schlüsselrohstoffe zu identifizieren und einer bezüglich ihrer Einflussnahme auf die Systemcharakteristik zu gewichten. Dies soll mit Hilfe einer adaptierten, vereinfachten Modellrezeptur der Formulierung erfolgen, mit dem Ziel, das System besser beherrschen zu können. Voraussetzung dafür ist, die spezifischen Materialeigenschaften weitestgehend aufrechtzuerhalten.

Besonders wichtig bei der Entstehung dieser Arbeit war es den Fokus vom Bekannten abzuwenden und sich neuen bzw. auch im ersten Moment abstrakt wirkenden Fragestellungen zu öffnen. Diese Eigenschaft war der eigentliche Schlüssel zum Erfolg und der Wegbereiter die gestellten Anforderungen zu bewältigen

### 3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll kurz auf die wichtigsten Hintergründe und technisch relevanten Voraussetzungen eingegangen werden. Sie dienen dem allgemeinen Verständnis und Darstellung der theoretischen Grundlagen.

#### 3.1 Emulsionen

Als Emulsionen werden Gemische zweier, unter normalen Umständen nicht oder nur bedingt miteinander mischbarer Flüssigkeiten verstanden. Dabei liegt eine, auch als innere oder disperse Phase bezeichnet, in Form feinverteilter Tröpfchen in einer anderen, der mobilen äußeren oder kontinuierlichen Phase, vor. Der Begriff Emulsion entstammt der Kombination der lat. Worte ex und mulgere, was so viel bedeutet wie „herausgemolken“.

Im Allgemeinen werden Systeme, die aus mindestens zwei ineinander wenig oder gar nicht löslichen Phasen bestehen, als Dispersionen bezeichnet. In Tabelle 1 sind die verschiedenen Kombinationen disperser Systeme, in Abhängigkeit der Aggregatzustände und der vorherrschenden Phase, zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung disperser Systeme [4]

| <b>Sole</b>       | <b>Dispergiemittel</b> | <b>dispergierte Substanz</b> | <b>System</b>    |
|-------------------|------------------------|------------------------------|------------------|
| <b>Aerosole</b>   | Gas                    | Gas                          | Nebel<br>Rauch   |
|                   | Gas                    | Flüssigkeit                  |                  |
|                   | Gas                    | Feststoff                    |                  |
| <b>Lyosole</b>    | Flüssigkeit            | Gas                          | Schaum           |
|                   | Flüssigkeit            | Flüssigkeit                  | Emulsion         |
|                   | Flüssigkeit            | Feststoff                    | Suspension       |
| <b>feste Sole</b> | Feststoff              | Gas                          | fester Schaum    |
|                   | Feststoff              | Flüssigkeit                  | feste Emulsion   |
|                   | Feststoff              | Feststoff                    | feste Suspension |

Die Systeme gemäß Tabelle 1 sind mitunter nicht zweifelsohne zuordenbar. Feste Dispersionen verfügen teilweise über keine isolierten Partikel mit definierbaren Grenzschichten und eigener Kinetik. Dies trifft bei Legierungen für den Fall sich durchdringender Mischkristalle zu. [4] [128]

Der Bereich der Lacktechnologie umfasst eine Vielzahl von Dispersionen. Diese Suspensionen von Pigmenten oder Füllstoffen in bindemittelhaltigen Formulierungen sind unter der Bezeichnung Dispersionsfarbe bekannt.

Beschrieben und charakterisiert werden disperse Systeme über die Grenzflächen- und Kolloidwissenschaft.

Emulsionen bilden einen festen Bestandteil unseres Alltags. Sie finden als Nahrungsmittel in Form von Milch, Kosmetika oder technologisch wertvollen Rohstoff wie die Absonderung des Kautschukbaums Verwendung.

Die emulgierten Systeme werden in diverse, sowie gegeneinander differente Typen und Formen unterschieden.

Emulsionen sind definitionsgemäß optisch meist undurchsichtige, thermodynamisch instabile Gemische, welche aus mindestens zwei Komponenten bestehen. Dabei liegen Wasser und Öl mit mikrometergroßen Öl- oder Wassertröpfchen (dispergierte Phase) in Wasser oder Öl (Dispersionsmittel oder kontinuierliche Phase) fein verteilt vor. Unter „Öl“ lassen sich alle organischen, in Wasser unlöslichen Bestandteile zusammenfassen. Je nach Anordnung des Emulgators in der Grenzschicht der entstehenden Emulsion unterscheidet man die sogenannte Öl in Wasser, auch als O/W- Emulsion abgekürzt, sowie die Wasser in Öl – W/O-Emulsionen. Dabei erfolgt die Typenbezeichnung durch die Nennung der dispergierten Phase vor der kontinuierlichen Phase.

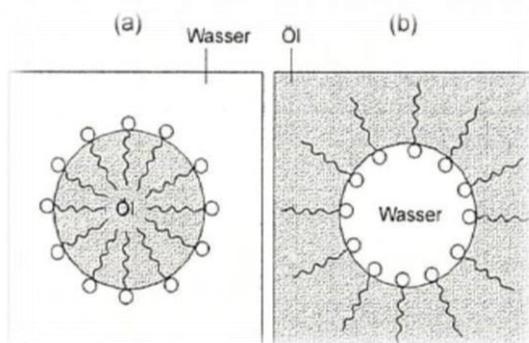


Abbildung 4: Tenside stabilisierte Makroemulsionen: O/W - Emulsion (a); W/O - Emulsion (b) [5]

Durch die Anreicherung der Emulgatormoleküle in der Grenzschicht erfahren die so emulgierten Tröpfchen eine gewisse Stabilität. Dies geschieht durch eine sich bildende elektrische Oberflächenladung im Falle einer O/W –Abbildung 5 (a). Die typischen Teilchendurchmesser solcher Systeme liegen im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ . Mit

Abnahme der Teilchengröße in Dimensionen von 1  $\mu\text{m}$  bis 10 nm ähneln Emulsionen zunehmend typischen kolloidalen Lösungen. Zu erkennen ist dies an dem sich verstärkenden Tyndall-Effekt. Eine schematische Übersicht liefert Abbildung 5. Somit lassen sich über die Färbung der Emulsion schon erste Rückschlüsse auf deren Teilchengröße ziehen. Bezugnehmend auf die Tröpfchengrößenverteilung besitzen Emulsionen eine polydisperse Zusammensetzung, was charakteristisch für kolloide Systeme gilt. [4][5]

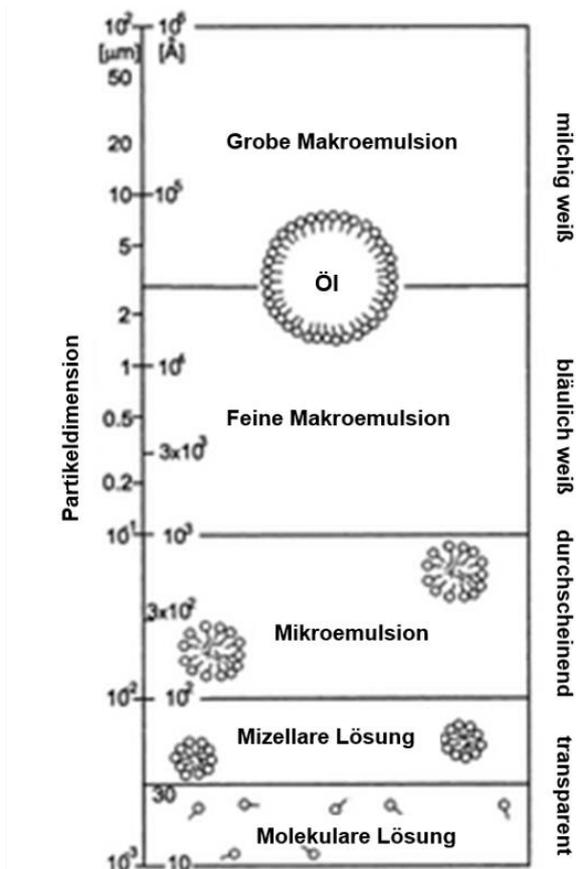


Abbildung 5: Größenordnung der Tröpfchen der dispersen Phase bei Flüssig/Flüssig-Dispersionen [6]

Die Eigenschaften von Emulsionen sind somit in direkter Weise von den sich bildenden Tröpfchen der dispersen Phase abhängig. Dieser direkte Zusammenhang wird durch die Viskosität, als einem der zentralen Parameter verdeutlicht. Durch die einsetzende Tröpfchenbildung, wachsen die Phasengrenzflächen während der Dispergierung extremen an. Die Viskosität ist bei monodispers verteilten Partikeln um ein Vielfaches größer als bei polydispersen Varianten. Deren kleinere Tröpfchen können in die Zwischenräume der sich angenäherten groben Tröpfchen ausweichen. Dadurch wird die innere Reibung reduziert. [4]

Da Flüssigkeiten immer bestrebt sind ihre Grenzflächen zu minimieren wird es notwendig dem System für die notwendige Expansion der Grenzfläche Energie zuzuführen. Diese ist abhängig von der Grenzflächenspannung  $\sigma$  zwischen den beiden Flüssigphasen und der gewünschten Grenzflächenerhöhung  $\Delta A$ . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 1 dargestellt. [4]

$$W = \Delta A \cdot \sigma \quad \text{Gleichung 1}$$

Die aufzuwendende Energiemenge ist der Tröpfchengröße proportional. Um den Energieaufwand zu reduzieren, ist es notwendig die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze der beiden Flüssigkeiten zu senken. Dies geschieht mit Hilfe von grenzflächenaktiven Verbindungen, sogenannten Emulgatoren. Diese Stoffe sind in der Lage sich als Mittlerkomponente in der neu gebildeten Grenzschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten anzureichern. Die Bezeichnung Amphiphil ist eine Ableitung des altgriechischen amphi was „auf beiden Seiten“, und philos, gleich „liebend“, was also frei übersetzt „beide Seiten liebend“ bedeutet. Diese Zwittermoleküle verfügen dabei über einen polar geprägten, hydrophoben Kopf- und einen unpolaren, lipophilen Schwanzteil wie Abbildung 6 veranschaulicht

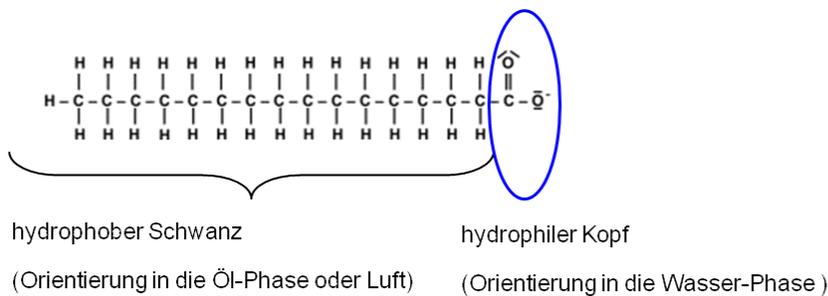


Abbildung 6: Bildliche Darstellung eines Tensidmoleküls [7]

Werden nun Wasser, Öl und der Emulgator miteinander vermischt, lagern sich die Emulgatormolekel an der Grenzfläche der Tröpfchen an. Ihre hydrophilen Segmente orientieren sich in die Wasserphase und ihre hydrophilen Gruppen in die Ölphase. Dieser Vorgang wird als Emulgierung bezeichnet. Dabei bildet sich ein Grenzflächenfilm aus Emulgatormolekülen um den Tropfen herum. Dieser breitet sich während des mechanischen Zerkleinerungsvorgangs weiter aus. Der Vorgang wird so lange aufrecht gehalten, bis die gesamte Oberfläche des Tröpfchens umhüllt ist. Die erforderliche Emulgatormenge ist dabei an die Absenkung der Grenzflächenspannung gekoppelt.

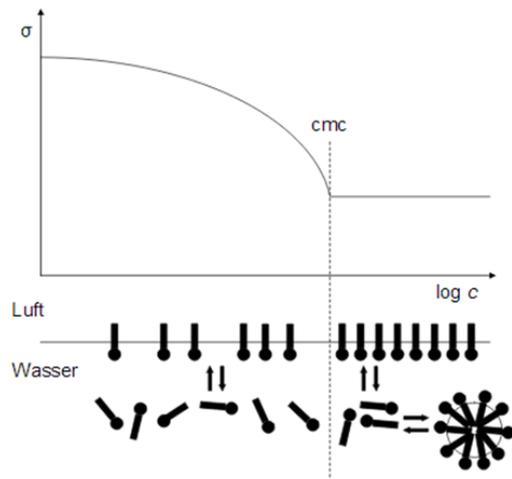


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung  $\sigma$  vom Logarithmus der Emulgatorkonzentration [9]

In Abbildung 7 ist die Entwicklung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  von der Emulgatorkonzentration  $c$  veranschaulicht dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Grenzflächenspannung mit steigender Emulgatorkonzentration. Dies geschieht bis zu einer bestimmten Tensidmenge. Ab diesem Punkt ändert sich die Oberflächenspannung  $\sigma$  trotz kontinuierlicher Tensidzugabe nicht mehr. Es bildet sich ein Plateau aus. Die Konzentration am Beginn dieses Plateaus wird auch als kritische Mizellbildungskonzentration ( $cmc$  - critical micelle concentration) bezeichnet. Sie definiert die Konzentration bei der alle Grenzflächen vollständig mit Emulgatormolekülen belegt sind. Noch freie Molekel können aggregieren und Mizellen ausbilden

Die durch Reibungseffekte zwischen innerer und äußerer Phase entstehende Potentialdifferenz kann in Form des  $\zeta$ -Potentials gemessen werden. Bedingt durch die Oberflächenadsorption der Tensidmoleküle auf den Emulsionströpfchen kommt es zu einer weiteren Aufladung. Diese ist bei der Verwendung ionischer Amphiphile, speziell bei anionischen Typen, besonders hoch. Da sich gleichnamige Ladungen abstoßen, begünstigt dies die elektrostatische Emulsionsstabilisierung. Diese sind bestimmend für das sich bildende  $\zeta$ -Potential. Der Mechanismus der Tröpfchenaufladung mit den sich ausbildenden Grenzschichten ist Abbildung 8 zu entnehmen.

Die Emulgatormoleküle liegen dabei dissoziiert vor (8 A). Im nächsten Schritt werden nun die, in der wässrigen Phase gelösten Kationen von der jetzt negativen Oberfläche angezogen. Es bildet sich die sogenannte elektrische Doppelschicht, auch als Helmholtz-Schicht bezeichnet, aus. (8 B).

Dieser Vorgang führt zu einer Verarmung an Kationen in der, sich der Phasengrenze anschließenden Volumenschicht. Dadurch entfernt sich diese von dem Zustand der Elektroneutralität. Im Anschluss dazu, kann sich in diesem Bereich eine diffuse Ionenwolke ausbilden. Sie wird als Stern-Schicht bezeichnet und weist ein Potential senkrecht zur Grenzschicht auf. Schematisch wird dies in Abbildung 8 C dargestellt.

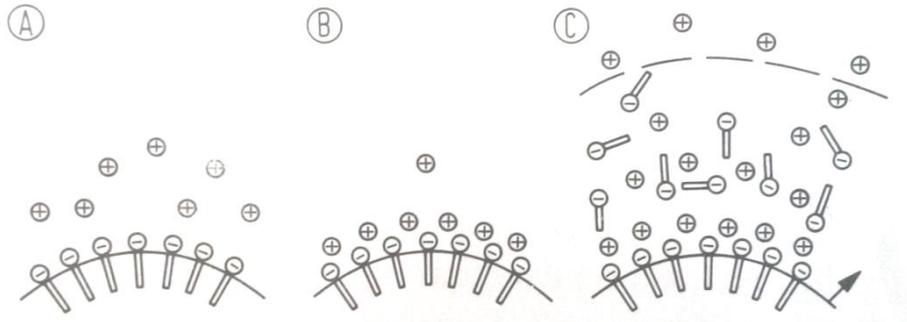


Abbildung 8: Schematische Beschreibung der Aufladung der Emulsionströpfchen und der damit verbundenen Entstehung des  $\zeta$ -Potentials [4]

Allgemein gilt eine Emulsion dann als stabil, wenn dem Bestreben der Koaleszenz der Tröpfchen eine ausreichend große Energiebarriere entgegensteht.

Um den bekannten Phänomenen einer Phasenseparation entgegen zu wirken müssen allgemein folgende Kriterien erfüllt werden: [4] [5] [12]

- Koagulation/Aggregation  $\Rightarrow$  repulsive Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen
- Koaleszenz  $\Rightarrow$  stabiler Film zwischen den Tröpfchen
- Aufrahmen/Sedimentation  $\Rightarrow$  Dichteunterschied der beiden Phasen möglichst gering
- Ostwald-Reifung  $\Rightarrow$  Geringe Löslichkeit der dispersen Phase in Dispersionsmittel
- möglichst monodisperse Emulsion

Versuche, die Stabilität von Emulsionen mathematisch zu beschreiben wurde von den Herren Derjagui-Landau-Verwey und Overbeck in den Jahren 1939 bis 1945 unternommen. Ihre Ergebnisse wurden in der nach ihnen benannten DLVO-Theorie zusammengefasst.

Diese basiert im Wesentlichen auf der Interaktion der elektrostatischen Abstoßung der sich ausbildenden ionogenen Schichten zwischen zwei Teilchen gleichnamiger Ladung und den attraktiv wirksamen van der Waals-Kräften. In Abbildung 9 wird dieser

Zusammenhang graphisch veranschaulicht. Dargestellt sind die drei Arten der Wechselwirkungsenergien in Form einer Funktion des Abstandes  $d$ , zweier Emulsionströpfchen zueinander. Dabei beschreibt die Kurve  $V_R$  die Abstoßung,  $V_A$  die Anziehung und  $V_T$  die Summenkurve aus beiden. Das schwach ausgeprägte sekundäre Minimum begünstigt eine entsprechende Annäherung. Wird der Abstand infolge einer ansteigenden potentiellen Energie weiter reduziert, muss Arbeit in das System eingebracht werden. Nach überschreiten des Maximum  $V_M$  tritt Koaleszenz der Teilchen ein. Um eine vollständige Stabilisierung der Emulsion zu erreichen, ist das Minimum zu eliminieren. Hierzu ist das elektrostatische Potential der Teilchenoberflächen anzuheben.

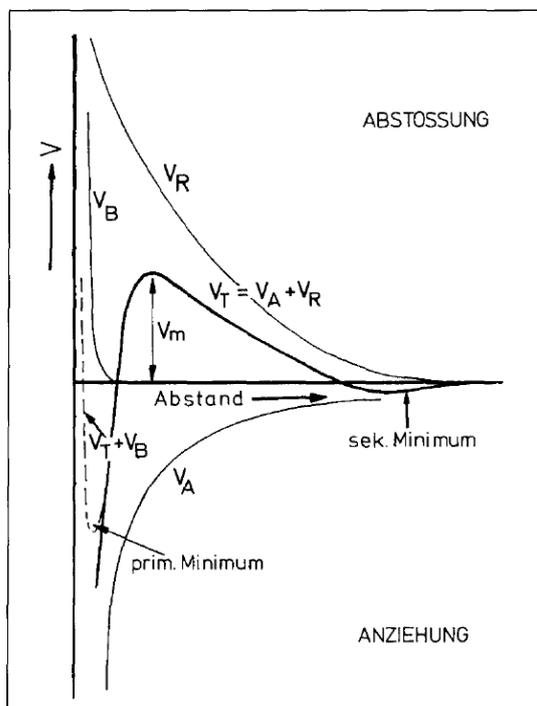


Abbildung 9: Potentialverlauf zwischen zwei geladenen Teilchen unter Ausbildung eines primären und sekundären Minimums infolge der Überlagerung der Repulsionsenergie  $E_R$  und der van der Waals-Attraktion  $E_A$  [5]

Neben der Stabilisierung auf Basis elektrostatischer Wechselwirkungen, gibt es weitere Mechanismen die eine Emulsionsstabilisierung begünstigen. Emulsionen vom O/W-Typ bilden über ihre, in die Wasserphase ragenden polareren Gruppen, Solvathüllen aus. Durch diese umspannende Hydrathülle, kommt es zu einer Distanzierung der Tröpfchen. Nichtionische, hochoxethylierter Tenside mit langen Ketten, die weit aus der Grenzschicht herausragen, stellen ebenfalls eine Variante dar. Begünstigt wird dieser Effekt noch zusätzlich über die freie Drehbarkeit der Ethylenoxidketten. Nähern sich zwei so stabilisierte Tröpfchen einander an, beginnen sich die Ketten zu durchdringen, welche dadurch gestaucht werden. Eine weitere

Annäherung der Tröpfchen wird somit verhindert. Es bildet sich eine sterische oder entropische Stabilisierung aus - Abbildung 10. [5]

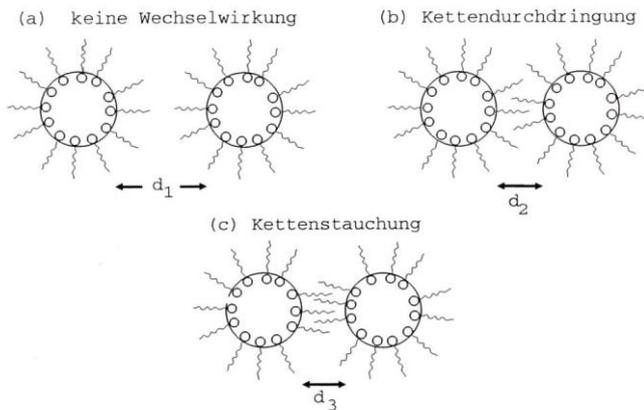


Abbildung 10: Darstellung der sterischen Stabilisierung anhand der Durchdringung der Kohlenwasserstoffketten am Beispiel einer W/O-Emulsion [5]

Eine weitere Form Emulsionen zu stabilisieren, besteht in der Möglichkeit flüssig-kristalline Mischphasen auszubilden. Sie entstehen vordergründig in Systemen mit hohen Emulgatorkonzentrationen durch aggregierenden der grenzflächenaktiven Verbindungen an der Tröpfchenoberfläche. Damit einhergehend folgt eine deutliche Erhöhung der Viskosität, was ebenfalls unterstützend wirkt. Die Gelbildung wird, durch die bereits erwähnte Hydratisierung oder Solubilisierung der hydrophilen Emulgatorsegmente hervorgerufen. Zusätzlich zum Tragen kommt dabei eine entsprechend variierende, im Idealfall alternierende oder syndiotaktische Positionierung der Tensidmoleküle auf der Tröpfchenoberfläche. Die Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen kann zusätzlich forciert werden. Hierfür sind geeignete Lösungsvermittler wie beispielsweise Alkohole mittlerer Kettenlänge zu verwenden. [4][5][6]

Als weitere stabilisierende Faktoren können noch die Temperatur, sowie der pH-Wert angeführt werden.

Die Stabilität technischer Emulsionen ist entsprechend ihrer Anforderungen ausgelegt. Diese müssen bereits während der Formulierung und der damit verbundenen Auswahl an Stabilisatoren wie Emulgatoren, Co-Solventien, Schutzkolloiden, Polymeren etc. berücksichtigt werden. [4] [5] [12]

### 3.2 Emulgatoren

Die Emulgatoren bewirken die Verteilung einer der Phasen in der anderen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung. Weitere ihnen zugeschriebenen Aufgaben wurden bereits dargelegt.

Allen Emulgatormolekülen gemein ist ihre Sequenzierung in einen hydrophoben Kopf und einen hydrophilen Schwanzteil (Abbildung 6). Durch diese Aufteilung verfügen solche Verbindungen über ein Lösungsvermögen sowohl in polaren, protischen Medien wie auch unpolaren, organischen Flüssigkeiten.

Während der unpolare Teil eigentlich immer aus einer apolaren Kohlenwasserstoffeinheit auf Basis von Aliphaten oder Aromaten besteht, variieren die polaren Kopfgruppen. Diese werden beispielsweise durch salzartige Gruppen dissoziierter organischer Säuren, oder durch eine Anhäufung von Sauerstoff haltigen Monomereinheiten, wie OH-Gruppen oder CH<sub>2</sub>-O - Einheiten gebildet.

Gemäß ihrer „Funktionalität“ erfolgt daher auch eine Zuordnung dieser grenzflächenaktiven Verbindungen - Abbildung 11. [6]

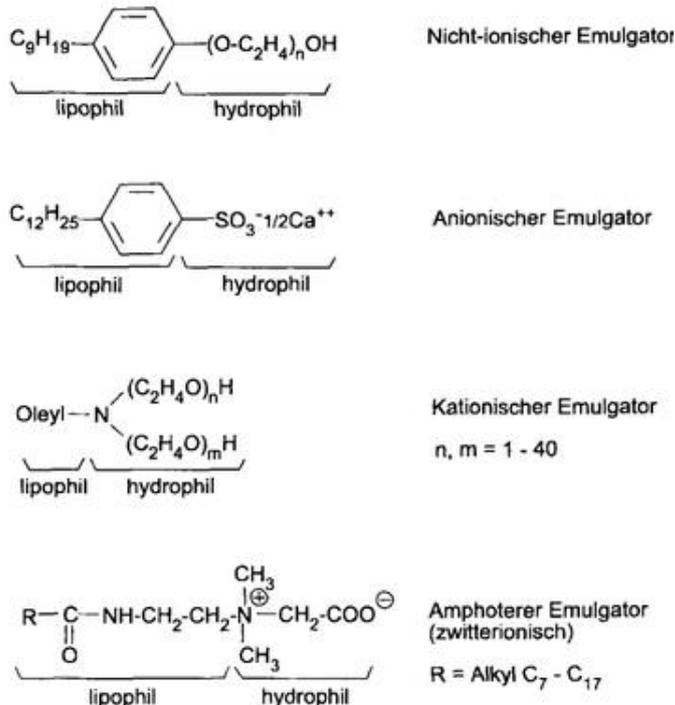


Abbildung 11: Beispiele für Emulgatoren in Abhängigkeit ihrer Kopfgruppe [6]

Weisen die zu emulgierende Substanz und der potentiell in Frage kommende Emulgator eine wesentliche Ähnlichkeit in ihrer Konstitution auf, so kann von einer Eignung ausgegangen werden.

Dieser Vorgang lässt sich durch das System nach Griffin vereinfachen. Das von Griffin entwickelte System beruht auf der Zuordnung einer dimensionslosen Zahl im Bereich von 0 bis 20. Sie gibt Aufschluss darüber, ob ein Emulgator eher in Wasser oder doch lieber bevorzugt in Öl löslich ist. Der HLB-Wert berechnet sich dabei nach Griffin wie folgt:

$$\text{HLB - Wert} = 20 \cdot \frac{M_H}{M} \quad \text{Gleichung 2}$$

Gemäß Gleichung 2 wird also der Anteil des Moleküls errechnet, der nach Orientierung an der Tröpfchenoberfläche, in die wässrige Phase zeigt. Der Quotient  $\frac{M_H}{M}$  beschreibt das Massenverhältnis der hydrophilen Kopfgruppe zur Gesamtmasse des Moleküls.

Die Zahlenwerte von 0 bis 9 sind kennzeichnend für öllösliche, hydrophobe Substanzen. Die Zahlen 11 bis 20 stehen dem gegenüber für bevorzugt wasserlösliche Produkte und Verbindungen. Mit der Zahl 10 wird demnach die Mitte, das sogenannte hydrophil-lipophil Gleichgewicht - auch HLB (Hydrophobic-Lipophilic-Balance), markiert. Solche Tenside sind somit, in Abhängigkeit ihrer Molmasse, zu je gleichen Teilen vollständig in den beiden Phasen orientiert. Gemäß dieser Skala lassen sich die Emulgatoren nun entsprechend ihrer Wirkung einteilen (Tabelle 2). [4][6]

Tabelle 2: Emulgatoren und HLB-Wert [6]

|                            | <b>HLB-Wert</b> | <b>Wirkung</b>    |
|----------------------------|-----------------|-------------------|
| lipophil<br>↓<br>hydrophil | 0 – 3           | Entschäumer       |
|                            | 3 – 8           | W/O Emulgator     |
|                            | 7 – 9           | Netzmittel        |
|                            | 8 – 18          | O/W Emulgator     |
|                            | 11 – 15         | Waschmittel       |
|                            | 15 – 18         | Lösungsvermittler |

Da es sich bei dem HLB-System um ein rein empirisches Konzept handelt, ist es somit frei von jeglicher physikalischen Grundlage. Eine recht gute Übereinstimmung weist es für die Gruppe der nichtionischen Tenside auf. Für ionogene Emulgatoren ist es nicht ohne Weiteres einsetzbar. Hierfür ist die Erweiterung der Gleichung 2 durch die Einführung eines entsprechenden Korrekturfaktors notwendig.

Unter Verwendung eines Korrekturfaktors C können nun auch die HLB-Werte ionischer Amphiphile, sowie Polyglykoether entsprechend Gleichung 3 berechnet werden.

$$\text{HLB - Wert} = 20 \cdot \frac{M_H}{M} + C \quad \text{Gleichung 3}$$

Das Vorzeichen des Korrekturfaktors gibt Aufschluss, wie sich der HLB-Wert bezüglich seines Verhältnisses verändert. Bei negativen Werten verringert sich der HLB-Wert. Die Wirkung des Emulgators ist also zu einer höheren Hydrophobie hin verschoben. Positive Vorzeichen erhöhen den HLB-Wert und dem entsprechend zu einer stärkeren Hydrophilie.

Eine Übersicht der Größenordnung möglicher Korrekturfaktoren in Abhängigkeit der Stoffgruppe ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Korrekturfaktoren C nach Griffin [6]

| Emulgatoren                                       | C    |
|---|------|
| aliphatischer Polyglykoether                      | -1,2 |
| aromatischer Polyglykoether mit einer Alkylgruppe | -1,9 |
| aromatischer Polyglykoether mit zwei Alkylgruppen | -4,4 |
| Ethanolaminsalze der n-Dodecylbenzolsulfonsäure   | +2,1 |
| Natriumsalze von n-Alkylsulfonaten                | +5,5 |
| Natriumsalze von n-Alkylsulfaten                  | +6,0 |

Unter Verwendung mehrerer Emulgatoren in einem Gemisch lässt sich der HLB-Wert dieser Mischung  $HLB_{Mi}$  additiv berechnen. Mit  $g_i$  ist der Massenanteil der jeweiligen Komponenten in der Gesamtmasse der Mischung beschrieben.

$$HLB_{Mi} = HLB_{M1} \cdot g_1 + HLB_{M2} \cdot g_2 + \dots + HLB_{Mi} \cdot g_i \quad \text{Gleichung 4}$$

Basierend auf der einfachen Handhabung dieses Konzepts und den Erfahrungen daraus, hat es sich bewährt, den zu emulgierenden Stoffen oder Zubereitungen ebenfalls einen solchen Wert zuzuordnen. Somit erfolgte eine weitere Hilfestellung bei der Auswahl geeigneter Emulgatoren.

Der HLB-Wert ist kein absolutes Maß für die Charakterisierung einer Emulsion. Durch seine rein empirische Herleitung sind keine Aussagen über eine mögliche, durch den Emulgator hervorgerufene Stabilisierung der Emulsion erlaubt. [4] [6]

### 3.3 Korrosionsschutz durch Hohlraumwachse

Der Hauptteil der Forschungsarbeit zielt darauf das Verständnis der wachsbasierenden Emulsion detailliert zu beschreiben. Daher soll auf den eigentlichen Zweck dieses Systems als Korrosionsschutzmaterial kurz eingegangen werden.

### 3.3.1 Korrosion von Metallen – eine kurze Einführung

Unter Korrosion, abgeleitet vom lat. *corrodere* = zersetzen, zerfressen, zernagen, versteht man gemäß DIN EN ISO 8044 (früher DIN 50900) die: Zitat: „Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung.“ [13]

Diese Reaktion bewirkt dabei eine messbare Veränderung des zugrundeliegenden Werkstoffes. Damit verbunden ist oftmals eine Beeinträchtigung oder aber der Verlust der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems. [13]

Der Ablauf der atmosphärischen Korrosion von Eisenmetallen, unter Anwesenheit einer begrenzten Elektrolytmenge zeigt Abbildung 12, unter Ausbildung eines Lokalelements.

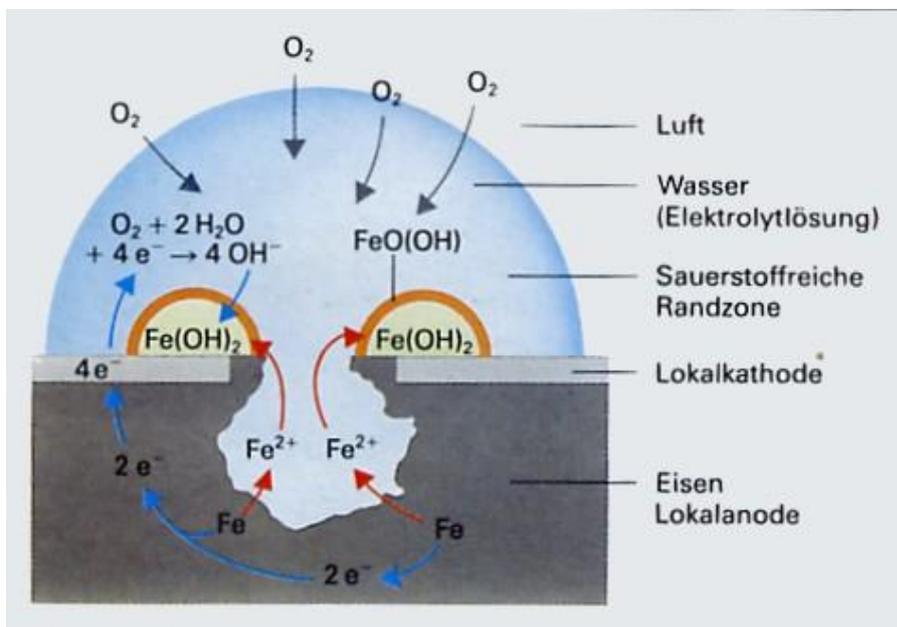


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Korrosionsvorgänge auf Eisenmetallen unter einem Wassertropfen [14]

Bezogen auf die Praxis, kommt es z.B. in der ausklingenden trockenen Winterperiode eines Jahres zur Deposition von Salzkristallen in den Hohlräumen einer Karosserie. Während der nächsten Fahrten bei hohen Feuchtegehalten der Umgebungsluft, bilden sich durch die hygroskopische Wirkung des NaCl-Kristalls Elektrolyte. Das Eindringen von Wasser in eine Karosserie kann aber genauso durch Regen, Spritzwasser, schmelzenden Schnee, salzhaltige Nebel in Küstennähe oder Kondensation bei Temperaturabfall erfolgen. Die salzartigen Verunreinigungen erhöhen die Leitfähigkeit des Wassers durch die Bildung von Ionen. Betrachten wir die Korrosion von Stahl, so verfügen zwei Ionen über eine besonders hohe Aggressivität gegenüber diesem Werkstoff. Dies sind das in den Streusalzen enthaltene Chlorid-Ion ( $\text{Cl}^-$ ) und das in

Sulfaten enthaltenen Sulfat-Ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ihr Vorkommen ist dabei stark von der geografischen Lage abhängig. [15] [16]

Bedingt durch den Gehalt an Sauerstoff in der Atmosphäre, setzt nach der Elektrolytbildung die namensgebende atmosphärische Korrosion von Stahlsubstraten ein. Durch Zutritt von Sauerstoff an der Grenzschicht zwischen Metall und Elektrolyt bilden sich in unmittelbarer Nachbarschaft eine Lokalanode und ein Lokalkathode aus. [16]

Die jeweiligen Bereiche sind durch die, an ihnen ablaufenden chemischen Reaktionen charakterisiert.

An der Anode geht das Material unter folgender Reaktion in Lösung:



Reaktion 1: Anodenreaktion bei der atmosphärischen Korrosion [17]

Die aus der Reaktion 1 freigesetzten Elektronen wandern durch das Substrat an die Kathode, wo sie zur Reduktion des eindiffundierten Sauerstoffs benötigt werden. Durch die Anwesenheit von Wasser kommt so zur Bildung von Hydroxylionen.



Reaktion 2: Kathodenreaktion mit Sauerstoffreduktion und Hydroxylionen-Bildung [17]

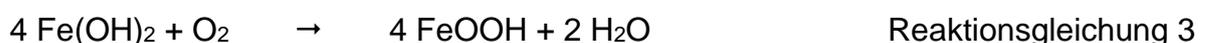
Dabei stellt der Sauerstoff-Antransport, also dessen Diffusion durch den Elektrolytfilm, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Somit korreliert die Filmdicke der wässrigen Salzlösung direkt mit der Korrosionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsprodukte an Eisen- und Hydroxylionen sind unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe äquivalent.

Über die Reaktion der beiden, nun löslichen Produkte der jeweiligen Teilreaktionen, bildet sich Eisen-II-hydroxid.



Reaktion 3: Bildung von Eisenhydroxid aus den Produkten der Teilreaktionen [17]

Über einen ungehinderten Zutritt von Sauerstoff wird das im Eisen-II-hydroxid enthaltene Eisen zum Eisen-III aufoxidiert. Es bildet sich  $\text{FeOOH}$ .



Reaktion 4: Aufoxidation des Eisenhydroxids und der Bildung von Rost [17]

Diese Verbindung wird allgemein als Rost bezeichnet und sorgt für die typisch rötliche Färbung korrodierter Eisenmetalle.

Über den beschriebenen Mechanismus sind keine ausreichend dichten Schichten an FeOOH zu erzielen. Es wird keine Passivierung des darunterliegenden Materials erreicht. Ein weiterer zyklischer, freier Zutritt von Wasser, salzartigen Verunreinigungen und Luftsauerstoff, schädigt kontinuierlich den Werkstoff. Besonders auffällig ist dies bei älteren Korrosionsschäden, die ein verstärktes Wachstum in die Tiefe des Materials aufweisen. Dies tritt häufig in Zusammenhang mit schlecht belüfteten Schattenbereichen, unter aufgetragenen Schutzschichten auf. [17]

### 3.3.2 Wässrige Hohlraumkonservierung – Aufbau und Funktionsprinzip

Allgemein setzt sich eine wHRK wie folgt zusammen: [1] [2]

Tabelle 4: Allgemeine Übersicht über die Bestandteile einer wHRK [1] [2]

| Bestandteil   | Funktion   |
|---|--|
| Harze <sup>1</sup>  | Filmeigenschaft, Härte   |
| Inhibitoren <sup>2</sup>  | Korrosionsschutz   |
| Metallseifen <sup>3</sup>   | Filmhaftvermögen   |
| Wachse <sup>4</sup>   | Wassersperre, Thixotropie  |
| Mineralöle <sup>5</sup>   | Wassersperre, Viskosität   |
| grenzflächenaktive Stoffe <sup>6</sup>  | Grenzflächenvermittlung, Rheologie, Trocknung, Oberflächenspannung, Kriechvermögen |
| Lösungsmittel –Wasser <sup>7</sup>  | Viskosität   |
| pH – Stabilisatoren <sup>8</sup>  | Grenzflächenvermittlung, Emulsionstabilisierung                                    |
| Biozide <sup>9</sup>  | Haltbarkeit  |
| <sup>1</sup> [11] [13] [26] [50] [63] [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70] [71]<br><sup>2</sup> [36] [40] [42] [70] [74] [75]<br><sup>3</sup> [11] [36] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51]<br><sup>4</sup> [6] [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41] [42]<br><sup>5</sup> [13] [21] [22] [23] [24] [25] [26]<br><sup>6</sup> [52] [53] [54]<br><sup>7</sup> [11] [13] [19] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62]<br><sup>8</sup> [11] [19] [48] [55] [72] [73]<br><sup>9</sup> [13] [19] [50] [77] |  |

Die Materialien sind thixotrop eingestellt und daher in der Lage, nach Applikation und Deposition auf den Flächen der jeweiligen Konstruktion, zusammen zu fließen und in die dünnsten Spalten und Falze zu penetrieren. Dies setzt eine entsprechende Penetrationsfähigkeit der Materialien voraus, welche diese befähigt in noch so feine Ritzen zu kriechen. Begünstigt wird diese Eigenschaft durch eine herabgesetzte Oberflächenspannung und ihrer Kapillarität. [2]

Die Materialeigenschaften, der dieser Arbeit zugrundeliegenden wHRK, sind in Tabelle 5 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht der Materialeigenschaften einer wässrigen Hohlraumkonservierung am Beispiel eines Pfänder-Produktes [20]

| Prüfung  | Ergebnis   |
|--|--|
| Farbe  | Beige  |
| Feststoffgehalt  | > 55 %   |
| Viskosität / 23 °C   | 50 mPa·s ± 15 mPa·s  |
| Dichte / 15 °C DIN EN ISO 12185  | 0,960 g/cm <sup>3</sup> ± 0,05 g/cm <sup>3</sup>               |
| Trocknungsdauer  | nach 30 min Berühren erlaubt                                   |
| Kälteflexibilität (30 mm-Dorn, -30 °C)   | i.O. keine Risse, kein Haftungsverlust                         |
| Laufstrecke (LS) / 23 °C; r.F. 50 ± 5 % (0,1 mL)                               | 25 cm ± 5 cm   |
| Lackverfärbung   | keine  |
| Wärmestandfestigkeit   | 105 °C, i.O.   |
| Salzsprühtest DIN EN ISO 9227<br>Korrosionsprüfung (keilförmige Flanschbleche) | 50 µm, 480 h: keine Korrosion<br>mind. 1680 h: keine Korrosion |
| Kriechvermögen / Penetration   | 100 µm-Spalt: ≥ 60 mm  |

Die Hauptaufgabe aller HRK-Systeme ist der Schutz von unbeschichteten Metalloberflächen schwerzugänglicher, von der KTL-Beschichtung abgeschirmten Hohlräume im Inneren der Karosserie. Es gilt vefahrensbedingt unbeschichtete, blanke und damit ungeschützte Metalloberflächen, zu versiegeln. Es gilt lokale Defekte, Abplatzungen oder Risse, des vorliegenden Metallsubstrats vor korrosiven Angriffen zu bewahren. [18] Konstruktionsbedingt, sei es durch Design- oder Festigkeitsanforderungen der entsprechenden Bereiche, bilden sich an diesen Stellen während des Rohbaus Spalten, Falze, Flansche und Schweißnähte. Ein besonderes Augenmerk gilt daher eindringenden korrosiven Medien. Die entsprechenden Bereiche sind abzudecken und so vor diesen zu schützen

Gerade diese Stellen sind nur schwer für die jeweiligen Medien der Vorbehandlung, wie der Entfettung oder der Phosphatierung zu erreichen. Gleiches gilt auch für die erste eigentliche organische Schutzschicht, dem KTL. Besonders kritische Bereiche werden aufgrund der Feldlinienabschirmung des Faraday'schen Käfigs daher von diesem nicht bedeckt. Um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten, ist es notwendig hier mit geeigneten Materialien nachzukonservieren. Das „Wachsen“ mittels Sprühapplikatoren stellt im Prozess der Automobillackierung den letzten Schritt dar. Mit Hilfe spezieller Düsensysteme werden die Materialien in die zu schützenden

Hohlräume eingebracht. Dies erfolgt je nach Position vollautomatisch oder manuell durch die Werker. Im Gegensatz zu den Verfahrensschritten der Außenhautlackierung, mit dem Fokus auf Schichtdickengenauigkeit, Verlauf, Auftragswirkungsgrad (AWG) etc., werden die Wachse meist mit einem nicht unerheblichen Überschuss appliziert. In Abbildung 13 ist der Prozess der Karosserielackierung schematisch dargestellt. [19]

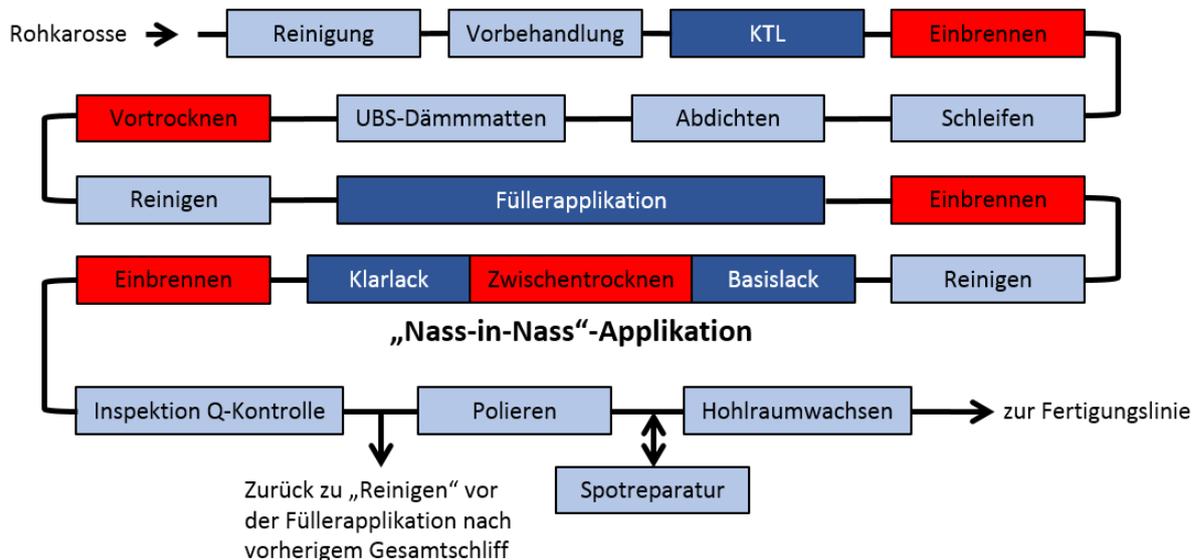


Abbildung 13: Schematisches Fließdiagramm der modernen Karosserielackierung [19]

Die Funktionsweise der Hohlraumkonservierung als Langzeitkorrosionsschutz wird von mehreren Faktoren bestimmt und zeigt eine vielschichtige Ausprägung.

Im Wesentlichen werden korrosionsverhindernde Materialein in zwei Arten unterschieden. Dies sind der aktive und der passive Korrosionsschutz. Unter aktivem Schutz werden alle Systeme verstanden, die in irgendeiner Art und Weise direkt in den Korrosionsmechanismus eingreifen. Dies kann bereits durch eine geringe Zugabe von Wirkstoffen in entsprechenden Beschichtungssystemen erfolgen. Sie sind in der Lage den anodischen oder den kathodischen Korrosionsangriff zu hemmen oder zu verhindern. Ein Beispiel für solche Inhibitoren sind z.B. hoch-basische Calciumsulfonate. Mit Hilfe ihrer polaren Kopfgruppe lagern sie sich über van-der-Waals-Kräfte in Form einer Physisorption an der Metalloberfläche an. Aufgrund der Fähigkeit der Metallatome mehrerer dieser polaren Moleküle adsorptiv an sich zu binden, bilden sich monomolekulare, homogene Filme mit dichter Packung. Deren Schutzfunktion basiert auf einer Verdrängung von grenzflächig gebundenem Wasser. Die aus diesem Prozess hervorgehenden Schichten können bis zu einer Dicke von sechs bis acht Moleküleinheiten anwachsen. Der hier beschriebene Aufbau wird in Abbildung 14 schematisch wiedergegeben. [2]

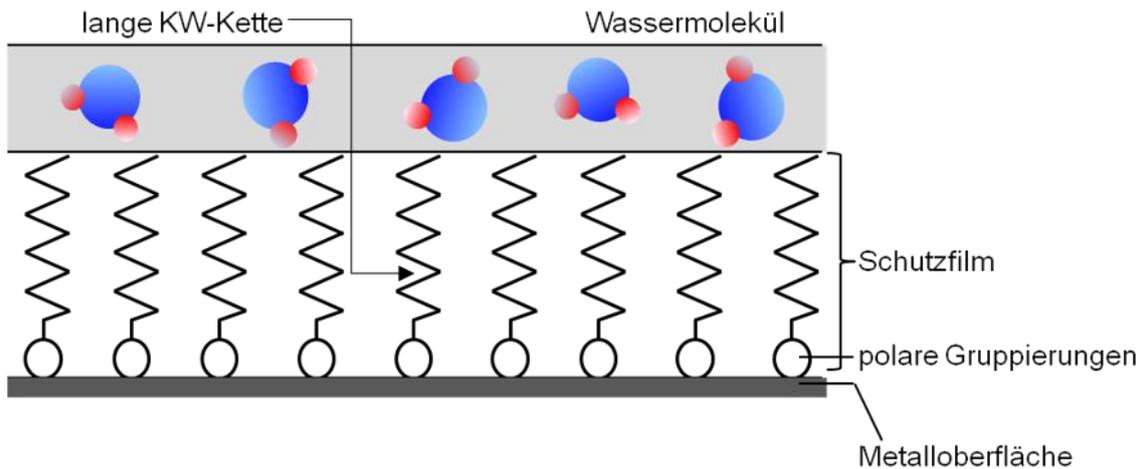


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Oberflächenbelegung aktiv agierender Korrosionsinhibitoren [15]

Durch diese Anordnung wird das darunterliegende Substrat durch die nach oben ragenden unpolaren Alkyl- oder Arylreste hydrophobiert. Es ist so gegenüber einem erneuten Eindringen polarer und mitunter korrosiver Medien geschützt. Dies geschieht durch relativ geringe Bindungskräfte um 40 kJ/mol. Dies verdeutlicht, wie empfindlich diese Schichten gegenüber äußeren mechanischen Angriffen, wie z.B. dem Reinigen und Polieren solcher Oberflächen sind. Dies birgt ebenfalls eine Schwierigkeit bezüglich der analytischen Auflösung solcher Schichten in einem Verbund bzw. einem mehrschichtigen Aufbau. [15] [17]

Auf die Vorstellung weiterer Methoden, wird verzichtet, da sie für die weitere Betrachtung nicht von Bedeutung sind.

Neben dem aktiven Korrosionsschutz wird bei den sogenannten passiven Systemen eine gänzlich andere Strategie verfolgt. Diese Materialien schöpfen ihr Potential aus der Ausbildung geschlossener und stabiler Filme. Diese verfügen über eine hohe Hydrophobie. Allein durch die Hinderung des Zutritts von Feuchtigkeit wird der Korrosionsschutz über eine Barrierewirkung erzielt. Die Bestandteile wie Wachse, Mineralöle und die Harze stehen für die Bildung ausgeprägter hydrophober Filme und damit für einen passiv wirkenden Korrosionsschutz. Das beschriebene Trocknungsproblem und verbleibenden Wassers jeglicher Art in vorhandenen Kapillaren stellt nach wie vor ein korrosionsförderndes Problem dar. So auch bei der Verwendung wässriger Hohlraumkonservierungen. Um diesem Problem entgegen zu wirken, werden, den Formulierungen gezielt geringe Mengen von Korrosionsinhibitoren zugesetzt. Diese belegen die, teilweise noch mit Wasser überzogene Oberfläche. Neben der ersten Wasserverdrängung schützen sie somit unmittelbar nach der Deposition das Substrat. Dadurch wird ein erster Angriff von

korrosionsinitiierenden Verunreinigungen bereits unterbunden bzw. verhindert. Während der nun einsetzenden Trocknung ist das zuvor noch blanke Metall über den Vorgang der Verfilmung geschützt. Somit basieren das Wirkprinzip und die Schutzfunktion der Hohlraumversiegelungen in einer gezielten Kombination von passiven und aktiven Wirkmechanismen. [2] [15]

## **4 Systemcharakterisierung anhand typischer analytischer Verfahren und Methoden**

Im vorliegenden Kapitel soll versucht werden, die bisher unbekannte Morphologie der wässrigen Wachsdispersionen zu untersuchen.

Der aktuelle Kenntnisstand bzw. die Möglichkeiten das System theoretisch zu beschreiben, stützen sich auf die Ergebnisse rheologischer Untersuchungen. Über die Messanordnung der Rotation in einem Kegel-Platte Messsystem, konnte eine ansteigende dynamische Viskosität beobachtet werden. Dieses Verhalten ist zeitabhängig. Mit Hilfe oszillierender Methoden wurde es möglich dem Material einen Gel-artigen Charakter nachzuweisen. Zeitlich betrachtet bildet das System eine Konsistenz, ähnlich einer Mayonnaise aus. Diese stellt eine Öl in Wasser Emulsion (O/W) im eigentlichen Sinn dar und steht damit im Widerspruch zu einer wHRK. Wird das Material durch eine äußere Kraft wie z.B. durch schütteln oder extremem Druck mechanisch beansprucht, verflüssigt sich die Matrix. Sie wird wieder fließfähig. Dieses Verhalten ist maßgebend und auch so erwünscht. Das Material muss für seine korrosionsschützende Funktion in die unbeschichteten Hohlräume penetrieren können. Dies ist nur durch eine sehr niedrige Viskosität sicherzustellen. Im Anschluss, also in erneuter Ruhe, bildet das zuvor gestresste Material erneut diesen Gelzustand aus. Es dickt somit wieder nach. Dieses Phänomen ist die Schlüsseleigenschaft des hier betrachteten Systems. Durch sein Gel-artiges Verhalten werden die wachsartigen Komponenten in der Wasser-Phase stabilisiert. Eine Phasenseparation zwischen der emulgierten und der kontinuierlichen kann für das System nicht festgestellt werden. Klassische Emulsionen werden daher entsprechend stabilisiert, um eine Phasentrennung zu unterdrücken. Die Öl-Phase kann infolge dessen koagulieren, sedimentieren oder aufrahmen. Durch diese Effekte wird eine Emulsion teilweise nachhaltig und irreversibel verändert. Am Ende kann die Emulsion, wie im Fall der Koaleszenz endgültig brechen.

In Abbildung 15 werden die möglichen Destabilisierungsvarianten und deren Ursache schematisch aufgezeigt.

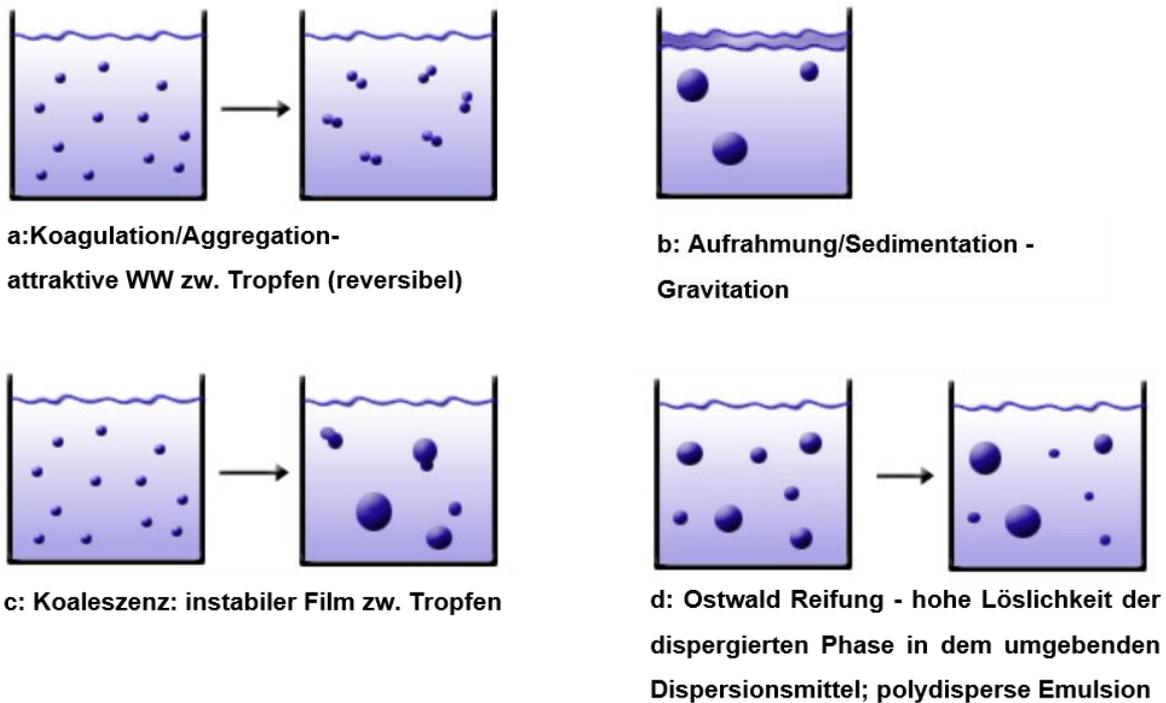


Abbildung 15: Mögliche Phasentrennung von Emulsionen - schematische Darstellung [12]

Um die aufgeführten Effekte zu reduzieren, empfiehlt es sich technische Formulierungen erneut zu homogenisieren. Vor der Applikation ist es daher notwendig diese aufzurühren.

#### 4.1 Systemstabilisierungsmechanismen der wHRK

Das hier betrachtete Material zeichnet sich durch eine hohe Langzeitstabilität aus. Zurückgeführt wird diese auf die zunehmende Viskosität, welche durch die sich bildenden inneren Strukturen postuliert wird.

##### 4.1.1 Elektrolyte

Durch die Zugabe von Salz-Lösungen, hier versucht mit einer 20 % igen NaCl-Lösung, kommt es zu einer Phaseninversion der O/W- in W/O-Emulsion. Dazu werden 5 g Elektrolyt in 100 g der wHRK, eingerührt. Der zuvor geladene Oberflächenfilm der Emulsionströpfchen wird neutralisiert und orientiert sich infolge dessen um. [4]

##### 4.1.2 pH-Wert

Das Phänomen einer Phaseninversion kann auch durch pH-Wertsverschiebung von 9,2 nach ansäuern mit 0,05 molarer HCl beobachtet werden. Fällt der pH-Wert bereits minimal in einen Bereich von  $\leq 9$  ab, invertiert das System unter Rühren unweigerlich in den Typus einer W/O-Emulsion. Diese Phaseninversion ist reversibel, wenn eine äquivalente Menge an 0,05 molarer KOH zugegeben wird. Dem System ist eine

Unempfindlichkeit gegenüber pH-Werten < 10 nachzuweisen. Hohe pH-Werte begünstigen sogar die Verdünnbarkeit mit Wasser. Eine Erklärung erfolgt über die, in den Rohstoffen enthaltenen, funktionellen Gruppen der Fett- und Sulfonsäuren. Werden diese neutralisiert, bilden sich oberflächenaktive Salze aus. Wird anschließend weiter Neutralisationsmittel zugegeben, stoßen sich die Teilchen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen stärker ab. Es entsteht ein stabilisierender Effekt. Durch die hohe Konzentration der zugeführten Protonen, erzwingen diese eine Rückbildung der vormals dissoziierten und damit polaren anionischen Kopfgruppen wie Sulfonate und Carboxylate, in die freien Organo-Säuren. Dadurch verschiebt sich das Löslichkeitsverhalten infolge des erneut vorliegenden hydrophoben Charakters der Moleküle. Die freigesetzten Organo-Säuren orientieren sich bevorzugt in die W/O-Phase. Deren ehemals emulgierende Wirkung und die damit einhergehende Systemstabilisierung gehen verloren. [4] Die Emulsion invertiert. Für die vorgestellten Versuche wurde das pH-Meter 539 der Fa. WTW verwendet

#### 4.1.3 Elektrostatische Stabilisierung

Die Erkenntnisse aus 4.1.2 weisen auf, durch anionische Tenside, stabilisierte Emulsionströpfchen hin (Abbildung 8).

Die Klärung der Stabilisierungsform soll mit Hilfe des  $\zeta$  –Potentials bestimmt und so der genaue Mechanismus aufgeklärt werden.

Elektrochemische Verfahren setzen eine Grundmobilität der geladenen Teilchen voraus. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes  $E$  an eine Messzelle, erfahren die darin enthaltenen geladenen Teilchen eine Kraft und wandern in Richtung Anode. Dies geschieht inklusive der sie umgebenden elektrisch geladenen Doppelschicht, sowie der diffusen Ionenschicht. Als Messgröße dient dabei die, nach Smoluchowski definierte Wanderungsgeschwindigkeit  $v_w$  des Emulsionströpfchen in cm/s. [4] [5] [79]

Aus dem Zusammenhang (Gleichung 5) wird eine direkte Proportionalität des  $\zeta$ -Potentials von der Wanderungsgeschwindigkeit  $v_w$  des Emulsionströpfchen deutlich. Die dynamische Viskosität  $\eta$  des Systems stellt den Widerstand dar und sollte geringgehalten werden.

$$\frac{v_w}{E} = \frac{\zeta \cdot \epsilon}{4\pi \cdot \eta}$$

Gleichung 5

Da die Ladung der Tröpfchen für die Wanderrichtung maßgeblich ist, können nicht-ionische Emulgatoren solche Messungen entscheidend beeinflussen. [4]

Die Messungen wurden mit dem Nanosizer ZS, für den Partikelgrößenbereich von 0,6 nm bis 6,0  $\mu\text{m}$  der Fa. Malvern Instruments durchgeführt. Mit der verwendeten Messanordnung lässt sich neben dem  $\zeta$  - Potential die Leitfähigkeit, wie auch die Partikelgröße bestimmen. Als Messbedingungen wurde eine Messposition von 2 mm, eine Countrate von 66,5 kcps, ein Messintervall mit 30 Zyklen, eine Dämpfung von 7 und eine Temperatur von  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  entsprechend der Standardmethode für wässrige Dispersionen vorgegeben. Diese lieferte kein aussagekräftiges Ergebnis hinsichtlich einer elektrostatischen Stabilisierung. Im flüssigen Zustand zeigt die Emulsion eine für O/W-Emulsionen recht geringe Leitfähigkeit von gerade einmal  $\kappa = 0,783\text{ }\mu\text{S/cm}$ . Die Mindestanforderung der Methode an die Leitfähigkeit beträgt  $\kappa = 1\text{ mS/cm}$ . Für eine belastbare Messung liegen nicht genug Ladungsträger vor. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen über das rheologische Verhalten erhärtet sich die bisherige Vermutung. Die emulgierte Phase liegt nicht partikulär vor. Alle bisherigen Erkenntnisse weisen im Fall der wHRK auf ein multiphasenstabilisiertes System hin. Dies ist als Ursache der sich überlagernden Effekte, bei der Signalbildung, während der Messung, aufzuführen. Sämtliche erhaltenen Ergebnisse erweisen sich für eine weitere Betrachtung als ungeeignet.

### 4.2 Bestimmung des Emulsionstyps

Aus den bisherigen Erkenntnissen ist bei der wHRK von einer W/O-Emulsion auszugehen. Dem gegenüber steht die Eigenschaft sich mit Wasser abwaschen und verdünnen zu lassen. Dieses Verhalten wird als Wasserprobe, nach Manegold als Tropfenverdünnungsmethode, bezeichnet und wird für die Einteilung des Emulsionstypus genutzt. Ein Tropfen der zu klassifizierenden Emulsion wird auf einer Glasplatte aufgetragen und anschließend mit einem Tropfen Wasser für eine O/W-Emulsion und einem Tropfen Benzol für eine W/O-Emulsion in Kontakt gebracht. Im Falle des entsprechenden Typus breitet sich die Testemulsion in dem angrenzenden Medium aus. Andernfalls zeichnet sich eine klare Phasengrenze ab. [4]

Der Test wird in modifizierter Form durchgeführt (Abbildung 16). An Stelle des Benzols wird das systemeigene Mineralöl als unpolares Mediums herangezogen.

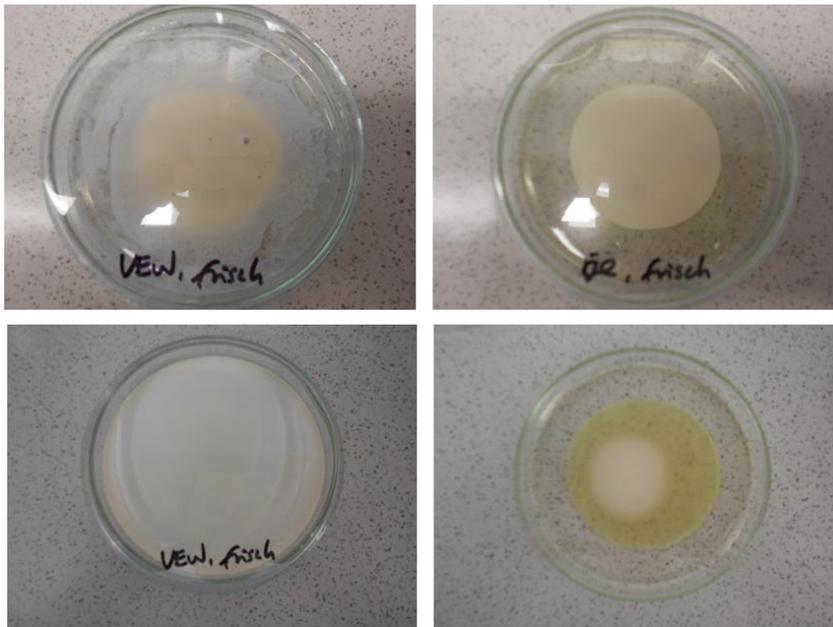


Abbildung 16: Modifizierter Test nach Manegold zur Bestimmung des Emulsionstyps

Über den Vergleich der beiden Ansätze ist die die wHRK eindeutig als O/W-Emulsion zu identifizieren.

### 4.3 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Wie aus der Literatur bekannt ist, beeinflussen die Teilchengröße und ihre Form die Viskosität entscheidend. Es gilt daher die Partikelgröße, sowie deren Dispersität zu bestimmen.

Für die allgemeine theoretische Betrachtung sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen. [49] [80] [81].

#### 4.3.1 Praktisches Vorgehen

Für das System der wHRK wird eine Partikelgrößenordnung von  $d \gg \lambda$  angenommen. Dies ermöglicht es das Fraunhofer-Prinzip anzuwenden. Über die Probenpräparation einer verdünnten Lösung, waren bereits er interessante Eigenschaften der Emulsion zu beobachten. Nach einer Zugabe von 10 Gew. % Wasser zur Vorlage bricht die Emulsion. Die koagulierten Wachspartikel lagern sich dabei am Rührgestänge ab. Vergleichend zur ursprünglichen Emulsion wird der Ansatz deutlich heller und klart auf. Durch den aufrahmenden Festkörper fällt parallel die Viskosität ab - Abbildung 17.

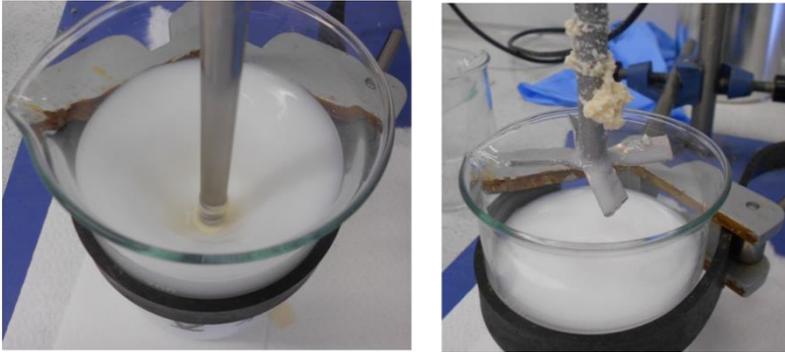


Abbildung 17: Feststellung des Aufrahmens des Festkörpers infolge der Koagulation während des Verdünnens

Da sich die Emulsion nur schwierig verdünnen lässt, werden zwei Ansätze in Erwägung gezogen:

1. Verdünnen des Systems mit Ultrazentrifugat - „Mutterlauge“, um Matrixeffekten vorzubeugen.

Dies war auf Grund der Ermangelung einer Ultrazentrifuge nicht möglich.

2. Verdünnen mittels einer schwachen Lauge.

Diese Überlegung resultiert aus den Ergebnissen unter 4.1.2

Für die Messung wird ein Tropfen der Emulsion in eine 0,05 molare ammoniakalische Lösung als Trägermedium gegeben.

Als Messgerät dient das Coulter LS 230 Small Volume Module Plus. Die Partikelgrößenverteilung wird mittels statischer Laserbeugung erfasst. Die PIDS-Daten von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  (Polarisation Intensity Differential Scattering) werden mit Hilfe des Fraunhofer - Modells, für Teilchengrößen von 0,4  $\mu\text{m}$  bis 2.000  $\mu\text{m}$ , berechnet. Unterstützt wird dies durch die Software Beckmann Coulter.

Das Ergebnis (Tabelle 6) steht in direktem Widerspruch zu der unter 4.1.3 festgestellten Beobachtung. Dieser Zusammenhang wird im weiteren Verlauf der Arbeit weiter untersucht. Die erhaltenen Partikelgrößen sind daher als grobe Orientierung zu verstehen. Für die Auswertung von, in einer Flüssigkeit dispergierten Partikeln unter 4  $\mu\text{m}$ , ist die Mie-Theorie vorzuziehen. Eine Auswertung nach Fraunhofer ist vordergründig bei festen Teilchen vorzunehmen. [49]

Tabelle 6: Partikelgrößenverteilung der wHRK

|                   |                     |          |                     | Summenverteilung |                     |
|-------------------|---------------------|----------|---------------------|------------------|---------------------|
| Volumen           | 100 %               | $d_{10}$ | 0,687 $\mu\text{m}$ | < 10 %           | 0,687 $\mu\text{m}$ |
| Mittelwert        | 1,921 $\mu\text{m}$ | $d_{50}$ | 1,771 $\mu\text{m}$ | < 25 %           | 1,143 $\mu\text{m}$ |
| Medianwert        | 1,771 $\mu\text{m}$ | $d_{90}$ | 3,364 $\mu\text{m}$ | < 50 %           | 1,771 $\mu\text{m}$ |
| Mittel/Medianwert | 1,085 $\mu\text{m}$ |          |                     | < 75 %           | 2,537 $\mu\text{m}$ |
| Maximum           | 2,017 $\mu\text{m}$ |          |                     | < 90 %           | 3,364 $\mu\text{m}$ |
|                   |                     |          |                     | < 98 %           | 4,536 $\mu\text{m}$ |

#### 4.4 Oberflächenspannung

Eine weitere physikalische Kenngröße zur Charakterisierung von Emulsionen ist die Oberflächenspannung. In der Literatur wird diese mit den Symbolen  $\sigma$  oder  $\gamma$  gekennzeichnet. [5]

Definitionsgemäß wird nach Dörfler [5] der Begriff Oberflächenspannung  $\sigma$  für die Grenzfläche flüssig/gasförmig und fest/gasförmig verwendet. Im Falle der Grenzflächen flüssig/flüssig, sowie fest/flüssig wird der Begriff Grenzflächenspannung bevorzugt. Der Begriff Grenzflächenspannung ist jedoch allgemeiner und übergreifender einsetzbar.

Gerade bei Emulsionen kann aus der Grenzflächenspannung eine Aussage über deren Stabilität getroffen werden. Deren Ausprägung wird über die, in dem System enthaltenen Tenside, charakterisiert. Je höher die durch die Grenzflächenenergie erzeugte Spannung ist, desto wahrscheinlicher ist das Bestreben eines Systems seine gesamte Grenzfläche zu reduzieren. Die Grenzflächenenergie nimmt ab. Dadurch entmischen sich unzureichend stabilisierte Emulsionen und brechen schlussendlich.

Die Begrifflichkeit der Grenzflächenphänomene flüssig/gasförmig, sowie die theoretischen Grundlagen dafür sind [5] [19] [55] [65] [83] [83] zu entnehmen.

##### 4.4.1 Grenzflächenphänomene und Kontaktwinkel

Die ins Innere der Flüssigkeit gerichtete Zugspannung herrscht auch entlang der Phasengrenzfläche. Infolge des damit verbundenen Energiegewinns des Systems verringert sich die Oberfläche. [65]

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 18 modellhaft dargestellt. [83]

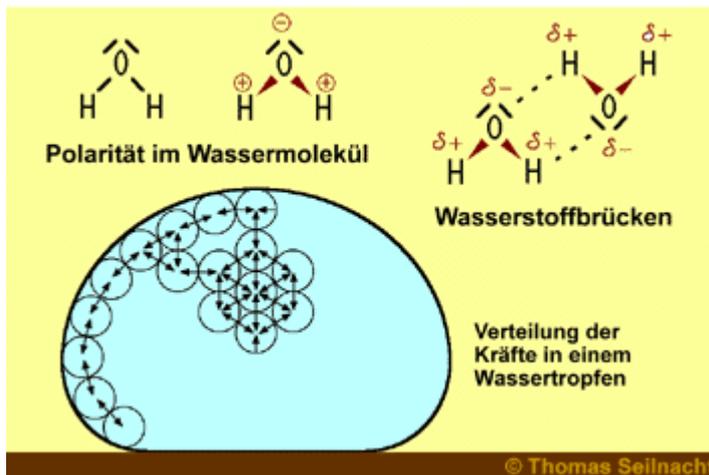


Abbildung 18: Modellhafte Darstellung der Oberflächenspannung [83]

#### 4.4.2 Benetzung und Kontaktwinkel

Die zu beschreibende wHRK muss in der Lage sein, aufgrund ihrer Rheologie in die schmalsten Spalte einer Karosse zu penetrieren. Der für die Hydrophobierung erforderliche Wachsfilm kann sich dort jedoch nur ausbilden, wenn sich das zu schützende Substrat von der Flüssigkeit vollständig benetzen lässt. Hierüber kann der sogenannte Kontaktwinkel Auskunft geben

An der Berührstelle eines Flüssigkeitstropfens auf einer Feststoffoberfläche, bildet sich ein Dreiphasensystem aus. Der Kontakt- oder Randwinkel  $\theta$  entsteht an den Grenzphasen fest/flüssig/gasförmig.

Zusammenfassend gilt: (Abbildung 16) [5]

- Vollständige Benetzbarkeit der Festkörperoberfläche durch die Flüssigkeit für  $\theta = 0^\circ$ . Die Flüssigkeit spreitet. Es bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Festkörperoberfläche aus.
- Benetzungsspannung ist positiv für  $\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ): Die Flüssigkeit benetzt die Festkörperoberfläche.
- Benetzungsspannung ist negativ für  $\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ). Die Festkörperoberfläche wird gar nicht oder nur sehr unvollständig durch die Flüssigkeit benetzt. Grenzfall bei  $\theta = 180^\circ$ , wobei die Festkörperoberfläche durch die Flüssigkeit nicht benetzt wird.

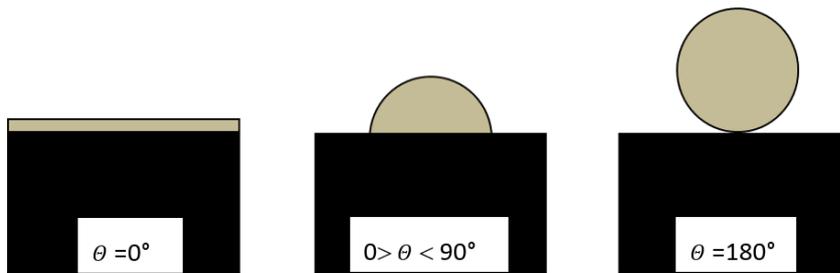


Abbildung 19: Verhalten einer Flüssigkeit in Abhängigkeit des sich bildenden Randwinkels auf einer Festkörperoberfläche [5]

### 4.4.3 Eigenschaften der Kontaktwinkelmessung

Die Problematik, welche bei der Kontaktwinkelmessung auftritt, ist deren Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit. Dabei spielt die Rauheit, des zu verwendenden Messkörpers, eine entscheidende Rolle. Für eine aussagekräftige Messung ist eine ideal glatte und homogene Oberfläche, frei von aufgerauten Stellen oder adsorbierten Fremdstoffen, zwingend erforderlich. Oberflächenfehler sind daher so gering wie möglich zu halten. Nur dann gilt der zu betrachtende Gleichgewichtsrandwinkel als identisch.

Diese Eigenheit wird gezielt bei der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy für die Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ausgenutzt.

### 4.4.4 Messanordnung und Ergebnisbetrachtung in Bezug auf die wHRK

Die Oberflächenspannung kann mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt werden. Diese gilt es, auf das jeweilige System und den sich ausbildenden Phasengrenzen, anzupassen. Für die Messung der Oberflächenspannung wHRK wurde die Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy verwendet.

Diese Methode basiert vereinfacht ausgedrückt auf einer Kraftmessung. Dabei wird das Benetzungsgleichgewicht zwischen der Grenzfläche des Feststoffplättchens und der Flüssigkeit ausgenutzt. Das eingesetzte Plättchen besteht dabei meist aus Glas oder Platin und verfügt über eine Dicke von nur wenigen 100  $\mu\text{m}$ . Der schematische Aufbau ist Abbildung 20 zu entnehmen. Entsprechende Beschreibungen sind [5] [10] zu entnehmen.

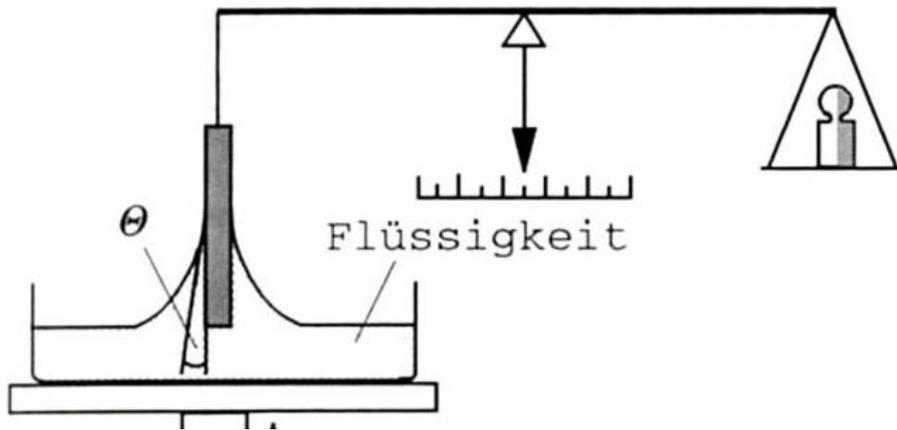


Abbildung 20: Messtechnischer Aufbau der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy [10]

Um auf dem Prüfkörper eine vollständige Spreitung zu realisieren muss der Kontaktwinkel gegen Null gehen. Hierzu wird die Oberfläche des Prüfkörpers leicht aufgeraut (Abbildung 21). [10]

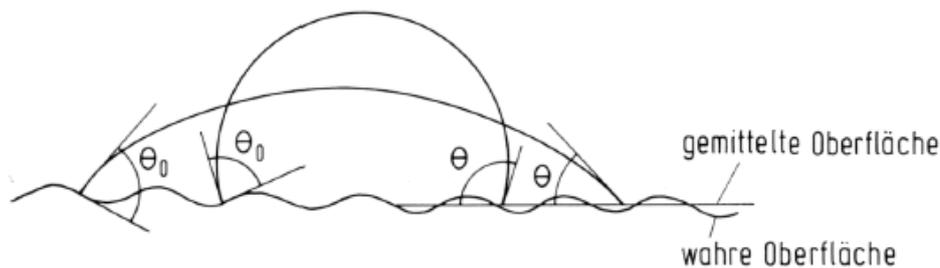


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ausbildung des Randwinkels auf einer rauen Oberfläche [10]

Mit der, auf Platinplättchen erfahrungsgemäß vorherrschenden, aufgerauten Oberfläche, und einem Kontaktwinkel von  $\theta = 0$ , lässt sich folgender Zusammenhang aufstellen:

$$\sigma_{lg} = \frac{K_{\sigma}}{U} \quad \text{Gleichung 6}$$

Neben der Kraft  $\vec{K}_{\sigma}$ , welche das Plättchen in die benetzende Flüssigkeit zieht, geht die Masse des Plättchens ( $m_p \cdot g$ ) und sein Umfang  $U$  in die Betrachtung ein. Bei der Messanordnung der Wilhelmy-Methode bilden sich während der Messung keine neuen Grenzflächen. Es handelt sich um eine statische Methode. Dadurch sind zeitabhängige Prozesse innerhalb der Ober- und Grenzfläche von Flüssigkeiten zu verfolgen.

Die Aufnahme der Oberflächenspannung der wHRK erfolgte mit einem Messgerät der Fa. Krüss bei einer Temperatur von 23 °C. Während der ersten Messungen wurde festgestellt, dass die voreingestellte Empfindlichkeit von 0,08, auf 0,02 abzusenken ist.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 22 lässt einen asymptotischen Verlauf auf einen Plateau-Wert hin erkennen.

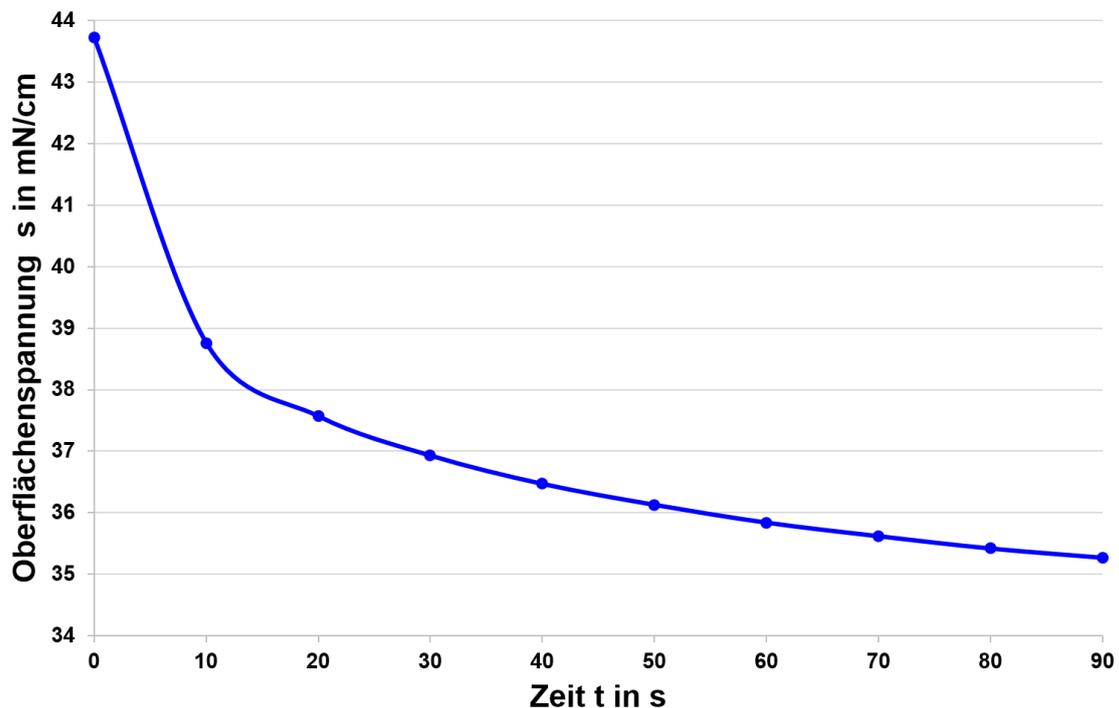


Abbildung 22: Verlauf der Oberflächenspannung  $\sigma$  der wHRK in Abhängigkeit der Zeit

Typisch für die Emulsion ist der Endwert der Oberflächenspannung von  $\approx 35$  mN/cm. Die Emulsion lässt sich über einen Vergleich des Messwerts mit den Oberflächenspannungswerten von Wasser ( $\sigma = 72,8$  mN/cm) und einigen Standardlösemitteln der Lacktechnologie [11] grob einordnen. Tendenziell kann die Oberflächenspannung der wHRK, im Bereich eines organischen Lösemittels, angegeben werden. Durch den Einsatz von Emulgatoren ist der Wert von Wasser nahezu halbiert worden. Dies spielt in Bezug auf die Applikation eine wesentliche Rolle und weist darauf hin Metallsubstrate gut zu benetzen.

In Abbildung 23 ist der experimentell ermittelte Verlauf der Oberflächenspannung der wHRK in Abhängigkeit der Temperatur von  $\vartheta = 0$  °C bis 50 °C dargestellt. Die Oberflächenspannung der wHRK entwickelt sich in Abhängigkeit der Temperatur mit  $\sigma = (34,5 \text{ mN/cm} \pm 1 \text{ mN/cm})$  recht konstant bis zu einer Temperatur von  $\vartheta = 30$  °C. Danach fällt die Oberflächenspannung deutlich ab. Ein Minimum von  $\sigma = 30,2$  mN/cm wird bei  $\vartheta = 45$  °C erreicht.

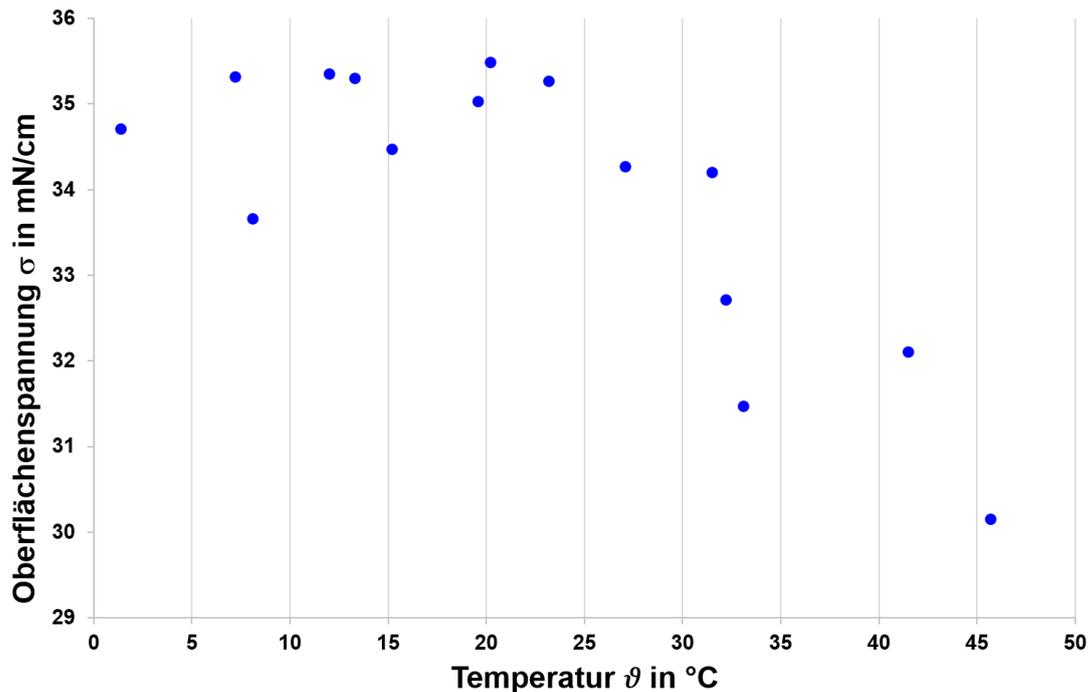


Abbildung 23: Verlauf der Oberflächenspannung  $\sigma$  der wHRK mit zunehmender Temperatur bis 50 °C

Ursächlich für diese Beobachtung kann hier über eine veränderte Löslichkeit der Tenside in der wässrigen Phase argumentiert werden. Gerade die, in der Regel gut wasserlöslichen, nicht-ionischen Tenside, lösen sich mit zunehmender Temperatur nur noch vermindert in Wasser auf. Dies resultiert aus einer reduzierten Hydrophilie durch eine abnehmende Zahl der H-Brücken zwischen dem Tensid-Molekül und Wasser. Die Anziehungskräfte der Moleküle untereinander werden durch den Energieeintrag von außen weiter geschwächt. Ab einer bestimmten Temperatur nehmen die Moleküle der Solvathülle Energie auf. Dadurch erhöhen sich die Bewegungsfreiheitsgrade. Über den Energiegewinn entmischt sich der Molekülverband, wodurch sich die Solvathülle letztendlich auflöst. Die Tensid-Moleküle werden dadurch in die Volumenphase freigesetzt. In Ermangelung ihrer polaren Hülle fallen diese aus, da sie nun wieder einen stark hydrophoben Charakter aufweisen. Für emulgierte Systeme kann dies eine Phaseninversion von einer O/W- in eine W/O-Emulsion bedeuten. Im Falle der hier verwendeten Emulsion kann aufgrund der Zusammensetzung von einem, Multiphasen stabilisierten Tensidmehrkomentensystem ausgegangen werden. Die nun wieder hydrophoben Moleküle des nicht-ionischen Tensids gehen bevorzugt in den unpolaren wachsbasierenden Festkörper über. Die Systemstabilisierung wird weiter über die anionischen Tenside aufrecht gehalten. Diese orientieren sich bei höheren Temperaturen verstärkt in der wässrigen Phase und begünstigen so den Typ der O/W-Emulsion. Der beobachtete Effekt ist auf das Temperaturverhalten der Emulgatoren

zurückzuführen. Dieser kann über die Art und die Konzentration, sowie den speziellen Eigenschaften der verwendeten Tenside begründet werden. Hierzu sei auf Lower bzw. Upper Critical Solution Temperature (LCST bzw. UCST) Verbindungen verwiesen. Gerade nichtionische Tenside und Verbindungen mit Carboxyl-, Amino-, Hydroxyl-, Ethoxy- Amid- und Mercaptogruppen neigen dazu bei bestimmten Temperaturen auszufallen. Dieses Verhalten ist über Copolymerisation zu steuern. Technisch wird dies im Bereich der Stabilisierung von Partikeln in flüssigen Medien wie bei der Strukturierung von Oberflächen mittels gezielter thermischer Initiierung genutzt. Eine gezielte Kombination grenzflächenaktiver Substanzen eröffnet einen stabilisierenden Einfluss, über die eigentlichen Phaseninversionstemperaturen der jeweiligen Spezies hinaus. Es lassen sich so völlig neue Stabilisierungsmechanismen erzielen. Die in der Literatur aufgeführten Beispiele zeigen dies anhand einfacher ternärer Systeme auf. Dörfner [5] beschreibt eine klare Bildung von O/W-Emulsionen durch bevorzugt wasserlösliche Emulgatoren. Demgegenüber stellt er die Erzeugung von W/O-Emulsionen durch Öl-affine Tenside dar. Durch eine provozierte Veränderung der Konzentration des eingesetzten Amphiphils und einer angepassten Temperatur ist es möglich beide Emulsionstypen zu bilden. [5] [6] [52] [59] [129] [130] [131]

## 5 Rheologie

Der Begriff Rheologie ist abgeleitet vom altgriechischen „rhein“ für fließen bzw. „rheos“ der Fluss und „logos“ für Lehre. Mit ihr wird die wissenschaftliche Lehre vom Fließen und dem Verformungsverhalten von Stoffen, unter einer Einwirkung von Kräften beschrieben. Diese können in Form einer Zug-, Druck-, Scher- oder Schubspannung auf ein entsprechendes System wirken. Ein paar Beispiele über die Auswirkungen einer aufgezwungenen Scherbeanspruchung auf mögliche Strukturen sind Abbildung 24 zu entnehmen. Die Rheologie wird insbesondere dort angewendet, wo die Grenzen einer physikalischen Beschreibung der Elastizität, gemäß dem Hookeschen Gesetz und den Gesetzmäßigkeiten eines idealviskosen Fließens nach Newton, erreicht werden. Über aufgenommene Fließkurven können Stoffe oder auch Gemenge, hinsichtlich ihres Verhaltens beschrieben werden. Als potentielle Einflussfaktoren gelten die Materialabhängigkeiten in Bezug auf Temperatur, Druck, Deformationsgeschwindigkeit und Zeit. [19] [57] [[79] [84] [85]

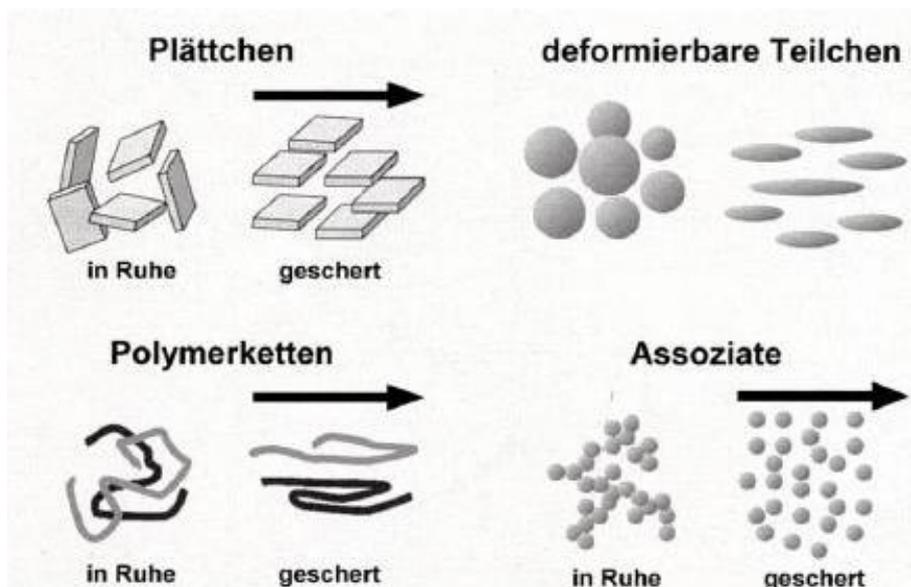


Abbildung 24: Einflussnahme der Scherung auf unterschiedliche Systeme [79]

Einleitend soll ein kurzer Exkurs erfolgen. Schwerpunktmäßig werden die Eigenschaften disperser Systeme betrachtet. Gemäß der Literatur wird die Charakteristik einer Emulsion verstärkt, von einer der beiden Phasen geprägt. [5] [6]

Es gilt darzustellen, wie deren Bestandteile, durch anwendungstechnisch orientierte Beanspruchungen, beeinflusst werden und wie sich diese global auf das Gesamtsystem auswirken.

Eine gute Möglichkeit hierzu liefert das sogenannte Phasenvolumenverhältnis oder auch Volumenverhältnis zwischen der inneren und der äußeren Phase. Dabei ist es unabhängig ob von einer O/W- oder einer W/O-Emulsion ausgegangen wird. [5] Übertragen auf den jeweiligen Typ und einem gegenseitigen Vergleich, fallen insbesondere Differenzen in der Beschaffenheit auf. W/O-Emulsionen weisen eine deutliche salbenartige Konsistenz auf. Dies ist durch die sich bildenden gelartigen Strukturen begründet. Dem gegenüber folgen die Eigenschaften von vordergründig der Charakteristik der äußeren Phase. O/W-Emulsionen verhalten sich daher in Hinsicht ihrer Viskosität eher wie eine wässrige Lösung. Wird eine partikuläre Formierung der dispersen Phase im Bereich einer Größenordnung von 1 µm bis 100 µm angenommen, kann nach Tabelle 7, eine grobe Einstufung für das zu untersuchende System ermittelt werden. [5]

Tabelle 7: Charakteristische Eigenschaften von W/O- und O/W-Makroemulsionen entsprechend dem Volumenverhältnis zwischen Dispersionsmittel und emulgierter Phase [5]

| Volumenanteil der inneren Phase in % | Eigenschaften  |
|--------------------------------------|--|
| < 30                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bildung niederviskoser Emulsionen</li> <li>• Stabilisierung durch nichtionische Tenside</li> <li>• Verwendung solcher Emulgatoren, welche die Flockung und Volumenbildung verhindern</li> <li>• Intensive und feinverteilte Emulgierung der inneren Phase durch hochtouriges Rühren</li> </ul>  |
| ≈30 - 70                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bildung hochviskoser Emulsionen</li> <li>• Anwendung von Emulgatoren, die über permanente Ladungen verfügen (Anionen- oder Kationentenside) und Adsorptionsschichten bilden können</li> <li>• Verwendung viskoser äußerer Phasen</li> <li>• Auftreten induzierter oder kontrollierter Flockung durch spezielle Zusätze</li> </ul>   |
| > 75                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Eigenschaften von Emulsionen mit geringen Emulgatorkonzentrationen</li> <li>• Auflösen des Emulgators in der inneren Phase der Emulsion mit niedrigem Volumenverhältnis führt zu niederviskosen Eigenschaften</li> <li>• Ist der Emulgator in beiden Phasen schwer oder nicht löslich, entstehen Emulsionen mit mittleren und hohen Volumenverhältnissen der inneren Phase, der Emulgator verteilt sich als fein dispergierter Stoff in der Emulsion</li> </ul> |

Das Phasenvolumenverhältnis bildet sich über den Quotienten aus innerer zu äußerer Phase gemäß Gleichung 7:

$$\phi = \frac{V_i}{V} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 7}$$

Ab einem Volumenanteil von  $V(i) = 30\%$  neigen die Tröpfchen der dispergierten Phase zu interagieren. Dadurch steigt die Viskosität merklich an. Parallel dazu weicht das Fließverhalten mehr und mehr von dem eines Newtonschen Fluides ab.

Ein, vom Newtonschen Fließen abweichendes Verhalten wird wie folgt beschrieben:  
[5] [6] [52] [84] [85]

- Strukturviskosität oder Pseudoplastizität
- Dilatanz oder Scherverdickung
- Thixotropie oder Scherverdünnung
- Rheopexie, zeitlicher Viskositätsanstieg infolge mechanischer Beanspruchung

Die jeweiligen Kurvenverläufe werden in Abbildung 25 vergleichend dargestellt. [85]

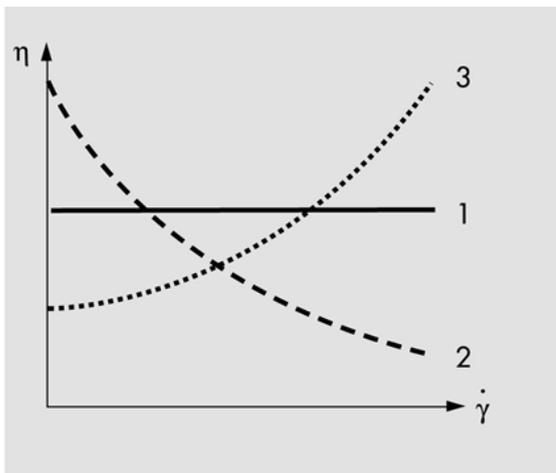


Abbildung 25: Viskositätsfunktionen ohne Fließgrenze für: (1) idealviskoses bzw. newtonsches (2) scherverdünnendes bzw. pseudoplastisches, (3) scherverdickendes bzw. dilatantes Fließverhalten in Abhängigkeit der Scherrate  $\dot{\gamma}$  [85]

Bei Werten von  $\Phi < 30\%$  werden die physikalischen Eigenschaften für das emulgierte System, vordergründig von denen des Dispersionsmittels bestimmt.

Somit ist es möglich die Emulsionstypen, grob über das Phasenvolumenverhältnis einzuteilen.

Auf eine weitere Ausführung der theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge des Fließverhaltens und der Viskosität, wird verzichtet. Für die allgemeine Beschreibung sei auf [5] [79] [84] [85] [134] verwiesen.

Zur Bestimmung des Fließverhaltens werden in der Praxis vorwiegend Rotationsviskosimeter eingesetzt. Je nach Ausführung lassen sich damit Oszillationsversuche durchführen. Um das viskoelastische Verhalten einer Probe

bestimmen zu können, ist es erforderlich angepasste Methoden für die Durchführung zu generieren.

### 5.1 Viskoelastizität

In dieser Arbeit liegt der Fokus einer Systembetrachtung auf der Annahme viskoelastischen Verhaltens innerhalb der Grenzen des Hookeschen und des Newtonschen Gesetzes. Diese sind messtechnisch mit Hilfe oszillierender Messanordnungen zu bestimmen. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen und Herleitungen sind [5] [79] [84] [85] [86] [134] zu entnehmen. Es soll daher lediglich kurz auf die Eigenheiten der, für die Strukturstärke relevanten Messgrößen, eingegangen werden.

Die Strukturstärke eines Materials definiert sich über den Gel-Charakter. Dieser ist direkt an den Speichermodul  $G'$  gekoppelt. Er ist ein Maß für die im Probenmaterial reversibel gespeicherte Deformationsenergie. Er wird auch als Realteil einer Probe bezeichnet. Diese Energie wurde durch das System während der Dauer der Scherbelastung aufgenommen und gespeichert. Sie steht nach entlasten der Probe für die Relaxation und einen erneuten Strukturaufbau des Materials wieder vollständig zur Verfügung. Er stellt einen Absolutwert für den elastischen, festkörpergeprägten Teil der Probencharakteristik dar.

Definiert wird der Speichermodul  $G'$  in Form einer Cosinus-Funktion. Er ist über die Phasenverschiebung als rein elastische Komponente einer viskoelastischen Flüssigkeit zu berechnen. [84] [85] [86]

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos\delta \quad \text{Gleichung 8}$$

Der Verlustmodul  $G''$ , auch Imaginärteil genannt, bezeichnet die rein viskose Komponente eines Materials. Er beschreibt die, in Form von innerer Reibung und Umlagerungsreaktionen, irreversibel verloren gegangene Deformationsenergie.

Der Verlustmodul lässt sich durch eine Sinusfunktion ausdrücken: [84] [85] [86]

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin\delta \quad \text{Gleichung 9}$$

Mit Hilfe dieser beiden Moduln, errechnet sich der sogenannte Verlustfaktor  $\tan\delta$  wie folgt: [84] [85]

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Gleichung 10}$$

Zusammengefasst gilt: [5] [85]

- $\tan \delta = \infty$ , wenn  $G'' \gg G'$  und  $\lim_{G'} 0$ : ideal viskoses Verhalten
- $\tan \delta > 1$ , wenn  $G'' > G'$ : vordergründiges Verhalten entsprechend einer Flüssigkeit
- $\tan \delta = 1$ , wenn  $G' = G''$ : Sol-/Gel-Übergangspunkt
- $\tan \delta < 1$ , wenn  $G' > G''$ : vordergründiges Verhalten entsprechend eines Gels/Festkörpers
- $\tan \delta = 0$ , wenn  $G' \gg G''$  und  $\lim_{G''} 0$ : idealelastisches Verhalten

Mit Hilfe des Verlustfaktors lassen sich z.B. Aushärteprozesse reaktiver Systeme ableiten.

In wie weit die wHRK mit den Methoden zu betrachten ist, gilt es heraus zu finden. Es soll überprüft werden, ob und wie der Strukturaufbau des Systems nach Belastung vorhergesagt werden kann. Der Fragestellung ob sich der Ansatz der Gel-Bildung auf das Materialverhalten anwenden lässt, wird nachgegangen.

## 5.2 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Kapitel wird das sich verändernde Fließverhalten, angelehnt an den jahreszeitlichen Zyklus, untersucht und aufgelöst. Die Rheologie des Materials resultiert aus dem Strukturaufbau und hängt damit stark von äußeren Faktoren ab.

Es ist zu ermitteln, wie sich eine variierende Auslagerungstemperatur auf die Rheologie der Emulsion auswirkt. Darüber hinaus gilt es zu überprüfen, in wie weit sich die feststellbaren Veränderungen, auf sich bildende Strukturen, zurückführen lassen. Die genauen strukturbildenden Mechanismen sind bisher noch nicht hinreichend bekannt.

## 5.3 Stand der Technik und aktuelle Situation

Die Temperaturabhängigkeit des rheologischen Verhaltens von nicht-newtonschen, nicht vernetzenden Flüssigkeiten, wird in der Literatur beschrieben [5] [6] [85]. Mit zunehmender Temperatur, so die Theorie für nicht reaktive Systeme, fällt die Viskosität ab.

Die Materialfreigabe erfolgt gemäß der Kundenspezifikation nach vorangegangener Messung mittels eines Kegel-Platte-Messsystems [79]. Der dazu erforderliche Prüfkörper besitzt einen Durchmesser von  $d = 60 \text{ mm}$  und verfügt über einen abgenommenen Kegel mit einem Aufweitungswinkel von  $\alpha = 1$ . Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  ist mit  $1.000 \text{ s}^{-1}$  vorgegeben. Der Messspalt beträgt  $120 \text{ }\mu\text{m}$ . Die genaue Messanordnung ist Abbildung 26 zu entnehmen.

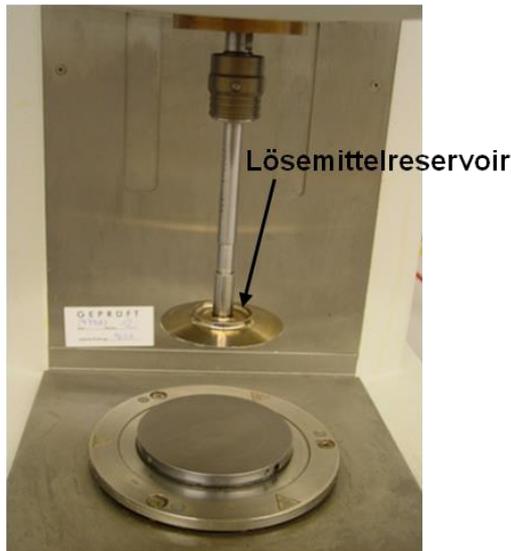


Abbildung 26: Messanordnung für Viskositätsmessung mit Kegel-Platte Messsystem, [79] Rheometer der Fa. Anton Paar vom Typ MCR 300

Das Material wird ähnlich wie andere Beschichtungsmaterialien der Farben- und Lackindustrie in Mischkesseln hergestellt. Dabei wird ebenfalls ein Teil des Lösemittels, im hier zu beschreibenden Fall – Wasser, zurückgehalten. Über eine schrittweise Zugabe von Wasser zum Grundprodukt wird die jeweilige kundenspezifische Lieferviskosität eingestellt.

Neben rohstofflich bedingten Einflüssen, kommt dem Faktor Temperatur hinsichtlich des Fließ- und Trocknungsverhaltens eine ganz wesentliche Bedeutung zu. Gerade die Trocknung wird durch das gesteigerte Wasserdampfaufnahmevermögen der umgebenden Luft, an der Grenzfläche zum Beschichtungsfilm, durch eine ansteigende Temperatur verbessert. Dies basiert auf dem, für den Stoffaustausch notwendigen Konzentrationsgradienten gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz. Dadurch wird die Austauschgeschwindigkeit begünstigt.

Die Trocknung stellt ein weiteres, eigenständiges Gebiet auf dem Weg der Filmbildung des Systems dar. Diesem Vorgang ist im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes Kapitel gewidmet und wird daher später noch einmal gesondert behandelt.

Das Material ist trotz des Viskositätsanstiegs ohne Probleme applizierbar. Selbst ältere Proben sind über ihr scherverdünnendes Verhalten in der Lage in die unbeschichteten Falze im Hohlraum zu penetrieren. Dadurch kann ein ausreichender Korrosionsschutz realisiert werden. Wie verhält sich jedoch ein Material hinsichtlich seiner Rheologie, das deutlich unter- bzw. oberhalb der empfohlenen Verarbeitungstemperatur von 23 °C ausgelagert wurde?

Interessant ist ebenfalls, wie sich diese veränderte Rheologie, innerhalb der Versorgungssysteme bis zur Applikation und der anschließenden Deposition im Hohlraum auswirkt.

Die wHRK wird aktuell rein pneumatisch in den entsprechenden Hohlraum eingebracht. Dazu wird das Material in einer implementierten Vormischzone, mit einer definierten Menge an Luft vorgemischt. Das so erhaltene Aerosol wird anschließend als über eine Düse zerstäubt. Es bildet sich ein Spray mit einer sehr feinen mittleren Partikelgrößenverteilung. Dadurch können die Tröpfchen schneller zusammenfließen, was einer gleichmäßigen Filmbildung entgegenkommt.

Über den Prozessschritt der Zerstäubung, welcher sich im Falle der Rheologie physikalisch auswirkt, wird das Material weiter verändert. Ebenfalls eine Rolle spielt eine damit zu erwartende Komponentenabdunstung, infolge der sich vergrößernden aktiven Oberfläche bei der Tröpfchenbildung. Dadurch kann sich das System, rein chemisch betrachtet, während der Applikation, ebenfalls verändern. Besonders im Fall lösemittelhaltiger (Lack-)Systeme ist dieses Verhalten zu beobachten. Dabei wird ebenfalls wieder die Viskosität beeinflusst. [19] Unter diesem Hintergrund wurde eine Vorrichtung konstruiert, mit der das Material mechanisch zu behandeln ist, ohne dabei die chemische Zusammensetzung zu beeinflussen.

Basierend auf dieser Überlegung wurde im Hause Pfänder, eine Modellringleitung (Abbildung 27) konzipiert und in Anlehnung an den herrschenden Prozess gebaut. Mit dieser ist es möglich, eine Probe, analog den Prozessbedingungen beim Kunden mit einem Druck  $p = 120 \text{ bar}$  und Doppelhüben mit einer Frequenz von  $f = 20 \text{ min}^{-1}$  bis  $25 \text{ min}^{-1}$  im Kreis zu fördern. Das zirkulierende Material fließt so wieder zurück in die Vorlage.



Abbildung 27: Modell-Ringleitung der Fa. Pfinder

Bei der zyklischen Förderung des Probenmaterials wechselwirkt dieses mit der Innenwandung der Anlage. Hierin sind die zentralen Einflussgrößen enthalten, um die Rheologie zu beschreiben. Die Definition der Viskosität  $\eta$  lässt sich entsprechend auf die Ringleitung übersetzen. Der, für die Zirkulation des Materials erforderliche Druck  $p$ , definiert sich als  $\frac{F}{A}$ . Er entspricht damit, rein physikalisch gesehen, der Schubspannung  $\tau$ . Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  ist über eine sich temporär verändernde Deformation zu verstehen. Das System wird dabei um die Weglänge  $s$  ausgelenkt. Somit liegt ein Analogon zur Geschwindigkeit  $v$  vor. Diese ist durch die Öffnung am Ende der Leitung gegeben. Mit Hilfe des Gesetzes von Hagen und Poiseuille lässt sich die Viskosität berechnen. Hierfür ist ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil, mit der maximalen Geschwindigkeitsänderung am Punkt der größten Steigung anzunehmen. Der Volumenstrom  $\dot{V}$ , sowie die Scherrate  $\dot{\gamma}$ , welche während der Zirkulation auf die Dispersion wirkt, müssen bekannt sein.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad \text{Gleichung 11}$$

Daraus lässt sich für die Viskosität  $\eta$  umstellen in:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \dot{V}} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad \text{Gleichung 12}$$

Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  errechnet sich demnach wie folgt:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot r^3}$$

Gleichung 13

Anhand der gerätetechnischen Daten der Mini-Ringleitung (RL) mit einem:

Radius  $r = 1,0 \cdot 10^{-3}$  m

und einem

Volumenstrom  $\dot{V} = 10 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s

ergibt sich somit eine Scherrate von  $\dot{\gamma} \approx 12.500$  s<sup>-1</sup>.

Durch diese Versuchsanordnung ergibt sich die Grundlage, eine Probe rein mechanisch zu beanspruchen. Dies eröffnet eine Möglichkeit, die Linienbedingungen prozessnah zu simulieren -  $\dot{\gamma}$  von 1.000 s<sup>-1</sup> bis 10.000 s<sup>-1</sup> gemäß [85]. Der Druck stellt die zentrale Größe des Energieeintrags in das System dar.

Dies konnte über messen der zunehmenden Austrittstemperatur des Materials nach einer bestimmten Zeit, eindrucksvoll aufgezeigt werden (s. Tabelle 10, Tabelle 14).

Zusätzlich zu dem erwähnten Standardverfahren der Viskositätsmessung wird mit Hilfe derselben Messanordnung ein weiterer Test durchgeführt. Über den sogenannten Rotations-Oszillations-Test (ROT) werden die Kenngrößen des Speichermoduls  $G'$ , und des Verlustmoduls  $G''$  bestimmt. Mit ihnen lässt sich das viskoelastische Verhalten beschreiben.

#### 5.4 Vorgehensweise

Für diese Messreihe werden von einer Produktionscharge entsprechende Proben bei vorher definierten Temperaturen für eine gewisse Zeit ausgelagert. Die Zeitspanne der Auslagerung wurde im Vorfeld nicht explizit festgelegt, da sich das Material ausreichend akklimatisieren können soll. Der Fokus wurde auf einem annähernd stationären Zustand der Probe, zum Zeitpunkt der Messung gelegt. Dies ist grob angelehnt an die Praxis. Die Verweilzeit einer Liefercharge variiert im Zwischenlager, je nach Bedarf und Produktionszahlen.

Um einen jahreszeitlich repräsentativen Temperaturbereich abzubilden, wurde die wHRK unterschiedlichen die Auslagerungstemperaturen gemäß Tabelle 8 ausgesetzt.

Tabelle 8: Auslagerungstemperaturen

| Auslagerungstemperatur in °C | Simulation von:       |
|------------------------------|-----------------------|
| 0                            | Winter                |
| 8                            | Frühjahr              |
| 23                           | Referenz - Empfehlung |
| 30                           | Sommer                |
| 40                           | Hochsommer            |

Für jede Untersuchungstemperatur werden zwei Proben zu je 500 mL in ein Schraubdeckelglas abgefüllt und entsprechend platziert. Hintergrund hierfür ist ein zweistufiger Untersuchungsplan. Dabei soll gezielt verfolgt werden, wie sich die Viskosität, in Abhängigkeit variierender Umgebungsbedingungen, entwickelt. Im zweiten Schritt wird das „Regenerationsvermögen“ des Systems, in Bezug auf definierte klimatische Bedingungen bei 23 °C hin untersucht. Dazu werden die Proben im Anschluss an die thermische Beanspruchung aus Tabelle 8 nachkonditioniert.

Die Messzelle wird mit Hilfe einer Lösemittelfalle abgedeckt (Abbildung 28). Da das Fertigprodukt wasserhaltig ist, kann über die Grenzfläche abdunstendes Wasser am Kegelrand, so das Messergebnis verfälschen. In das Lösemittelreservoir des Kegels wird Wasser gegeben. Zur Messung werden 120 µL der Probe mittels Pipette auf die stationäre Platte der Messanordnung aufgebracht. Die Messanordnung wird zusammengefahren und mit zwei halbmondförmigen Platten abgedeckt. Der Rotor bleibt frei beweglich. Im so geschaffenen Messraum bildet sich dadurch recht schnell eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre.



Abbildung 28: Rheomat MCR 300 mit Lösemittelfalle, Detailansicht rechts

Die so vorbereitete Probe wird unmittelbar nach schließen des Messspaltes und Anbringung der Deckel vermessen. Das zugrundeliegende Messprogramm ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Messprogramm zur Bestimmung der Scherviskosität nach dem Rotationsverfahren

|                                      | Messabschnitt<br>1 | Messabschnitt<br>2   | Messabschnitt<br>3 | Messabschnitt<br>4  |
|--------------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| Anzahl der Messpunkte                | 40                 | 12                   | 30                 | 12                  |
| Messwerterfassungsintervall<br>in s  | 30                 | 10                   | 30                 | 10                  |
| Scherrate $\dot{\gamma}$ in $s^{-1}$ | 1.000              | 5 bis 1.008          | 1.008              | 1.008 bis 5         |
| Modus der Beanspruchung              | konstant           | linear<br>ansteigend | konstant           | linear<br>abfallend |

Der 20-minütige Messabschnitt 1 dient dazu, das System zu homogenisieren. Dafür gilt es alle Arten potentiell vorliegender Überstrukturen zu zerstören. Durch diesen, im Messprogramm implementierten Präparationsschritt, werden die Materialbedingungen vereinheitlicht. Dieses Vorgehen ermöglicht es die Messergebnisse unterschiedlicher Proben zu vergleichen.

Eine weitere Art die Probe entsprechend vorzubereiten, stellt die Ringleitung dar. Anschließend wird erneut die Viskosität bestimmt.

Bei beiden Versuchen wird eine Probe entsprechend dem Messprogramm aus Tabelle 10, mit Hilfe der ROT-Methode untersucht. Es gilt die über die Lagerzeit gebildeten Strukturen makroskopisch zu erfassen.

Bevor eine Materialcharge verwendet wird, muss sich diese auf die jeweils herrschende Umgebungstemperatur eingestellt haben. Dazu wird das Material in eine Vorlage überführt. Dieser Sachverhalt wird in einem weiteren Schritt aufgefasst und berücksichtigt.

Die zuvor ausgelagerten Proben werden für 24 h bei konstant 23 °C regeneriert. Danach werden die Viskositäten, vor und nach 10-minütiger Zirkulation in der Ringleitung bestimmt. Parallel dazu wird der Strukturaufbau mit dem ROT ermittelt. Dabei ist es entscheidend die exakte Temperatur der jeweiligen Probe vor jeder Messung aufzunehmen.

Die Messanordnung für den ROT ist in Abbildung 29 dargestellt.

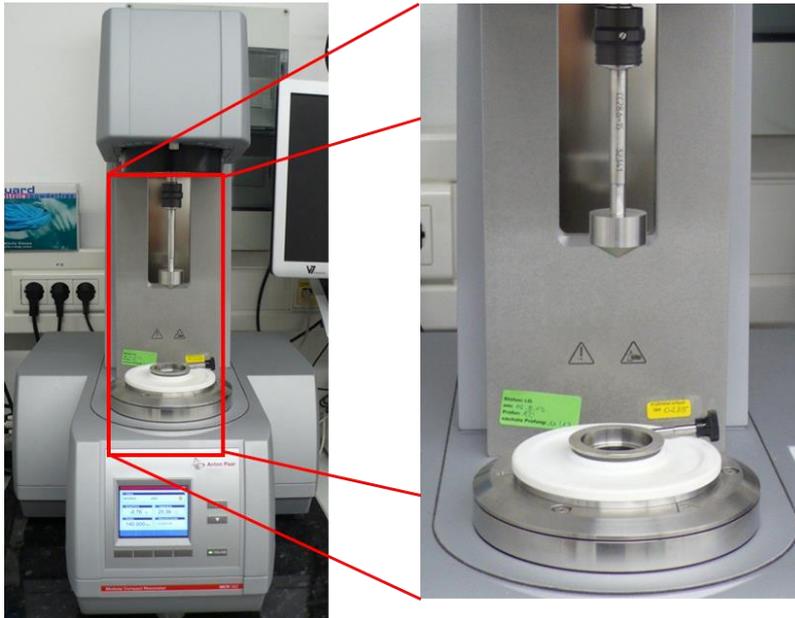


Abbildung 29: Rheomat MCR 302 mit Zylinder-Messsystem nach Searl [79], Detailansicht rechts

Dieser Versuch wird mit einer Zylinder-Anordnung durchgeführt. Die Besonderheit dieses Systems besteht in der Möglichkeit, Flüssigkeiten im High-Shear-Bereich, zu untersuchen. Durch den Messspalt von lediglich 200  $\mu\text{m}$  können Scherraten von  $\dot{\gamma} \approx 30.000 \text{ s}^{-1}$  realisiert werden. Das Messprogramm für den ROT ist Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Messprogramm für den ROT gemäß Oszillationsverfahren

|   | Messabschnitt<br>1 | Messabschnitt<br>2 | Messabschnitt<br>3 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| Anzahl der Messpunkte                       | 48                 | 1                  | 1.000              |
| Messwerterfassungsintervall in s            | 5                  | 0,5                | 3                  |
| Scherrate $\dot{\gamma}$ in $\text{s}^{-1}$ | 1.000              | 0                  | -                  |
| Deformation $\gamma$ in % <sup>1</sup>      | -                  | -                  | 0,5                |
| Kreisfrequenz $\omega$ in $\text{s}^{-1}$   | -                  | -                  | 10                 |
| Modus Beanspruchung                         | konstant           |                    | konstant           |
| <sup>1</sup> Ermittelt aus Amplitudentest   |                    |                    |                    |

## 5.5 Rheologische Systembetrachtung

Zur Charakterisierung des vorliegenden Systems, ist es erforderlich entsprechende Standardmethoden anzuwenden. Klassisch wird die Viskositätsentwicklung in Abhängigkeit der Scherrate und der Zeit betrachtet. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise lässt sich das System, entsprechend der Kategorisierung in Abbildung 25, zuordnen.

In Abbildung 30 ist der Verlauf der Viskosität der wHRK in Abhängigkeit der Scherrate  $\dot{\gamma}$  im Bereich von  $0 \text{ s}^{-1}$  bis  $1.000 \text{ s}^{-1}$  dargestellt. Der Anstieg erfolgt linear über eine

Anzahl von 100 Messpunkten. Das Messwertintervall beträgt  $t = 2$  s. Die Messung erfolgte mit dem Messgerät MCR 302 der Fa. Anton Paar. Als Messkörper dient der Zylinder vom Typ CC26.8 - 15 mit einem Messspalt von  $200 \mu\text{m}$ . Deutlich zu sehen ist ein scherverdünnendes Verhalten des Systems mit einer zunehmenden äußeren, mechanischen Krafteinwirkung, entsprechend Kurve 2 in Abbildung 25.

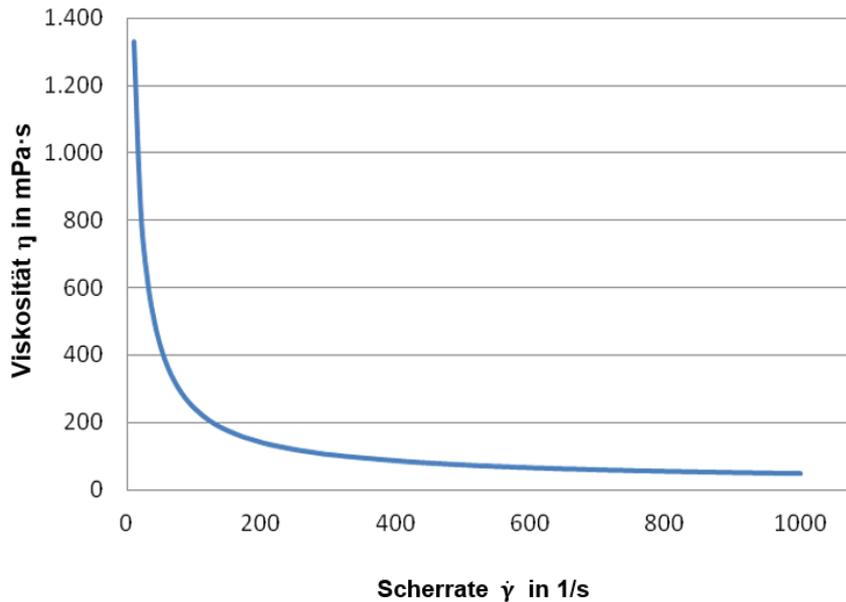


Abbildung 30: Viskositätsentwicklung einer wässrigen Wachsdispersion in Abhängigkeit der Scherrate

Ein ähnliches Bild liefert dem gegenüber Abbildung 31. Hier ist jedoch die sich zeitlich verändernde Viskosität bei konstanter Scherrate  $\dot{\gamma}$  wiedergegeben. Der Messaufbau erfolgt analog der Beschreibung zu Abbildung 30 mit 40 Messpunkten bei einem Messwertintervall von 30 s.

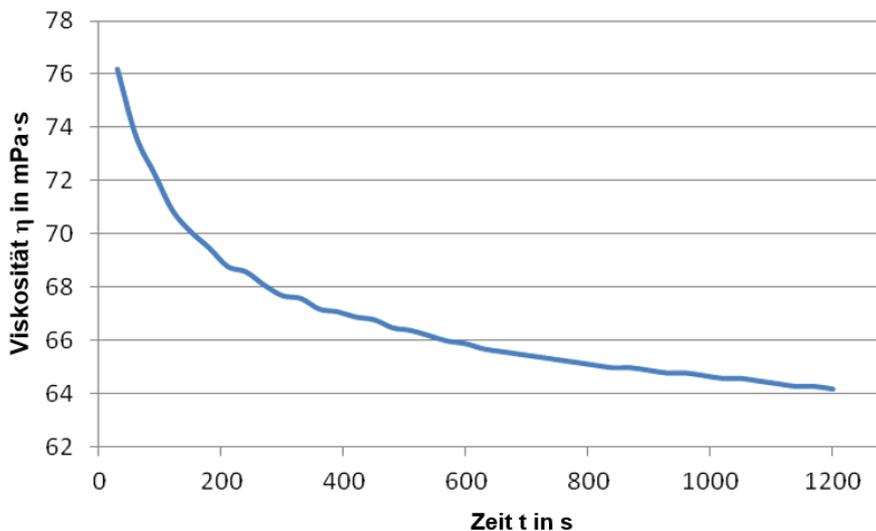


Abbildung 31: Viskositätsentwicklung einer wässrigen Wachsdispersion in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Scherrate  $\dot{\gamma} = 1.000 \text{ s}^{-1}$

Auch hier zeichnet sich erneut eine abnehmende Viskosität ab. Die wHRK ist demnach ein thixotropes Fluid. Das zu untersuchende System verhält sich sowohl pseudoplastisch wie auch thixotrop. Damit verlässt die Emulsion den Bereich des newtonschen Fließens. Allgemein werden solche Phänomene als Fließanomalien bezeichnet.

Ursächlich können dafür innere Strukturen der Emulsion herangezogen werden, wie sie im Ruhezustand vorliegen. Je nach Formulierung und den rezepturbedingten Bestandteilen, werden diese durch Polymer-Verschlaufungen oder partikuläre Assoziate hervorgerufen. Die Verschlaufungen werden durch die Scherbeanspruchung in Bewegungsrichtung gestreckt. Assoziierte Partikel werden ebenso wie aggregierte Plättchen aufgebrochen und orientieren sich daraufhin in Strömungsrichtung. Dadurch verringert sich die innere Reibung und damit der Fließwiderstand des Systems.

Speziell im Fall von klassischen Emulsionen, deren Charakteristik weitestgehend auf dem Tröpfchenmodell beruht, werden die Partikel durch die Schergeschwindigkeit deformiert. Es entstehen längliche und schmalere Ellipsoide.

Da sich diese weit weniger stark gegenseitig behindern, nimmt somit ebenfalls die Reibung ab, was sich analog in einer niederen Viskosität niederschlägt. [79] [84]

Aus Abbildung 24 wird der Einfluss der Teilchenmorphologie auf die Viskosität deutlich. Das aufgezeigte Verhalten lässt die Ausbildung gequollener Assoziationskolloide vermuten. Diese können über die miteinander wechselwirkenden Rezepturkomponenten, begründet werden. Mit steigender Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen, werden Tensidlösungen zunehmend anisotrop. Dadurch bilden sich strukturierte Gele, wie auch flüssig-kristalline Phasen aus.

Damit wird klar, warum Stoffe oder Flüssigkeiten erst nach aufbringen einer bestimmten Mindestenergie zu fließen beginnen. Diese variiert je nach Stärke der inneren Reibung. Infolge einer Erhöhung der Schubspannung  $\tau$  oder Scherrate  $\dot{\gamma}$  kann so die Kenngröße der Fließgrenze ermittelt werden.

Stoffe, die eine Fließgrenze aufweisen werden auch als Bingham Flüssigkeiten bezeichnet. [79] [84] [85]

Charakteristisch für solche Fluide ist, ein nahezu newtonsches Fließen nachdem diese Kraftschwelle (sehr hohe Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit) überwunden worden ist. Besonders bezeichnend ist dieses Verhalten für eine Vielzahl von Systemen mit netzwerkähnlichen Strukturen, wie sie bei Gelen auftreten. Typische Vertreter sind beispielsweise Cremes oder Ketchup bzw. feststoffhaltige Dispersionen, wie Zahnpasta, hochgefüllten Spachtelmassen und anderen Zubereitungen. [79] [85]

### **5.6 Praktische Durchführung und Ergebnisbetrachtung**

Die, als Testmaterial herangezogene Charge, verfügt gemäß dem Prüfzeugnis über eine dynamische Viskosität von  $\eta = 47 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und einer LS von 23 cm ( $\vartheta = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\varphi = 50\%$ ).

#### **5.6.1 Messung der Referenzviskosität bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C**

Zu Beginn der Studie werden alle Kennwerte nochmals ermittelt. Dies dient dazu eine notwendige Bezugsgröße zu ermitteln. Dadurch wird es möglich, veränderte Eigenschaften des Materials aufgrund von Reifeprozessen gegenüber der Freigabe, zu erfassen. Entsprechend Abbildung 32 wird, verhält sich das Material über die Messzeit leicht dilatant. Nach Zirkulation in der RL zeigt sich der typisch, thixotrope Verlauf. Über den Vergleich der Ergebnisse ist eine Abweichung von 5 mPa·s zum Freigabewert, auf 52 mPa·s festzustellen. Die beiden Werte wurden im Abstand von 6 Tagen gemessen. Wenige Tage später stieg die Viskosität weiter, wenn auch geringer, um etwa 3 mPa·s auf 55 mPa·s an. Differenzen bis 5 mPa·s zwischen zwei Messungen können aus der Erfahrung heraus als nicht unbedingt signifikante angesehen werden. Diese Größenordnung ist innerhalb des Bereichs der Messgerätetoleranz anzusiedeln. Für die folgenden Ergebnisbetrachtungen wird der Wert von 55 mPa·s als Referenz festgelegt. Der Viskositätswert nach RL wurde mit 33,3 mPa·s gegenüber 36 mPa·s des Prüfzeugnisses gemessen. Bei einer konstanten Messtemperatur von 23 °C, fällt das Augenmerk vorwiegend auf die Proben temperatur mit der das Material in die Messzelle überführt wird. Für die bei 23 °C konstant ausgelagerte Probe, wurde eine Materialtemperatur von 23,2 °C ermittelt. Die Temperatur, der aus der RL erzeugten Probe stieg auf 26,9 °C an. Entgegen dem Freigabekriterium wird von den reinen ausgelagerten Proben keine LS aufgegeben. Ohne eine vorherige Scherung, der aus der Lagerung bedingten Strukturzustände, ist

keine sinnvolle Messung möglich. Daher wurde lediglich die LS nach RL betrachtet. Diese beträgt für die vermessene Probe 29 cm.

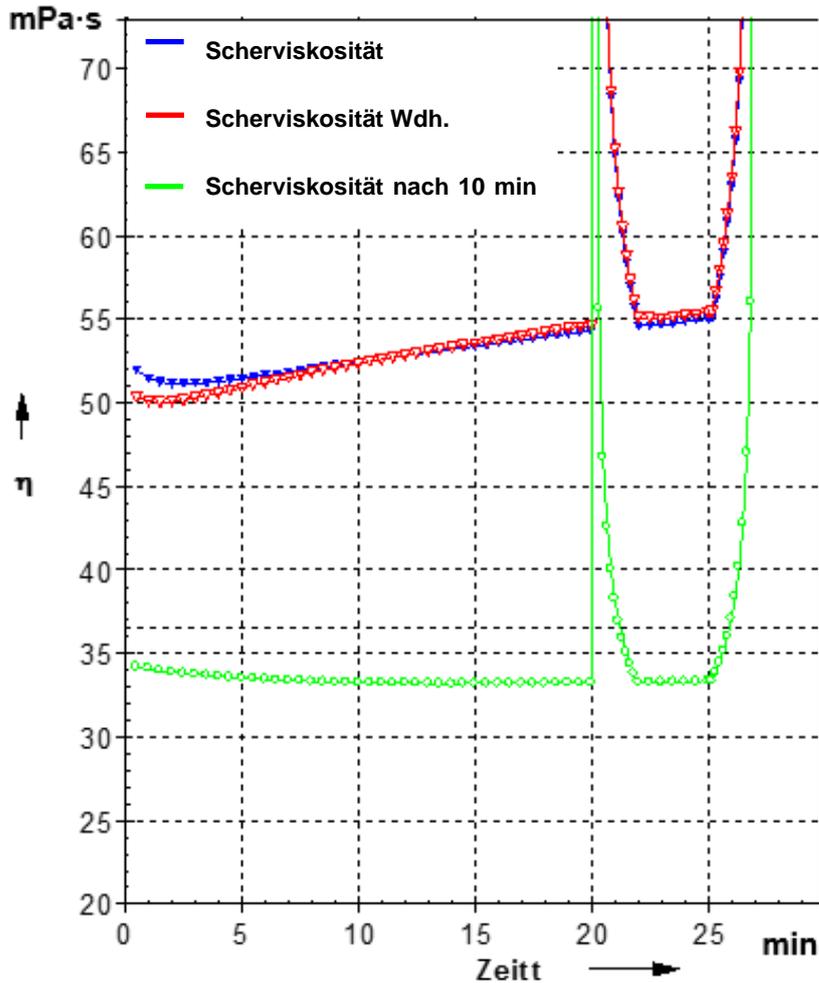


Abbildung 32: Messkurven der Probenpaarung vor und nach RL bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C

In Zusammenhang mit einer ansteigenden Viskosität über die Standzeit der Probe, muss das jeweilige Probenvolumen mit betrachtet werden. Lokal auftretende Strukturdomänen können sich wie Kristallisationskeime in einer Schmelze auflösen oder aber unter günstigen Bedingungen weiterwachsen. Hierbei beginnt die Gefäßgeometrie die Domänenbildung zu beeinflussen. Durch die begrenzten Distanzen innerhalb des Probenvolumens kann dieses deutlich schneller und vollständiger von sich bildenden Strukturen durchdrungen werden. Als Gegenbeispiel können hierzu Gebinde mit einem Fassungsvermögen von 1 m<sup>3</sup> oder einem Tanklastzug ( $\approx 20$  m<sup>3</sup>) verglichen werden.

#### 5.6.1.1 Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur

Es gilt die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität zu ermitteln. Die Proben werden entsprechend den Angaben in Tabelle 8 ausgelagert. Eine

Zusammenfassung der Ergebnisse ist Tabelle 11 zu entnehmen. Vor jedem Versuch wurde die tatsächliche Materialtemperatur bestimmt.

Tabelle 11: Messreihe 1 - Systembetrachtung - unbelastetes Material

| Auslagerungstemperatur in °C | Systemtemperatur in °C | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s |
|------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 0                            | 0,3                    | 52                                |
| 8                            | 8,4                    | 51,9                              |
| 23 <sup>1</sup>              | 23,2 <sup>1</sup>      | 55 <sup>1</sup>                   |
| 30                           | 29,9                   | 57,2                              |
| 40                           | 39,6                   | 50,2                              |
| <sup>1</sup> Referenz        |                        |                                   |

Gemäß Tabelle 11 wurden die Proben in der dort angegebenen Reihenfolge vermessen. Bereits bei der Probenpräparation konnte rein visuell beobachtet werden, wie der gelartige Charakter, mit steigender Temperatur, abnimmt. Diese wurde jedoch durch die sich anschließende Messung so nicht bestätigt. Dafür verantwortlich kann der schnelle Temperatúrausgleich der geringen Probenmenge auf der temperierten, stationären Messplatte des Messgerätes sein. Bis zu einer Temperatur von 8 °C sind jedoch keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Es scheint so, als ob das System hinsichtlich seines strukturbildenden Verhaltens „eingefroren“ wurde. Auffällig zur Referenz ist eine leicht ansteigende Viskosität, bei einer Auslagerungstemperatur von 30 °C.

In Anlehnung an die thermischen Schwankungen in der Praxis, werden alle Proben für  $t = 24 \text{ h}$  bei  $\vartheta = 23 \text{ °C}$  ausgelagert. Dies entspricht der empfohlenen Verarbeitungstemperatur. Der Behandlungsschritt ist angelehnt an die sich beim Verbraucher anschließende Akklimatisierung des Materials. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der regenerierten Proben im Vergleich zu ihren Anfangswerten, bezüglich der Auslagerungstemperaturen zusammengefasst. Die abweichenden Viskositätswerte der nicht regenerierten Proben gegenüber denen der Tabelle 11, liegt in einer Zeitspanne von 14 Tagen zwischen den Messungen begründet. Die wHRK bildet demnach über die Zeit weitere innere Strukturen aus (Abbildung 33).

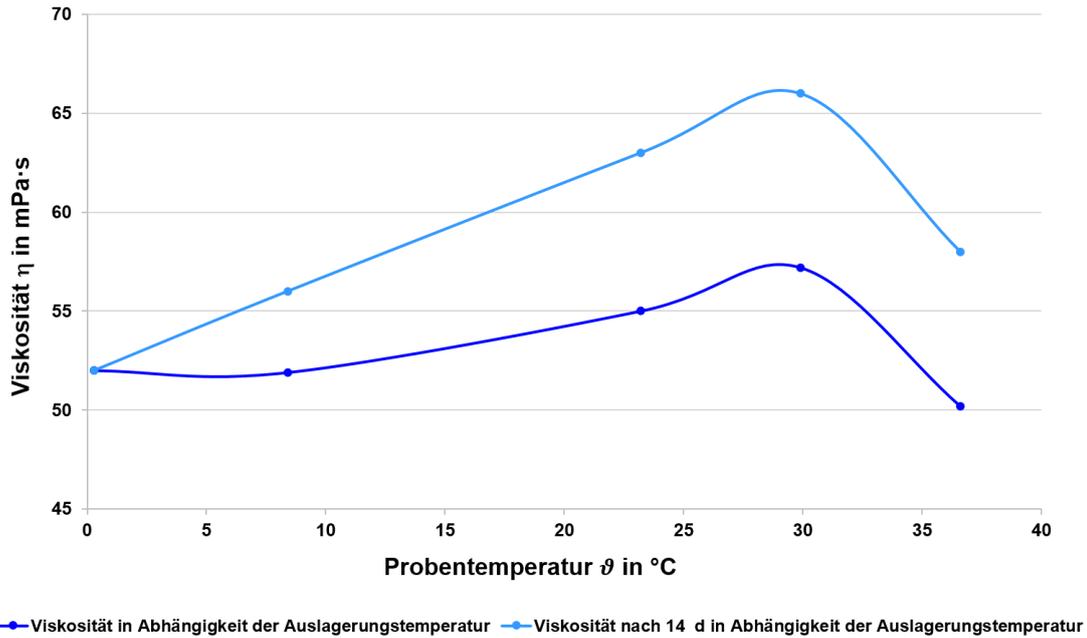


Abbildung 33 Viskositätsverlauf in Abhängigkeit der Zeit bei verschiebenden Auslagerungstemperaturen

In Tabelle 12 ist für die bei 30 °C ausgelagerte Probe eine ansteigende Viskosität, sowohl vor als auch nach regenerieren, in Richtung eines Maximums erkennbar.

Tabelle 12: Messreihe 2 - unbelastetes Material nach 24 h Regeneration bei 23 °C

| Auslagerungs-temperatur in °C | Systemtemperatur in °C vor Regeneration | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s vor Regeneration <sup>2</sup> | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s nach Regeneration |
|-------------------------------|---|---|---|
| 0                             | 0,3                                     | 52  | 52  |
| 8                             | 8,4                                     | 56  | 53  |
| 23 <sup>1</sup>               | 23,2 <sup>1</sup>                       | 64  | 64  |
| 30                            | 29,9                                    | 66  | 71  |
| 40                            | 39,6                                    | 58  | 69,1  |

<sup>1</sup> Referenz

<sup>2</sup> Zeitspanne zwischen den Messreihen 1,2 und 3 liegt bei 14 Tagen

### 5.6.2 Entwicklung der Viskosität und Laufstrecke (LS) in Abhängigkeit der Temperatur

In diesem Unterpunkt soll der Einfluss einer mechanischen Belastung und deren Auswirkung auf die zu ermittelnde Viskosität untersucht werden. Dies stellt einen wesentlichen Bezug zur Praxis dar, da das Material bis an den eigentlichen Applikationsort gepumpt wird. Die dabei wirkende Scherbeanspruchung soll mit Hilfe der RL simuliert werden. Im Gegensatz zu den bisherigen Messreihen wird die Probe erst belastet und unmittelbar danach die Materialtemperatur bestimmt. So kann der entsprechende Energieeintrag in das System, infolge des Drucks, ermittelt werden.

Der entsprechende Zusammenhang ist anhand der Temperaturdifferenz der Probe bei 0 °C erkennen. Gemäß der in Tabelle 13 zusammengefassten Messwerte, liegen die Materialtemperaturen der entsprechend temperierten Proben nach der Druckbelastung, relativ dicht beieinander.

Tabelle 13: Messreihe 3 - belastetes Material nach RL

| Auslagerungs-temperatur in °C | Systemtemperatur in °C | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s | Laufstrecke in cm |
|-------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 0                             | 25,5                   | 32,2                              | 25                |
| 8                             | 26,2                   | 31,5                              | 28                |
| 23 <sup>1</sup>               | 26,9 <sup>1</sup>      | 33                                | 29                |
| 30                            | 31,8                   | 36,7                              | 29                |
| 40                            | 29,3                   | 31,6                              | 33                |
| <sup>1</sup> Referenz         |                        |                                   |                   |

Bedingt durch die Konstruktion und einer fehlenden Isolierung der Bechereinheit, wird während des Zirkulationsprozesses undefiniert Wärme in die Umgebung abgegeben. Damit lässt sich die gemessene Temperaturverminderung der, bei 40 °C ausgelagerten Probe, erklären. Im Verhältnis zur Umgebungsluft von 23 °C, weist diese den höchsten Abkühlgradienten auf. Die 30 °C Probe erwärmt sich hingegen leicht im Vergleich zur vorherrschenden Systemtemperatur.

Die LS wurde jeweils direkt nach der mechanischen Beanspruchung bestimmt. Insgesamt liegen die Messwerte von Viskosität und der LS recht eng um die Referenz verteilt vor. Es ist somit möglich den Temperatureffekt durch die dargestellte Vorbehandlung zu egalisieren.

Anschließend soll betrachtet werden, in wie weit sich die Messwerte der bereits regenerierten Proben durch die Druckbelastung, analog der Messreihe 3, verändern. Diese Ergebnisse sind Tabelle 14 zu entnehmen. Bei einem Vergleich der Systemtemperaturen, fallen die nahezu identischen Materialtemperaturen am Ende der Vorbehandlung auf. Somit kann von einem stabilen Prozess, sowohl regenerationsseitig als auch belastungsbezogen ausgegangen werden. Dieser Eindruck wird durch die erneut eng liegenden Werte von Viskosität und der Laufstrecken zur Referenz bestätigt.

Tabelle 14: Messreihe 4 - belastetes Material - nach 24 h Regeneration bei 23 °C und anschließender Belastung mit RL

| Auslagerungs-<br>temperatur in<br>°C | System-<br>temperatur in<br>°C vor<br>Regeneration | dynam.<br>Viskosität $\eta$ in<br>mPa·s vor<br>Regeneration | System-<br>temperatur in<br>°C nach RL | dynam.<br>Viskosität $\eta$ in<br>mPa·s nach<br>RL | Laufstrecke in<br>cm |
|--------------------------------------|--|---|--|--|----------------------|
| 0                                    | 0,3  | 52  | 29,8                                   | 36   | 29                   |
| 8                                    | 8,4  | 56  | 29,8                                   | 34   | 30                   |
| 23 <sup>1</sup>                      | 23,2   | 63 <sup>2</sup>   | 29,4                                   | 35   | 30                   |
| 30                                   | 29,9   | 66  | 29,5                                   | 33   | 32                   |
| 40                                   | 39,6   | 58  | 29,4                                   | 32   | 33                   |
| <sup>1</sup> Referenz                |  |   |  |  |                      |

## 5.7 Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit unterschiedlicher der Temperaturen

In diesem Unterpunkt soll, die, für die Viskosität verantwortliche Strukturbildung tiefergehend betrachtet werden. Es werden wieder die, bei den unterschiedlichen Temperaturen ausgelagerten Proben untersucht. Die Proben wurden analog behandelt und entsprechend präpariert und parallel der Viskositätsbestimmung, zur Messung gebracht. Eine Differenzierung der Ergebnisse soll mit Hilfe des Verlustfaktors  $\tan \delta$ , als Maß für die innere Zähigkeit des Materials erfolgen.

### 5.7.1 Ermittlung des LVE-Bereichs

Aus der Messanordnung lässt sich der notwendige Geltungsbereich der beiden Grundgesetze der Rheologie gemäß Hooke und Newton ermitteln. In diesem kann eine Probe für Messzwecke ohne irreversible Deformations- und Reibungseffekte belastet werden. Der Abschnitt, welcher ein solches Verhalten aufweist, wird daher als linear-viskoelastischer Bereich, kurz LVE-Bereich, bezeichnet. [85]

Aufschluss darüber liefern die zusammengefassten Ergebnisse des Amplitudentests der wHRK als Antwortfunktion der Schubspannung (Abbildung 34) [85]. Das zugehörige Messprogramm zeigt Tabelle 15. Der LVE-Bereich endet mit der Nachgebegrenze  $\tau_L$ . Mit  $\tau_F$  wird die Fließgrenze eines Fluides bezeichnet. Das vorliegende Messdiagramm weist auf einen Gel-Charakter der wHRK hin. Dieser definiert sich über den Sol-Gel-Übergang. Unterhalb dieses Wertes resultiert ein verstärkt newtonsch geprägtes Fließen. Innerhalb des Plateaus können Proben des zu untersuchenden Fluids, messtechnisch mit einer Auslenkung bis zur

Nachgebegrenze belastet werden. Bis dahin ist eine zerstörungsfreie Beanspruchung der Probe sichergestellt. Dies ist durch die parallel verlaufenden Funktionen von Speicher- und Verlustmodul gekennzeichnet.

Tabelle 15: Messprogramm für den Amplitudentest

|  | Messabschnitt 1 | Messabschnitt 2 | Messabschnitt 3 |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Anzahl der Messpunkte                  | 60              | 1               | 35              |
| Messwerterfassungsintervall in s       | 3               | 2               | 3               |
| Scherrate $\dot{\gamma}$ in $s^{-1}$   | 1.000           | 0               | -               |
| Deformation $\gamma$ in % <sup>1</sup> | -               | -               | 0,01 - 100      |
| Kreisfrequenz $\omega$ in $s^{-1}$     | -               | -               | 10              |
| Modus Beanspruchung                    | konstant        |                 | konstant        |

Die vermessene wHRK weist einen LVE-Bereich bis zu Deformation von  $\gamma = 10\%$  auf.

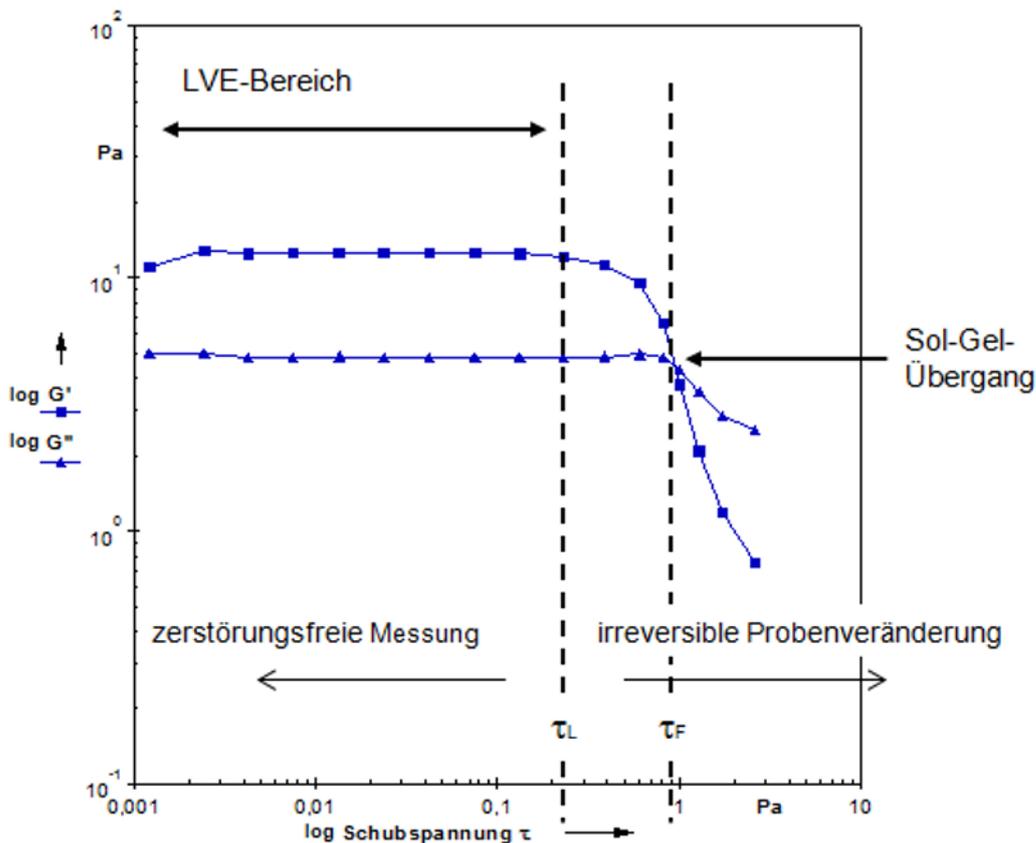


Abbildung 34: Amplitudentest als Deformationsfunktion der wHRK

### 5.7.2 Bestimmung der Referenzwerte anhand der Probe bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C

Um den Verlauf des Strukturaufbaus entsprechend bewerten zu können gilt es in diesem im ersten Schritt einen Referenzwert zu bestimmen. Als Referenz dient das standardmäßig ausgelagerte Probenmaterial. Die Messungen werden mittels der ROT-Anordnung durchgeführt. Der Abbildung 35 sind die daraus resultierenden

Kurven zu entnehmen. Deutlich sichtbar ist der steil ansteigende Wert des Speichermoduls  $G'$  zu Beginn der Relaxation. Die beiden Moduln schneiden sich bereits 2 s bis 3 s nach Ende der Vorscherung im zum Sol-Gel-Übergang.

Bei dieser Probe wurde eine Doppelbestimmung vorgenommen, um zu ermitteln, ob die Methode reproduzierbar ist.

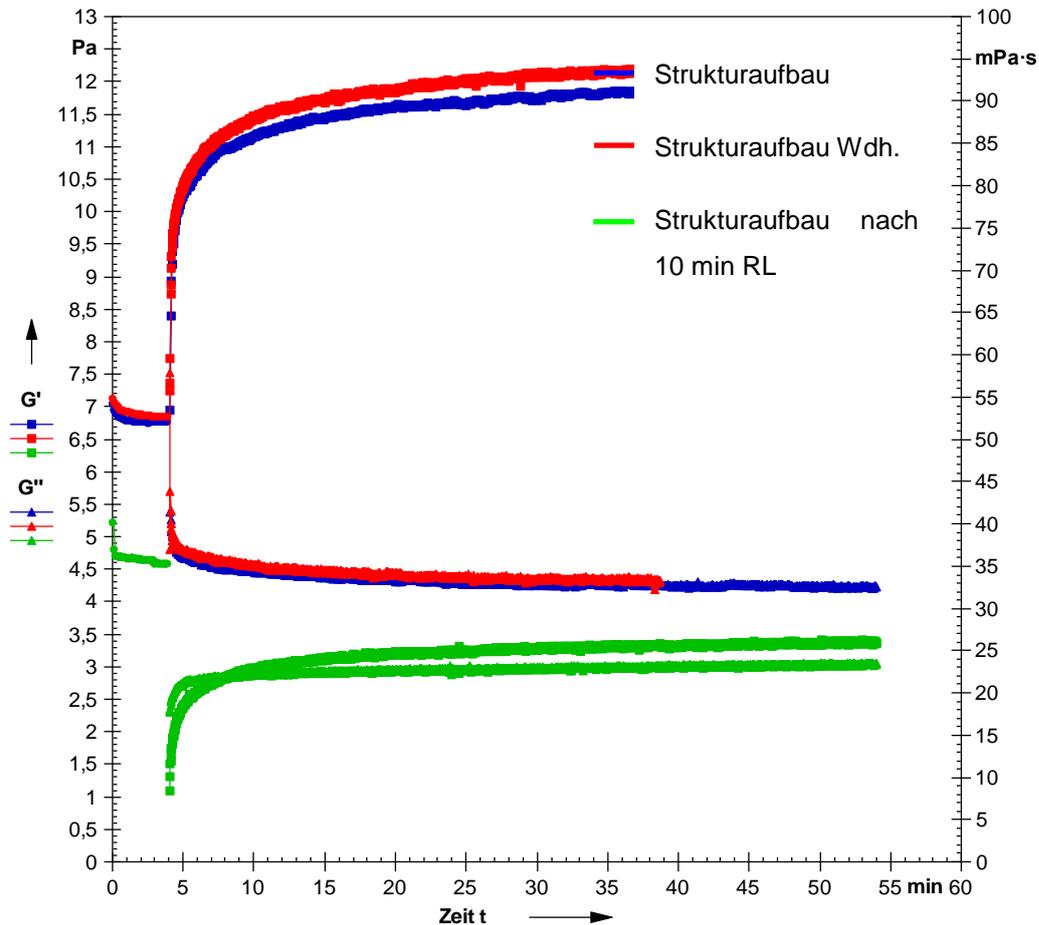


Abbildung 35: Kurvenverlauf des Strukturaufbaus gemäß ROT bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C

Bezugnehmend auf den Zeitpunkt des Sol-Gel-Übergangs ist dieser nach der RL mit knapp 249 s deutlich verzögert. Bedingt durch den Vorbehandlungsschritt in der RL verfügt dieses Material über eine höhere Systemtemperatur. Wird das Probenvolumen auf die Messplatte aufgetragen, gleicht sich die Temperatur unweigerlich der Messtemperatur an. Allerdings läuft dieser Prozess nicht analog mit der sich erneut ausbildenden Struktur einher. Die Zeitspanne ist demnach für das Material zu kurz um sich wieder zu erholen.

Im Laufe der Messzeit verharrt der Verlustmodul  $G''$  der unbehandelten Probe recht konstant auf einem Niveau. Der Speichermodul  $G'$  entwickelt sich weiter und bewegt

sich asymptotisch gegen einen Grenzwert. Aus den beiden Kenngrößen resultiert letztendlich der Verlustfaktor  $\tan \delta$ -s. Gleichung 10.

In Abbildung 36 ist veranschaulicht dargestellt, wie sich der Verlustfaktor  $\tan \delta$  aus den Messkurven von Abbildung 35 entwickelt.

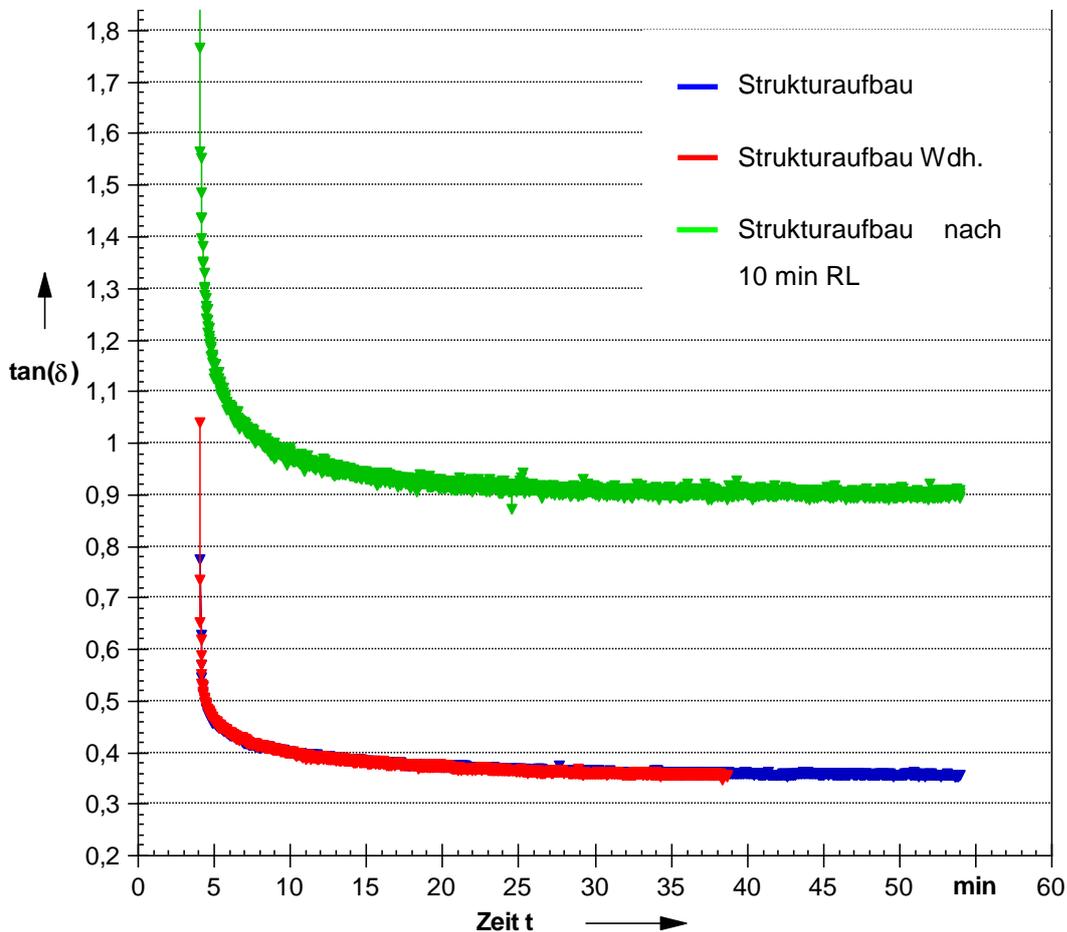


Abbildung 36: Entwicklung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  über die Messzeit bei einer Auslagerungstemperatur von 23 °C

Um die Ergebnisse alle gleich zu bewerten und besser miteinander vergleichen zu können, wird immer der Wert am Ende der Messdauer erfasst. Ein Endwert von  $\tan \delta = 0,35$  lässt sich auf einen starken inneren Zusammenhalt des Materials schließen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es jedoch noch nicht möglich, etwas über die Art und Weise dieser Struktur auszusagen.

Der Endwert des Verlustfaktors nach der Prozesssimulation in der RL beträgt lediglich  $\tan \delta = 0,91$ . Das Material hat demzufolge deutlich an innerem Zusammenhalt verloren. Die, im Material zerstörten Strukturen relaxieren demnach nur sehr langsam und quellen über die Zeit nur geringfügig an. Der Einfluss des viskosen Anteils, also der der mobilen Phase, wird durch eine rückbildende Morphologie kompensiert und somit reversibel umkehrbar. Dies ist für die wHRK als charakteristisch anzusehen.

Ein solcher Zusammenhang war aus den Ergebnissen des klassischen Sprungversuchs bereits zu erahnen. Die für den Sprungversuch herangezogene Methode ist Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Messprogramm des Sprungversuchs

|                                      | Messabschnitt 1 | Messabschnitt 2 | Messabschnitt 3 | Messabschnitt 4 |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Anzahl der Messpunkte                | 18              | 40              | 60              | 240             |
| Messwerterfassungsintervall in s     | 5               | 2               | 2               | 1               |
| Scherrate $\dot{\gamma}$ in $s^{-1}$ | 10              | 10 – 1.000      | 1.000           | 10              |
| Modus Beanspruchung                  | konstant        | linear          | konstant        | konstant        |

Der aus Tabelle 16 resultierende Verlauf des Sprungversuchs ist in Abbildung 37 dargestellt.

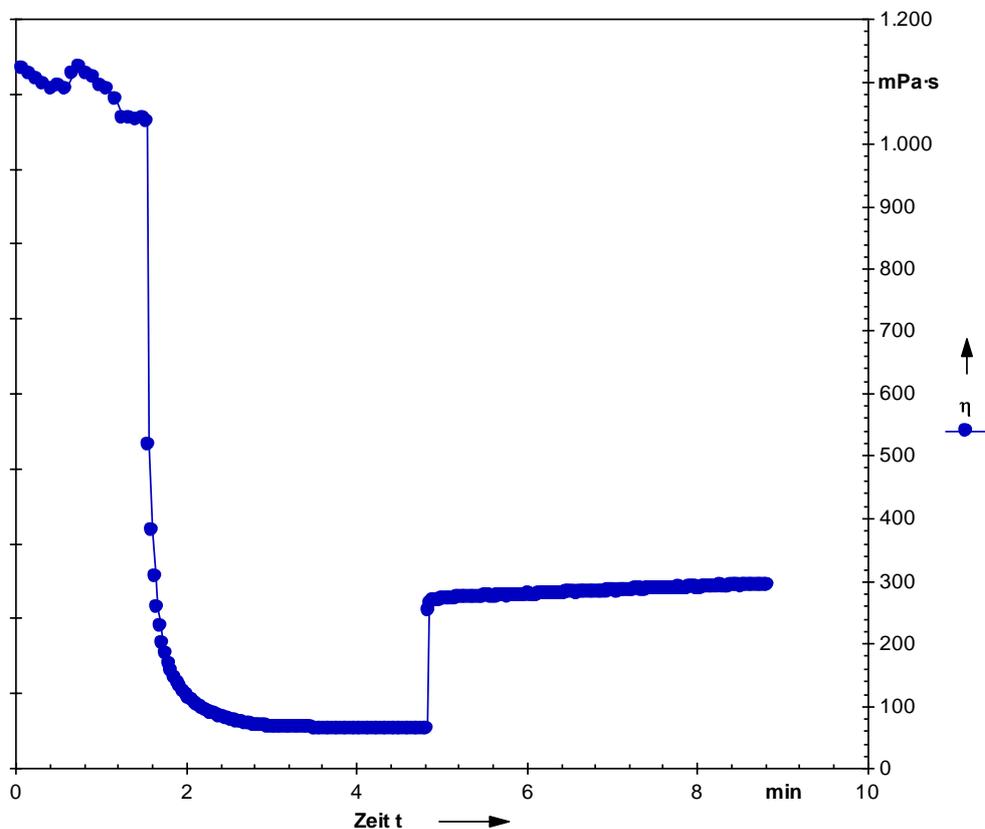


Abbildung 37: Kurvenverlauf des Sprungversuchs einer wässrigen Wachsdispersion

Die gering ansteigende Viskosität (Abbildung 37) weist auf einen kontinuierlichen Prozess im Messabschnitt der Relaxation hin. Mit einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 10 s^{-1}$ , liegt die Scherbelastung über der Belastungsgrenze des LVE-Bereichs und verhindert somit den Quellvorgang in der Ruhe. Die Thixotropie des Materials lässt sich über den Sprungversuch nicht ausreichend beschreiben. Der Ansatz, diese über den ROT zu charakterisieren, ist demnach sinnvoll gewählt.

### 5.7.3 Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit der Temperatur – stationäre Betrachtung

Analog zur Viskositätsbetrachtung wird der Strukturaufbau unter stationären Bedingungen bestimmt. Dieser wird über den Verlustfaktor  $\tan \delta$  gemessen.

Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Aus den reinen Messkurven des jeweiligen Moduls bei 0 °C bzw. 8 °C ist ein verlangsamter Strukturaufbau im Vergleich zur Referenz festzustellen. Die Graphen verlaufen leicht gestaucht. Über einen Vergleich der zugehörigen Endwerte des Verlustfaktors lässt sich diesbezüglich jedoch nicht rückschließen. Lediglich die innere Struktur der Probe mit 40 °C zeigt einen verminderten Zusammenhalt. Dieser resultiert aus dem Temperatureinfluss. Zurückzuführen ist dies auf die Temperaturdifferenz von System und Messzelle von 17 K. Dies führt zu sich überlagernden Abkühleffekten.

Tabelle 17: Messreihe 5-Strukturaufbau stationäre Betrachtung-unbelastetes Material

| Auslagerungstemperatur in °C | Systemtemperatur in °C | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s | $\tan \delta$ |
|------------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------|
| 0                            | 0,3                    | 2                                | 0,35          |
| 8                            | 8,4                    | 2                                | 0,38          |
| 23 <sup>1</sup>              | 23,2                   | 3                                | 0,35          |
| 30                           | 29,9                   | 3                                | 0,36          |
| 40                           | 39,6                   | 3                                | 0,51          |
| <sup>1</sup> Referenz        |                        |                                  |               |

Bei 30 °C zeichnet sich eine leicht reduzierte Strukturbildung ab (Abbildung 38). Nach kontinuierlichem ansteigen der Strukturstärke, bis hin zu dem typischen asymptotischen Auslauf auf einen Grenzwert hin, knickt der Graph ein. Das Material erholt sich kurz daraufhin etwas. Die Kurve läuft anschließend auf einem nun niederen Niveau weiter. Dörfler [5] formuliert dies als stationäres Fließen nach überschreiten des Maximums der Spannungviskosität. Die Spannungviskosität steigt infolge vorangegangener konstanter Scherung linear an. Im Relaxationsprozess wird die Probe nun elastisch deformiert. Dieser liegt für das betrachtete System bei 2 s bis 3 s. Danach schließt sich der Fließprozess an. Das System reagiert zunehmend plastisch. Dies resultiert in einer vermindert zunehmenden Spannungviskosität und weicht somit deutlich erkennbar von der Linearität ab.

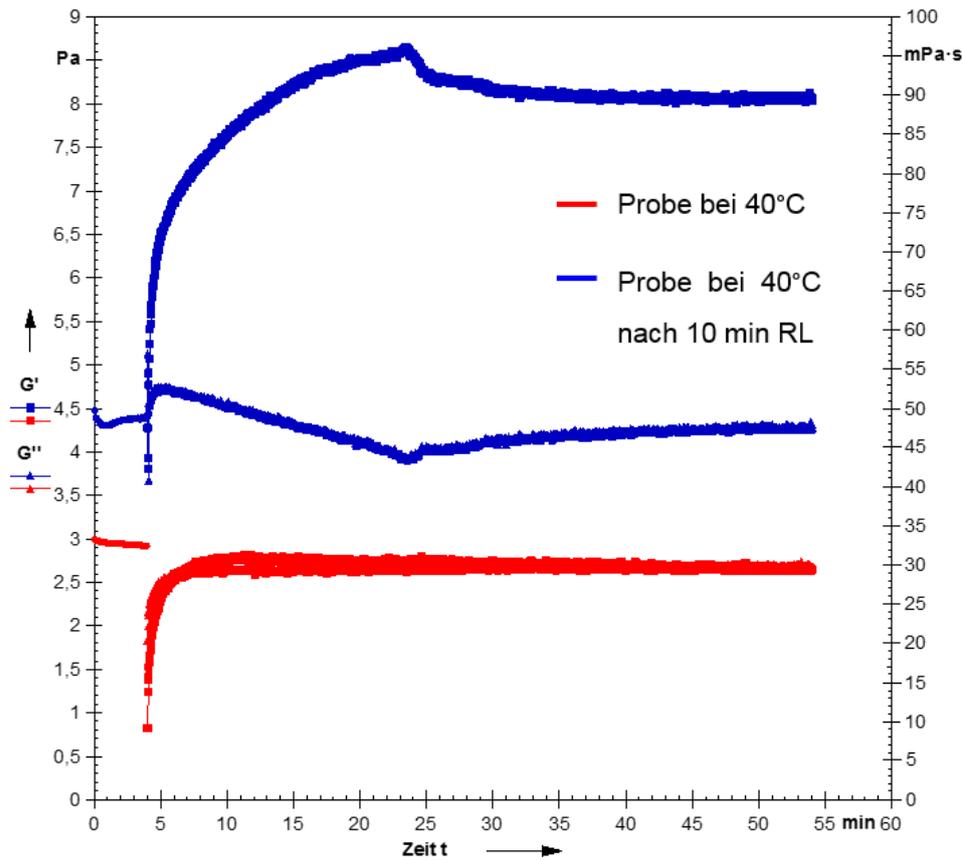


Abbildung 38: Kurvenverlauf des Strukturaufbaus gemäß ROT bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C

### 5.7.4 Entwicklung des Strukturaufbaus in Abhängigkeit der Temperatur- instationäre Betrachtung

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der sich entwickelnden Struktur nach vorheriger definierter Druckbelastung zusammengefasst. Über Vorversuche mit der RL hat sich ein Druck von  $p = 120 \text{ bar}$  und mit einer Förderfrequenz von  $f = 25 \text{ min}^{-1}$  für eine Zeitspanne  $t = 10 \text{ min}$  als probat erwiesen. So wird sichergestellt, alle vorhandenen Strukturen ausreichend zu zerschlagen und ein Bezug zur Realität gegeben ist.

Tabelle 18: Messreihe 6: Strukturaufbau-instationäre Betrachtung-belastetes Material nach RL

| Auslagerungs-<br>temperatur in °C | System-<br>temperatur in<br>°C | dynam.<br>Viskosität $\eta$ in<br>mPa·s | Laufstrecke in<br>cm | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s | $\tan \delta$ |
|-----------------------------------|--------------------------------|---|----------------------|----------------------------------|---------------|
| 0                                 | 25,5                           | 32,2                                    | 25                   | 176                              | 0,95          |
| 8                                 | 26,2                           | 31,5                                    | 28                   | 310                              | 0,95          |
| 23 <sup>1</sup>                   | 26,9                           | 33                                      | 29                   | 249                              | 0,91          |
| 30                                | 31,8                           | 36,7                                    | 29                   | 102 <sup>2</sup>                 | 1,1           |
| 40                                | 29,3                           | 31,6                                    | 33                   | 153 <sup>2</sup>                 | 1,0           |

Bei diesem Vergleich fällt wieder auf, wie eng die Verlustfaktoren am Ende der Messzyklen beieinanderliegen. Ab einer Temperatur von 30 °C verliert das System an innerer Stärke. Dies war so aus den Ergebnissen der Viskositäten mit einem dort

festgestellten Maximum, nicht zu erwarten. Es zeigt sich, wie die mechanische Belastung die Systemeigenschaft gegenüber einer thermischen Beanspruchung deutlich dominieren.

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden die Proben wieder regeneriert und danach mittels RL belastet. Die zugehörigen Messwerte sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Messreihe 7 Strukturaufbau-stationäre Betrachtung-unbelastetes Material nach 24h Regeneration bei 23 °C

| Auslagerungs-temperatur in °C | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s nach Regeneration | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s vor Regeneration <sup>2</sup> | $\tan \delta$ vor Regeneration <sup>2</sup> | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s nach Regeneration | $\tan \delta$ nach Regeneration |
|-------------------------------|---|--|---|--|---------------------------------|
| 0                             | 52  | 2  | 0,39  | 2  | 0,39                            |
| 8                             | 53  | 2  | 0,38  | 2  | 0,38                            |
| 23 <sup>1</sup>               | 64  | 2  | 0,35  | 2  | 0,35                            |
| 30                            | 71  | 3  | 0,34  | 3  | 0,37                            |
| 40                            | 69  | 3  | 0,46  | 3  | 0,48                            |

Die Werte des Verlustfaktors der temperierten und der regenerierten Proben, sind nahezu identisch. Das System hat also indem es Energie aufnimmt, bzw. abgibt, eine Art thermodynamisches Maximum durchlaufen. Dieser Prozess muss also die sich bildende innere Struktur begünstigen. Darüber erreicht die Emulsion einen Zustand größter Stabilität. Dieser Effekt ist ebenfalls bei dem in der RL behandelten Material zu beobachten. Die Verlustfaktoren nehmen erneut einander ähnliche Werte um  $\tan \delta \leq 1$  an (Tabelle 20).

Tabelle 20: Messreihe 8-instationäre Betrachtung - belastetes Material - nach 24 h Regeneration bei 23°und anschließender Belastung mit RL

| Auslagerungs-temperatur in °C | dynam. Viskosität $\eta$ in mPa·s nach Regeneration | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s nach Regeneration | $\tan \delta$ nach Regeneration | $\Delta t_{\text{Sol-Gel}}$ in s nach Regeneration und RL | $\tan \delta$ nach Regeneration und RL |
|-------------------------------|---|--|---------------------------------|---|--|
| 0                             | 52  | 2  | 0,39                            | 75  | 0,94                                   |
| 8                             | 53  | 2  | 0,38                            | 276   | 0,97                                   |
| 23 <sup>1</sup>               | 64  | 2  | 0,35                            | 249   | 0,91                                   |
| 30                            | 71  | 3  | 0,37                            | 114   | 0,93                                   |
| 40                            | 69  | 3  | 0,48                            | n.b. <sup>2</sup>   | 1,1                                    |

<sup>1</sup> Referenz  
<sup>2</sup> bezogen auf die Zeitspanne der Messdauer

### 5.7.5 Zusammenfassung

Die ermittelten Ergebnisse aus den Versuchsreihen 1 bis 4 zeigen eine Abhängigkeit der wHRK zur Auslagerungstemperatur auf (Abbildung 39 - A und B). Oberhalb der

Standardtemperatur steigt die Viskosität bis ca. 27 °C, im Vergleich zur Lieferviskosität an. Diese verringert sich wiederum in Richtung 40 °C. Die Auslagerungstemperatur beeinflusst die Endviskosität des Systems demzufolge eher untergeordnet. Wesentlich stärker werden die Ergebnisse durch die Zeitspanne zwischen Erstmessung und Nachmessung, sowie die Gebindegröße, geprägt.

Die RL stellt eine sinnvolle Apparatur dar, um Proben, in Hinblick auf die Praxis, zu behandeln. Dadurch gelingt es die, aus den differenten Temperaturen resultierenden Effekte, innerhalb von 10 min relativ gut auszugleichen. Die entsprechenden Kurven verlaufen nahezu parallel. Die Form folgt weitestgehend denen der ausgelagerten Proben. Signifikant ist ein Viskositätsmaximum bei etwa 30 °C. Ansonsten ist der Temperatureffekt weitestgehend egalisiert worden. Der Zeitfaktor schlägt sich ebenfalls nieder. Daraus lässt sich auch eine leicht höhere Viskosität der regenerierten Proben nach RL erkennbar. Trotz der gebildeten Strukturen über die Zeit wird die wHRK, durch die in der RL wirkenden Kräfte wieder prozessierbar.

Die Emulsion verhält sich über einen Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C recht stabil. Als Besonderheit konnte dem Material ein thermodynamisches Maximum bei etwa 30 °C, und nicht wie bereits angenommen bei 23 °C, zugewiesen werden. Aus den vorliegenden Erkenntnissen lässt sich zudem ein weiterer gravierender Schluss ableiten. Das, zum Zeitpunkt der Freigabeprüfung vorliegende Material, ist noch nicht vollständig ausgereift. Dies führt unweigerlich zu Diskrepanzen zwischen den Referenzwerten, wenn zu einem späteren Zeitpunkt nachgemessen wird. Selbst eine, in der RL behandelte Probe liefert nicht zwangsläufig ein vergleichbares Ergebnis. Die innere Struktur wird demnach nicht so stark durch den äußeren Druck beeinflusst bzw. sind die daraus resultierenden Messergebnisse abhängig vom Reifegrad des Materials. Das gemessene dilatante Verhalten zu Beginn (Abbildung 32), lässt auf eine sich einstellende Neuordnung der emulgierten Phase schließen. Diese scheint der Scherrate mit  $\dot{\gamma} = 1.000 \text{ s}^{-1}$  einen nicht unerheblichen Widerstand entgegen zu setzen. Versuche an anderer Stelle ergaben eine Zeitspanne von bis zu  $t = 100 \text{ min}$  für eine vollständige Reorientierung der Struktur. Das Zeitintervall ist dabei abhängig vom aufgebrachten äußeren Zwang, in diesem Fall der Scherrate. Erst im Laufe der Zeit und einem zunehmenden Reifegrad verhält sich die wHRK zunehmend thixotrop.

Analog zu den Viskositätswerten der Proben nach RL verlaufen die Messwerte der LS nahezu parallel. Sie sind lediglich abhängig von der Regeneration der Emulsion, und

dadurch zur ersten Messreihe verschoben. Bei 40 °C heben sich die Effekte von Temperatur und Reibung möglicher Weise auf. Die Messwerte sind identisch (Abbildung 39 - B).

Die, aus dem ROT ermittelten Zeitspannen (Versuchsreihen 5 und 6), bis der Sol-Gel-Übergang erreicht wird, sind aus Abbildung 39 - C zu entnehmen. Zur gemeinsamen Darstellung wurden die Zeitspannen der Messreihen mit unbehandeltem und regeneriertem Material mit 20 multipliziert. Diese sind innerhalb der untersuchten Grenzen temperaturunabhängig. Die erhaltenen Ergebnisse weisen für die wHRK um ca. 30 °C ein thermodynamisches Gleichgewicht aus. Somit wäre es anzustreben alle zu messenden Kenngrößen, bei dieser Temperatur durchzuführen.

Untermuert wird diese These ebenfalls durch Ergebnisse der regenerierten Proben. Sowohl die Viskosität als auch der Verlustfaktor entwickeln zu dieser Temperatur hin ihr Maximum bzw. Minimum.

Dem gegenüber steht die Probenbehandlung mittels RL. Die beiden Messreihen zeichnen sich durch eine angedeutete Parallelverschiebung aus. Auffällig dabei sind die Zeitspannen der regenerierten Proben. Diese liegen deutlich unterhalb der Ergebnisse nach Temperierung.

Die Verlustfaktoren (Versuchsreihen 7 und 8) entwickeln sich sehr ähnlich dazu, und zeichnen ein, nahezu identisches Bild (Abbildung 39 - D). Auch hier liegen die Endwerte recht eng aufeinander. Ebenso parallel verschoben sind die gemessenen Werte nach RL. Bei 30 °C weicht der bisherige Kurvenverlauf ab. Da es sich aber hierbei lediglich um eine Einzelmessung handelt, kann nicht mit vollständiger Sicherheit gesagt werden, ob es sich nicht um einen Ausreißer handelt. Der leicht abfallende  $\tan \delta$  bei 40 °C kann dagegen der hohen Auslagerungstemperatur geschuldet sein.

# Rheologie

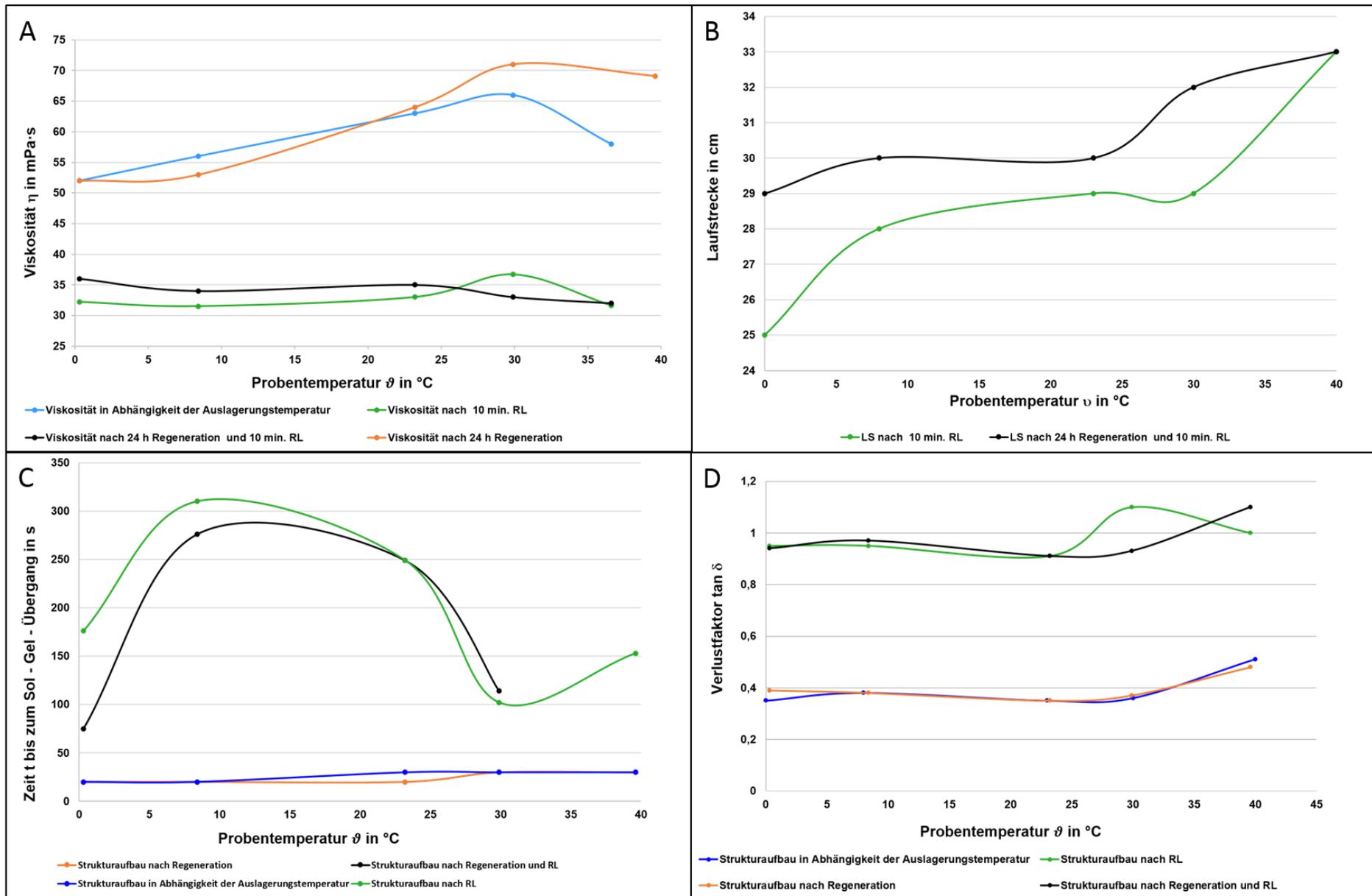


Abbildung 39: Darstellung der Systemparameter in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur vor und nach mechanischer Beanspruchung – Viskosität (A); Laufstrecke (B);  $t_{(\text{Sol-Gel})}$  (C); Verlustfaktor  $\tan \delta$  (D)

Die ermittelten Effekte der wHRK sind in der Vielfältigkeit der verwendeten Bestandteile begründet. Die unterschiedlichen Komponenten und deren Wechselwirkungen wirken sich unterschiedlich auf das Lösungsvermögen und den daraus resultierenden Kenngrößen aus.

Gerade die Affinität der linearen Bestandteile der wachsartigen Komponenten und des KW-Harzes begünstigen die Ausbildung lokaler Kristallinitätszentren. Sie fördern Plastizität und Thixotropie der wHRK speziell im niederen Temperaturbereich. [22]

Neben den eher festen Bestandteilen kommt dem Öl in dieser Betrachtung ebenfalls eine zentrale Bedeutung zu. Mineralöle verfügen mitunter über eine signifikante Abweichung des ansonsten typischen newtonschen Verhaltens bei sich verändernden Temperaturen. Die Art der Änderung ist dabei, bezogen auf das Rohöl Typ-spezifisch. Mineralöle, welche vorwiegend auf Basis naphthenischer Kohlenwasserstoffe aufgebaut sind, weisen eine deutliche Strukturviskosität auf. Dies wird ursächlich durch die höhermolekularen Asphaltene bei niederen Temperaturen hervorgerufen. Paraffinbasierende Öle zeichnen sich dagegen eher durch ein vorwiegend plastisches bzw. thixotropes Verhalten aus. Ihr Verhalten ist dabei an die Ausscheidung von Paraffinen, mitunter sogar an die Ausbildung eines Paraffinskeletts zu tiefen Temperaturen hin, verknüpft. [21] [29]

Insbesondere scheinen sich für die wHRK mineralische Öle der Group I-Fraktion anzubieten. Ihre stark inhomogene Zusammensetzung generiert ein ideales Lösevermögen für ähnlich aufgebaute Stoffe. Durch lokal auftretende Elektronenwolken innerhalb der Molekülketten, infolge verzweigter, ungesättigter oder ringartiger Segmente, resultiert unter Zuhilfenahme von Amphiphilen eine verbesserte Emulgierbarkeit in Wasser. Über die Implementierung von van der Waals-Kräften, speziell über den Anteil der London-Kräfte, wird eine entsprechende Stabilisierung der Emulsion begünstigt.

### **5.8 Schlussbetrachtung der Ergebnisse**

Die Viskosität der untersuchten Emulsion zeigt ein recht stabiles Temperaturverhalten. Es konnte ein thermodynamisches Maximum um den Bereich von 30 °C lokalisiert werden. Hier weist die Formulierung ein Viskositätsmaximum auf, sowie eine, am Stärksten ausgeprägte innere Struktur. Ebenfalls zeigte sich ein weitestgehend nivellierender Effekt der Prozesssimulation mittels RL, bezogen auf die Rheologie und

deren Ursachen. Die rheologischen Kennwerte wie der Sol-Gel-Übergang zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Gleiches gilt für die Verlustfaktoren bis 30 °C. Bei Messreihen mit identisch vorbehandelten Proben waren nahezu deckungsgleiche Werte festzustellen. Die erhaltenen Ergebnisse sind lediglich parallel verschoben. Damit ist gezeigt, wie stark sich die Historie auf die Messwertbildung des Systems niederschlägt.

Das Material wird in der Praxis anhand eines unausgereiften Systems charakterisiert. Trotz eines Alters von mehr als 2,5 Monaten zeigt die wHRK noch keine vollständig abgeschlossene Viskositätsentwicklung an – Ausgleichskurve Abbildung 40 verdeutlicht. Die Messung erfolgte mit der Methode gemäß Tabelle 9. Die Viskosität und das gesamte rheologische Verhalten verändern sich somit noch nachträglich.

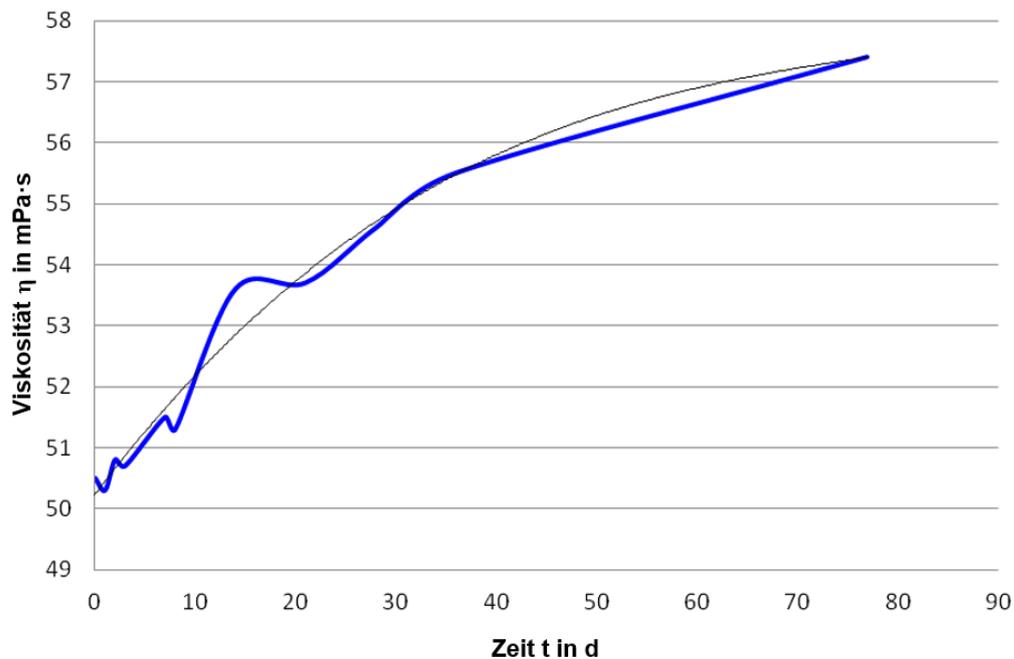


Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung der Viskosität über die Lagerungsdauer

Über den Applikationsprozess bzw. die Bereitstellung des Materials aus der Vorlage in die entsprechende Zerstäubereinheit, wird das Material erneut niederviskos. Angelehnt an die zurückliegende Reifezeit sind die Werte der Spezifikation nicht genau zu erreichen. Den Vergleichswert hierzu liefert die Prozesssimulation des Materials mittels RL. Die Druckbeaufschlagung reicht aus, die inneren Strukturen einer vollständig ausgereiften Emulsion zu zerschlagen. Damit bleibt das Material in der Lage gut zu penetrieren und so den geforderten Korrosionsschutz zu realisieren.

## 6 Strukturauflösung

Neben den vorgestellten Methoden, liefert die Literatur eine Vielzahl an analytischen Möglichkeiten, Emulsionen zu charakterisieren. Die gefasste Arbeitshypothese, das rheologische Verhalten durch sich ausbildende innere Strukturen zu beschreiben, sieht in der Strukturanalyse daher einen wesentlichen, ergänzenden Forschungsschwerpunkt.

Die innerhalb dieser Arbeit für die Strukturaufklärung herangezogenen Methoden sind nachfolgend aufgelistet.

- Rheologie
- Lichtmikroskopie
- Polarisationsmikroskopie
- ATR/IR-Spektroskopie
- RAMAN-Spektroskopie
- NMR-Spektroskopie
- $\zeta$ -Potential-Messung
- DSC-Messung
- Leitfähigkeitsmessung
- dynamische und statische Partikelgrößenmessung

Die unterschiedlichen Methoden sind sowohl auf das flüssige, wie auch das getrocknete Material anzuwenden. Über ein Methoden-Screening [132] wurde untersucht, ob die Systemmatrix der wHKR, für eines der analytischen Verfahren zugänglich ist. Innerhalb der Arbeit unter [132] zeigte sich keines der aufgelisteten Verfahren als geeignet, die inneren Strukturen des Materials aufzulösen.

Die Ursachen dafür finden sich bereits in den bekannten Materialeigenschaften. Durch das milchig-trübe Aussehen der wHRK (Abbildung 16), ist eine gewisse optische Dichte vorhanden. Gerade optische Verfahren erfordern eine gewisse Transparenz der mobilen Phase. Bildgebende Verfahren sind vorwiegend auf trockenen Filmen anwendbar und daher nicht ohne Weiteres für flüssige Matrices kompatibel. Speziell bei elektronenmikroskopischen Methoden wird eine Vakuumtauglichkeit des Präparates vorausgesetzt. Trockene Filme verhalten sich jedoch meist gänzlich anders als die zugehörige Flüssigkeit, oder weisen komplett differente Strukturen auf.

### 6.1 Rasterelektronenmikroskop-REM/EDX (SEM-EDX/WDX)

Um einzelne Strukturen kolloid-disperser Systeme wie Mizellen, Partikel oder Phasengrenzen charakterisieren zu können, ist mitunter eine hohe Auflösung bis etwa in den Nanometerbereich notwendig. Die REM ermöglicht eine Vergrößerung bis um das  $10^6$ -fache und kann Strukturen bis  $10^{-8}$  m genau auflösen. Des Weiteren lassen sich chemische Elemente im untersuchten Bereich, mittels entsprechender Detektoren und Verstärker spezifizieren und semiquantitativ bestimmen.

Je nach Atommasse kann eine Elementanalyse mittels Energie dispersiver (EDX) oder Wellenlängen dispersiver Röntgenstrahlung (WDX), erfolgen. Die leichten Atomkerne wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sind davon ausgenommen. Über eine Kombination der Messprinzipien der EDX und WDX ist es möglich, eine Elementverteilung im betrachteten Messabschnitt der Probe vorzunehmen. [87]

Die Welleneigenschaften von Elektronen ermöglicht es Partikel, Strukturen oder Schichten, deren Dimensionen unterhalb des Wellenlängenbereichs sichtbaren Lichtes von 380 nm bis 760 nm, aufzulösen. Die Wellenlängen werden durch die de-Broglie -Gleichung mit Hilfe des Planck'schen Wirkungsquantum  $h$  und dem Energieeintrag in Form des Impulses  $p$  des Elektrons beschrieben:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Gleichung 14}$$

Der Impuls  $p$  ist an die Geschwindigkeit der Ruhemasse  $m_0$ , des zu beschleunigenden Teilchens gekoppelt womit für Geschwindigkeiten  $v \ll c$  folgt:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 \cdot v} \quad \text{Gleichung 15}$$

Aus der relativistischen Masse des Elektrons und der errechneten Geschwindigkeit aus dem Energieerhaltungssatz ergibt sich:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_0 \cdot e \cdot U \left( 1 + \frac{e \cdot U}{2 \cdot m_0 \cdot c^2} \right)}} \quad \text{Gleichung 16}$$

Aus einer angenommenen Beschleunigungsspannung von  $U = 10$  kV resultiert eine Wellenlänge des Elektrons von  $\lambda = 12,2$  pm. [89]

Über die Interferenztheorie nach Abbé ist das Auflösungsvermögen anzupassen:

$$\delta = \frac{1,22 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

Gleichung 17

Das Produkt  $n \cdot \sin \alpha = a$  bildet die numerische Apertur. Entscheidend dafür sind der Brechungsindex  $n$  zwischen Objekt und Objektiv, sowie der halbe Öffnungswinkel  $\alpha$  der Lichtstrahlen. Diese werden von der Oberfläche des betrachtenden Objektes zurück in das Objektiv geleitet.

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist über den Abstand  $\delta$  zwischen zwei Punkten definiert. Diese sind bei einer vorgegebenen Wellenlänge und bekannter numerischer Apertur eines Mikroskopobjektivs gerade noch differenzierbar. [89]

Eine detaillierte Darstellung der REM-Technologie, der ablaufenden Interaktionen des Substrates und den sich daraus ergebenden Detektionsmöglichkeiten ist der Literatur zu entnehmen. [5] [87] [88] [89]

Da innerhalb eines Hochvakuums gemessen wird, kann die Technik auch klassisch nur auf vakuumstabile Materialien angewendet werden. Dies ist erforderlich um eine geringe Aufweitung des Elektronenstrahls, welcher durch Wechselwirkungen mit vorhandenen Gasteilchen gestört würde, zu realisieren. Daneben sichert dies eine möglichst große freie Weglänge der Elektronen. Daher sind keine öligen Proben messbar, bzw. Einbettmaterialien zu verwenden die im Vakuum nicht mehr ausdampfen. Bei dem hier zu untersuchenden wHRK liegt der Schwerpunkt gerade darauf die Flüssigkeit zu charakterisieren.

### 6.1.1 Probenvorbereitung mit Hilfe der Cryo-Technik

Um flüssige Probenmaterialien zu untersuchen ist aufgrund der erforderlichen Vakuumstabilität eine besondere Probenvorbereitung notwendig. Mit Hilfe der Cryo-Technik lässt sich eine Probe entsprechend präparieren und dieses Problem umgehen.

Auf ein, als Probenträger fungierendes Messingröhrchen, wird ein Tropfen der flüssigen wHRK-Probe gegeben. Dabei sollte sich die Oberfläche tropfenförmig ausbilden. Dies ist für die eigentliche Präparation erforderlich. Um niederviskose Flüssigkeiten zu untersuchen empfiehlt es sich, die untere Öffnung des Probenträgers mit etwas Paraffin zu verschließen. Dadurch verbleibt die Probe im Trägerröhrchen und kann nicht ausfließen. Unmittelbar nachdem die Probe aufgegeben wurde, wird diese „verglast“. Dieser wichtige Schritt erfolgt mittels Stickstoff-Schnee, der durch

unterkühlen von flüssigem Stickstoff ( $\vartheta = -196\text{ °C}$ ) erzeugt wird. Der Stickstoff-Schnee besitzt eine Temperatur von  $\vartheta = -211\text{ °C}$ , wodurch die Probe eine theoretisch berechnete Abkühlrate von  $>10^4\frac{\text{K}}{\text{s}}$  erfährt und schlagartig gefriert. Diese hohen Abkühlraten gewährleisten innere Strukturen empfindlicher Materialien zu fixieren. [5]

Die Probe wird in eine, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Probenkammer überführt. Es gilt einen für die Messtechnik erforderlichen Zugang zu der inneren Struktur der Probe herzustellen. Mit einer feinen Klinge wird dazu die verglaste Kuppe des Flüssigkeitströpfchens „abgesprengt“. Dieser Schritt erzeugt den Cryo-Bruch. Durch die offengelegten Strukturen kann das in der wHRK-Probe enthaltene, kristallisierte Wasser, mittels Vakuum aus der Probenoberfläche sublimiert werden. Dadurch wird die notwendige Vakuumstabilität der Proben über die eigentliche Messung gesichert. [5]

Grundlegend muss jedes Präparat elektrisch leitfähig sein, darf sich aber darüber hinaus nicht elektrisch aufladen. Dieser Effekt tritt vorwiegend bei Proben, wie beispielsweise Kunststoffen oder Keramiken auf, die als elektrische Isolatoren eingesetzt werden. Auch die wasserfreie HRK zählt anhand ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit zu dieser Gruppe. Für das weitere Vorgehen bei der Präparation sei hier auf [5] verwiesen.

Die Bruchkante der präparierten Probe wird mit einem Au/Pd-Gemisch besputtert. Dieses Gemisch bedingt eine erhöhte Leitfähigkeit der Wachs Oberfläche, da Au allein nicht in der Lage ist, organische Oberflächen ausreichend zu benetzen.

### **6.2 Ergebnisse der Cryo-REM**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse Cryo-REM Untersuchungen vorgestellt und interpretiert. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Aufnahmen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Die sich abzeichnenden Strukturen lassen sich so im selben Maßstab vergleichen. Alle hier vorgestellten Aufnahmen wurden mit Hilfe des Leo Gemini 1530 VP der Fa. Zeiss erzeugt.

Den Einstieg der folgenden Ergebnisdiskussion, bildet eine exemplarische Aufnahme einer deklarierten Öl-in-Wasser-Emulsion am Beispiel einer handelsüblichen Handpflegecreme (Abbildung 41). Der Maßstab ist nicht bekannt. [90]

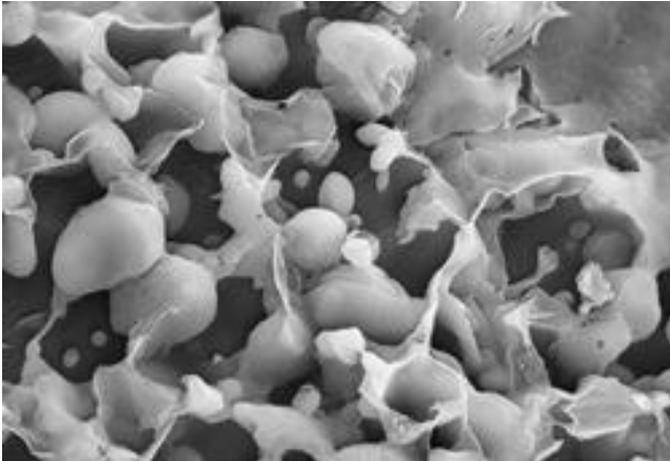


Abbildung 41: Beispiel einer Cryo-REM-Aufnahme von Handcreme auf Basis einer O/W [90]

Die Creme zeigt eine deutlich polydispers verteilte, tropfenförmige Ölphase. Das vormals die mobile Phase bildende Wasser, wurde bereits absublimiert, was anhand der hervorstehenden Strukturen zu erkennen ist. Diese Aufnahme spiegelt genau das zu erwartende Bild der Emulsionstheorie einer O/W wieder.

Entgegen der erwarteten polydispersen Tropfenverteilung zeigt die Wachsdispersion eine völlig andere, als die zu erwartende Struktur einer O/W auf. Diese ist vielmehr schwammartig (Abbildung 42).

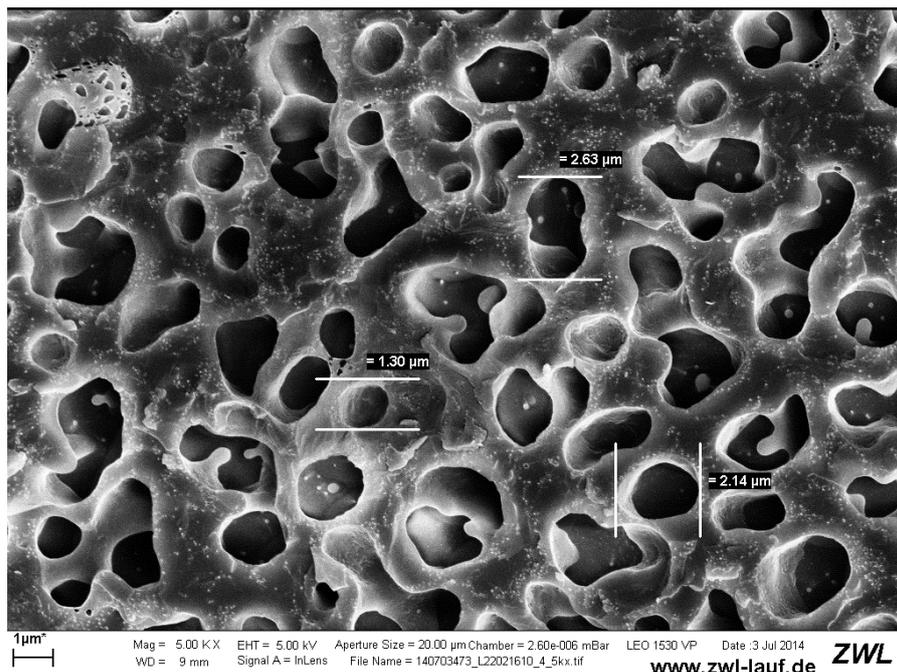


Abbildung 42: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung

Die Morphologie der hier untersuchten Probe zeigt ein recht inhomogenes Bild mit einer Porengröße von 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$ . Die Wasserphase durchdringt die W/O-Phase schlauchförmig. In diesen hat sich vor dem Präparationsschritt der Sublimation noch Wasser befunden. Die Probe war am Tag der Messung 48 h alt. Die Phasengrenzen zwischen den Wachssteigen und der vormals wässrigen Phase zeigt sehr scharfe und damit auch Artefakt frei abgebildete Kanten. Damit sind präparationsbedingte Faktoren, welche die Struktur beeinflussen, auszuschließen.

Bei genauerer Betrachtung, fällt eine, mit statistisch regellos verteilten weißen Partikeln durchzogene, lipophile W/O-Phase auf. Die geschätzte Größe von ca. 100 nm lässt dabei auf den Festkörper eines der Filmbildnerkomponenten schließen.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde ein wHRK-Ansatz ohne den Festkörper dieses Rezepturbestandteils hergestellt. Diese Rohstoff-Formulierung stellt ebenfalls ein wässriges System dar, wodurch die Rezeptur nur unwesentlich verändert wird. Somit werden mögliche Matrixeffekte der flüssigen Bestandteile beibehalten, ohne das System undefiniert zu beeinflussen. Dazu wurde das Ultrazentrifugat der Filmbildnerkomponente einer bereits gebildeten Emulsion zugegeben. In der W/O-Phase fehlen die weißen Partikel. (Abbildung 43).

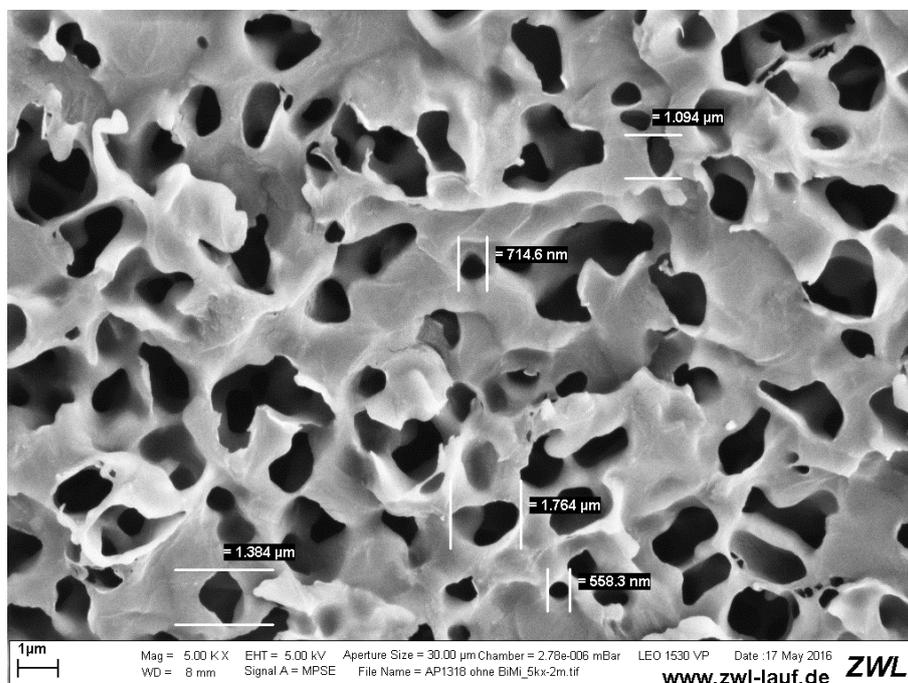


Abbildung 43: Cryo-REM-Aufnahme einer Filmbildnerkomponente-freien wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung

Die Porung der Wasser enthaltenden Bereiche fällt im Vergleich zu Abbildung 42 feiner aus. Vollständig abgesichert wurde diese These durch eine vorgenommene Cryo-Messung der Filmbildnerkomponente (Abbildung 44).

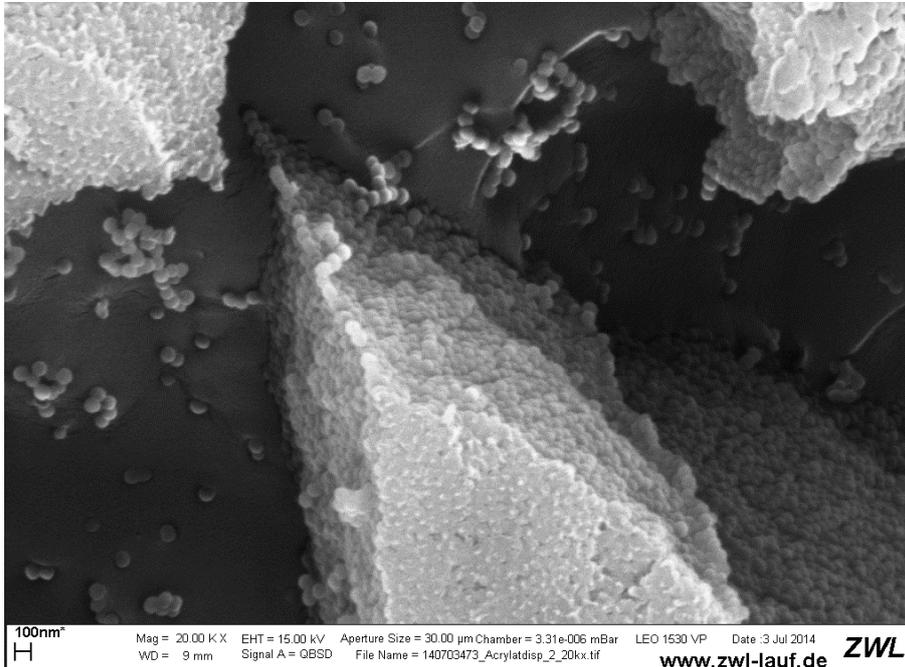


Abbildung 44: Cryo-REM-Aufnahme der Filmbildnerkomponente 2 bei 20.000-facher Vergrößerung

Bei den beobachteten Partikeln, handelt es sich eindeutig um die Polymerpartikel der Filmbildnerkomponente. Bezüglich des Maßstabs nehmen diese eine Größe von ca. 70 nm ein, was der geschätzten Größenordnung von knapp 100 nm, entspricht. Gut zu sehen ist die beginnende Verfilmung der Partikel nach Koaleszenz, infolge der Grenzflächendiffusion, an der Tropfenoberfläche.

Zurückgehend auf Abbildung 42 beschreibt die Literatur derartige Ausprägungen im Bereich der Mikroemulsionen. Sie stellen bikontinuierliche Übergangsstrukturen während der Phaseninversion von einer O/W- in eine W/O-Emulsion dar. Solche Strukturen mit den sich ausbildenden Domänen formieren sich über die, in der Grenzschicht aggregiert vorliegenden, Emulgatormoleküle (Abbildung 45). [5]

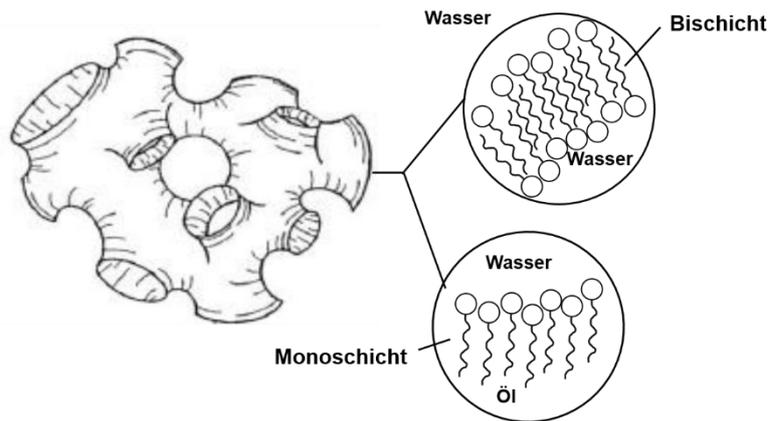


Abbildung 45: Schwammartiger, bikontinuierlicher Aufbau einer Mikroemulsion mit Domänenstruktur [5]

Gemäß Schulmann [5] bezieht sich der Begriff Mikroemulsion auf sogenannte Mehrkomponentensysteme des Typus Wasser/Öl/Tensid/Co-Tensid. Diese bilden sich spontan und sind durch ihre Form optisch isotroper, transparenter Mehrstoffsysteme gekennzeichnet. Signifikant für derartige Systeme ist ihre extrem niedrige und positive Grenzflächenspannung im Bereich von  $\gamma_1 = 10^{-2}$  mN/m bis  $\gamma_1 = 10^{-6}$  mN/m. Darüber hinaus sind diese thermodynamisch stabil und verfügen über ein ausgeprägtes, reversibles Temperaturverhalten. Die Rheologie, ist über das newtonsche Fließverhalten zu beschreiben. Der zentrale Aspekt ist die Teilchengröße, die für Mikroemulsionen typischerweise im Bereich von 10 nm – 200 nm angegeben wird. [5]

Die Theorie der Mikroemulsionen ist aufgrund der Poren und der Wachsdomänen mit einer Größenordnung bis max. 5  $\mu\text{m}$  zu verwerfen. Zudem liegt definitiv nicht newtonsches Fließverhalten vor.

Visuell betrachte handelt es sich um zwei ineinander verschlungene Netzwerke, aus wässriger und öliger Phase.

Ähnliche Bilder liefert die Literatur. [5] [12] [91] [92]. Die Autoren beziehen sich allesamt auf Mikroemulsionen und verweisen speziell auf den Zusammenhang der Phaseninversion von Tensidlösungen in Abhängigkeit der Temperatur (PIT). Gerade Systeme, welche durch nichtionische Tenside und in erweiterter Form zusätzlich mit Co-Tensiden hergestellt sind, verfügen über derartige Strukturen. In Abbildung 46 wird thermisch initiierte der Phasenübergang einer O/W-Emulsion (A), über die bikontinuierlichen Phase (B), in eine W/O-Emulsion (C) aufgezeigt. [5] [12]

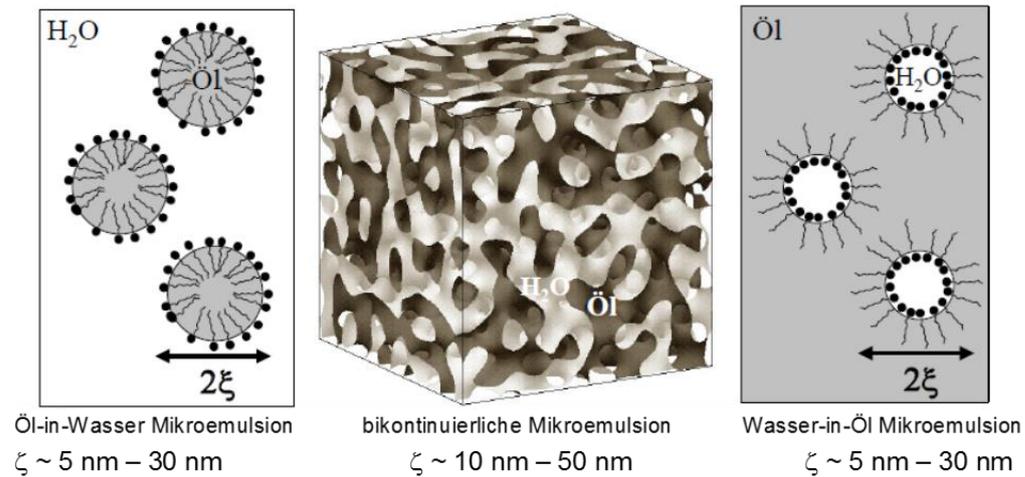


Abbildung 46: Thermisch initiiertes Phasenübergang am Beispiel einer Mikroemulsion [12]

Die Struktur der wHRK ähnelt sehr stark denen der bikontinuierlichen Mikroemulsionen. Ein Hinweis darauf könnte in der PIT dieses Systems zu finden sein.

Hierfür wurde die flüssige Emulsion mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht (Abbildung 47). Eine Verfahrensbeschreibung ist [133] zu entnehmen.

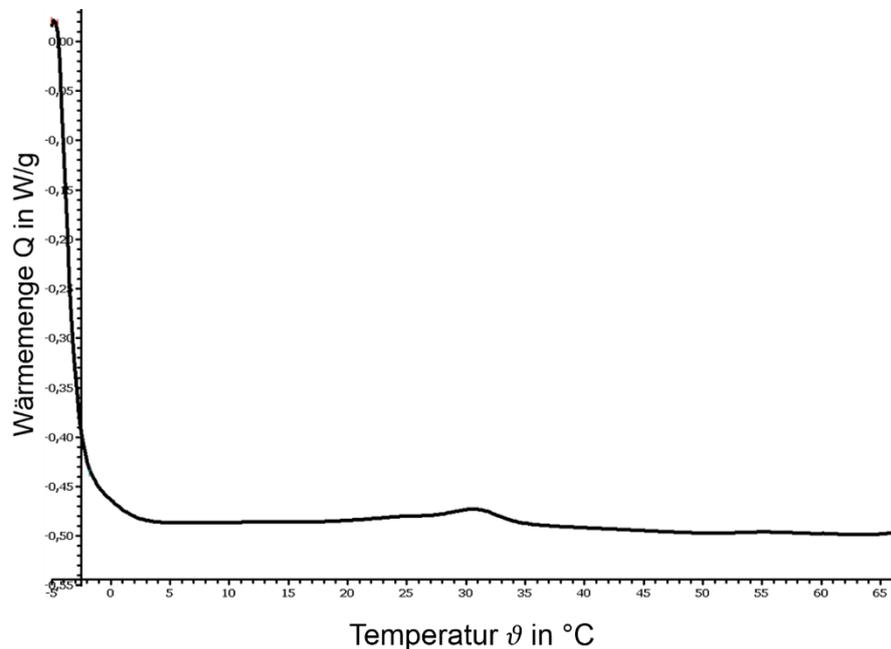


Abbildung 47: DSC – Kurve von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $70^{\circ}\text{C}$  – endothermer Abschnitt

Das verwendete Gerät vom Typ DSC 822<sup>e</sup> stammt von der Fa. Mettler Toledo. Das zugehörige Messprogramm ist Tabelle 21 zu entnehmen. Die Einwaagemenge liegt bei  $m = 20 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ , mit einer Genauigkeit von vier Nachkommastellen.

Tabelle 21: Messprogramm DSC

| Messabschnitt                                  | 1  | 2          | 3   | 4            | 5  | 6           |
|--|----|------------|-----|--------------|----|-------------|
| T in °C  | 20 | 20 bis - 5 | - 5 | - 5 bis - 70 | 70 | 70 bis - 20 |
| T in min                                       | -1 | -          | 5   | -            | 1  |             |
| $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ in $\frac{K}{min}$ | -  | - 10       | -   | 10           | -  | - 20        |

Erreicht das Material während der Aufheizphase eine bestimmte Temperatur zeichnet sich eine leichte Energieaufnahme ab. Diese ist bei einer Temperatur von  $\vartheta = 32 \text{ °C}$  festzustellen. Genau bei dieser Temperatur liegt das Viskositätsmaximum (Abbildung 33) des Systems. Die Messreihe zur temperaturabhängigen Entwicklung der Oberflächenspannung, zeigt ab dieser Temperatur fallende Messwert an (Abbildung 23). Aus den Erkenntnissen der rheologischen Betrachtung lässt sich für das Material eine Art „Memory-Effekt“ annehmen. Messungen an warm gelagerten Proben bis  $40 \text{ °C}$ , die sich zur thermischen Konditionierung für 24 h bei  $23 \text{ °C}$  akklimatisieren konnten, zeigen keinen signifikanten Viskositätsunterschied zur Referenz. Somit scheidet diese Argumentation um eine PIT aus. Es gilt daher zu klären, in wie weit bei dem System der wHRK von einem möglichen Umwandlungsbereich auszugehen ist.

Über die standardmäßige Herstellung der Formulierung, sind keine eindeutigen Aussagen zu treffen. Auf der Grundlage von Laboransätzen ist ein Temperaturbereich zwischen  $40 \text{ °C}$  bis  $47 \text{ °C}$  als realistisch anzunehmen.

Dörfler [5] veranschaulicht die Bildung solcher Strukturen am Beispiel lyotroper Flüssigkristalle mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells:

$$P_T = \frac{V_1}{l_c A_0} \quad \text{Gleichung 18}$$

Dieses basiert auf dem, von Isrelachvili [5] eingeführten, Packungsparameter  $P_T$  oder auch als R-Wert bezeichnet. Über Kenntnis der molekularen Strukturparameter des Tensids lässt sich dieser berechnen. Das Tensidmolekül wird charakterisiert über das hydrophobe Volumen  $V_1$ , der Länge der lipophilen Molekülsegmente  $l_c$  und dem, von der hydrophilen Kopfgruppe benötigte Platzbedarf  $A_0$  innerhalb einer Mizelloberfläche. Die entstehenden Strukturgebilde in Abhängigkeit dieser Kenngröße sind in Abbildung 48 dargestellt. Es wird deutlich, wie die Tensidkonzentration die Morphologie, beginnend von einfachen mizellaren Strukturen bis hin zu übergeordneten Domänen, entscheidend beeinflusst (Kapitel 3.1) [4] [5].

Im unteren Teil der Grafik wird zusätzlich der Einfluss von Alkoholen als Co-Tenside auf die sich bildenden Strukturen aufgezeigt. Gewisse Typen, wie die hexagonale oder die kubische Form, sind dabei trotz zunehmender Konzentration nicht mehr existent. Die Packungsdichte der Tenside und weiterer Hilfsstoffe stellt somit den maßgeblichen Faktor für eine innere Strukturbildung dar. Bei der hier vorliegenden technischen Emulsion handelt sich faktisch um ein Mehrkomponentensystem mit Emulgatorkonzentrationen  $\geq 14\%$  [5]. Die ermittelten Strukturen sind damit zwar nicht direkt mit der hier vorgestellten Modellierung zu erklären, liefern aber einen interessanten Hinweis diese Mesophasen zu beschreiben. Aus der Darstellung der invers-mizellaren Anordnung (Abbildung 48) sind deutliche Formen ausgebildeter Lamellen zu erkennen. Sie resultieren aus sich durchdringenden hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Emulgatoren an der Phasengrenze zweier stabilisierter Wassertröpfchen. Diese ähnelt jedoch stark dem Aussehen einer W/O-Emulsion.

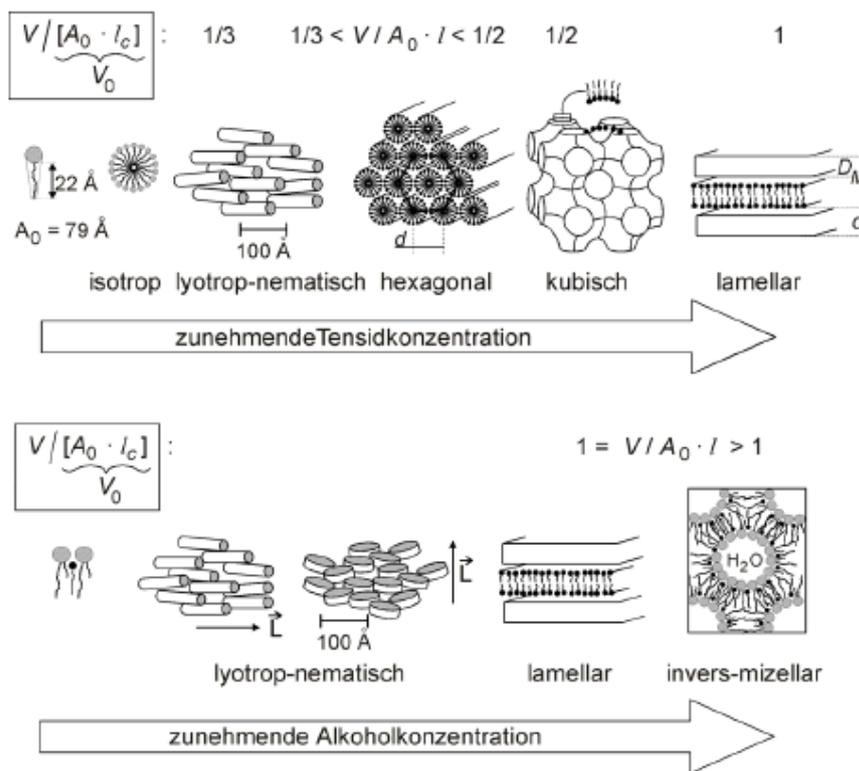


Abbildung 48: Zusammenhänge zwischen den sich ausbildenden Strukturen von Tensiden und lyotropen Flüssigkristallen auf der Basis der Definition des Packungsparameters  $P_T$  in Bezug auf das Tensid-vereinfachte Darstellung [5]

Heusch [4] nennt hohe Konzentrationen von nichtionischen Amphiphilen auf Polyglykolether-Basis zur Herstellung stabiler O/W-Emulsionen. Abhilfe schafft hier bereits die Kombination zweier nichtionischer Tenside mit unterschiedlichen HLB-Werten. Werden hingegen ionische Emulgatoren eingesetzt, ergeben sich nur sehr

instabile Emulsionen. Dies resultiert aus den sich abstoßenden gleichnamigen Ladungen der oberflächlich adsorbierten Tensidmoleküle. Dadurch kann, trotz der sich ausbildenden Solvathülle, kein ausreichend stabilisierter Oberflächenfilm aufrechterhalten werden.

Diesen beiden Problemen ist zu begegnen, indem die unterschiedlichen Emulgator-Typen miteinander kombiniert werden. Der Oberflächenfilm an der Phasengrenze bildet sich im Idealfall über alternierend anordnende Emulgatormoleküle aus ionischer und nichtionischer Komponente. Dies vereinigt die Eigenschaften einer hohen Filmelastizität durch die Polyglykoether, mit der stabilisierenden Wirkung sich abstoßender Teilchen. Der abstoßende Effekt der geladenen Kopfgruppen der Tensidmoleküle bleibt auch über die Distanz ihrer nichtionischen Nachbarn hinweg wirksam. Aufgrund dieser Fernwirkung wird der Oberflächenfilm auf der Mizelloberfläche aufgelockert. Durch diesen Effekt kann die Emulgatorkonzentration um bis zu Faktor 5 - 10 reduziert werden (Abbildung 49). [52]

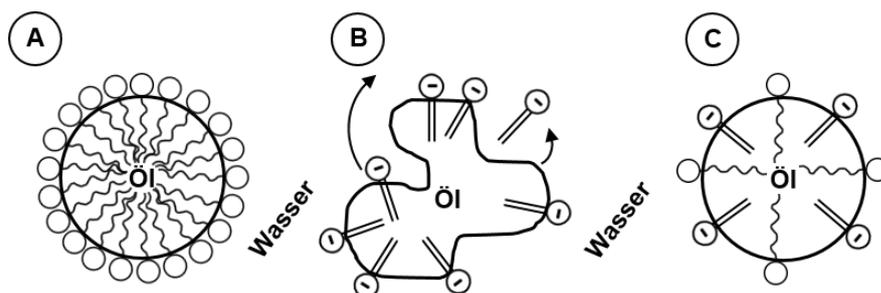


Abbildung 49: Oberflächenadsorption nicht-ionischer A und ionogener Tenside B - rein und in Mischung C [52]

Anhand der chemischen Zusammensetzung der, die wHRK bildenden, Rezepturkomponenten, sind Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen. Entscheidend dafür sind die darin enthaltenen funktionellen Gruppen. Gerade bei den Korrosionsinhibitoren finden sich anionisch wirksame Verbindungen. Diesem Ansatz widerspricht jedoch die Tatsache des nicht feststellbaren  $\zeta$ -Potentials. Entsprechend den bisherigen Ausführungen müssten demnach geladene, bewegliche Teilchen in der wässrigen Phase vorliegen. Damit ist auch die Hypothese der sterischen Abstoßung als Ursache für die hohe Langzeitstabilität der Emulsion auszuschließen.

Es gilt die Theorie der Mischemulgatoren, als Ursache der identifizierten Strukturbildung für das System der wHRK zu überprüfen.

Wie von Kosswig [52] beschrieben, sind die besten Ergebnisse durch Mischen artfremder Emulgatoren zu erzielen. Werden alle, in der wHRK enthaltenen

grenzflächenaktiven Komponenten betrachtet, fallen neben einer Mischung zweier nichtionischer Emulgatoren, auch ionisch vorliegende Vertreter aus dem Bereich der Korrosionsinhibitoren auf.

Diese Verbindungen stellen die Kombinationspartner der, für die Strukturbildung verantwortlichen Mischemulgatoren dar. Der morphologische Aufbau wird noch durch zusätzliche Komponenten unterstützt. Bei diesen handelt es sich um die, bei Dörfler [5] erwähnten Co-Tenside in Form von Alkoholen. Diese werden in Form von Begleitstoffen aus den Sekundärreaktionen der Rohstoffsynthesen oder in den entsprechenden Rohstoffformulierungen vorliegend, zugegeben. Dort werden diese Verbindungen gezielt als Co-Solventien, sowie als Schutzkolloide eingesetzt und somit der wHRK indirekt zugeführt. Sie wirken wesentlich bei der Formierung der Gelstrukturen mit. Dörfler [5] beschreibt dies als gängige Praxis um Emulsionen zu stabilisieren. Er verweist auf die positive Wirkung von Polymeradsorptionsschichten auf Dispersionskolloiden. Nach seinen Ausführungen sind niedermolekulare Tenside, zu denen auch Fettalkohole zählen, hierfür ideal geeignet.

Das Fachgebiet der pharmazeutischen Technologie befasst sich bereits seit längerer Zeit damit Strukturen zu untersuchen und über die Mischemulgatoren-Theorie zu beschreiben.

Junginger [93] untersuchte im Rahmen seiner Arbeiten die Morphologie von Salben und Cremes. Sein Fokus richtete sich darauf, die in Cremes vorliegenden Gelstrukturen, aufzuklären. Die herangezogenen Cremes basierten auf Emulsionen vom Typ einer O/W. Aufgrund der Ergebnisse gelang es ihm geeignete Beschreibungsmodelle für diese Art von Strukturen aufzustellen.

Gloor, Thoma, und Fluhr [94] beschreiben viskose Formulierungen innerhalb der Pharmazie, als Salben im Sinne von fettbasierenden Systemen. Als Grundstoff fungiert hierbei meist Vaseline, einem Gemisch von Paraffinen mit einer inhomogenen Kettenlängenverteilung. Lange, vorwiegend lineare Kohlenwasserstoffketten sind in der Lage durch parallele Orientierung, lokal hochgeordnete Zustände auszubilden. Diese kristallähnlichen Gebilde werden auch als Fransenmizellen bezeichnet. Die Bezeichnung resultiert aus den fransenartig abstehenden Kettenenden dieser strukturierten Domänen, die keine weitere Ordnung zu ihren nächsten Nachbarn aufweisen. Dabei können kurzkettigere Moleküleinheiten in diese, durch Aggregation

entstehenden Netzwerke, eingelagert werden und so ein Gel ausbilden. Dies wurde in ähnlicher Weise schon von Ivanovszki [29] beschrieben.

Über den Schritt entsprechend verteilter Amphiphile in der Fettbase, bilden sich Absorptionsgele aus. Werden vorwiegend hydrophile und lipophile Emulgatoren kombiniert, lassen sich O/W-Absorptionsbasen erzeugen. Dabei bilden dominant lipophile Tenside in hohem Maße Gelstrukturen, durch Kristallisation, aus. Solche Gelstrukturen werden mitunter direkt von den Emulgatoren hervorgerufen. Sie können aber auch verbunden mit den bereits paraffinischen Strukturen oder durch andere, Gele bildende lipophile Komponenten, verursacht werden. Wird zu diesen O/W-Absorptionsbasen Wasser gegeben, entstehen die entsprechenden O/W-Emulsionen.

Eine sehr gute Darstellung sich bildender Grenzphasen, liefert Abbildung 50. Obwohl darin eine W/O-Emulsion dargestellt ist, besteht eine deutliche Ähnlichkeit zu dem festgestellten Strukturaufbau der wHRK. Dem gegenüber steht der bereits eindeutig ermittelte Emulsionstyp einer O/W (Kapitel 4.2).

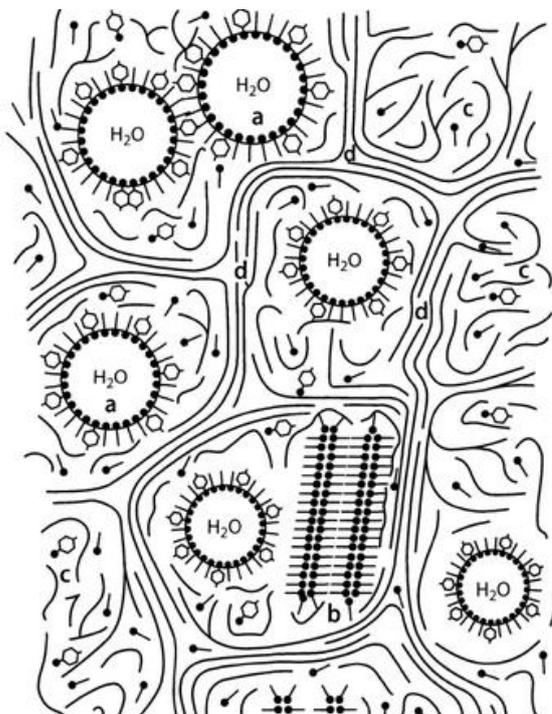


Abbildung 50: Schematischer Aufbau einer W/O-Emulsion am Beispiel einer viskosen Creme. A durch Mischemulgatoren stabilisiertes Wassertröpfchen, B Emulgatoren-Überschuss-Kristallit, C emulgatorhaltige lipophile flüssige Phase, D lipophile Gelphase [94]

Aufschluss hierzu gibt Junginger [93] am Beispiel sich aufbauender Strukturen einer Creme vom O/W-Typ. Dabei handelt es sich um eine Emulsion aus flüssigem Paraffin, Vaseline, einem nichtionischen Emulgator auf Basis von Polyoxyethylen und einem alkoholischen Co-Tensid. Neben Wasser wird auch noch Glycerin eingesetzt. Dieser

dreifach-Alkohol besitzt neben seiner Funktion als Feuchthaltemittel zudem auch grenzflächenvermittelnde Eigenschaften (Abbildung 51). Dargestellt ist die sich bildende Emulsion aus der wasserfreien Schmelze der Ölphase heraus. Die enthaltenen nicht-ionischen Tenside bilden zusammen mit den alkoholischen Co-Tensiden während der Abkühlung, ein lamellares, gelartiges Mischkristallinat (A). Über eindispersieren in die temperierte Wasserphase beginnen dies infolge einer allmählichen Hydratisierung der Polyoxyethylenketten zu quellen. Bei Wassergehalten bis 20 Gew. % sind keine reproduzierbaren Abstände aufgrund unvollständiger Hydratation zu erhalten (B). Dies ändert sich mit einer vollständigen Wasseranlagerung an die Polyoxoyethyleneinheiten, was bei Wassergehalten oberhalb von 20 Gew. % erreicht wird (C). Das lamellare Schichtgitter quillt nun bei weiterer Wasserzugabe kontinuierlich an (D). Überschreitet der Wassergehalt einen Anteil von 60 Gew. % wird das System instabil und fließt auseinander (E). Das anfänglich gebildete Mischkristallinat (A) bleibt über den gesamten Prozess erhalten.

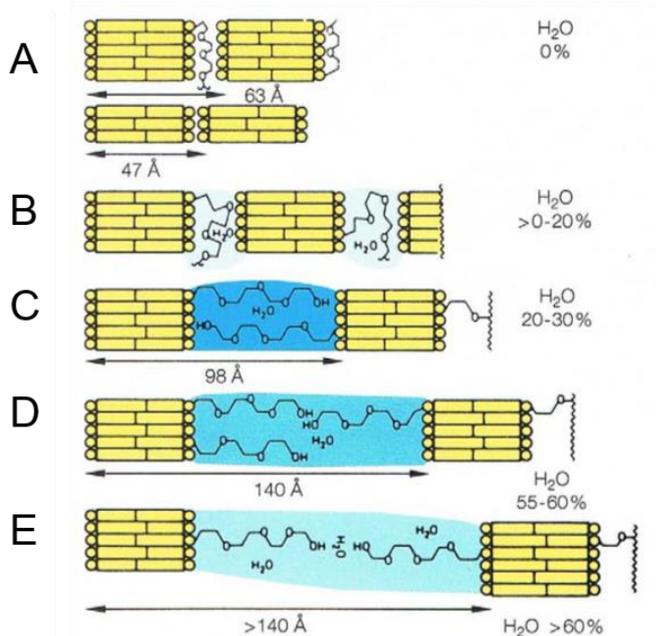


Abbildung 51: Schematische Darstellung des Quellverhaltens von einem nicht-ionischen Emulgator in Kombination eines alkoholischen Co-Tensids mit Wasser [93]

Der beschriebene Vorgang ist für die Konsistenzgebung der Formulierung entscheidend. Die Länge der Oxethylenketten determiniert das Quellvermögen solcher Aggregate und ist damit verantwortlich für das Aufnahmevermögen interlamellaren Wassers einer O/W-Emulsionen. Letztendlich resultiert aus der Anordnung der, an den Ethergruppen, über H-Brücken interlamellar orientierten Wassermoleküle, die hydrophile Gelphase. Die sich ausrichtenden Phasen werden in Abbildung 52 veranschaulicht.

Das bekannte Mischkristallinat (A) bildet mit dem lamellar fixierten Wasser (B) die hydrophile Gelphase. Das interlamellar gebundene Wasser steht dabei mit dem Wasser der Volumenphase in einem dynamischen Gleichgewicht. Für den Fall der Verdunstung des Volumenwassers fungiert das lamellar gebundene Wasser wie eine Art Speicher. Die Volumenphase (C) wird durch nachgeliefertes Wasser aus diesen Reservoirs aufrechterhalten, wobei die hydrophile Gelphase schrumpft. Die lipophile Gelphase resultiert vorwiegend aus dem alkoholischen Co-Tensid (D). Diese umschließt die lipophil disperse Phase (E).

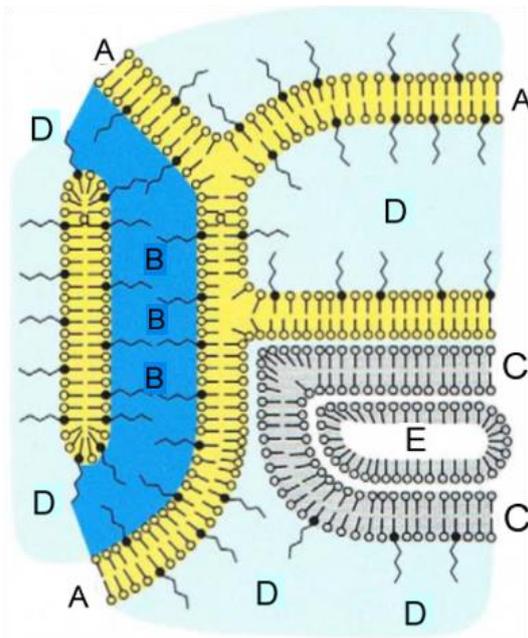


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Gelstrukturen einer wasserhaltigen hydrophilen Salbe unter Verwendung nicht ionischer Tenside [93]

Das, durch die hydrophile Gelphase gebildete dreidimensionale Netzwerk stellt demnach, zusammen mit der Volumenphase, ein bikontinuierliches Gel dar. Indem sich die Phasen, vollständig durchdringen, ist es nicht mehr möglich diese eindeutig in eine innere oder äußere zu differenzieren. Dies widerspricht der bisherigen klassischen Annahme der Dispersionstheorie auf der Grundlage stabilisierter Tröpfchen oder Partikel. Somit handelt es sich bei diesen dreidimensionalen Gelgerüsten um, durch Nebervalenzkräfte geprägte Strukturen. Diese Nebervalenzgele beruhen vornehmlich auf van der Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen.

Die, in die Wasserphase hineinreichenden Kettensegmente (Abbildung 52), symbolisieren die hydratisierten Oxethylateinheiten des Emulgators. Bezogen auf die wHRK und dem Wissen über enthaltene nichtionisch amphiphil wirkende Bestandteile,

wird eine Ähnlichkeit zu den von Junginger beschriebenen Systemen immer deutlicher. Eine gewisse Affinität der Emulgatoren gegenüber der stabilisierenden Wachsmatrix wurde bei deren Auswahl bereits berücksichtigt. Die wachsartigen Bestandteile, die in sich wiederum die flüssigen, öligen Komponenten in Form eines Organogels binden, lagern sich entsprechend um oder an die Wasserphase. Aus dem parallelen Quellvorgang der lipophilen und hydrophilen Gelphase entsteht das bikontinuierliche System.

Die Bestandteile dieser von Junginger verwendeten Creme, sind in Bezug auf ihren Festkörper, näherungsweise, mit der wHRK vergleichbar. Daher ist diese Formulierung auch für die Beschreibung der festgestellten Strukturphänomene der wHRK sehr gut geeignet.

Die dargestellte Vier-Phasenbildung (Abbildung 52) gilt ausschließlich für Emulsionen, die über eine nicht-ionische Emulgatorkomponente verfügen. Ergänzend führt Junginger [93] das Rezepturbeispiel einer Stearatscreme, unter Verwendung von Palmitin- und Stearinsäure auf.

Ein ähnliches System zeigt Abbildung 53. Neben den sich deutlich abgrenzenden Fetttröpfchen der Öl-Phase, lassen sich die lamellaren Schichtstrukturen des sich gebildeten Emulgator-Gel-Netzwerkes gut erkennen. [95]

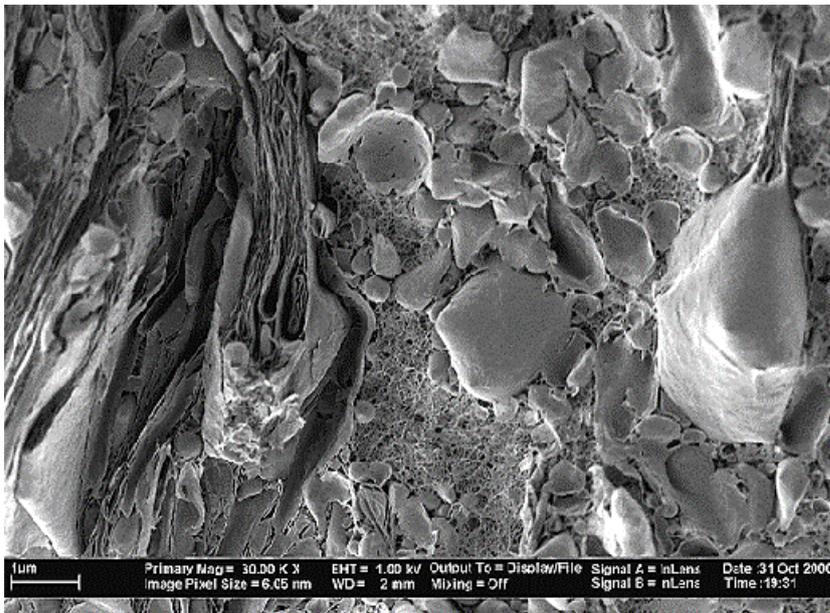


Abbildung 53: Cryo-REM Aufnahme der O/W-Emulsion auf Basis eines Stearat-/Glycerylstearat-Systems bei 30.000-facher Vergrößerung [95]

Bei dieser Mischung wird der ionische Emulgator direkt bei der Herstellung durch Verseifung der Säuregruppen des Mischkristallisats mit Triethanolamin erzeugt. Neben Wasser wird wieder Glycerin als Feuchtemittel eingesetzt. Die entsprechenden Stadien bzw. morphologischen Ausprägungen sind in Abbildung 54 wiedergegeben. Durch die Anordnung von dissoziierten Carboxylationen und undissoziierten Carboxylgruppen formiert sich aus Stearin-Palmitinsäure und Triethanolaminpalmitatstearat, ein lamellares Mischkristallisat mit recht schwach polaren Grenzflächen (A). In den Zwischenräumen wird durch die Affinität der polaren Carboxylationen, infolge von Solvolyse, wieder lamellares Wasser eingelagert (B). Die hydrophile Gelphase (A + B) resultiert aus den forciert aufgebauten Schichten. Überschüssige, undissoziierte Fettsäuren aggregieren sich dessen ungeachtet und bilden neben der hydrophilen Gelphase, lipophile Gelphasen aus (C). Diese Fettsäureaggregate können auch isoliert (E) in der Volumenphase (D) suspendiert vorliegen. Deren Vorkommen ist demnach über den Neutralisationsgrad und somit direkt durch die Aminmenge zu steuern.

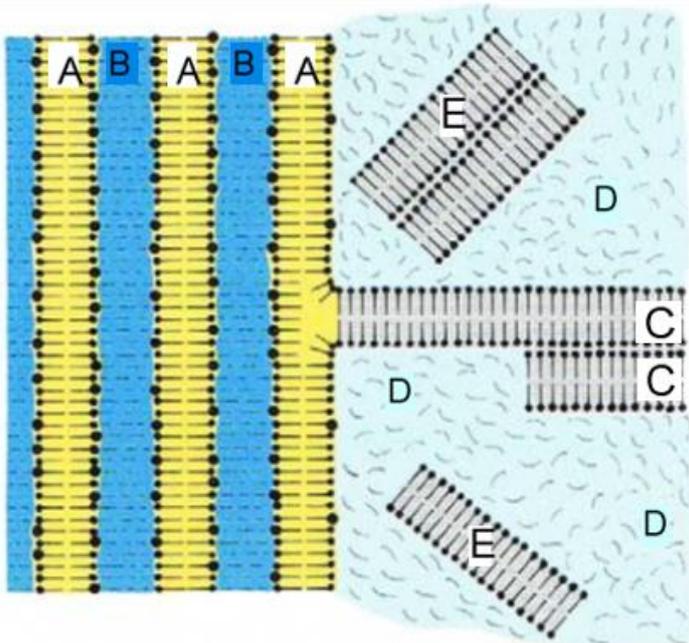


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Gelstrukturen am Beispiel einer Stearatcreme [93]

Junginger [93] gibt für Systeme mit, über Grenzflächenpotentiale stabilisierte hydrophile Gelphasen, eine deutliche Unverträglichkeit der Formulierungen gegenüber Salzen an. Diese sind in der Lage, das vorherrschende Grenzflächenpotential massiv herabzusetzen, wodurch das lamellar gebundene Wasser freigesetzt wird. Dabei verweist er besonders auf die Einflüsse multivalenter Kationen. Diese bewirken jedoch nicht immer eine irreversible Phasentrennung, sondern begünstigen ebenfalls auch die

Phaseninversion eines Systems. Mollet und Grubenmann [6] beschreiben hierzu die Bildung einer W/O-Emulsion über aussalzen aus einer O/W-Emulsion durch Zugabe starker Elektrolyte. Die negativ geladenen Kopfgruppen des Emulgators wechselwirken mit ihren korrespondierenden Gegenionen. Das elektrochemische Potential in der Grenzschicht der Teilchen lässt sich dadurch gezielt absenken. Gerade multivalente Kationen wie die zweiwertigen Erdalkali-Ionen sind dabei in der Lage als Ankerteilchen zu fungieren. Somit können sie zwei, oder durch ihre Eigenschaft der koordinativen Bindung mit Koordinationszahlen bis 6, mehrere polare Komponenten an sich binden. Je nach Konzentration der ionogenen Emulgatorkomponente in Mischemulgatoren werden die entsprechenden Moleküle auf der Teilchenoberfläche adsorbiert. Diese kann im Falle eines äquimolaren Verhältnisses alternierend erfolgen (Abbildung 55). [6]

Die freien, elektrostatisch stabilisierten Öltröpfchen liegen zu Beginn, homogen verteilt in der Wasserphase vor. Werden Kationen zugegeben, entlädt sich der Oberflächenfilm der Natriumcetylsulfat und Cholesterin stabilisierten O/W-Emulsion. Die Teilchen aggregieren. Gut zu erkennen sind die sich bildenden, unregelmäßig geformten Wassereinschlüsse an den Zwickeln der Fetttröpfchen. Das Ergebnis einer voranschreitenden Koaleszenz zeigt sich langfristig durch aufrahmen und brechen der Emulsion

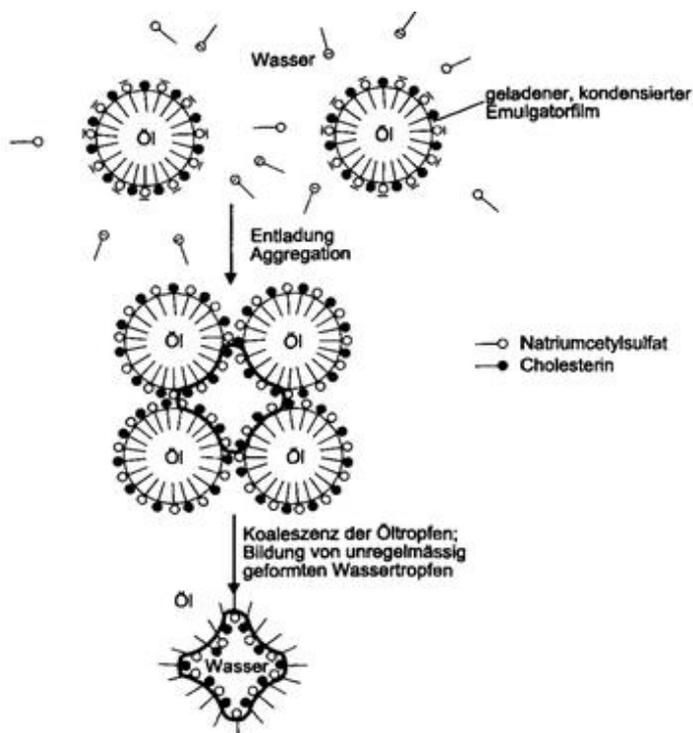


Abbildung 55: Beschreibung der Phaseninversion einer durch Mischemulgatoren stabilisierten O/W-Emulsion durch Zugabe von multivalenten Kationen [6]

Die vorhandenen Kationen tragen somit nicht unmittelbar zur Phaseninversion der wHRK bei. Vielmehr spielen sie eine wesentliche Rolle in der Ausbildung von Hydrogelen über Interaktion mit polaren Bestandteilen der Matrix. [96]

Diese Annahme stützt sich durch die vorhandenen multivalenten Kationen in der Formulierung, welche die möglichen Koaleszenzvorgänge nicht forcieren. Wenige mehrfachgeladene Kationen können so mehrere Partikel aus der Ölphase aggregieren. Dadurch bilden sich verstärkt größere Wasseransammlungen aus, die sich zu den gefundenen schlauchartigen Gebilden weiterentwickeln.

Angelehnt an die Rezeptur (Tabelle 4), lassen sich diese, aus der Literatur zusammen getragenen Beispiele, sehr gut auf das vorliegende System adaptieren. Führt man die Theorien von Heusch [4], Dörfler [5], Mollet und Grubenmann [6], Kossiwig [52], und Junginger [93] zusammen, so kann die Strukturbildung der wHRK als beschrieben angesehen werden. Die wHRK stellt mit ihrem lyotropen, kristallinen Gelgerüst, somit keine O/W-Emulsion im klassischen Sinne der Emulsionstheorie dar.

Über das Argument eines interagierenden Tensidmehrkomponentensystems, kann das System der flüssigen wHRK theoretisch folgender Maßen charakterisiert werden:

- ⇒ Tensidmehrkomponentensystem forciert stark ausgeprägte Wechselwirkungen der grenzflächenaktiven Substanzen.
- ⇒ Überschuss an Amphiphilen begünstigt Ausbildung lipophiler Gelphasen, die in der Lage sind die Fett-/Ölbase einzulagern und dadurch ein schlauchartiges Gebilde zu schaffen - Hydrogele.
- ⇒ Stabilisierung eines bikontinuierlichen Phasensystems.

### **6.3 Auflösung der Struktur in Abhängigkeit sich ändernder Temperaturen und deren Einfluss auf die Rheologie**

Die aus Kapitel 6.2 gewonnen Erkenntnisse gaben Anlass dazu, die unter Kapitel 5.7 festgestellte Temperaturabhängigkeit des rheologischen Verhaltens, hinsichtlich der Strukturbildung aufzulösen. Als Temperatur-Zustände wurden ausgelagerte Proben mit Temperaturen von  $\vartheta = 0\text{ °C}$ ;  $18\text{ °C}$  und  $40\text{ °C}$  untersucht. Von vordergründigem Interesse war es, die Auswirkungen auf das System unter den Extremwerten aus Tabelle 8 unter 5.4 zu erfassen und zu betrachten. Alle Proben wurden entsprechend akklimatisiert und analog Kapitel 6.1.1 präpariert.

### **6.4 Betrachtung der Systemmorphologie bei unterschiedlichen Temperaturen**

In den folgenden REM-Aufnahmen (Abbildung 56 bis Abbildung 58), sind die Strukturentwicklungen der wHRK entsprechend den aufgeführten Temperaturen dargestellt. Alle aufgelisteten Beispiele werden gegen die Referenz (Abbildung 42), vergl. In Abbildung 56 fallen die mitunter fast sphärischen, lokal auftretenden Wachsdomänen auf. Die bikontinuierlichen Phasen scheinen sich mehr und mehr, in einer eher tröpfchenartigen Morphologie der Emulsion, aufzulösen. Es scheint, als liegt bei 0 °C eine O/W-Emulsion im eigentlichen Sinne vor. Infolge der Abkühlung sind viele kleine Wachströpfchen, die deutlich zu erkennen sind, gebildet. Auffällig sind einzelne große Wachspartikel in der Matrix. Diese sind mit den kleineren, aber mengenmäßig häufigeren Partikeln verbunden. Da diese signifikant größer sind, lässt sich auf eine, bei tiefen Temperaturen ablaufende Ostwaldreifung schließen (s. Detailaufnahme Abbildung 59).

Die hier vorgestellte Betrachtung der Systemtemperatur von 18 °C korrespondiert nicht mit den, in Tabelle 8, aufgeführten Auslagerungstemperaturen. Diese resultiert aus der bei RT ausgelagerten Probe von 0 °C. Die Struktur (Abbildung 57) entspricht annähernd der Referenz. Durch die verminderte Porengröße wirkt diese insgesamt homogener. Über die Energiezufuhr strukturiert sich die W/O-Phase neu. Beide Phasen liegen wieder inkohärent vor.

Aus Abbildung 58 zeichnet sich bei 40 °C anhand der tröpfchenartig ausgebildeten Wachs-Domänen, eine zunehmend isolierende W/O-Phase ab. Bei dieser Aufnahme ist zudem ein Präparationsartefakt zu erkennen, der infolge von Anregung der elektrostatisch geladenen Oberfläche, durch den Elektronenstrahl, entsteht.

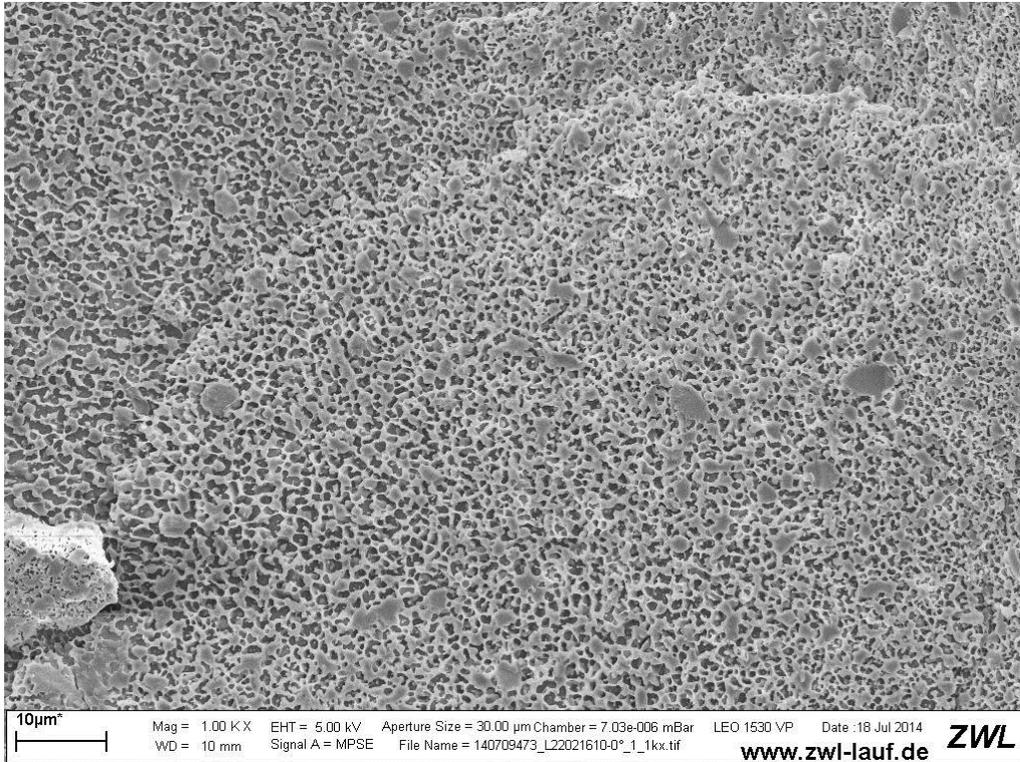


Abbildung 56: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei einer Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 1.000-facher Vergrößerung

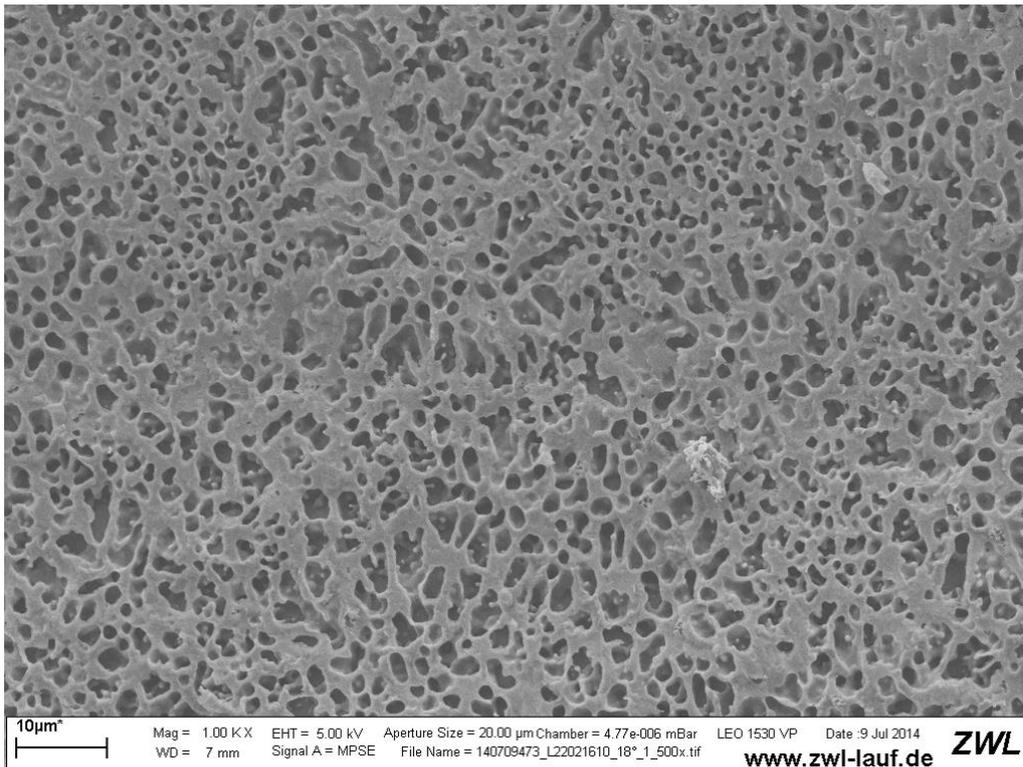


Abbildung 57: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 1.000-facher Vergrößerung

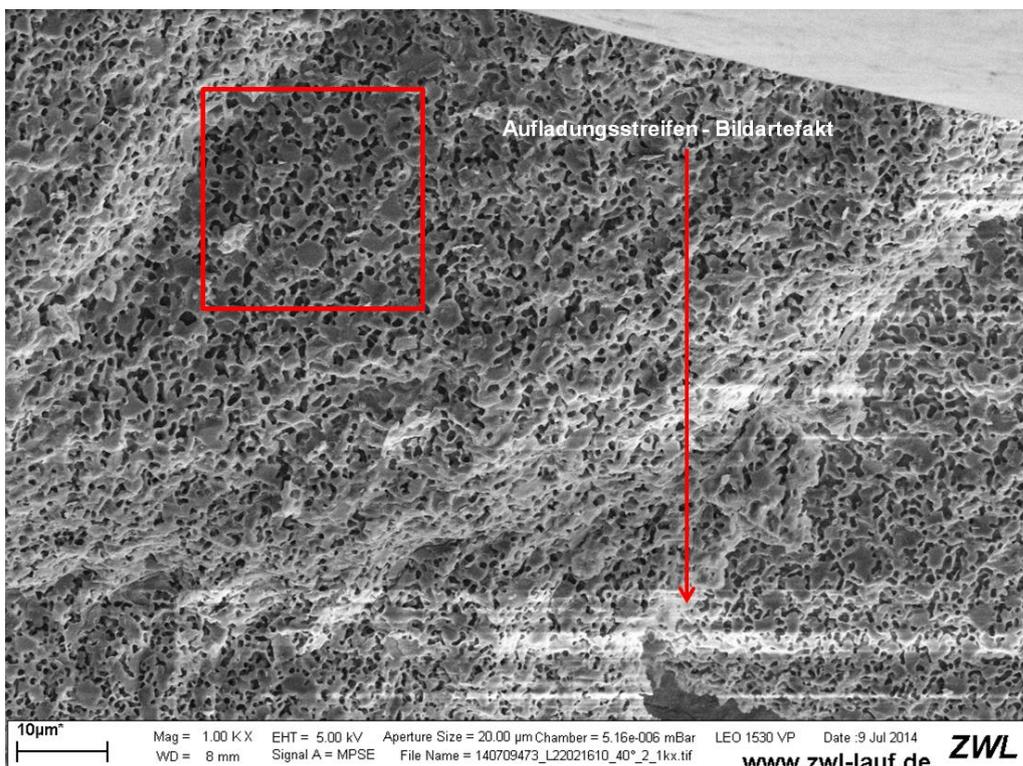


Abbildung 58: Cryo-REM-Aufnahme der wHRK bei Auslagerungstemperatur von 40 °C bei 1.000-facher Vergrößerung

### 6.4.1 Detailansicht und Bewertung

Bei der Aufnahme bei 0°C fällt der große Wachstropfen am linken Bildrand besonders auf (Abbildung 59). Gemäß Abbildung 56 sind mehrere dieser Gebilde innerhalb der Struktur zu erkennen.

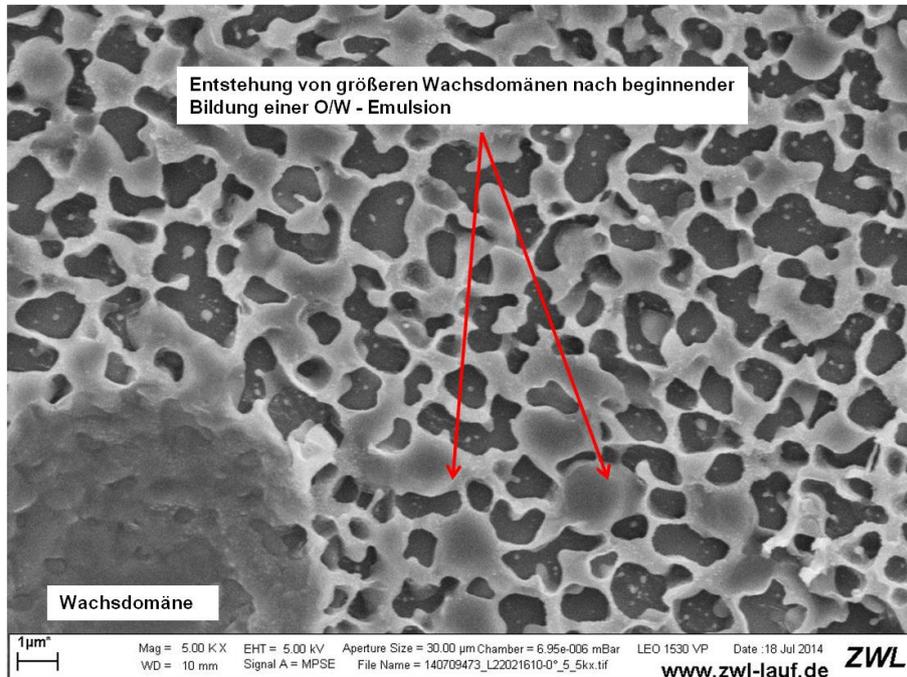


Abbildung 59: Detailaufnahme der wHRK bei einer Auslagerungstemperatur von 0 °C bei 5.000-facher Vergrößerung mittels Cryo-REM

Im Rahmen der Untersuchungen wurde versucht die Viskosität über einen linear ansteigenden Temperaturbereich, aus der erstarrten Form der Emulsion heraus zu messen. Messungen zu tiefen Temperaturen hin waren nicht möglich da das Material bereits ab Temperaturen von  $\vartheta = -0,3$  °C kristallisiert. Die lokal auftretenden großen Domänen würden sich bei der entsprechenden Auslagerungstemperatur vermutlich weiterbilden. Ursächlich dafür kann die für die Ostwaldreifung benötigte, verbesserte Löslichkeit der nichtionischen Emulgatoren in der wässrigen Phase, zu tieferen Temperaturen hin, genannt werden. Diese wird allerdings durch die abnehmende Mobilität der wässrigen Phase zu deren Erstarrungspunkt hin, gehemmt. Über die veränderte Struktur der Emulsion, in Richtung des klassischen Tröpfchenmodells, lässt sich die abnehmende Viskosität aus der Messung bei 23 °C erklären. Ursächlich kann hier der unter 4.4.4 erläuterte Zusammenhang angeführt werden. In diesem Fall greift der stabilisierende Effekt der nicht-ionischen Tenside.

Die Detailansicht der Probe bei 18 °C (Abbildung 60) liefert aufschlussreiche Einblicke an die Grenze zwischen der wässrigen, polaren Phase und der Öl-Phase. Dort sind Polymerkügelchen der Bindemitteldispersion zu identifizieren. Bedingt durch ihre

negativ geladene Oberfläche, migrieren diese durch die unpolare Matrix und orientieren sich in Richtung der Phasengrenze.

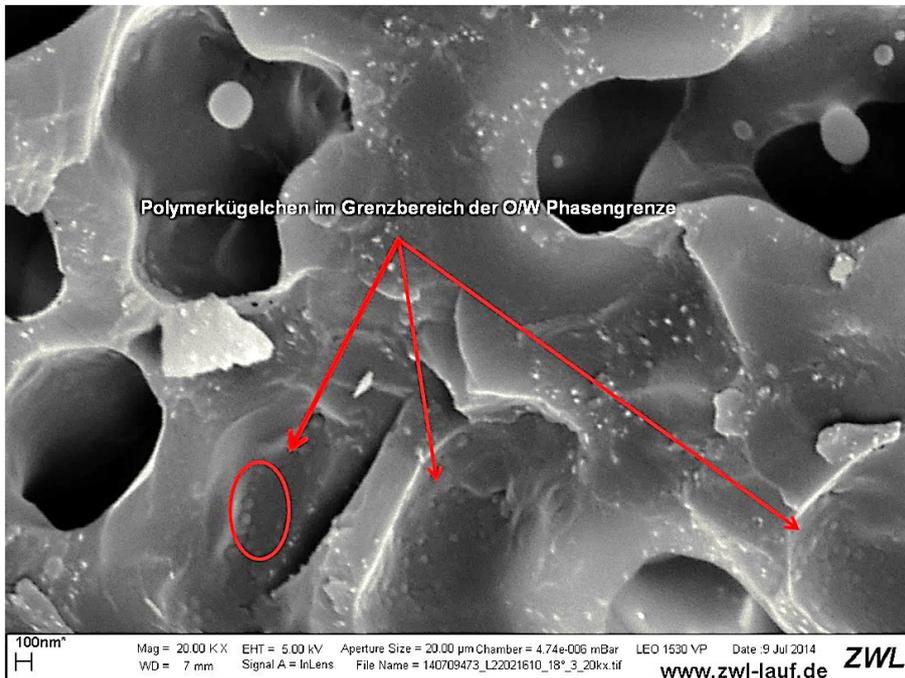


Abbildung 60: Detailaufnahme der wHRK bei einer Systemtemperatur von 18 °C nach Auslagerung bei 0 °C bei 20.000-facher Vergrößerung

Bei 40 °C Systemtemperatur ist eine deutlich separierende W/O-Phase der Emulsion festzustellen (Abbildung 61). Die bikontinuierlichen Phasen gehen in einer klassischen O/W auf. Damit erhöht sich die Mobilität der Teilchen, was zu der niederen Viskosität führt. Ursächlich kann hier wieder auf Kapitel 4.4.4, verwiesen werden. In diesem Fall resultiert der stabilisierende Effekt der O/W-Form aus dem sich veränderten Löslichkeitsverhalten der anionischen Emulgatoren.

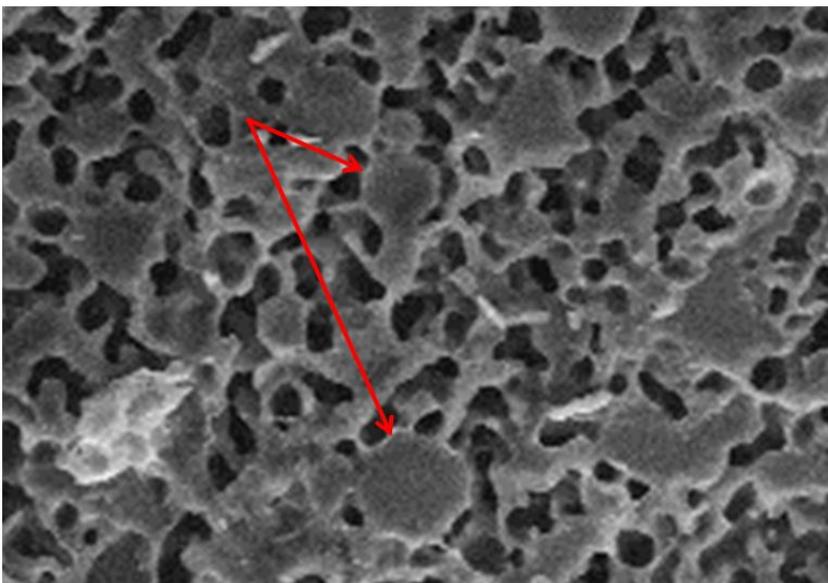


Abbildung 61: Detailansicht der Tröpfchenbildung bei 40 °C Auslagerungstemperatur

### **6.5 Schlussbetrachtung der Ergebnisse**

Das in Kapitel 5.6.2 festgestellte Viskositätsverhalten der wHRK konnte durch Visualisieren der morphologischen Veränderung eindringlicher untersucht werden. Dadurch wurde es möglich die Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften weiter zu erklären. Angelehnt an die unter 6.2 durchgeführten Überlegungen, initiieren thermische Einflüsse unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen der grenzflächenwirksamen Komponenten in Richtung der klassischen Modellvorstellung einer O/W-Emulsion.

Es ist, ein sowohl für die Auslagerungs- wie auch die Messtemperatur geltender Einfluss auf das rheologische Verhalten festzustellen. Das Eigenschaftsprofil der Emulsion ist damit maßgeblich von dessen klimatischer Historie abhängig.

In der Praxis erweist sich das breite Temperaturfenster, im Bereich von  $25\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ , als vorteilhaft. Hierin sind die ausgebildeten bikontinuierlichen Phasen stabilisiert.

Da die speziellen Eigenschaften der wHRK auf die interagierenden Wirkstoffkomponenten zurück zu führen sind, bedarf eine tiefergehende Interpretation der Ergebnisse und des Verhaltens, zusätzlicher Kenntnisse. Den zentralen, einflussnehmenden Faktor stellen diesbezüglich die Rezepturkomponenten dar.

## 7 Beschreibung eines Mehrkomponentensystems mit Hilfe statistischer Methoden

Entsprechend den bisherigen Ergebnissen der Analysen zur Emulsionscharakterisierung, ist das hier zu behandelnde System für die klassischen, kausalen Beschreibungsmethoden nicht direkt zugänglich. In der Literatur wird zur Beschreibung und Charakterisierung oft der Ansatz von Gibbs angeführt um ternäre Systeme zu beschreiben. Gibbs wählte als Basis ein gleichseitiges Dreieck und stellte damit eine Dreiecksbeziehung zwischen den Komponenten Öl, Wasser und Tensid auf. Die Eckpunkte des Dreiecks markieren jeweils die maximale Konzentration mit  $c = 100\%$ . Diese Vorstellung ist in Abbildung 62 dargestellt. [97]

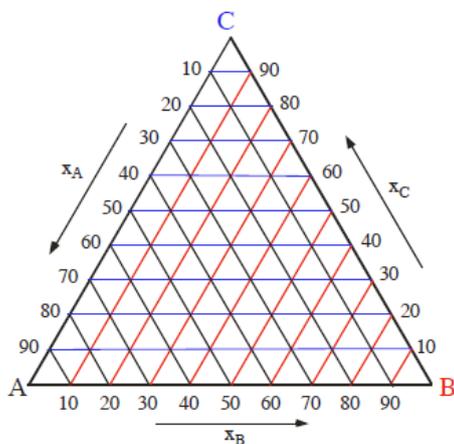


Abbildung 62: Gibbs Dreieck oder de Finetti-Diagramm [97]

Entlang der Verbindungsgeraden nimmt die Konzentration der Startkomponente zur gegenüberliegenden Komponente hin ab. Somit bilden sich entlang der Geraden  $\overline{AB}$ ,  $\overline{BC}$  und  $\overline{AC}$  konzentrationsabhängige Wechselwirkungspaare. Die Summe der Einzelkonzentrationen der drei Komponenten muss gemäß Gleichung 19 immer  $c_{A+B+C} = 100\%$  ergeben. [97]

$$x_A + x_B + x_C = 1 = 100\% \quad \text{Gleichung 19}$$

Folglich besteht so die Möglichkeit einer unabhängigen Wählbarkeit nur für zwei Konzentrationen der Komponenten. Die sich daraus bildenden Zustandsdiagramme werden daher auch als Konzentrations- oder Gibbs-Dreieck bezeichnet. Aus den prinzipiell räumlichen Diagrammen lassen sich über die entsprechende konstante Zustandsvariable wie  $T = \text{const.}$  oder  $p = \text{const.}$ , ein 4D-Diagramm erzeugen.

Gemäß dem klassischen Ansatz des Minimalprinzips, wurde im Rahmen dieser Untersuchungen versucht, die Rezeptur in Richtung einer reduzierten Modell-Formulierung zu vereinfachen. Das Ziel war es, ein System zu adaptieren, welches ähnliche Eigenschaften wie der wHRK aufweist. Dafür wurde es erforderlich die Einzelrohstoffe zu betrachten um Schlüsselrohstoffe zu identifizieren. Es galt festzustellen, wie sich die Rezepturbestandteile auf die Kennwerte der wHRK auswirken. Anhand einer umfassenden Versuchsreihe sollte eine entsprechend beherrschbare Modellrezeptur abgeleitet werden. Hierzu wurden bestimmte Komponenten eliminiert und die daraus resultierenden Zielgrößen bestimmt. Die aus den Versuchen erhaltenen „Emulsionen“ zeigten einen deutlich differenten Charakter zur Referenz, sowie untereinander auf. Der Ansatz wurde damit falsifiziert.

Damit wurde der Gibbssche Ansatz, die Fragestellung der weiteren Emulsionscharakterisierung in ein solches Gibbs Dreieck zu übertragen, als nicht praktikabel identifiziert. Dies gründet sich auf die, aus der Cryo-REM-Analyse ermittelten Strukturen der gelartigen lyotropen Mesophasen.

Folglich sind alle weiteren Anstrengungen, das System besser zu verstehen, direkt an die vollständige zugrundeliegende Rezeptur gebunden.

Die Matrix darf dabei nur in geringem Maße vom Original abweichen und reduziert werden, um die zu erwartenden Wechselwirkungen, nicht wesentlich zu verzerren. Nur dann lassen sich entsprechende Modelle generieren.

In der Praxis wird ein komplexes Konstrukt in seine wesentlichen Bausteine zerlegt. Im Idealfall ist dies über die Bildung einer ternären Mischung abzubilden und zu charakterisieren. Eine Zusammenfassung ähnlicher Komponenten wie hier die Tenside ist dazu durchaus möglich. Im Zuge der Ergebniserzeugung wird es aber erforderlich diese wieder aufzulösen. Weitere Möglichkeiten sind der Literatur zu entnehmen. [98] [99] [100]

Dieser Ansatz war aufgrund der Vielfältigkeit der Komponenten zu verwerfen.

Über thermisch unterstützte Löslichkeitsversuche der Rohstoffe in den beiden Hauptmedien Öl und Wasser, ließen sich die Affinitäten zum jeweiligen Medium ableiten. Zusätzlich ließen sich rohstoffabhängige Niederschläge in der wässrigen-

polaren, als auch in der organisch-unpolaren Öl-Phase, über die Abkühlphase hinaus, beobachten.

Anhand dieser einfachen Methode wurde die erste grobe Einteilung der Systemkomponenten in eher polare und unpolare Spezies vorgenommen. Um den einzelnen Rohstoff hinsichtlich seiner Einflussstärke zu bewerten, reichen diese Kenntnisse nicht aus.

### **7.1 Design of Experiments - Einführung**

Seit einigen Jahren stellt das sogenannte Design of Experiment kurz DoE, ein verstärkt eingesetztes Verfahren im Bereich der statistischen Analyse dar. Ähnliche Konzepte dieser Art wurden bereits von Lange und Jochimke in den 1960er Jahren verwendet, um die verfahrenstechnischen Einflüsse auf die Qualität von wachsbasierenden Emulsionen zu beschreiben. [101] [102] [103]

Der in dieser Arbeit aufgegriffene Ansatz basiert auf der Methode der Faktoranalyse. Damit lassen sich unterschiedliche Eingangsgrößen, unabhängig voneinander, über eine Zielgröße oder Antwortvariable, wie z.B. einen bestimmten Messwert, verknüpfen. Die entsprechenden Einflussgrößen werden als Prädiktoren bezeichnet. Somit eröffnet sich die Möglichkeit aus deren Wirkung einen kausalen Zusammenhang auf eine Zielgröße hin abzuleiten. Damit lassen sich nicht nur Haupt- und Nebeneffekte erfassen, sondern auch Wechselwirkungsbeziehungen analysieren. Weiter lassen sich daraus mathematische Modelle ableiten.

Den klassischen Ansatz bilden die sogenannten „OFAT“-Pläne - „One Factor In Time“. [104] Dabei zieht jeder zu erwartende Zielwert einen Versuch nach sich. Ein Beispiel dafür sind Versuchskombinationen entlang von zuvor festgelegten „Linien“. Hierbei wird der Fokus auf ein möglichst belastbares Ergebnis oder das Optimum der Versuchsreihen bezüglich eines Zielwerts gerichtet. Das Optimum aus dieser Art des Vorgehens über eine minimal notwendige Anzahl an Versuchen ist allerdings eher zufällig. Die höchstmögliche Belastbarkeit des Ergebnisses benötigt eine Vielzahl von Tests, Material und Zeit. Der Kenntnisk Gewinn über das Gesamtsystem ist gering einzustufen. Potentielle mehrdimensionale Wechselwirkungsbeziehungen zwischen den Faktoren sind nicht erkennbar. Ein gängiges Verfahren, diesen Ansatz zu erweitern bzw. zu verbessern, stellt das Aufspannen von Versuchsfeldern (2-D) oder

von Versuchsräumen (3-D) dar. Unter Verwendung eines DoE lässt sich die benötigte Anzahl an erforderlichen Versuchen reduzieren. [104] [105] [106]

Basierend auf den qualitativen Versuchen zur Löslichkeit wurden die Rezepturkomponenten bezüglich ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften gruppiert. Damit rückten 10 wesentliche Prädiktoren in den zentralen Fokus. Die verbleibenden Bestandteile werden entsprechend der Rezeptur behandelt und nicht verändert. Eine Ausnahme stellt hier das Wasser dar. Die Zugabemenge wurde entsprechend produktionsorientierten Anwendungsuntersuchungen definiert, welche ebenfalls auf statistischen Methoden basieren.

In Tabelle 22 ist die Rezeptur aufgezeigt, auf deren Grundlage die späteren Versuchspläne erstellt werden:

Tabelle 22: Grundlagen-Rezeptur des verwendeten Systems der wHRK

| Pos. | Komponente           | 80% | Standard (Gew. %) | 120% |
|------|----------------------|-----|-------------------|------|
| 1    | Mineralöl            |     | ca. 30            |      |
| 2    | Filmbildner 1        |     | 5 - 10            |      |
| 3    | mod. Mikrowachs      | *   | 1 - 5             | *    |
| 4    | Wachseife            | *   | < 1               | *    |
| 5    | paraffinisches Wachs |     | 1 - 5             |      |
| 6    | Emulgator 1          | *   | < 1               | *    |
| 7    | Emulgator 2          | *   | 1 - 5             | *    |
| 8    | Korr. Inhibitor 1    | *   | 1 - 5             | *    |
| 9    | Korr. Inhibitor 2    | *   | < 1               | *    |
| 10   | Korr. Inhibitor 3    | *   | < 1               | *    |
| 11   | pH-Wert Stabilisator |     | < 1               |      |
| 12   | VE-Wasser            |     | ca. 30            |      |
| 13   | Filmbildner 2        | *   | ca. 20            | *    |
| 14   | Biozid 1             |     | < 1               |      |
| 15   | Biozid 2             |     | < 1               |      |

Über die bisherigen Untersuchungsergebnisse, sind zwei unterschiedliche Konzentrationen je Rezepturkomponente (Tabelle 22), festzulegen. Damit ergeben

sich zwei Stufen je Faktor. Daraus resultierten für einen vollfaktoriellen Versuchsplan an erforderlichen Einzelversuchen mit einer Prädiktorenzahl von  $a = 10$ :

$$N = n^a \qquad \text{Gleichung 20}$$

dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der notwendigen Versuche die sich aus der Anzahl der Faktorenstufen  $n$  und der Prädiktorenzahl  $a$ , ergeben.

Unter Anwendung von Gleichung 10 ergibt dies für unser Beispiel:

$$N = 2^{10} = 1024 \text{ Einzelversuche}$$

Bei vollfaktoriellen Versuchsplänen lassen sich alle Haupteffekte und Wechselwirkungen vollständig analysieren und quantifizieren. Die Anzahl der Inputfaktoren, sowie deren Menge an Stufen ist davon unabhängig. Darüber hinaus können auch Interaktionen zu anderen Einflussgrößen über den Grad einer 4- bzw. 5- fach Wechselwirkungsbeziehung erfolgen.

## 7.2 Teilfaktorielle Versuchspläne

Die hohe Anzahl an Prädiktoren beschränkt die Umsetzung eines vollfaktoriellen Versuchsplans. Teilfaktorielle Versuchspläne bieten die Möglichkeit den zeitlichen Aufwand zu reduzieren, indem sie die Anzahl an Versuchen minimieren. Dies hat zur Folge lediglich vermischte Effekte von Einfachwechselwirkung zwischen zwei Komponenten und reduzierte Mehrfach-Wechselwirkungen zu betrachten.

Über die Auswahl des Versuchsdesigns lässt sich vorab entscheiden, welche Überlagerungen bei den durchzuführenden Versuchen akzeptiert werden.

Trotz einer relativ stark reduzierten Anzahl von Versuchen, sind in der Praxis selbst mit teilfaktoriellen Versuchsplänen immer noch sehr gute Ergebnisse zu erzielen. Damit ist eine deutliche Differenzierung zwischen den Haupteffekten und den Wechselwirkungen möglich. [110]

Unter Verwendung von Kategorisierungen lässt sich die erforderliche Zahl an Versuchen, auf ein absolutes Minimum reduzieren. Diese orientiert sich dabei an der geforderten Aussagekraft des zu erhaltenden Ergebnisses. Eine entsprechende Übersicht liefern hierzu die Vorgaben der Versuchsplanung nach Plakett – Burmann Abbildung 63).

Verfügbare faktorielle Versuchspläne (mit Auflösung)

|      | Faktoren |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |     |     |     |
|------|----------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Durc | 2        | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  |
| 4    | Voll     | III  |      |      |      |      |      |     |     |     |     |     |     |     |
| 8    |          | Voll | IV   | III  | III  | III  |      |     |     |     |     |     |     |     |
| 16   |          |      | Voll | V    | IV   | IV   | IV   | III |
| 32   |          |      |      | Voll | VI   | IV   | IV   | IV  | IV  | IV  | IV  | IV  | IV  | IV  |
| 64   |          |      |      |      | Voll | VII  | V    | IV  |
| 128  |          |      |      |      |      | Voll | VIII | VI  | V   | V   | IV  | IV  | IV  | IV  |

Verfügbare Plackett-Burman-Versuchspläne mit Auflösung III

| Faktoren | Durchläufe         | Faktoren | Durchläufe         | Faktoren | Durchläufe |
|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|------------|
| 2-7      | 12,20,24,28,...,48 | 20-23    | 24,28,32,36,...,48 | 36-39    | 40,44,48   |
| 8-11     | 12,20,24,28,...,48 | 24-27    | 28,32,36,40,44,48  | 40-43    | 44,48      |
| 12-15    | 20,24,28,36,...,48 | 28-31    | 32,36,40,44,48     | 44-47    | 48         |
| 16-19    | 20,24,28,32,...,48 | 32-35    | 36,40,44,48        |          |            |

Abbildung 63: Übersicht der notwendigen Versuche bei voll- und teilfaktoriellen Versuchsplänen in Abhängigkeit der Prädiktorenzahl bei entsprechender Kategorisierung aus der Software Minitab 17

Zur Generierung eines möglichen Beschreibungsmodells wurde daher ein teilfaktorieller Versuchsplan mit 10 Prädiktoren, der Form  $2^k$  erstellt. Dieser wurde mit einem Zentralpunktversuch, auch Center Point, genannt, als Referenz, ergänzt. Um dem Vorhaben gerecht zu werden, wurde die Software Minitab 17 verwendet. Für die Versuche wird die Auflösung von V (Versuchspläne der Auflösung V: Weder die Haupteffekte noch die Zwei-Faktor-Wechselwirkungen weisen eine Aliasstruktur zu anderen Haupteffekten oder Zwei-Faktor-Wechselwirkungen auf. Es besteht eine Aliasstruktur zwischen Zwei-Faktor-Wechselwirkungen und Drei-Faktor-Wechselwirkungen [109]). Dadurch ergeben sich  $128 + 1 = 129$  Einzelversuche. Der zusätzliche Versuch – Zentrumsversuch, ermöglicht es zu überprüfen, ob lineare oder nichtlineare Zusammenhänge zwischen den jeweiligen (Konzentrations-) Stufen, des zu betrachtenden Faktors bestehen. Die Originaleinwaagemenge für die Basisrezeptur der jeweiligen Komponenten, wird mit 100 % angenommen. Eine, um 20 % erhöhte bzw. verminderte Einwaagemenge, definiert die jeweiligen Stufen-Grenzen. Um die mathematischen Berechnungen der sich ergebenden Matrizen zu vereinfachen, bietet es sich an, die Konzentrationswerte zu normieren. Durch normieren der Versuchspläne über mathematische Umformung erhält eine Konzentration von 120 % der Wert +1, für 100 % steht 0 und für 80 % der Originalkonzentration wird der Wert -1 eingesetzt. [104]

Das angestrebte Modell ist nur eingeschränkt im Bereich der Stufen-Grenzen anzuwenden und auch nur innerhalb dieser gültig. Jegliche weitere Betrachtung darüber hinaus erfordert einen neuen Versuchsplan mit den dann angepassten Eckdaten.

Der Schwerpunkt der Analysen zielt darauf den Einfluss sich verändernder Konzentrationen der funktionellen und damit chemisch-physikalisch wirksamen Gruppen zu quantifizieren. Diese bilden die Emulsion und tragen über ihre Interaktion signifikant zu den bekannten Materialeigenschaften bei. Das hier beschriebene Vorgehen ermöglicht es, die Haupteinflussfaktoren aus den Rezepturkomponenten zu isolieren. Neu, im Vergleich zu den bisherigen Ansätzen der Reduzibilität, welche lediglich Einzelkomponentenänderungen annehmen, ist die damit verbundene Möglichkeit Einzelkomponenten- und Mehrfachwechselwirkungseinflüsse zu priorisieren. Dadurch lassen sich mitunter völlig neue Erkenntnisse bezüglich der Einflussstärke eines Einzelrohstoffs, sowie auch komplexe Interaktionen mehrerer Komponenten feststellen. Diese sind bei einer vereinfachten Analyse nicht zu identifizieren.

Es ist das Ziel, über die Rohstoffzusammensetzung auch die Wechselwirkungsbeziehungen der vorwiegend grenzflächenaktiven Komponenten mit den zentralen Bestandteilen – Öl/Wachs und Wasser darstellen zu können. Über deren Zusammensetzung, lassen sich diese qualitativ auf die funktionellen Gruppen reduzieren. Diese stellen die eigentlichen Faktoren, welche ursächlich für bestimmte Wechselwirkungen verantwortlich sind, dar. Sie lassen sich damit den jeweiligen Arten von Interaktionsmechanismen zuordnen - Tabelle 23

Tabelle 23: Zuordnung der Rohstoffe über deren Chemie/ Funktionalität in die jeweiligen WW-Kategorien:

| Art der Wechselwirkung              | Wirksubstanz  |
|-------------------------------------|---|
| Polarer Charakter (elektrostat. WW) | Schwefel-, Stickstoff-, Hydroxy-, Carboxy- und Ester-haltige Komponenten, (H-Brücken) |
| Unpolarer Charakter                 | Mineralöl, Wachse,  |
| Van der Waals-Kräfte                | nicht-ionische Tenside, Filmbildner; teilpolarisierte Molekülsegmente                 |
| Komplexbildner                      | Me <sup>2+</sup> -, N-, S-, O- haltige Verbindungen                                   |

### 7.3 Versuchsdurchführung

Die Herstellung der, aus der Versuchsplanung entwickelte Probenmenge, ist an die großtechnische Produktion der Fa. Pfänder angelehnt und in den Labormaßstab transferiert.

Als Vorlage wird eine Blech-Dose mit 1 L Fassungsvermögen verwendet. Dies unterscheidet sich zwar stark von den, in der Produktion zum Einsatz kommenden Autoklaven, verschafft dem Vorhaben aber die notwendige Flexibilität. Für die Ansatzgrößen wird eine Basismenge von 800 g gewählt.

Um die verfahrenstechnischen Abläufe der Laborfertigung vergleichbar zur großtechnischen Fertigung abzubilden, ist eine angepasste Arbeitsanweisung notwendig. Diese orientierte sich sehr stark an den, in der Produktion gefahrenen Heiz- und Kühlphasen, sowie den Rühr- und Homogenisierungsschritten des Gemisches. Fertigungstechnische Kühlsschritte der Harzlösung, werden mittels der Lösungs- bzw. Schmelzenthalpie der festen Rohstoffe erreicht. Dies ist wichtig, da die Rezeptur über Komponenten verfügt, welche temperaturempfindlich sind und nicht langfristig Temperaturen  $\vartheta \geq 100 \text{ °C}$  ausgesetzt werden dürfen. Ähnlich einer Batch-Fertigung werden alle organischen Bestandteile wie Wachse, Öl und oberflächenaktive Substanzen gelöst und in der sogenannten Wachsschmelze vereinigt. Während der Herstellung wird die Temperatur durch die schrittweise Komplettierung der Rezeptur, kontinuierlich auf eine Zieltemperatur von  $\vartheta = 80 \text{ °C}$  herabgesenkt. Nach der Zugabe einer leicht flüchtigen Komponente, wird die Rührgeschwindigkeit erhöht. Nun kann die vorgeschriebene Wassermenge in den Master-Batch eingebracht werden. Über die Wirkungsweise der Emulgatoren bildet sich sofort die gewünschte O/W-Emulsion.

Sobald eine Temperatur von unter  $\vartheta = 60 \text{ °C}$  erreicht ist, wird die Bindemittel-Dispersion auf die entstandene Roh-Emulsion gegeben. Da sich durch die Zugabe der beschriebenen Wassermenge die Systemtemperatur bereits auf etwa  $\vartheta = 45 \text{ °C}$  abgesenkt hat, kann dieser Schritt unmittelbar danach erfolgen.

Durch die Bindemittelzugabe fällt die Temperatur weiter ab. Die Formulierung wird durch zugeben der Biozide komplettiert. Das nun fertige Produkt wird anschließend noch für 10 Minuten gerührt. Zum Abschluss wird die Emulsion mittels Turrax-Stab, gemäß dem Rotor-Stator-Prinzip, für 30 Sekunden auf der Geschwindigkeitsstufe 3, homogenisiert.

#### **7.4 Faktoranalyse**

Die Basis der Faktoranalyse stellt die sogenannte Hauptkomponentenanalyse dar. Das Verfahren zielt darauf ab eine minimal notwendige Anzahl an unkorrelierten Variablen zu ermitteln. Diese Variablen stellen die „Hauptkomponenten“ dar, welche aus einem entsprechend großen Datensatz isoliert werden. Aus ihnen lassen sich vom Experiment unabhängige Kausal-Beziehungen herleiten.

Das Einsatzgebiet der Hauptkomponentenanalyse findet sich vorwiegend in Bereichen, welche sich mit der Analyse großer Datenmengen auseinandersetzen müssen. Dabei lassen sich kausale Zusammenhänge oft nur sehr schwierig ableiten, weshalb gerne auf probabilistische Beschreibungen zurückgegriffen wird. Typische Gebiete sind dabei die Sozialwissenschaften, die Marktforschung, die Pharmakologie und einige andere. [107] [108]

Unter Verwendung statistischer Methoden, lassen sich Korrelationen zwischen beobachtbaren Ausgangsgrößen und Ergebnissen mit einer entsprechenden Wahrscheinlichkeit ableiten. Diese können dafür in einem Kausalzusammenhang stehen. Die Modellbildung erfolgt dabei unabhängig von den angenommenen Erwartungen des Beobachters.

Dadurch verfügt diese Methode über Vorteile zur Beschreibung naturwissenschaftlich-probabilistischer Phänomene.

Neben dem Fokus der Hauptkomponentenminimierung muss eine ausreichend belastbare Korrelation zwischen den Prädiktoren (Hauptkomponenten) und der Zielgröße, sichergestellt werden. Mögliche Korrelationen können beispielsweise in einer Steigung, einer Streuung, oder in der Form ausgeprägter Abhängigkeiten des Ergebnisses ausgedrückt werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, die Variablenzahl zu verringern, um mögliche Multikollinearitäten zu vermeiden. Hierauf soll im Kapitel 7.5 nochmals näher eingegangen werden

Wenn es möglich ist durch die statistische Analyse den Nachweis der Kollinearität von Faktoren zu führen, können diese zu Gruppen zusammengefasst werden.

Darüber hinaus stellt die Methode ein vielfältig einsetzbares Werkzeug dar. Sie ist dafür geeignet, die Ursachen von bereits bekannten, eher phänomenologischen Effekten oder messbaren Eigenschaften, zu ermitteln und diese miteinander zu korrelieren.

Im Allgemeinen verfolgt die Faktorenanalyse nach Wirtz und Nachtigall [107] drei Ziele:

1. Reduktion der Variablenanzahl
2. Ermittlung verlässlicher Messgrößen
3. Analytische Zielsetzung

Über die Faktoranalyse ist es möglich, die am stärksten beeinflussenden Variablen gezielt zu ermitteln. Dies kann durch Wiederholung von Korrelationen, wie beispielsweise einer Regressions- oder der Varianzanalyse erfolgen. Über entsprechende Auswertemethoden lassen sich bereits vereinfachte Modelle erzeugen. Bei der Faktorenreduktion, werden vorhandene Faktorenkopplungen allerdings berücksichtigt.

Die Basis der Faktorenanalyse bildet ein lineares Modell:

$$\vec{x} = \vec{\mu} + \Gamma \vec{z} + \vec{\epsilon} \quad \text{Gleichung 21}$$

Dabei beschreibt  $\vec{x}$  den p-dimensionalen Vektor einer beobachteten Wirkung die sich aus einem geforderten Verhältnis mit den zugehörigen Komponenten von  $\vec{z}$  untereinander zentriert, normiert, sowie mit  $\vec{\epsilon}$  unkorreliert ist.

Des Weiteren sieht der Ansatz keine Korrelation der Komponenten von  $\vec{\epsilon}$  vor. Wird diese Bedingung missachtet, würde das Modell infolge orthogonaler Transformation von  $\Gamma$ ,  $\vec{z}$  und  $\vec{\epsilon}$ , invariant werden. Die Parameter wären voneinander abhängig.

Die Grundlage einer Analyse bildet prinzipiell eine Datenmenge, die empirisch erzeugt worden ist. Diese wird z.B. aus der Anzahl an n Realisationen gebildet. Im hier behandelten Fall, werden n Versuche des Variablenvektors  $\vec{x}$  mit der Eigenschaft p, messtechnisch ermittelt und dokumentiert.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die statistische Versuchsplanung als mögliches Werkzeug für eine verallgemeinernde Beschreibung des Systems der wHRK, in Form eines reduzierten Modells, verstanden werden. Die Auswahl der Prädiktoren erfolgt zu

Beginn der Untersuchungen auf der Grundlage ihrer angenommenen Funktionalitäten und der, damit verbundenen grenzflächenaktiven Wirkungsweise.

Für eine Vertiefung der theoretischen Grundlagen bezüglich der Korrelationsrechnung, sowie Details zur Modellbildung und Auswertung sind diese der Literatur unter Kleppmann [104], sowie Wirtz und Nachtigall [107] zu entnehmen.

## 7.5 Regressionsanalyse

Über eine Regressionsanalyse ist es möglich, mathematische Modelle auf der Grundlage statistischer Beziehungen zu erstellen. Die Ergebnisse dieser Auswertemethode geben neben der Größe auch die Richtung, sowie die Korrelation einer oder mehrerer Prädiktorvariablen zur Zielgröße an. Damit sind ebenfalls Prognosen zu möglichen Ergebnissen, im Rahmen des Geltungsbereichs, möglich. Das Prinzip der Regressionsanalyse beruht auf der Minimierung der Summenfunktion der quadrierten Residuen in Form einer Schätzmethode. [104] [105] [109]

Man unterscheidet allgemein zwischen einfacher und multipler linearer Regression. Dieser Unterschied wird definiert durch die Anzahl, der für die Modellbildung herangezogenen Prädiktoren. Einfache Regressionen kennzeichnen sich dadurch, indem sie eine Beziehung zwischen stetigen Variablen und einer Zielgröße beschreiben. Ist dies der Fall, kann über die sich daraus ergebende, bestmögliche Anpassung des Prädiktors  $z$ , auf den zu erwartenden Zielwert  $x$  rückgeschlossen werden. Die draus resultierende Genauigkeit ist nicht zufällig.

Bei der multiplen linearen Regression werden lineare Beziehungen zwischen mehreren stetigen Variablen und mindestens zwei Prädiktoren untersucht. Das daraus resultierende Modell, folgt per Definition einem linearen Zusammenhang. Dieser gilt einer angenommenen Normalverteilung der Prädiktorvariablen  $z$  zur Antwortvariablen  $x$  entsprechend Gleichung 22. [104] [105] [109]

$$\vec{x}_i = \gamma_0 + \gamma_i \cdot \vec{z}_i + \varepsilon_i \quad \text{Gleichung 22}$$

$\gamma_0$  beschreibt den Y-Achsenabschnitt und  $\gamma_i$  die Steigung der Geraden. Die Vorfaktoren  $\gamma_i$  bezeichnen die aus der Modellentwicklung abgeleiteten Koeffizienten der jeweiligen Prädiktorenterme.  $\varepsilon_i$  bezeichnet die Zufallsstreuung, welche nur durch Wiederholungsmessungen des Zentrumspunktes bestimmbar ist.

Im Falle einer großen Anzahl potentieller Prädiktoren ist das Regressionsmodell vor der eigentlichen Anpassung zu bereinigen. Gemäß dem Prinzip der Reduzibilität wird eliminiert was keinen signifikanten Bezug zur Antwortvariablen aufweist.

In Kapitel 7.12.1.2 wird das schrittweise Vorgehen einer Regression beschrieben.

Die Methode der kleinsten Quadrate (OLS-Methode: Ordinary least squares), dient als Grundlage, die Lösung für eine normale Regression zu berechnen (Abbildung 64).  
[109]

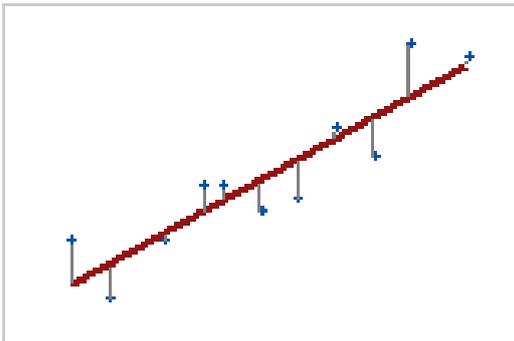


Abbildung 64: Schaubild der Antwortvariable im Vergleich zum Prädiktor nach den Kriterien der kleinsten Quadrate  
[109]

Diesem Vorgehen liegt ein vereinfachtes Modell, gemäß Gleichung 23, zugrunde.

$$\hat{x}_1 = \gamma_0 + b_i \cdot \vec{z}_i \quad \text{Gleichung 23}$$

Dabei ist  $\hat{x}_1$  der Schätzwert der Zielgröße, aus dem sich, über definierte Werte für  $\gamma_0$  und  $\gamma_i$  ein bestimmter Wert der Einflussgröße  $\vec{z}_i$  berechnen lässt.

Bei Versuchsplänen mit Wiederholungsmessungen des Zentrumsversuches, wird ein eingeschränktes Modell, gemäß Gleichung 24 herangezogen.

$$\vec{x} = \gamma_0 + \varepsilon_i \quad \text{Gleichung 24}$$

Für die daraus erforderliche Minimierung der Abstände der Summenquadrate gilt:

$$\sum_{i=1}^N (\vec{x}_i - \hat{x}_1)^2 = \sum_{i=1}^N (\vec{x}_i - (\gamma_0 + \gamma_i \cdot \vec{z}_i))^2 \rightarrow \text{Min} \quad \text{Gleichung 25}$$

Um die in Gleichung 25 gestellte Forderung zu erreichen, müssen  $\gamma_0$  und  $\gamma_i$  angepasst werden. Dabei strebt die Summe der quadrierten Abweichungen der bestimmten Messwerte  $\vec{x}_i$  und der Schätzwerte  $\hat{x}_1$  ein Minimum an.

Im Falle der einfachen linearen Regression, wird das Kriterium der Minimierung der quadrierten Summe überall erfüllt, sofern nur ein Prädiktor vorliegt. Charakterisiert wird dies über die Abstände der einzelnen Punkte zur Regressionsgeraden.

Um über die Methode der linearen Regression der kleinsten Quadrate ausreichend exakte Schätzwerte zu erhalten, müssen folgende Forderungen erfüllt sein: [104] [109]

- Innerhalb des Beobachtungsbereiches verläuft das Regressionsmodell linear. Die Krümmung kann durch Transformation der Variablen auf angepassten linearen Variablen modelliert werden. Danach werden die kleinsten Quadrate verwendet. Um das zu erfüllen, muss die richtige Form der Funktion, entsprechend der zu modellierenden Krümmung, benannt werden.
- Es gilt für die Residuen der Mittelwert = 0. Dies wird durch einführen einer Konstanten in das Modell erzwungen.
- Es liegt keine Korrelation zwischen den Prädiktoren und den Residuen vor.
- Die Residuen sind nicht miteinander korreliert (serielle Korrelation).
- Die Varianz, welche die Residuen aufweisen, ist konstant.
- Keine perfekte Korrelation der Prädiktorvariablen untereinander ( $r = 1$ ). Es sind nicht perfekte, dafür signifikante Korrelationen (Multikollinearität) zu vermeiden.
- Die Residuen folgen einer Normalverteilung.

Werden die Prädiktorvariablen  $z$  quadriert, lässt sich die Krümmung, bei einer quadratischen Regression entsprechend Gleichung 26, quadratisch polynomial modellieren.

$$\vec{x} = \gamma_0 + \gamma_1 \cdot \vec{z} + \gamma_2 \cdot \vec{z}^2 + \varepsilon_i \quad \text{Gleichung 26}$$

Das resultierende Schaubild zeigt Abbildung 65. [109]

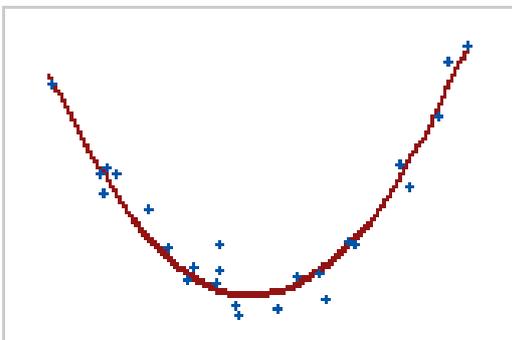


Abbildung 65: Schaubild eines quadratischen Modells entsprechend der Regression der kleinsten Quadrate [109]

Um die allgemeine Betrachtung der möglichen Gleichungsformen zu vervollständigen, sei noch auf die, in Gleichung 27 dargestellte, kubisch nominale Form eines Beschreibungsmodells hingewiesen.

$$\vec{x} = \gamma_0 + \gamma_1 \cdot \vec{z} + \gamma_2 \cdot \vec{z}^2 + \gamma_3 \cdot \vec{z}^3 + \varepsilon_i \quad \text{Gleichung 27}$$

Die besten Schätzwerte, lassen sich dabei immer dann realisieren, wenn alle der oben aufgeführten Annahmen zutreffend sind. Es ist daher besonders wichtig, diese auch zu überprüfen.

Dazu werden die Residuendiagramme betrachtet oder auf eine fehlende Anpassung hin getestet. Des Weiteren ist auf Korrelation der Prädiktoren untereinander hin zu bewerten. Dies erfolgt mittels des Varianzinflationsfaktors (VIF). Auf eine mathematische Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet. Siehe hierzu [104] [105] [109] [127]

Zu interpretieren ist der VIF anhand der, in Tabelle 24 aufgeführten Zahlenwerte, welche als Orientierungshilfe zu verstehen sind. Die Werte sind Schätzungen.

Tabelle 24: Auswahlhilfen zur Interpretation des VIF [109]

|                | Status der Prädiktoren |
|----------------|------------------------|
| VIF = 1        | nicht korreliert       |
| 1 < VIF < 5    | mäßig korreliert       |
| VIF > 5 bis 10 | stark korreliert       |

Die Multikollinearität nimmt mit steigendem VIF zu. Einen exakt definierten Wert, für eine zu große Abhängigkeit der Regressoren liegt nicht vor.

Für gute Modelle nimmt der VIF idealerweise Werte nahe 1 an. Dann stehen alle Prädiktoren vollständig orthogonal zueinander. Weitere Kennwerte, über welche eine Modellqualität zu bewerten ist, werden in Kapitel 7.12.1.1, beschrieben.

## 7.6 Auswertung der Versuche und Modellbewertung mit Hilfe der Varianzanalyse

Die Varianzanalyse erweitert die Regressionsanalyse über ergänzende Kriterien für Güte und Trennschärfe. Zusätzlich werden die Varianzen von Gruppen gegenübergestellt. Damit lassen sich Stichprobenmittelwerte, der Stufen mehrerer Faktoren, vergleichen. Es wird ebenfalls ein lineares Modell erzeugt. Von Vorteil ist es

Wechselwirkungsbeziehungen zu betrachten und einen Mehrfachvergleich vorzunehmen. [104] [106]

Im Folgenden wird das Vorgehen der Modellerstellung und die zur Bewertung erforderlichen Kriterien, an Hand von Beispielen, erklärt.

Eine finale Beschreibung der Modellbildung erfolgt erst in Kapitel 7.11. Diese ist einer unzureichenden Modellgenauigkeit aus den Versuchen des DoE, mit 10 Prädiktoren geschuldet. Die Hintergründe werden nachfolgend an der Zielgröße „Viskosität“ exemplarisch verdeutlicht. Es wird lediglich auf die Effekte bzw. die, für eine Versuchsplananpassung, relevanten Vorgänge eingegangen.

### 7.7 Auswertung der Versuchsvariante mit 10 Prädiktoren-Viskosität

Über die Varianzanalyse (ANOVA – englisch für analysis of variance) sind die einflussnehmenden Haupteffekte aus der Gruppe der Prädiktoren zu bestimmen. Die zugrundeliegende Datenbasis bilden die Messwerte der Zielgrößen aus den vorgegebenen 129, nach DoE geplanten Versuchen.

Die sich ergebenden Haupteffekte über die 10 Prädiktoren für die Zielgröße der dynamischen Viskosität veranschaulicht Abbildung 66.

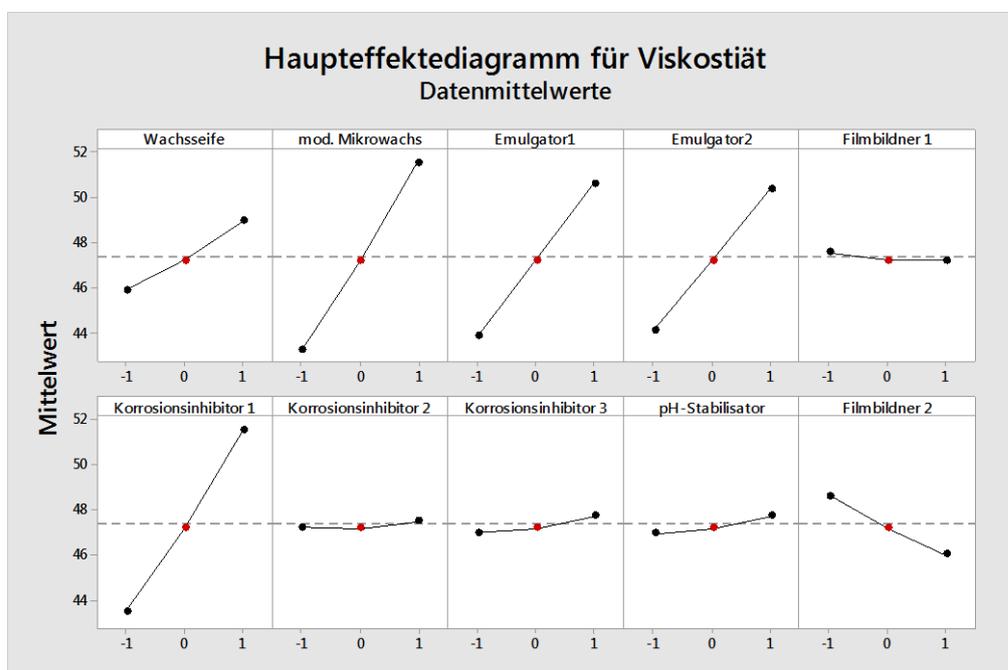


Abbildung 66: Zusammenfassende Darstellung der Haupteffekte für die Viskosität

Abbildung 66 zeigt wie die Grafen innerhalb der Grenzen der Betrachtungsstufen verlaufen. Es ist ein Einfluss der veränderten Einwaagemengen (aufgetragen auf der x-Achse die normierten Größen von 80% der Menge = -1, Originaleinwaage = 0 und

120% = 1) auf die Viskosität abzuleiten. Wird der Zentrumspunkt mit einbezogen, lässt sich zwischen linearer oder polynominaler Abhängigkeit differenzieren. Eine, von der Linearität abweichende Position des Bezugspunktes innerhalb der Grenzen, lässt auf einen andersartigen mathematischen Verlauf der Zielgrößenentwicklung, außerhalb der definierten Grenzen schließen. Diese Kenntnis ist für eine spätere Modelladaption auf die Praxis von Bedeutung. Im obigen Fall weisen vier der Prädiktoren einen vornehmlich linearen Zusammenhang über die Grenzen des Betrachtungsfensters hinaus auf. Deutlich feststellbar ist eine unterschiedliche Ausprägung der jeweiligen Grafen und deren Steigungen zwischen den jeweiligen Einwaagemengen. Über die Höhe der Steigung, ist die Effektstärke der Komponenten zum ersten Mal zu priorisieren.

Es gilt rein qualitativ:

mod. Mikrowachs > Korrosionsinhibitor 1 > Emulgator 1 > Emulgator 2 > Wachsseife  
> Filmbildner 2

Aus dem Diagramm ist demnach kein Einfluss des pH-Stabilisators, der Korrosionsinhibitoren 2 und 3, sowie den Filmbildner 1 auf die Zielgrößenbildung abzuleiten.

Über die Steigung der Geraden ist auf die Einflussnahme der Konzentrationsänderung eines Rohstoffs auf die Zielgröße zu schließen. Das Vorzeichen gibt die Richtung der Einflussnahme an. Eine positive Steigung ergibt sich im Falle eines positiven Zusammenhangs zwischen Prädiktor und Zielgröße. Negative Steigungen repräsentieren einen gegenläufigen Zusammenhang zwischen Faktor und Zielgröße. Eine Gewichtung der Einflussstärke ist nicht abzuleiten. [110]

Auf die dynamische Viskosität, haben somit das modifizierte Mikrowachs und der Korrosionsinhibitor 1, den größten Einfluss. Die beiden Emulgatoren, sowie die Wachsseife besitzen ebenfalls einen signifikanten Anteil an der Zielgrößenbildung. Alle bisher erfassten Komponenten wirken mit zunehmender Einwaagemenge verdickend auf das System. Die Effekte des Filmbildner 1, als auch die Inhibitoren 2 und 3 und des pH-Stabilisators sind zu vernachlässigen. Einzig der Filmbildner 2 verfügt über einen „negativen“, verdünnenden Effekt.

Eine Betrachtung der Haupteffektdiagramme ist nur eingeschränkt übertragbar. Sie ist dann von Relevanz, wenn keine starke Wechselwirkungsbeziehung zwischen dem betrachteten Faktor und weiteren Faktoren vorliegt. Wechselwirkungsbeziehungen oder andere Effekte sind nicht ableitbar. Es ist von Vorteil, sogenannte Wechselwirkungsdiagramme zwischen den Prädiktoren in Bezug auf eine Zielgröße zu erstellen und diese zu betrachten. Hierzu kann wieder der beschriebene Ansatz herangezogen werden.

Die erhaltenen Mittelwerte der Faktoren werden dafür in Korrelation zu einem weiteren Faktor, grafisch dargestellt. So lässt sich jeder Einflussfaktor mit allen anderen, aber nicht mit sich selbst kombinieren. Ausschlaggebend ist dafür der Grad der Parallelität zweier Geraden. Nach Kleppmann [104] ist der Effekt der Wechselwirkung zwischen zwei Faktoren die Abweichung der Geraden von der Parallelität. Die entsprechenden Wechselwirkungsdiagramme sind in Abbildung 67 dargestellt.

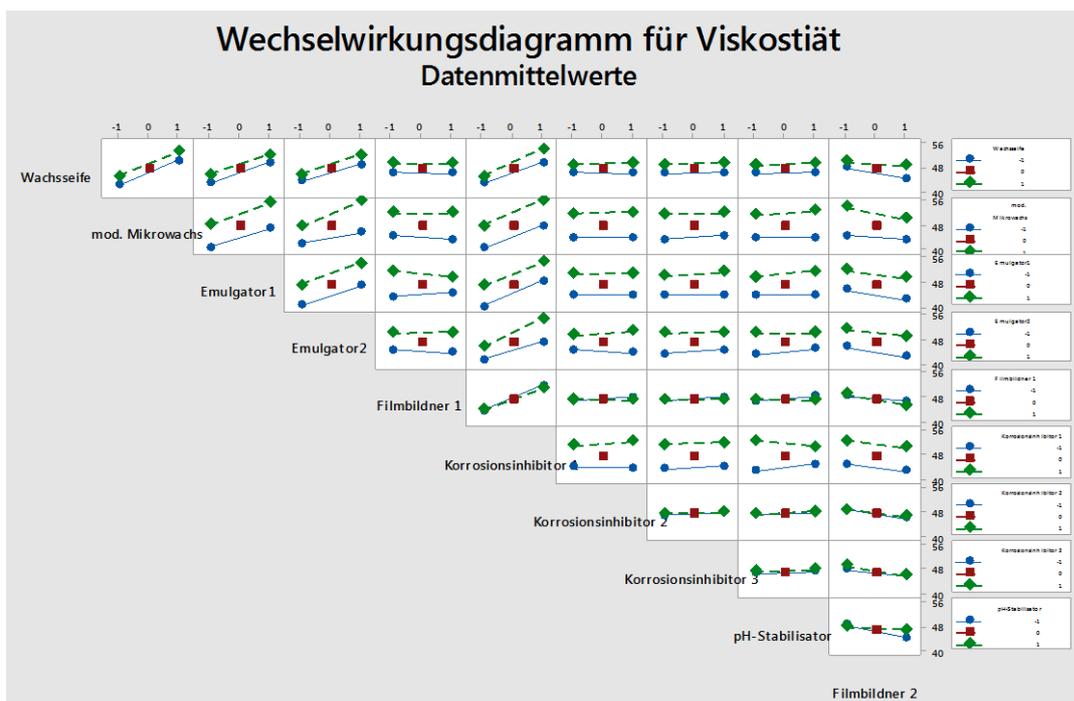


Abbildung 67: Grafische Zusammenfassung der Wechselwirkungsbeziehungen der Faktoren auf die dynamische Viskosität

Die blaue Gerade beschreibt die Beziehung der Zielgröße zwischen dem betrachteten Faktor für den Fall der niedrigen Einwaage und einem weiteren Faktor. Analog dazu bildet die grüne Linie die sich entwickelnden Zielgrößen am Ort der oberen Einwaagemenge. Die Zahlen auf der Horizontalen sind die normierten Werte der darunter stehenden Kombinationspartner und definieren damit deren Anteil im System.

Das rote Quadrat markiert den Wert der Zielgröße aus dem Zentrumsversuch – Detailansicht Abbildung 68.

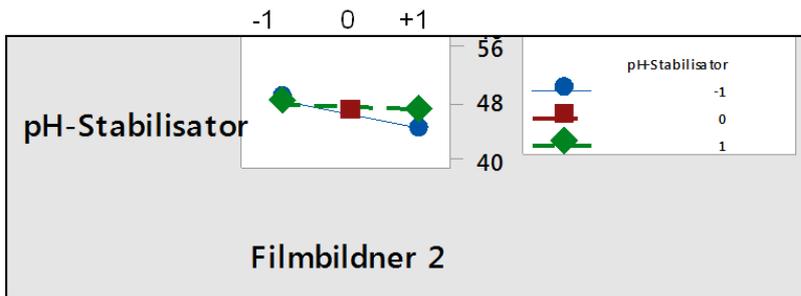


Abbildung 68: Diagrammausschnitt zur Bewertung von Wechselwirkungsbeziehungen auf eine Zielgröße am Beispiel von pH-Stabilisator und Filmbildner 2

### 7.7.1 Modellbewertung am Beispiel der Viskosität

Über die bildliche Darstellung aus der Varianzanalyse sind die erhaltenen Ergebnisse möglichst schnell zu analysieren. Allerdings lassen diese keine Rückschlüsse auf ein Vertrauensniveau zu. Ebenfalls sind keine Aussagen darüber möglich, ob die festgestellten Effekte eines Inputfaktors oder dessen Wechselwirkungen zufälliger Natur oder von statistisch belastbarer Signifikanz sind. Da es an geeigneten Analysewerkzeugen mangelt, ist es nicht möglich, die statistischen Bewertungen präziser zu erhalten. Hierfür ist es erforderlich, die Stärke des zu betrachtenden Effektes, sowie dessen Streubreite zu ermitteln. Um eine hohe statistische Verlässlichkeit zu erhalten, ist die Anzahl der Messwerte, die diesem Mittelwert zugrunde liegen, entscheidend - Abbildung 69.

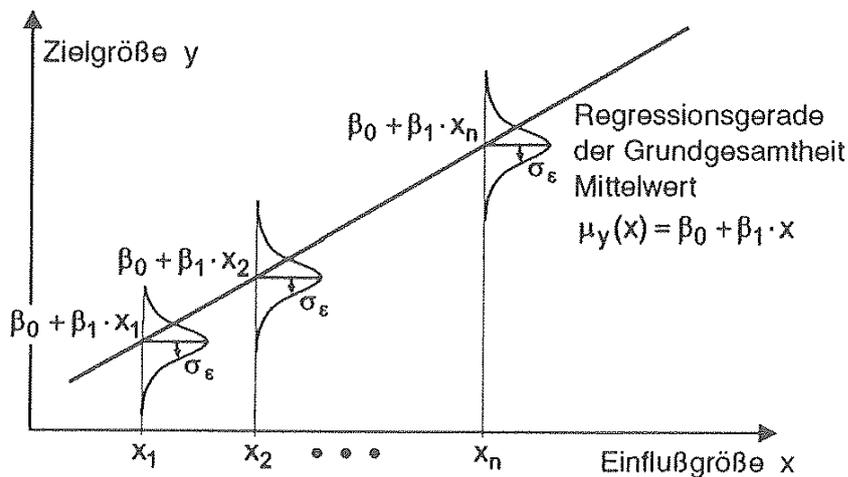


Abbildung 69: Grafische Darstellung für die Berechnung von Vertrauensbereichen und die Überprüfung der Signifikanz des Zusammenhangs zwischen x und y [104]

Es ergibt sich so das mathematische Modell der statistischen Auswertung der Form:

$$f(x) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n \quad \text{Gleichung 28}$$

Die ermittelten Koeffizienten  $b_1, b_2$ , usw. beschreiben den Zusammenhang zwischen dem jeweiligen Faktor  $x$  und dem Zielwert  $f(x)$ . Er gibt allgemein die Steigung der Geraden gemäß Gleichung 28 an. Die Variable  $b_0$  bildet das Absolutglied. [104] [110]

Das Programm berechnet die Koeffizienten, auf Basis der eingegebenen Messwerte aus einer multivariaten linearen Regression. Die Verlässlichkeit, die Signifikanz und die Gewichtung der erhaltenen Koeffizienten sind über den p-Wert zu bewerten. Er gilt als Maß der Überschreitungswahrscheinlichkeit oder des Signifikanzwertes und nimmt daher Werte im Bereich zwischen Null und Eins ein.

Je höher der p-Wert, desto eher tritt die sogenannte Nullhypothese  $H_0$  ein. Ist dies der Fall, so ist gilt ein beobachteter Effekt als nicht signifikant. Nimmt der p-Wert Zahlenwerte im Bereich der Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ein, so gilt der Effekt als signifikant. Die Nullhypothese ist zu verwerfen. Der p-Wert differenziert somit lediglich ob ein Ergebnis statistisch signifikant ist oder nicht. Die Irrtumswahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau) wird in den meisten Fällen, standardmäßig mit  $\alpha = 5\%$  angegeben, wobei sich in bestimmten Bereichen auch Grenzen von  $1\%$  bzw.  $0,1\%$  etabliert haben. Über eine Ausweitung an Versuchen kann diese immer feiner gefasst werden. Der p-Wert beziffert die statistische Signifikanz der Entscheidung auf den zugrundeliegenden Daten.

Allgemein ergibt sich damit für einen statistisch signifikanten Regressor  $p \leq \alpha$ . Das zugrundeliegende Konfidenzniveau, liefert die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Kenngröße aus der zu betrachtenden Datenmenge innerhalb des Konfidenzintervalls liegt. Für ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 5\%$  beträgt dieses  $95\%$ . [104] [110]

In der Praxis müssten die Vertrauensbereiche für  $95\%$ ,  $99\%$  und  $99,9\%$  entsprechend berechnet werden.

Liegt ein Koeffizient des Modells, innerhalb des  $95\%$  - Vertrauensbereichs und ist zu einem anderen konsistent, so wird dieses Ergebnis mit „-“ gewertet. Sollte der betrachtete Wert bestätigt außerhalb des  $99,9\%$  - Vertrauensbereichs liegen, so wird das Ergebnis mit „\*\*\*\*“ versehen. [104]

Allgemein gilt:

- „- Kein Hinweis auf einen Unterschied – Voraussetzung hierfür wäre ein größerer Versuchsumfang
- \* indifferent; mehr Daten für eine entsprechende Aussage erforderlich
- \*\* signifikanter Unterschied
- \*\*\* hochsignifikanter Unterschied“

Anhand von  $p$  und  $\alpha$  wird die Nullhypothese  $H_0$  überprüft. Für den Fall einer nachweislichen Korrelation zwischen Eingangsgröße und Zielgrößeneffekt, ist die  $H_0$  zu verwerfen. Die daraus resultierende Wahrscheinlichkeit für einen Effekt der Faktoren auf die Ergebnisfunktion ergibt sich aus Konfidenzintervall =  $1 - \alpha$ . Mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ist damit zu 95 % auszuschließen, einen nicht vorhandenen Effekt als signifikant zu definieren. Dieser Zusammenhang auch als „Fehler 1. Art“ bezeichnet. Nachdem  $H_0$  zu verwerfen ist, gilt nun die Alternativhypothese  $H_1$ . Es bleibt jedoch das Risiko eines „Fehlers 2. Art“. Dies bedeutet, dass durch hohe Signifikanzanforderungen das Modell mit der ursprünglichen Wahrscheinlichkeit  $H_1$  irrtümlich abgelehnt wird. Die Größe dieses Fehlers lässt sich nicht vorhersagen [104] [105]

Über die Statistik-Software, wird der p-Wert für ein vorgegebenes Signifikanzniveau ergänzend berechnet. Das erforderliche Kriterium orientiert sich dabei an dem beobachteten oder aber einem, von diesem abweichenden, Effekt. Dieses ist erfüllt, wenn dieser zufällig auftritt, der wahre Effekt eben 0 ist. Das Ziel ist, eine minimale Wahrscheinlichkeit zu erreichen, um einen Unterschied zwischen zwei betrachteten Ebenen der direkten Einflussnahme zu akzeptieren.

Für die bereits dargestellte Beurteilung der Ergebnisse bedeutet dies [nach 104]:

|                                      |     |  |
|--------------------------------------|-----|--|
| Wahrscheinlichkeit > 5 % (bzw. 0,05) | -   | Kein signifikanter Hinweis auf einen Unterschied |
| 5 % > Wahrscheinlichkeit > 1 %       | *   | indifferent; größere Datenmenge erforderlich     |
| 1 % > Wahrscheinlichkeit > 0,1 %     | **  | signifikanter Unterschied                        |
| 0,1 % > Wahrscheinlichkeit           | *** | hochsignifikanter Unterschied                    |

Der p-Wert stellt somit eine Entscheidungshilfe dar, die es ermöglicht, erhaltene Effekte zu kategorisieren. Aussagen über deren tatsächliche Größe sind unzulässig.

Diese basiert auf den, aus der Generierung des mathematischen Modells erhaltenen, Koeffizienten. [104]

Über diese Koeffizienten lässt sich nun das mathematische Modell aufbauen. Dabei sind die signifikanten Einzelfaktoren als wesentliche Haupteffekte zu zählen. Im Falle der Kombination eines Faktors mit sich selbst, spricht man von einem quadratischen Effekt. Eine Wechselwirkung kennzeichnet sich durch zwei nicht voneinander abhängige, miteinander kombinierte Eingangsgrößen. [110]

Basierend auf dieser Grundlage wird versucht über die Messwerte, aus den Prädiktoren, ein Modell für die Zielgröße Viskosität zu generieren. Eine analytische Modellgenerierung war nicht möglich. Dies wurde anhand der Bewertungs- und Qualitätskriterien, zur Modellbelastbarkeit aufgezeigt.

Allerdings waren die einflussnehmenden Effekte der Prädiktoren und deren Wechselwirkungen untereinander sinnvoll zu nutzen. Über die Beträge der Zahlenwerte der Wirkungsstärke ließ sich ein quantitatives Ranking erhalten. Als Grundlage für eine gleichbleibende Bewertung wurden die 10 einflussstärksten Effekte genauer betrachtet. Damit ergibt sich eine Abfolge der stärksten Prädiktoren oder auch Prädiktorenkombinationen bezüglich der Viskosität – s. Abbildung 70.

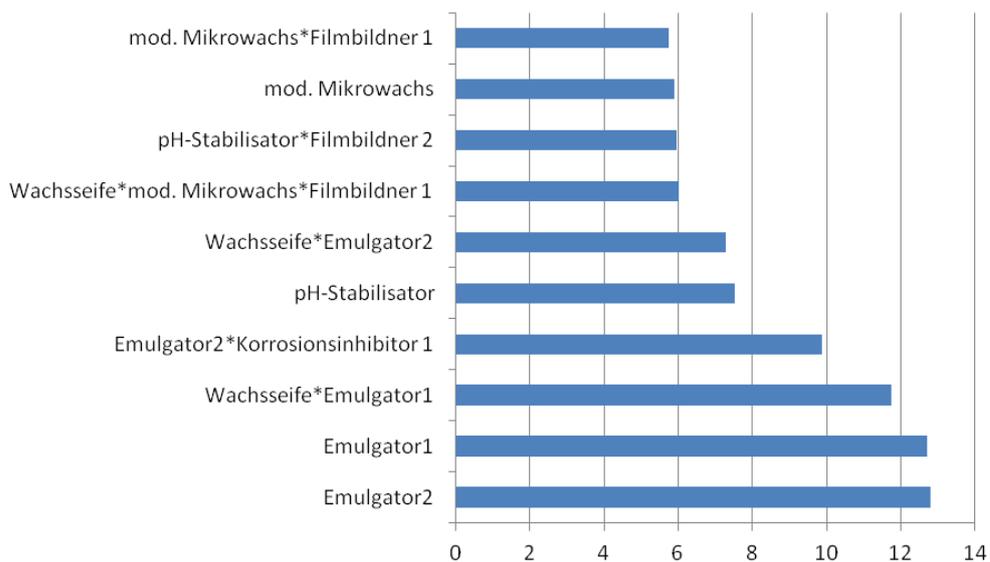


Abbildung 70: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion dynam. Viskosität  $\eta$

Als signifikant für die sich einstellende Viskosität konnten die Emulgatoren identifiziert werden. Diese sind als zentrale Mittlerkomponenten des Systems für die Emulsionsbildung verantwortlich – s. Abbildung 66. Der pH-Stabilisator und das modifizierte Mikrowachs wirken ebenfalls als Haupteffekte. Somit entfallen 60 % der

isolierten Einflussfaktoren auf Kombinationseffekte und damit auf Wechselwirkungsbeziehungen. Demnach tragen die funktionellen, im Additivbereich angesiedelten, Komponenten mit einer Konzentration nach Rezeptur von  $\leq 1\%$ , verstärkt zur Eigenschaftsbildung bei. Eine untergeordnete Rolle nehmen die festkörperbildenden Rezepturbestandteile ein. Die Effektstärke liegt klar auf der Seite der, durch das Wassermolekül leicht zu polarisierenden Komponenten, wie den Emulgatoren und den Korrosionsinhibitoren. Diese verfügen aufgrund ihres molekularen Aufbaus ebenfalls über Segmente hoher Elektronenladungsdichte, was ihren grenzflächenaktiven Charakter verstärkt.

### 7.7.2 Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße Laufstrecke

Analog zu den unter 7.7.1 beschriebenen Abläufen wird für die Laufstrecke verfahren. Die einflussstärksten Faktoren sind in Abbildung 71 zusammengefasst. Vergleichbar zur Viskosität wird die Laufstrecke von den ähnlichen Effekten beeinflusst. Die beiden Zielgrößen Viskosität und Laufstrecke sind umgekehrt proportional zueinander.

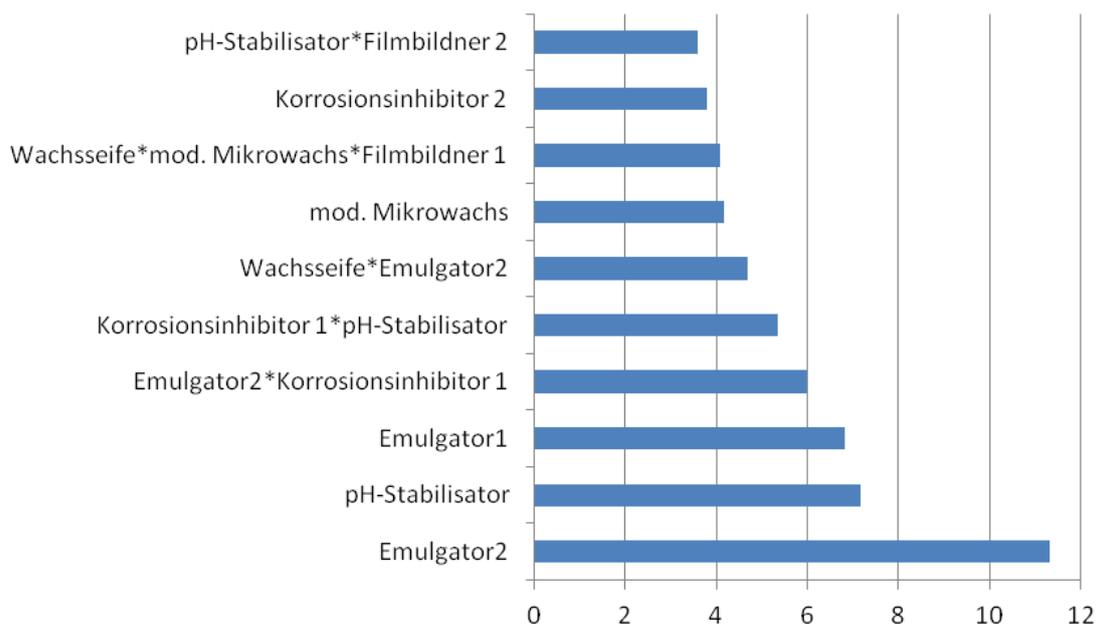


Abbildung 71: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion Laufstrecke

### 7.7.3 Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße der Zeitspanne bis zum Erreichen des Sol-Gel-Übergangs

Die betrachtete Zeitspanne des Sol-Gel-Übergang, ist zu 80 % durch kombinierte Wechselwirkungsbeziehungen geprägt, welche bis zur dritten Ordnung gehen. Bei dieser Materialeigenschaft treten die festkörperbildenden Rezepturbestandteile, deutlicher hervor.

In Abbildung 72 sind die einflussstärksten Faktoren für die Dauer der Gelbildung dargestellt.

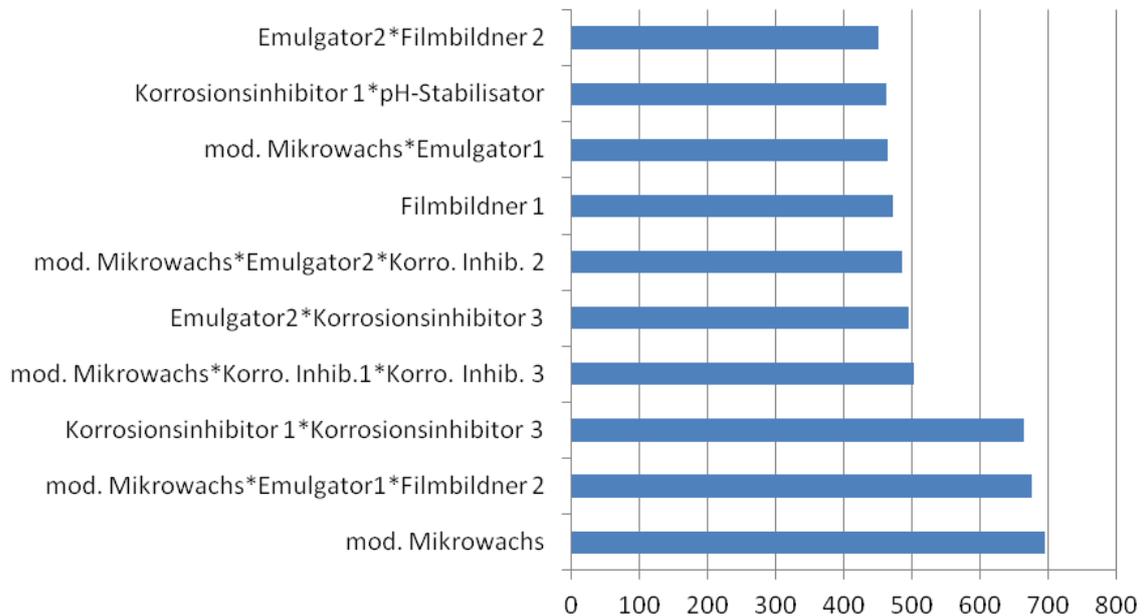


Abbildung 72: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion Zeit bis zu Sol-Gel-Übergang

#### 7.7.4 Ableitung der 10 einflussstärksten Effekte für die Zielgröße des Verlustfaktors $\tan \delta$

Der Verlustfaktor  $\tan \delta$ , ist eng verknüpft mit den Festkörperbildnern der Emulsion und den Funktionalitäten der Inhaltstoffe (Abbildung 73). Dabei stellt der  $\tan \delta$  einen Bezug zum Speichermodul dar. Je größer der  $\tan \delta$  ist, desto geringer ist der Gelanteil des Systems. Die eingebrachte Verformungsarbeit geht verloren.

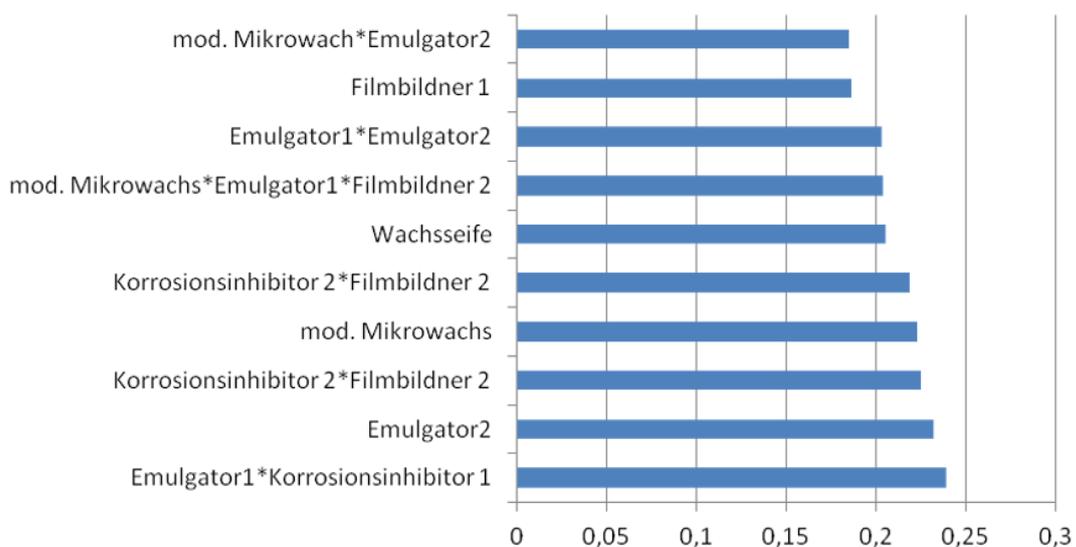


Abbildung 73: Darstellung der 10 einflussstärksten Parameter auf die Antwortfunktion des Verlustfaktors  $\tan \delta$

### **7.8 Zusammenfassung der Bewertungen mit 10 Prädiktoren**

Die Ergebnisse der Faktoranalyse mit 10 Faktoren (10 P) erforderten weitere Überlegungen. Bedingt durch die, über die DoE-Berechnungen vorgegebenen Versuchspläne und einer variierten Konzentration, ergaben sich suboptimale Rezepturzusammenstellungen. Dadurch schlugen einige Ansätze fehl. Bereits während der Wasserzugabe brach oder koagulierte die Emulsion. Darüber hinaus rahmte bei einigen Ansätzen der Festkörper zeitlich verzögert auf. Allerdings konnten bereits aus diesem teilfaktoriellen Versuchsplan wesentliche Erkenntnisse über die Prädiktoren abgeleitet werden.

Bei der verwendeten Auflösung von V, ist es für die angestrebte Modellbildung erforderlich, alle Ansätze quantitativ auszuwerten. Durch den Ausfall von ca. 50 % aller Ansätze, war es nicht möglich Modelle für die jeweiligen Zielgrößen abzuleiten. Es wurden keine p-Werte ausgegeben, da eine Signifikanz der Terme, durch die fehlenden Versuchsergebnisse, nur unzureichend genau bestimmt werden konnte. Obwohl klar war, mit einem gewissen Fehler und der damit verbundenen quantitativ geringeren Belastbarkeit der Modelle zu arbeiten, wurden jedoch alle Zielgrößen, die Prädiktoren und deren Kombinationen näher betrachtet. Diese Ergebnisse reichten aus um qualitativ abzuschätzen, welche Komponente den größten Einfluss auf die entsprechende Antwortvariable und damit auf das System verursacht.

Über die Statistik-Software konnten die Haupteffekte und Wechselwirkungsbeziehungen qualitativ dargestellt werden, was eine Teilpriorisierung der erhaltenen Modelle ermöglichte. Hierzu wurden die 10 auf die Antwortfunktion einflussstärksten Komponenten herausgezogen. Über die Pareto-Diagramme und den darin enthaltenen Hinweisen, war ein gewisser Trend gegenseitiger Einflussnahme der Prädiktoren abzuleiten. Eine genaue Quantifizierung war zwar nicht möglich, lieferte aber indirekt eine geschätzte p-Wahrscheinlichkeit, welche die Plausibilität der Modellannahme begründete. Daraus konnte eine potentielle Signifikanz postuliert werden. Zusätzlich ließen sich über dieses Vorgehen die VIF-Werte auf einem umgekehrten Weg herleiten um die Multikollinearität der Prädiktoren zu bewerten.

Eine erste Isolierung der Schlüsselrohstoffe erfolgte entsprechend der Beträge der einflussstärksten Effekte, orientiert an der jeweiligen Zielgröße.

Im folgenden Abschnitt werden die Auswertungen nun Schritt für Schritt für die Antwortgrößen aufgezeigt.

### 7.9 Messtechnische Erfassung der Kennwerte

Die entsprechend den Vorgaben gefertigten Ansätze werden gemäß den Methoden unter Kapitel 5.5 behandelt und hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens, messtechnisch untersucht. Als Materialkennwerte dienen die, aus der rheologischen Charakterisierung des Systems bekannten Größen.

### 7.10 Vorgehensweise Zielgrößenmodellierung auf Basis eines DoE unter Anpassung des Versuchsplans

Angelehnt an die bisherigen Ergebnisse wurde der Einfluss eines Prädiktors, bezogen auf die Materialkennwerte, über die Anzahlhäufigkeit qualitativ bestimmt. Daraus resultierte die Gewichtung der zehn Komponenten aus der Faktoranalyse heraus. Als Grundlage dienten neben den Wechselwirkungsdiagrammen, auch die Beträge der Terme aus der Modellgenerierung. Auf eine Einwaagemengen bezogene Abhängigkeit wurde bewusst verzichtet.

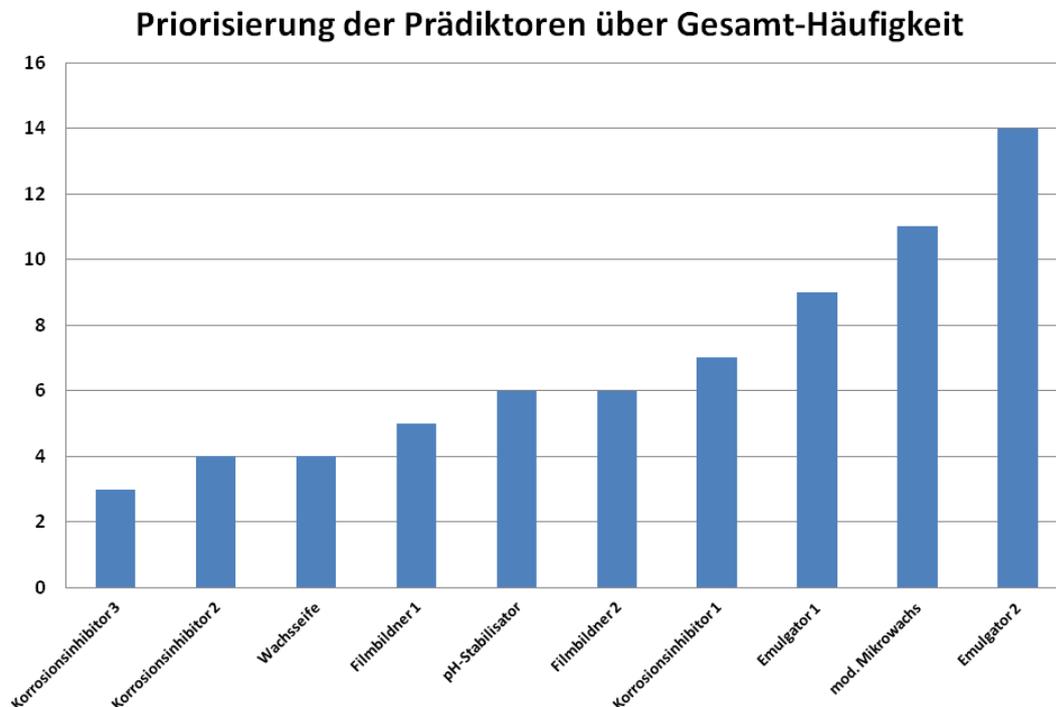


Abbildung 74: Darstellung der Priorisierung der Prädiktoren aus der Bewertung der 10 einflussstärksten Parameter über die Anzahlhäufigkeit

Der Emulgator 2 ist, die einflussstärkste Komponente (Abbildung 74). An zweiter Position steht das modifizierte Mikrowachs, welches allgemein in seiner Wirkungsweise bisher als der Schlüsselrohstoff gesehen wird. An dritter Stelle findet

sich der zweite Emulgator. Die vierte Position nimmt mit dem Inhibitor 1 wieder ein Vertreter der wachsartigen Stoffe ein. Damit finden sich unter den ersten vier Prioritäten zwei festkörperrelevante Komponenten des Gesamtsystems. Der, in Form einer wässrigen Polymer-Dispersion, verwendete Filmbildner 2, nimmt eine Sonderstellung ein. Während der Wasseranteil verdünnend auf den Flüssigkeitsteil wirkt, beeinflusst das enthaltene Polymer, den Festkörper.

Der Filmbildner 1 auf der sechsten Position hat einen untergeordneten Stellenwert. Als Filmbildner und somit Feststofflieferant trägt er in gelöster Form lediglich zur Strukturbildung bei, wobei hier neben Synergismen auch ein antagonistisches Verhalten festzustellen ist. Dies ist auf ein möglicherweise erneutes Verknäueln der Kohlenwasserstoffketten nach vorheriger mechanischer Beanspruchung zurückzuführen. Die vorhandenen oberflächenaktiven Substanzen wie die Emulgatoren und die Korrosionsinhibitoren beeinflussen diesen Vorgang zusätzlich, wie aus den Wechselwirkungsdiagrammen ersichtlich ist.

Die Wachsseife beeinflusst das System vorwiegend in Form von Kombinationen mit anderen Komponenten, wie die dynamische Viskosität und die Laufstrecke zeigen.

Über diese Auswertung der Faktoranalyse und deren Interpretation, konnte eine differenziertere und detailliertere Prädiktorenauswahl getroffen werden.

Die Grundlage der festgestellten Haupteffekte und Wechselwirkungsbeziehungen, ermöglichte es die Faktorenzahl zu reduzieren und damit vollfaktorielle Versuchspläne zu erstellen.

### **7.11 DoE-Anpassung und Reduzierung auf 5P**

Identifizierte, weniger einflussstarke Rezepturkomponenten wurden von einer weiteren Betrachtung der variablen Einwaagemengen ausgeschlossen. Diese wurden entsprechend der Originalrezeptur eingesetzt. Des Weiteren wurden chemisch ähnliche Einsatzstoffe in Form von Clustern zusammengefasst, um so die Anzahl der Einflussvariablen 5 Prädiktoren zu reduzieren.

Gemäß Gleichung 43 ergeben sich für 5 Prädiktoren 32 Einzelversuche. Um parallel dazu die Streuung und die Wiederholbarkeit abzusichern, wird der Zentrumsversuch vier Mal wiederholt. Daraus resultierte eine Gesamtzahl von 36 Versuchen.

In den folgenden Ausarbeitungen werden die Ergebnisse der Regressionsanalysen dargestellt. Der Fokus liegt auf dem generierten Modell und dessen Qualität. Dieses wird mit Hilfe der Statistik-Software berechnet, optimiert und das Modell automatisch angepasst. Die Terme werden über die Koeffizientengewichtung reduziert. Die dafür erforderlichen Kenntnisse der Systemreaktionen, auf eine zu eliminierende Einflussgröße, sind durch die vorgestellten Untersuchungen und Veröffentlichungen ausreichend bekannt.

### **7.12 DoE-Auswertung und Modellgenerierung-5P-Ergebnisse und Modellbewertung**

Im folgenden Abschnitt soll die Modellierung der Zielgrößen, in Abhängigkeit der 5 Prädiktoren, dargestellt werden.

Untersuchungen wurden für die folgenden Zielgrößen durchgeführt:

- Dynamische Viskosität  $\eta$
- Laufstrecke
- $\tan \delta$

Die Zielgröße  $t_{\text{Sol-Gel}}$  bleibt aufgrund einer nicht belastbaren Modellierung unberücksichtigt.

#### **7.12.1 Modellbeschreibung für das Penetrationsverhalten des Systems über die Viskosität**

Im 1. Schritt werden die Haupteffekte auf die Zielgröße Viskosität, bewertet (Abbildung 75). Diese weisen keinen linearen Verlauf über den untersuchten Modellierungsbereich der Faktorstufen auf.

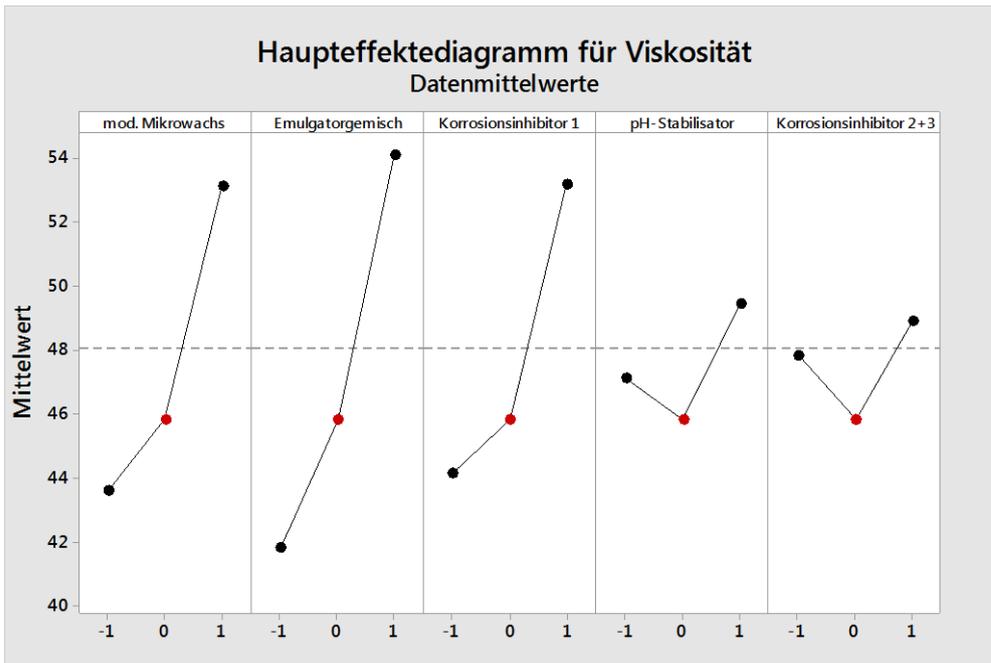


Abbildung 75 Haupteffektdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Viskosität

Im nächsten Schritt gilt es mögliche Abhängigkeiten der Prädiktoren, bei einer Betrachtung von 2-Fach-Wechselwirkungsbeziehungen zu ermitteln (Abbildung 76).

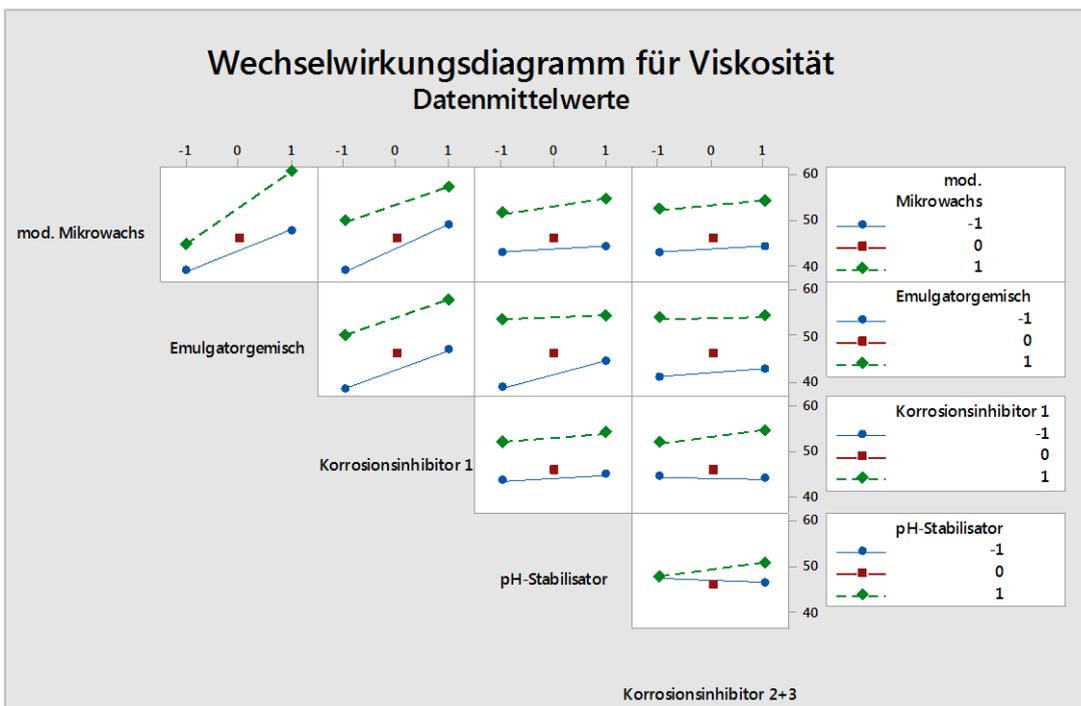


Abbildung 76: Wechselwirkungsdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Viskosität unter dem Fokus von 2-fach-Wechselwirkungsbeziehungen

Aus den festgestellten Komponentenpaarungen, lassen sich folgende Wechselwirkungsbeziehungen ableiten, bei denen bei veränderter Konzentration der einen Komponente, die Konzentrationsänderung der anderen Komponenten einen gegenläufigen Effekt zur Folge hat:

mod. Mikrowachs \* Emulgatorgemisch

Emulgatorgemisch \* pH-Stabilisator

Korrosionsinhibitor 1 \* Korrosionsinhibitor 2+3

Korrosionsinhibitor 2+3 \* pH-Stabilisator

## 7.12.1.1 Modellgenerierung über die Varianzanalyse-manuelles Vorgehen

Ausgehend von den Messergebnissen für die Zielgröße Viskosität, wird eine Komplettbetrachtung aller Prädiktoren und deren Wechselwirkungsbeziehungen vorgenommen. Das hier vorgestellte Vorgehen gilt exemplarisch für alle weiteren Zielgrößen und wird daher nicht nochmals erklärt. Daraus ergibt sich folgendes Paretdiagramm, mit einer Signifikanzgrenze von 3,18 - Abbildung 77. Alle Einflussgrößen, deren Gewichtung über diesem Wert liegt, beeinflussen signifikant direkt die Zielgröße.

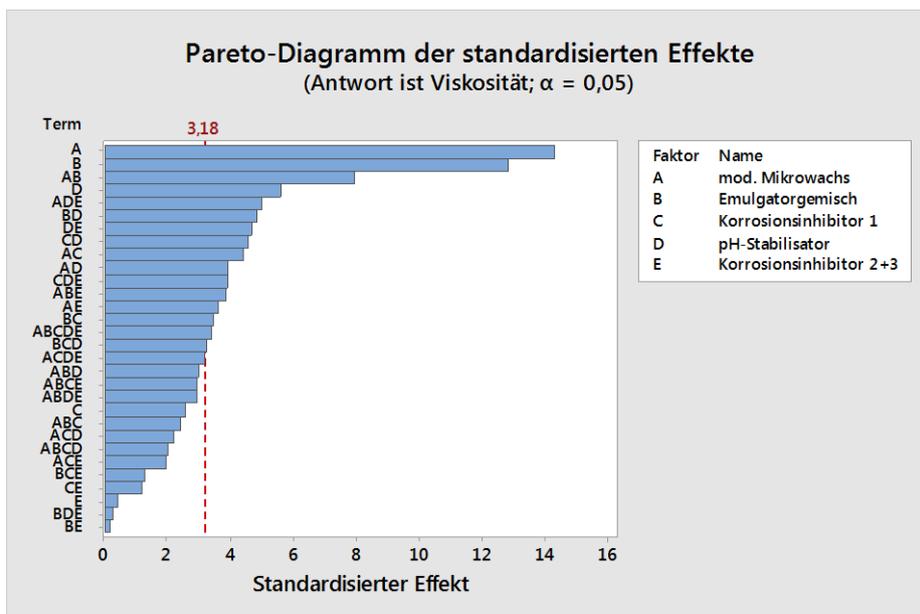


Abbildung 77: Paretdiagramm der standardisierten Effekte für die Zielgröße Viskosität

Um die Qualität des Paretdiagramm bzw. das zugrundeliegende Modell zu bewerten, werden ergänzend die Residuendiagramme betrachtet.

Nach [104] [105] [106] [109], lässt sich die Beschreibungsqualität über sich abzeichnende, systematische Strukturen in den jeweiligen Vergleichsdiagrammen ermitteln (Abbildung 78).

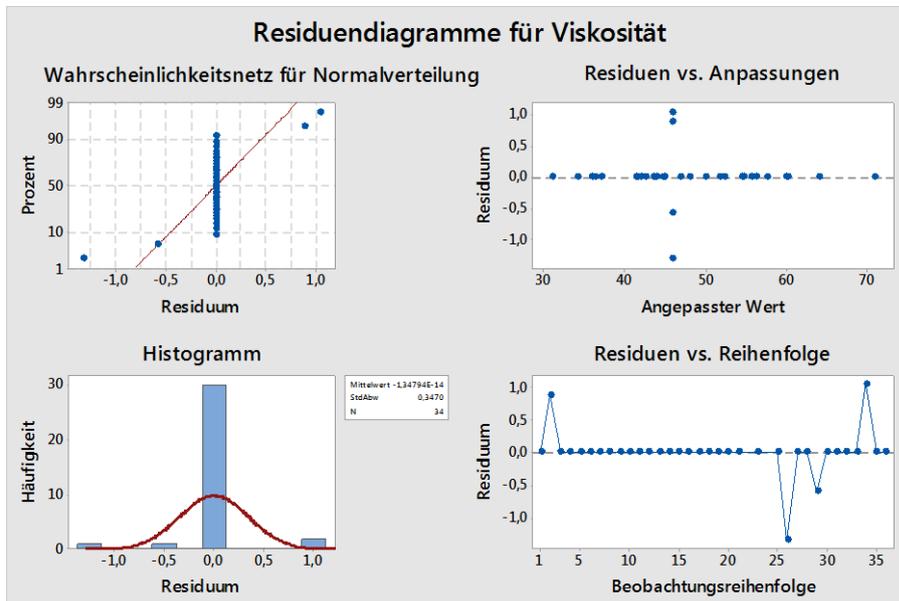


Abbildung 78: Zusammenfassung der Residuendiagramme für die Viskosität-Standardbetrachtung

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Residuenanordnung folgt einer Normalverteilung, welche auch über die Darstellung des Histogramms erkennbar ist. Bezogen auf die Realwerte und die Versuchsreihenfolge sollten die modellierten Residuen keine Systematik aufweisen. Die Zielgröße wird also noch unzureichend beschrieben. Das generierte Modell ist weiter anzupassen.

Das Modell wird unter zu Hilfenahme des Signifikanzkriteriums angepasst (Abbildung 77). Dafür werden die unter der Signifikanzgrenze liegenden Terme systematisch eliminiert. Ausnahmen stellen dabei nichtsignifikante Prädiktoren dar, welche über eine Prädiktorenkombination einen, für die zu beschreibende Zielgröße, signifikanten Einfluss erlangen. Diese sind weiter in die Modellbildung mit einzu-beziehen. Für die Viskosität ist dies der Faktor E – die Korrosionsinhibitoren 2 + 3.

Aus der Modellanpassung ergeben sich ein neues Modell und Paretodiagramm - Abbildung 79.

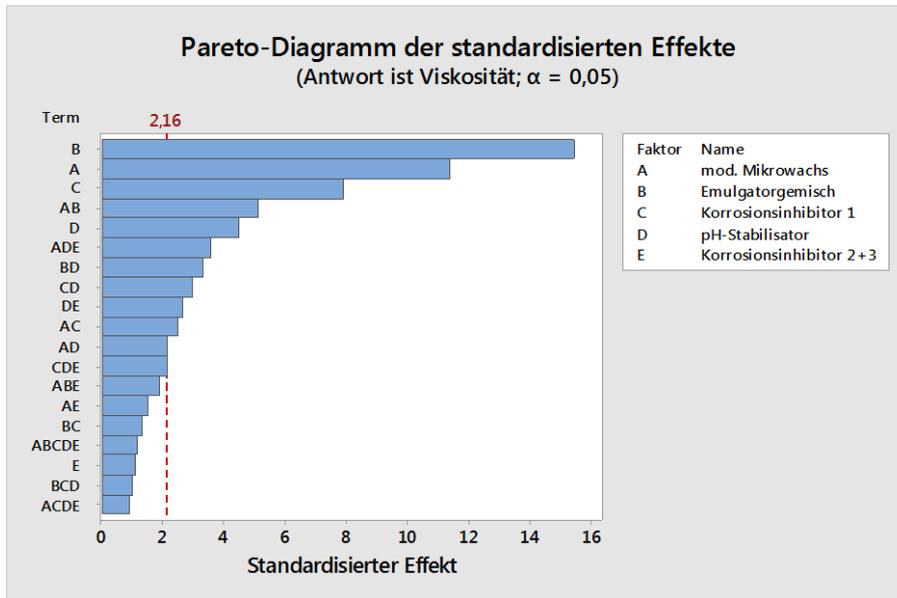


Abbildung 79: Paretodiagramm für die Viskosität-1. Modellanpassung

Das Modell hat sich über die 1. Anpassung deutlich verfeinert. Den Hinweis liefert die, mit 2,16 verminderte Signifikanzgrenze der standardisierten Effekte.

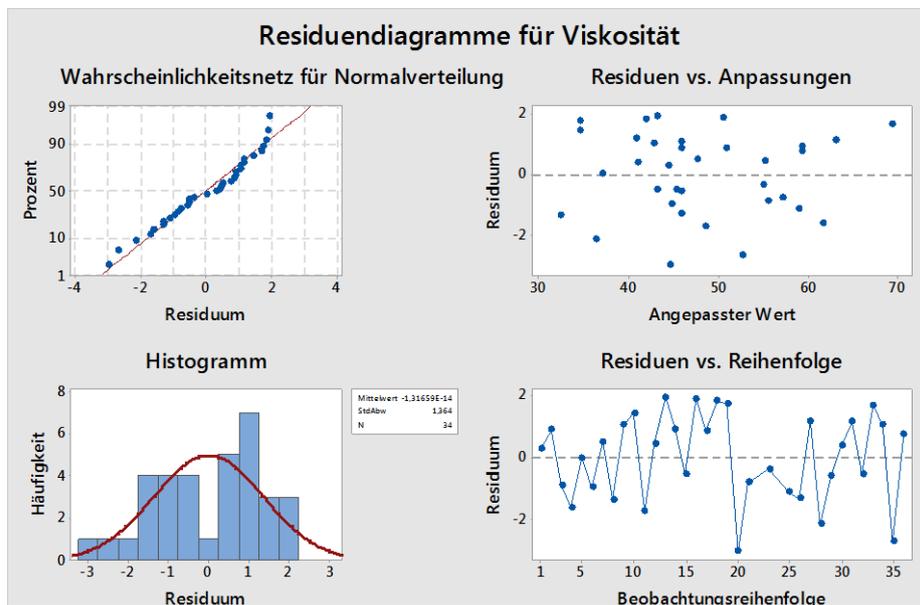


Abbildung 80: Zusammenfassung der Residuendiagramme für die Viskosität-1. Modellanpassung

Die sich ergebenden Residuendiagramme (Abbildung 80), weisen bereits auf eine gute Beschreibung der Zielgröße hin.

Da noch nicht alle Terme das Signifikanzkriterium erfüllen, ist eine weitere Anpassung notwendig (Abbildung 81).

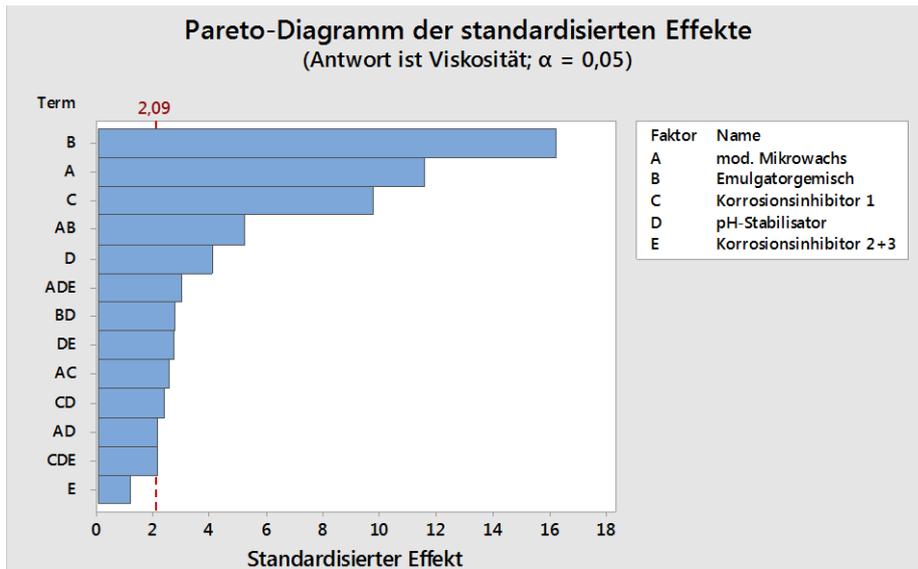


Abbildung 81: Paretdiagramm für die Viskosität-2. Modellanpassung

Das Modell hat sich nochmals verbessert. Der Signifikanzwert ist auf 2,09 abgesunken. Durch die breite Glockenkurve des Histogramms in Abbildung 82 wird eine gute Normalverteilung der Wahrscheinlichkeitsbewertung der Residuen bestätigt.

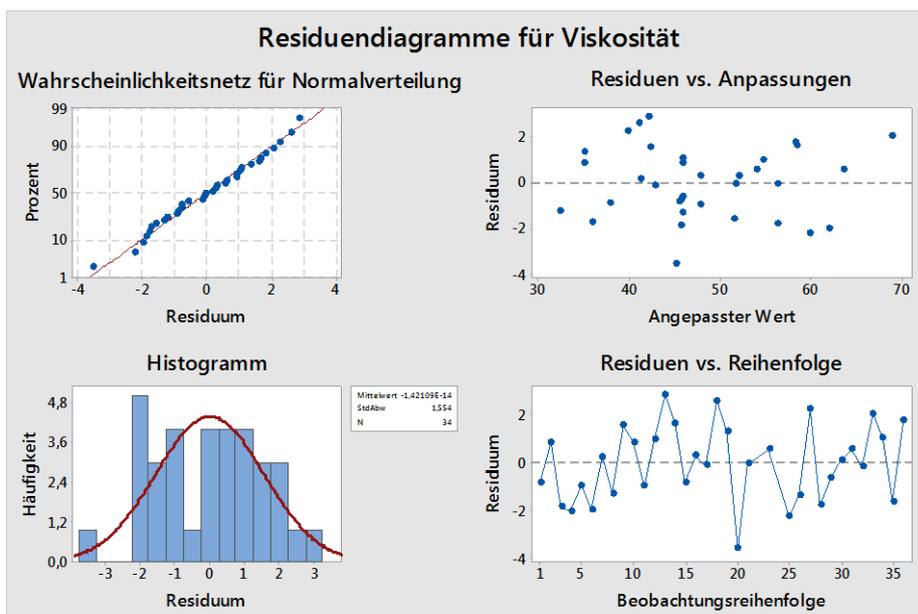


Abbildung 82: Residuendiagramme für die Zielgröße Viskosität

Die Residuen zeigen keinerlei Muster und streuen eher zufällig um Null. Es liegt auch keine Abhängigkeit der Zielgrößenentwicklung bezüglich der Zeit oder der Versuchsabfolge vor. Die Modellbildung erfüllt damit alle Bedingungen für ein stabiles, signifikantes Modell.

Das Beschreibungsmodell, in Form einer Zielgrößenfunktion, ergibt sich aus der manuellen Auswertung über die Varianzanalyse.

| Quelle  | DF | Kor SS  | Kor MS  | F-Wert | p-Wert |
|---|----|---------|---------|--------|--------|
| Modell  | 16 | 2656,69 | 166,04  | 45,99  | 0,000  |
| Linear  | 5  | 2292,49 | 458,50  | 126,98 | 0,000  |
| mod. Mikrowachs   | 1  | 579,06  | 579,06  | 160,37 | 0,000  |
| Emulgatorgemisch  | 1  | 1106,45 | 1106,45 | 306,43 | 0,000  |
| Korrosionsinhibitor 1   | 1  | 389,01  | 389,01  | 107,74 | 0,000  |
| pH-Stabilisator   | 1  | 71,57   | 71,57   | 19,82  | 0,000  |
| Korrosionsinhibitor 2+3                                       | 1  | 7,75    | 7,75    | 2,15   | 0,161  |
| 2-Faktor-Wechselwirkungen                                     | 8  | 223,28  | 27,91   | 7,73   | 0,000  |
| mod. Mikrowachs*Emulgatorgemisch                              | 1  | 103,28  | 103,28  | 28,60  | 0,000  |
| mod. Mikrowachs*Korrosionsinhibitor 1                         | 1  | 22,12   | 22,12   | 6,13   | 0,024  |
| mod. Mikrowachs*pH-Stabilisator                               | 1  | 15,63   | 15,63   | 4,33   | 0,053  |
| mod. Mikrowachs*Korrosionsinhibitor 2+3                       | 1  | 2,66    | 2,66    | 0,74   | 0,403  |
| Emulgatorgemisch*pH-Stabilisator                              | 1  | 33,49   | 33,49   | 9,27   | 0,007  |
| Korrosionsinhibitor 1*pH-Stabilisator                         | 1  | 24,34   | 24,34   | 6,74   | 0,019  |
| Korrosionsinhibitor 1*Korrosionsinhibitor 2+3                 | 1  | 15,66   | 15,66   | 4,34   | 0,053  |
| pH-Stabilisator*Korrosionsinhibitor 2+3                       | 1  | 25,73   | 25,     | 7,13   | 0,016  |
| 3-Faktor-Wechselwirkungen                                     | 2  | 55,52   | 27,76   | 7,69   | 0,004  |
| mod. Mikrowachs*pH-Stabilisator*Korrosionsinhibitor 2+3       | 1  | 39,94   | 39,94   | 11,06  | 0,004  |
| Korrosionsinhibitor 1*pH-Stabilisator*Korrosionsinhibitor 2+3 | 1  | 15,57   | 15,57   | 4,31   | 0,053  |
| Krümmung  | 1  | 14,32   | 14,32   | 3,97   | 0,063  |
| Fehler  | 17 | 61,38   | 3,61    |        |        |
| Fehlende Anpassung  | 14 | 57,41   | 4,10    | 3,10   | 0,191  |
| Reiner Fehler   | 3  | 3,97    | 1,32    |        |        |
| Gesamt  | 33 | 2718,08 |         |        |        |

Zusammenfassung des Modells

| S       | R-Qd    | R-Qd (kor) | R-Qd (prog) |
|---------|---------|------------|-------------|
| 1,90020 | 97,74 % | 95,62 %    | 89,24 %     |

Betrachtung der berechneten, kodierten Koeffizienten:

| Term  | Effekt | Koef   | SE Koef | t-Wert | p-Wert | VIF  |
|---|--------|--------|---------|--------|--------|------|
| Konstante   |        | 47,861 | 0,356   | 134,33 | 0,000  |      |
| mod. Mikrowachs   | 9,024  | 4,512  | 0,356   | 12,66  | 0,000  | 1,05 |
| Emulgatorgemisch  | 12,474 | 6,237  | 0,356   | 17,51  | 0,000  | 1,05 |
| Korrosionsinhibitor 1                                   | 7,396  | 3,698  | 0,356   | 10,38  | 0,000  | 1,05 |
| pH-Stabilisator   | 3,173  | 1,586  | 0,356   | 4,45   | 0,000  | 1,05 |
| Korrosionsinhibitor 2+3                                 | 1,044  | 0,522  | 0,356   | 1,46   | 0,161  | 1,05 |
| mod. Mikrowachs*Emulgatorgemisch                        | 3,811  | 1,906  | 0,356   | 5,35   | 0,000  | 1,05 |
| mod. Mikrowachs*Korrosionsinhibitor 1                   | -1,764 | -0,882 | 0,356   | -2,47  | 0,024  | 1,05 |
| mod. Mikrowachs*pH-Stabilisator                         | 1,482  | 0,741  | 0,356   | 2,08   | 0,053  | 1,05 |
| mod. Mikrowachs*Korrosionsinhibitor 2+3                 | -0,611 | -0,306 | 0,356   | -0,86  | 0,403  | 1,05 |
| Emulgatorgemisch*pH-Stabilisator                        | -2,170 | -1,085 | 0,356   | -3,05  | 0,007  | 1,05 |
| Korrosionsinhibitor 1*pH-Stabilisator                   | 1,850  | 0,925  | 0,356   | 2,60   | 0,019  | 1,05 |
| Korrosionsinhibitor 1*Korrosionsinhibitor 2+3           | 1,484  | 0,742  | 0,356   | 2,08   | 0,053  | 1,05 |
| pH-Stabilisator*Korrosionsinhibitor 2+3                 | 1,902  | 0,951  | 0,356   | 2,67   | 0,016  | 1,05 |
| mod. Mikrowachs*pH-Stabilisator*Korrosionsinhibitor 2+3 | 2,370  | 1,185  | 0,356   | 3,33   | 0,004  | 1,05 |
| Korrosionsinhib. 1*pH-Stabilisator*Korrosionsinhib. 2+3 | 1,480  | 0,740  | 0,356   | 2,08   | 0,053  | 1,05 |
| ZtrPkt  | -2,02  | 1,01   | -1,99   | 0,063  | 1,01   |      |

Die, in der „Zusammenfassung des Modells“ enthaltenen Größen, sollen kurz erläutert werden.

Der Wert  $S$  - Standardfehler der Regression, ist das Maß der Standarddistanz zwischen den tatsächlichen Messwerten und der Regressionsgeraden und trägt die Einheit der Zielfunktion. Er ermöglicht es verschiedene Modelle miteinander zu vergleichen und gibt Auskunft über die Vorhersagegenauigkeit der modellierten Antwortvariablen. Während der Modellbildung entwickelt sich  $S$  infolge der Termanpassung in Richtung eines Minimalwertes.

Die Modellqualität ( $R$ -Qd, auch  $R^2$ ) beträgt 97,74 %. Damit kann die Viskosität mit 97,74 % Sicherheit über die Prädiktoren und deren Wechselwirkungsbeziehungen beschrieben werden. Die korrigierte Qualität ( $R$ -Qd (kor)) besitzt 95,62 % Übereinstimmung und gilt als Maß für die Streuung der Antwortvariablen in Abhängigkeit der Eingangsgrößen. Diese Korrektur ist wichtig, da sich das  $R^2$  infolge einer Termergänzung oder –reduktion verändert

Die prognostizierte Modellqualität ( $R$ -Qd (prog)) ist mit 89,24 % ermittelt. Darüber ist abzuleiten, wie exakt die gewünschte Zielgröße, über die definierten Grenzen hinaus, durch das Modell vorhergesagt wird. Ein zunehmender Wert verweist auf eine verbesserte Prognosefähigkeit. Hierzu werden Werte gezielt aus der Datenbasis entfernt und über die Regressionsgleichung geschätzt. Es wird anschließend verglichen, wie genau das Modell den fehlenden Wert vorhersagt.

Die „Fehlende Anpassung“ oder auch „Lack of Fit“, weist einen Wert von 0,191 auf. Er gibt Aufschluss über eine mögliche Fehlanpassung des Modells und wird über einen  $p$ -Wert ermittelt. Dessen Interpretation ist jedoch konträr zur bisherigen Bewertung des  $p$ -Wertes.

Es gilt:

- $p$ -Wert  $> 0,05$  keine Fehlanpassung des Modells
- $p$ -Wert  $< 0,05$  Fehlanpassung des Modells liegt vor (Ursache könnte in der Entfernung eines signifikanteren Terms aus dem Modell begründet liegen).

Ergänzend für die Bewertung, deutet ein  $p$ -Wert der fehlenden Anpassung, der kleiner als das gewählte  $\alpha$ -Niveau ist, auf eine Fehlanpassung des Modells hin. Im obigen Fall wurde das  $\alpha$ -Niveau auf 0,05 festgelegt. Die Überprüfung der Modellanpassung über

die Termreduktion ist auch über den p-Wert möglich. Der Lack of Fit nimmt mit einer sich verbessernden Modellgleichung zu.

Das Ergebnis für die Koeffizienten resultiert aus den normierten Faktorstufen. Das Absolutglied trägt die Einheit mPa·s. Die Koeffizienten sind mit der Einheit mPa·s/g versehen, welche sich in Verbindung mit den Prädiktoren als Einwaage in g zur Viskosität  $[\eta]$  in mPa·s kürzt. Daraus ergibt sich die Regressionsgleichung der Viskosität gemäß Gleichung 29:

Gleichung 29

$$\begin{aligned} \eta = & 47,861 + 4,512 * (\text{mod. Mikrowachs}) + 6,237 * (\text{Emulgatorgemisch}) + 3,698 * \\ & (\text{Korrosionsinhibitor 1}) + 1,586 * (\text{pH - Stabilisator}) + 0,522 * \\ & (\text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) + 1,906 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch}) - \\ & 0,882 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Korrosionsinhibitor 1}) + 0,741 * (\text{mod. Mikrowachs} * \\ & \text{pH - Stabilisator}) - 0,306 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) - \\ & 1,085 * (\text{Emulgatorgemisch} * \text{pH - Stabilisator}) + 0,925 * (\text{Korrosionsinhibitor 1} * \\ & \text{pH - Stabilisator}) + 0,742 * (\text{Korrosionsinhibitor 1} * \text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) + \\ & 0,951 * (\text{pH - Stabilisator} * \text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) + 1,185 * \\ & (\text{mod. Mikrowachs} * \text{pH - Stabilisator} * \text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) + 0,740 * \\ & (\text{Korrosionsinhibitor 1} * \text{pH - Stabilisator} * \text{Korrosionsinhibitor 2} + 3) - 2,02 \text{ ZtrPkt} \end{aligned}$$

Die Prädiktoren stehen dabei für die Einwaagemengen in Gramm der Grundrezeptur des untersuchten wHRK-Systems. Durch den Zentrumspunkt am Ende der Regressionsgleichung, wird das Modell genauer, sowie die zufällige Streuung, aus den vergleichenden Wiederholungsmessungen, in der Modellierung berücksichtigt. Innerhalb des Einwaagebereichs von  $\pm 20\%$  sind ausreichend genaue Vorhersagen der Viskosität zulässig. Die ausgegebene mathematische Beschreibung ist lediglich in den, der Versuchsplanung zu Grunde liegenden Grenzen gültig. Anhand der aufgeführten Kennwerte und deren Bewertung, ist das Modell für die Zielgrößenbeschreibung geeignet.

#### 7.12.1.2 Modellgenerierung über die Regressionsanalyse - programmintegrierter Prozess

Sind die Kriterien für die Modellanalyse überprüft und positiv bewertet, wird das Ergebnis automatisch mittels multipler Regressionsanalyse generiert. Dabei gelten die Kriterien für die Residuenbetrachtung analog (Abbildung 83). Die Auswertung

repräsentiert ein, die Zielgröße beschreibendes Modell. Eine Zuordnung systematischer Muster ist nicht zu erkennen. Für einen Wert wurde ein großes Residuum erhalten. Dieser „Ausreißer“ wurde überprüft und kann als Ergebnis verworfen werden.

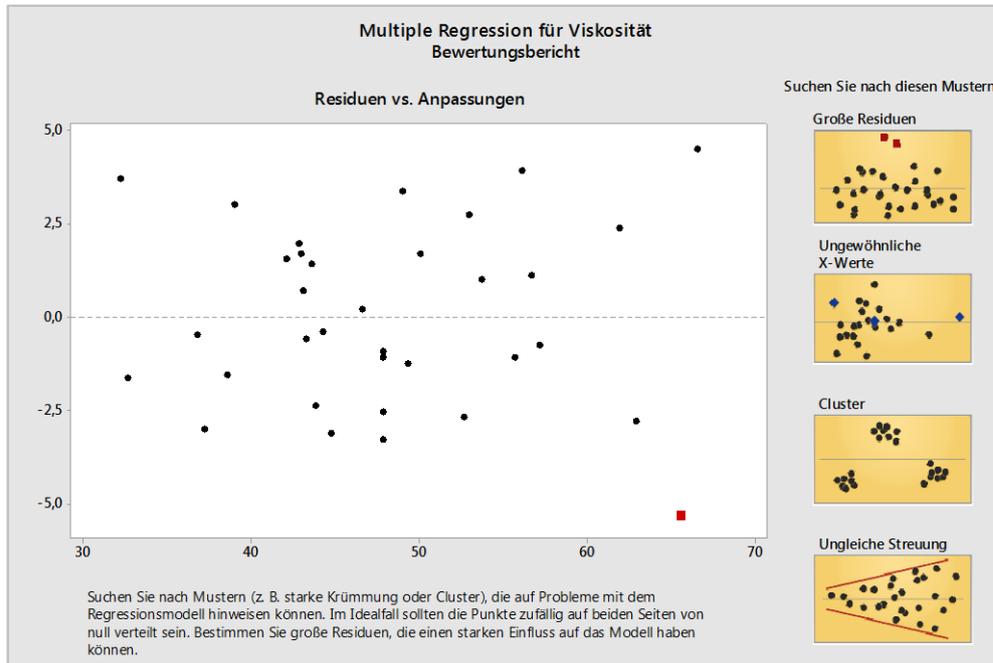


Abbildung 83: Bewertung der Modelleignung über den Residuenvergleich zur Anpassung aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität  $\eta$

Die identifizierten Haupt- und Wechselwirkungseffekte werden in Abbildung 84 dargestellt. Werden die Wechselwirkungsdiagramme der Regressionsbewertung (Abbildung 84) mit denen der Varianzanalyse (Abbildung 76) verglichen, fällt ein wesentlicher Unterschied auf. Das Programm eliminiert automatisch alle sich als nicht signifikant erweisenden Interaktionen der Komponenten. Demzufolge nehmen lediglich die Prädiktoren-Kombinationen

mod. Mikrowachses \* Emulgatorgemisch

Emulgatorgemisch \* pH-Stabilisator

Korrosionsinhibitor 1 \* Korrosionsinhibitor 2+3

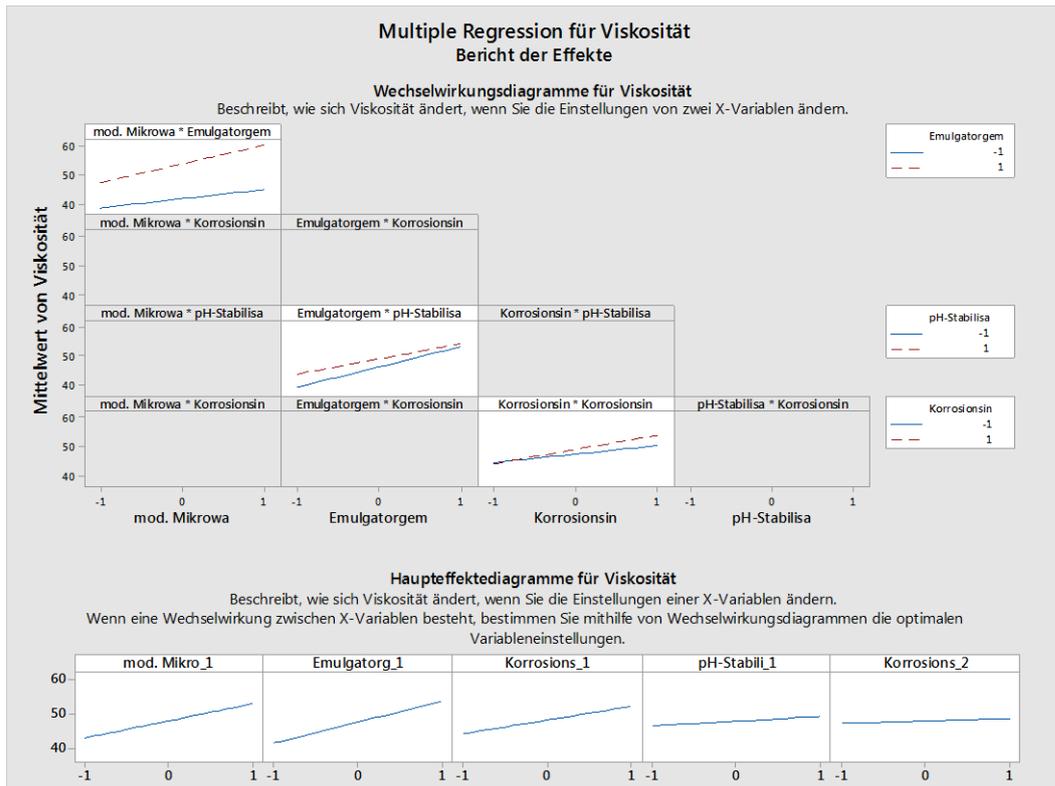


Abbildung 84: Multiple Regression der dynamischen Viskosität  $\eta$  und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte

Auch die Haupteffektdiagramme (Abbildung 76 und Abbildung 84) sind zu den vorherigen deutlich different.

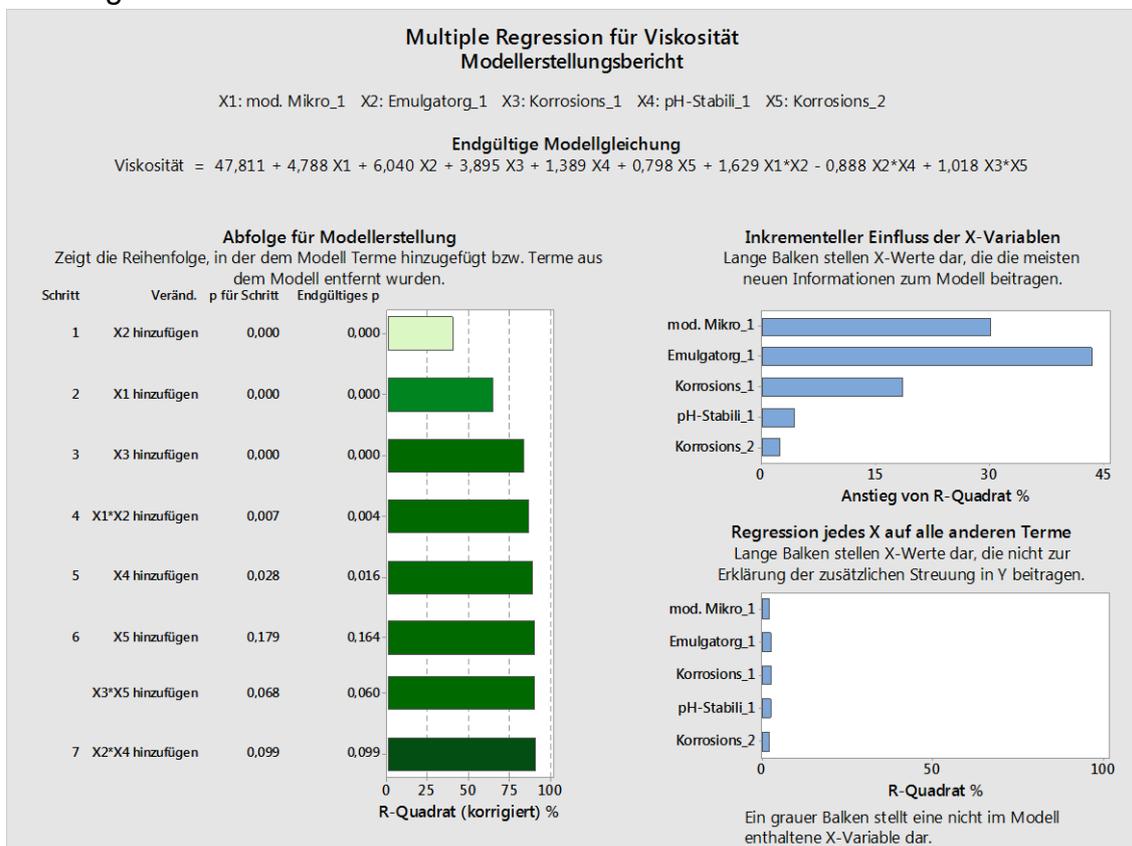


Abbildung 85: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität  $\eta$

Diese zeigen eine sichtbar lineare Abhängigkeit. Obwohl eine Nichtlinearität des Modells vorhanden ist kann diese aber nicht mit einer genügend großen Genauigkeit beschrieben werden und wird deshalb vernachlässigt. Das Modell entstammt Abbildung 85.

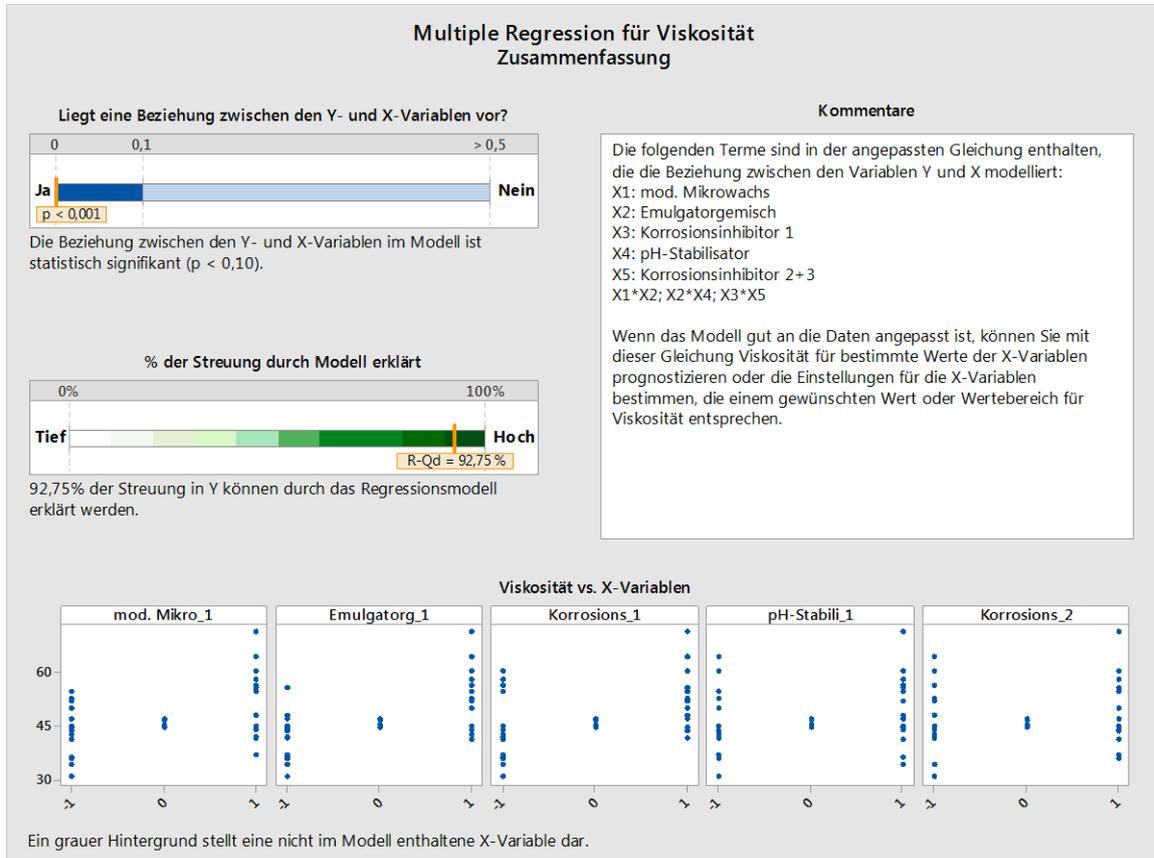


Abbildung 86: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression der dynam. Viskosität  $\eta$

Gleichung 30

$$\eta = 47,811 + 4,788 * (\text{mod. Mikrowachs}) + 6,040 * (\text{Emulgatorgemisch}) + 3,895 * (\text{Korrosionsinhibitor 1}) + 1,389 * (\text{pH - Stabilisator}) + 0,798 * (\text{Korrosionsinhibitor 2 + 3}) + 1,629 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch}) - 0,888 * (\text{Emulgatorgemisch} * \text{pH - Stabilisator}) + 1,018 * (\text{Korrosionsinhibitor 1} * \text{Korrosionsinhibitor 2 + 3})$$

Alle, unter 7.12.1.1 beschriebene Schritte werden automatisch vorgenommen. Die Auswahl basiert auf denselben Signifikanzkriterien.

Den stärksten Einfluss nehmen wieder das Emulgatorgemisch und das modifizierte Mikrowachs ein.

Das erhaltene Modell weist eine klare Signifikanz gegenüber der zu beschreibenden Zielgröße auf. Die notwendigen Kennwerte errechnet das Programm separat. Eine

entsprechende Zusammenfassung ist Abbildung 85 zu entnehmen. Das geforderte Kriterium des p-Wertes von  $p < 0,01$ , ist mit  $p < 0,001$ , klar erfüllt. Die angegebene Modellqualität beträgt 92,75 % und ist als „Hoch“ ausgewiesen.

Vergleichend mit dem Modell der Varianzanalyse zeichnet sich eine sehr gute Übereinstimmung, bei ähnlicher Qualität ab (Abbildung 86).

Besonders hilfreich bei der automatischen Auswertung ist die, durch den Software-Anbieter implementierte Funktion des Modelltransfers. Auf der Basis eines minimierten oder maximal geforderten Zielwerts, lassen sich die Prädiktoren anpassen. Die angepassten und normierten Einwaagemengen bei der Versuchsdurchführung, mit einer geforderten Prognose bis 95 % Übereinstimmung der Zielgrößenentwicklung, sind in Abbildung 87 zusammengefasst.

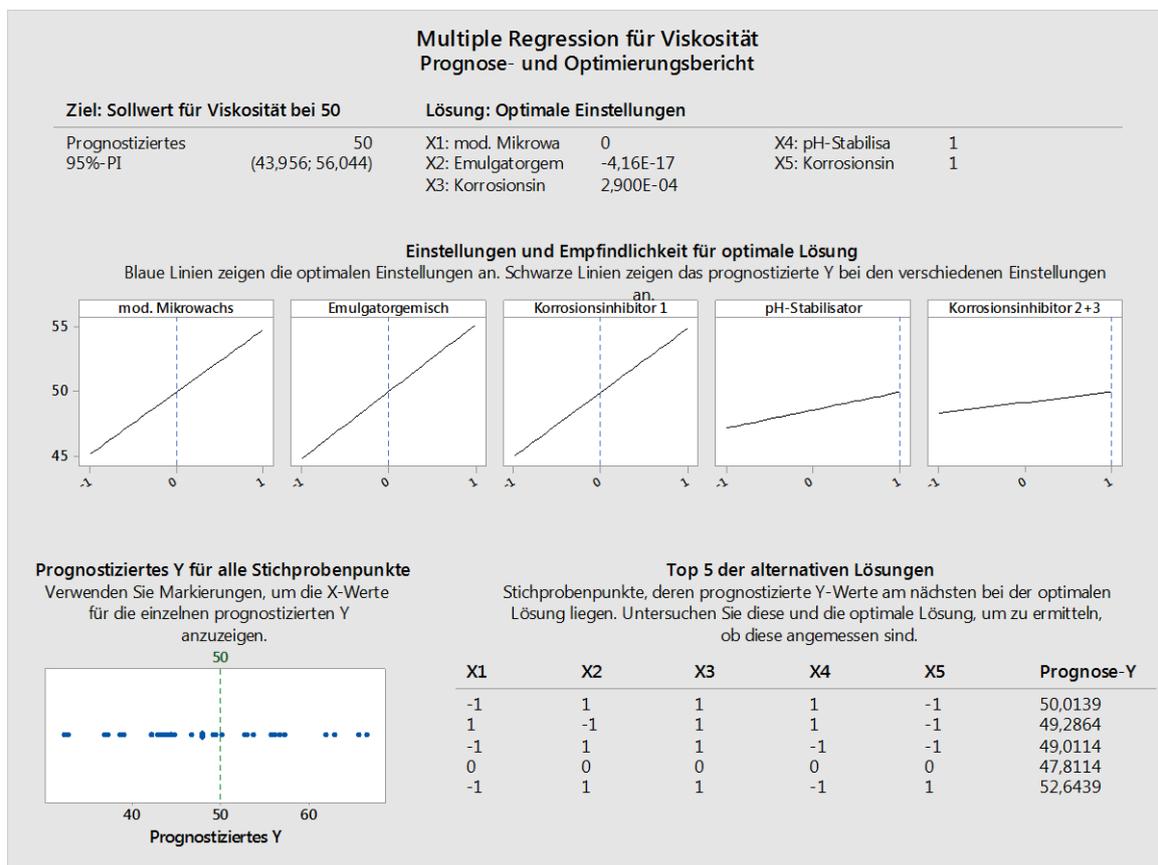


Abbildung 87: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression der dynamischen Viskosität  $\eta$

Als Berechnungsgrundlage wird, entsprechend der Produktspezifikation, eine Viskosität mit  $\eta=50$  mPa·s, vorgegeben. Die erhaltenen Empfehlungen für die zu wählenden Einwaagemengen stellen eine absolute Neuerung dar. Erstmals ist es gelungen eine optimale Prädiktoreinwaage über einen gewünschten Zielwert über

die Zielgrößenfunktion, mit einer prognostizierbaren Sicherheit, zu berechnen. Damit ist die Grundlage geschaffen das zugrundeliegende System mit einem Ansatz direkt anforderungsorientiert zu fertigen. Die zeitaufwändigen Einstellschritte fallen weg. Dadurch reduziert sich auch die Ergebnisstreuung, die durch Fehleraddition bei den jeweiligen Einzelschritten entsteht.

Daraus ergeben sich Möglichkeiten einer schnelleren und vor allem qualitätsstabilen Fertigung. Ausreichende Kenntnisse der prozessbedingten Einflüsse und verfahrenstechnischer Maßnahmen sind Teil der Prozesssystemstabilität und müssen entsprechend den Anforderungen eingestellt werden.

### 7.12.2 Modellbeschreibung für das Penetrationsverhalten des Systems über die Laufstrecke

Aus den Haupt- und Wechselwirkungsdiagrammen (Abbildung 88 und Abbildung 89) zeichnet sich ein klarer, unerwünschter Effekt des Emulgatorgemisches ab. Dieser verhält sich umgekehrt proportional zum Einfluss auf die Viskosität (Abbildung 75). Die Laufstrecke nimmt mit zunehmender Konzentration ab, was einer guten Penetration entgegenwirkt.

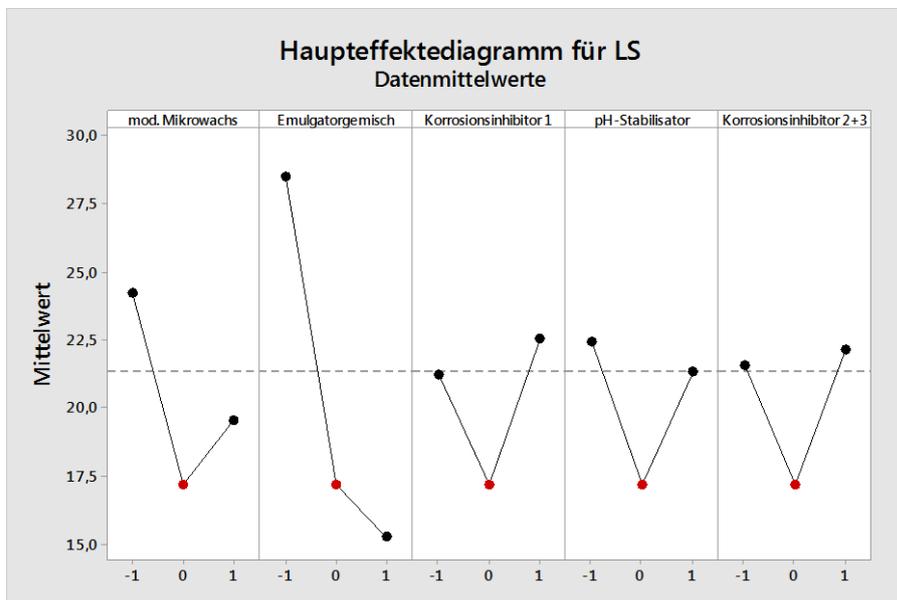


Abbildung 88: Haupteffektdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Laufstrecke

Aus dem Wechselwirkungsdiagramm (Abbildung 89) sind aufgrund einer zunehmenden Antiparallelität zueinander, folgende signifikante Prädiktorenkombinationen zu isolieren:

- mod. Mikrowachs \* Emulgatorgemisch
- mod. Mikrowachs \* Korrosionsinhibitor 1

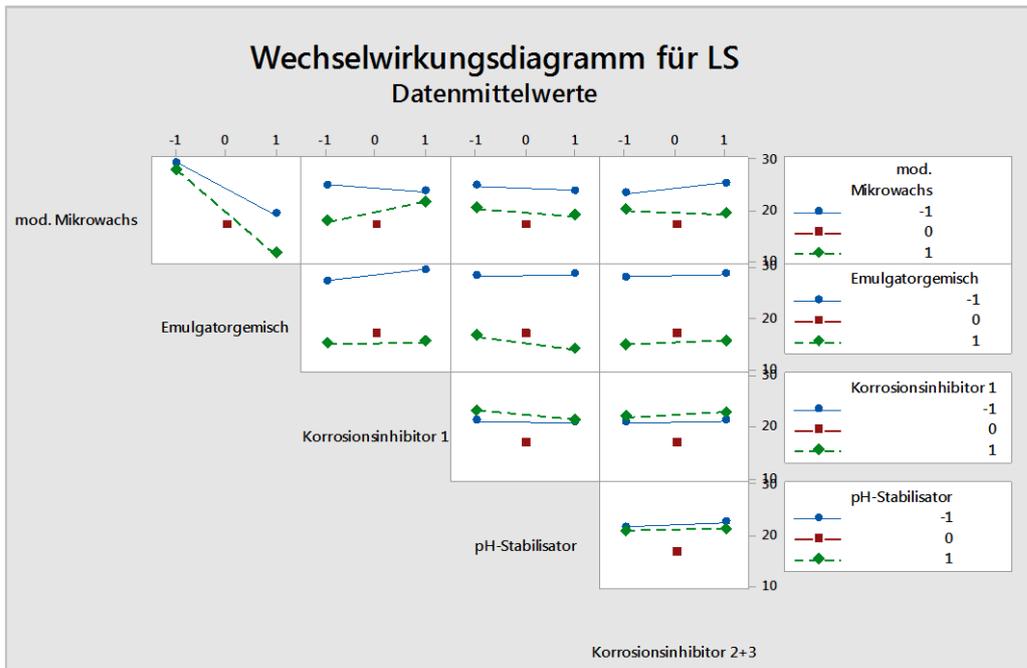


Abbildung 89: Wechselwirkungsdiagramm der Prädiktoren auf die Zielgröße Laufstrecke unter dem Fokus von 2-Fach-Wechselwirkungsbeziehungen

### 7.12.2.1 Modellgenerierung über die Varianzanalyse - manuelles Vorgehen

Der Vorgang folgt analog Unterkapitel 7.12.1.1. Für die Einheiten des LS-Modells wird die Einheit mPa·s durch cm ersetzt. Daraus resultiert die Regressionsgleichung in kodierten Einheiten, gemäß Modell - Gleichung 31

Gleichung 31

$$\begin{aligned}
 LS = & 21,875 - 2,325 * (\text{mod. Mikrowachs}) - 6,625 * (\text{Emulgatorgemisch}) + 0,650 * \\
 & (\text{Korrosionsinhibitor 1}) - 0,556 * (\text{pH - Stabilisator}) + 0,294 * \\
 & (\text{Korrosionsinhibitor * 2 + 3}) - 1,625 * (\text{mod. Mikrowachs * Emulgatorgemisch}) + \\
 & 1,238 * (\text{mod. Mikrowachs * Korrosionsinhibitor 1}) - 0,731 * (\text{Emulgatorgemisch *} \\
 & \text{pH - Stabilisator}) + 0,806 * (\text{mod. Mikrowachs * Emulgatorgemisch *} \\
 & \text{Korrosionsinhibitor 2 + 3}) - 1,081 * (\text{mod. Mikrowachs * Korrosionsinhibitor 1 *} \\
 & \text{Korrosionsinhibitor 2 + 3}) - 2,481 * (\text{Emulgatorgemisch * Korrosionsinhibitor 1 *} \\
 & \text{pH - Stabilisator}) + 0,744 * (\text{mod. Mikrowachs * Emulgatorgemisch *} \\
 & \text{Korrosionsinhibitor 1 * pH - Stabilisator}) + 1,694 * (\text{mod. Mikrowachs *} \\
 & \text{Emulgatorgemisch * Korrosionsinhibitor 1 * Korrosionsinhibitor 2 + 3}) * g - 0,938 * \\
 & (\text{mod. Mikrowachs * Emulgatorgemisch * pH - Stabilisator * Korrosionsinhibitor 2 +} \\
 & 3) + 1,012 * (\text{mod. Mikrowachs * Korrosionsinhibitor 1 * pH - Stabilisator *} \\
 & \text{Korrosionsinhibitor 2) + 3}) + g - 0,738 * (\text{mod. Mikrowachs * Emulgatorgemisch *} \\
 & \text{Korrosionsinhibitor 1 * pH - Stabilisator * Korrosionsinhibitor 2 + 3}) - 4,700 * \\
 & (\text{ZtrPkt})
 \end{aligned}$$

Das Modell besitzt eine korrigierte Qualität von 95,04 % Übereinstimmung bei einer prognostizierten Genauigkeit von 88,93 %, Die „Fehlende Anpassung“ liegt bei 0,250. Der Zentrumspunkt ist ebenfalls berücksichtigt.

Das Programm hat für die Modellbildung alle, verfügbaren Kombinationsmöglichkeiten an Wechselwirkungsbeziehungen bis zur 5. Ordnung verwendet. Dadurch ergibt sich ein recht komplexes Konstrukt, das nicht mehr einfach für die praktische Anwendung zu handhaben ist und umfangreiche Systemkenntnisse voraussetzt.

### 7.12.2.2 Modellgenerierung über die Regressionsanalyse - programmintegrierter Prozess

Vergleichend dazu liefert das Wechselwirkungsdiagramm der automatischen, Auswertung der Regressionsanalyse im Gegensatz zur Varianzanalyse eine deutlich vereinfachte Abhängigkeit (Abbildung 90).

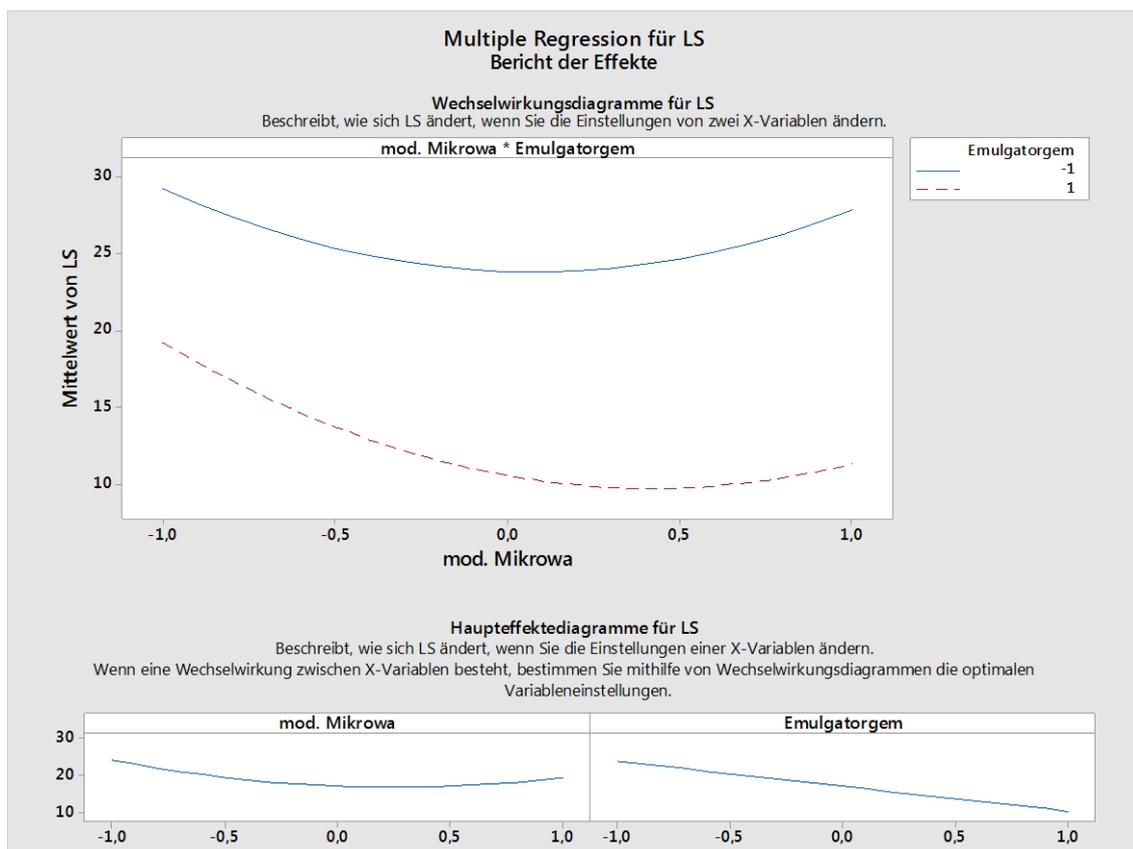


Abbildung 90: Multiple Regression der Laufstrecke und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte

Auch hier fällt eine Wechselwirkungsbeziehung zwischen dem modifizierten Mikrowachs und dem Emulgatorgemisch auf. Allerdings ist der ausgewiesene Zusammenhang quadratisch, was aus der Varianzanalyse nicht zu erkennen ist. Der unerwünschte, verringernde Einfluss größerer Emulgatormengen auf die Laufstrecke

ist vergleichbar. Die Steigung die sich aus der Regressionsanalyse ergibt scheint größer negativ. Aus der Prädiktorenreduktion der Regressionsanalyse hat sich eine deutliche Modellvereinfachung gegenüber der Varianzanalyse ergeben (Abbildung 91).

Gleichung 32

$$LS = 17,18 - 2,325 * (\text{mod. Mikrowachs}) - 6,625 * (\text{Emulgatorgemisch}) + 4,70 * (\text{mod. Mikrowachs})^2 - 1,625 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch})$$

Auf den sich einstellenden Zielwert der Laufstrecke haben alle möglichen Formen der Interaktion Einfluss (Gleichung 32). Neben den Haupteffekten (Abbildung 88) und der Wechselwirkung der Prädiktoren untereinander, interagiert das modifizierte Mikrowachs mit sich selber. Darauf beruht der quadratische Verlauf der Antwortfunktion. Die Gewichtung der Koeffizienten weist die Emulgatoren als die dominierenden Komponenten aus.

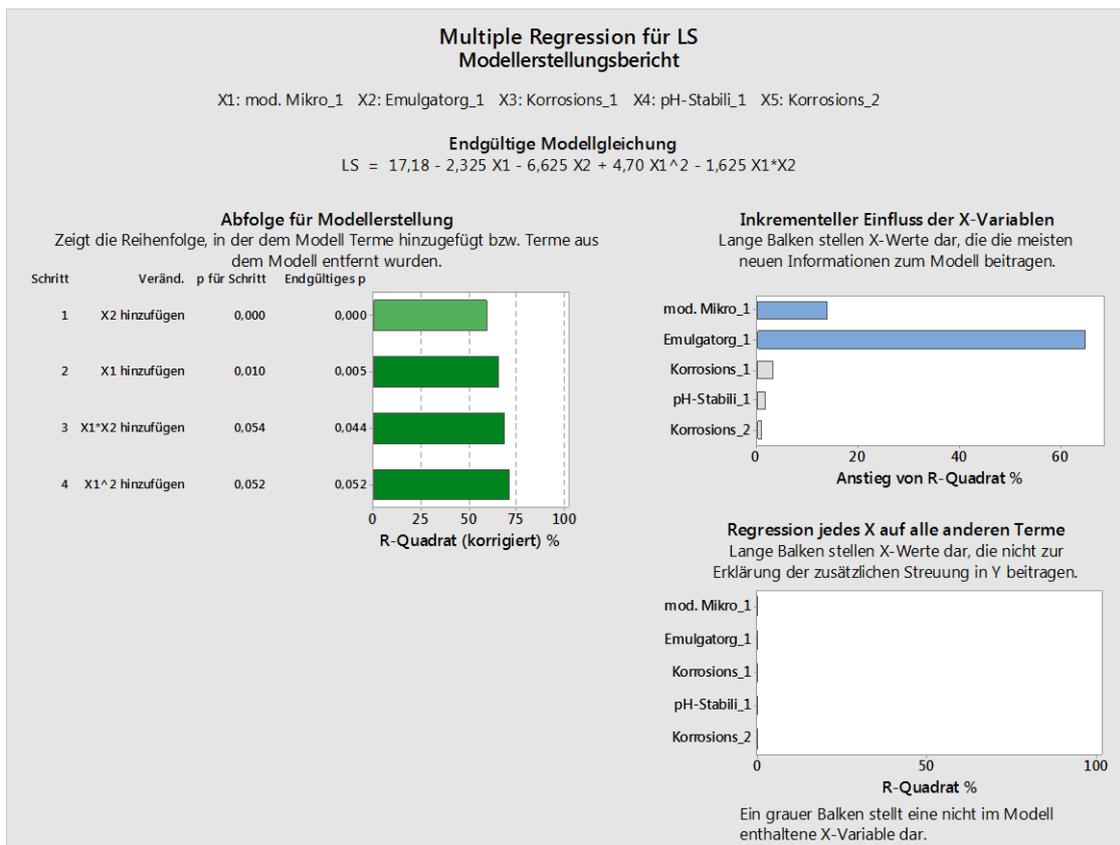


Abbildung 91: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression der Laufstrecke

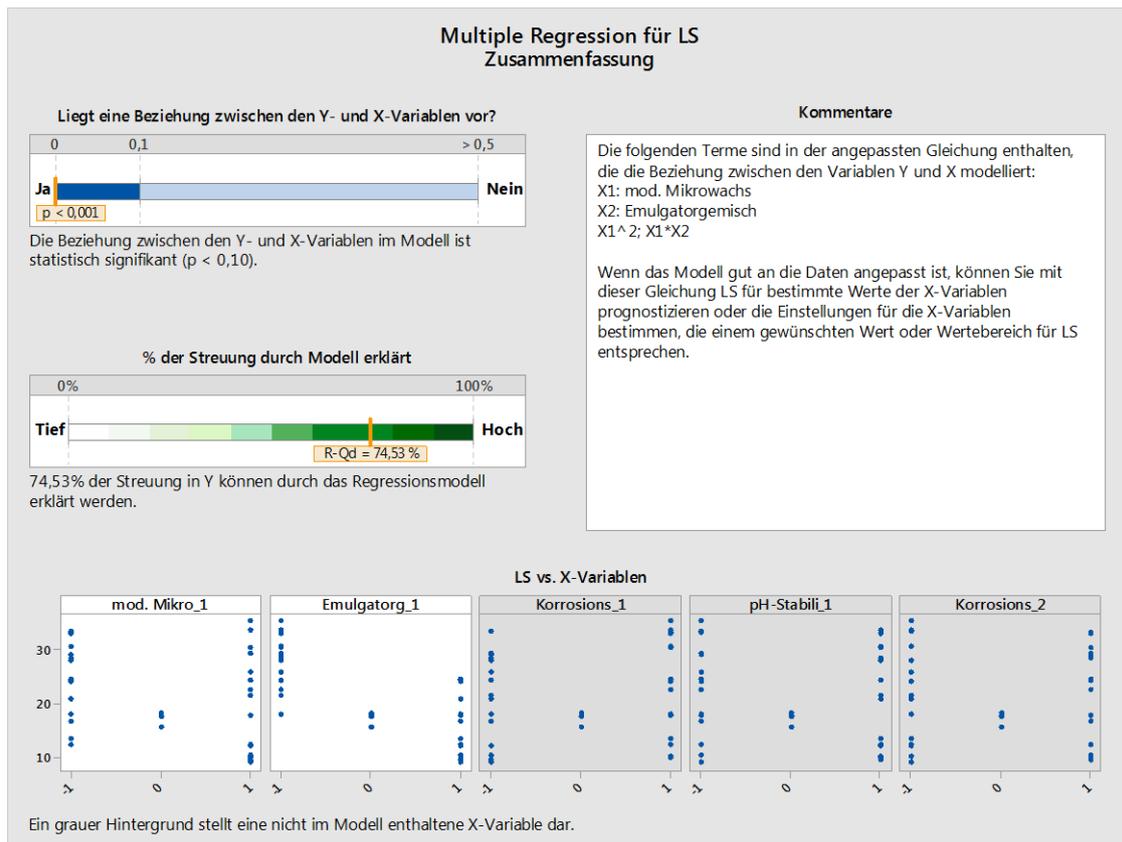


Abbildung 92: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression der Laufstrecke

Trotz der geringen Anzahl an Prädiktoren, wird die Modellgüte mit 74,53 % und einer hohen Signifikanz angegeben (Abbildung 92).

Entsprechend vereinfacht fallen die Optimierungsfunktion und die bei der Prognose verwendeten Komponenten aus, um die Zielgröße von 26 cm zu erreichen. Die empfohlenen, kodierte Einwaagemengen sind Abbildung 93 zu entnehmen.

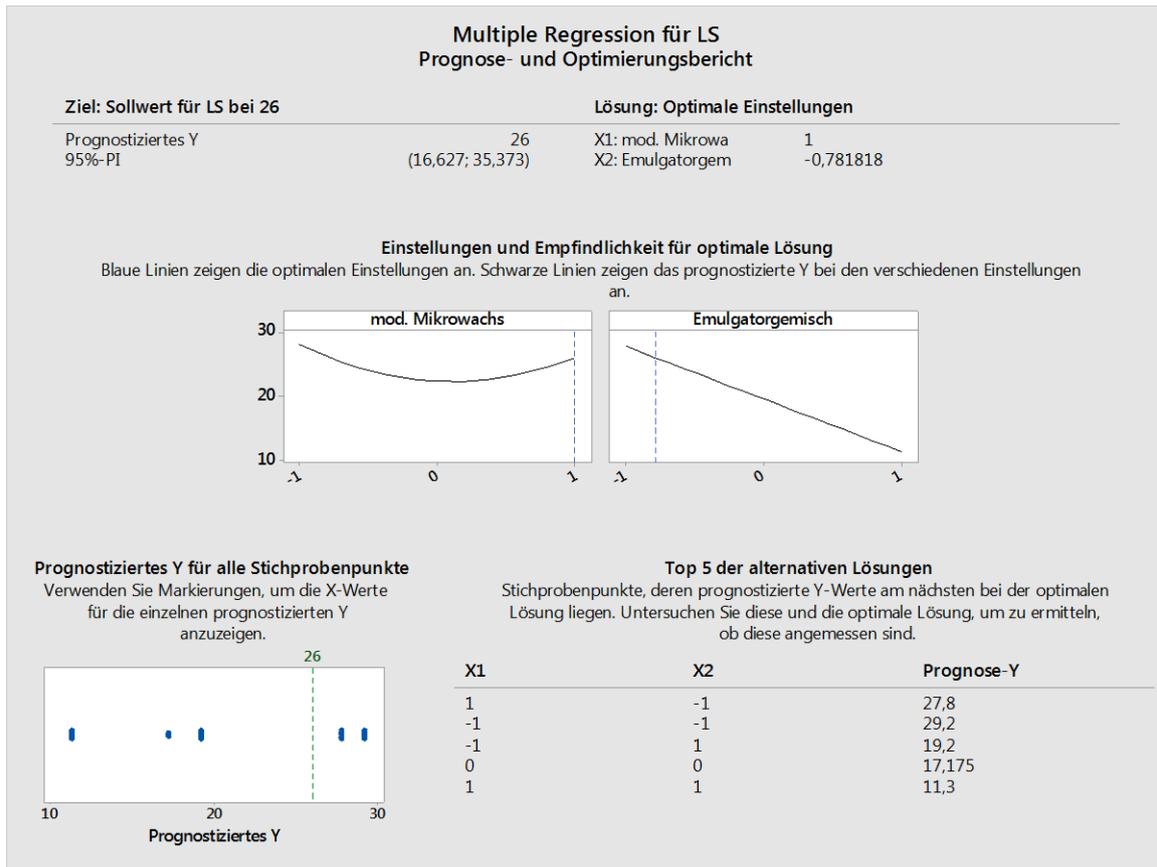


Abbildung 93: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression der Laufstrecke

## 7.12.3 Modellbeschreibung für die innere Strukturstärke über den Verlustfaktor $\tan \delta$

Der Verlustfaktor wird gemäß der Regressionsanalyse durch drei wesentliche Variationen und Faktorkombinationen beeinflusst. Auf die bisherige Darstellung des Vergleichs der Varianz- und Regressionsanalyse wird verzichtet, da die jeweiligen Grafiken der beiden Analysen identisch sind. Beide Auswertemethoden führen somit zu einem annähernd gleichen Ergebnis. Einzig der pH-Stabilisator zeigt einen schwachen Effekt als Einzelkomponente (Abbildung 94). Der deutlichste Unterschied zur Regressionsanalyse, findet sich in den berücksichtigten Mehrfach-Wechselwirkungen der Varianzanalyse. Der maßgebliche Einfluss auf die Zielgröße basiert vorwiegend auf den 2- bzw. 4- Faktor-Wechselwirkungen, was die signifikanten p-Werte verdeutlichen und daher im Modell (Gleichung 33) berücksichtigt werden.

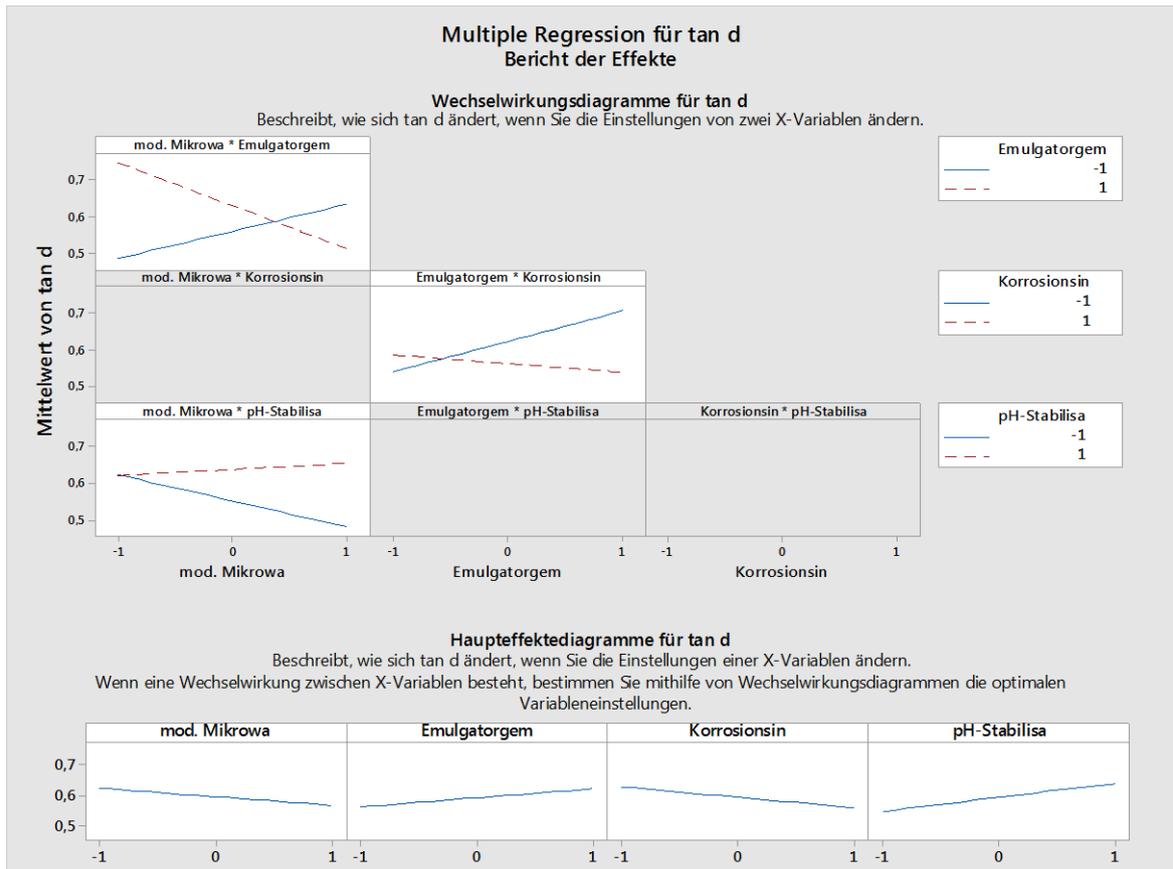


Abbildung 94: Multiple Regression des Verlustfaktors  $\tan \delta$  und Bewertung der, für die Zielgrößenbeschreibung relevanten Effekte

Das erhaltene Modell hat eine korrigierte Qualität von 65,75 % Übereinstimmung, sowie eine „Fehlende Anpassung“ von 33,3 %.

Die Regressionsgleichung für den  $\tan \delta$  in kodierten Einheiten, gemäß Modell (Gleichung 33) lautet:

Gleichung 33

$$\begin{aligned} \tan \delta = & 0,5878 - 0,0257 * (\text{mod. Mikrowachs}) + 0,0311 * (\text{Emulgatorgemisch}) - \\ & 0,0303 * (\text{Korrosionsinhibitor 1}) + 0,0426 * (\text{pH - Stabilisator}) - 0,0920 * \\ & (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch}) + 0,0436 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{pH -} \\ & \text{Stabilisator}) - 0,0529 * (\text{Emulgatorgemisch} * \text{Korrosionsinhibitor 1}) - 0,0601 * \\ & (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch} * \text{Korrosionsinhibitor 1} * \text{pH - Stabilisator}) + \\ & 0,1126 * \text{ZtrPkt} \end{aligned}$$

Da es sich bei dem Verlustfaktor  $\tan \delta$  um eine dimensionslose Zahl handelt, werden die Koeffizienten mit der Einheit  $\text{g}^{-1}$  versehen. Mit der Einwaage in g kürzt sich die Einheit. Das Modell weicht von der Linearität außerhalb der betrachteten Grenzen ab.

Dies zeigt sich durch den mit einbezogenen Zentrumspunkt. Der zugehörige p-Wert von  $\geq 0,05$  verweist auf eine potentielle Modellunsicherheit.

Die Grundlage der automatischen Regressionsanalyse (Abbildung 95) für den Verlustfaktor  $\tan \delta$ , bildet der minimierte Zielwert über die Zielfunktion. Das Modell gibt Gleichung 34.

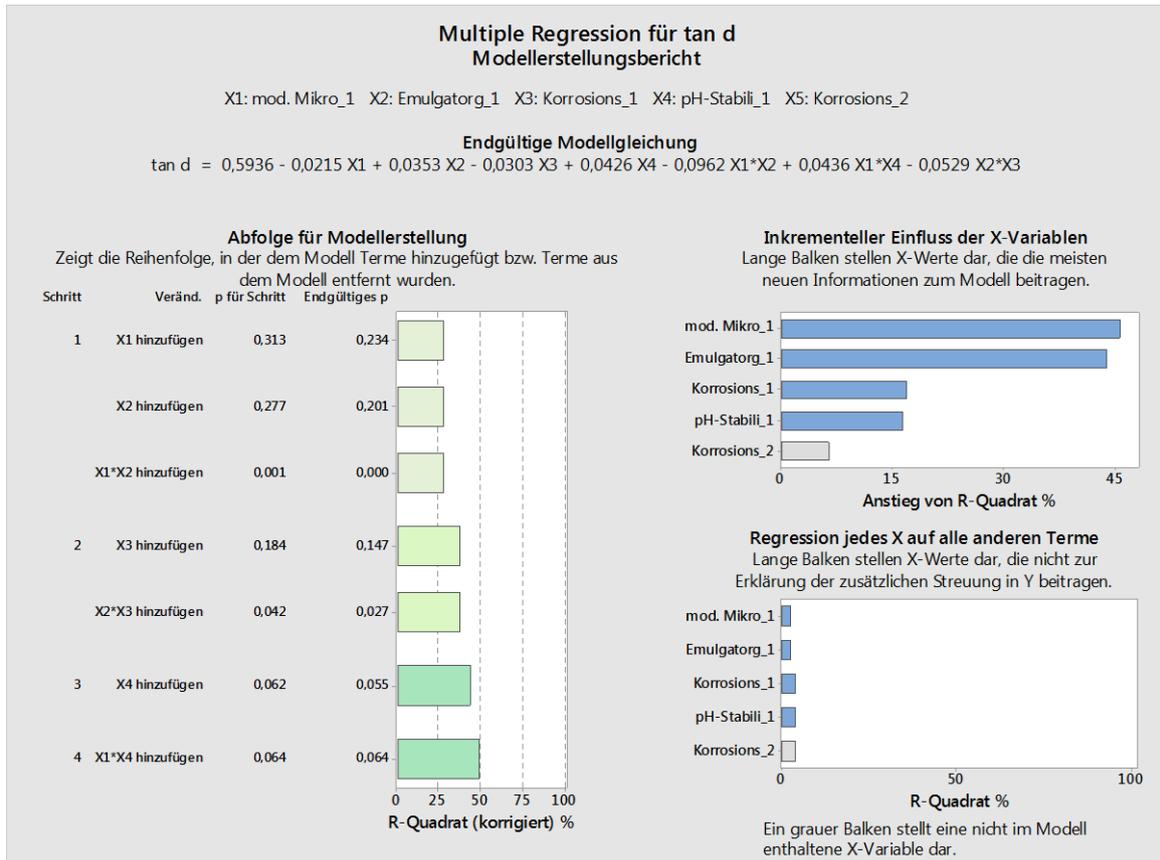


Abbildung 95: Modellerstellungsbericht aus der multiplen Regression des Verlustfaktors  $\tan \delta$

Gleichung 34

$$\tan \delta = 0,5936 - 0,0215 * (\text{mod. Mikrowachs}) + 0,0353 * (\text{Emulgatorgemisch}) - 0,0303 * (\text{Korrosionsinhibitor 1}) + 0,0426 * (\text{pH - Stabilisator}) - 0,0962 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{Emulgatorgemisch}) + 0,0436 * (\text{mod. Mikrowachs} * \text{pH - Stabilisator}) - 0,0529 * (\text{Emulgatorgemisch} * \text{Korrosionsinhibitor 1})$$

Die Zusammenfassung der Modellbewertung (Abbildung 96) weist eine hohe Signifikanz auf. Die Qualität des Modells beträgt 60,03 %.

Aus Abbildung 97 ist die Prädiktorenoptimierung für die Zielgrößenbeschreibung zu entnehmen.

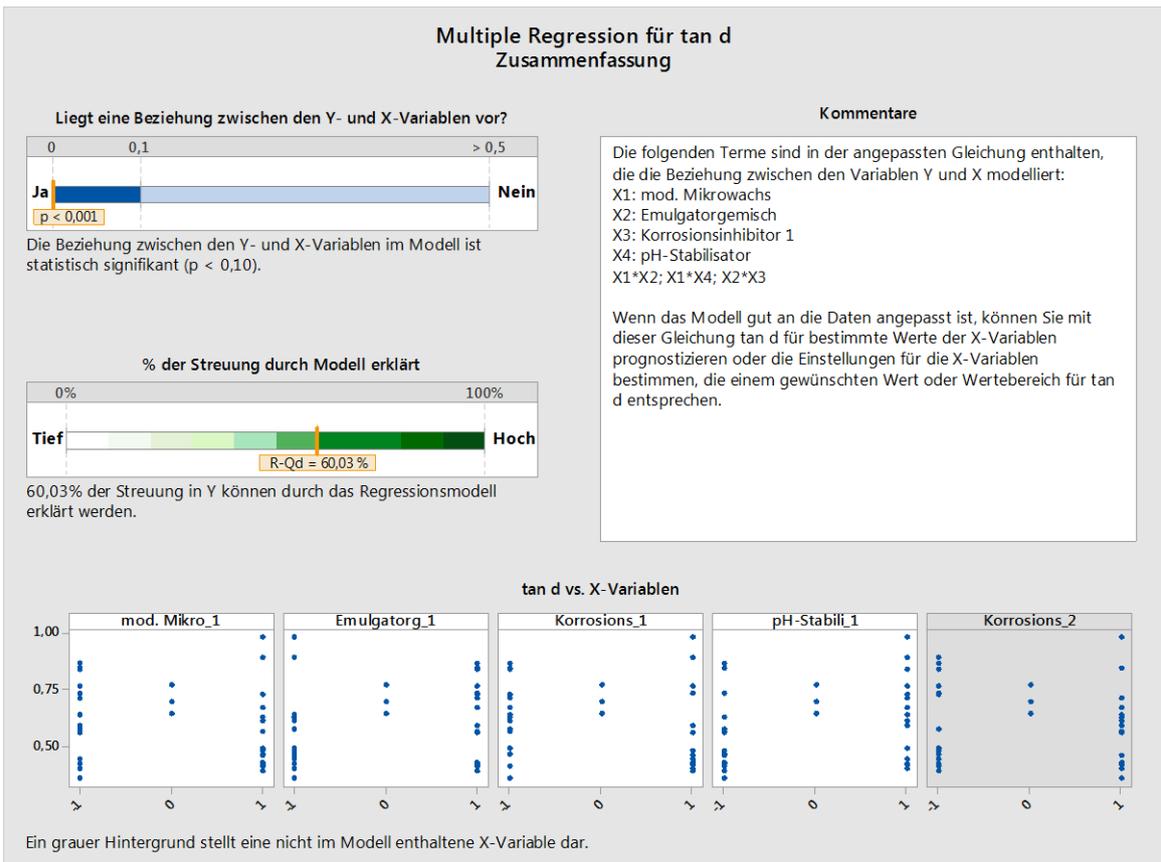


Abbildung 96: Zusammenfassung der Modellbewertung aus der multiplen Regression des Verlustfaktors tan  $\delta$

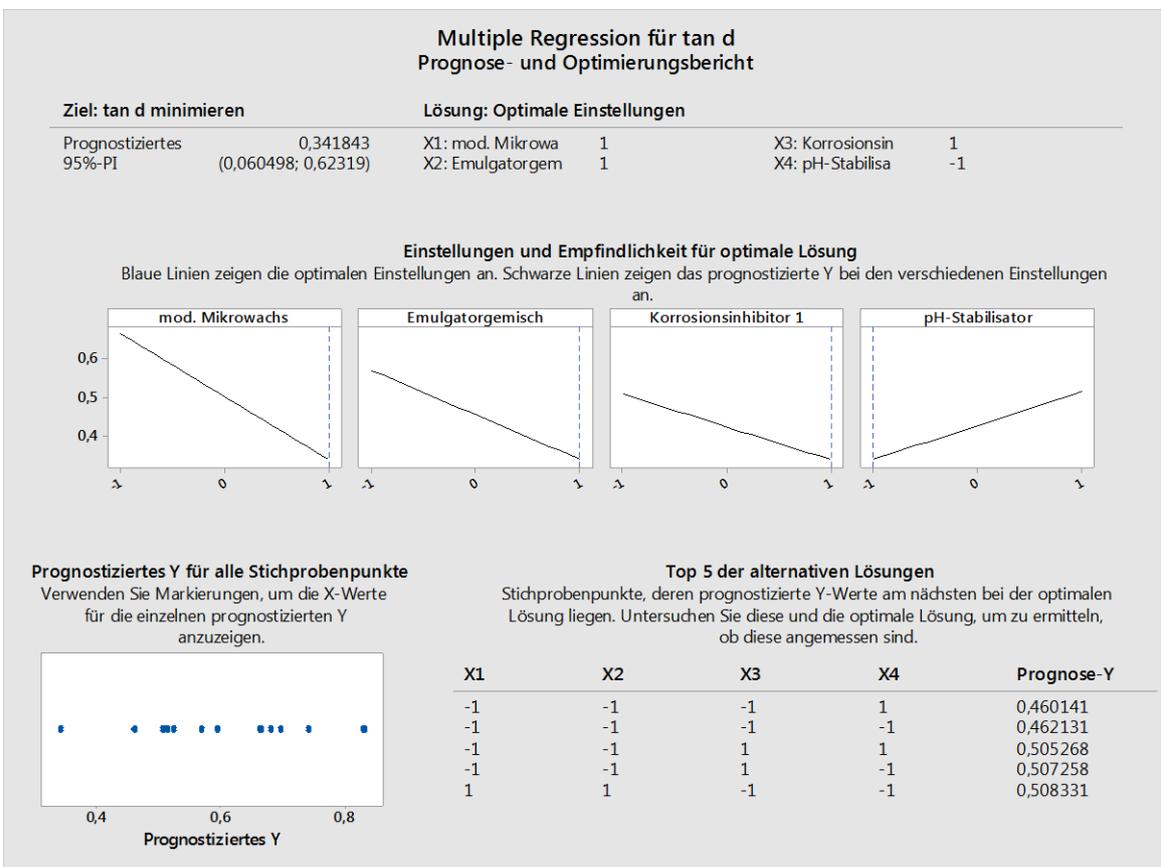


Abbildung 97: Prognose- und Optimierungsbericht des Modells aus der multiplen Regression des Verlustfaktors tan  $\delta$

### 7.13 Modellüberprüfung in Bezug auf die theoretisch berechenbaren Zielgrößen mit Hilfe der Regressionsanalyse

Unter Verwendung des DoE wurden durchweg plausible Modelle, die mit den praktischen Erfahrungen nicht in Widerspruch stehen, generiert.

Die erhaltenen mathematischen Modelle der Regressionsanalyse sind klar mit den, meist umfangreicheren Modellen der Varianzanalyse zu vergleichen. Letztere sind aufgrund der berücksichtigten Mehrfachwechselwirkungsbeziehungen, deutlich komplexer aber dadurch auch präziser.

Es gilt anschließend die Modelltauglichkeit auf die jeweilige Zielgröße zu überprüfen. Dafür werden entsprechende Testansätze abgekocht. Die Einwaagemengen der Prädiktoren erfolgen entsprechend den Vorgaben aus der Optimierungsfunktion. Als Grundlage dienen die, im Prognose- und Optimierungsbericht der Regressionsanalyse, ausgewiesenen Angaben.

Die Zusammensetzung der Kontrollansätze der relevanten Prädiktoren ist Tabelle 25 zu entnehmen.

Tabelle 25: Modellbezogene prognostizierte Zielgrößen durch optimierte Einwaagemengen der Systemkomponenten

| Zielgröße        | Viskosität in m·Pas |          | Laufstrecke in cm |                | tan δ          |                |
|------------------|---------------------|----------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
|                  | optimiert           | Prognose | optimiert         | Prognose       | optimiert      | Prognose       |
| mod. Mikrowachs  | 0                   | -1       | 1                 | 1              | 1              | -1             |
| Emulgatorgemisch | 0                   | 1        | -0,78             | -1             | 1              | -1             |
| Korro. Inhib.1   | 0                   | 1        | 0 <sup>1</sup>    | 0 <sup>1</sup> | 1              | -1             |
| pH-Stab.         | 1                   | 1        | 0 <sup>1</sup>    | 0 <sup>1</sup> | -1             | 1              |
| Korro. Inhib.2+3 | 1                   | -1       | 0 <sup>1</sup>    | 0 <sup>1</sup> | 0 <sup>1</sup> | 0 <sup>1</sup> |

<sup>1</sup> Für die Zielgrößenbeschreibung irrelevante Prädiktoren werden analog der Grundrezeptur behandelt.

Die jeweiligen Ergebnisse werden analog den bisherigen Methoden bestimmt. Eine Übersicht der gemessenen Zielgrößen der in Tabelle 25 vorgegebenen Ansätze, zeigt Tabelle 25. Das Prognoseintervall von 95 % ist Grundlage der Modellberechnungen und damit der Einwaagevorgaben. Alle, grau hinterlegten Felder, markieren den resultierenden Messwert der Kontrollansätze. Diese sind gegen die vorgegebene Zielgröße zu vergleichen. Die Kenngrößen der Ansätze stimmen sehr gut zwischen

Soll- und Istwert überein, und liegen innerhalb des angegebenen Vertrauensbereichs der jeweiligen Zielgröße.

Tabelle 26: Zusammenfassung der Ergebnisse im Vergleich zum Sollwert der Modellausgabe

| Kenngröße   | Viskosität in mPa·s    |          | Laufstrecke in cm      |                 | tan $\delta$                   |          |
|---|------------------------|----------|------------------------|-----------------|--------------------------------|----------|
|   | optimiert              | Prognose | optimiert              | Prognose        | optimiert                      | Prognose |
| Zielgröße   | 50 ± 6,04 <sup>1</sup> | 50,01    | 26 ± 9,37 <sup>1</sup> | 27,8            | 0,34184 ± 0,28135 <sup>1</sup> | 0,46014  |
| Ansatz für Viskosität in mPa·s  | 46,8                   | 51       | 13 <sup>2</sup>        | 17 <sup>3</sup> | 0,6805                         | 0,6725   |
| Ansatz für Laufstrecke in cm  | 44,5                   | 42,9     | 29 <sup>4</sup>        | 26 <sup>5</sup> | 1,2591                         | 0,8439   |
| Ansatz für tan $\delta$   | 58,9                   | 35,5     | 19 <sup>6</sup>        | 25 <sup>7</sup> | 0,5125                         | 0,4770   |
| <sup>1</sup> Zielgrößenvorgabe gemäß dem Modell und dem Prognoseintervall von PI = 95 %.<br><sup>2</sup> r.F.: 46,5%; T: 26,7 °C <sup>3</sup> r.F.: 45,6%; T: 26,6 °C<br><sup>4</sup> r.F.: 45,9%; T: 26,5 °C <sup>5</sup> r.F.: 46,4%; T: 26,2 °C<br><sup>6</sup> r.F.: 52,1%; T: 25,7 °C <sup>7</sup> r.F.: 53%; T: 26,6 °C |                        |          |                        |                 |                                |          |

Ein interessanter Aspekt der sich abzeichnet, ist eine lediglich, unabhängig voneinander vorzunehmende Optimierung der jeweiligen Kenngrößen.

Als weiteres Ergebnis der Untersuchungen zeichnet sich die Schwierigkeit ab die unterschiedlichen Zielgrößen gleichzeitig zu optimieren.

Die optimierte Viskosität führt zu einer deutlich reduzierten Laufstrecke unterhalb des zulässigen Grenzwertes. Bei der ideal eingestellten Laufstrecke liegt zwar die Viskosität noch im Soll der Spezifikation, allerdings entgleitet der Strukturaufbau. Das so optimierte Material verhält sich demnach mehr viskos und weniger gelartig. Besonders auffällig zeigt sich diese Beobachtung anhand des Verlustfaktors tan  $\delta$ . Bei den Untersuchungen zur Minimierung des tan  $\delta$  verhalten sich die Viskositäten der beiden Teilaspekte komplett different. Das dünnere Material verfügt über die signifikant stärkere Struktur. Dieses Phänomen lässt sich über die Einwaagemengen der, diesem Ansatz zugrundeliegenden Komponenten aus Tabelle 25, erklären. Insgesamt sind die ersten drei Prädiktoren, darunter auch die Emulgatoren, um 20 % gegenüber der Grundrezeptur reduziert. Dadurch werden nicht alle Phasen ausreichend stabilisiert und in die bekannte Struktur der Emulsion eingebunden. Dies zeigt sich anhand von Stippen in den Laufstrecken und auf der Messkörperoberfläche des Zylinder-Messsystems. Im System enthaltene, koagulierte Partikel, rahmen über den Messzyklus auf und führen zu einer verminderten Viskosität. Aggregierte

Koagulatteilchen im Messspalt suggerieren während der Messung so einen überdurchschnittlichen Strukturaufbau.

Unter Berücksichtigung der berechneten Modellqualitäten, liegen alle Zielgrößen innerhalb der geforderten Spezifikation (Tabelle 27). Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bleibt davon ausgenommen, da für diesen kein spezifizierter Wert vorgegeben wurde. Er rückte erst im Rahmen der Arbeit in den Fokus der Betrachtung.

Tabelle 27: Darstellung der Modellqualität über den Vergleich der sich daraus ergebenden Schwankungsbreiten im Vergleich zur Produktspezifikation

|   | Sollwert         | R-Qd. in % | Schwankungsbreite Modell bezogen | Schwankungsbreite Produktspezifikation |
|---|------------------|------------|----------------------------------|--|
| Zielgröße   |                  |            |                                  |  |
| Viskosität in m·Pas   | 50               | 92,75      | ±3,6                             | ±10                                    |
| Laufstrecke in cm   | 26               | 74,53      | ±6,6                             | ±4                                     |
| $\tan \delta$   | 0,5 <sup>1</sup> | 60,03      | ±0,2                             | -                                      |
| <sup>1</sup> unspezifizierter Wert, grob gemittelter Erfahrungswert |                  |            |                                  |  |

#### 7.14 Schlussbetrachtung der Ergebnisse

Aus den generierten Ergebnissen zeichnet sich eine deutliche Differenz zwischen der Bewertung und der Priorisierung der Komponenten ab. Vormalig im Labor durch Einzeluntersuchungen identifizierte Haupteinflussfaktoren, korrelieren nach der Priorisierungsanalyse gar nicht oder nur schwach mit der Antwortfunktion. Ihr Potential schöpfen sie erst in Kombination mit einer oder mehreren Komponenten aus und gewinnen dadurch an Bedeutung.

Keinem der bisher als essentiell erachteten Rohstoffe ist ein Alleinstellungsmerkmal zu einem zielführenden Systemparameter nachzuweisen. Damit ist die bisherige Modellbindung und -vorstellung falsifiziert. Demnach verfügen die Rohstoffe nicht über „den“ speziellen Einfluss, sondern repräsentieren ein Bündel an Wirkeigenschaften. Die Ursachen der Eigenschaftsbildung und die verhaltensbestimmenden Effekte des Systems, basieren auf bestimmten Wechselwirkungsbeziehungen. Die Versuche mit 10 Prädiktoren lieferten hierzu die ersten Erkenntnisse. Reduziert auf 5 Prädiktoren war die Modellierung der Antwortvariablen mit detaillierten Einflüssen der Wechselwirkungskomponenten möglich. Über die Modelle sind die systembildenden Wechselwirkungsbeziehungen, qualitativ abzuleiten und anhand der Rohstoffzusammensetzung beschreib- und vorhersagbar. Die dominierenden Effekte verursachen die polaren, seifenartigen Verbindungen und deren Interaktionen.

Entscheidend sind die Gehalte der funktionellen Anteile in den Rohstoffen und deren Verhältnisse zueinander. Tiefergehende Kenntnisse der Rohstoffzusammensetzung sind daher Voraussetzungen für die Produkteigenschaften und dies setzt höchste Sorgfalt in der Fertigung voraus. Zukünftige Produktentwicklungsmaßnahmen sind daher unter der Berücksichtigung der Systemgesamtheit anzugehen. Es ist notwendig ein Produkt als Ergebnis einer Mischung an Rohstoffen in seiner Komplexität als solches anzusehen und zu verstehen.

## 8 Filmbildung

Gemäß dem Titel „Untersuchung der Rheologie und Filmbildung am Beispiel einer wässrigen Dispersion auf Wachsbasis“ der hier verfassten Arbeit wird der Trocknung und der sich daran anschließenden Filmbildung ein eigener Abschnitt gewidmet.

### 8.1 Theoretische Grundlagen

Unter der Filmbildung von Beschichtungsstoffen versteht man, gemäß DIN 55945: 1996-09, den Übergang eines, meist flüssigen, auf ein Substrat aufgetragenen Beschichtungsstoffs in den festen Zustand. Der Vorgang der Filmbildung erfolgt dabei durch trocknen (physikalisch) und/oder aushärten (chemisch) der Nassschicht, da diese beiden Vorgänge mitunter parallel ablaufen können. [13] [53]

Eine zentrale Betrachtungsgröße der Filmbildung stellt die Viskosität als Folge der Lösemittelabdunstung dar. Tiefergehende Ausführungen sind der Literatur unter [13] [50] [53] [19] [111] zu entnehmen.

### 8.2 Physikalische Trocknung

Der Trocknungsprozess innerhalb der Lacktechnologie ist einer der wesentlichen und bedeutsamen Schritte innerhalb der Fertigung. Dabei ist zwingend zu gewährleisten, die flüchtigen Anteile aus dem Beschichtungsstoff, möglichst in genügender Menge zu entfernen.

### 8.3 Energetische Betrachtung der Trocknung - konvektiv

Die, für den Phasenübergang erforderliche Energiemenge, kann mittels bestrahlen durch elektromagnetische Wellen im IR-Bereich oder durch ein anströmendes, heißes Fluid, wie beispielsweise Luft, zugeführt werden. Diese, in der Praxis am Häufigsten anzutreffende Technologie im Bereich der Lacktrocknung wird allgemein als konvektive Wärmeübertragung bezeichnet. Der Prozess der Trocknung kann daher allgemein über die Mechanismen des Wärme- und Stoffübergangs erklärt werden. Es ist hilfreich sich die ablaufenden Prozesse anhand kapillarporöser Stoffe vorzustellen. Dies wurde nach [112] von Krischer und Kast, angewandt auf eine, von Kapillarstrukturen durchzogene Feststoffmatrix, beschrieben.

Der dafür notwendige Wärmestrom  $\dot{Q}$  kann gemäß Gleichung 35 berechnet werden.

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (\vartheta_L - \vartheta_F) = \alpha \cdot A \cdot \Delta\vartheta = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad \text{Gleichung 35}$$

Die, für den Wärmeübergang verantwortliche Triebkraft, ist durch die Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  von Umgebungsluft  $\vartheta_L$  und der Oberfläche  $\vartheta_F$  der zu trocknenden Schicht gegeben. Der gemittelte Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  gilt als Proportionalitätsfaktor. Er stellt keine Materialkonstante dar, sondern ist stark abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  des überströmenden Fluides und der Strömungsart, sowie von der Geometrie der Oberfläche und deren Morphologie.

Über den Wärmeübergangskoeffizienten lässt sich die dimensionslose Zahl nach Nußelt ( $Nu$ ) ableiten. Mit Hilfe von dimensionslosen Zahlen lassen sich strömungsmechanische, wie auch wärmetechnisch ähnliche Bedingungen definieren. (Gleichung 36) [111] [112]

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} \cdot Nu(Re, Pr) \quad \text{Gleichung 36}$$

Die Nußeltzahl wird verwendet, konvektive Wärmeübergänge von einem strömenden Fluid zu einer starren Oberfläche zu beschreiben, und versteht sich als Intensitätsverhältnis zwischen dem realen Wärmeübergang und einer idealen, fiktiven Wärmeleitung. Diese Annahme ist nur im Falle einer ruhenden Fluidschicht anwendbar. Allgemein lässt sich so erkennen, um welchen Faktor die auf Konvektion basierende Wärmeübertragung gegenüber einer reinen Wärmeleitung überlegen wäre. Die Nußelt-Zahl weist eine entsprechende Abhängigkeit von der Strömung auf. Diese wird durch die Reynolds Zahl  $Re$  und die Prandtl-Zahl ( $Pr$ ) ausgedrückt und erklärt somit den Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und der Strömungsart. Die nach Ludwig Prandtl benannte Kennzahl ist definiert als das Verhältnis von kinematischer Viskosität  $\nu$  zu der Temperaturleitfähigkeit  $a$ . Somit verbindet die Prandtl-Zahl das Temperaturfeld eines Fluid mit dessen Geschwindigkeitsfeld. Als Fluid in diesem Zusammenhang werden sowohl heiße Gase wie auch niederviskose Flüssigkeiten verstanden. Allgemein ist die Prandtl-Zahl eine druck- und temperaturabhängige Stoffgröße für ein zu betrachtendes Fluid.

Unter Verwendung von Gleichung 35 und Gleichung 36 ergibt sich Gleichung 37:

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{GS}}{\delta} \cdot A \cdot \Delta T \quad \text{Gleichung 37}$$

Aus Gleichung 37 wird ebenfalls ein bestehender Zusammenhang zwischen dem Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$ , der Grenzschicht bezogenen Wärmeleitung  $\lambda_{GS}$  und

einer, je nach Überlegung, anzupassenden Länge  $L$  ersichtlich. Diese kann durch die thermische Grenzschicht  $\delta$  beschrieben werden, was wieder einen Bezug von  $a$  zu den grenzschichtrelevanten Parametern herstellt. [111] [112]

Wie bereits bei der allgemeinen Betrachtung der Filmbildung beschrieben, wird zwischen der physikalischen Trocknung und der chemischen Härtung unterschieden. Wobei diese mitunter zeitlich nicht immer eindeutig voneinander abgegrenzt auftreten. Ein zentraler Unterschied findet sich dabei auf molekularer Ebene wieder. Dieser ist charakterisiert durch sich nicht veränderte Molmassen und einem relativ konstanten Polymerisationsgrades der eingesetzten Harz- oder Bindemittelsysteme über einen rein physikalisch betrachteten Zeitraum dieses Prozessschrittes. Die gewünschte Festigkeit physikalisch trocknender Formulierungen wird über die sich verschlaufenden Makromoleküle erreicht. Daraus resultiert jedoch, eine nach wie vor bestehende Lösemittlempfindlichkeit solcher Filme, wodurch diese auf Dauer leicht ablösbar bleiben. [19] [50]

Bezogen auf das, dieser Arbeit, zugrundeliegende System einer wässrigen Wachsdispersion, wird lediglich der Prozessschritt der physikalischen Trocknung betrachtet, da es als solches definiert in der Industrie zum Einsatz kommt.

### **8.4 Stoffliche Betrachtung der Trocknung - konvektiv**

Nachdem die Einflussgrößen der physikalischen Trocknung unter energetischen Aspekten betrachtet worden sind, soll daran anschließend die stoffliche Seite erläutert werden. Beide Mechanismen sind für die angestrebte Filmbildung essentiell wichtig.

Die physikalische Trocknung beschreibt den Phasenübergang von flüssigen Bestandteilen eines Beschichtungsstoffes in den dampfförmigen Zustand. Diese Betrachtung ist für die Oberfläche des Trocknungsguts anzuwenden.

Phasenübergänge dieser Art treten so lange auf, wie Moleküle einer flüchtigen Komponente an die Phasengrenze flüssig-gasförmig transportiert werden und aus dieser in das Trocknungsmedium, vorwiegend Luft, übergehen. Dieser Vorgang wird auch als Hindiffusion bezeichnet. Analog dazu existiert auch eine entgegengesetzte Diffusion von bereits in der Gasphase befindlichen Molekülen über die Grenzschicht in den Film zurück. Man spricht dann allgemein von Rückdiffusion. Über die Zeit gleichen sich beide Vorgänge einander an. Sobald das Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückdiffusion erreicht ist, gilt die physikalische Trocknung als abgeschlossen. Es

kann nun kein weiteres Lösemittelmolekül mehr von der Gasphase aufgenommen werden. Hierzu müsste im Gegenzug erst ein, in der Gasphase befindliches Molekül zurück in den Film wechseln. Der Trocknungsvorgang kommt zum Erliegen. Der betrachtete Film verfügt allerdings immer noch über eine gewisse Restfeuchte. Die hier angelegte Theorie beschreibt demnach lokal herrschenden Bedingungen unter welchen noch vorhandenes Lösemittel aktuell unmöglich weiter abdunstet.

Betrachtet wird die Abgabe der flüchtigen Komponenten aus beispielsweise echten Harzlösungen, welche als homogene Mischungen von Bindemitteln und Lösemitteln vorliegen. Die gelösten Harzmoleküle müssen dafür in dem sie umgebenden, flüssigen Medium, frei beweglich vorliegen. Als Lösemittel können sowohl unterschiedlicher Typen organischer Art, als auch Wasser verwendet werden, wenn letztgenanntes in solcher Funktion zum Einsatz kommt. Gerade bei derartigen Systemen sind sämtliche funktionellen Gruppen der Harzmoleküle durch die intermolekularen Wechselwirkungen, in Form von Brückenbindungen, mit einem entsprechenden Lösemittel abgesättigt. Daraus ergibt sich die Solvatation, welche so zu einer Entknäuelung der Harzmoleküle führt. Hierin liegt ein wesentlicher Bestandteil der Ursachen für die sich, nach der Lösemittelabdunstung, ergebenden, technologisch-mechanischen Filmeigenschaften. Diese basieren vornehmlich auf der Ausbildung tertiärer Strukturen innerhalb der Beschichtung. Diese entstehen während das Lösemittel abdunstet infolge sich zunehmend verknäuelnder Molekülketten, des vormals solvatisierten und dadurch gestreckt vorliegenden Harzes. Dieser Zusammenhang wirkt sich besonders stark bei solchen Systemen aus, die rein physikalisch trocknen und keine chemische Vernetzung aufweisen.

Ein dafür erforderlicher Temperaturbereich der Filmbildung ist dabei nicht exakt definiert und kann auch Temperaturen oberhalb 23 °C (RT) annehmen.

Typische, unter diese Rubrik fallende Systeme auf Lösemittelbasis, stellen beispielsweise die Nitrocellulose- oder Chlorkautschuklacke dar. [13] [19]

Um den Vorgang der physikalischen Trocknung zu ermöglichen müssen den Nassfilm an der Grenzschicht mehr Teilchen verlassen, als zurück diffundieren. Als Steuergröße wirkt hierbei der Dampfdruck  $p_{i,D}$  des Lösemittels an der Oberfläche der Flüssigkeit. Dieser muss innerhalb der zu trocknenden Matrix deutlich über dem der Umgebungsluft liegen.

In der Anfangsphase der physikalischen Trocknung liegt eine freie Abdunstung der Lösemittel vor. Daraus resultiert eine gleichbleibende Trocknungsgeschwindigkeit. Es ist daher zulässig, diffusionskontrollierte Vorgänge auszuschließen. Dadurch wird ermöglicht den Wärmetransport in den flüssigen Beschichtungsstoff mit dem Stofftransport der Lösemittel in die Dampfphase zu koppeln. Der Wärmestrom in den Beschichtungsstoff muss dafür mindestens so groß sein wie der Wärmeverlust durch den Stofftransport des Lösemittels in die Dampfphase. Ansonsten kühlt die Schicht ab. Bei einem größeren Wärmestrom dagegen erwärmt sich die Schicht.

Der für die Verdampfungswärme aufzubringende Wärmestrom  $\dot{Q}$  ergibt sich gemäß Gleichung 38. Dabei wird eine deutlich abnehmende Oberflächentemperatur bei konstanter Umgebungstemperatur beobachtet, sofern die vorherrschende Luftfeuchtigkeit ausreichend gering ist. Die minimal erreichbare Temperatur, welche sich direkt aus dem Vorgang der Verdunstungskühlung einstellt, ist die sogenannte Kühlgrenztemperatur. Sie resultiert aus der Gleichgewichtsreaktion der Wasserabgabe einer feuchten Oberfläche mit ungesättigter Luft bei einer bestimmten Temperatur. Dabei wird eine konstante Wasseraktivität innerhalb der Schicht und das zugehörige Wasseraufnahmevermögen des, diese Fläche anströmenden Mediums, vorausgesetzt. Nach einer Anlaufphase stellt sich so ein stationärer Wärme- und Stoffstrom ein. Bedingt durch die Verdunstungskälte in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte  $\varphi$  nimmt die Kühlgrenztemperatur daher einen Wert unterhalb der Umgebungsluft ein.

Bezogen auf den Fall der Konvektionstrocknung gilt hierfür:

$$\dot{Q}_{\text{zu}} = \dot{Q}_{\text{verd.}} \quad \text{Gleichung 38}$$

bzw.

$$A \cdot \alpha \cdot \Delta\vartheta = \dot{m}_D \cdot \Delta_v H_m \quad \text{Gleichung 39}$$

Daraus ergibt sich für den Stoffstrom  $\dot{m}_D$ , unter Betrachtung des konvektiven Wärmeübergangs nach Gleichung 40:

$$\dot{m}_D = \frac{\alpha \cdot A \cdot \Delta\vartheta}{\Delta_v H_m} \quad \text{Gleichung 40}$$

Somit folgt der Stoffübergang im Wesentlichen einer Funktion in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz (Gleichung 41).

$$\dot{m}_D = f(\Delta\vartheta) \quad \text{Gleichung 41}$$

Bezogen auf den konvektiven Stofftransport bedeutet dies nach Gleichung 42:

$$\dot{m}_D = \beta \cdot \frac{A}{R \cdot T} \cdot (p_{DO} - p_{DL}) \quad \text{Gleichung 42}$$

Dadurch wird verdeutlicht, wie die, für den Stoffaustausch  $\dot{m}_D$  erforderliche Triebkraft an die Differenz der Partialdrücke, zwischen dem an der Oberfläche abdunstenden Lösemittel, hier Wasser, und dessen Anteil in der Trocknungsluft gekoppelt ist. Vereinfacht folgt somit:

$$\dot{m}_D = f(\Delta p_i) \quad \text{Gleichung 43}$$

Aus dem in Gleichung 38 beschriebenen Zusammenhang zwischen dem zugeführten und dem, über die Verdunstung umgesetzten Wärmestrom  $\dot{Q}$ , wird ersichtlich, warum die Kühlgrenztemperatur im Falle der Konvektionstrocknung eigentlich nicht erreicht werden kann. Mit einer allmählichen Annäherung an einen Zustand von  $T_0 \ll T_L$  wirkt sich das zunehmende Temperaturgefälle auf das zu trocknende System aus. Durch das sich abkühlende Trocknungsgut, fließt der Wärmestrom aus der Umgebung in Richtung des Temperaturgefälles und trägt somit zu einer Erwärmung des Gesamtsystems bei.

Demnach fällt die Temperaturdifferenz umso größer aus, je trockener die umgebende Atmosphäre ist. Dieser Zusammenhang lässt sich dem hx-Diagramm nach Mollier entnehmen.

Der Dampfdruck einer Flüssigkeit in einem Film ist proportional zu seinem Stoffmengenanteil  $x_i$ . Dieser steht in Bezug zur Summe aller, den Dampfdruck bildenden, flüchtigen Komponenten des zu betrachtenden Systems. Die Teildrücke der jeweiligen Verbindungen  $i$  werden daher auch als Partialdrücke  $p_i$  bezeichnet. [113]

Dieser Zusammenhang wurde in dem von Raoult formulierten Gesetz zusammengefasst. Der Partialdruck einer flüchtigen Komponente, z.B. Wasser, lässt sich gegenüber dem Sättigungsdampfdruck  $p_{H_2O}^0$  in einem System über den folgenden Zusammenhang definieren:

$$p_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot p_{H_2O}^0 \quad \text{Gleichung 44}$$

Der Sättigungsdampfdruck muss gegenüber dem Partialdruck des gleichen Stoffes im Trocknungsmedium größer sein. Die Trocknung, wasserbasierender Systeme, weist eine deutliche Beeinflussung durch mehrere Faktoren auf. Neben einer Einflussnahme von Spezies und Gehalten an beispielweise Co-Solventien oder auch pH-Stabilisatoren innerhalb der Formulierung auf chemischer Ebene, gewinnen physikalische Randbedingungen vornehmlich an Bedeutung. Als zentrale Faktoren gelten dabei die relative Feuchte der Umgebungsluft, sowie deren Temperatur. Parallel zum Trocknungsvorgang läuft die Verfilmung der polymeren Bestandteile aus dem Bindemittel, resultierend aus der Verdunstung des Dispersionsmittels, ab. Dieser Zusammenhang gilt allerdings immer nur für einen zu betrachtenden Zustand mit  $T = \text{const.}$  [113]

Auf diesen Vorgang wird später nochmals eingegangen. [53]

Mit voranschreitender Trocknung kehrt sich der Dampfdruck bestimmte Vorgang zunehmend in einen diffusionskontrollierten Mechanismus um. [50]

Die ablaufenden Mechanismen, auf Basis eines Konzentrationsgradienten, beschreibt das 1. Fick'sche Gesetz, welches die Diffusion über die Diffusionsstromdichte  $J$  entsprechend berücksichtigt.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 45}$$

Ein großer Diffusionskoeffizient  $D$  signalisiert eine hohe Mobilität der im Nassfilm befindlichen Moleküle. Der Quotient  $\frac{dc}{dx}$  beschreibt das, die Diffusion einleitende, notwendige Konzentrationsgefälle von der Oberfläche ins Filminnere. Dieses ist für den Flüssigkeitstransport verantwortlich. Gemeinsam mit einer Flüssigkeitsleitung, welche bedingt ist durch in porösen Systemen vorhandene Kapillaren, wird so der Antransport von flüchtigen Verbindungen an die lösemittelverarmende Grenzschicht aufrecht gehalten. Dadurch wird die Oberfläche des Trocknungsguts so lange feucht gehalten, bis eine kritischen Gutsfeuchte erreicht wird. [113]

Bezogen auf den Vorgang der Trocknung kann die Teilchenstromdichte  $J$  auch durch den Massenstrom  $\dot{m}$  ersetzt werden. Er ist der Gradient der transienten Massenänderung  $dm$ , der entweichenden Lösemittel, innerhalb eines definierten Zeitfensters  $dt$ , gemäß Gleichung 46.

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} \quad \text{Gleichung 46}$$

Dafür wird es notwendig, die Gleichung 45 entsprechend zu erweitern. Unter der idealisierten Annahme eines binären Systems, welches nur eine flüchtige Komponente z.B. Wasser enthält, ergibt sich über die Berücksichtigung der zu trocknenden Fläche A und der für das Lösemittel bekannten molaren Masse, im hier betrachteten Fall Wasser von  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$\dot{m} = -D \frac{dc}{dx} \cdot A \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{dm}{dt} \quad \text{Gleichung 47}$$

Unter einer angenommenen mittleren Molmasse der abdunstenden Komponenten aus dem feuchten Film, kann eine näherungsweise Abtragung erfolgen. Diese ist bedingt durch mehrphasig erzeugte Lösemittelsysteme bei entsprechenden Formulierungen. Somit ergibt sich eine kolligativ anwendbare Form. Es zeigt sich jedoch, wie wichtig es ist eine Systemzusammensetzung genau zu kennen um die gewonnenen Ergebnisse später detailliert auszuwerten.

Der Zusammenhang von Diffusion D, Temperatur T und Viskosität  $\eta$  wird durch die, von Einstein und Stokes definierte Gleichung unter einbeziehen des Partikelradius r und der Boltzmann-Konstante  $k_B$  beschrieben.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Gleichung 48}$$

Obwohl der, in Gleichung 48 wiedergegebene Zusammenhang vorwiegend auf verdünnte Lösungen anzuwenden ist, werden die Abhängigkeiten der Diffusionskonstante infolge der sich ändernden Filmeigenschaften verdeutlicht. Der ansonsten lineare Zusammenhang von D und T wird dabei maßgeblich durch die Viskosität  $\eta$  beeinflusst. Da für die Teilchen ein gleicher Radius angenommen wird und alle Konstantfaktoren im neuen  $k_n$  zusammengefasst werden, lässt sich im vorliegenden Beispiel näherungsweise wie folgt verallgemeinern:

$$D = k_n \frac{T}{\eta} \quad \text{Gleichung 49}$$

Durch die in Gleichung 49 vereinfacht dargestellte Form der Stokes-Einstein-Beziehung über einführen der Konstante  $k_n$ , werden die sich verlangsamenden Diffusionsvorgänge, infolge einer Viskositätserhöhung, offensichtlich. Eine

temperaturbedingte Verringerung der Viskosität  $\eta$ , wie sie aus dem Bereich der Einbrennlacke bei Reaktivsystemen bekannt ist, soll für den vorliegenden Fall nicht weiter berücksichtigt werden. Für das hier behandelte System müssen in der Praxis Temperaturen, von maximal 40 °C betrachtet werden. Dies wird bei den sich anschließenden Versuchen, welche im praktischen Teil beschrieben werden, behandelt.

### 8.5 Trocknung wässriger Systeme

Neben vorgestellten Haupteinflussfaktoren, sind die Anströmungsgeschwindigkeiten der Trocknungsluft (Gleichung 36) über dem Trocknungsgut, sowie die Schichtdicke für einen effizienten Prozess ebenfalls von zentraler Bedeutung. [13] [117].

Schematisch zusammengefasst sind diese Parameter der Abbildung 98 zu entnehmen. [117]

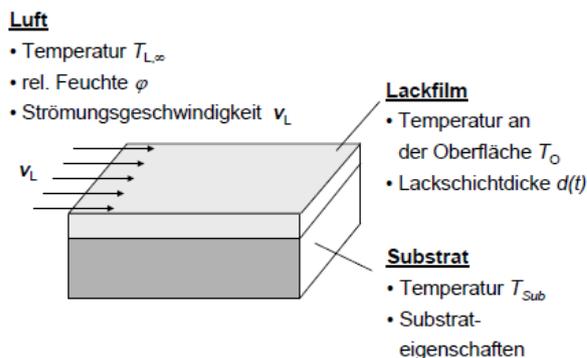


Abbildung 98: Darstellung der Einflussparameter bei der konvektiven Trocknung [117]

Die bekannten Eigenschaften von Wasser, im Vergleich zu typischen Lösemitteln stellen eine besondere Herausforderung an den Prozess der Trocknung dar. Primär wird die Trocknungsgeschwindigkeit wässriger oder wasserhaltiger Systeme maßgeblich durch die thermodynamischen Bedingungen der umgebenden Atmosphäre beeinflusst.

Die Trocknungsmechanismen komplexer Mischungen, wie beispielsweise eines wässrigen Lacksystems, sind nach heutigem Stand der Technik nahezu unmöglich zu beschreiben. Dies ist bedingt durch das Fehlen der dafür notwendigen stoffbezogenen Kennzahlen wie Diffusionskoeffizienten oder chemische Potentiale. Dafür müssten sich die notwendigen Kenngrößen für jede enthaltene Systemkomponente, in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration, entwickeln lassen. Solche Vorhaben

können daher nach Brinkmann nur über, das Realsystem, näherungsweise beschreibende Modellformulierungen angegangen werden. [118] [119]

Um das Trocknungsverhalten komplexer Systeme näher zu betrachten und aufzuklären, ist es notwendig eine leicht zugängliche Messgröße abzuleiten. Die meisten, der in der Theorie behandelten Größen sind in der Praxis nur schwer zugänglich. Gerade im Falle der komplexen Stoffaustauschprozesse während der Abdunstvorgänge aus Beschichtungsstoffen sind diese nur eingeschränkt anwendbar.

Aus den Zusammenhängen der Gleichung 42, Gleichung 43 und Gleichung 46 lässt sich Gleichung 48 zu folgender Beziehung, mit dem Massenstrom  $\dot{m}$  als Zielgröße, ableiten.

$$\dot{m} = k_n \cdot \frac{T}{\eta} \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 50}$$

Somit ist eine leicht zugängliche Messgröße gefunden, die sich in Abhängigkeit der bisherigen Einflussfaktoren ausbildet. Die zeitliche Verfolgung ist über eine einfache Wägung gewährleistet. In Abbildung 99 ist eine transient verlaufende Trocknungskurve schematisch dargestellt. Es wurde eine zeitlich erfolgende Massenabnahme bei konstanten Umgebungsbedingungen zugrunde gelegt. [117]

Der aufgezeigte Kurvenverlauf ist typisch für einen wasserfeuchten, porösen Stoff. Dabei gilt es zu beachten, den angelegten Luftstrom so groß zu wählen, damit der Zustand der Umgebungsluft, in Bezug auf die Wasserdampfbeladung, nahezu unverändert bleibt.

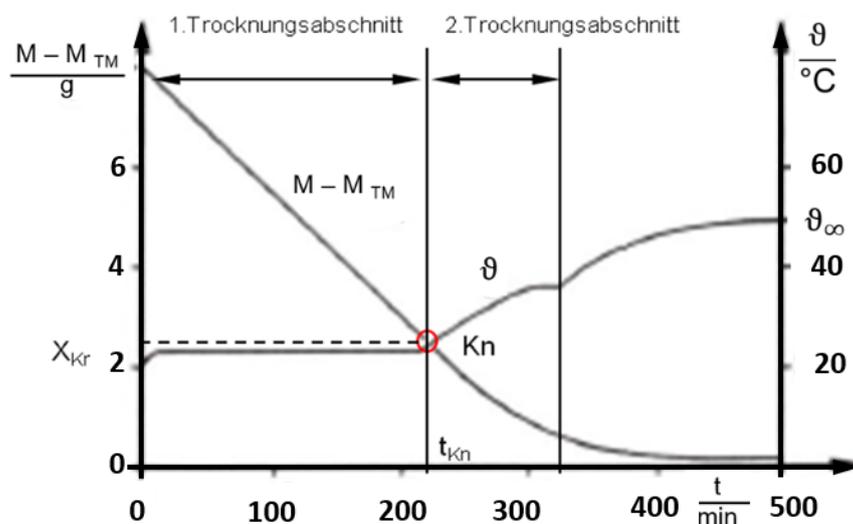


Abbildung 99: Prinzipieller Verlauf, der Massenabnahme und des Temperaturverlaufs im Trocknungsgut während der Konvektionstrocknung [113]

Der Verlauf der Aufheizkurve des Beschichtungstoffes resultiert dabei aus den Wechselwirkungsbeziehungen der Komponenten untereinander. Dadurch beeinflussen sich nicht nur die, die flüssige Phase des Systems bildenden Stoffe gegenseitig, sondern interagieren auch mit den Bestandteilen der Trockenmasse. [113]

Aufgezeigt ist die sich zeitlich entwickelnde Massendifferenz  $M - M_{TM}$  des zu trocknenden Films unter Annäherung an den Festkörper  $M_{TM}$ . Der betrachtete Kurvenverlauf aus Abbildung 99 zeigt eine, zu Beginn der Trocknung, lineare Massenänderung der Probe auf. Dieser Bereich wird als 1. Trocknungsabschnitt bezeichnet. Nachdem der sogenannte Knickpunkt  $K_n$  erreicht ist, geht die Kurve in den 2. Trocknungsabschnitt über. Er ist charakterisiert über eine sich kontinuierlich verringernde Massenabnahme über die Zeit. Die Kurve der Massenabnahme  $M - M_{TM}$  läuft asymptotisch auf die Trockenmasse aus, wobei die eigentliche Trockenmasse des Trocknungsguts, nicht erreicht wird. [113]

Die zweite Kurve beschreibt den Temperaturverlauf der Probe über die Zeit. Interessanterweise hält sich die Temperatur des zu trocknenden Objektes nach einer kurzen Ausgleichsphase, über den gesamten Zeitraum des linearen Massenabfalls, stringent auf einem Temperaturniveau. Diese wird daher auch als Beharrungstemperatur bezeichnet. Eine Änderung aus diesem Temperaturzustand heraus erfolgt ebenfalls wieder nachdem der Knickpunkt erreicht wurde. Infolge des zunehmenden Festkörpers durch die gesteigerte Austrocknung des Films, läuft die Temperatur schließlich asymptotisch, zur Lufttemperatur  $\vartheta_\infty$  hin aus. [113]

Mit Hilfe der Gutsfeuchte  $X$ , welche gemäß Gleichung 51 auch als (Wasser-) Beladung der Trockenmasse  $M_{TM}$  bezeichnet werden kann, lässt sich die Trocknungsgeschwindigkeit  $\dot{m}_v$  ermitteln. Diese ist angelehnt an den Massenstrom  $\dot{m}$ . Der Index  $v$  verweist dabei auf einen Verdampfungsprozess.

$$X = \frac{M - M_{TM}}{M_{TM}} \quad \text{Gleichung 51}$$

Somit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Feuchteabnahme  $\dot{m}_v$  unter Berücksichtigung der Steigung  $\left(\frac{dX}{dt}\right)$  aus der zeitlich betrachteten Gutsfeuchte  $X$ , der in Gleichung 52 dargestellte Zusammenhang. Gnielinski et. al. [113] beziehen ihre

Beschreibung der Massenstromdichte in Abhängigkeit auf die, der Abdunstung zur Verfügung stehenden Oberfläche A.

$$\dot{m}_v = \frac{M_{TM}}{A} \cdot \frac{dX}{dt} \quad \text{Gleichung 52}$$

Durch auftragen der Trocknungsgeschwindigkeit  $\dot{m}_v$  gegen die, sich über den Trocknungszeitraum ändernde Gutsfeuchte X ergibt sich der, in Abbildung 100 aufgezeigte Verlauf.

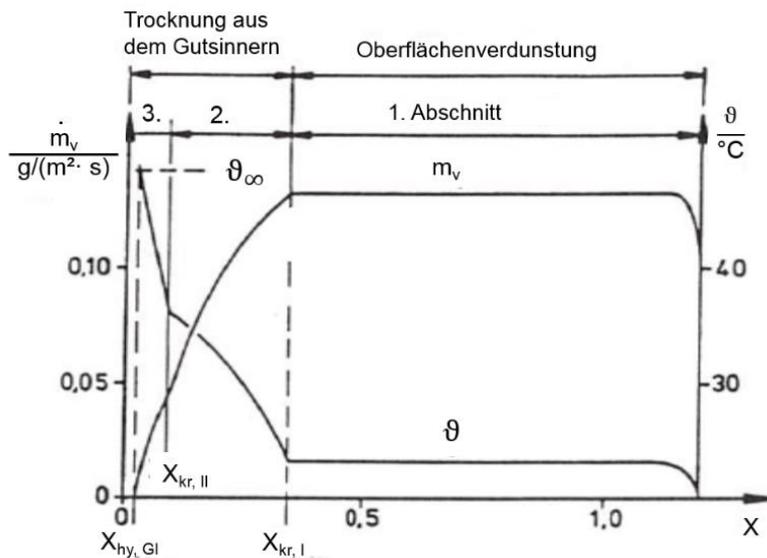


Abbildung 100: Verlauf der Trocknungs- und Temperaturkurve in Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit  $\dot{m}_v$  und der Gutsfeuchte X [113]

Die dargestellten Kurvenverläufe beziehen sich auf den Prozess der konvektiven Trocknung eines hygroskopischen kapillarporösen Materials. Alle relevanten klimatischen Bedingungen wurden dabei definiert konstant gehalten. Es treten bei diesem Prozess drei, voneinander differente Abschnitte deutlich hervor. [113]

Der „erste Trocknungsabschnitt“ charakterisiert sich wieder über die Linearität der Trocknungsgeschwindigkeit, ausgehend von der Anfangsfeuchte  $X_0$ , sowie eines nahezu konstanten Temperaturverlaufs.

Wird für die Austauschfläche des Stoffübergangs eine semipermeable Wand angenommen, lassen sich für die linearen Zusammenhänge der Trocknungsgeschwindigkeit  $\dot{m}_{v,I}$  die Gesetzmäßigkeiten des Stoffaustausches anwenden. [113]

$$\dot{m}_{v,I} = \frac{P \cdot M_v}{R \cdot T_m} \cdot \beta \ln \left\{ \frac{P - p_{v,\infty}}{P - p_v^* \cdot (\vartheta_0)} \right\} \quad \text{Gleichung 53}$$

Für den Fall  $P \gg p_v$  gilt für Gleichung 53 näherungsweise:

$$\dot{m}_{v,I} = \frac{P \cdot M_v}{R \cdot T_m} \cdot \beta \left( \frac{p_v^* \cdot (T_0) - p_{v,\infty}}{P} \right) \quad \text{Gleichung 54}$$

Mit unterschreiten der 1. Kritischen Gutsfeuchte, (Gutsfeuchte  $X_{kr,I}$ ), setzt eine sich stetig vermindernde Trocknungsgeschwindigkeit ein. Dies resultiert aus der sich mehr und mehr erhöhenden Viskosität, infolge des sich, an die Trockenmasse annähernden Festkörpers. Die Temperatur der Probe nimmt merklich zu. Dieser Bereich wird als „zweiter Trocknungsabschnitt“ bezeichnet und wird durch einen weiteren Knickpunkt  $X_{kr,II}$ , eingegrenzt. Daran schließt sich nun der „dritte Trocknungsabschnitt“ an. Innerhalb diesem fällt die Trocknungsgeschwindigkeit nochmals steil ab. Die Objekttemperatur erreicht dabei die der Umgebungsluft. Am Ende der Trocknung verfügt das zu trocknende Gut noch über die, als hygroskopische Gleichgewichtsfeuchte  $X_{hyg,Gl}$ , bezeichnete Restfeuchte. [113]

Für weiterführende Informationen rund um die Trocknung sei auf [113] verwiesen.

### 8.5.1 Trocknungsmechanismus von Dispersionen

Die physikalische Trocknung geht einher mit der Filmbildung. Diese charakterisiert die Filmbildung kolloiddisperser Systeme, mit Teilchengrößen von  $10^{-4}$  mm bis  $10^{-6}$  mm, als Folge der Koaleszenz. Neben den ablaufenden Vorgängen rund um die Lösemittelabdunstung, kommt es durch die sich allmähliche verringernden Abstände zwischen den Polymerteilchen zu einem „Verfließen“ an den Grenzflächen. [114] [115] Dieser Vorgang kann sich über einen großen Temperaturbereich, in Abhängigkeit der Polymereigenschaften ziehen und ist stark an die  $T_g$  gekoppelt. Dadurch lässt sich die, Mindestfilmtemperatur (MFT), welche notwendig ist klare und rissfreie Beschichtungen zu erzeugen, beeinflussen. Diese ist über Additive und Co-Solventien auf die Trocknungsbedingungen des Systems, entsprechend ihrem Einsatzgebiet, anzupassen und einzustellen. Dies bedingt jedoch eine gewisse Wassermischbarkeit der verwendenden Verbindungen, die im Vergleich zu Wasser über eine höhere Verdunstungszahl verfügen. Dadurch ist ein längeres Verbleiben der Lösemittel im Film gewährleistet, wodurch diese nach dem Verdunsten des Wassers als echte Löser wirksam bleiben. Sie fungieren als Weichmacher der zuvor harten Polymerkugeln und ermöglichen so die für die Interdiffusion notwendige Verformbarkeit. Dies stellt die Voraussetzung eines sich bildenden, homogenen Films, infolge der vollständigen

Durchdringung der Teilchen einer Polymerdispersion (Abbildung 101). [116] Eine entsprechende Netzwerkbildung, kann meist auch durch die Partikelform und deren Größenverteilung vorgegeben werden. Diese wird zusätzlich durch die sich ausbildenden Verschlaufungen der Molekülketten unterstützt. [13] [116]

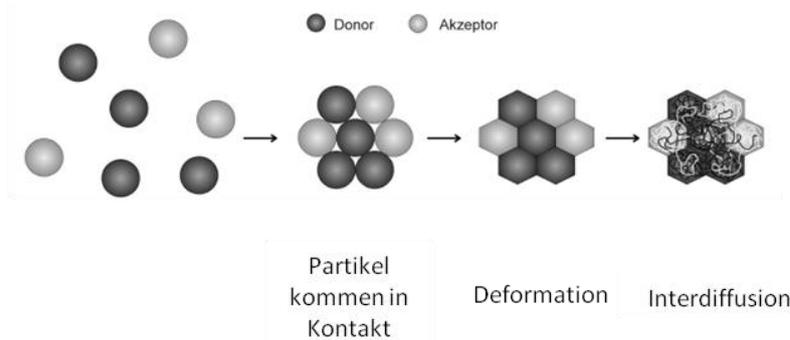


Abbildung 101: Modellvorstellung der Filmbildung einer Dispersion durch Interdiffusion [116]

Die Viskosität spielt hinsichtlich der Filmbildung eine wichtige Rolle. Nicht nur auf den Schritt der Verarbeitbarkeit und Applikationsfähigkeit reduziert, setzt sich deren Einfluss nahezu uneingeschränkt über den gesamten Filmbildeprozess fort. Besonders deutlich wird dies bei klassischen lösemittelbasierenden Lacksystemen. Während der Spritzapplikation und der damit verbundenen Zerstäubung des Materials, entsteht infolge der Tröpfchenbildung eine extrem große Oberfläche. Dadurch verdunsten bei der pneumatischen Zerstäubung von Lacken mit bis zu 20 % des Massenanteils an Lösemittel aus der Formulierung. [50]

Nach erfolgter Deposition setzt das Verlaufen der Flüssigkeitströpfchen ein. Es bildet sich somit ein geschlossener Film. Dabei erfolgt die Abdunstung des Lösemittels mit konstanter Geschwindigkeit. Diese bewegt sich im Anfangsstadium der Trocknung auf einem ähnlichen Level wie die reine Flüssigkeit. Die sich oberflächlich anreichernden Polymerpartikel stellen zu diesem Zeitpunkt noch keinen signifikanten Widerstand für den Verdampfungsvorgang der flüchtigen Bestandteile dar.

Parallel zur Abdunstung steigt die Viskosität ebenfalls an. Die Geschwindigkeit wird dabei vordergründig durch den Dampfdruck, die Wechselwirkungen der flüchtigen Komponenten mit den Molekülen des Bindemittels, dem Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Filmes, sowie der Konzentration der Lösemittel im angrenzenden Luftvolumen, unmittelbar über der Flüssigkeit, bestimmt. Gemäß der Gleichung von Williams, Landel und Ferry - resultiert dies aus der Zunahme der  $T_g$  des Bindemittel-Lösemittel-Gemisches infolge der Konzentrationszunahme des Festkörpers. [111]

Um aus dieser Beziehung heraus eine kontinuierliche Trocknung des Films durch eine ungehinderte Nachdiffusion des Lösemittels zu gewährleisten, muss ein ausreichend großer Abstand zwischen der Trocknungstemperatur und der  $T_g$  sichergestellt sein. In einem solchen Fall wird das Lösemittel aus tiefer liegenden Schichten schneller an die Phasengrenze transportiert, als dieses dort verdunstet. Da die wHRK einen amorphen Film ausbildet, kann der Ansatz über die  $T_g$  vernachlässigt werden. Davon unbeeinträchtigt bleibt der, über die Dauer der Trocknungszeit einsetzende Viskositätsanstieg des Beschichtungstoffes. Auch bei wässrigen Wachsdispersionen wird dadurch die Diffusion massiv gehemmt. Der Antransport stagniert nun im Vergleich zur Abdunstung. Dieser Vorgang bezeichnet eine diffusionskontrollierte Trocknungsgeschwindigkeit, wobei die Diffusionsvorgänge immer mehr zum limitierenden Faktor der Trocknung werden. Die Triebkraft der Diffusionsgeschwindigkeit liegt im Konzentrationsgefälle zwischen der, in diesem Fall wasserarmen Phasengrenze flüssig-gasförmig und der wasserreichen Flüssig-Phase im inneren des Films begründet. Dadurch fällt die Verdunstungsgeschwindigkeit mit sinkender Konzentration der flüchtigen Bestandteile im Film ab.

Mit voranschreitender Trocknung nimmt die  $T_g$  mit der Lösemittelabnahme weiter zu. Damit nähert sie sich sukzessive in Richtung der Trocknungstemperatur  $\vartheta_\infty$  an, was die Differenz in der WLF-Gleichung weiter verringert. [111] Analog steigt die Viskosität. Sobald die  $T_g$  des verbleibenden Bindemittel-Lösemittel-Gemischs die Temperatur der Umgebung angenommen hat, bewegt sich die Trocknungsgeschwindigkeit auf ein Minimum hin. Veranschaulicht wird dies über die sich entwickelnden geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismen einer homogenen Trocknung (A), über die Partikelanreicherung an der Oberfläche (B), bis hin zur Hautbildung über die Zeit (C) in Abbildung 102. [116]

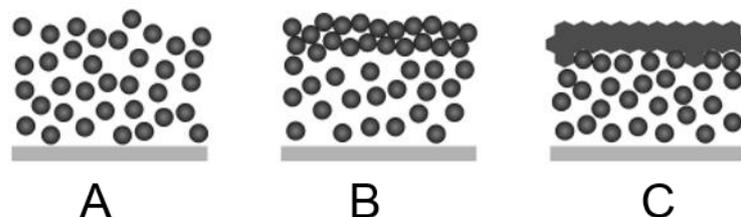


Abbildung 102: Schematische Darstellung der Trocknung - vertikale Profilbetrachtung unter Ausbildung diffusionskontrollierter Zustände nach Keddie, Routh, König et.al. aus [116]

Mit einsetzender Hautbildung fällt die Trocknungsgeschwindigkeit signifikant ab. Gerade bei wässrigen Systemen muss das, in der flüssigen Phase, noch enthaltene

Wasser durch die bereits verfilmte Polymerschicht diffundieren. Da sich diese durch eine deutlich verminderte Hydrophilie ausweist, wirkt dies einer weiteren Abdunstung zusätzlich entgegen.

Ursächlich für die Partikelanreicherung an der Oberfläche ist erneut die ansteigende Viskosität über die voranschreitende Trocknung. Durch die erhöhte Zähigkeit des sich bildenden Films können die oberflächlich orientierten Partikel nicht mehr schnell genug in Richtung Substratoberfläche wandern. So kommt es durch die einsetzende Verfilmung zu einer lokalen Konzentrationserhöhung an der Grenzschicht, die infolge des Filmschrumpfens nicht mehr auszugleichen ist.

Bei der wHRK handelt es sich verallgemeinert um eine wässrige Dispersion. Basierend auf der Tröpfchentheorie von Emulsionen, lässt sich eine Verfilmung prinzipiell am Beispiel globularer Teilchen erklären.

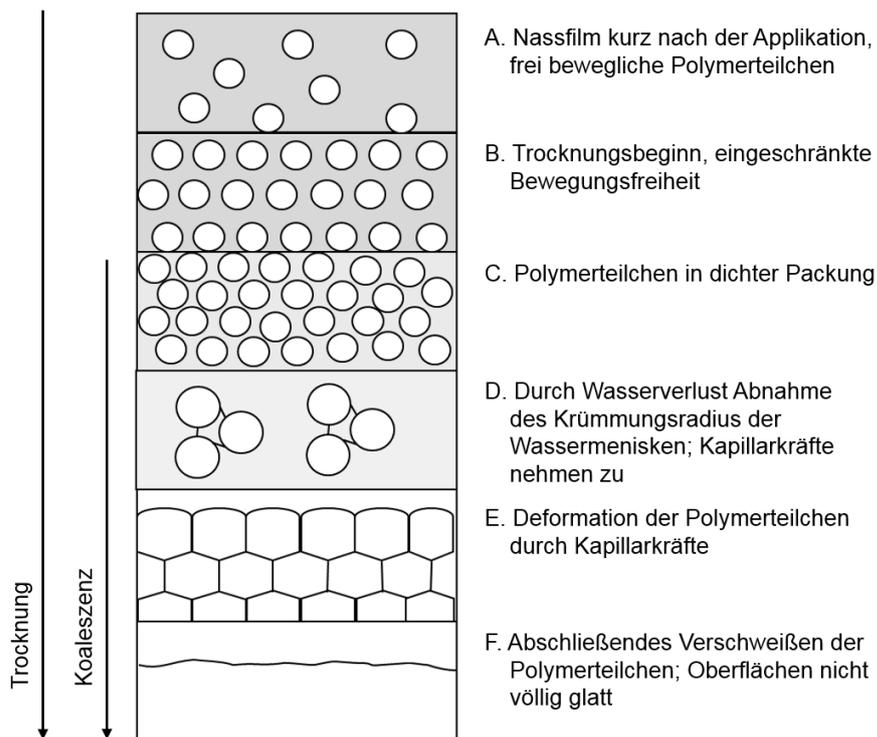
Durch die Art der Formulierung verfügen Dispersionen über vergleichsweise hohe Festkörper, bei gleichzeitig geringer Viskosität. Aufgrund der Partikelstabilisierung liegen die Polymerteilchen in dem sie umgebenden Wasser frei beweglich und fein verteilt vor. Da es so zu keiner Gelbildung infolge von Quellvorgängen der Moleküle kommt. Gegenüber echten Lösungen ist dadurch eine deutlich beschleunigte Trocknung zu beobachten.

Die Filmbildung von Dispersionen lässt sich schematisch in sechs Teilschritte gliedern (Abbildung 103). [50]

Direkt nach der Applikation liegen die Polymerteilchen frei im Nassfilm vor (A). Mit beginnender Wasserverdunstung setzt der eigentliche Trocknungsvorgang ein. Bedingt durch die geringe Verdunstungsgeschwindigkeit, resultierend aus einer vergleichsweise hohen Verdampfungswärme von Wasser, hält sich der Massenverlust durch die übliche Spritzapplikation in Grenzen. Dies bedingt entsprechend deutlich höhere Nassschichtdicken von wasserbasierenden Materialien gegenüber den lösemittelhaltigen. Damit einher geht eine minimal veränderte Viskosität infolge der geringen Abdampfraten wasserhaltiger Formulierungen. Diese Eigenheit begünstigt eine freie Beweglichkeit der Polymerteilchen, wodurch diese dem abdunstenden Wasser nahezu keinen Widerstand entgegensetzen. Durch das verdampfende Wasser, wird die Mobilität der Festkörperpartikel immer weiter eingeschränkt (B). Die Abstände zwischen den einzelnen Teilchen werden kleiner (C), wodurch die

Packungsdichte zunimmt. Neben der voranschreitenden Trocknung setzt allmählich die Koaleszenz der Partikel an den Phasengrenzen ein. Bedingt durch einen weiteren Wasserverlust kommt es in den Zwischenräumen der sich annähernden Partikel zu reduzierten Krümmungsradien der Wassermenisken (D).

Abbildung 103: Schema der modellhaften Filmbildung von Dispersionen [50]



Es gilt die zuvor gegen Aggregation stabilisierten Teilchen und der dabei wirksamen Kräfte zu überwinden. Mit Erreichen eines bestimmten Trocknungsgrades, berühren sich die Polymerkugeln und ordnen sich in einer relativ dichtesten Kugelpackung an. Dieser Zustand, auch als kritische Koagulationskonzentration (engl.: critical coagulation concentration, CCC) bezeichnet, bildet sich etwa ab einem FK-Gehalt von  $w = 74\%$ . [6] Wird diese überschritten, überwiegen die aus der DLVO-Theorie bekannten attraktiven Kräfte nach Van-der-Waals. Tensidische Verbindungen auf der Oberfläche können diesen Vorgang dennoch stören und als Barrieren der späteren Interdiffusion fungieren.

Zu den verhältnismäßig geringen Kräften der Van-der-Waals-Anziehung wirken die auftretenden Kapillarkräfte, welche sich durch die entstehenden Zwickel bilden. Die sich erhöhende Oberflächenspannung der Teilchen beeinflusst die angestrebte Annäherung ebenfalls positiv. Dieser Prozess wird auch als die treibende Kraft der Filmbildung verstanden. [111] Dies hat weiter ansteigende Kapillarkräfte zur Folge,

wodurch die Polymerteilchen, auf Grund der interpartikulären Kräfte, verursacht durch die enger werdenden Zwischenräume, stark deformiert werden. Mit Hilfe des REM lässt sich eine sichtbar rhombische Dodekaederstruktur der koagulierten Partikel auflösen (E). Mit voranschreitender Filmbildung wird die kapillar gebundene flüssige Phase weiter herausgepresst. Die bisher deutlich sichtbaren Strukturen, gehen allmählich in einem homogenen Film (F) auf. Dadurch verringert sich die Gesamtoberfläche gegenüber jener der ursprünglich diskret vorliegenden Teilchen. Damit gewinnt das System thermodynamisch betrachtet freie Energie, worauf die Triebkraft der Filmbildung begründet ist.

Bezugnehmend auf Abbildung 103, stellen die Phasen A - C das freie Abdunsten des Lösemittelgemisches bzw. des Wassers aus dem Film dar. Die Trocknungsrate ist innerhalb dieses Betrachtungsfensters konstant und somit unabhängig von der Gutsfeuchte. In dem hier dargestellten Beispiel, handelt es sich um eine festkörperhaltige Dispersion. Die Theorie geht von den Phänomenen eines kapillarporösen Körpers aus. [113]

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird zu diesem Zeitpunkt durch den Übergang der flüchtigen Bestandteile aus der Oberfläche des Beschichtungsstoffes durch die Phasengrenze in das darüberliegende Trocknungsmedium charakterisiert. Hier kann das Modell der Kühlgrenztemperatur angewendet werden – s. linearer Zusammenhang Abbildung 99.

Bezogen auf die wHRK kann vereinfacht nur die Kinetik der Freisetzung von Wasser betrachtet werden. Für diese Definition des Trocknungsprozesses ist eine isotherme Verdunstung vorauszusetzen. So ist gewährleistet, konstante Temperaturen des Trocknungsobjektes, angenähert an die Umgebungstemperatur  $\vartheta_{\infty}$ , innerhalb kürzester Zeit zu erreichen. Die, auf Grund der Verdunstungskälte, auftretenden Temperaturänderungen werden durch die Umströmung des Trocknungsguts im Konvektionstrockner kompensiert.

Das Ende des ersten Trocknungsabschnitts - Punkt  $K_n$  (Abbildung 99) und der sich anschließende zweite Trocknungsabschnitt werden durch die Phasen D - F in Abbildung 103 veranschaulicht.

Hieran knüpft sich die eigentliche physikalische Ausbildung des Films. Die flüchtigen Bestandteile werden nur noch rein durch den diffusen Stofftransport innerhalb der

Dispersionsschicht freigesetzt. Es gelten die Mechanismen einer diffusionskontrollierten Trocknung.

Demnach wirken sich veränderte Strömungsverhältnisse der Trocknungsluft nur noch indirekt auf den Trocknungsvorgang aus. Auf Grund der Umströmung ist die Werkstücktemperatur über den Wärmeübergang als beeinflussende Größe, gekoppelt. Innerhalb der Schicht ist die Diffusion nur noch über den Diffusionskoeffizienten zu steuern. Bedingt durch dessen Temperaturabhängigkeit, verschieben sich im zweiten Trocknungsabschnitt daher die Haupteinflussfaktoren. Im Gegensatz zum ersten Abschnitt, überwiegt nun der Temperatureinfluss gegenüber dem Strömungseinfluss.

Im Fall erhöhter Trocknungsgeschwindigkeiten können sich die hier geschilderten Prozesse überschneiden. Trotz einer sich ausbildenden konstanten Trocknungsgeschwindigkeit können sich diese so lange verzögern, bis deren Maximum erreicht ist. Der erste Trocknungsabschnitt ist durch den steileren Abfall der Kurve deutlich schwächer ausgeprägt. Infolge der schnellen Abdunstung an der Phasengrenze Nassfilm zur Umgebungsluft, kann durch den beschleunigten Austausch möglicherweise nicht genug Lösemittel aus darunterliegenden Schichten den Abdunstverlust ausgleichen. Hierdurch verarmt das Lösemittel in der Grenzschicht, was eine Hautbildung nach sich ziehen kann - Skinning Effekt. Daraus resultiert bereits ein limitierter Stofftransport durch Diffusionsvorgänge innerhalb der Dispersionsschicht, bevor stationäre Bedingungen erreicht werden. [121]

### 8.5.2 Trocknungsverlauf bei Emulsionen

Die meisten Polymerdispersionen enthalten aufgrund ihrer stabilisierenden Eigenschaften typischerweise Emulgatoren. Bindemittlemulsionen sind wie Sekundärdispersionen mikroheterogene Systeme. Das ansonsten, im dispergierten Zustand, ideal flüssige Bindemittel liegt dabei eher in halbfester Form vor. In der Lacktechnologie können hierzu typische Bindemittelsysteme wie Emulsionen von beispielsweise Alkydharzen betrachtet werden. Dabei liegen die Polymermoleküle, über zugegebene nichtionische oder anionische Emulgatoren, sowie mitunter über Ammoniak oder Aminen neutralisiert, kolloidal stabilisiert vor. Unterstützt wird die Stabilisierung teilweise noch durch die, in geringen Mengen verwendeten organischen Lösemittel oder Co-Solventien wie z.B. Fettalkohole zur Verminderung der Viskosität. Diese Emulsionen weisen mit wenigen 1.000 g/mol gegenüber den herkömmlichen

Polymerdispersionen eine deutlich verringerte molare Masse auf. Darüber verfügen sie weiter über eine niedrigere Viskosität. Der typische  $T_g$ -Bereich mit  $-90\text{ °C}$  bis  $-60\text{ °C}$  liegt ebenfalls deutlich darunter. Emulgatoren nehmen jedoch auch einen nicht unwesentlichen Beitrag an der Filmbildung ein. Sie nehmen unter anderem Einfluss auf die Teilchenorientierung, den Mechanismus der Trocknung, die Deformationsfähigkeit der Teilchen und die damit zusammenhängende Ausprägung der späteren Interdiffusion. Eine detaillierte Zusammenfassung hierüber liefert [122].

Für Emulsionen ist die Phase I, der bei der Trocknung von Polymerdispersionen beschriebene Vorgänge, analog. Voraussetzend gilt das klassische Tröpfchenmodell für eine O/W-Emulsion. Charakteristisch ist eine nicht lokal begrenzte bzw. nicht gerichtet ablaufende Trocknung. Sie erfolgt über die gesamte Fläche, wobei sich horizontale und vertikale Profile der Partikelkonzentration ausbilden. Dabei ist die Hautbildung an der Oberfläche auf vertikale Gradienten zurückzuführen. Die Ausbildung von Trocknungsfronten, die von außen nach innen wandern, ist horizontalen Gradienten zuzuordnen. Gemäß der Literatur tritt nach der einfacheren Tröpfchenverschmelzung, wodurch das kritische Volumenverhältnis erreicht wird, die Phasenumkehr auf. [116] Dieser, als metastabil bezeichnete, Zwischenzustand des Systems, kann optisch ermittelt werden. Die Beschichtung klart merklich auf und wird transparenter. Im Bereich der weißlichen Trübung ist das Material noch feucht bzw. wasserhaltig, da das Licht an den, durch das Restwasser gebildeten feinsten Wassertröpfchen, entsprechend gestreut wird. Eine vollständige Trocknung ist dann nur noch durch die bereits dargestellten Faktoren möglich. Je nach System und Funktionalitäten der Molekülketten erfolgt aus der Lösemittelverarmung – in diesem Fall Wasser, nun die chemische Vernetzung. Da die entsprechenden Mechanismen

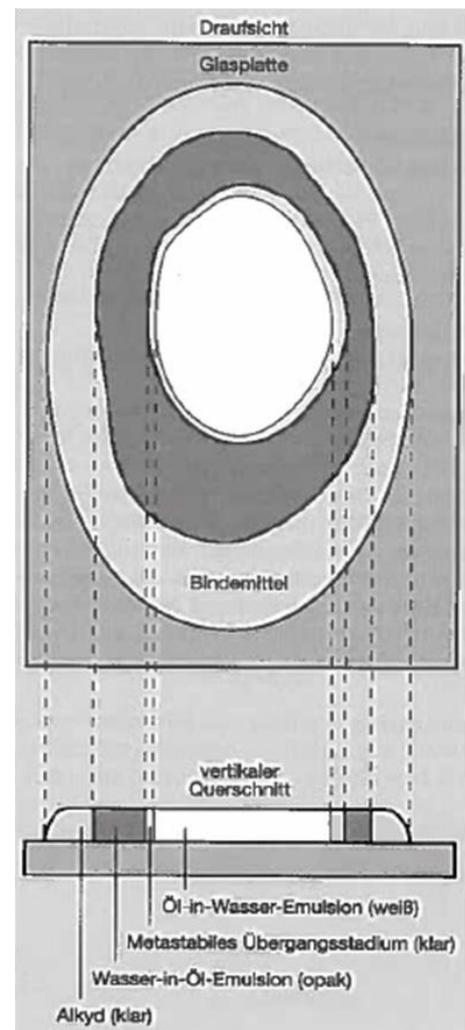


Abbildung 104: Darstellung der sich bildenden kolloidchemischen Phasen während der Trocknung einer Emulsion auf einer Glasplatte [111]

für das hier behandelte System nicht zutreffen, wird darauf nicht weiter eingegangen. Veranschaulichen lässt sich dieser Vorgang anhand eines trocknenden Tropfens auf einer Glasplatte. Hierbei ist es möglich nahezu alle sich bildenden Stadien gleichzeitig zu betrachten. Schematisch wird dies in Abbildung 104 verdeutlicht. [111] Nach Jahr [122] kann ein eher hydrophiler Emulgator die wässrigen Bestandteile verstärkt einbinden. Dadurch erwirkt dieser eine deutlich verlangsamte Verdampfungsrate innerhalb der beschriebenen Filmbildephase. In diesem Zusammenhang sei auf die Literaturangaben unter [122] verwiesen. Darin finden sich eine Vielzahl entsprechender Untersuchungen über den Einfluss von tensidischen Komponenten auf das Trocknungsverhalten von Dispersionen wieder.

Eine, für die Trocknung von Emulsionen des Typs O/W deutliche Abhängigkeit der Emulgatoren, beschreibt ebenfalls Junginger [93]. Über seine Ergebnisse war es ihm möglich, einen Zusammenhang zwischen der Trocknung und der Freisetzung des Wassers aus der Volumenphase herzuleiten. Er gibt an, wie gerade über die Wahl der ionischen Tenside, angelehnt an deren Hydrophilie, eine schnelle Wasserabgabe, in einem gewissen Umfang zu steuern ist. Entscheidend ist dabei der, durch die grenzflächenaktiven Substanzen beeinflusste Anteil, von lamellar gebundenem Wasser gegenüber Wasser in der Volumenphase. Die lyotropen Gelphasen der inneren Strukturen, welche als Depotbildner fungieren, müssen hierfür notwendigerweise zerstört werden. Dies wird innerhalb des typischen Applikationsprozesses durch die Peripherie zum Applikator ausreichend realisiert. Dadurch lässt sich ein unterschiedliches Trocknungsverhalten solcher Filme aufzeigen. [93]

Bei entsprechenden Formulierungen liegt nur ein Drittel des Wassers in lamellar gebundener Form vor. Somit liegen zu Beginn des 1. Trocknungsabschnitts schon über 60 % des gesamten Wasseranteils für eine freie Abdunstung vor. Über definierte bzw. angepasste Trocknungsbedingungen kann damit bereits der Hauptteil der wässrigen Phase entfernt werden. Mit zunehmender Wasserverarmung der Volumenphase wird nun das Reservoir-Wasser aus den gequollenen Strukturen der lamellaren Anordnungen freigesetzt. Dieser Prozess läuft wiederum diffusionskontrolliert ab. Bei Emulsionen mit nichtionischen Emulgatoren, auf Basis von Polyoxyethylenketten, ist das Verhältnis von lamellar gebundenem Wasser zu

Wasser der Volumenphase sehr stark abhängig von der Länge der hydrophilen Kettensegmente der Emulgatormoleküle (s. Abbildung 51).

Dies erklärt, warum in der Praxis, mit zunehmender Kettenlänge das Verhältnis auf die Seite eines Wasserdepots in lamellarer Form, verschoben wird. Daraus resultiert ebenfalls eine verlangsamte Freigabe und somit eine, mehr oder weniger unvollständige Durotrocknung des zu betrachtenden Systems. Entgegenwirken lässt sich dieser Problematik, indem die ursprüngliche Gelstruktur vollständig zerstört wird. Dadurch wird die maximale, in der Volumenphase gebundene, Wassermenge freigesetzt. Gerade im Falle strukturviskoser bzw. strukturbildender Systeme, muss daher eine rasche Abdunstung gewährleistet werden. Diese hat zu erfolgen, bevor die Relaxationsvorgänge der Flüssigphase einsetzen. Hierzu wurde mit Hilfe der Cryo-REM untersucht, inwiefern sich die wHRK unter Druck verhält und ob es möglich ist auf das Relaxationsverhalten rückzuschließen. Die Aufnahme der beanspruchten Probe (Abbildung 105), unterscheidet sich in Bezug auf die Struktur und Porengröße signifikant zur Referenz (Abbildung 42). Durch die Druckbeaufschlagung wird die bikontinuierliche Struktur zerstört und ein System, ähnlich der Form einer klassischen O/W-Emulsion generiert. Es sind klar isoliert vorliegende Wachströpfchen, sowie lokal auftretende Wachsdomänen ersichtlich. Die verminderte Viskosität ist demnach auf eine erhöhte Mobilität der Wasserphase zurückzuführen. Zum Zeitpunkt der Aufnahme befindet sich die emulgierte Öl-Phase im Relaxationsstadium und entspricht damit genau der Tröpfchentheorie.

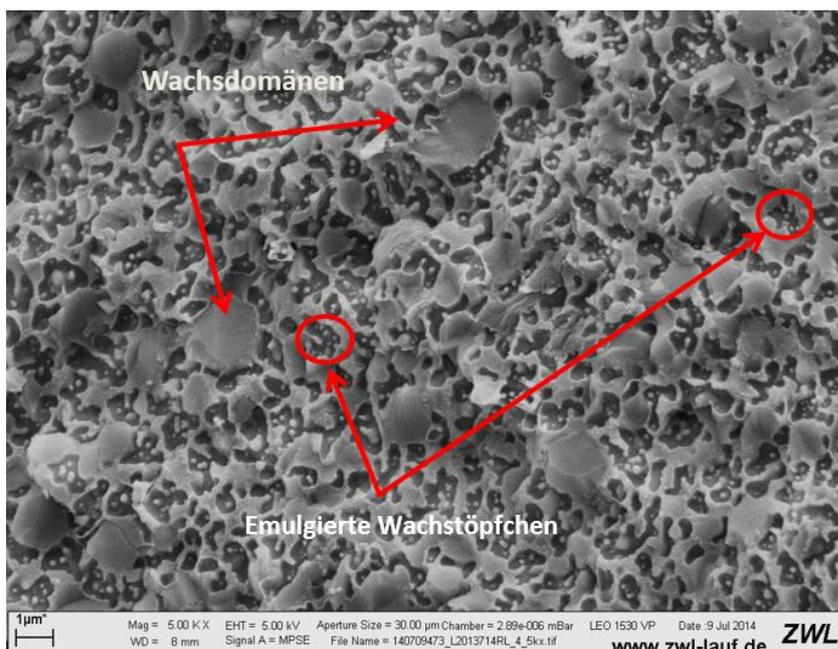


Abbildung 105: Cryo-REM Aufnahme der mechanisch beaufschlagten wHRK bei 5.000-facher Vergrößerung

Die partikuläre Form orientiert sich dabei erneut zurück in ihre ursprüngliche Morphologie. Dies wird durch die sich ausgebildeten Fortsätze, ausgehend von den großen Partikeln zum nächsten Nachbarn hin, verdeutlicht. Die kleineren Öl-Formationen gehen in der übergeordneten Struktur komplett auf. Über die hier dargestellten Ergebnisse ist das rheologische Verhalten, infolge der Druckbeaufschlagung veranschaulicht erklärt. Das aus der Praxis bekannte Verhalten des Materials lässt sich direkt abbilden. Rückblickend entspricht dies den Ausführungen von Junginger. [93]

Bezogen auf das System der wHRK wurde versucht, entsprechende Cryo-REM-Aufnahmen analog zu Abbildung 103, für eine weitere Beschreibung der Trocknungszustände, vorzunehmen. Ausgehend von dem bikontinuierlichen System in Abbildung 106 (A) bilden sich durch die Wasserabdunstung zunehmende Wachsdomänen aus. Die Poren werden feiner (B). Eine Phaseninversion ist nicht feststellbar. Mit voranschreitender Trocknung lassen sich ebenfalls miteinander verschmelzende Tröpfchen (C) identifizieren. Diese müssen sich jedoch, entsprechend den vorherigen Darstellungen, erst infolge der Wasserabdunstung gebildet haben. Weitere Strukturen, wie beispielweise die der rhombischen Dodekaederstruktur bei Polymerdispersionen (Abbildung 99 E), sind nicht zu erkennen. Final bildet sich ebenfalls ein homogener Film (D) am Ende des Trocknungsprozesses aus.

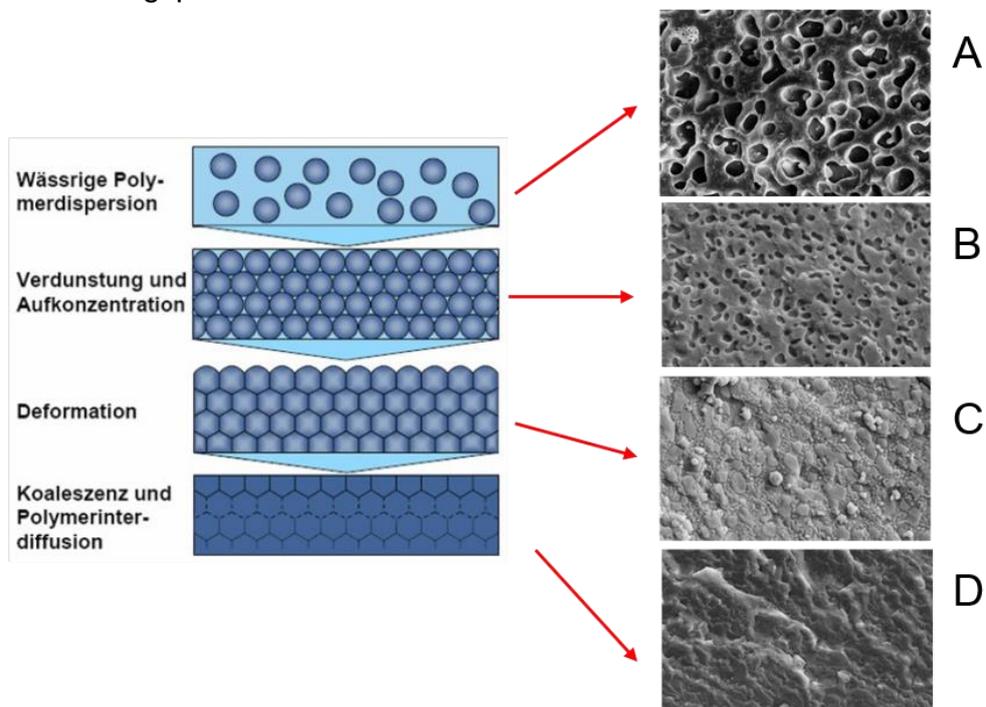


Abbildung 106: Darstellung der Trocknungsabschnitte der wässrigen Wachsdispersion mittels Cryo-REM bei 5.000-facher Vergrößerung vergleichend zu den Trocknungsphasen einer wässrigen Polymerdispersion [123]

## 8.6 Experimenteller Teil der Trocknungsuntersuchung

### 8.6.1 Quantitative Bestimmung der Massenabnahme mittels Gravimetrie

Unter dem Begriff Gravimetrie lassen sich sämtliche Analyseverfahren zusammenfassen, welche eine Quantifizierung von Stoffen oder Stoffgruppen in Form von Wägung, zum Ziel haben.

### 8.6.2 Gravimetrische Bestimmung innerhalb des Trocknungsprozesses

Der aktuelle Stand der Technik liefert für eine rein theoretische Beschreibung des physikalischen Trocknungsverhaltens wasserbasierender Lacksysteme noch nicht hinreichend genug Möglichkeiten. Ein wesentliches Problem stellen die komplexen Abdunstungsvorgänge, insbesondere bei Mehrkomponenten-Systemen, dar. In der Praxis wird daher im Falle der konvektiven Trocknung deshalb gezielt auf eine experimentelle Herangehensweise für die Untersuchung solcher Fragestellungen gesetzt. [118]

Ein spezielles, von Hellmann [120] entwickeltes Wägesystem soll die, bei höheren Anströmgeschwindigkeiten der Trockenluft auf das Probenblech, wirkenden Schwingungen ausgleichen. Durch das damit initiierte Rauschen, wird die Messwertbildung sehr stark beeinflusst, was die Messergebnisse folglich verfälscht. Diesem Problem wurde in der ursprünglichen Konzeption mit einem orthogonal zur Düsenwand angeordnetem Probeblech begegnet. Bedingt durch eine, für die Penetrationsfähigkeit des Systems geforderte, geringe Viskosität der wHRK, wird eine horizontale Positionierung gewählt. Es gilt hier klar ein Abfließen des Nassfilms zu verhindern. Durch diese Konstruktion sind nun kontinuierliche Messungen der Gewichtsabnahme, innerhalb der Trocknungskammer bei voreingestellten Umgebungsbedingungen, über einen Zeitraum möglich.

Dadurch kommt es, anders als bei diskontinuierlichen Messungen, zu keinerlei präparationsbedingten Unterbrechung, während der Dauer der Gewichtsbestimmung. Des Weiteren sind damit verbundene konzentrationsausgleichende Vorgänge im Inneren der Probe durch eine anhaltende Überströmung der Schicht, auszuschließen. Somit ist eine nachträgliche Beeinflussung des Trocknungsverlaufs nahezu auszuschließen und eine tatsächliche Wiedergabe des Trocknungsprozesses möglich.

### 8.6.3 Untersuchung des Trocknungsverhaltens

Die Versuche werden in einer Klimakammer durchgeführt. Hierfür ist ein, von der Fa. Hellmann-HYGREX GmbH entwickelter Labortrockner des Typs Hygrex LBT 2500 zu verwenden, welcher mit einem speziellen Wägesystem ausgestattet ist. Die technischen Details sind der firmeneigenen Homepage zu entnehmen [124].

Der Trockner arbeitet mit entfeuchteter Luft im Niedertemperaturbereich, was ihn für das angestrebte Vorhaben auszeichnet. Dabei wird die aus dem Trockerraum abgesaugte Luft über einen Kältekreislauf geführt und die darin enthaltene Feuchte kondensiert und ausgefroren. Die nun kalte und trockene Luft wird anschließend wieder auf die gewünschte Trocknungstemperatur erwärmt und die eingestellte Soll-Feuchte über eine Verdampferinheit zugegeben. So kann die Trocknungsumgebung auf die jeweils gewünschten und relevanten Prozessbedingungen konditioniert werden. Das Grundprinzip dieser Anordnung basiert auf der Beobachtung einer beschleunigten Trocknung, selbst bei niedrigen Umgebungstemperaturen, durch die Verwendung vorgetrockneter Luft. Dieser Aufbau realisiert eine sehr schonende Trocknung und wirkt somit direkt der Oberflächenschließung durch eine sich bildende Haut entgegen.

Die einstellbaren Parameter und deren Grenzen sind Tabelle 28 zu entnehmen.

Tabelle 28: Zusammenfassung der Parametereinstellungen für den Hygrex LBT 2500

| Temperatur T in °C   | Absolute Feuchte X in g/kg <sup>1</sup> | Strömungsgeschwindigkeit v in m/s <sup>2</sup> |
|--|---|--|
| 25 bis 85  | 2 bis 16                                | 2 bis 20                                       |
| <sup>1</sup> Luft - prozentuale Sättigung über das hX-Diagramm nach Mollier zu ermitteln<br><sup>2</sup> Am Einlass gemessen |   |  |



Abbildung 107: HYGREX Labortrockner LBT 2500 [128]

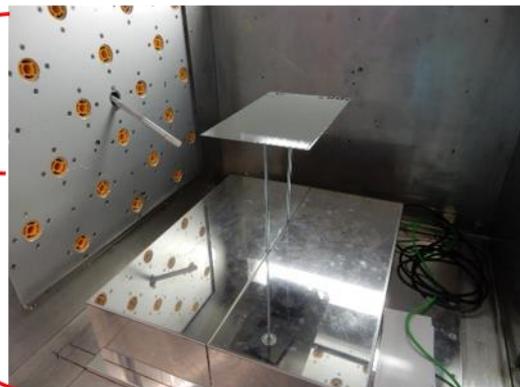


Abbildung 108: Detailansicht Trocknungsraum mit Wiegesystem und Feuchtmessfühler zur Online-Messung von Luftfeuchtigkeit und Temperatur

In Abbildung 107 und Abbildung 108 ist der Labortrockner (links), sowie der Innenraum mit der Düsenwand, bestehend aus 16 einzelnen HYGREX 5-Kanaldüsen, zu sehen.

Bedingt durch die Bauweise ergibt sich somit die Möglichkeit den Trocknungsprozess unter dem Einfluss variierender klimatischer Prozessparameter, gravimetrisch zu verfolgen. Der große Vorteil gegenüber herkömmlichen Labortrocknern liegt darin begründet, alle drei, für die Trocknung relevanten Parameter, separat einzustellen. Beschränkt wird dies jedoch über die physikalischen Zusammenhänge zwischen der Temperatur und der damit verbundenen Sättigungskonzentration für Wasserdampf. Dadurch ist es nicht möglich, bei recht hohen Temperaturen die gewünschten Feuchten einzustellen. Hier sind mitunter nur verhältnismäßig trockene Bedingungen anzusteuern, da die Feuchtezufuhr bis  $X = 16 \text{ g/kg}$  begrenzt ist.

Mit Hilfe der Waage lässt sich so die Gewichtsabnahme einer Probe über die Zeit, abhängig von den Trocknungsbedingungen, erfassen. Über ein entsprechend positioniertes Pyrometer wird die Oberflächentemperatur der abtrocknenden Wachsemulsion zeitaufgelöst gemessen.

#### 8.6.4 Vorgehensweise und Methoden

Über den Ansatz einer umfangreichen Studie, soll das Trocknungsverhalten der Wachsdispersion unter verschiedenen, klimatischen Bedingungen, eingehend untersucht werden.

Um auf einer Fläche von 220 mm x 150 mm eine theoretische Nassfilmdicke von  $d = 125 \text{ }\mu\text{m}$  mit einer entsprechenden Wiederholbarkeit beschichten zu können, wird ein Spiralraket verwendet. Als Substrat dient analog den Anforderungen beim Automobilhersteller, ein KTL-beschichtetes Blech aus Tiefziehstahl, mit einer Dicke  $d = 0,8 \text{ mm}$ . Dies ist für die spätere Vergleichbarkeit der Messungen erforderlich. Somit dunstet ein konstantes Nassvolumen ab, wodurch immer gleiche Gegebenheiten für die Bewertung vorliegen. In Anlehnung an die, während der Verarbeitung des Hohlraumwachses herrschenden Strömungsbedingungen von nahe  $v = 0 \text{ m/s}$ , wurde eine Luftgeschwindigkeit mit einem Sollwert von  $v = 2 \text{ m/s}$  als Auslassgeschwindigkeit festgelegt. Dies ist erforderlich, um eine stabile Temperatur- und Feuchteregeung zu ermöglichen. Die Einstellung des technischen Minimums der Anlage resultiert aus der, damit auf das Objekt minimal wirkenden Anströmgeschwindigkeit. Damit wird es ermöglicht, die Praxis so nahe wie möglich abzubilden. Ein anderer Aspekt spiegelt

sich in der Beeinflussung der gravimetrischen Messungen wieder. Vorversuche haben für höhere Strömungsgeschwindigkeiten einen negativen Effekt auf die zu bestimmende Massenabnahme gezeigt. Effektiv konnte eine tatsächliche Austrittsgeschwindigkeit von  $v = 1,3 \text{ m/s}$  am Düsenausgang gemessen werden.

Einen Aufschluss über den Aufbau des Messstands gibt Abbildung 109.

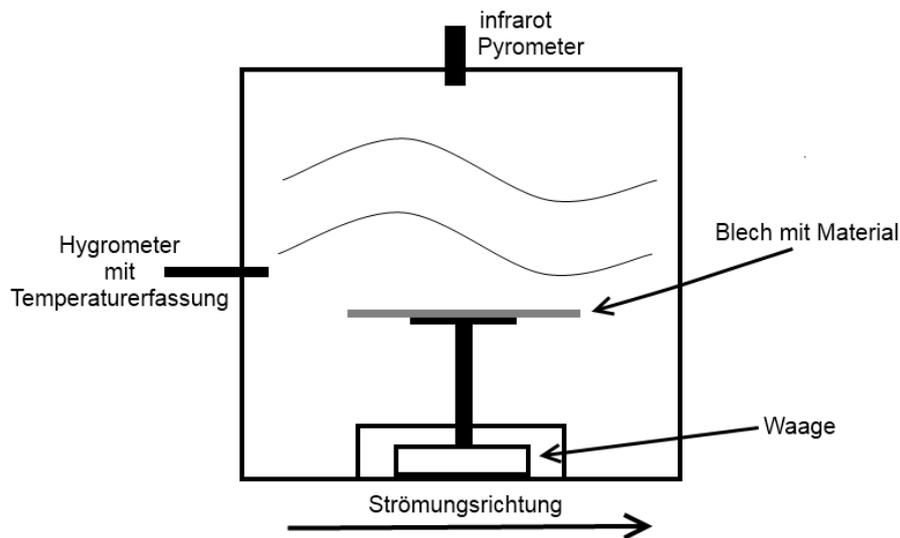


Abbildung 109: Experimenteller Versuchsaufbau der Messanordnung in der Trocknungskammer des Labortrockners HYGREX LBT 2500 [125]

Um zu gewährleisten, den Trocknungsprozess vollständig zu erfassen, wurde über Vorversuche eine erforderliche Trocknungsdauer von  $t = 30 \text{ min}$ , für die späteren Versuche definiert.

#### 8.6.4.1 Abhängigkeit der Trocknung von der Luftfeuchtigkeit

In dieser Versuchsreihe gilt es den Trocknungsverlauf in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte in der Umgebung zu ermitteln (Abbildung 110).

Tabelle 29: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte

| Luftfeuchte $\varphi$ in % | Temperatur $\vartheta$ in °C | Strömungs-<br>geschwindigkeit $v$ in m/s | Nassschichtdicke $d$ in $\mu\text{m}$ |
|----------------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|
| 20 bis 75                  | 25                           | 1,3                                      | 125                                   |

Als Messgröße wird die Zeitspanne bis zum Erreichen der Knickpunkttemperatur ( $t_{Kn}$ ) zugrunde gelegt. Diese ermöglicht es die Ergebnisse miteinander zu vergleichen und zu korrelieren. Mit zunehmender Luftfeuchte im Trockerraum bzw. in der Umgebungsluft, steigt die Trocknungszeit bezüglich der Knickpunkttemperatur exponentiell an. Durch die Temperatur von  $\vartheta = 25 \text{ °C}$  ist eine höhere

Feuchteinstellung als  $\varphi = 75\%$  r.F. physikalisch nicht realisierbar. Untersuchungen bei höheren Feuchtwerten bis  $\varphi = 85\%$  r.F. lassen sich bei einer Temperatur von  $\vartheta = 21^\circ\text{C}$  vornehmen (Abbildung 111).

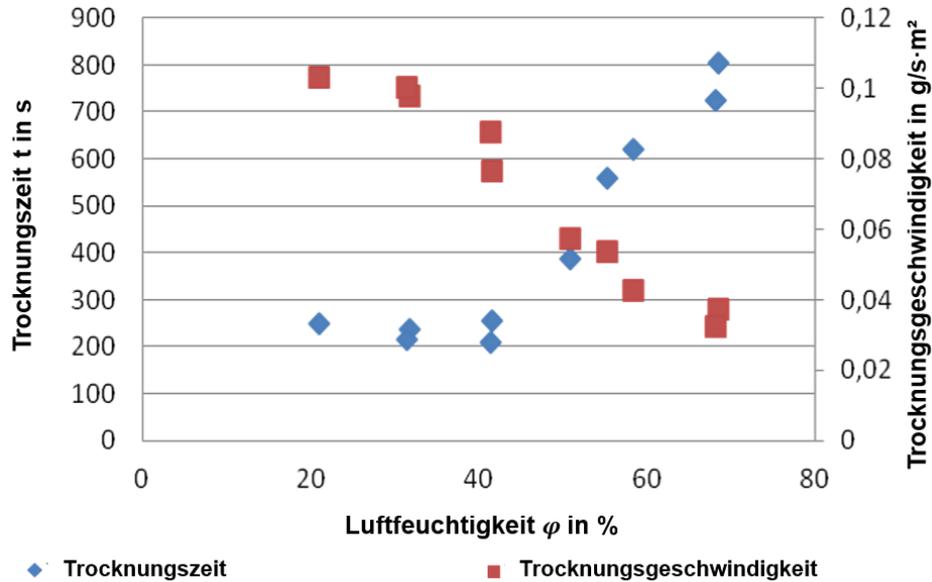


Abbildung 110: Abhängigkeit der Trocknungszeit und -geschwindigkeit von der rel. Luftfeuchtigkeit bei  $25^\circ\text{C}$

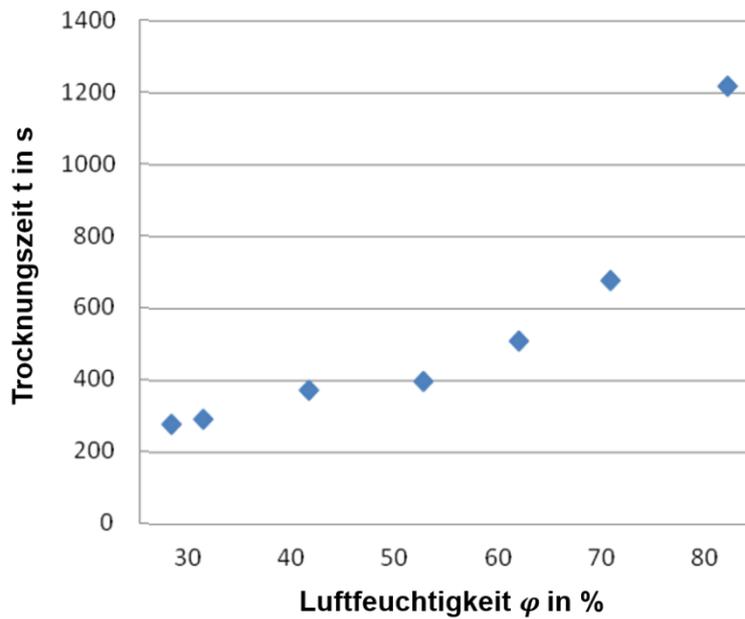


Abbildung 111: Abhängigkeit der Trocknungszeit von der Luftfeuchtigkeit  $\varphi$  bei  $21^\circ\text{C}$

Die Messreihe (Abbildung 111) bestätigt das Ergebnis bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . Hierbei kommt der Einfluss der Partialdruckdifferenz zum Tragen. Beide Ergebnisse bestätigen die theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Trocknung disperser Systeme

#### 8.6.4.2 Abhängigkeit der Trocknung von einer variierenden Umgebungstemperatur

Bei dieser Versuchsreihe dient ebenfalls wieder die Zeitspanne  $t_{\text{Kn}}$  als Messgröße.

Tabelle 30: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Lufttemperatur

| Temperatur $\vartheta$ in °C   | Luftfeuchte $\varphi$ in % | Strömungs-<br>geschwindigkeit $v$ in m/s | Nassschichtdicke $d$ in $\mu\text{m}$ |
|--|----------------------------|--|---------------------------------------|
| 20 bis 35  | 40 <sup>1</sup>            | 1,3                                      | 125                                   |
| <sup>1</sup> über den Temperaturverlauf angepasst bis zur maximalen Beladung von $X = 16 \text{ g/kg}$ |                            |  |                                       |

Mit steigender Temperatur, verringert sich die Trocknungszeit (Abbildung 112). Die Temperaturerhöhung bewirkt einen erhöhten Wärmestrom in Richtung des trocknenden Dispersionsfilms. Infolge des zunehmenden Energieeintrags kommt es zu einer beschleunigten Verdampfung des Wassers aus der Nassschicht. Dieser begünstigt eine höhere Wasserdampfdiffusion aus dem Film. Über die annähernd konstant gehaltene Wasserdampfsättigung der Umgebungsluft mit  $\varphi = 40\%$  r.F. wird der verdunstende Anteil aufrechterhalten.

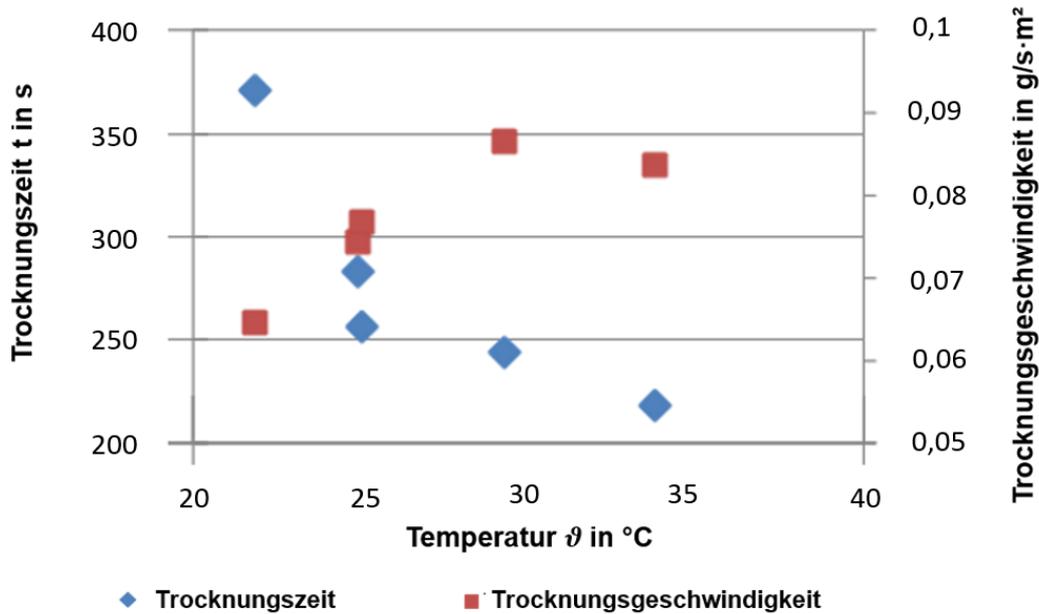


Abbildung 112: Temperaturabhängigkeit der Trocknung bei  $\varphi = 40\%$  r.F.

Vergleichend mit dem Einfluss der Temperatur wirkt sich die Luftfeuchtigkeit deutlich stärker auf die Spanne der Trocknungszeit  $t_{\text{Kn}}$  aus. Veranschaulicht wird dies über eine Differenz von  $\Delta t \approx 150 \text{ s}$  zwischen Minimal- und Maximaltemperatur. Bei den Versuchsreihen mit variierender r.F. betragen die Unterschiede  $\Delta t = 550 \text{ s}$  ( $\vartheta = 25\text{ °C}$ ) bzw.  $\Delta t > 900 \text{ s}$  ( $\vartheta = 21\text{ °C}$ ).

#### 8.6.4.3 Untersuchung der Einflussnahme der Schichtdicke auf die Trocknungszeit

In dieser Messreihe liegt der Fokus, die Einflussnahme variierender Schichtdicken der wHRK auf die Trocknungszeit hin zu untersuchen. Dieser Versuch ist stark an die in

der Praxis herrschenden Bedingungen angelehnt. Bei der Applikation der Hohlraumkonservierung im Sprühverfahren, handelt es sich entgegen der klassischen Lackierung mit exakt bestimmten Flächengewichten und Auftragswirkungsgraden (AWG), um eine Überschussbeschichtung. Infolge der, in die Hohlräume eingebrachten Volumina, bilden sich durch das zusammenfließende Material an den Falzen Sümpfe mit extremen Schichtdicken. Eine praktikable Lösung in Form einer in den Prozess des Wachsens eingesteuerte Kippvorrichtung, hilft überschüssiges Material auszutragen. Allerdings können dabei immer noch beträchtliche Mengen in den Bauteilen verbleiben. In Kombination mit einer suboptimalen Trocknung können diese metastabilen Filme durch mechanische Beanspruchung innerhalb der Montagestraße aufreißen. Daraus können unschöne, wie auch sicherheitsrelevante Verschmutzungen resultieren.

Tabelle 31: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte

| Nassschichtdicke $d$ in $\mu\text{m}$ | Temperatur $\vartheta$ in $^{\circ}\text{C}$ | Luftfeuchte $\varphi$ in % | Strömungs-<br>geschwindigkeit $v$ in m/s |
|---------------------------------------|--|----------------------------|--|
| 50 bis 200                            | 25   | 50                         | 1,3                                      |

Die Trocknungszeit entwickelt sich über die Schichtdicke innerhalb der betrachteten Grenzen, linear (Abbildung 113). Infolge der gesteigerten Schichtdicke erhöht sich parallel die Wassermenge. Dadurch verlängert sich entsprechend die Zeitspanne des 1. Trocknungsabschnitts.

Im Wesentlichen ist dieser Einfluss auf die Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  der flüchtigen Komponenten gemäß dem 1. Fick'schen zurückzuführen. Da dieser im Nenner steht ist der Zusammenhang nicht atypisch. Unter einer angenommenen, konstanten Abdunstung, was eine kontinuierliche Diffusion an die Grenzschicht beinhaltet, schrumpft der Nassfilm während der Trocknung ebenfalls gleichmäßig. Die Trocknungsgeschwindigkeit bleibt demnach konstant. Die Trocknungszeit  $t_{Kn}$  nimmt unter Bezug auf eine immer gleichbleibende, beschichtete Fläche  $A$ , linear zu. Demnach korreliert die Trocknungsdauer mit der, in der Schicht gebundenen Masse an Wasser. Vereinfacht lässt sich die Trocknungszeit über  $t_{Tr} \approx d$  beschreiben. Eine doppelt so hohe Masse an flüchtigen Bestandteilen über die aufgetragene Menge an Wachsdispersion, bewirkt eine nahezu doppelt so lange Trocknungsdauer (Abbildung 113).

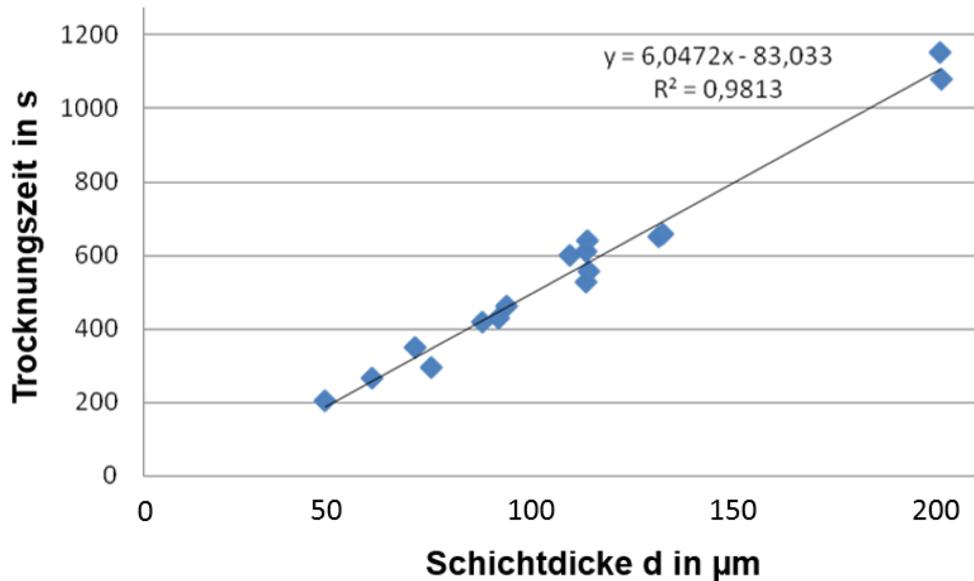


Abbildung 113: Abhängigkeit der Trocknungszeit von der Schichtdicke

#### 8.6.4.4 Abhängigkeit der Trocknung von der Luftgeschwindigkeit

Tabelle 32: Parametereinstellung zur Bestimmung der Trocknung in Abhängigkeit der Luftfeuchte

| Strömungs-<br>geschwindigkeit $v$ in m/s | Temperatur $\vartheta$ in °C | Luftfeuchte $\varphi$ in % | Nassschichtdicke $d$ in µm |
|--|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2 bis 12                                 | 25                           | 50                         | 125                        |

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen, wird ein Referenzwert bei ruhender Luft aufgenommen. Dafür ist es notwendig die erforderlichen Messbedingungen an der Anlage einzustellen und diese abzuschalten, nachdem diese erreicht sind. Dies gewährleistet kein weiteres Eintragen mehr von Luft in die Kammer.

Mit der bisher verwendeten Versuchsanordnung kann für die zu erfassende Zeitspanne  $t_{Kn}$  bis zum Ende des 1. Trocknungsabschnitts, die Massenabnahme als Messgröße nicht mehr herangezogen werden. Die zunehmend turbulent wirksame Strömung beeinflusst das Wägesystem diesbezüglich zu stark. Mit Hilfe eines horizontal positioniert angebrachten Online-Pyrometers, wird messtechnisch die Oberflächentemperatur des trocknenden Films erfasst (Abbildung 109). Die der Zeitpunkt von  $t_{Kn}$  fällt dabei mit dem Punkt des Temperaturanstiegs zusammen (Abbildung 114).

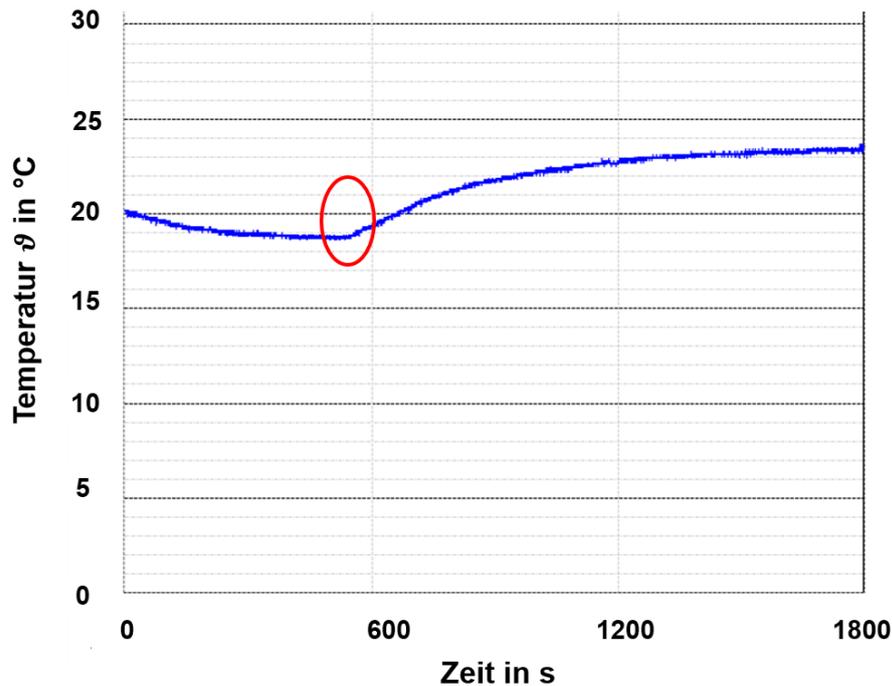


Abbildung 114: Entwicklung der Oberflächentemperatur des Nassfilms über die Trocknungszeit  $t=30$  min

Der dargestellte Kurvenverlauf (Abbildung 114) ist bereits bekannt (s. Abbildung 99). Über die aufgenommene Temperaturkurve ist es möglich die erforderlichen Kennwerte  $K_n$  und  $t_{Kn}$ , analog der Massenabnahmekurve, zu bestimmen. Entgegen der dort vorgestellten Grafik nimmt die Oberflächentemperatur jedoch ab und verharrt nicht, auf einem Level bis der 1. Knickpunkt erreicht ist. Es zeichnet sich vielmehr eine leichte Temperaturabnahme über den 1. Trocknungsabschnitt ab (Abbildung 115).

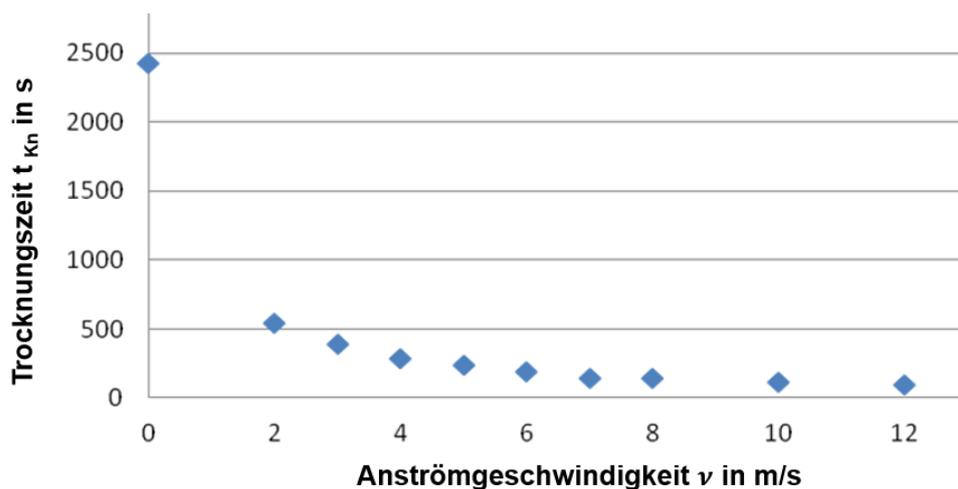


Abbildung 115: Entwicklung der Trocknungszeit in Abhängigkeit der Düsenauslassgeschwindigkeit

Unter Berücksichtigung des Bezugswertes bei  $v = 0$  m/s fällt die Trocknungsgeschwindigkeit exponentiell ab. Dabei ist der größte Einfluss bereits von der Null-Messung zur kleinsten Einstellung von  $v = 2$  m/s festzustellen. Infolge dieses

verhältnismäßig geringen Anstiegs der Strömungsgeschwindigkeit, kann die Trocknungszeit um eine Differenz von  $\Delta t = 1882$  s auf  $t_{Kn} = 546$  s reduziert werden. Bezogen auf die sich weiter erhöhende Einlassgeschwindigkeit von  $v = 2$  m/s auf  $v = 12$  m/s, verringert sich die Trocknungsdauer um  $\Delta t = 450$  s auf ein Minimum von  $t_{Kn} = 96$  s. Damit beträgt die Zeitspanne, bis sich ein Gleichgewicht einstellt, demnach nur noch  $\frac{1}{4}$  des Bezugswertes. Die typischen, in der Lacktrocknung üblicherweise eingesetzten Kammertrockner verfügen über Einlassgeschwindigkeiten von  $4 \text{ m/s} \leq v \leq 10 \text{ m/s}$ . Aufgrund der, mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit, kontinuierlich abfallenden Trocknungszeit, aus Abbildung 115, lässt sich über eine entsprechende Kurvenabpassung der Exponenten die Geschwindigkeit berechnen. Somit hängt die Trocknungszeit bis zum Ende des ersten Trocknungsabschnitts, neben den äußeren Bedingungen, insbesondere vom Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  der flüchtigen Komponenten zwischen Luft und Trocknungsgut ab.

Der Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  hängt dabei nicht nur allein von der Beschaffenheit, auch von der Anströmgeschwindigkeit der Trocknungsluft ab. [113]

Dieser Zusammenhang lässt sich analog der Darstellung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  erklären (Gleichung 55).

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} \cdot Nu(Re, Pr) \quad \text{Gleichung 55}$$

Während  $\alpha$  über die Nußelt- und die Prandtl-Zahl beschrieben werden kann, gilt für den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  nach Gleichung 56:

$$\beta = \frac{Sh \cdot L}{D} \quad \text{Gleichung 56}$$

Neben der Verwendung des Diffusionskoeffizienten  $D$  (Fick'sches Gesetz) und der charakteristischen Länge  $L$ , wird der Stoffübergang zusätzlich über die Sherwod-Zahl  $Sh$  beschrieben.

Diese lässt sich mithilfe der Kriteriengleichung über die Reynoldszahl  $Re$ , sowie die Schmidt-Zahl  $Sc$ , definieren als:

$$Sh = 1,9 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gleichung 57}$$

Der aufgeführte Zusammenhang verweist direkt auf den Einfluss der Strömung, welche durch die Reynoldszahl charakterisiert wird. Die Kennzahl kann allgemein als das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften angesehen werden und ist der Geschwindigkeit  $v$  direkt proportional.

Sie wird in Gleichung 58, in Abhängigkeit der Dichte  $\rho$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  des Fluids und der charakteristischen Länge  $L$ , des zu betrachtenden Körpers in Strömungsrichtung, dargestellt.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta} \quad \text{Gleichung 58}$$

Bezogen auf die Form des zu trocknenden Gutes lassen sich gut durchlüftbare, poröse Materialien bekannter Weise besser und schneller trocknen als dicht gepackte.

Die für den Stofftransport treibende Kraft, ist die Differenz der Partialdrücke  $\Delta p$ . Speziell diese ist von der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  abgänglich. Durch den kontinuierlichen Abtransport der teilgesättigten Trocknungsluft und bereitstellen von neuem, ungesättigtem Medium, wird der Diffusionsprozess aufrechterhalten.

Für  $\beta$  ergibt sich so, durch umstellen von Gleichung 42, der nach Gleichung 59 formulierte Zusammenhang.

$$\beta = \dot{m}_D \cdot \frac{R \cdot T}{A} \cdot \frac{1}{\Delta p} \quad \text{Gleichung 59}$$

Da sich die Fläche  $A$ , sowie die Umgebungstemperatur  $T$  über die Zeit der Messung nicht ändern, können diese als konstant angesehen werden.

Auch dieses Ergebnis bestätigt die allgemeine Theorie einer idealen Trocknung.

Bezogen auf die Trocknungsthematik der Hohlraumkonservierung könnten diese Zusammenhänge für eine Optimierung der Trocknungszeiten relevant sein. In wie weit dies über den gezielten Einsatz von Luftdüsen, welche die Trocknung in den Hohlräumen positiv beeinflussen können, realisierbar ist, wird hier nicht weiterverfolgt.

### 8.6.4.5 Beobachtung der Trocknung im Schweller

Die, aus den Ergebnissen der bisherigen Messreihen gewonnen Erkenntnisse, geben Anlass dazu die Trocknung in einem, den realen Bauteilen angepassten Hohlraum, zu untersuchen. Dazu wird ein entsprechender, keilförmiger Modell-Schweller verwendet.

Gegensätzlich zu den bisherigen Versuchen, unter vorgegebenen, definierten Randbedingungen, wird im Technikum der Firma Pfinder ein solcher Testschweller appliziert. Dies erfolgt mittels pneumatischer Spritzapplikation.

Tabelle 33: Parametersatz der Applikation

| Druck<br>Zerstäuberluft<br>$p_{ZL}$ in bar | Materialdruck<br>$p_M$ in bar | Materialvolumen<br>$V_M$ in mL | Temperatur $\vartheta$<br>in °C | Luftfeuchte $\varphi$<br>in % |
|--|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 5  | 100                           | 15                             | 23                              | 25                            |

Als Düse wird eine spezielle Dreilochdüse mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern von  $d = 0,8$  mm; 1,2 mm und 1,6 mm, verwendet. Die Löcher sind radial, in einem Winkel  $\approx 60^\circ$  von zueinander, angeordnet.

Vor der Applikation wurden alle Öffnungen des Schwellers an den Seiten verschlossen. Abschließend wird noch ein Feuchtefühler installiert, um die sich entwickelnde Feuchte im Inneren des Hohlraums, als Funktion über die Zeit aufzunehmen. Durch das konstruktiv integrierte Thermoelement ist es damit möglich, parallel die Temperatur der Umgebungsluft aufzuzeichnen. Das beidseitige Verschließen der Öffnungen des Test-Schwellers erfolgt angelehnt an die hochkomplexen Konstruktionen in der Praxis. Sicherheitsrelevante Verstrebungen fungieren dabei als Prallbleche und Strömungsbarrieren.

Der Versuch zeigt deutlich, wie schnell die Feuchte innerhalb des Hohlraums ansteigt. (Abbildung 116). Nach  $\Delta t = 257$  s werden bereits  $\varphi = 100\%$  Sättigung der r.F. erreicht. Damit kann eine weitere Trocknung des Wachsfilms ausgeschlossen werden. Eine Veränderung, respektive Abnahme der Luftfeuchtigkeit, konnte erst mit beginnenden Luftaustausch zur Umgebung, detektiert werden. Die Messung wurde nach  $t = 2316$  s abgebrochen. Im Inneren des Schwellers zeichnete ein Sumpf mit flüssiger Wachsemulsion ab. Diese war teilweise von einer dünnen Haut überzogen. Nach simulieren der Kippstation und anheben der Testanordnung um  $\approx 15^\circ$ , konnte ein Großteil des noch flüssigen Materials abfließen. Bedingt durch den nun möglichen

Luftaustausch setzte unmittelbar nach dem Materialaustrag erneut die Trocknung des noch verbliebenen Produktes ein.

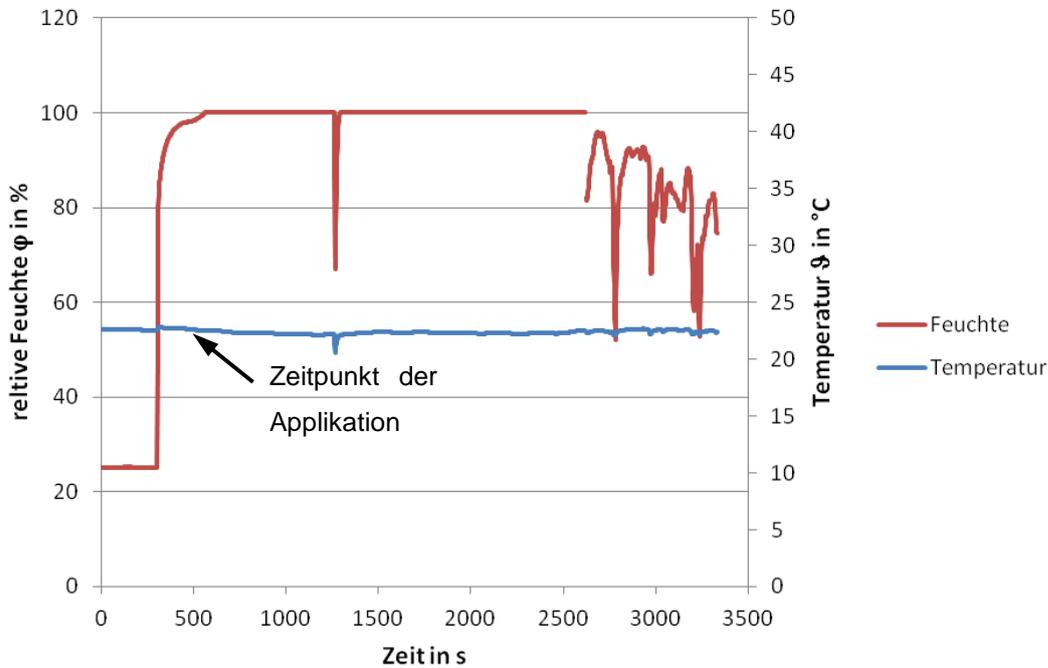


Abbildung 116: Verlauf der r.F.  $\phi$  im Schweller über die Zeit  $t$

### 8.7 Schlussbetrachtung der Ergebnisse

Gemäß den gewonnenen Erkenntnissen gelten für die wHRK die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Trocknungstheorie wässriger Systeme. Als Hauptparameter gilt dabei die relative Feuchte als einflussnehmende Größe auf die Trocknungszeit. Übertragen auf die Praxis ist es von essentieller Bedeutung, wie schnell der 1. Trocknungsabschnitt nach der Applikation umgesetzt wird und das, im Material enthaltene Wasser, abdunsten kann. Wichtig dafür ist ein gewisser Austausch der Luftmassen.

Für die Anwendung in der Praxis bedeutet dies, ein eingeschränktes Trocknen der wHRK. Dieses findet lediglich über den Zeitraum statt, bis die Sättigungsfeuchte erreicht ist. Im Falle eines gehemmten Austausches der Luftmassen aus den Hohlräumen mit der Umgebungsluft, kommt die Abdunstung und damit die Trocknung zum Erliegen. Dadurch entstehen großvoluminöse Sümpfe im Bereich der tiefsten Stellen innerhalb der Karossen. Bis auf die dünne Haut, bleibt das darunterliegende Material nach wie vor flüssig. Eine diesbezügliche Abhilfe schafft die bereits erwähnte Kippe um überschüssiges Material auszutragen. Ein weiterer positiver Aspekt ist der dabei erzeugte Konzentrationsgradient durch die Bewegung der Luft in den Hohlräumen. Dieser Effekt ist jedoch nur von kurzer Dauer, in der das noch

vorhandene Material theoretisch wieder besser trocknen dürfte. Dies setzt jedoch einen echten Austausch von Wasserdampf gesättigter Luft und noch aufnahmefähiger Umgebungsluft voraus. Solange der Hohlraum weitestgehend verschlossen ist und sich die unterschiedlich beladenen Luftmassen nicht wirklich austauschen können, bleibt das Material nach der Hautbildung für unbestimmte Zeit flüssig. Dies birgt nicht nur die Gefahr eines unkontrollierten Aufreißens des entstehenden Films und eines später verminderten Korrosionsschutzes, sondern auch sicherheitsgefährdende Verschmutzungen im Bereich der Produktion. Darüber hinaus bleibt das System durch den hohen Anteil an Restfeuchte nach wie vor wasseraffin und kann in Ermangelung seines vollen hydrophoben Potentials ausgewaschen werden.

Obwohl die installierte Kippvorrichtung dieser Problematik zwar ein Stück weit entgegenwirkt, wäre zu überlegen, ob eine Optimierung der Hohlraumbeschichtung in Richtung eines Auftragswirkungsgrades, entwickelt werden könnte.

Da es aktuell noch nicht möglich erscheint, die Materialtrocknung in den Hohlräumen entsprechend zu optimieren, ist der Fokus aktuell stark darauf gerichtet, dieses Delta über sich aufbauende innere Strukturen zu kompensieren. Dies kann jedoch nur eine Teillösung der Problematik darstellen, da eine vollständige Durchrocknung für die Ausbildung des Korrosionsschutzes erforderlich ist. Selbst bei einer sich ausbildenden starken Struktur gelartigen Charakters, stellt diese nach wie vor weiche Schicht, ein deutlich empfindlicheres System gegenüber dem Angriff von Spritzwasser dar. Diese Gefahr bleibt bestehen, solange noch „Depot-Wasser“ als kohärente Phase vorliegt. Der alles entscheidende Schritt ist die Schaffung eines Konzentrationsgradienten an der Grenzschicht zur umgebenden Atmosphäre. Selbst nach Bildung einer Haut ist eine Durchrocknung und einer damit verbundenen reduzierten Trocknungsgeschwindigkeit, diffusionskontrolliert möglich. Sofern sich dieses Problem lösen lässt, wäre über die Möglichkeit von entfeuchteter Luft, als verwendendes Trocknungsmedium, zu diskutieren.

## 9 Filmformierung und Stabilisierungsmechanismen - Ursachen und Wirkung

Neben der Optimierung der klimatischen Bedingungen, lässt sich die Trocknung auch ein Stück weit über die Applikation steuern. Wie bereits ausgeführt, kann dies in Form reduzierter Schichtdicken, sowie rezeptiver Art erfolgen. Die für wässrige Formulierungen konzipierten Bindemittel liegen somit als neutralisierte, ionogene, Form vor. Hierzu werden leichtflüchtige, alkalische Neutralisationsmittel, wie aliphatische Aminen oder Ammoniak eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Flüchtigkeiten der verwendeten Komponenten ist die Geschwindigkeit der Trocknung, die Wasserfestigkeit, sowie die Stabilität der späteren Beschichtungen zu steuern. Dabei wird die Wasserfestigkeit des Films über die Abdunstung des Neutralisationsmittels mit voranschreiten des Trocknungsprozesses ausgebildet (Abbildung 117).

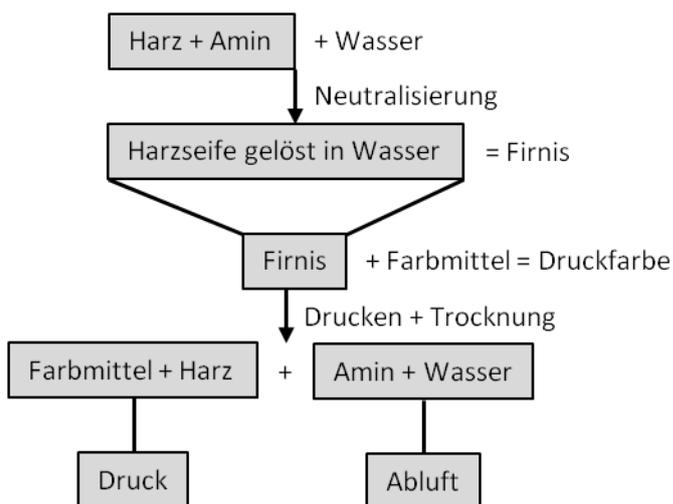


Abbildung 117: Ausbildung der Wasserfestigkeit durch Abdunstung der Neutralisationsmittel am Beispiel wässriger Druckfarben [13]

Der dargestellte Prozess zur Filmstabilisierung wird auch von Sapper [72] am Beispiel von Selbstglanzemulsionen beschrieben. Dabei wird, unter Verwendung von Ölsäure und einem aminischen Neutralisationsmittel, ein anionischer Emulgator erzeugt. Über den Trocknungsprozess bildet sich ein geschlossener Film aus. In Abhängigkeit der Zeit weist dieser eine zunehmend schlechtere Abriebfestigkeit auf. Das, aus dem Film abdunstende Amin setzt aus dem Aminoleat bzw. der Olein-Amin-Mischung die Ölsäure frei. Die wieder hydrophobe Form des Oleins unterstützt damit die Hydrophobizität infolge der Aminverarmung im Film. Ein Rückemulgieren der Beschichtung, wird trotz vorhandener grenzflächenaktiver Substanzen verhindert.

Allerdings bewirkt die Rückdissoziation zur freien Säure eine Erweichung des ausgebildeten Films. Dieses Verhalten, wird durch in der Matrix oder Polymerphase lösliche Emulgatoren hervorgerufen, welche so als Weichmacher fungieren. [122]

Nach Jahr [122] wurden durch Kientz und Holl drei Fälle an Möglichkeiten für einen Verbleib der Emulgatoren nach erfolgter Filmbildung behandelt.

1. Emulgatoren lösen sich in der Polymermatrix und wirken dort plastifizierend.
2. Es bilden sich inkohärente Emulgatorphasen innerhalb des Films. Diese können sich in Form von lokal auftretenden Domänen ansammeln oder aber an die Grenzschicht zur Luft oder dem Substrat hin abgesondert werden. Als Grund kann hierbei eine mangelnde Affinität der jeweiligen Moleküle bezüglich ihrer Polarität gegenüber der umgebenden Phase angegeben werden.
3. Im Fall partikelhaltiger Systeme, formieren sich aufgrund von Oberflächenadsorption, kontinuierliche Netzwerke, aus Amphiphilen.

Gemäß ihrer Einbindung bzw. lokalen Orientierung, werden die oben aufgeführten Effekte durch die Emulgatoren erzeugt. Aufgrund ihrer Größe, Form und insbesondere der vorhandenen Ladungsdichte, sind ionische Tenside zu dem sich bildenden Polymerfilm meist inkompatibel. Aus der Abstoßung, resultiert das Ausschwitzen der Komponenten an die Oberfläche. Für das Phänomen des Emulgatorausschwitzens liefert die Literatur unzählige Beispiele. Gerade anionischen Emulgatoren aus den Gruppen der Sulfonate und Organo-Sulfaten, migrieren bevorzugt an die Grenzfläche Polymer/Substrat sowie Polymer/Luft. Die obersten 1 nm bis 1,5 nm des Polymerfilms können sich dabei bis zur Sättigung mit Emulgatormolekülen anreichern. Vereinzelt Fälle, in denen ionische Amphiphile in ein Polymer migrieren, sind für teilpolare Filmbildner, wie etwa bei (Poly-) Vinylacetat oder Vinylacetat-Acrylat-Copolymer, bekannt. Erweiterte Versuche zeigten allerdings einen zu beobachtenden inhibierenden Effekt über eine Kombination mit nicht-ionischen Emulgatoren. [122]

Weitere Informationen zu dieser Thematik sind nachzulesen unter [122] und den darin aufgeführten Literaturstellen.

### **9.1 Löslichkeitsverhalten bzw. Reemulgierbarkeit des Korrosionsschutzwachsfilms**

Das, dieser Arbeit zu Grunde liegende System der wHRK bildet in seiner verfilmten Form einen langanhaltenden Schutz gegen Korrosion. Dieser zeichnet sich durch eine

hohe Hydrophobie und Abwaschbeständigkeit aus. Unter Kenntnis des diskutierten Aufbaus dieser Emulsion, mit den angeführten Darstellungen des Emulgatorverbleibs, ist dies nicht zwingend trivial.

Gemäß den bisherigen Erkenntnissen handelt es sich bei der wHRK, um ein, auf Wachs basierendem Tensid-Mehrkomponentensystem. Die strukturellen Eigenschaften werden vorrangig durch die Kombination von nicht-ionischen mit ionischen Tensiden erzeugt.

Dies postuliert einen Verbleib der, in der Wachsmatrix löslichen nicht-ionischen Emulgatoren, sowie eine Migration der ionogenen Emulgatoren. Deren Löslichkeit wird, mitunter durch vorhandene Vertreter der ersten Gattung, inhibiert.

Wie unter [122] aufgeführt, ist es möglich verfilmte Emulsionen mittels analytischer Methoden zu charakterisieren. Die meisten Darstellungen beziehen sich dabei auf einfache, idealisierte Systeme. Entsprechende Untersuchungen an den Wachsfilmern der wHRK führten aufgrund der Komplexität der Formulierung zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen. Eine Interpretation wird, durch sich überlagernde Spektren der Inhaltsstoffe, unmöglich.

Um die Stabilisierungsmechanismen aufzuschlüsseln wird auf einen empirischen Ansatz zurückgegriffen.

Aus der Faktoranalyse sind neben den, als strukturbildende Mechanismen aufgeführten Wechselwirkungen von Coulomb'schen und van der Waals'schen Kräften, auch koordinative Einflüsse abzuleiten. Malitschek und Mader [126] beschreiben die Wirkung komplexbildender Metalle in Wachsfilmern und liefern Hinweise auf eine gezielte Anwendung solcher Komponenten.

Beide Autoren beziehen sich explizit auf den Einfluss von  $Zn^{2+}$ -Ionen in Filmern wachsbasierender Selbstglanzemulsionen. Diese, meist Wachssäuren enthaltenden Formulierungen auf der Grundlage von natürlichen Esterwachsen, lassen sich unter Verwendung geeigneter Emulgatoren recht einfach in Emulsionen überführen. Als besonders geeignet haben sich wieder Mischungen aus ionogenen und nicht-ionischen Tensiden erwiesen.

Bezogen auf die wachsartigen Bestandteile und den unter [126] aufgeführten Wechselwirkungen, lassen sich deutliche Parallelen ableiten. Den, aus den

neutralisierten Wachssäuren gebildeten Carboxylgruppen, ist eine zentrale Bedeutung zuzuschreiben. Sie tragen wesentlich dazu bei, bestimmte Eigenschaften des Films hinsichtlich anwendungstechnischer Anforderungen einzustellen. Ihre geladene Kopfgruppe liefert den idealen Angriffsort um gealterte und verschmutzte Filme zu reemulgieren. Allerdings geht damit eine entsprechende Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Detergenzien und eine verminderte Lebensdauer einher. Um solche Filme gegen Reinigungsmedien zu stabilisieren, wurden die flüssigen Formulierungen mit Copolymerdispersionen abgemischt. [126]

Wie aus der Literatur bekannt, lassen sich eine gesteigerte Wasser- und Alkalienbeständigkeit von carboxylgruppenhaltigen Polymerdispersionen durch einen Zusatz von Metallionen erreichen. Dieser Ansatz wurde von Malitschek und Mader [126] aufgegriffen und am Beispiel der Selbstglanzemulsionen zur Fußbodenpflege beschrieben.

Gerade dies gilt für den Fall multivalenter Metallionen nach Reaktionen mit den Carboxylgruppen. Infolge intermolekularer Verknüpfungen können die Filme deutlich gegenüber Angriffen von Reinigungsmedien stabilisiert werden. Dazu komplementär sind die ebenfalls verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Um solche Filme wieder zu lösen, ist sich den Kenntnissen der Komplexchemie zu bedienen. Diese werden bezüglich der Wasserenthärtung im Waschprozess technisch angewandt und sind hinreichend bekannt.

In der unter [126] durchgeführten Studie, wurde eine Wachsemulsion auf Basis eines emulgierbaren Esterwaxes und nichtionischer Emulgatoren, erzeugt. Somit ist eine Blockierung der Wachssäuren durch sich bildende Seifen, wie im Fall ionogener Tenside, auszuschließen. Diese bleiben somit für eine gezielte Reaktion mit den Metallsalzen verfügbar. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Metallsalze der Emulsion in Form einer wässrigen Lösung zugeführt. Zudem wurden noch zwei Filmbildner in Form einer alkalischen Harzlösung und einer Copolymerisattdispersion zugegeben.

Auf den ersten Blick zeichnen sich gewisse Parallelen in Bezug auf die Rahmenrezeptur einer wHRK, wie sie eingangs in Tabelle 4 dargestellt wurde, ab.

Die sich draus ergebenden Effekte, wurden anschließend abgeprüft. Dies wurde unter anderem über das Ablöseverhalten unterschiedlich gealterter Filme auf einem

einheitlichen Substrat ermittelt, sowie in Abhängigkeit variierender Detergenzien durchgeführt. [126]

### 9.1.1 Praktisches Vorgehen

Die unter Malitschek und Mader [126] angegebenen Reinigungsmedien, wurden berücksichtigt, um eine Versuchsanordnung für das Löslichkeitsverhalten der verfilmten wHRK, zu konzipieren. Dies erfolgt in Anlehnung folgender Schwerpunkte:

- Untersuchung der Filmstabilität gegenüber gezielten äußeren Angriffen - Detergenzien
- Funktions- und Wirkungsprinzip der Systemkomponenten
- Aufschlüsselung des Stabilisierungsmechanismus über die Systemkomponenten

Wie aus den Ergebnissen der Faktoranalyse bekannt ist, wird die Emulsion durch die sich bildenden Strukturen, in Abhängigkeit diverser Wechselwirkungsbeziehungen der funktionellen Bestandteile in den Rohstoffen, stabilisiert.

Eine der aufgestellten Thesen verweist auf koordinative Bindungen, welche die Strukturausprägung begünstigen und die Systemstabilität unterstützen. Diese Art der Verankerung können sowohl von kationischen wie auch anionischen, sowie nach außen hin ungeladenen aber lokal polarisierbaren Komponenten eingegangen werden.

Mit Ausnahme der flüchtigen Komponenten verbleiben diese nahezu unverändert im Film. Ein Fortbestand der in der Flüssigphase herrschenden Interaktionen ist daher nicht auszuschließen.

Unter Zugrundelegung der Säuren-Basen-Theorie nach Lewis, bezogen auf das System der wHRK bedeutet dies verallgemeinert:

Lewis-Säure:  $Me^{2+}$ -Ionen, vorwiegend aus den Ca-haltigen Sulfonaten

Lewis-Base: Amide, Amine, Ammoniak, Sulfonate, Carboxylate, Oxethylate

Im nun folgenden Abschnitt soll versucht werden, die Filmeigenschaften durch gezielte Modifikationen sowohl des Ausgangsmaterials, als auch das auf den Film einwirkenden wässrigen Mediums zu ermitteln. Nicht Bestandteil dieser Studie ist die

Bewertung des Korrosionsschutzes, da es sich um einen gerichteten Versuch zur Ablösung der stark hydrophoben Schicht handelt.

Für die angestrebten Versuche werden die, aus dem Umfeld der Anwender, welche das wHRK-Material verarbeiten, zum Einsatz kommenden Reiniger verwendet. Die Auswahl der Angriffsmedien gestaltet sich wie folgt:

- VE Wasser
- $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung ( $w = 1,6$  Gew. %)
- VE Wasser mit einem, gemäß dem Verband der Deutschen Automobilindustrie (VDA) empfohlenen, alkalischen Reinigungsmedium zur Bestimmung der Abwaschbeständigkeit organischer Filme (VDA 203-213)

Der so genannte VDA-Reiniger wird jeweils vor jedem Versuch, aus ca. 0,3 Gew. % eines Tensids und ca. 4 Gew. % eines sogenannten Salzgerüstes, auf Basis von KOH, frisch angesetzt.

Die Versuche werden alle in einem 3.000 mL Becherglas durchgeführt. Als Vorlagemenge kommen jeweils 2.000 g des Reinigungsmediums zum Einsatz. Mit Hilfe eines über Thermofühler gesteuerten Magnetrührers mit Heizquelle wird die Lösung unter langsamem Rühren von 150 U/min auf  $\vartheta = 60$  °C erwärmt. Ist die gewünschte Solltemperatur erreicht, wird das entsprechend beschichtete Blech mit dem trockenen Film in die warme Lösung getaucht. Über den Vergleichszeitraum von  $t = 90$  min wird diese Temperatur konstant gehalten. Mit Ausnahme der Dauer, ist dieses Vorgehen von der VDA empfohlen und hat sich bewährt das Ablöseverhalten wässriger Wachssysteme zu bestimmen.

Neben den Varianten der Reinigungsmedien, wird auch das zu untersuchende System hinsichtlich der Ausbildungsmöglichkeit koordinativer Wechselwirkungen modifiziert. Dies beinhaltet eine schrittweise Substitution der multivalenten Metallionen, bzw. der als bekannt unterstellten Lewis-Säuren, durch einfach geladene Kationen metallischen Ursprungs. Die vorgenommenen Materialveränderungen, inklusive der sich damit ergebenden Kenngrößen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Alle aufgeführten Nassmuster werden mit einem Filmziehrahmen, ( $l = 80$  mm), auf ein verzinktes Stahlblech ( $l = 200$  mm,  $b = 100$  mm) appliziert. Um einen entsprechenden Trockenfilm mit ca.  $d=300$   $\mu\text{m}$  zu erzielen, wird eine Nassschichtdicke von  $d = 500$   $\mu\text{m}$  vorgesehen.

Tabelle 34: Materialmodifikationen und der daraus resultierenden Kenngrößen im Vergleich zum Referenzmaterial

| Materialvariante   | LS in cm | $\eta$ in mPas | $\tan \delta$ (HS <sup>1</sup> ) |
|--|----------|----------------|----------------------------------|
| Serienmaterial - Referenz  | 29       | 51             | 0,5433                           |
| Ohne Wachsseife  | 21,6     | 37,6           | 0,5872                           |
| Alkalimetall-Wachsseife  | 18,5     | 37,1           | 0,5281                           |
| Alkalimetall-Wachsseife und Alkalimetall – Korrosionsinhibitor 2+3 → ohne Komplexbildner | 9        | 68             | 1,2607                           |

<sup>1</sup>: Die Bezeichnung HS – High Shear, gibt die Bestimmung des  $\tan \delta$  in einem modifizierten Messmodus an. Diese Art der Vorbehandlung im Bereich der Rotationsmessung soll die Scherbelastung der Probe am Düsenaustritt der Applikation simulieren. Dabei wird die Probe für  $t = 300$  s mit einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 12.500 \text{ 1/s}$ , sowie für  $t = 10$  s mit  $\dot{\gamma} = 25.000 \text{ 1/s}$  belastet. Die Relaxation folgt im Anschluss der bekannten Methode.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse hat sich eine Trocknungsdauer von  $t \geq \text{min. } 16 \text{ h}$  bewährt. Danach wird das Blech mit dem Wachsfilm mittels Aufhängung in das Becherglas getaucht. Um den magnetischen Rührfisch nicht zu beeinträchtigen wird das Blech mit einem Abstand von ca. 2 cm zur untersten Blechkante positioniert. Dadurch kann der gesamte Probenträger nicht in die Lösung eingetaucht werden. Der über den Flüssigkeitsstand herausragende Film dient als Referenz möglicher, durch den Reinigungsangriff hervorgerufener, Veränderungen.

### 9.1.2 Betrachtung und Bewertung der Messreihen

Die Betrachtung der Ansätze erfolgt je Probe für  $t = 90 \text{ min.}$  entsprechend 9.1.1.

#### 9.1.2.1 Testreihe mit VE-Wasser

Um einen Vergleich gegenüber den angesprochenen Reinigungsmedien zu erhalten, wird ein Referenztest mit VE-Wasser vorangestellt.

Bereits diese erste Messreihe liefert in Bezug auf die Filmstabilität und deren mögliche Ursachen interessante Hinweise (Abbildung 118).

Der Referenzfilm verfügt über eine ausreichende Hydrophobierung und zeigt keinerlei Anlöse- oder Quellverhalten über den Belastungszeitraum von  $t = 90 \text{ min.}$  Die grenzflächenaktiven Komponenten sind folglich in die Matrix eingebunden. Dies steht im Gegensatz der Theorie unter [122].



Abbildung 118: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch VE-Wasser

Die Probe 2 quillt demgegenüber deutlich an, was an den Filmrändern, sowie einem flächigen Weißanlaufen festzustellen ist. Dieses Verhalten zeigt sich schon unmittelbar nach dem Eintauchen des Blechs in das Wasser. Der Film ist gegenüber einem Angriff wässriger Medien deutlich empfindlicher.

Das Verhalten der Probe 3 bestätigt das Ergebnis. Diese Systemvariante beinhaltet wieder eine Wachsseife, jedoch kein zweiwertiges Kation mehr. Angelehnt an die einfach negativ geladenen Carboxylgruppe erfolgte die Einwaage äquivalent.

Der Film von Probe 4, welche keinerlei multivalenten Kationen mehr beinhaltet, läuft bei Kontakt mit Wasser sofort weiß an. Innerhalb der ersten 5 min des Beobachtungszeitraums löst sich die Beschichtung großflächig vom Substrat. Nach etwa 10 min hat sich die Lösung feststellbar eingetrübt. Am Ende der Versuchsdauer hat die Wasserphase ein milchig-trübes Aussehen angenommen. Bei dieser Materialmodifikation reicht 60 °C warmes Wasser aus, den Film zu reemulgieren.

### 9.1.2.2 Testreihe mit alkalischem, KOH-haltigem Reiniger

Diese Testreihe soll Aufschluss über das Verhalten der Wachsfilme unter Einwirkung alkalischer Reinigungsmedien geben. Solche Reiniger werden in vielfältiger Art und Weise in der Industrie eingesetzt und spiegeln die Praxis wieder.

Alle dargestellten Filme (Abbildung 119) weisen unmittelbar nach Eintauchen in die Reinigungslösung ausnahmslos ein Weißanlaufen, analog der Proben 3 und 4 auf.

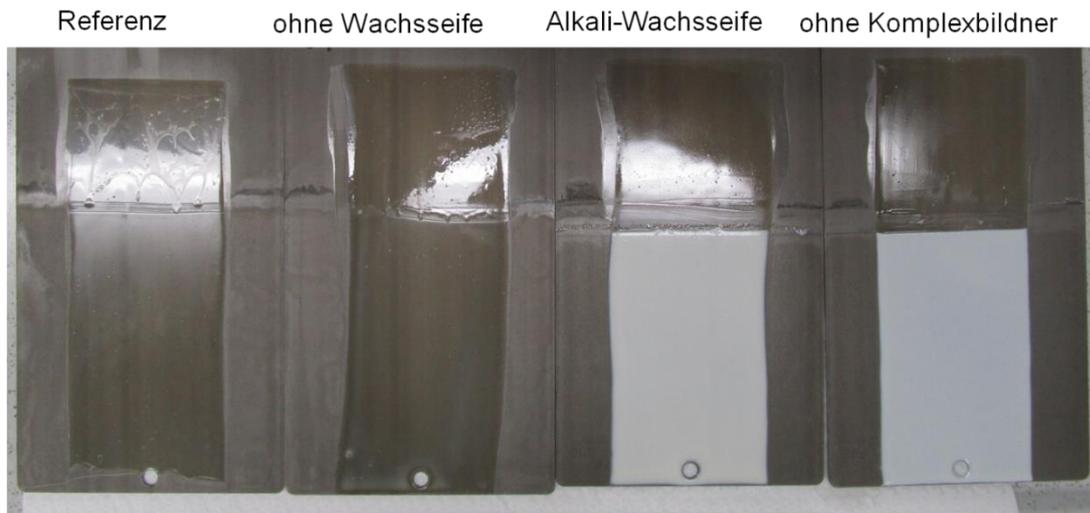


Abbildung 119: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch einen alkalischen, KOH-haltigen Reiniger. Interessanterweise zeigt die Referenz eine Empfindlichkeit gegenüber alkalischen Reinigern in Form von Ablöseerscheinungen im Bereich des Kantenumgriffs. Der Film wird infolge der Strömungsbelastung durch den Rührer nach oben hin delaminiert und zerfällt in kleine Fragmente. Eine Reemulgierung unter Eintrübung der Lösung ist nicht zu beobachten.

In der Praxis wird wachsartigen Verschmutzungen mit Reinigern im basischen pH-Bereich begegnet. Problematisch dabei ist jedoch das mangelnde Rücklösevermögen der Filmfragmente der wHRK. In koagulierter Form können diese zu Verschmutzungen von Bauteiloberflächen führen, die zu einem späteren Zeitpunkt Oberflächendefekte in der Beschichtung verursachen.

### 9.1.2.3 Testreihe mit $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung

Angelehnt an die Studie unter [126] wird ein entsprechender Versuch generiert, um die stabilisierenden Mechanismen des Korrosionsschutzwachses aufzudecken.

Die Eigenschaft der Lewis-Base  $\text{NH}_3$ , welche Koordinationsbindungen eingehen kann, ist in der Literatur erschöpfend ausgeführt. Für eine tiefer gehende Betrachtung der Grundlage und der Theorie, sei hier auf [55] verwiesen.

Einige typische Lewis-Basen sind:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  oder  $\text{CO}$

Als Lewis-Säuren lassen sich definieren:

- Verbindungen welche über ein unvollständiges Elektronenoktett verfügen, wie:  $B(CH_3)_3$ ,  $BF_3$ ,  $SO_3$ ,  $AlCl_3$
- Über polarisierte Doppelbindungen verfügende Moleküle wie beispielsweise  $CO_2$
- Verbindungen mit ungesättigter Koordination wie den Halogeniden, beispielsweise  $SiCl_4$  oder  $PF_5$
- Als Zentralatome in chemischen Komplexen fungierende Metall-Kationen

Die unter [55] aufgeführte Säure-Basen-Theorie lässt sich auf die wHRK und der draus erzeugten Filme, wie folgt übertragen.

Das System beinhaltet Lewis-Säuren in Form multivalenter Metall-Kationen aus der Gruppe der Erdalkalimetalle. Die enthaltenen Kationen verfügen über eine Koordinationszahl von 6. Sie sind in der Lage, neben zwei Anionen, noch 6 weitere Liganden koordinativ an sich zu binden. Die resultierende Struktur ist der Oktaeder.

Der Versuch soll aufzeigen, in wie weit die Filmstabilisierung durch mehrwertige Metallionen hervorgerufen wird.

Daher wird dem wässrigen Reinigungsmedium ein mittelstarker Komplexbildner in Form des einzähnigen Liganden  $NH_3$  zugegeben.

Wenn die theoretische Überlegung, und die Erkenntnisse aus [126] zutreffend sind, dann müsste die einwirkende Lewis-Base die, als Ankerteilchen fungierenden Metallionen aus dem Filmverbund lösen.

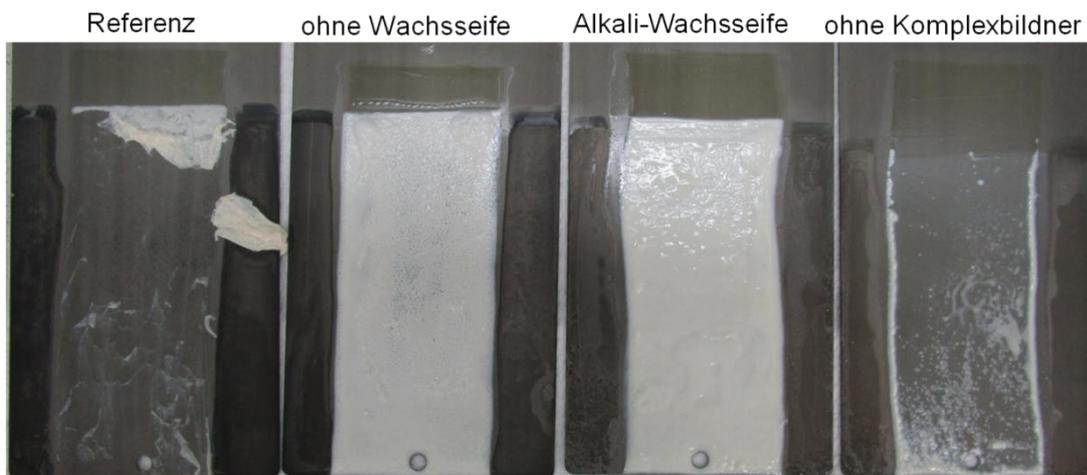


Abbildung 120: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs durch  $NH_4OH$ -Lösung

Der Referenzfilm löst sich nahezu vollständig vom Substrat (Abbildung 120). Unmittelbar nach dem Eintauchen ist das bekannte Weißanlaufen festzustellen. Damit einher geht eine rasch einsetzende und sich ausbreitende Blasenbildung. Die Blasen nehmen kontinuierlich an Größe zu, bis sie schließlich platzen und sich der Film fetzenartig im umgebenden Medium verteilt. Gegensätzlich zu den bisherigen Erfahrungen, trübt die ammoniakalische Lösung merklich ein. Es ist erstmalig ein Reemulgieren des Referenzfilms zu beobachten. Dies ist ein wesentlicher Hinweis für den Filmstabilisierungsmechanismus, da die Referenz, den höchsten Gehalt an mehrwertigen Metallionen besitzt.

Die Proben 2 und 3 verhalten sich während des Versuches nahezu identisch. Blasenbildung und Weißanlaufen reichen nicht aus den Film innerhalb des Belastungszeitraums aufzulösen. Eine verminderte Konzentration multivalenter Kationen verbessert Filmstabilität gegenüber koordinativen Angriffen.

Völlig abweichend gegenüber den bisherigen Ergebnissen, zeigt sich Probe 4. Hier trübt der Film vom Rand ein. Eine leichte Blasenbildung ist zu beobachten.

### 9.1.2.4 Einfluss der Polymerdispersion auf die Filmstabilität

Bezugnehmend auf der Basis von [126] wird eine weitere Versuchsreihe konzipiert. Diese sollte Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die Polymerdispersion an den Filmeigenschaften besitzt.

Bei der Modellierung der Strukturbildung 7.12.3 wurde den Polymerpartikeln keine direkte Rolle an der Eigenschaftsbildung der Emulsion nachgewiesen.

Eine ausführliche Beschreibung des Trocknungsverhaltens von Polymerdispersionen liefert Kapitel 8.5.1.

Da technische Polymerdispersionen meist als fertige Formulierungen am Markt erhältlich sind, stellen sie ebenfalls hoch komplexe Systeme dar. [64]

Um das bestehende System so wenig wie möglich zu verändern, wurde über den Hersteller eine völlig feststofffreie Formulierung erhalten.

Dabei handelte es sich um die reine wässrige Phase des Originalrohstoffs, welche über Ultrazentrifugation gewonnen wurde. Die zweite Probe beinhaltet die zur

Stabilisierung der Dispersion verwendeten Komponenten, entsprechend der Fertigrezeptur. Diese wird weiter als synthetische Wasserphase bezeichnet.

Beide Lösungen werden entsprechend in die Wachsschmelze eingearbeitet. Die Wassermenge reduziert sich durch den verringerten Festkörperanteil der Grundrezeptur entsprechend.

Die hier betrachteten Filme bleiben auch nach Abschluss der physikalischen Trocknung weich und klebrig. Das Filmverhalten wird analog der bisherigen Versuchsanordnung in VE-Wasser untersucht. (Abbildung 121).

wHRK mit Ultrazentrifugat



wHRK mit synth. Wasserphase



Abbildung 121: Zusammenfassende Darstellung des Filmangriffs der Copolymerisat-freien Systeme durch VE-Wasser

Über die Versuche ist kein klares Ablösen der Schichten zu beobachten. Das zähe Filmmaterial wandert scheinbar, wobei dieses Verhalten durch die Viskosität gesteuert wird. Der Film wird infolge der turbulenten Strömung des Mediums vom Substrat gezogen. Darauf lassen die keulenartigen, lokal auftretenden Wachsansammlungen schließen. Der strömungsinduzierte Abtrag ist bei der Probe mit der synthetischen Variante deutlich ausgeprägter. Beiden gemein ist die eingeschränkte Wasserfestigkeit.

Das Copolymerisat fungiert demnach als Filmstabilisator und bestätigt die aufgestellte Theorie verbesserter mechanischer Eigenschaften aus [126]. Auf den Korrosionsschutz wirken sie eher indirekt durch eine erhöhte Wasserfestigkeit der Wachsfilme.

### 9.2 Schlussbetrachtung der Ergebnisse

Als Ursache der beobachteten Phänomene der Proben 2 und 3, kann neben einer verminderten Neigung zur Komplexbildung, infolge der zunehmenden Konzentration

einwertiger Metallionen zusätzlich der pH-Wert aufgeführt werden. Aus dem Vorgang der Komplexbildung der mehrfach geladenen Metallionen, resultiert ein Verbrauch an  $\text{NH}_3$  in der Lösung. Das gleichzeitig anfallende Wasser geht in der Volumenphase auf. Damit verbunden ist eine abnehmende Kationenkonzentration in der Wasserphase, da Calcium beispielsweise bis zu 6 Lewis-Basen an sich binden kann. Dieser Konzentrationsabfall wird nun durch die wesentlich leichter löslichen, einwertigen Kationen der Alkalimetalle im Film ausgeglichen. Zurück bleibt das entsprechende Anion aus Sulfonat oder Carboxylat. Dies wird deutlich durch das starke Anlaufen der Filme infolge des Quellvorgangs, bedingt aufgrund einer Solvatisierung der geladenen Kopfgruppen der anionischen Tenside durch die umgebenden Wassermoleküle.

Die Probe 4 zeigte ein völlig differentes Verhalten zur Referenz. Während die Referenz gegenüber Wasser keine merklichen Veränderungen erkennen lässt, wird der Film von dem komplexbildnerhaltigen Medium komplett zerstört. Bei der Probe 4 waren die Beobachtungen gerade gegenläufig. Ursächlich lässt sich hierfür der unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismus einwertiger und zweiwertiger Kationen aufführen. Die Proben 2 und 3 enthalten jeweils eine Mischung unterschiedlicher Verhältnisse von ein- zu zweiwertigen Kationen. Durch die einwertigen Alkalimetallionen wird ein Konzentrationsausgleich der, für die Komplexbildung verbrauchten  $\text{NH}_3$ -Moleküle aus der  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung ermöglicht. Die Probe 4, welche lediglich einwertige Metallionen im Film enthält, verfügt über ein vermindertes Bestreben dieser Teilchen in die Lösung überzugehen. Die in der Lösung bereits vorhandenen positiven Ladungsträger, in Form der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, erzeugen eine entsprechende Ladungsdichte. Durch diese, auch als pseudo-Alkaliionen bezeichneten  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, wird eine Teilsättigung erwirkt. Damit verbunden ist ein vermindertes Aufnahmevermögen der Wasserphase von weiteren, gleichgeladenen Teilchen. Damit bleiben die Kopfgruppen entsprechend abgesättigt. Eine Solvolyse wird somit weitestgehend unterbunden.

Anhand der Ergebnisse erfolgen die stabilisierenden Einflüsse des Referenz-Films aus den Wechselwirkungsbeziehungen der Lewis-Säuren mit den Lewis-Basen weiterer Systemkomponenten. In den Fokus rücken dabei speziell die mehrwertigen Metallionen durch ihre Bindungsmöglichkeiten koordinativer Art. Somit können sich diese zum einen mit den Neutral-Liganden der nicht-ionischen Emulgatoren, oder aber auch den, in vielfältiger Art und Weise, vorliegenden Aniono-Liganden verknüpfen.

Aus den vorliegenden Löslichkeitsuntersuchungen konnte die allgemeine Annahme eines Vernetzungsgrades, nach lacktechnologischem Verständnis für den Wachsfilm, falsifiziert werden. Verschlaufungen, wie bei physikalisch trocknenden Systemen üblich, sind vorhanden. Es kommt jedoch nicht zu den, bei der Beschreibung der Trocknung von Dispersionen in Kapitel 8.5.1 aufgeführten dreidimensionalen Reaktionsprodukten. Dies stellte zu Anfang der Arbeit ein Novum dar.

Eine Betrachtung der getrockneten Wachsfilme auf Basis deren Haptik, untermauert diese Wahrnehmung. Die fertige Beschichtung verfügt gemäß der Definition wachsartiger Stoffe, über einen eher plastisch, weichen Charakter. [30] Die Ergebnisse der Cryo-REM Aufnahmen am flüssigen System lieferten in der statistisch regellosen Verteilung der Polymerkügelchen hierzu den ersten Hinweis. Sollte sich ein dreidimensionales Netzwerk während der Trocknung ausbilden, müsste dies über die Versuche des Ablöseverhaltens bestimmbar gewesen sein. Die Verfilmung über den Koaleszenzvorgang und einer damit verbundenen Interdiffusion an den Phasengrenzen der Partikel, hätte einen, nach allen Seiten stabilen Film zur Folge. Gemäß dieser Vorstellung kann eine Reemulgierung des Copolymer-haltigen Wachsfilms zu keinem Zeitpunkt erfolgen. Ein Ablösen mit einhergehender Fragmentierung der vom Substrat entfernten Filmstücke wäre zulässig, nicht aber ein weiterer Zerfall bis hin zur Bildung kolloidaler Lösungen. Die mittels Aminen neutralisierten Außenhüllen der Polymerkügelchen sind damit nicht nur elektrostatisch gegen Koagulation stabilisiert. Dadurch sind diese in der Lage, mit den mehrfachgeladenen Metallionen, koordinativ zu interagieren oder einfach nur einen Ladungsausgleich anzustreben.

Aufgrund der Komplexität des Systems ist es nicht möglich, alle in Frage kommenden Wechselwirkungsbeziehungen und Bindungsmechanismen bis ins Detail aufzulösen. Der recht einfache Versuchsaufbau hat jedoch Indizien dafür geliefert, welche Bestandteile einflussnehmend auf die Charakteristik des Wachssystems sind.

Aus den Ergebnissen der Faktoranalyse sind Parallelen zu den Mechanismen und Ursachen der Filmstabilität abzuleiten. Auch zeichneten sich Möglichkeiten ab, wie diese zu beeinflussen sind.

Abschließend soll der Versuch unternommen werden, die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, modellhaft zu veranschaulichen. Die Überlegungen dazu basieren auf

den möglichen Wechselwirkungsbeziehungen und den damit verbundenen Wirkmechanismen.

In Abbildung 122 ist die Vorstellung der Filmstabilisierung des Systems aufgrund der, in den Rohstoffen enthalten funktionellen Gruppen und Verbindungen, dargestellt. Das oktaedrische Konstrukt ist in der Realität von der W/O-Phase umschlossen, was durch die Kohlenwasserstoffketten angedeutet ist. Davon ausgehend binden die Metallionen die polaren Molekülsegmente. Damit orientieren sich die unpolaren Reste zwangsläufig in Richtung der vorwiegend organischen Matrix. Diese wird vordergründig aus den wachsartigen Bestandteilen, dem KW-Harz und dem Öl gebildet. Gerade iso-, naphthenische und aromatische Anteile dieser Rohstoffe neigen dazu raumgreifende Strukturen im Film zu erzeugen. Die dadurch entstehenden Hohlräume sind ideal geeignet das Öl darin käfigartig aufzunehmen und in Form einer Gelstruktur langfristig zu binden. [22] [29]

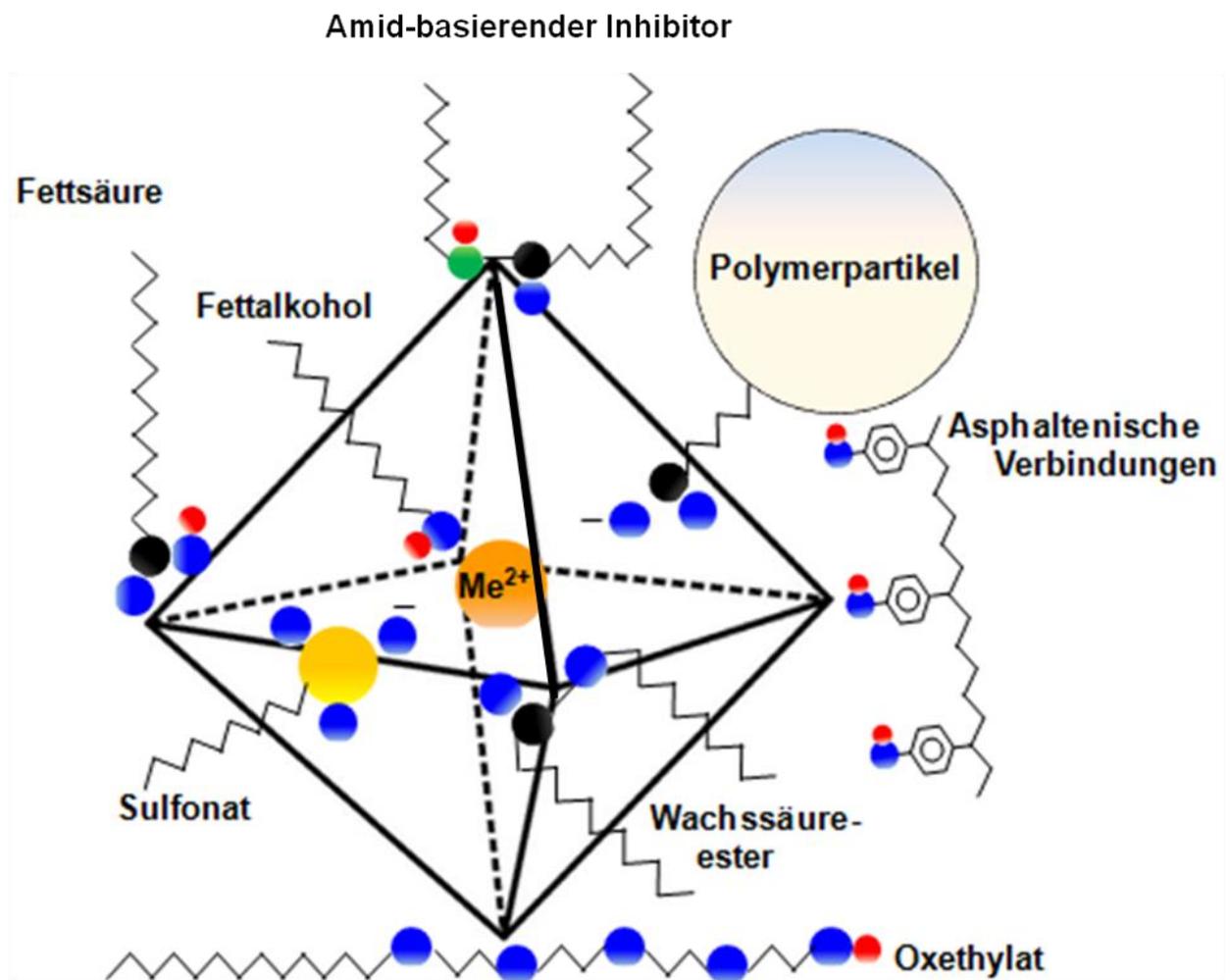


Abbildung 122: Modellvorstellung der Filmstabilisierung mit Hilfe koordinativ wirksamer, multivalenter Metallionen

## 10 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, welche Schwierigkeiten bei der Betrachtung multikomplexer Systeme auftreten bzw. wie diesen begegnet werden kann. Dies erfolgte ausgehend von der Idee, das rheologische Verhalten einer wässrigen Wachsdispersion über die Bildungsmechanismen innerer Strukturen aufzuklären und als Ursache deren Charakteristik abzuleiten.

Die alt bewährten Verfahren im Bereich der Analytik reichen für die Auflösung der hier angestrebten Fragestellung der Emulsionscharakterisierung bei weitem nicht mehr aus. Ein Methoden-Screening hat gezeigt, wie schwer das System der wHRK mit den üblichen zu verwendenden Messverfahren zu greifen ist. Auch hierbei ist der Hinweis auf eine Erprobung von Messverfahren einfachen, oder vereinfachten Systemen zulässig. Vielfach beziehen sich einige Studien auch ganz stringent auf dem klassischen Emulsionsansatz von Wasser, Öl und Emulgator. Hierbei galt es vordergründig, auf das eigentliche Problem, ansprechende Methoden und Verfahren zu finden oder sogar neue zu entwickeln.

Unter den gängigen Verfahren zeichnete sich einzig die Rasterelektronenmikroskopie als zugängliche Methode ab. Über den Einsatz der Cryo-Technik bei der Probenvorbereitung wurde es möglich, Strukturen im flüssigen Zustand zu visualisieren. Die Methode erwies sich als sehr gut geeignet, um reproduzierbare Untersuchungen an den Nassmustern vorzunehmen. Durch fixieren der Phasenorientierung konnten die Zustände nach thermischer und mechanischer Beanspruchung des Materials erfasst werden.

Entgegen der klassischen Annahme war keine Tröpfchenbildung der W/O-Phase im wässrigen Medium festzustellen. Das rheologische Verhalten der Wachsdispersion, basiert auf einer schwammartigen Struktur zweier, sich durchdringender, kohärenter Netzwerke. Aus diesen Kenntnissen wurde es möglich, die Ursachen der Strukturbildung und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität abzuleiten.

Obwohl eine ansteigende Temperatur eine Phaseninversion der O/W-Emulsion zur Folge haben müsste, wird dies bei der hier betrachteten Formulierung nicht festgestellt. Bedingt durch die zusätzliche Stabilisierung des Systems durch die verwendeten anionischen, polyvalent neutralisierten Tenside, kommt es zu keiner schlagartigen Phaseninversion bei einer bestimmten Temperatur. Die

Übergangsphase wird eher scheinbar durchlaufen. Diese Übergangsphase ist der Schlüssel für die hohe Systembeständigkeit in Bezug auf Lagerung und Temperaturen bis ca. 45 °C.

Durch die geschickte Kombination unterschiedlicher amphiphil wirksamer Komponenten über die Rezeptur ist es gelungen, die Schwächen der einen Emulgator-Gattung durch die Eigenschaften einer anderen zu kompensieren. Dieser Vorteil einer komponentenbezogenen Multiphasen-Stabilisierung stellt gleichzeitig den Nachteil und somit die Ursache der eingeschränkten analytischen Zugänglichkeit dar.

Beginnend mit der klassischen Vorgehensweise einer Systemcharakterisierung in Form einer isolierten Betrachtung, war nicht zielführend. Eine Vereinfachung der Formulierung durch Reduktion auf ihre Hauptkomponenten und eine sich daraus ergebende Ableitung möglicher Modellsysteme musste aus Gründen der mangelnden Vergleichbarkeit verworfen werden. Die sich aus diesem Ansatz ergebenden Eigenschaften, gegenüber der Referenz, zeigten eine zu große Differenz auf, weshalb neue Wege eingeschlagen werden mussten.

Typische ternäre Systeme und deren Beschreibungsmöglichkeiten sind in der Literatur zahlreich vertreten. Das Gibbs Dreieck stellt hierzu eine gute Grundlage zur Modellierung einfacher Systeme, mit bis zu drei Komponenten, dar. Eine beliebige Aufstockung der Komponenten ist mit Hilfe dieses Ansatzes daher nur begrenzt möglich.

Für die Aufgabe einer Beschreibung multikomplexer Systeme, können die klassischen Verfahren daher nur als hilfreiche Anhaltspunkte für ein neues, systematisches Vorgehen dienen.

Eine bewährte Methode aus dem großen Gebiet der Multivariablen Daten Analyse ist die Faktoranalyse, welche einen Bereich der statistischen Versuchsplanung darstellt. Unter Zuhilfenahme geeigneter Rechenprogramme lassen sich neben den Haupteffekten auch Wechselwirkungsbeziehungen erfassen und auswerten.

Die Faktoranalyse hat gezeigt, wie wichtig die Wechselwirkungsbeziehungen der einzelnen Rohstoffe untereinander sind, und in welchem komplexem Verhältnis sie zueinanderstehen müssen.

In Bezug auf die rein physikalische Trocknung wässriger Systeme, war in dieser Arbeit kein, von der bekannten Theorie abweichendes Verhalten der Wachsemulsion festzustellen. Entscheidend für das Trocknungsverhalten sind typischerweise die klimatischen äußeren Bedingungen und weniger die flüchtigen Systemkomponenten. Da der Hauptanteil der sich verflüchtigenden Bestandteile durch das Wasser charakterisiert wird, bestimmt dessen physikalisches Verhalten auch den wesentlichen Verlauf des Trocknungsvorgangs.

Bezüglich der Filmformierung und Filmfestigkeit konnte für die wHRK ein, von den klassischen lacktechnologischen Vernetzungsreaktionen, abweichender Mechanismus aufgezeigt werden. Die Filmbildung erfolgt demnach in Abhängigkeit der, in der Formulierung enthaltenen funktionellen Gruppen und deren Interaktion. Die ursprüngliche Annahme einer Filmfestigkeit der entstehenden wachsartigen Beschichtung als Ergebnis der Vernetzung der Filmbildnerkomponenten, konnte damit widerlegt werden. Die Verfilmung und Filmfestigkeit rührt in erster Linie von der Ausbildung koordinativer Strukturen her. Initiiert werden diese durch die, in der Formulierung enthaltenen zweiwertigen Erdalkali-Ionen. Dies zeigt sich in einer kompletten Reemulgierung des getrockneten Films in Komplexbildner-haltigen, wässrigen Medien.

Aus der vorliegenden Arbeit kann das System einer wHRK auf Wachsbasis als nahezu vollständig beschrieben angesehen werden. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den industriellen Maßstab, innerhalb der betrachteten Grenzen, ist demnach gegeben. Diese stellen für den Entwicklungsfortschritt solcher Formulierungen einen wesentlichen Mehrgewinn an Kenntnissen dar. Sie tragen zentral zum besseren Verständnis dieser komplexen Mehrkomponentensysteme bei.

## Literaturverzeichnis

- [1] Pfänder Chemie KG (2012): Unternehmenspräsentation
- [2] Symietz, D. (1998): Steinschlag- und Korrosionsschutz. Unterbodenschutz und Hohlraumkonservierung bei Kraftfahrzeugen, Bd. 171, Bibliothek der Technik, Landsberg a. Lech: verlag moderne industrie
- [3] Domnick J., Gruseck D., Unfried J. (2013): ZIM-Projektantrag: „Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines Beschreibungsmodells für die Bestimmung des rheologischen Verhaltens von Wachsen (Lagerung, Applikation, Trocknung) auf Grundlage sich ausbildender, innerer Strukturen“, Anlage 4
- [4] Heusch R. (1975): Emulsionen, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 10 Dentalchemie bis Erdölverarbeitung, Weinheim: Verlag Chemie, S. 449 - 473
- [5] Dörfler H.-D. (2002): Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Berlin Heidelberg: Springer
- [6] Mollet H., Grubenmann A. (2000): Formulierungstechnik-Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH
- [7] Ün E. (WS 2013/2014): Emulsionen - Vortrag im Rahmen der "Übungen im Vortragen mit Demonstrationen - Physikalische Chemie", WS 2013/14, Universität Bayreuth  
<http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/emulsionen/emulsion.htm>
- [8] Schubert H., Armbruster H. (1989): Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen. Chemie-Ingenieur-Technik, Jhg. 61(9) S. 701-711
- [9] Strey R.: Praktikumsversuch-Grenzflächenspannung  
[http://strey.pc.uni-koeln.de/fileadmin/user\\_upload/Download/Grenzflaechenspannung\\_221110.pdf](http://strey.pc.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Download/Grenzflaechenspannung_221110.pdf)
- [10] Dörfler H.-D. (1994): Grenzflächen- und Kolloidchemie, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH
- [11] Müller B., Poth U. (2009): Lackformulierung & Lackrezeptur, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co

- [12] Stubenrauch C. (2012): Emulsionen und Mikroemulsionen, Workshop Pfänder KG
- [13] Zorll U. (1998): Römpf Lexikon–Lacke und Druckfarben, Stuttgart: Thieme
- [14] Schematische Darstellung der Korrosionsvorgänge auf Eisenmetallen unter einem Wassertropfen in Rosten von Eisen (2016)  
<http://www.schule-studium.de/Chemie/Chemieunterricht/Reaktionsgleichung-Rosten-von-Eisen.html>
- [15] Lobnig R. (2009): Vorlesungsskript Korrosionsschutz HS Esslingen
- [16] Stratmann M. (2001): Atmosphärische Korrosion in Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz, Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten, Teil 1, Bd. 4, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, S. 2597 - 2646
- [17] Wüstenberg D. (2001): Temporärer Korrosionsschutz von Halbzeugen, Bauteilen und Anlagen in Kunze, E: Korrosion und Korrosionsschutz, Korrosionsschutzverfahren, Bd. 3, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, S. 1715 - 1755
- [18] Harlfinger R. (2001): Korrosion und Korrosionsschutz im Verkehrswesen in Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz, Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten, Teil 2, Bd. 5, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, S. 2975 - 2999
- [19] Goldschmidt A., H.J. Streitberger (2014): BASF Handbuch der Lackiertechnik, 2. Auflage, Hannover: Vincentz Network GmbH & Co
- [20] Produktdatenblatt Pfänder (2014): HOHLRAUMKONSERVIERUNG WÄSSRIG
- [21] Schütz W. (2007): Mineralölalphabet kompakt, Hrsg. Beratungsgesellschaft für Mineralöl-Anwendungstechnik mbH, Technischer Dienst UNITI, Hamburg
- [22] Wöhlisch K. (1975): Erdöl, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 10 Dentalchemie bis Erdölverarbeitung, Weinheim: Verlag Chemie, S. 621 - 637
- [23] Liqui Moly GmbH (2016): Alles über Motorenöle, Firmenschrift, Ulm  
[http://www.liqui-moly.de/liquimoly/mediendb.nsf/gfx/D913A75D1102FD6C12573DA00311658/\\$file/5439.pdf](http://www.liqui-moly.de/liquimoly/mediendb.nsf/gfx/D913A75D1102FD6C12573DA00311658/$file/5439.pdf)

- [25] Rehbein W. (2016): Basisflüssigkeiten für Schmierstoffe, oelheld GmbH, Stuttgart: Unternehmensbroschüre  
[http://www.oelheld.de/fileadmin/content/pages/Innovation/pdf-Wissenschaftliche\\_Berichte/Basisfluessigkeiten-fuer-Schmierstoffe.pdf](http://www.oelheld.de/fileadmin/content/pages/Innovation/pdf-Wissenschaftliche_Berichte/Basisfluessigkeiten-fuer-Schmierstoffe.pdf)
- [26] Barendrecht W., Tombs A.K., Collin G., Dunlop A. P., McKillip W. J., Wöllner J., Stoye D., Allwinn R., Griebisch E. (1976): Harze, synthetische, in: Bartholomé E., Biekert, E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 12 Fungizide bis Holzwerkstoffe, Weinheim: Verlag Chemie, S. 539 - 555
- [27] Falbe J., Regnitz M. (1992): Römpf Chemielexikon, 9.Auflage, Bd. 2, Cm-G, Stuttgart: Georg Thieme Verlag
- [28] H. Beyer; W. Walter (1998): Lehrbuch der Organischen Chemie, Stuttgart: S. Hirzel Verlag [3]
- [29] L. Ivanovszki (1954): Wachsenzyklopädie Band1, Augsburg: Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky K.G.
- [30] Ullmann G., Schmidt H. Brotz, W. Michalczyk G. Payer, W. Dietsche, W. Hohner, G. Wildgruber, J. (1983): Wachse, in: Bartholomé E., Biekert, E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 24 Wachse bis Zündhölzer, Weinheim: Verlag Chemie, S. 1 - 49
- [31] Lechner C. (2012): Wachse in Kunststoffe - nicht nur Fließverbesserung; SEMINAR FÜLLSTOFFE UND ADDITIVE IN KUNSTSTOFFEN, SÜDDEUTSCHES KUNSTSTOFF-ZENTRUM; PEINE, 06. 11. – 07.11. 2012 GERSTHOFEN
- [32] J. Falbe, M Regnitz: Römpf Chemielexikon, 9. Auflage Bd. 4, M-Pk, Georg Thieme Verlag Stuttgart,1991
- [33] Sasolwax (2012): Lieferanten Präsentation Pfinder KG
- [34] P. Elsner, P. Eyerer, Th. Hirth (2012): Domininghaus – Kunststoffe, 8. Auflage, Berlin: Springer Verlag
- [35] Lieferanteninformation (2015): Chemistry of the oxidation of higher paraffins, Pfinder KG

- [36] Costello M.T. (2008): Corrosion Inhibitors and Rust Preventatives in Leslie R. Rudnick; Lubricant Additives, Chemistry and Applications 2nd Revised edition, Boca Raton, FL: CRC Press Taylor and Francis Group, S. 420 - 431
- [37] Kaupp J., Strassberger W.: Über Amidwachse, in „Vom Wachs-Höchster Beiträge zur Kenntnis der Wachse Band II; Beitrag 12“
- [38] Bildung von Amiden (2015): Copyright © 1999-2016 Wiley Information Services GmbH  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu\\_organik/c\\_acid/carbon\\_s\\_und\\_derivate.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/c\\_acid/amidbildung/amidbildung.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/12/oc/vlu_organik/c_acid/carbon_s_und_derivate.vlu/Page/vsc/de/ch/12/oc/c_acid/amidbildung/amidbildung.vscml.html)
- [39] Buddrus J., Schmidt B. (2015): Carbonsäureamide: Grundlagen der Organischen Chemie, 5. Auflage, Berlin: de Gruyter Verlag, S. 572
- [40] Bieleman J. (1998): Lackadditive, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH
- [41] WTH Walter Thieme Handel GmbH (2007): Amidwachse – vielseitige und interessante Gleitmittel, Pressemitteilung  
<http://www.wthgmbh.de/images/PDF/PM-FP-2007-02%20-%20Amidwachse.pdf>
- [42] Baumann Mineralölvertrieb (2015): Kühlschmierstoffe Fibel 3  
<http://www.baumann-oil.de/documents/k%C3%BChlschmierstoffe%20fibel3.pdf>
- [43] Jakobke H. D., Karcher R. (2001): Lexikon der Chemie, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag
- [44] Brockhaus F. A. (2003): Der Brockhaus, Naturwissenschaft und Technik, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag.
- [45] Brachert T. (2000): Lexikon historischer Maltechniken. Quellen, Handwerk, Technologie, Alchemie (= Veröffentlichung des Instituts für Kunsttechnik und Konservierung im Germanischen Nationalmuseum; Bd. 5), München: Georg D. W. Callwey,
- [46] Firma Streichgut Hersteller von Naturfarben (2011): Merkblatt-Punisches Wachs (2016)  
<http://www.naturfarben-leipzig.de/f/STG-095-Merkblatt.pdf?x=4972>

- [47] Ochs M.J. (2007): Tadelakt Eine alte Putztechnik neu entdeckt. München: Deutsche Verlagsanstalt –DVA
- [48] J. Falbe, M Regnitz: Römpp Chemielexikon, 9. Auflage Bd. 1, A-Cl, Georg Thieme Verlag Stuttgart,1991, S. 140, 346,561
- [49] Storz E.I. (2003): Untersuchung funktioneller Parameter pharmazeutischer Hilfsstoffe mittels Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS); Dissertation der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- [50] Brock T., Groteklaes M., Mischke P. (1998): Lehrbuch der Lacktechnologie, Hannover: Curt R. Vincentz Verlag
- [51] Jens Becker, Andrew Mason: Kobaltfreie Trocknung, FARBE UND LACK, 118. Jahrgang,07/12 Hannover: Vincentzverlag S. 26 - 29
- [52] Kosswig K. (1982): Tenside, in: Bartholomé E. Biekert, E. Hellmann, H. Ley, H. Weigert, W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 22 Stähle bis Textilfärberei, Weinheim: Verlag Chemie, S. 455 - 515
- [53] Kittel H. (2001): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen,2. Auflage, Bd. 3, Stuttgart: S. Hirzel Verlag
- [54] Jönsson B., Lindmann B., Holmberg R., Kronberg B. (1998): Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Weinheim: John Wiley & Sons
- [55] Hollemann A. F., Wiberg E. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, Berlin: Walter de Gruyter Verlag
- [56] Luck W., Maier S., Hoffmann W., Kittel H., Kokott D., Hömig H. E., Böddekre W., Gilles J. (1983): Wasser, in: Bartholomé E., Biekert, E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 24 Wachse bis Zündhölzer, Weinheim: Verlag Chemie, S. 161 - 242
- [57] J. Falbe; M Regnitz (1992): Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Bd. 6, T - Z, Stuttgart: Thieme Verlag, S 4993 - 4999[4]
- [58] Nelson D. L., Cox M. (2008): in Lehninger Principles of Biochemistry, 5th Edition, WH Fremann and Company

[59] Bremser W. (2015): Amphiphile, aus Vorlesung-Kolloide und Grenzflächen, Coatings, Materials & Polymers, Department Technische Chemie der Universität Paderborn

[60] Darstellung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken an einem Wassermolekül zu seinen nächsten Nachbarn (2016)

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3D\\_model\\_hydrogen\\_bonds\\_in\\_water.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg)

[61] Darstellung des Verlaufs der Siedepunkte der Wasserstoffverbindungen der 4. und 6. Hauptgruppe (2013): aus <https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffbr%C3%BCckenbindung>, von Roland.chem - Eigenes Werk, CC0

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25565038>

[62] Darstellung des Verlaufs der Siedepunkte einfacher Kohlenwasserstoffverbindungen gegenüber ihren Alkoholen (2013):

<https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffbr%C3%BCckenbindung>, von Roland.chem - Eigenes Werk, CC0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25565038>

[63] Thieke B. (1997): Makromolekulare Chemie – Eine Einführung, 1. Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH

[64] Poth U., Schwalm R., Schwartz M. (2011): Acrylatharze, Hannover: Vincentz Network

[65] Diestler D., Eidam N., Kirchner W., Kuroпка R., Lanman A., Lutz H., Müller G., Petereit H.U., Prantl B, Schmidt-Thümmes J., Schwarzenbach E., Schwenzfeier H.-P., Sülke T., Urban D., Wiese H., Wistuba E, (1999) : in Diestler D, Wässrige Polymerdispersionen, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, S. 1 - 30

[66] Esser R. (2011): Make the right binder choice when reformulating furniture coatings to meet environmental demands, Nuplex Resins, Präsentation European Coatings Show

[67] Birnbrich P: Chemie der physikalisch trocknenden Acrylat-Klebstoffe - Präsentation (BASF)

[http://dechema.de/events\\_media/2\\_birnbirch\\_ok-p-5270.pdf](http://dechema.de/events_media/2_birnbirch_ok-p-5270.pdf) (2015)

[68] Krieger S.: Wässrige Dispersionen als Bindemittel für umweltfreundliche Innenfarben –PowerPoint Präsentation FARBEUND LACK (2015)

[69] Baumstark R., Kirsch S., Schuler B., Pfau A. (2000): Mehrphasige Polymerpartikel für lösemittelfreie Dispersionslacke FARBE & Lack 11/2000

[70] Dimmers M. (2010): Weniger Rost, mehr Umwelt; FARBE & LACK, 06/2010

[71] Ernest I. (1972): Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Wien: Springer-Verlag

[72] Sapper W.: Olefinfreie ionogene Selbstglanzemulsionen, in „Vom Wachs-Höchster Beiträge zur Kenntnis der Wachse Band II“; Beitrag 11, Vortrag DGF-Vortragstagung Karlsruhe 21.10.1963

[73] „Darstellung der Entwicklung der Basenstärke der Amine“ und „Darstellung der Entwicklung der Basenstärke der Amine“

<http://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/amines.html> (2016)

[74] Gerhard C. (19793): Petrolsulfonate, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 18 Petrolsulfonate bis Plutonium, Weinheim: Verlag Chemie, S. 1 - 2

[75] Chemtura: Calcinat<sup>TM</sup> Calcium Overbased Sulfonates Additives for Industrial Lubricants, 2006

<http://petadds.chemtura.com/Related%20Products/CalcinatTMC300CS/ChemturaCalcinatBrochure.pdf>

[76] Fish G., Ward W. C. (2012): Calcium Sulfonate Grease Formulation STLE Annual Meeting, St Louis, Missouri, USA, Lieferanten-Präsentation

[77] VERORDNUNG (EU) Nr. 528/2012: Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten, DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES;22. Mai 2012

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02012R0528-20140425&from=EN>

[78] Hensel T. (2013): Biozide, Jahrestreffen BI, BG ETEM, 02.07.2013

<https://www.bgetem.de/redaktion/arbeits-sicherheit-gesundheitsschutz/dokumente-und-dateien/branche-dp/offsetdruck/vortrag-top-8-konservierungsmittel-im-offsetdruck>

- [79] Meichsner G., Mezger T., Schröder J. (2003): Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie-Grenzflächen-Kolloide, Hannover: Vincentz
- [80] Leschonski K. (1980): Partikelmesstechnik, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H, Ley H., Weigert W.M., Weise E. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 5 Analysen- und Messverfahren, Weinheim: Verlag Chemie, S. 725 - 753
- [81] Klank D. (2006): PARTIKELWELT Aktuelle Fachbeiträge der QUANTACHROME GmbH & Co. KG
- [82] Schümann D. (2012): Analyse und Überwachung von Tensiden-Prozessparameter, Oberflächenspannung in JOT, Wiesbaden: Springer DE-Springer Fachmedien  
[http://cec-leonberg.de/fileadmin/fachbeitraege/2012\\_03\\_JOT\\_Prozessparameter%20Oberflaechenspannung.pdf](http://cec-leonberg.de/fileadmin/fachbeitraege/2012_03_JOT_Prozessparameter%20Oberflaechenspannung.pdf)
- [83] Seilnacht T. (2016): Das Phänomen der Grenzflächenspannung und die Eigenschaften von Tensiden  
<http://www.seilnacht.com/waschm/tenside.html>
- [84] Gerth C. (1980): Rheometrie, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M., Weise E. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 5 Analysen- und Messverfahren, Weinheim: Verlag Chemie, S. 755 - 777
- [85] Mezger T. (2010): Das Rheologiehandbuch, 3. Aufl., Hannover: Vincentz Network
- [86] Rose C. (1999): Stabilitätsbeurteilung von O/W-Cremes auf Basis der wasserhaltigen hydrophilen Salbe DAB 1996, Dissertation, Technische Universität Carola-Wilhelmina zu Braunschweig
- [87] Bechthold N. (2000): Polymerisation in Miniemulsion, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam
- [88] Kämpf Dr. G. (1980): Elektronenmikroskopie, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M., Weise E. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 5 Analysen- und Messverfahren, Weinheim: Verlag Chemie, S. 605 - 623

- [89] Reingruber H. (2010): Rasterelektronenmikroskopie, im Rahmen des Praktikums für Fortgeschrittene SS2010 LV 511.121  
<http://www.uni-ulm.de/physchem-praktikum/media/literatur/Rasterelektronenmikroskop.pdf> (2016)
- [90] Beispiel für die REM-Aufnahme einer O/W-Handcreme  
[http://www.werkstoffanalytik.de/uploads/RTEmagicC\\_Cryo1.jpg.jpg](http://www.werkstoffanalytik.de/uploads/RTEmagicC_Cryo1.jpg.jpg). (2014)
- [91] Stubenrauch C. (Ed.) (2008): Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives, Oxford: John Wiley & Sons
- [92] Sottmann T. (2006): MICROEMULSIONS: FROM SCIENCE TO APPLICATION in Bunsenmagazin, 6/2006, S: 163-172
- [93] Junginger H.E. (1993): Kristalline Gelstrukturen in OW Cremes, aus Henkel KGaA, Ressort Feinchemie COSPHA, SkinCare Forum, Düsseldorf  
[www.skin-care-forum.basf.com/docs/archivausgaben-1.../scf05\\_d\\_februar1993.pdf](http://www.skin-care-forum.basf.com/docs/archivausgaben-1.../scf05_d_februar1993.pdf) (2016)
- [94] Gloor M., Thoma K., Fluhr J. (2000): Dermatologische Externtherapie: Unter besonderer Berücksichtigung der Magistralrezeptur, Berlin Heidelberg: Springer
- [95] Plaß J.T.N. (2001): NMR-Studien an grenzflächenaktiven Verbindungen in kosmetisch relevanten Systemen, Dissertation, der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
- [96] Schulz G. (2012): Grenzflächen, Vorlesungsskript im Modul Kolloide, Fakultät Angewandte Chemie der Hochschule Reutlingen
- [97] DLR (2006): Ternäre Systeme – Dreistoffsysteme, Institut für Materialphysik im Weltraum  
<http://www.dlr.de/mp/Portaldata/22/Resources/lehveranstaltungen/Dreistoffsysteme-HetGleich-k.pdf>
- [98] Babick F. (2004): Schallspektroskopische Charakterisierung von submikronen Emulsionen, Dissertation an der Technischen Universität Dresden
- [99] Preu H. (2001): Licht- und Neutronenstreuexperimente an kationischen Tensiden Dodecyltrimethylammoniumbromid, Dissertation, an der Universität Regensburg

- [100] Egger H. (2003): Struktur und elastische Eigenschaften lyotroper Mesophasen von Blockcopolymeren unter dem Einfluss kationischer Tenside, Dissertation an der Technischen Universität Berlin
- [101] Lange J., Jochimke H. (1965): Einfluss der Emulgierbedingungen auf die Qualität anionischer Wachsemulsionen, in „Vom Wachs-Höchster Beiträge zur Kenntnis der Wachse Band II; Beitrag 11“ Vortrag DGF-Vortragstagung Münster/Westfalen 11.10.1963
- [102] Rössler A. (2011): Lackentwicklung mit statistischer Versuchsplanung, Hannover: Vincentz Network
- [103] Ansorge S. (20105): Einblicke in die statistische Versuchsplanung und ihre Anwendung zur Lackentwicklung mittels Hochdurchsatzanlage, Vortrag, 11. „Stuttgarter Branchentreff: Farbe - Lack - Oberfläche“ am 07.05.2015 in Esslingen
- [104] Kleppmann W. (2001): Taschenbuch Versuchsplanung-Produkte und Prozesse optimieren, von Brunner, F. J., 2. Auflage, München: Hanser Verlag
- [105] Minitab® 17: Erste Schritte mit Minitab 17, Einführungshandbuch Minitab [http://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/getting-started/Minitab17\\_GettingStarted-de.pdf](http://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/getting-started/Minitab17_GettingStarted-de.pdf) (2016)
- [106] Hofmann M. (2011): Entwicklung und Validierung eines Bewertungsmodells für Projekte der statistischen Versuchsplanung, Dissertation an der Technischen Universität Berlin
- [107] Wirtz M., Nachtigall C. (2004): Statistische Methoden für Psychologen, Bd. 1 + 2, Taschenbuch 3. Auflage, Weinheim: Beltz Juventa Verlag,
- [108] Müller G. (2012): 100 Jahre IQ – Charles Spearman und „g“, <http://scilogs.spektrum.de/hochbegabung/100-jahre-iq-charles-spearman-und-g/> (2016)
- [109] Software bezogene Erläuterungen und Darstellung der Grundlagen, <http://support.minitab.com/de-de/minitab/17/> (2016)

- [110] Giger B. (2004): Design of Experimentes-Eine Einführung in die statistische Versuchsplanung (DoE), TQU AG, Winterthur  
[http://www.tqu-group.com/we-dokumente/Themen/dokumente\\_themen/doedownload.pdf?r=703685689](http://www.tqu-group.com/we-dokumente/Themen/dokumente_themen/doedownload.pdf?r=703685689)
- [111] Mischke P. (2007): Filmbildung, Vincentz Network GmbH & Co
- [112] Nuñez Vega A.-M. (2015): Simulation von Trocknungsprozessen empfindlicher biologischer Güter unter Berücksichtigung instationärer Randbedingungen, Dissertation an der Universität Kassel
- [113] Gnielinski V., Mersmann A., Thurner F. (1993): Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Braunschweig: Vieweg Verlag
- [114] Lamprecht J. (1980): Ein neues Filmbildungskriterium für wässrige Polymerdispersionen, Colloid & Polymer Science 1980, S. 960 - 967, Springer International Publishing AG, Part of Springer Science + Business Media
- [115] Distler D., Kaning G. (1978): Feinstruktur von Polymeren aus wässriger Struktur, Colloid & Polymer Science, 1978, S.1052-1060, Springer International Publishing AG, Part of Springer Science + Business Media
- [116] Pohl K (2014): Zur Rolle von Kohäsion und Elastizität bei der Filmbildung aus Polymerdispersionen, Dissertation an der Technischen Universität Clausthal
- [117] Ondratschek D., Schneider M., Vogelsang H. (2001): Forcierung des Wasserlackeinsatzes durch neue Trocknungsverfahren, Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Universität Stuttgart Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF)
- [118] Brinkmann F. (2011): Lacktrocknungsvorgänge auf dreidimensionalen Geometrien – Simulation und Experiment, Dissertation, an der Technischen Universität Darmstadt
- [119] Brinkmann F. (2010): Teilbericht des Instituts Technische Thermodynamik der Technischen Universität Darmstadt, in Scheibe, A.: Simulation der instationären Lacktrocknung bei dreidimensionalen Bauteilen, Abschlussbericht des BmBF-Projektes Simulation Lacktrockner SiLat  
[http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RI05190-5195\\_-\\_Abschlussbericht.pdf](http://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RI05190-5195_-_Abschlussbericht.pdf) (2016)

- [120] Hellmann R. (2004): Trocknung von wasserverdünnbaren Lacksystemen mit entfeuchteter Luft, Diplomarbeit, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
- [121] Mintzlaff J. (1999): Trocknungsmechanismen bei der Dispersionslackierung, Fortschritts-Bericht, VDI Reihe 3, Nr. 614; Düsseldorf: VDI-Verlag
- [122] Jahr T. (2002): Untersuchung der Filmbildung aus Polymerdispersionen mit Hilfe der forcierten Rayleighstreuung, Dissertation an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
- [123] Pakusch J. (2011): Organische Bindemittel, BASF SE, GKD/C - B00167056 Ludwigshafen  
<http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2011/w5/w5.html> (2006)
- [124] HYGREX Labortrockner LBT 2500  
<http://www.hygrex.de/labortrockner-lbt-2500/> (2015)
- [125] Kulinski R. (2015): Untersuchungen zur Verkürzung der materialspezifischen Trocknungszeit der wässrigen Hohlraumkonservierung, Master-Thesis, Fakultät Angewandte Chemie der Hochschule Reutlingen
- [126] Malitschek O., Mader F. (1963): Wirkung und Anwendung komplexbildender Metalle in Wachsfilmern, in „Vom Wachs-Höchster Beiträge zur Kenntnis der Wachse Band II; Beitrag 12“, DGF-Vortragstag
- [127] Backhaus K., Erichson B., Plinke W., Weiber R (2013): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. Berlin u. a., 13. Auflage, ISBN 978-3-642-16490-3
- [128] Falbe J., Regnitz M: Römpp Chemielexikon, 9. Auflage Bd. 3, H-L, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1991, S. 2477 – 2478
- [129] Entenmann M., Schauer T., Eisenbach C.D., Öchsner W.: „Verfahren zum Beschichten von Substratoberflächen“, EP1419202A1
- [130] Entenmann M., Schauer T., Eisenbach C.D., Öchsner W.: „Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten“, EP1419201B1

- [131] Entenmann M., Schauer T., Eisenbach C.D.: „Verfahren zum Beschichten von Substratoberflächen mit LCST-Polymeren“, US6686046
- [132] Henzel C. (2014): „Methodenentwicklung zur Untersuchung des Strukturaufbaus an wässrigen Hohlraumkonservierungen“, Master-Thesis, Studiengang Lackingenieurwesen der Hochschule Niederrhein in Krefeld
- [133] Becker F. (1980): Thermisch – kalorische Messverfahren, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M., Weise E. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 5 Analysen- und Messverfahren, Weinheim: Verlag Chemie, S. 791 - 796
- [134] Gerth C. (1980): Thermisch – kalorische Messverfahren, in: Bartholomé E., Biekert E., Hellmann H., Ley H., Weigert W.M., Weise E., Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Aufl. Bd. 5 Analysen- und Messverfahren, Weinheim: Verlag Chemie, S. 755 - 777