

Herstellung von hohlen mineralischen Strukturen auf der Basis von Hefezellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Daniel Weinzierl
aus Ortenburg
2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2006 bis Oktober 2008 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kunz an der Papiertechnischen Stiftung München.

Promotionsgesuch eingereicht am: 17.November 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 18.Dezember 2008

Prüfungsausschuß:	Prof. em. Dr. Dr. h.c. J. Barthel	(Vorsitzender)
	Prof. Dr. W. Kunz	(1. Gutachter)
	Prof. Dr. H. Motschmann	(2. Gutachter)
	Prof. Dr. A. Pfitzner	(3. Prüfer)

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Einleitung	3
2.1. Papierherstellung	3
2.1.1. Überblick	3
2.1.2. Streichen von Papier	4
2.2. Neue Anforderungen an das Papier	9
2.3. Herstellung von Hefen und Hefeprodukten	10
2.3.1. Backhefeproduktion und Hefetypen	10
2.3.2. Hefeextrakt und Extraktionsverfahren	11
2.3.3. Hefezellhüllen	11
2.3.4. Hefeverkapselung	13
2.4. Hefen als Template zur Herstellung von Hohlkörpern	13
2.4.1. Aufbau der Zelle und der Zellwand	13
2.4.2. Mechanismen der Kationenbindung an Zelloberflächen	15
2.5. Keimbildungstheorie und Kristallisationsmodelle	16
2.5.1. Klassische Keimbildungstheorie	16
2.5.2. Das LaMer-Modell	22
2.5.3. Kristallisation – Neuere Erkenntnisse	23
2.6. Fällungs- und Beschichtungsverfahren aus der Literatur	29
2.6.1. Fällung von Bariumsulfat	29
2.6.2. Fällung von Calciumcarbonat	29
2.6.3. Fällung von Siliziumdioxid	32
2.6.4. Beschichtungs- und Herstellungsmöglichkeiten von Hohlkörpern	35
2.7. Eigenschaften und Verwendung von Hohlpigmenten	38
2.7.1. Beispiele kommerziell verfügbarer Mikrohohlkugeln und deren Anwendungen	38
2.7.2. Hohlpigmente in der Papierindustrie	38
3. Material und Methoden	43
3.1. Chemikalien und Materialien	43
3.2. Messverfahren	43
3.2.1. Partikelgrößenverteilung	43
3.2.2. Zeta-Potential	44
3.2.3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	44

3.2.4.	Thermogravimetrische Analyse	44
3.2.5.	Pulverdiffraktometrie	45
3.2.6.	Dichte	45
3.2.7.	Abrasion	45
3.2.8.	Viskosität der Streichfarben	46
3.2.9.	Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben	47
3.2.10.	Papierdicke	47
3.2.11.	Papierrauhigkeit nach PPS	48
3.2.12.	Glanz	48
3.2.13.	Weißgrad und Opazität	49
3.2.14.	Bestimmung des Lichtstreuungskoeffizienten	49
3.2.15.	Bedruckbarkeitsprüfungen	50
3.3.	Sonstige Methoden	52
3.3.1.	Streichfarbenherstellung	52
3.3.2.	Durchführung der Streichversuche	52
3.3.3.	Satinage der gestrichenen Papiere	54
4.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	55
4.1.	Untersuchung der Hefezellstämme	55
4.1.1.	Ladungsträger in der Hefezellwand	55
4.1.2.	Fixierung der Hefezellen	56
4.1.3.	Zellinhaltsstofftransport aus der Zelle	57
4.1.4.	Zellintegrität nach Autolyse/Plasmolyse	57
4.1.5.	Abnahme des Zeta-Potentials nach Autolyse/Plasmolyse	59
4.1.6.	Belastbarkeit der Hefezellhüllen durch thermische Prozesse	59
4.1.7.	Zusammenfassung	61
4.2.	Beschichtung von Hefezellen mit Bariumsulfat	61
4.2.1.	Durchführung	61
4.2.2.	BaSO ₄ -Fällung ohne Eduktüberschuss	62
4.2.3.	BaSO ₄ -Fällung mit Eduktüberschuss	63
4.2.4.	Zusammenfassung der Fällungsversuche mit Bariumsulfat	65
4.3.	Beschichtung mit Calciumcarbonat	66
4.3.1.	Durchführung	66
4.3.2.	Fällung mit CaCl ₂ und Na ₂ CO ₃ als Edukte	66
4.3.3.	Fällung von CaCO ₃ mit Ammoniumcarbonat als CO ₂ -Quelle	71
4.3.4.	PCC-Verfahren mit Calciumhydroxid und CO ₂ als Edukt	75
4.3.5.	Zusammenfassung der Fällungsexperimente mit Calciumcarbonat	83
4.4.	Beschichtung mit Siliziumdioxid	83
4.4.1.	Durchführung	83
4.4.2.	Stabilität der Hefezellen in Ethanollösung	84
4.4.3.	Einfluss der TEOS Konzentration	85
4.4.4.	Einfluss des Verhältnisses Wasser/Alkohol	86

4.4.5. Zusammenfassung	89
4.5. Charakterisierung der beschichteten Hefezellen	90
4.5.1. Pulverdiffraktometrie (XRD)	90
4.5.2. Zeta-Potential	93
4.5.3. Dichte	93
4.5.4. Thermische Stabilität der Hefepigmente	94
4.5.5. Charakterisierung der hergestellten Hefeholzpigmente als Streich- pigment für die Papierindustrie	101
4.5.6. Zusammenfassung der Pigmentuntersuchungen	107
4.6. Herstellung von Streichfarben	107
4.6.1. Streichfarbenrezepturen	108
4.7. Eigenschaften der Streichfarben	109
4.7.1. Streichfarbenviskosität	109
4.7.2. Wasserrückhaltevermögen	111
4.7.3. Zusammenfassung der Streichfarbeneigenschaften	112
4.8. Papierprüfung der gestrichenen Papiere	112
4.8.1. Dicke	112
4.8.2. Opazität der gestrichenen Papiere	114
4.8.3. Weißgrad der gestrichenen Papiere	116
4.8.4. REM-Querschnitte	118
4.8.5. Papierglanz	119
4.8.6. Glätte der gestrichenen Papiere	120
4.8.7. Zusammenfassung der Papierprüfungen	121
4.9. Druckprüfungen der gestrichenen Papiere	122
4.9.1. Geprüfte Papiere	122
4.9.2. Rupftest	122
4.9.3. Wegschlagtest	122
4.9.4. Zusammenfassung der Druckprüfungen	124
5. Zusammenfassung und Ausblick	125
5.1. Überprüfung der Ausgangsthese	125
5.2. Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten	128
A. Bestimmung des Lichtstreuungskoeffizienten	130
A.1. Herleitung der Kubelka-Munk-Formeln	130
A.2. Experimentelle Vorgehensweise	133
B. Publikationen und Vorträge	134
B.1. Publikationen	134
B.2. Vorträge	134
Literaturverzeichnis	136
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	150

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung der Vorgehensweise	2
2.1. REM-Aufnahmen von Papieroberflächen und Papierquerschnitten .	5
2.2. Streichpigmentverbrauch in Europa in den Jahren 1980 bis 2000 . .	8
2.3. Aufbereitungstechnologien mineralischer Gesteine	8
2.4. Entwicklung der mittleren flächenbezogenen Masse von gestrichenen Papieren in den Jahren 2003 bis 2005	9
2.5. Lichtstreuung an den Phasengrenzen eines (luftgefüllten) Hohlpig- mentes	10
2.6. Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der Zellwand einer Hefezelle	12
2.7. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Hefezellen, Balkenlänge ent- spricht 20µm	14
2.8. Schematische Struktur einer Hefezelle und ihrer Zellwand	14
2.9. Energiediagramm zur Erklärung des Nukleierungsprozesses	19
2.10. Verlauf der Konzentration und der Größe bzw. Anzahl der Teilchen im Verlauf einer Fällungsreaktion	22
2.11. Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems mit Mischbarkeits- lücke	25
2.12. Kristallisationspfade unter thermodynamischer und kinetischer Kon- trolle	27
2.13. Mechanismus einer SN ₂ Reaktion	33
2.14. Schematische Darstellung der Polymerisation von Kieselsäure	34
2.15. Schematische Darstellung eines Hohlkugelpigmentes	40
3.1. AT1000 der Firma Einlehner zur Bestimmung der Abrasion von Pig- menten	46
3.2. Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens nach SD Warren	47
3.3. Prüfbau-Probedruckmaschine	51
3.4. Laborhandraketelgerät	53
3.5. Zweiwalzenlaborkalander	53
4.1. Zeta-Potentiale von nativen Hefezellen und CaCO ₃	56
4.2. Aufbau der Autolyseeinrichtung	57
4.3. Zellentleerung: Verhältnis Assimilierbarer/Gesamt-Stickstoff	58

4.4. Anreicherung der Zellwandbestandteile Glucan/Mannan	58
4.5. Zeta-Potential verschiedener Hefen nach Autolyse/Plasmolyse	60
4.6. REM-Aufnahmen von frisch autolysierten und sprühgetrockneten Hohlzellen	60
4.7. Fällung von Bariumsulfat ohne Eduktüberschuss	63
4.8. Fällung von Bariumsulfat mit Überschuss einer Fällungskomponente während der Reaktion	64
4.9. Zeta-Potential von Bariumsulfat als Funktion der Ba^{2+} -Konzentration	65
4.10. Teilchengrößenverteilung und REM-Aufnahme der Hefezellen in Ab- hängigkeit von der Rührzeit	68
4.11. Fällungsversuche mit Calciumchlorid und Natriumcarbonat bei un- terschiedlichen Calciumkonzentrationen	69
4.12. Glatte Hülle von Calciumcarbonat um Hefezellen durch Einsatz von Polyacrylat als Fällungsadditiv	70
4.13. Glatte Hülle von Calciumcarbonat um Hefezellen durch Einsatz von Polyacrylat als Fällungsadditiv	73
4.14. Ausgefälltes Calciumcarbonat bei Fällungsreaktionen mit Ammoni- umcarbonat als CO_2 -Quelle und Calciumhydroxid als Edukt ohne Polyacrylatzugabe	74
4.15. Mit Calciumcarbonat umhüllte Hefezellen, hergestellt unter Verwen- dung von Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle und Calciumhydroxid als Edukt mit Polyacrylatzugabe	75
4.16. Temperatur- und pH-Wert Verlauf während der PCC-Fällung	77
4.17. Mit PCC-Kristalliten umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC- Prozess mit einer Starttemperatur von 12°C	78
4.18. Mit PCC-Würfeln umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC- Prozess mit einer Starttemperatur von 4°C	78
4.19. Mit PCC umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess mit einer Starttemperatur von 50°C	79
4.20. Mit PCC umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess bei Raumtemperatur mit Zugabe von Polyacrylat	80
4.21. Anteil der in Lösung vorliegenden Calciumspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert	82
4.22. Partikelgrößenverteilung von Hefezellen in einer Ethanol/Wasser-Misch- ung in Abhängigkeit von der Rührzeit	85
4.23. Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen mit unterschiedlichen TEOS- Konzentrationen	87
4.24. Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/Methanol = 1:2, 1:1 und 2:1 als Lösungsmittel	88
4.25. Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/Ethanol = 1:2, 1:1 und 2:1 als Lösungsmittel	88

4.26. Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/ <i>n</i> -Propanol = 1:2 als Lösungsmittel	88
4.27. Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Bariumsulfat .	90
4.28. Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Siliziumdioxid	91
4.29. Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Calciumcarbonat bei Temperaturen unter 40°C	91
4.30. Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Calciumcarbonat bei einer Temperatur von 50°C	92
4.31. ζ -Potential verschieden beschichteter Hefepigmente	92
4.32. Dichtewerte verschieden beschichteter Hefepigmente	93
4.33. Thermogramm von mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen . . .	94
4.34. Thermogramm von mit PCC beschichteten Hefezellen	96
4.35. Thermogramm von mit Siliziumdioxid beschichteten Hefezellen . . .	98
4.36. Mit PCC beschichtete Hefezellen nach der TGA	99
4.37. Mit PCC beschichtete Hefezellen vor und nach einer thermischen Behandlung bei 550°C	100
4.38. Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen nach einer thermischen Behandlung bei 910°C	100
4.39. Lichtstreuungskoeffizient verschiedener SiO ₂ beschichteter Hefepigmente als Funktion der TEOS Konzentration	104
4.40. Lichtstreuungskoeffizient verschiedener SiO ₂ beschichteter Hefepigmente	105
4.41. Lichtstreuungskoeffizient als Funktion des Bindemittelgehalts	106
4.42. Viskosität von Streichfarben mit 100 Teile Hefehohlpigment	110
4.43. Viskosität von Streichfarben in Abhängigkeit des Anteils an PCC-beschichtetem Hefepigment	110
4.44. Wasserrückhaltevermögen (WRV) der Streichfarben	111
4.45. Dicke der Papiere, die mit unterschiedlichen Hefehohlpigmenten gestrichen wurden.	113
4.46. Dicke der Papiere, die mit unterschiedlichen Anteilen an Hefehohlpigmenten gestrichen wurden.	113
4.47. Opazität verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere	114
4.48. Opazitätsentwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an PCC-beschichtetem Hefepigment	115
4.49. Weißgrad verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere	116
4.50. Weißgrad gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an Hefepigmenten	117
4.51. REM-Querschnitte der Papiere	118
4.52. Glanz verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere	119

4.53. Glanzgradentwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an PCC-beschichtetem Hefepigment	120
4.54. Glätteentwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an beschichteten Hefepigmenten	121
4.55. Entwicklung der Farbdichte gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an beschichtetem Hefepigment	123
A.1. Vereinfachte Darstellung zur Absorption und Streuung in einer infinitesimal dicken Schicht zur Herleitung der Kubelka-Munk-Gleichungen	131

Tabellenverzeichnis

2.1. Verschiedene kommerziell verfügbare Mikrohohlkugeln	39
2.2. Verschiedene Patente zur Herstellung und/oder zum Einsatz von Hohlpigmenten in der Papierindustrie	42
4.1. Zeta-Potential verschiedener Hefetypen	55
4.2. Überblick über die Ergebnisse der Fällungsversuche mit Bariumsulfat	65
4.3. Überblick über die Ergebnisse der Fällungsversuche mit Calciumcar- bonat	84
4.4. Überblick über die Reaktionsbedingungen bei den Beschichtungsver- suchen mit Siliziumdioxid	86
4.5. Überblick über die Fällungsversuche mit unterschiedlichen Verhält- nissen von Wasser zu verschiedenen Alkoholen	87
4.6. Berechnung des theoretisch erwarteten Glührückstandes	97
4.7. Überblick über Abrasionswerte verschiedener typischer Streichpig- mente	101
4.8. Überblick über die Weißgrade verschiedener typischer Streichpigmente	102
4.9. Überblick über die Pigmentzusammensetzung der Streichfarben der Vorversuche	108
4.10. Überblick über die Pigmentzusammensetzung der verschiedenen Streich- farben	109

1. Motivation und Zielsetzung

Hochwertige Druckpapiere werden zur Verbesserung des Druckbildes und zur Erzeugung eines gewissen Glanzes meist mit einer mineralischen Pigmentdispersion beschichtet. Die Papierindustrie bezeichnet diesen Prozess als Streichen, die verwendeten weißen Pigmente als Streichpigmente. Die Beschichtung mit den Pigmenten egalisiert die raue Papieroberfläche und stellt durch die Pigmentgrößenverteilung ein Substrat dar, das je nach Druckverfahren hinsichtlich Porosität und anderer Oberflächeneigenschaften anpassbar ist.

Der Trend in der Papierindustrie geht dabei zu immer weiteren Reduzierungen des Strichgewichtes, um Ressourcen und Kosten zu sparen, wobei die Papiereigenschaften (vor allem Weißgrad und Opazität) jedoch zumindest gleich bleiben oder sich sogar verbessern sollen. Ein weiterer Trend zielt auf die Erzeugung eines hohen Volumens hin, wodurch die Griffigkeit oder Haptik positiv beeinflusst wird.

Eine Erhöhung des Papiervolumens durch eine dickere, jedoch leichtere Strichschicht folgt diesen beiden Trends und bringt weitere, vor allem auch ökonomische Vorteile mit sich. Durch Hohlräume in der Strichschicht oder im Pigment wird die Anzahl licht streuender Phasengrenzen erhöht. Durch eine höhere Lichtstreuung steigen Weißgrad und Opazität an, so dass es möglich ist, entweder ein Papier mit verbesserten optischen Eigenschaften herzustellen oder bei gleichen optischen Eigenschaften die Strichdicke und damit den Rohstoffeinsatz zu reduzieren und gleichzeitig das Papiervolumen zu erhöhen.

Durch den Einsatz von Hohlpigmenten ist es möglich, Papiere mit höherer Opazität und höherem Volumen herzustellen. Kommerziell verfügbare Hohlpigmente (z.B. aus Polystyrol) werden in der Papierindustrie in einigen Spezialanwendungen eingesetzt, ihre Herstellung ist jedoch aufwändig und die Produkte sind somit relativ teuer.

Ausgehend von der These, dass durch den Einsatz von Hohlpigmenten als Streichpigment in der Papierindustrie die Opazität und das Volumen gestrichener Papiere verbessert werden können, sollen hohle Pigmente durch die Bildung einer minerali-

schen Schicht an oder in der Oberfläche von Hefezellen erzeugt werden. Dafür sollen großtechnisch herstellbare Hefen als geeignete hohle Trägermaterialien untersucht und gegebenenfalls so modifiziert werden, dass sie als kleinzellige Kristallisationskerne für die Herstellung der mineralisierten Pigmenthohlkörper dienen können. Nach der Entwicklung geeigneter Beschichtungsverfahren sollen die hergestellten Hohlpigmente auf ihre Eignung als Streichpigment in der Papierindustrie untersucht werden.

Für die Beschichtung der Hefezellen wurden drei Mineralien ausgewählt, die in der Papierindustrie als Streichpigmente verwendet werden, Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Siliziumdioxid.

Mit diesem neuen, biomimetischen Ansatz sollen teure Mineralien auf günstige, hohle Strukturen aufgebracht werden, um kostengünstige hohle Pigmente herstellen zu können, die die Papiereigenschaften verbessern und eine Einsparung von Rohstoffen ermöglichen.

Die Durchführung des Forschungsvorhabens kann wie folgt zusammengefasst werden (siehe auch Abbildung 1.1):

- Herstellung und Charakterisierung der hohlen Trägermaterialien (Hefe)
- Synthese der Pigmente unter Nutzung der Hefezellen als Template
- Bewertung der hergestellten Pigmente mit Hinblick auf die Ausgangsthese der Papieranwendung

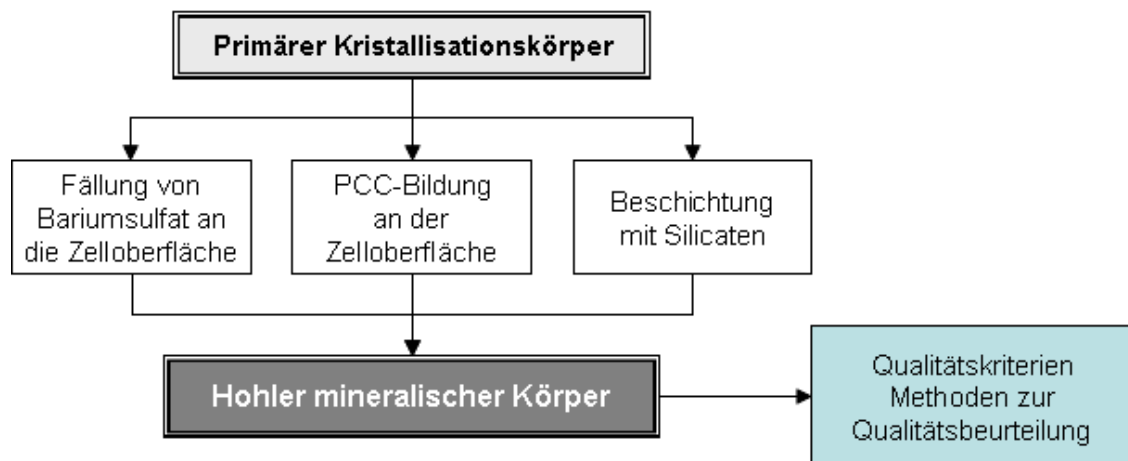


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

2. Einleitung

2.1. Papierherstellung

2.1.1. Überblick

Papier wird nach DIN 6730 bzw. ISO 4046 definiert als „flächiger, im Wesentlichen aus Fasern meist pflanzlicher Herkunft bestehender Werkstoff, der durch Entwässerung einer Faserstoffaufschwemmung auf einem Sieb gebildet wird. Dabei entsteht ein Faserfilz, der anschließend verdichtet und getrocknet wird.“

Aus dieser Definition sind die wesentlichen Schritte der Papierherstellung ableitbar:

- Herstellen einer Faserstoffsuspension
- Entwässerung auf einem Sieb, Blattbildung
- Pressen (Entwässerung, Verdichtung)
- Trocknen
- Oberflächenveredelung
- Ausrüstung von Papier

Als Faserstoffquellen werden vor allem Holz und Altpapier verwendet. Das Holz wird dabei zerkleinert und aufgeschlossen, man unterscheidet Holzstoff und Faserstoff wobei letzterer von Lignin befreit wurde. Die letzten beiden Punkte werden in der allgemeinen Definition nicht erwähnt, sie stellen aber einen wesentlichen Bereich in der Papierherstellung dar. Nach der Blattbildung wird die Papieroberfläche im Veredelungsschritt mit Mineralschichten bedeckt (sog. Papierstreichen, siehe [2.1.2](#)) mit dem Ziel die Druckqualität zu erhöhen. Der letzte Schritt der Papierherstellung, die sog. Ausrüstung von Papier, umfasst das Rollen, Feuchten, Schneiden/Formatieren, mechanische Oberflächenbehandlungen (Glättung, Kalandrierung), Sortierung, Zählen und Verpacken des Papiers.

2.1.2. Streichen von Papier

Hochwertige Druckpapiere werden zur Verbesserung des Druckbildes und zur Erzeugung eines gewissen Glanzes meist mit einer mineralischen Pigmentdispersion beschichtet. Die Papierindustrie bezeichnet diesen Prozess als Streichen, die verwendeten weißen Pigmente als Streichpigmente.

Vor allem für eine besonders bildscharfe, naturgetreue Wiedergabe von Druckvorlagen im Mehrfarbendruck werden bevorzugt gestrichene Papiere eingesetzt. Betrachtet man die Oberfläche eines ungestrichenen Papiers und vergleicht sie mit der Oberfläche eines gestrichenen Papiers (siehe Abbildung 2.1), so wird deutlich, warum hochwertige Druckpapiere gestrichen, d.h. mit einer Schicht aus Mineralien versehen werden. Auf der Oberfläche von ungestrichenem Papier sind deutlich die Fasern erkennbar, aus denen das Papier hergestellt wurde. Die Oberfläche ist uneben und besitzt viele große Poren. Beim Bedrucken einer solchen Oberfläche wird viel Druckfarbe in das Innere des Papiers „gesaugt“.

Da die Strichschicht aus im Vergleich zu den Fasern feinteiligen Pigmentteilchen besteht, füllt der Strich die Unebenheiten der Papieroberfläche aus. Gestrichene Papiere weisen daher eine gleichmäßige, glatte und feinporige Oberfläche mit definierter Kapillarität auf, die einen geringeren Druckfarbenverbrauch mit sich bringt. Die gleichmäßige Oberfläche mit mikroskopisch gleichen Strukturen führt dazu, dass die Druckfarbe weder stark in das Papiergefüge eindringt noch an der Oberfläche „verläuft“ – das Druckbild ist scharf, die Farben brillant und der Druckglanz hoch. Weiterhin werden die Opazität, der Glanz und der Weißgrad der Papiere durch den Strichauftrag verbessert. Gestrichene Papiere weisen gegenüber ungestrichenen Papieren eine Reihe von Vorteilen auf:

- Bessere Bedruckbarkeit durch
 - gleichmäßigere Oberfläche
 - höhere Opazität
 - höheren Glanz
 - höhere Weiße
- geringerer Verbrauch an Druckfarben
- Reduzierung der flächenbezogenen Masse durch
 - Einsparung von Faserstoff
 - geringere Kosten für Pigmente

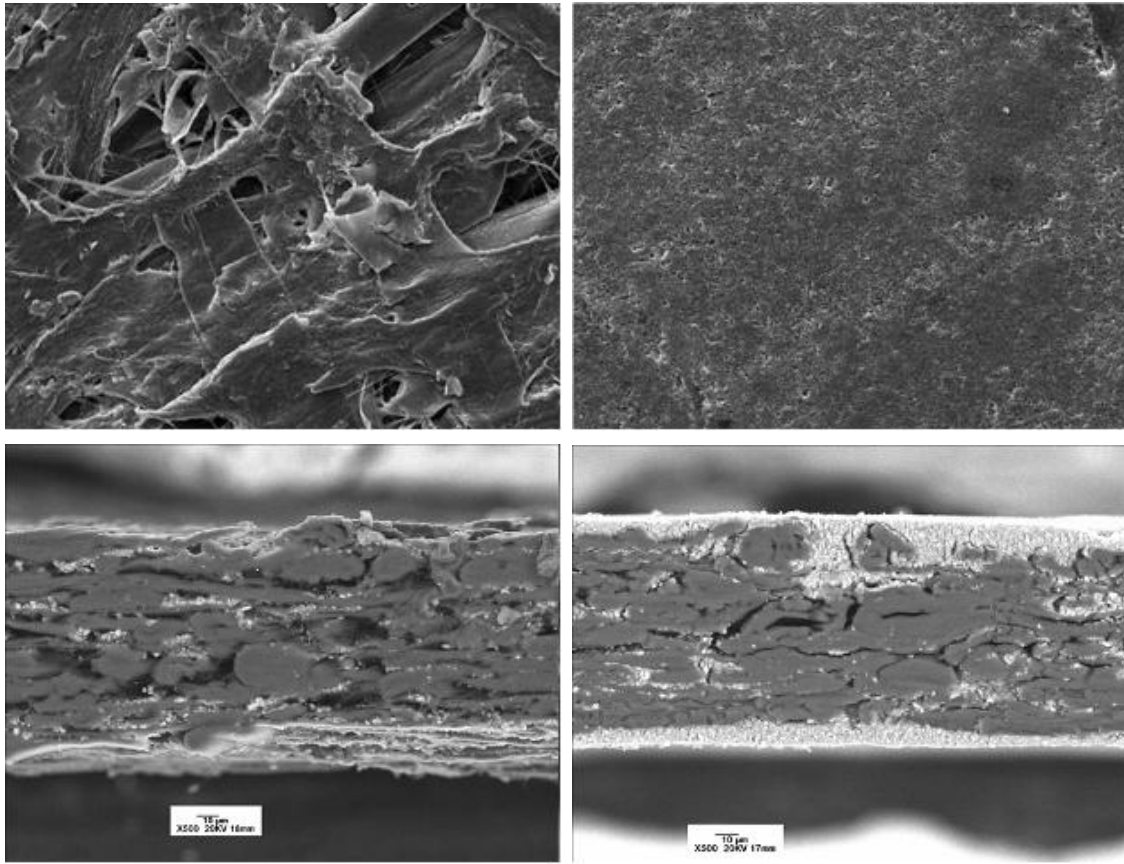


Abbildung 2.1.: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Oberfläche und Querschnitt eines Streichrohpapiers (oben) und eines gestrichenen, satinierten LWC-Papiers (unten)

Für die verschiedenen Druckverfahren werden unterschiedliche Anforderungen an das Papier und die Papieroberfläche gestellt. Durch die Verwendung maßgeschneiderter Streichfarbenformulierungen kann ein gestrichenes Papier als Endprodukt hergestellt werden, das den Anforderungen hinsichtlich des Druckprozesses und der Weiterverarbeitung entspricht.

2.1.2.1. Streichfarbenzusammensetzung

Die Hauptbestandteile von Papierstreichfarben sind Wasser (30–70 %), Streichpigmente (100 Teile), Bindemittel (4–30 Teile) und Hilfsmittel (<5 Teile). Dabei erfüllen die verschiedenen Streichfarbenbestandteile unterschiedliche Aufgaben:

Pigmente	optische Eigenschaften, Strichmorphologie, Strichtopografie, Absorptionseigenschaften
Bindemittel	Verankerung der Pigmente untereinander und auf dem Rohpapier
Co-Binder	Rheologisches Verhalten, Wasserrückhaltevermögen
Hilfsmittel	Rheologisches Verhalten, Luftgehalt, Schaumbildung, Satinierbarkeit, optische Eigenschaften

Entsprechend den Anforderungen, die der Druckprozess an das gestrichene Papier stellt, müssen unterschiedliche Eigenschaften durch den Papierstrich durch die Wahl der Rohstoffe – vor allem die Wahl der Pigmente – erreicht werden.

2.1.2.2. Streichpigmente in der Papierindustrie

Die Eigenschaften gestrichener Papiere werden außer von den Rohpapiereigenschaften insbesondere von den im Strich verwendeten Pigmenten beeinflusst. An Streichpigmente werden dabei eine Reihe allgemeiner Anforderungen gestellt:

- hohe Weiße
- gute Abdeckung der Papieroberfläche
- geringe Abrasivität
- günstiges rheologisches Verhalten
- hohe Reinheit und chemische Stabilität
- Verträglichkeit mit den übrigen Streichfarbenkomponenten
- geringer Bindemittelbedarf
- Preiswürdigkeit

Die mengenmäßig am häufigsten eingesetzten Pigmente in der Papierindustrie sind Mineralien natürlichen Ursprungs. Sie werden bergmännisch abgebaut und in verschiedenen Verfahrensschritten aufbereitet. Die wichtigsten Vertreter dieser natürlichen Pigmente sind Calciumcarbonat, das als Kreide, Kalkstein und Marmor vorkommt und Kaolin, das auch als Ausgangsprodukt für die Porzellanherstellung dient. Neben Kaolin und dem gemahlenen, natürlichen Calciumcarbonat (GCC) werden vor allem gefälltes Calciumcarbonat (PCC), Titandioxid, Talkum, Satinweiß, Aluminiumhydroxid, calcinierte Kaoline, Bariumsulfat und zum Teil organische Stoffe als Streichpigment eingesetzt.

Die Strichqualität wird sowohl durch die chemische und mineralogische Zusammensetzung (Pigmentart) der Streichfarbe als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften beeinflusst. Da nicht alle Pigmente die gestellten Forderungen gleich gut

erfüllen, bestimmt man durch entsprechende Auswahl und Kombination der Pigmente die wesentlichen Eigenschaften der gestrichenen Oberfläche. Die wichtigsten in der Papierindustrie eingesetzten Streichpigmente sind natürliches Calciumcarbonat und Kaolin.

Für den Einsatz von Pigmenten in gestrichenen Papieren unterscheidet man im Wesentlichen zwischen Streichpigmenten für den Bereich des Tiefdrucks und denjenigen für den Bereich des Offsetdrucks. Bei den Tiefdruckpapieren werden beispielsweise bevorzugt gröbere Kaoline mit einem Kornspektrum von $40\text{--}65\% < 2\mu\text{m}$ und ausgeprägter Plättchenstruktur sowie Talkum zur Erzielung von hohen Glättewerten eingesetzt. Für Offsetdruckpapiere findet man in Europa in fast allen Fällen Kombinationen von Kaolin und Calciumcarbonat vor, um die bestmöglichen Eigenschaften sowohl der Streichfarben als auch der Papiereigenschaften zu erreichen. Daneben spielen aber auch Preis, Verfügbarkeit und anwendungstechnische Eigenschaften (Runnability) eine große Rolle in der Rohstoffauswahl.

In den vergangenen 25 Jahren ist die Bedeutung von natürlichem Calciumcarbonat als Streichpigment stetig gestiegen und hat Mitte der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts Kaolin als das am häufigsten eingesetzte Streichpigment abgelöst (vgl. Abbildung 2.2).

Dies liegt in einigen Vorteilen dieses Pigmentes im Vergleich zu Kaolin begründet [2]:

- höherer Weißgrad,
- verschiedene Kornfeinheiten abhängig von der Vermahlung,
- Teilchenform,
- hervorragendes rheologisches Verhalten,
- Eignung für hohe Feststoffgehalte,
- geringer Bindemittelbedarf,
- Netzwerk mit ausgefeilter Logistik durch viele Produktionsstandorte.

Um den steigenden Qualitätsanforderungen an die Papiere gerecht zu werden, sind Variationen der Pigmenteigenschaften, also eine Änderung der natürlichen Formen, oder aber die Neuentwicklung von Pigmenten nötig. Zukünftige Herausforderungen für die Pigmenthersteller wird es sein, die konventionellen Herstellungstechnologien, wie z.B. den Mahlprozess, weiterzuentwickeln und neue Methoden zu erarbeiten, um verschiedene Formen von Calciumcarbonaten [1] oder anderen Pigmentarten zu schaffen. Der Trend geht dahin, durch Prozesse, wie in Abbildung 2.3

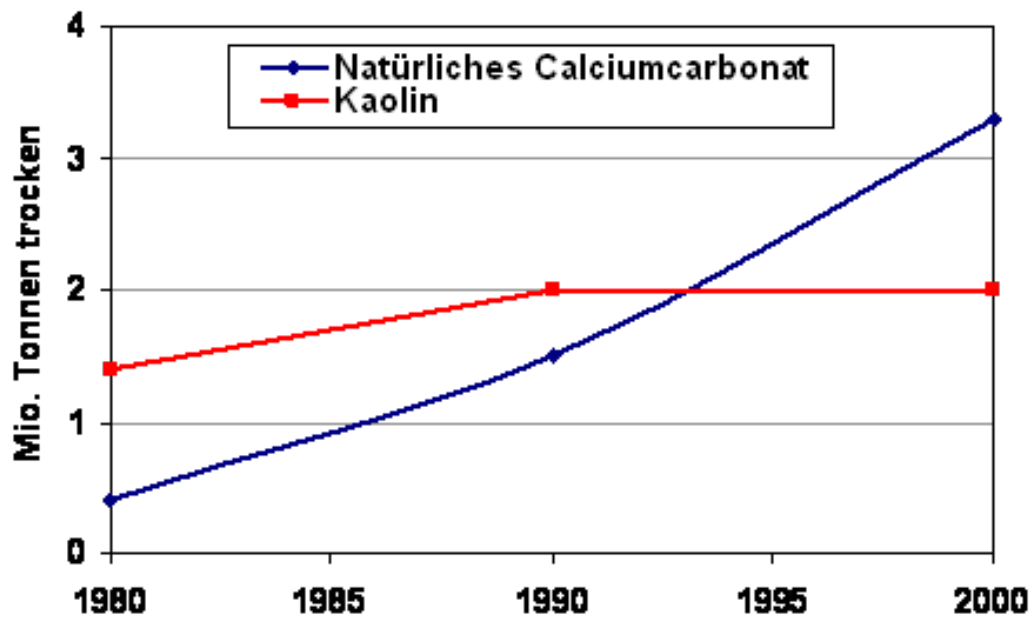


Abbildung 2.2.: Streichpigmentverbrauch in Europa in den Jahren 1980 bis 2000
Beuleke [1]

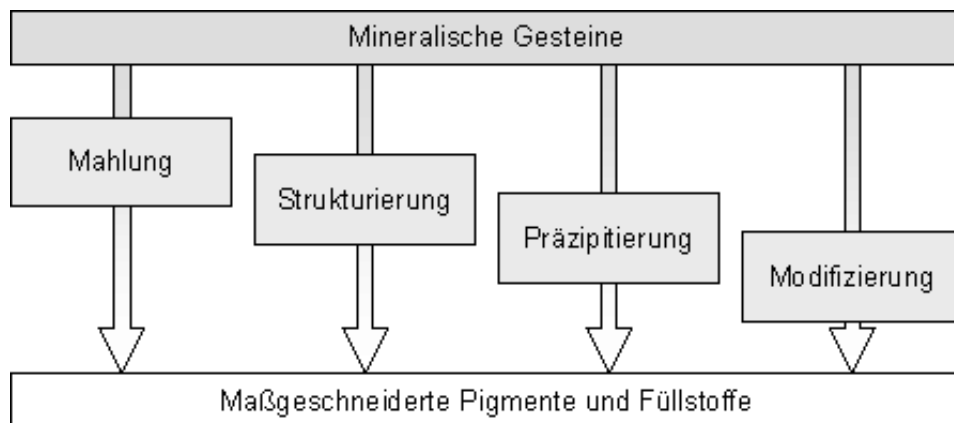


Abbildung 2.3.: Aufbereitungstechnologien mineralischer Gesteine nach [1]

dargestellt, maßgeschneiderte Pigmente herzustellen, die die Qualitätseigenschaften der Papiere optimieren.

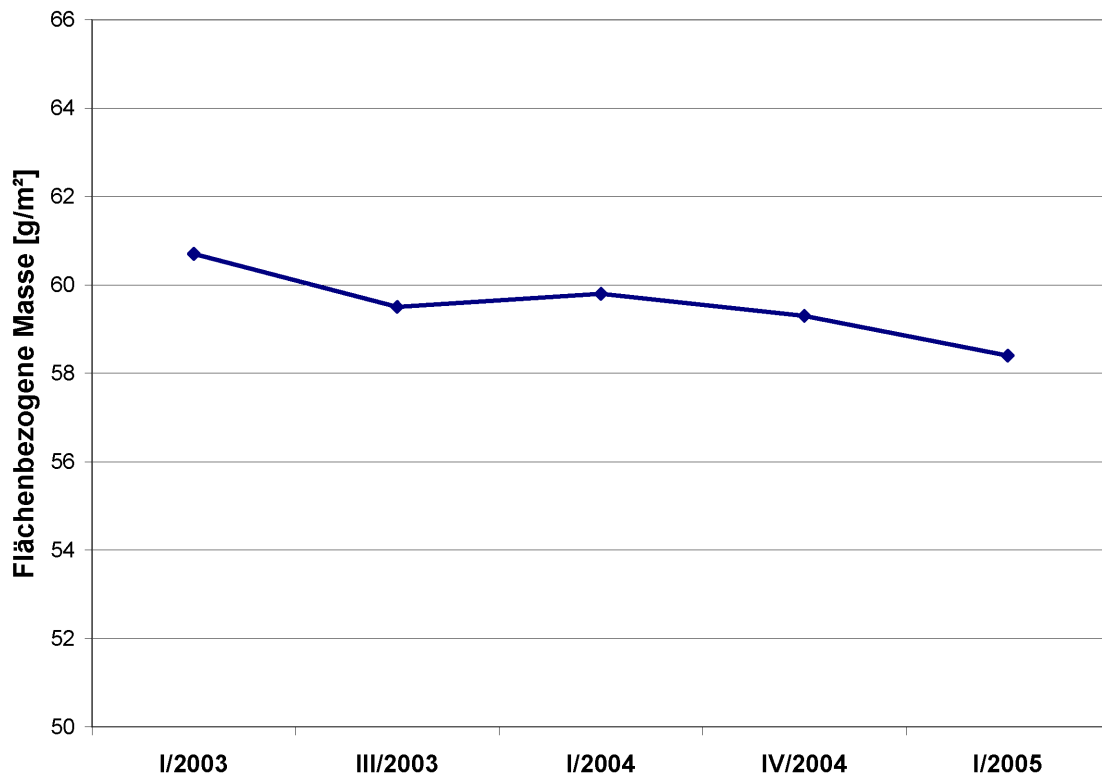


Abbildung 2.4.: Entwicklung der mittleren flächenbezogenen Masse von gestrichenen Papieren in den Jahren 2003 bis 2005 [nach: 3]

2.2. Neue Anforderungen an das Papier

Trends in der Papierindustrie gehen u.a. in Richtung geringerer flächenbezogener Massen, wie die Ergebnisse einer Marktstudie zu Magazin-Tiefdruckpapieren in Abbildung 2.4 exemplarisch aufzeigt [3]. Trotz dieser sinkenden flächenbezogenen Masse sollen die Papiereigenschaften nach Möglichkeit gleich bleiben oder sogar verbessert werden. Weitere Trends gehen in Richtung eines höheren Volumens, was z.B. die Griffigkeit des Papiers verbessert.

Neben einer sehr guten Bedruckbarkeit stehen also die Eigenschaften Volumen und Opazität bei geringer flächenbezogener Masse im Fokus der Anforderungen. Diese Eigenschaften können z.B. durch den Auftrag einer dicken, jedoch leichten Strichschicht erzielt werden, was beispielsweise durch Hohlräume in der Strichschicht oder durch den Einsatz von Hohlpigmenten realisiert werden kann. Durch die (luftgefüllten) Hohlräume in der Strichschicht oder im Pigment wird die Anzahl

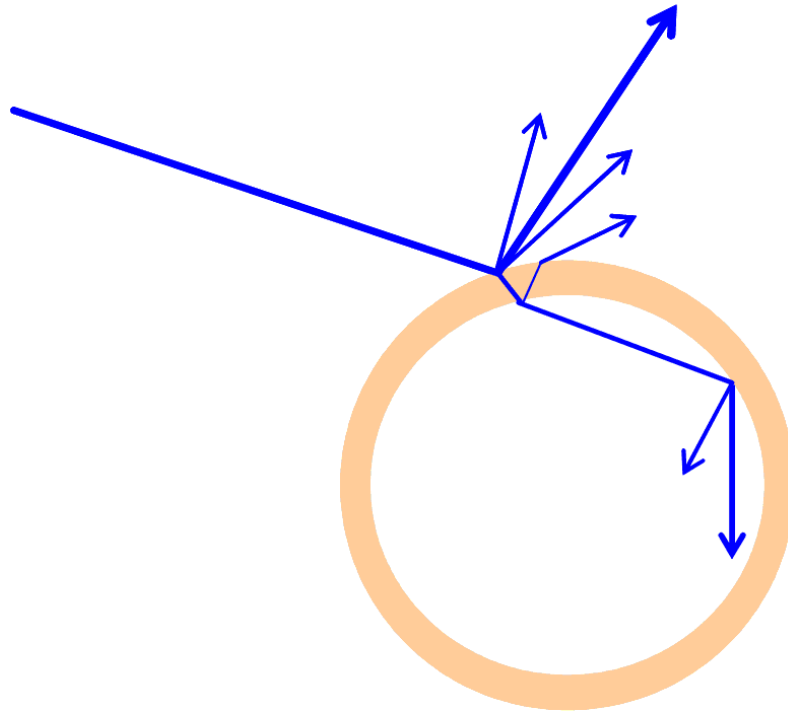


Abbildung 2.5.: Lichtstreuung an den Phasengrenzen eines (luftgefüllten) Hohlpigmentes

Licht streuender Phasengrenzen erhöht, da die Lichtstrahlen an mehreren Punkten gebrochen und gestreut werden (vgl. auch Abbildung 2.5).

Durch diese gesteigerte Lichtstreuung steigen Weißgrad und Opazität an. So ist es möglich, bei gleichem Strichauftrag ein Papier mit verbesserten optischen Eigenschaften und höherem Volumen herzustellen.

2.3. Herstellung von Hefen und Hefeprodukten

2.3.1. Backhefeherstellung und Hefetypen

In Hefefabriken wird die Backhefe *Saccharomyces cerevisiae* unter Bedingungen vermehrt, die eine größtmögliche Ausbeute und eine marktgerechte Qualität garantieren. Der Basisrohstoff ist Rübenmelasse aus europäischen Zuckerfabriken, daneben werden auch Rohrmelassen und verzuckerte Getreidemaissen aus dem internationalen Markt eingesetzt. Die Laborkultur des Hefestammes muss über mehrere Anzuchtfermenter von zunehmender Größe stufenweise vermehrt werden. Zahl

und Größe der Zwischenstufen sind in den Hefefabriken verschieden, je nachdem, welche geplanten Vermehrungsverhältnisse der Hefe vorgesehen sind. Aus den verschiedenen Zwischenstufen bei der Hefevermehrung gehen die Namen Stellhefe und Versandhefe hervor. Der Unterschied zwischen Stellhefe- und Versandhefe-Fermentationen ist, dass bei der Stellhefe-Fermentation eine Alkoholbildung toleriert wird. Die Stellhefe-Fermentationen werden mit einer höheren Wachstumsrate gefahren, dafür ist die Hefeausschüttung geringer. Als Presshefe wird die über Filterpressen oder einen Vakuumtrommelfilter konzentrierte Hefemilch aus der Versandhefe-Stufe bezeichnet [4, 5].

2.3.2. Hefeextrakt und Extraktionsverfahren

Hefezellhüllen entstehen, wenn die Hefe von ihren löslichen Bestandteilen durch die Hydrolyse des Zellmaterials befreit wurde. Die dabei anfallenden löslichen Bestandteile werden allgemein als Hefeextrakt bezeichnet. Zu den löslichen Bestandteilen gehören die Proteine, die löslichen Kohlenhydrate und die Nukleinsäuren. Begrifflich werden die Hefeextrakte oft unterteilt nach der Art ihrer Herstellung in Autolysate, Plasmolysate und Hydrolysate [6]. Der Vorgang der Autolyse des Zellmaterials geschieht durch die eigenen, in der Hefe befindlichen Hydrolyseenzyme bei Temperaturen oberhalb der Zellvitalität [7]. Die Plasmolyse bezeichnet den Einsatz von osmotisch wirksamen Salzen zur Beschleunigung der Transportvorgänge. Die Hydrolyse bezeichnet den Einsatz von konzentrierten Säuren und Hitze und stellt den nicht-enzymatischen Extraktionsweg dar. Der gewonnene Hefeextrakt wird als Zusatz in der Produktion von Fleischpasten, der Fleischsortenfüllung, von Suppen und Soßen benutzt. Da der Extrakt eine gute Quelle für Nährstoffe wie Proteine, Vitamine, Faser und Mikronährstoffe bietet, wird er als Substrat in der Mikrobiologie sowie in der Fermentationstechnik verwendet.

2.3.3. Hefezellhüllen

Im Hefeextraktionsprozess fallen die Hefezellhüllen zwangsläufig als Co-Produkt an. Die Integrität der Hüllen hängt von dem zuvor eingesetzten Extraktionsverfahren ab. Nur die autolytisch extrahierten Zellhüllen sind in der Mehrzahl intakt, andere Verfahren führen zu Perforation oder Bruch der Zellwand. Die Hefezellwand schützt die flexible Plasmamembran und das innen liegende Cytoplasma der Zelle. Die Hauptbestandteile der Hefezellwände sind Polysaccharide, die in etwa 80-90 %

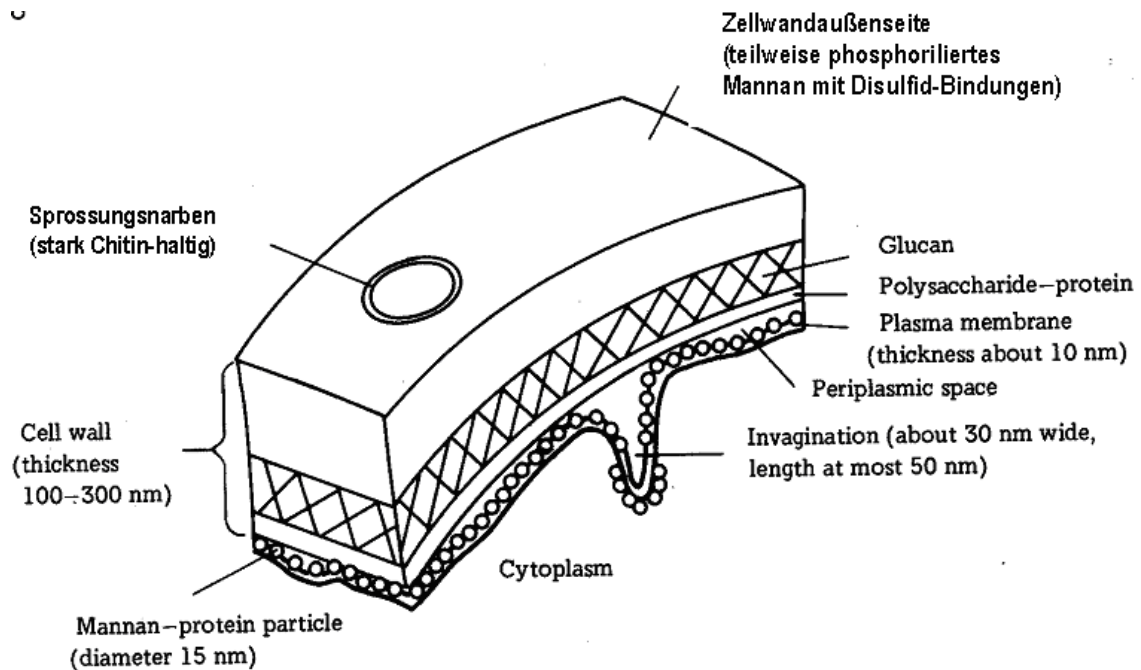


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der Zellwand einer Hefezelle, mit Sprossungsnarbe [8]

der gesamten Wand ausmachen. Hauptsächlich sind dies vernetzte Glukane und Mannane mit einem geringen Anteil an Chitin, das sich zudem in den Sprossungsnarben anreichert. Die Stabilität der Zellwand leitet sich bei den Hefen von den Glukanbestandteilen ab. Durch gezielte Fermentationsführung können bestimmte Glukane in der Zellhülle angereichert werden [9]. Die Mannane sind alkalilöslich, vielfältig verzweigt und bilden als Mannan-Proteinverbindungen die Außenlage der Zellhüllen. Der Proteinanteil der Zellhülle beträgt etwa 10%. Die Proteine enthalten Aminosäuren, insbesondere Glutaminsäure, Asparagin und schwefelhaltige Aminosäuren wie Methionin und Cystein. Die Proteine sind durch Disulfidbrücken verbunden und widerstandsfähig gegen enzymatische Angriffe. Die Proteine sind amphoter und ändern ihre Ladung entsprechend den pH-Werten des Milieus. Nach einer Trocknung werden die Hefezellhüllen als Produkt in die Anwendungen Backmittel, Tierfutter und Kosmetik abgegeben.

2.3.4. Hefeverkapselung

Das Verfahren der Hefeverkapselung wurde entwickelt und patentiert von Micap plc [10–16]. Bei der Hefeverkapselung werden aktive Inhaltsstoffe in hohle Hefezellen/Hefezellhüllen eingekapselt. Diese Technik bietet eine wasserunlösliche Matrix als komplexes Trägersystem für fettlösliche Rohstoffe. Kernmaterialien können zum Beispiel essentielle Öle, Aromen, verschiedene Medikamente, Biozide, Fungizide oder Herbizide sein. Dieses Verkapselungsverfahren ermöglicht gezielte Freisetzung des Inhaltsstoffes, Widerstandsfähigkeit bei hohen Temperaturen und Schutz von flüchtigen Komponenten.

2.4. Hefen als Template zur Herstellung von Hohlkörpern

2.4.1. Aufbau der Zelle und der Zellwand

Die Hefe *Saccharomyces cerevisiae* erscheint sowohl aus struktureller, biophysikalischer und wirtschaftlicher Sicht als Matrix für mineralisierte Pigmentstrukturen geeignet. Im Mikroskop erkennt man sie als kleine, einzellige Mikroorganismen (siehe Abbildung 2.7), die hinsichtlich ihrer Zellgröße und Zellform je nach Art der Fermentation, ihres Alters und des verwendeten Hefestammes variabel sind. Die durchschnittliche Zellgröße einer normal fermentierten Backhefe liegt bei 5–7 µm (bei Annahme einer Kugelgestalt). Sie kann aber durch entsprechende Stammselektion und veränderte Fermentationsverfahren der Form bisher in der Papierindustrie verwendeter synthetischer Pigmenthohlkörper weitgehend angepasst werden. Die Hefezelle besteht allgemein aus dem Zellkern, dem Zytoplasma und der Zellwand. In jüngeren Zellen erscheint das Zytoplasma optisch homogen, in älteren können oft Vakuolen mit ihren anorganischen oder organischen Einschlüssen sowie unterschiedliche Plasmapartikel und submikroskopische Strukturen erkannt werden. Zu ihnen gehören wichtige stoffwechselphysiologische Zellorganelle, wie Mitochondrien, Ribosomen, das endoplasmatische Retikulum und Dictyosomen (vgl. Abbildung 2.8). Der intrazelluläre Raum wird durch die Plasma- oder Zellmembran begrenzt.

Die Zellwand ist stoffwechselphysiologisch kein integraler Bestandteil der Hefezelle. Sie bestimmt die Form der Hefezelle und bietet der Hefe aufgrund ihrer stabilen, haltbaren und elastischen Struktur vor allem mechanischen Schutz. Die Zellwandstärke wird in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung mit

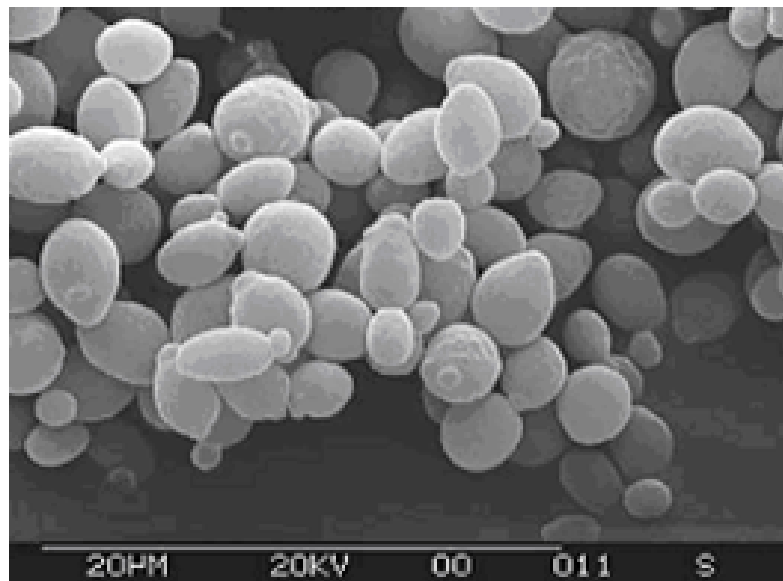


Abbildung 2.7.: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Hefezellen, Balkenlänge entspricht 20µm

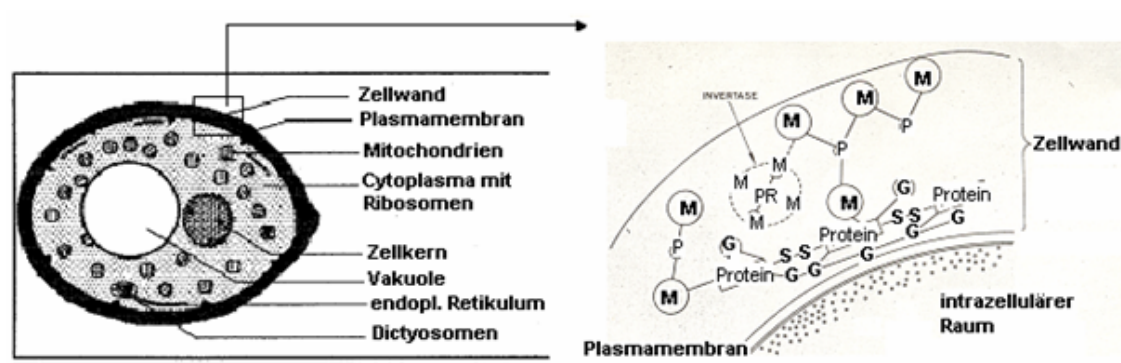


Abbildung 2.8.: Schematische Struktur einer Hefezelle [4, 5] und ihrer Zellwand [17]

150-300 nm angegeben. Ihre Masse stellt 15–20% der Hefetrockensubstanz dar und besteht hauptsächlich aus Polysacchariden, Proteinen und Lipiden. Durchschnittlich setzt sich die Hefezellwand chemisch wie folgt zusammen:

40%	Mannan (äußere „Schicht“, gebunden an Proteinen und Phosphat)
30%	Glukan (β -1-3 und β -1-6 glykosidische Bindungen)
1%	Chitin (lokalisiert in den Sprossnarben)
10–15%	Protein (Strukturproteine und Enzyme)
3–8%	Lipide
6%	Mineralstoffe

Hefezellen haben in wässriger Lösung aufgrund freier ionogener Gruppen naturgemäß eine negative Oberflächenladung, die u.a. als stammspezifisches Merkmal in Form des elektrophoretischen Verhaltens der Hefen bestimmt werden kann [18]. Die elektrische Ladung der Zelloberfläche wurde schon frühzeitig als Faktor des Flockungsvermögens von Bierhefen erkannt und hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch die H^+ -Konzentration und verschiedener Elektrolyte untersucht [19]. Die Oberflächenbeschaffenheit, die Nettoladung und die Ladungsdichte der Zelloberfläche der Hefe sind entscheidend für die primäre Zellwand-Mineralisierung durch verschiedene stoffwechselabhängige und stoffwechselunabhängige Adsorptionsmechanismen [20].

2.4.2. Mechanismen der Kationenbindung an Zelloberflächen

Die Kationenakkumulation an Zelloberflächen beruht auf physiko-chemischen Wechselwirkungen von extrazellulären Kationen und den freien funktionellen Gruppen auf der Hefeoberfläche, wie z. B. Amino-, Sulfat-, Phosphat-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen der Polymere der Zellwand [21]. Die Komplexität der Hefezellwand lässt vermuten, dass verschiedene Kationen-Bindungsstellen – polarisierbare und nicht-polarisierbare – mit unterschiedlicher Bindungsaffinität existieren.

Die Natur der Kationenbindung an den Zellwandliganden ist in verschiedenen Mikroorganismen untersucht worden. Bei Hefen wurde die Kationen-Bindungseigenschaften der Zellwand, insbesondere von Calcium-Ionen und Schwermetallionen [22, 23], und der Metall-Biosorption [24] untersucht. Schwermetallionen haben die Tendenz, eher an polarisierbare Liganden wie Schwefel und Stickstoff anzudocken. So binden z. B. Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} die Liganden je nach Bindungsaffinität in der Reihenfolge $RS^- > RNH^- > OH^- \gg H_2O$. Die Bindungsaffinität von Schwermetallionen ist größer als die der Alkali und Erdalkali wie Ca^{2+} und Mg^{2+} . Das ermöglicht die selektive Bindung von bestimmten metallischen Kationen durch Ionenaustausch.

Brady und Duncan [24] zeigten, dass durch chemische Modifikation der Liganden der Hefezellwand die Adsorptionskapazität erhöht werden kann. Bevorzugte Metall-Bindungsstellen sind dabei:

- die N-terminalen Aminogruppen der Proteine oder ihre basischen Lysin- und Arginin- Seitenketten,
- die Carboxylgruppen der Proteinfraktion mit ihren Seitenkette aus sauren Aminosäuren, wie Glutaminsäure und Asparaginsäure,
- auch Cystein, Methionin und Histidin scheinen in die Kationenbindung involviert.

Bei der Kationenadsorption unterscheidet man Vorgänge physikalischer Art, die zum einen auf elektrostatischen Wechselwirkungen von Ionen im Suspensionsmedium und der Zelloberfläche basieren (van der Waals Kräfte), zum anderen aber auch auf Ionenaustausch zwischen bivalenten Metallionen und der Polysaccharidfraction der Hefezellwand. Ein anderer Mechanismus der Zellwandmineralisierung kann durch Ausfällungsreaktionen ausgelöst werden, z. B. mit Calciumcarbonat. Für diese Mechanismen sind sowohl der pH-Wert, die Biomassekonzentration als auch die Art und Konzentration der in der Lösung befindlichen Kationen wichtige Prozessparameter [25, 26].

Hefebiomasse gewinnt als potenzielles Bioadsorptionsmittel im Rahmen umweltfreundlicher und ökonomischer Alternativtechnologien für die Remediation von industriellen Abwässern an Bedeutung [27]. In diesem Zusammenhang sind Studien von Gupta et al. [28] bekannt, die sich mit dem Mechanismus der Metallbindung befassen, insbesondere mit dem Effekt der Vorbehandlung von mikrobiologischen Zellen auf die Erhöhung der extrazellulären Bindungskapazität für verschiedene Kationen durch Freisetzung zusätzlicher Bindungsseiten und durch Ionisierung von organischen und anorganischen Gruppen. Diese Modifikationen können schon während der Kultivierung der Mikroorganismen oder an der geernteten Biomasse vorgenommen werden. Die Wachstumsbedingungen, insbesondere die Stickstoff-Dosierung, können die Oberflächeneigenschaften der Zellen hinsichtlich des Oberflächenpotentials ebenso beeinflussen, wie Zusätze von Detergenzien [29–31] in Verbindung mit organischen Lösungsmitteln [32], Laugen oder Säuren.

Aus den bisher bekannten Untersuchungsergebnissen ist es denkbar, dass es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, durch gezielte kationische Fällungsreaktionen bzw. Ionenaustauschprozesse an/in der Hefezellwand eine Mineralisierung der Hefezelle unter Erhalt der Zellstruktur zu erreichen.

2.5. Keimbildungstheorie und Kristallisationsmodelle

2.5.1. Klassische Keimbildungstheorie

2.5.1.1. Homogene Keimbildung

Unter dem Begriff der Kristallisation versteht man thermodynamisch gesehen den Übergang eines Stoffes aus irgendeinem anderen Zustand (gasförmig, flüssig, fest, Lösung) in den betreffenden kristallinen Zustand. Eine stabile Phase ist nach den

Sätzen der Thermodynamik diejenige Phase, die in Abhängigkeit von den Parametern Druck und Temperatur den Zustand mit der kleinsten freien Enthalpie darstellt. Wenn in einem Stoffsystem die Zustandvariablen (Temperatur, Druck, in Mehrstoffsystemen auch die Zusammensetzung, z.B. durch homogene Vermischung mit einer weiteren Komponente) verändert werden, ändert sich die Freie Energie des Systems derart, dass ein phasenseparierter Zustand energetisch günstiger ist. Partikel (Atome, Ionen, Moleküle) der einen Phase lagern sich zusammen und bilden Keime der auszuscheidenden Phase, wobei es zunächst noch unerheblich ist, ob es sich hierbei z.B. um Ausscheidungen einer festen Phase im flüssigen Medium, um Kondensation aus der Gasphase oder um Bläschenbildung in einer Flüssigkeit (Schäumen) handelt.

Die Kristallisation setzt jedoch im Allgemeinen nicht sofort ein, es muss eine unter Umständen sogar beträchtliche Übersättigung erreicht werden, bevor die Kristallisation spontan beginnt. Ein bereits vorhandener Kristall würde schon bei einer sehr geringen Übersättigung weiterwachsen, die Bildung einer neuen Phase ist jedoch ein besonderer Vorgang, der bei kleinen Übersättigungen gehemmt ist. Erst beim Überschreiten einer bestimmten kritischen Übersättigung kommt es zur spontanen Keimbildung. Der Bereich zwischen der Löslichkeitskurve und der kritischen Übersättigung, an der die Keimbildung tatsächlich einsetzt, in dem also die spontane Kristallisation gehemmt ist und die übersättigte Phase metastabil erhalten bleibt, wird nach seinen Entdeckern Ostwald-Miers-Bereich genannt.

Das Phänomen des metastabilen Ostwald-Miers-Bereichs wird durch folgende thermodynamische Betrachtung verständlich. In einem Stoffsystem läuft bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ein Vorgang dann spontan ab, wenn dadurch die freie Enthalpie G des Systems abnimmt. Die Bildung eines Keims ist mit einer Änderung der freien Energie ΔG_K verbunden, die sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt. Zunächst geht ein gewisser Teil des Stoffsystems aus der übersättigten Phase mit der höheren molaren freien Enthalpie in die Kristallphase mit der geringeren molaren freien Enthalpie über, was einen (negativen) Beitrag ΔG_V liefert, der proportional zur Stoffmenge bzw. zum Volumen des Keimes ist. Mit der Bildung des Keimes ist aber auch eine neue Phasengrenze entstanden, deren Grenzflächenenergie einen (positiven) Beitrag ΔG_O zur Änderung der freien Enthalpie bewirkt, der proportional zur Oberfläche des Keimes und für so kleine Teilchen mit ΔG_V vergleichbar und deshalb wesentlich ist. Die gesamte Änderung

der freien Enthalpie ΔG_K bei der Bildung eines Keimes ergibt sich somit zu (mit den Indices O und V sind die Oberflächen- bzw. die Bulkgröße gekennzeichnet):

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_O \quad (2.1)$$

Unter der Annahme, dass sich kugelförmige Keim mit dem Radius r_K bilden, erhält man:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_O = \frac{4}{3}\pi r_K^3 \Delta g_V + 4\pi r_K^2 \gamma \quad (2.2)$$

wobei γ die Oberflächenspannung zwischen beiden Phasen und Δg_V die Differenz der Freien Energie pro Volumeneinheit zwischen den beiden Phasen bezeichnet. (oder: spezifische freie Energie pro mol bezüglich des Phasenübergangs) Die beiden Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung haben entgegengesetztes Vorzeichen, sodass ΔG_K als Funktion von r_K ein Maximum bei r_K^* , dem kritischen Keimradius durchläuft (Abbildung 2.9).

Bei kleinen r_K überwiegt der Oberflächenterm ΔG_O , d.h. bei der Bildung eines kleinen Keims wird die freie Enthalpie des Systems erhöht, es muss Arbeit aufgewendet werden, um den Keim zu bilden. Erst wenn ein Keim unter Aufwendung der Keimbildungsarbeit ΔG_K^* die kritische Größe r_K^* erreicht hat, wird durch sein weiteres Wachstum die freie Energie des Systems wieder verringert. Der Keim ist stabil und wird weiter wachsen. Unterhalb dieser kritischen Größe sind Keime instabil, Partikel mit einem Radius kleiner als r_K^* lösen sich wieder auf, während Teilchen, die aufgrund statistischer Fluktuationen diese Größe überschreiten, stabil sind und weiter wachsen können. Der kritische Keimradius r_K^* und die kritische Keimbildungsarbeit ΔG_K^* sind durch die Position des Maximums der Freien Energie definiert:

$$r_K^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_V} \quad \text{und} \quad \Delta G_K^* = \frac{4}{3}\pi r_K^{*2} \gamma \quad (2.3)$$

Die für die Kristallisation eines übersättigten Systems wesentliche Größe ist die Keimbildungsrate J , die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime kritischer Größe. Sie ist proportional zur Konzentration der instabilen Keime, die durch thermische Fluktuationen entstehen und zufallsbedingt die kritische Größe erreichen. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer atomaren Konfiguration durch zufallsbedingte Fluktuationen, die einen Anstieg der freien Enthalpie um

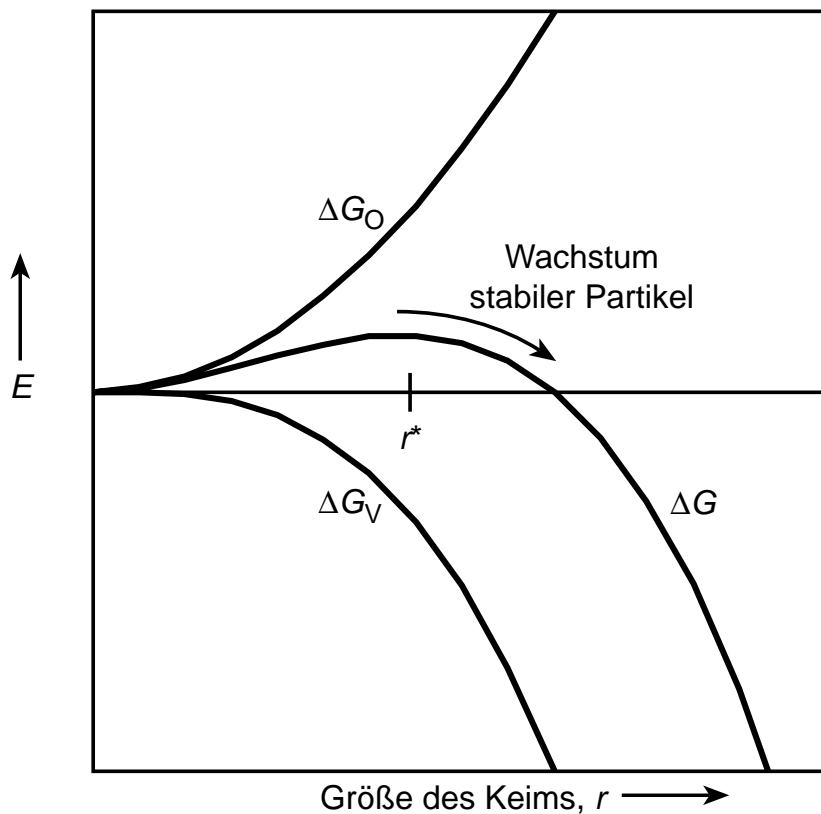


Abbildung 2.9.: Energiediagramm zur Erklärung des Nukleierungsprozesses (ΔG : Freie Energie eines Teilchens mit Radius r , ΔG_S : Oberflächenenergie, ΔG_V Bulkenergie, r^* : Radius des kritischen Keimes). Die Teilchengrößen fluktuieren auf Grund statistischer Prozesse. Partikel mit einem Radius $r < r^*$ lösen sich wieder auf, solche mit $r > r^*$ wachsen weiter.

ΔG_K bedingt, ist proportional zu $\exp \frac{-\Delta G_K}{kT}$. Für die Keimbildungsrate J ergibt sich somit:

$$J = A \cdot \exp(-\Delta G_K^*/kT) \quad (2.4)$$

Die Übersättigung $S = c(r)/c^*$ ($c(r)$ bezeichnet die Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius r und c^* die Gleichgewichtslöslichkeit) ist gemäß Gleichung 2.5 mit dem Partikelradius verknüpft, wobei v das Molekülvolumen ist.

$$kT \ln S = 2\gamma v/r \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.5 und dem Ausdruck für r_K^* aus Gleichung 2.3 in Gleichung 2.4 erhält man für die Keimbildungsgeschwindigkeit J folgende Beziehung:

$$J = A \cdot \exp - (16\pi\gamma^3 v^2) / (3k^3 T^3 [\ln S]^2) \quad (2.6)$$

In kondensierten Phasen ist außerdem zu berücksichtigen, dass auch für die Diffusion der Teilchen bzw. ihren Übertritt in den Keim eine thermisch aufzubringende Aktivierungsenergie ΔG_D erforderlich ist, wodurch der präexponentielle Faktor A noch nach Art einer Arrhenius-Beziehung für thermisch aktivierte Reaktionen um einen Faktor $(\frac{kT}{h}) \exp \frac{-\Delta G_D}{kT}$ modifiziert wird (h: plancksches Wirkungsquantum). Zieht man diesen Faktor mit zum Exponentialterm, so erhält man:

$$J = A' kT \exp - \frac{\Delta G_K^* + \Delta G_D}{kT} \quad (2.7)$$

Nach diesem Ausdruck ist die Keimbildungsgeschwindigkeit J bei kleinen Übersättigungen zunächst verschwindend gering und zeigt erst bei einer gewissen kritischen Übersättigung einen außerordentlich steilen Anstieg. Dies erklärt die Existenz eines metastabilen Übersättigungsbereichs (sog. Ostwald-Miers-Bereich). In vielen Fällen erfolgt mit wachsender Übersättigung die Kristallisation so plötzlich, dass es nicht möglich ist, die Keimbildungsgeschwindigkeit zu messen, es kann dann nur die kritische Übersättigung bestimmt werden.

Das Wachstum der kritischen Keime bzw. von makroskopischen Kristallen findet auch schon bei geringen Übersättigungen statt, also auch innerhalb des metastabilen Ostwald-Miers-Bereiches.

In der klassischen Kolloidchemie gibt es eine weitere Modellvorstellung, die insbesondere zur Erklärung der Monodispersität in bestimmten Systemen herangezogen wird. Diese auch LaMer-Modell genannte Theorie wird in Kapitel 2.5.2 näher erläutert.

2.5.1.2. Heterogene Keimbildung

Neben der bisher betrachteten homogenen Keimbildung innerhalb einer übersättigten Phase gibt es auch die heterogene Keimbildung, bei der die Keime an Fremdpartikeln, Gefäßwänden oder Unterlagen entstehen. Die Beschreibung der heterogenen Keimbildung wird meist in zwei Schritte unterteilt:

- die Bildung einer Adsorptionsschicht aus der übersättigten Phase an der Fremdkörperoberfläche
- die Bildung eines kritischen Keims in der adsorbierten Schicht und sein weiteres Wachstum.

Ist die Adsorptionsenergie sehr groß (z.B. Kondensation aus Gasphase vs. Sublimationsenergie der kondensierten Phase), so kommt es schon bei Untersättigung zur schichtweisen Kondensation auf dem Substrat, ohne dass Keimbildung notwendig ist. Wenn die Adsorptions- und Desorptionsenergie vergleichbar sind, bildet sich zuerst eine nichtkristalline Adsorptionsschicht, in der es durch Diffusion und zufallsbedingte Fluktuationen zur eigentlichen heterogenen Keimbildung kommt. Gegenüber der homogenen Keimbildung ist jedoch die Oberflächenenergie des Keimes durch die relativ kleinere spezifische Grenzflächenenergie zur Unterlage geringer, was sowohl seinen kritischen Keimradius r_{het}^* als auch seine Keimbildungsarbeit ΔG_{het}^* verringert. Die Keimbildungshäufigkeit J_{het} , die Anzahl der Keime, die je Zeit- und Flächeneinheit des Fremdkörpers eine überkritische Größe erreichen, ergibt sich zu:

$$J_{het} = A \cdot \exp \frac{\Delta G_A - \Delta G_D}{kT} = \exp \frac{-\Delta G_{het}^*}{kT} \quad (2.8)$$

wobei ΔG_D eine Aktivierungsenergie für die Diffusion in der Adsorptionsschicht und ΔG_A deren Adsorptionsenergie (\cong Aktivierungsenergie für Desorption) bedeuten. Die heterogene Keimbildungshäufigkeit J_{het} ist also gegenüber der homogenen sowohl durch eine kleinere Keimbildungsarbeit als auch bezüglich des Aktivierungsfaktors begünstigt. Auch J_{het} ist bei geringen Übersättigungen verschwindend gering und zeigt einen steilen Anstieg bei einem bestimmten kritischen Wert, der wegen des kleineren Wertes von ΔG_{het}^* aber eher einsetzt als bei der homogenen Keimbildung. Der kritischen Übersättigung entspricht eine kritische Konzentration der Teilchen in der Adsorptionsschicht bzw. ein kritischer Bedeckungsgrad. Allerdings wird mit einsetzender Keimbildung die Adsorptionsschicht häufig so schnell entleert, dass der Bedeckungsgrad unter den kritischen Wert sinkt und die Keimbildung wieder zum Erliegen kommt, so dass sich nur das Wachstum der bis dahin gebildeten überkritischen Keime fortsetzt. Weitere Besonderheiten können durch Stufen oder punkrtartige Zentren auf der Substratoberfläche bedingt werden, an denen die Keimbildungsarbeit lokal verringert ist, so dass es hier zu einer bevorzugten Keimbildung kommt oder auch zu einer Präformierung stabiler Subkeime kommen kann.

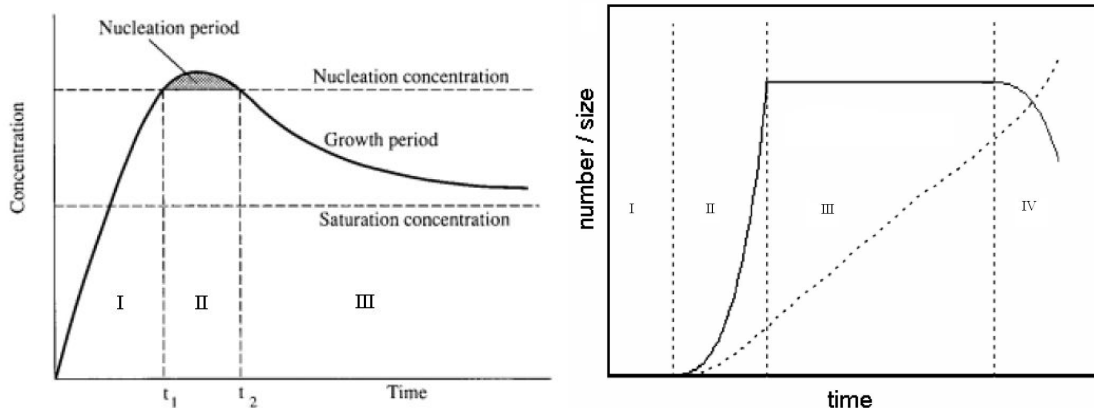


Abbildung 2.10.: Verlauf der Konzentration (links) und der Größe bzw. Anzahl der Teilchen (rechts) im Verlauf einer Fällungsreaktion [nach: 33, 34]

2.5.2. Das LaMer-Modell

Das LaMer-Modell [33–35] beschreibt die Bildung und das Wachstum von Feststoffteilchen aus Lösungen mit Hilfe eines kinetischen Ansatzes. Der Kristallisationsprozess wird dabei in vier Stufen unterteilt:

- Sättigung bzw. Übersättigung der Lösung
- Keimbildung
- Kristallwachstum
- Alterung

Der Konzentrationsverlauf der Edukte und die Teilchenzahl bzw. Teilchengröße sind in den Diagrammen in der Abbildung 2.10 dargestellt.

Zu Beginn einer Fällungsreaktion steigt die Konzentration des zu fällenden Stoffes in der Lösung an, z.B. durch Zugabe eines Ausgangsstoffes oder durch die Freisetzung in einer Reaktion. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration, die durch das Löslichkeitsprodukt des Feststoffes gegeben ist, kommt es aufgrund fehlender Nukleationskeime zu einer Übersättigung der Lösung. Unterhalb einer Grenzkonzentration, der sog. Nukleationskonzentration bzw. Keimbildungskonzentration, im sog. Ostwald-Miers-Bereich (siehe Kapitel 2.5.1.1), kommt es zu keiner homogenen Keimbildung. Erst bei Überschreiten der kritischen Konzentration erfolgt spontan Keimbildung. Zu diesem Zeitpunkt bildet sich ein Schauer von Keimen, die Keimbildungsrate ist dann so groß, dass überall in der Lösung gleich große Keime gebildet werden. Hierbei ist zu beachten, dass stets von einer homogenen Durchmischung

der Komponenten ausgegangen wird, so dass die Übersättigung nicht lokal stattfindet. Die Teilchenzahl nimmt rapide zu und die Konzentration der Edukte sinkt augenblicklich unter die kritische Schwelle, sodass die Keimbildungsrate wieder auf null absinkt und keine neuen Keime mehr entstehen können. Die bereits gebildeten Keime wachsen nun durch Diffusion solange, bis die Übersättigung komplett abgebaut ist und die Konzentration des noch gelösten Stoffes auf die Gleichgewichtslöslichkeit gesunken ist. Im Zuge der Ostwaldreifung (Phase IV) können in der sog. Alterungsphase größere Teilchen durch Kondensation kleinerer Teilchen entstehen. Die Teilchenzahl sinkt in dieser Phase, wobei sich die Teilchengröße erhöht und die Konzentration unverändert bleibt.

Heterogene Fällung – Beschichtung der Hefezellen

Um nun die Beschichtung von Fremdkörpern, wie z.B. Hefezellen, durch Fällung eines anorganischen Materials auf bzw. in die Hefezellhülle zu gewährleisten, müssen die Hefezellen als heterogene Keime wirken. Die homogene Keimbildung und damit die Bildung von sog. „bulk“-Material muss dazu verhindert bzw. unterdrückt werden. Die energetisch günstigere heterogene Keimbildung ist auch schon unterhalb der kritischen Grenzkonzentration möglich. Bei einem sehr langsamen Anstieg der Konzentration in Gegenwart einer großen Anzahl an heterogenen Kristallisationskeimen kann eine Übersättigung über die kritische Grenzkonzentration – und somit homogene Keimbildung – verhindert werden. In diesem Fall erfolgt die Kristallbildung und das Wachstum bevorzugt an den heterogenen Keimen und eine Beschichtungsreaktion ist möglich.

2.5.3. Kristallisation – Neuere Erkenntnisse

Die klassischen Theorien der Kristallisation und Keimbildung besitzen einige Defizite, da sie als rein thermodynamische Theorien (thermodynamischen Betrachtung des Energiegewinns durch Kristallisation und Energieverlust durch die Neubildung bzw. Vergrößerung einer Oberfläche) kinetische Effekte nicht berücksichtigen. Horn und Rieger [36] stellen in einem Übersichtsartikel die Unzulänglichkeiten klassischer Theorien dar und beschreiben die neuesten Entwicklungen in der Forschung auf dem Gebiet der Fällungs- und Kristallisationsreaktionen. Ein tiefer gehendes Wissen und das grundlegende Verständnis – d.h. auf molekularer Ebene –, wie ein nanopartikuläres System entsteht, ist insofern von herausragender Bedeutung, als nur bei Kenntnis der mechanistischen Aspekte der Teilchenbildung gezielt im Sinne

einer Steuerung in den Prozess eingegriffen werden kann – sei es durch Variation der Prozessparameter, sei es durch Einsatz geeigneter Additivmoleküle. Im Folgenden werden neue Ideen und Theorien zur Partikelbildung aus übersättigten Systemen dargestellt (siehe auch [36, 37]). Die Unterteilung in die Abschnitte der Fällungsreaktion, wie sie zeitlich hintereinander ablaufen, entstammt einem Übersichtsartikel von Horn und Rieger [36].

2.5.3.1. Precursor

In der klassischen Keimbildungstheorie wird das System vor der Erzeugung der Übersättigung, die die Partikelbildung auslöst, als homogen angesehen, also als molekulardispers vorliegende Mischung der Komponenten. Diese Grundannahme der klassischen Keimbildungstheorie wird jedoch von zahlreichen Experimenten erschüttert, die auf die Existenz von Vorstufen (Precursoren) hinweisen. Im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie werden zwar transiente Cluster auf Grund von Fluktuationen bei der Keimbildung beschrieben, die Precursoren stellen hingegen langlebigere Gebilde dar, d.h. Teilchencluster, die sich aus den reagierenden Komponenten zusammensetzen, deren Größe aber noch unterhalb der eines kritischen Keimes liegt.

2.5.3.2. Struktur der Cluster und Keime

Auch bei der Beschreibung der Keime in der klassischen Theorie gibt es Defizite. In der klassischen Keimbildungstheorie wird angenommen, dass die kritischen Keime sphärisch sind und dass die Struktur der Keime und deren Oberfläche durch die der entsprechenden makroskopischen Phase beschrieben werden können, d.h., dass γ und Δg_v durch die entsprechenden Werte der Bulkphase gegeben sind. Aber schon die Annahme der Kugelform trifft in einigen Fällen nicht zu. Darüber hinaus wird in der klassischen Keimbildungstheorie nicht berücksichtigt, dass γ von der Krümmung der Oberfläche des Partikels abhängt. Auch die Annahme bezüglich Δg_v trifft in vielen Fällen nicht zu – besonders offensichtlich dann, wenn die Keime nur aus wenigen Molekülen bestehen, wie dies beispielsweise bei Proteinen beobachtet wurde.

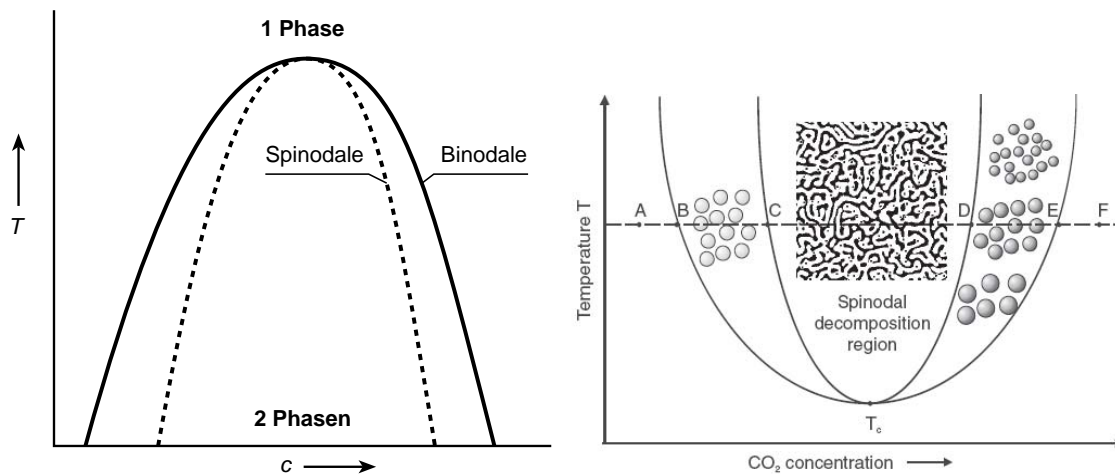


Abbildung 2.11.: Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems mit Mischbarkeitslücke. Der Bereich zwischen den Kurven für binodale und spinodale Entmischung (Binodale bzw. Spinodale) entspricht dem metastabilen Bereich, in dem gemäß der klassischen Theorien die Teilchenbildung durch Keimbildung und Wachstum abläuft, während sich das System unterhalb der Spinodalen spontan entmischt. [nach: 36]

2.5.3.3. Spinodale vs. binodale Entmischung

Bei der Beschreibung von Partikelbildungsprozessen wird fast ohne Ausnahme die klassische Keimbildungstheorie in dem Sinn angewendet, dass sich das übersättigte System im Phasendiagramm im binodalen, d.h. metastabilen Bereich befindet (Abbildung 2.11). Bei ausreichend hoher Übersättigung wird jedoch die Grenze zur spinodalen Entmischung überschritten, und die Phasentrennung findet spontan, d.h. ohne eigentliche Keimbildung statt [37]. Die Unterscheidung zwischen binodaler und spinodaler Entmischung (Teilchenbildung) ist in der Polymerphysik wohlbekannt. Für den Fall niedermolekularer Systeme ist zu vermuten, dass eine spinodale Entmischung auf Grund der kurzen Zeitskalen sehr schwer nachzuweisen ist, da sich die zunächst bildenden Strukturen wegen der großen Oberflächenenergie schnell zu kompakteren Gebilden (Partikeln) umformieren.

Auch von Faatz et al. [38] wurde eine flüssig-flüssig Phasentrennung mit einer unteren kritischen Temperatur von etwa 10°C in gesättigten Calciumcarbonat-Lösungen ohne Additive zur Erklärung der Partikelbildung vorgeschlagen und Ha-

berkorn et al. [39] schlugen einen flüssig-flüssig (spinodale) Phasentrennungsmechanismus vor um das Auftreten gleichartiger Nanokugeln zu erklären.

2.5.3.4. Einfluss des Mischens auf die Partikelbildung

Die zur Einleitung einer Fällungs-/Kristallisationsreaktion notwendige Übersättigung lässt sich auf verschiedene Arten erreichen:

1. Änderung von Temperatur oder Druck,
2. Änderung der Lösungsmittelqualität der fluiden Phase, in der der zu fällende Stoff zunächst gelöst vorliegt, durch Mischen mit einer zweiten fluiden Phase, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist und in der sich die Substanz nicht oder nur schlecht löst, und
3. durch Mischen zweier Lösungen, deren gelöste Komponenten im umgesetzten Zustand unlöslich sind.

Die klassischen Theorien gehen immer von einer homogenen Übersättigung zu Beginn des Experiments aus. Vor allem die Fälle 2 und 3 sind jedoch von Interesse. Bei der Fällung durch Mischen zweier Flüssigkeitsströme wird oft stillschweigend angenommen, dass die Durchmischung so intensiv und schnell bis hinunter auf kleine Längenskalen ist, dass das System homogen durchmischt vorliegt, bevor die Teilchenbildungsprozesse beginnen. Diese Annahme ist offensichtlich nur dann gerechtfertigt, wenn die entsprechenden Zeitkonstanten ausreichend verschieden sind.

Denn entscheidend für die Betrachtung des Partikelbildungsprozesses ist, ob die Zeit für die Teilchenbildung länger oder kürzer ist als die Zeit bis zur völligen homogenen Durchmischung, die auf kleinen Längenskalen durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle definiert wird. Im ersten Fall lassen sich offensichtlich die oben beschriebenen Theorien mit den genannten Einschränkungen benutzen. Anders im zweiten Fall: Hier muss explizit berücksichtigt werden, welche Übersättigungsverläufe und Strukturen sich an der Grenzfläche zwischen den beiden sich mischenden Eduktströmen bilden.

Für den Fall realer Partikelbildungsprozesse bleibt aber noch zu klären, ob nicht zunächst – möglicherweise stark hydratisierte – Precursor entstehen, die entweder unter Dehydratisierung zu größeren Partikeln aggregieren oder sich im Sinne einer Ostwald-Reifung teilweise wieder auflösen, um zur eigentlichen Partikelbildung an stabileren Keimen beizutragen.

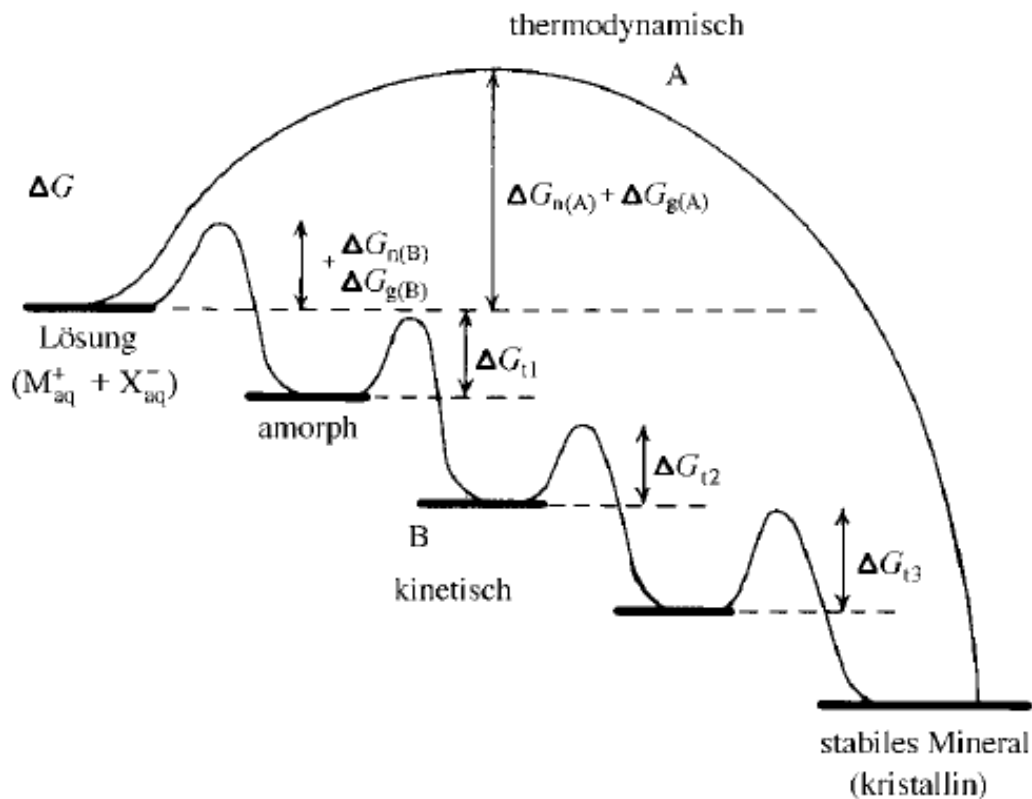


Abbildung 2.12.: Kristallisationspfade unter thermodynamischer und kinetischer Kontrolle.

Ob ein System einer einstufigen Route zur stabilen Mineralphase (Pfad A) oder einer sequentiellen Abscheidung (Pfad B) folgt, hängt von der Freien Aktivierungsenergie ΔG ab, die mit der Keimbildung (n), dem Wachstum (g) und der Phasenumwandlung (t) zusammenhängt. Amorphe Phasen existieren häufig unter kinetisch kontrollierten Bedingungen. [aus: 40]

2.5.3.5. Thermodynamisch vs. Kinetik

Klassische Keimbildungsmodelle beruhen auf einer thermodynamischen Betrachtung des Energiegewinns durch Kristallisation und Energieverlust durch die Neubildung bzw. Vergrößerung einer Oberfläche. Wie in Abbildung 2.12 dargestellt wird, hängt es von den Aktivierungsbarrieren der Keimbildung (n), des Wachstums (g) und der Phasenumwandlung (t_i) ab, ob ein System den einstufigen, thermodynamischen Pfad zur finalen Mineralphase durchläuft (Weg A) oder ein sequenzieller Prozess stattfindet (Weg B). Inwieweit die Phasenumwandlungen entlang einer Serie

von zunehmend stabileren Zwischenstufen verlaufen, hängt von den Löslichkeiten der Mineralien und den freien Aktivierungs- und Umwandlungsbarrieren ab.

Die Folge der verschiedenen während der Fällung durchlaufenen polymorphen Formen kann mit einer empirischen Beobachtung, der sog. Ostwald-Lussac Stufenregel, vorhergesagt werden. Diese besagt, dass unter den Bedingungen der sequentiellen Fällung die Phase, die als erstes gebildet wird, diejenige mit der höchsten Löslichkeit ist, gefolgt von hydratisierten Polymorphen und anschließend eine Folge von kristallinen Phasen in Reihenfolge sinkender Löslichkeit.

Betrachtet man die Löslichkeiten der verschiedenen polymorphen Formen von Calciumcarbonat [41], ergibt sich folgende Reihenfolge:

ACC \longrightarrow Ikait (Calciumcarbonat-Hexahydrat) \longrightarrow Calciumcarbonat-Monohydrat \longrightarrow Vaterit \longrightarrow Aragonit \longrightarrow Calcit

2.5.3.6. Wirkung von Additiven bei der Kristallisation

Wird der Reaktionslösung während der Fällung ein Additiv zugesetzt, sind eine Reihe von Wechselwirkungen der Additivmoleküle mit dem Partikelbildungsprozess möglich:

1. Die Additivmoleküle wirken als Keimbildner.
2. Die Additivmoleküle komplexieren einen Teil der Eduktmoleküle und senken damit die Übersättigung, was zu einer Verlängerung der Induktionszeit führen kann oder aber den Reaktionsmechanismus an sich ändert.
3. Die Additivmoleküle werden bei der Partikelbildung eingebaut.
4. Die Additivmoleküle belegen die Oberfläche der sich bildenden Nanopartikel und fixieren durch effiziente Dispergierung eine bestimmte Teilchengrößenverteilung.

Welcher der genannten Mechanismen zum Tragen kommt, hängt sowohl von der chemischen Wechselwirkung der Additivmoleküle mit den molekularen und partikulären Spezies ab, als auch von den Zeitskalen, auf denen die verschiedenen Prozesse ablaufen. Additive können auch die Löslichkeiten der Mineralien und die freien Aktivierungs- und Umwandlungsbarrieren stark beeinflussen und damit entscheiden, ob ein System einer einstufigen Route zur stabilen Mineralphase oder einer sequentiellen Abscheidung folgt.

2.6. Fällungs- und Beschichtungsverfahren aus der Literatur

2.6.1. Fällung von Bariumsulfat

Wong et al. [42] untersuchten den Einfluss von Barium- bzw. Sulfationenüberschuss auf die Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit von BaSO_4 . Es wurde gezeigt, dass die Keimbildungsrate bei einem Bariumüberschuss größer ist als bei einem Überschuss an Sulfationen. Kucher et al. [43] untersuchten den Einfluss der Übersättigung und des Ba^{2+} zu SO_4^{2-} Verhältnisses (im Folgenden Verhältnis der Oberflächenionen genannt) auf die Teilchenbildung bei der Fällung von Bariumsulfat. Sie fanden, dass die Veränderung des Verhältnisses der freien Oberflächenionen an der Teilchenoberfläche einen starken Einfluss auf die resultierende Teilchengrößenverteilung hat. Bei geringer Übersättigung führten Fällungsreaktionen mit einem Barium- oder Sulfationenüberschuss zu einem geringeren mittleren Teilchendurchmesser als bei Reaktionen unter stöchiometrischen Bedingungen. Bei höherer Übersättigung hingegen hatte ein Sulfationenüberschuss keinen Einfluss auf die festgestellte Partikelgröße. Messungen des Strömungspotentials zeigten, dass bei hoher Übersättigung nur ein Überschuss an Bariumionen die Oberflächenladung erhöht. Die spezifische Adsorption der Oberflächenionen an die Partikeloberfläche bewirkt höhere elektrostatische Abstoßungskräfte, die die Aggregation von Primärpartikeln und somit die resultierende Teilchengrößenverteilung beeinflussen.

2.6.2. Fällung von Calciumcarbonat

2.6.2.1. Das PCC-Verfahren

Gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate, PCC) wird in der Papierindustrie als Füllstoff und Streichpigment verwendet. Industriell wird PCC in einem „Flüssigkeits-Gas-Prozess“ mittels Kohlendioxideinleitung in eine Calciumhydroxidlösung ausgefällt [44, 45]. Dabei wird natürliches Calciumcarbonat thermisch in Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid zersetzt. Nach dem „Löschen“ des Calciumoxids mit Wasser zu Calciumhydroxid und eventuellen Bleich- oder anderen Reinigungsschritten wird das zuvor gewonnene CO_2 zur Fällung von Calciumcarbonat verwendet. Über die Prozessführung kann dabei auf die Morphologie (Kristallform), die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung Einfluss genommen werden.

Die Abhängigkeit des Reaktionsweges und der Eigenschaften des gebildeten Reaktionsproduktes der PCC-Fällung in Zusammenhang mit der Starttemperatur der Reaktion wird in der Literatur beschrieben:

Starttemperatur 0...6°C [46]

Liegt die Starttemperatur zwischen 0°C und 6°C so entsteht zuerst Calciumcarbonat-Hexahydrat $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, welches sich während der Reaktion zu kolloidalem PCC umwandelt. Das Reaktionsprodukt besteht aus Agglomeraten sehr kleiner Kristalle und besitzt eine große spezifische Oberfläche (BET) von typischerweise über $15 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Starttemperatur 8...14°C [46]

Bei einer Starttemperatur zwischen 8°C und 14°C bildet sich zuerst amorphes Calciumcarbonat (ACC) welches die ungelösten Calciumhydroxid-Partikel umhüllt und somit deren Löslichkeit senkt, was zu einer „Untersättigung“ der Lösung bezüglich der Löslichkeit von Calciumhydroxid führt. Das ACC-Gel wandelt sich im Laufe der Reaktion in Keime von basischem Calciumcarbonat um (BCC, $2 \text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$). Am Ende der Reaktion wird die Löslichkeit des BCC unterschritten und es bildet sich calcitisches PCC als Endprodukt. Dieses liegt dann als Agglomerate vorwiegend rhomboedrischer Kristalle vor.

Starttemperatur 15...28°C [46]

Liegt die Starttemperatur der PCC-Fällung zwischen 15°C und 28°C bildet sich wiederum zuerst ein ACC-Gel, welches sich nach einer gewissen Zeit in eine große Anzahl an Keimen für Calcit-Kristalle transformiert. Diese Keime wachsen bis das gesamte Calciumhydroxid verbraucht ist. Das Endprodukt einer PCC-Fällung mit einer Starttemperatur zwischen 15°C und 28°C besteht aus dichten Agglomeraten sehr kleiner, überwiegend rhomboedrischer Calcit-Kristalle mit hohen spezifischen Oberflächen, typischerweise $20\text{--}30 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Starttemperatur > 30°C [46]

Praktisch kein ACC-Gel als Vorstufe wird bei einer Starttemperatur von über 30°C gebildet und calcitisches PCC bildet sich direkt aus dem Calciumhydroxid. Unter diesen Reaktionsbedingungen kann die direkte Fällung von PCC mit Hilfe von Calcit-Kristallkeimen vor dem Start der Carbonisierung durchgeführt werden. Das Endprodukt einer Fällung dieses Szenarios ist ein rosettenförmiges Aggregat überwiegend scalenoederförmiger Kristalle mit geringer spezifischer Oberfläche von etwa $2\text{--}12 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Starttemperatur > 35°C [46]

Bei einer Starttemperatur von über 35°C setzt eine konkurrierende Fällung von Aragonit parallel zur Calcit-Fällung ein. Das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch aus rosettenförmigen Calcit-Aggregaten und nadelförmigen Aragonit-Kristallen. Der Aragonit-Reaktionsweg kann durch Zugabe von Saccharose/Rohrzucker vor der Karbonisierung unterdrückt werden.

Starttemperatur > 43°C [47]

Liegt die Starttemperatur der PCC-Fällung über 43°C so entsteht Calciumcarbonat ausschließlich in der Kristallform/Modifikation Aragonit.

Die Abhängigkeit der Kristallstruktur der Fällungsprodukte von Calciumcarbonat von der Temperatur beschreiben auch Ogino et al. [48]. Aus hoch übersättigten Lösungen von Ca^{2+} und CO_3^{2-} fällt sehr schnell ACC aus. Bei niedrigen Temperaturen (14–30°C) bilden sich Calcit und Vaterit. Bei höheren Temperaturen (60–80°C) bildet sich Aragonit und Calcit. Bei dazwischen liegenden Temperaturen (40–50°C) werden alle drei polymorphen Formen gebildet. Die Metastabilen Produkte Vaterit und Aragonit wandeln sich innerhalb bestimmter Zeiten in die stabile Form Calcit um.

2.6.2.2. Anwendung des PCC-Prozesses auf die Beschichtung von Hefe

Ausgehend von der obigen Beschreibung ist die Beschichtung von Hefezellen mit dem PCC-Prozess bei allen erwähnten Anfangstemperaturintervallen theoretisch möglich. Bei einer Starttemperatur von unter 8°C entstehen schließlich sehr kleine Kristalle aus kolloidalem PCC. Durch elektrostatische Anziehung ist eine Anlagerung von kolloidalem PCC an die Hefezelloberfläche denkbar. Bei 8–28°C ist eine Keimbildung aus dem ACC-Gel an der Hefezelloberfläche möglich. Bei einer Reaktionstemperatur von über 30°C ist eine Impfung der Reaktionssuspension mit Kristallkeimen möglich. Daher ist es denkbar, die Hefezellen als heterogenen Kristallisationskeim für die PCC-Fällung einzusetzen.

2.6.2.3. Polyacrylat als „scaling inhibitor“

Die Verhinderung von Kalkablagerungen ist in der Industrie z.B. in Kühlwasserkreisläufen sehr wichtig. Zu diesem Zweck wird ein sog. „scale inhibitor“ eingesetzt, um die Kalkbildung zu unterdrücken. Es wurden viele Reagenzien vorgeschlagen, am weitesten verbreitet sind aber polymere Elektrolyte wie Polyacrylate (PAA,

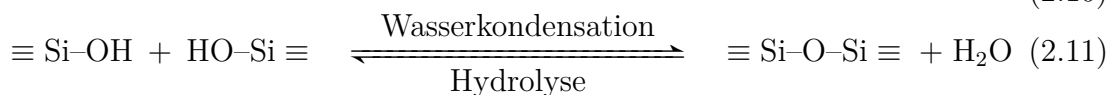
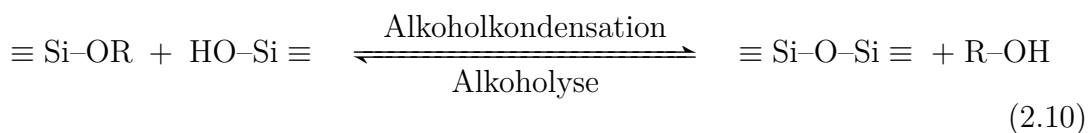
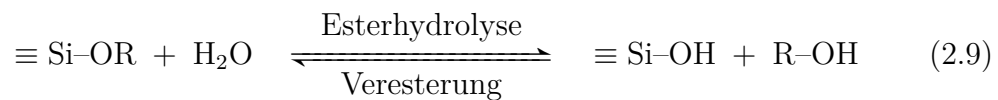
Molekülmasse 5000-6000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) wegen ihrer hohen Wirksamkeit und Umweltverträglichkeit [49, 50]. Als eine mögliche Erklärung für die Wirksamkeit von Polyacrylaten als „scale inhibitor“ wurde die Adsorption von PA auf die entstehenden Kristallisationskeime vorgeschlagen [51–53]. Der Mechanismus der Bindung von Ca^{2+} -Ionen an Polyacrylate wurde von Fantinel et al. [54] untersucht.

Aufgrund seiner hohen Wirksamkeit als „scale inhibitor“ und der starken Wechselwirkung von PAA mit Calciumionen wurde in den Beschichtungsversuchen mit Calciumcarbonat ein Polyacrylat mit einer mittleren Molmasse von ca. 4000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ verwendet.

2.6.3. Fällung von Siliziumdioxid

2.6.3.1. Fällung von Siliziumdioxid

Siliziumdioxid wird in der Regel durch einen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Wie aus dem Namen schon hervorgeht, werden beim Sol-Gel-Prozess anorganische Matrizen (Gele) aus einer kolloidalen Dispersion (Sol) durch den Gelprozess und anschließender Trocknung gewonnen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können aber nicht nur dreidimensionale Gelnetzwerke gebildet sondern auch vereinzelte, in den meisten Fällen sogar monodisperse Teilchen hergestellt werden. In einem Sol-Gel-Prozess dient ein sog. Precursor (Startreagenz), in der Regel ein metallisches oder nichtmetallisches Zentralatom umgeben von Liganden, zur Herstellung der Kolloide. Sehr oft werden Metallalkoxide ($\text{M}(\text{OR})_x$) verwendet. Im Falle von Silizium als Zentralatom wurden in der Vergangenheit am häufigsten TEOS (Tetraethylorthosilikat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) und TMOS (Tetramethylorthosilikat $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) verwendet. Auf molekularer Ebene wird der Sol-Gel-Prozess im Allgemeinen durch folgende drei Reaktionsgleichungen beschrieben:



R: Alkylgruppe $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

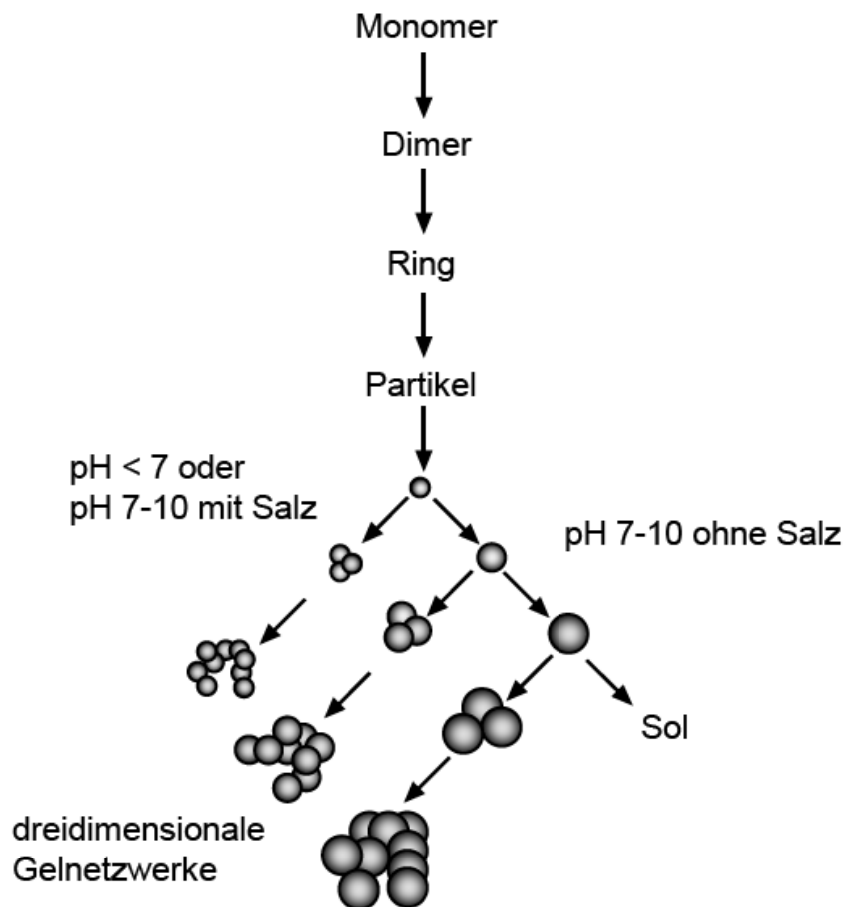


Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung der Polymerisation von Kieselsäure
[nach: 56]

in Methanollösungen sind am kleinsten, die Teilchengröße nimmt mit der Kettenlänge des Alkohols zu. Mit TEOS als Siliziumquelle nimmt die Teilchengröße mit steigender Wasser- und Ammoniakkonzentration zu [57].

Stöber et al. [58] beschreiben als erste eine Methode zur Herstellung monodisperser Silicateilchen in ammoniakhaltiger, wässriger Alkohollösung mit Siliziumalkoxiden (sog. Stöber-Prozess). Es wurden unterschiedliche Alkohole als Lösungsmittel und verschiedene Siliziumalkoxide als Edukt untersucht. Die Reaktionsraten waren für Methanol als Lösungsmittel am schnellsten und für *n*-Butanol am geringsten. Die Teilchengrößen unter gleichen Bedingungen waren für Methanol am kleinsten und für *n*-Butanol am größten, wobei auch die Breite der Größenverteilung zunahm. Bei den Siliziumalkoxiden war die Reaktion für den Tetramethylester am

schnellsten, Tetrapentylorthosilikat reagierte am langsamsten. Ohne den Zusatz von Ammoniak wurden keine Kugeln als Reaktionsprodukt erhalten, sondern Siliziumdioxid flockte zu irregulären Partikeln aus. Mit steigender Ammoniakkonzentration (bis zu $8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) wurde unter sonst konstanten Bedingungen eine Vergrößerung der Teilchen beobachtet.

2.6.4. Beschichtungs- und Herstellungsmöglichkeiten von Hohlkörpern

In den letzten Jahren hat die Synthese von Mikrohohlkugeln mit definierten Strukturen viel Beachtung gefunden [59–63], da diese Materialien potentielle Anwendung in interessanten Gebieten wie Katalyse, Chromatographie, kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen, Medikamenten, Farben, Duftstoffen etc., Entwicklung künstlicher Zellen und Schutz biologisch aktiver Substanzen wie Proteine und Enzyme [64–72] finden könnten.

Darüber hinaus besitzen hohle Partikel gegenüber ihren massiven Gegenständen Vorteile durch ihre geringere Dichte, höhere spezifische Oberfläche und ihren einzigartigen optischen Eigenschaften [73] und werden deshalb als Füllstoffe oder Pigmente verwendet.

Die prinzipiellen Verfahren zur Herstellung anorganischer Mikrokapseln lassen sich zunächst nach der Methode einteilen, mit der der Hohlraum der Kapsel gebildet wird. Dabei unterscheidet man zwischen einem gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand des Kapselkerns. Der erzielbare Größenbereich der Mikrokapseln ist dabei weitgehend von dem Herstellungsverfahren abhängig. Im Folgenden werden einige Herstellungsverfahren für Hohlkörper dargestellt.

Verdüstungstechniken

Größere anorganische Hohlkugeln mit Durchmessern von mehreren hundert Mikrometern bis zu einigen Millimetern werden vorwiegend durch Verdüstungstechniken hergestellt [74]. Das Verfahren bietet aber auch die Möglichkeit kleinere Hohlkörper herzustellen. Iida et al. [75] stellten etwa $20 \mu\text{m}$ große, hohle Titandioxidkugeln durch Sprühtrocknung her. Ebenso können mesoporöse Siliziumdioxidpulver durch Sprühtrocknung von Alkoxid-Tensid-Lösungen produziert werden [76, 77].

Emulsionsverfahren

Die Herstellung keramischer Mikrokapseln im Größenbereich von einem bis mehreren hundert Mikrometern aus Sol-Gel-Vorstufen ist durch eine Materialabscheidung an der Phasengrenze von Emulsionen möglich [78–85]. Siliziumdioxid-Hohlkörper mit einem Durchmesser von 0,6–2,0 μm konnten mit einem Emulsionsverfahren hergestellt werden. Dazu wurde zuerst eine stabile Öl in Wasser Emulsion durch die Hydrolyse und Kondensation von Dimethyldiethoxysilan (DMDES) in Wasser hergestellt. Danach werden die Öltröpfchen durch die Hydrolyse und Kondensation von TEOS umhüllt und schließlich der Kern durch ein Lösungsmittel herausgewaschen oder durch Verdampfen entfernt [79, 86]. Song et al. [87, 88] stellten in einer reversen Emulsion (W/O Emulsion) ebenfalls Hohlkugeln mit einer Größe von unter einem bis zu wenigen μm her.

Kern-Hülle-Technik

Die Kern-Hülle-Technologie (Core-Shell) ist wahrscheinlich die effektivste Methode um anorganische Hohlkugeln herzustellen. In solchen Prozessen wird das Schalenmaterial durch Selbstorganisation auf der Oberfläche des Kerntemplates aufgebaut und man erhält Kompositmaterialien mit Kern-Hülle-Struktur. Anschließend wird das Templat im Kern durch Glühen bei hohen Temperaturen in Luft oder durch selektives Auflösen in geeigneten Lösungsmitteln entfernt um die hohlen Strukturen zu erzeugen. Diese besitzen einen Innendurchmesser, der durch die Größe des Templates bestimmt wird. In typischen Verfahren werden die Templat-Teilchen in Lösung beschichtet, entweder durch kontrollierte Oberflächenfällung anorganischer Molekülvorläufer (z.B. Siliziumdioxid oder Titandioxid) oder durch direkte Oberflächenreaktionen, wobei spezifische funktionelle Gruppen auf der Kernoberfläche genutzt werden, um die Kern-Hülle Komposite herzustellen.

Als Opferkerne werden hauptsächlich organische Template verwendet, z.B. Polystyrol-Latexkugeln [89, 90], Harzkugeln [91], Flüssigkeitstropfen [92] oder Vesikel [93, 94]. Hohlkapseln im Nanometer-Größenbereich oder im Bereich weniger Mikrometer sind durch die Beschichtung monodisperser Polymerlatexpartikel als Opfertemplate herstellbar [90, 95, 96]. Ein Verfahren zur Herstellung hohler Teilchen aus Siliziumdioxid wird von Amiche [97] beschrieben. Ausgehend von einer wässrigen Silikatlösung wird Siliziumdioxid auf einen Träger gefällt. In einem folgenden Schritt wird der Träger zerstört, die hohle Schale aus Siliziumdioxid bleibt bestehen. Die so hergestellten Partikel mit Teilchengrößen von größer als 15 μm können

als Isoliermaterial, als hohle Füllstoffe in Polymeren, Gummi, Papier oder Farben, als Absorber, als Zahnpastaadditive und ähnliches eingesetzt werden. Durch die Mineralisation von Calciumcarbonat, das aus einer bikontinuierlichen Mikroemulsion auf der Oberfläche von Latexpartikeln abgeschieden wurde, entstanden hochporöse Kapseln aus einem Aragonitgerüst mit zellulärer Struktur [98].

Neben festen Kugeln bzw. Flüssigkeitstropfen können auch Gasblasen als Träger der Beschichtung fungieren. Calciumcarbonat Hohlkugeln lassen sich durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid in Calciumcarbonatlösungen herstellen. Dabei wirken die CO_2 -Gasblasen sowohl als Reaktant als auch als Matrix für die Hohlkugelbildung [99–102]. Ebenso können Magnesiumoxidhohlkugeln durch die Verwendung von Gasblasen als Vorlage hergestellt werden [103].

Eine sehr vielseitige Methode, zunächst für den Aufbau ultradünner organischer Hohlkapseln, stellt die alternierende Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolytschichten auf kolloidalen Latexpartikeln dar. Ein universell einsetzbares Verfahren zur chemischen Modifizierung von Substraten stellt die Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen dar [104, 105]. Die Adsorption von Polyelektrolyten auf Latexpartikel durch das Layer-by-Layer-Verfahren wurde von Möhwald et al. [64, 106–110] intensiv untersucht.

Durch die Adsorption anorganischer Nanopartikel im Wechsel mit Polyelektrolytlagen entgegengesetzter Ladung und anschließendem Auflösen des Templatkerns ist die Synthese von Hohlkapseln aus SiO_2 und TiO_2 in Form eines organisch-anorganischen Nanokomposits möglich [64, 111–115].

Yu et al. [116] zeigten die polymervermittelte Synthese von hohlen Calciumcarbonat (Vaterit) Kügelchen. Die Hohlkugeln entstehen bei pH 10,5 in Gegenwart von Poly(4-Styrolsulfonat) (PSS) durch Selbstorganisation ohne Templat.

Neben künstlich hergestellten Operkernen können auch biologische Strukturen wie z.B. Zellen als Template für die Herstellung von Hohlkörperstrukturen dienen. Hall et al. [117] zeigten die Synthese von komplexen anorganischen Strukturen durch die Verwendung von Pollenkörnern als Template. Die Pollenkörner wurden mit Calciumcarbonat, Calciumphosphat und Siliziumdioxid umhüllt und anorganische Nachbildungen der komplexen Pollenkörner erhalten.

Die Beschichtung des Tobacco Mosaic Virus (TMV) mit Siliziumdioxid beschreiben Royston et al. [118]. Für die Beschichtungsreaktion wurde Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliziumquelle verwendet. In einer 50 gew% Methanol/Wasser Lösung wurden $0,2 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ TMV mit TEOS und Ammoniak als Katalysator versetzt.

Nach Ende der Reaktionszeit von 24 h wurde das beschichtete TMV durch Abzentrifugieren gewonnen.

Nomura et al. [119] stellten hohle Silicapartikel mit Hilfe von gram-negativen Bakterienzellen (*Escherichia coli*) als biologischem Templat her. Die Bakterienzellen wurden bei 600°C entfernt. Auch andere Bakterienzellen wurden zur Synthese hohler Strukturen verwendet [120–122].

2.7. Eigenschaften und Verwendung von Hohlpigmenten

2.7.1. Beispiele kommerziell verfügbarer Mikrohohlkugeln und deren Anwendungen

Als Mikrohohlkugeln werden in verschiedenen Industriezweigen gasgefüllte oder evakuierte globuläre Feststoffteilchen bezeichnet. Diese haben Durchmesser von ca. 1 bis 1000 µm [59, 123]. Die Mikrohohlkugeln werden aus verschiedenen Materialien und in variierenden Teilchengrößen angeboten. In Tabelle 2.1 werden einige dieser Produkte kurz vorgestellt. Dabei werden auch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten von Hohlpigmenten in unterschiedlichen Industriezweigen aufgeführt.

2.7.2. Hohlpigmente in der Papierindustrie

2.7.2.1. Einsatz von Hohlpigmenten als Streichpigment

Hohle Calciumcarbonatpartikel Die Herstellung von runden hohlen Calciumcarbonatpartikeln durch die Grenzflächenreaktionsmethode ist Enomae und Tsujino [132] gelungen. Dabei wurde Kaliumcarbonat in einer Mischung aus Tensid und Toluol emulgiert. Bei Einrühren dieser Emulsion in eine Calciumchloridlösung wurden mit einer Ausbeute von 80% Hohlpigmente aus Calciumcarbonat ausgefällt, die einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 2 µm aufweisen. Bei Streichversuchen konnte mit diesen Partikeln im Vergleich zu natürlichem Calciumcarbonat (Teilchengröße ca. 1,5 µm) ein verbesserter Weißgrad der Papiere festgestellt werden. Bei der Opazität der Papiere dagegen zeigte sich kein eindeutiger Trend.

Hohlpigmente aus Plastik Hohlpigmente aus Plastik wurden Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts in den Markt eingeführt. Diese Pigmente wer-

Tabelle 2.1.: Verschiedene kommerziell verfügbare Mikrohohlkugeln

Material	Teilchengröße	Einsatzgebiete
Glas	im Korngrößenbereich ab 9 μm	zur Dichte- und Gewichtsreduktion und zur Verbesserung der thermischen Isolation [124]
	mit mittleren Teilchengrößen ab 30 μm	zur Schrumpfungsreduktion und Gewichtsreduzierung in Fugenfüllmassen, Fliesenklebstoffen oder künstlichem Marmor [125]
	mit mittleren Teilchengrößen ab 11 μm	in Farben und Lacken und zur Gewichtsreduktion in Plastikanwendungen [126]
	mit mittleren Teilchengrößen ab 17 μm	als Füllstoff u.a. zur Gewichtsreduktion in der Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie sowie der Elektrik und Elektronik [127]
Keramik	ab 60 μm	Funktionelle Leichtgewichtsfüllstoffe, u.a. zur Dichte / Gewichtsreduktion oder thermischer Isolation [124]
Organisch, beschichtet	Teilchengröße ca. 30 μm	zur Verhinderung der Agglomeration mit Calciumcarbonat beschichtet, Einsatz zur Dichtereduktion oder zur Modifikation akustischer Eigenschaften [128]
Aluminiumsilikat	mit mittleren Teilchengrößen ab ca. 45 μm	zur Gewichtsreduktion [129, 130]
Harnstoffformaldehyd		Reduktion von Titandioxid, Gewichtsreduktion oder Kostenoptimierung in der Farben- und Lackindustrie [131]

den durch Polymerisationsprozesse in einer Öl in Wasser-Emulsion hergestellt, um wassergefüllte Kugeln zu produzieren, die bei der Trocknung das eingeschlossene Wasser abgeben und somit luftgefüllte Hohlräume erhalten, wie in der folgenden Abbildung 2.15 dargestellt (vgl. auch gasgefüllte, expandierbare Mikrosphären in Kapitel 2.7.2.2). Solche synthetischen Hohlpigmente (Acryl-Styrol, Polystyrol) werden in der Papierstreichtechnik hauptsächlich eingesetzt, wenn ein hoher Glanz bei geringer Satinagearbeit erzielt werden soll. Gleichzeitig werden ein hohes Volumen und eine hohe Opazität der Papiere erreicht.

Untersuchungen an einem Pilotcoater mit Filmpresse zeigten Glisson [134], dass der Einsatz von 7 Teilen eines organischen Hohlkugelpigmentes neben einer Er-

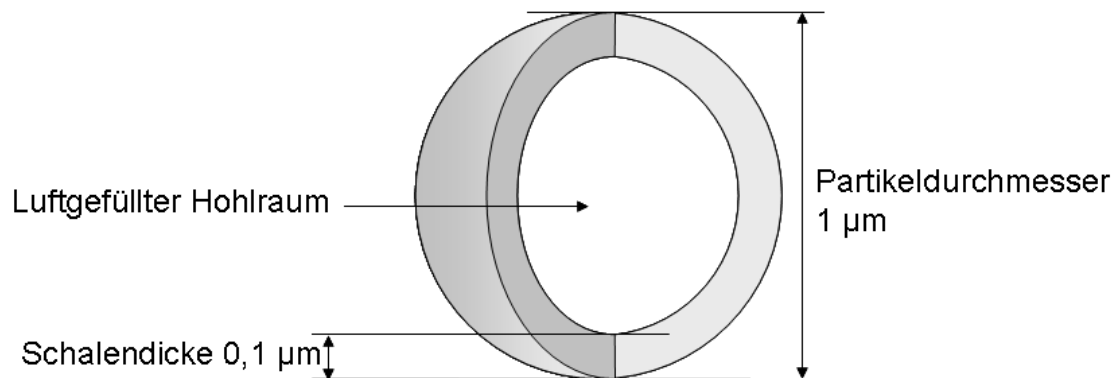


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung eines Hohlkugelpigmentes [nach: 133]

höhung des Glanzes auch zu einer Erhöhung der Papierdicke (verbunden mit verbesserter Abdeckung und Opazität) führte. Rennel und Rigdahl [73] zeigten, dass Strichschichten mit hohlen Polymerkugeln eine höhere Lichtstreuung aufweisen als Strichschichten mit massiven Polymerkugeln. Mit steigendem Hohlraumvolumen der Plastik-Hohlpigmente wurden von Brown [135] höhere Opazitäten der gestrichenen Papiere erzielt. Mit steigendem Hohlraumvolumen sinkt die Dichte der Pigmente, wodurch, bei konstantem Strichgewicht, das Volumen an Pigmenten zunimmt. Dadurch wiederum steigen auch das Volumen an in den Hohlräumen eingeschlossener Luft und die Anzahl an Grenzflächen – die Opazität erhöht sich. Dieser positive Einfluss eines höheren Hohlraumvolumens sowie einer höheren Teilchengröße (im Bereich von 0,26 bis 1,06 μm) auf die Opazität gestrichener Papiere wurde auch von Brown und Lunde [136] festgestellt.

2.7.2.2. Einsatz von Hohlpigmenten als Füllstoff

Hoch vernetzte hohle Polymerkügelchen Ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit sehr hohem Volumen wird von Bates und Berka [137] beschrieben. Hier wird eine wässrige Lösung hoch vernetzter, mit Titandioxid pigmentierter, carboxylgruppenhaltiger hohler Polymerkügelchen bei der Papierherstellung als Füllstoff in der Masse eingesetzt. Die Polymerkügelchen mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 35 μm werden dabei mit 2 bis 6 Masseprozent zugegeben. Das so hergestellte Papier hat ein hohes Volumen, das auch bei der späteren Satinage nicht zerstört wird.

Expandierende Mikrosphären Expandierende Mikrosphären können in der Papierindustrie eingesetzt werden, um das Volumen und die Steifigkeit von Papier und Karton zu verbessern [138]. Die Mikrosphären bestehen aus einer gasdichten, nur wenige μm großen Kunststoffhülle, die ein kondensiertes Treibmittel enthält. Wird die Mikrosphäre erwärmt, erweicht die Kunststoffhülle, das Treibmittel wird gasförmig und die Mikrosphäre expandiert irreversibel. Durch diese Expansion kann der Durchmesser der Teilchen beispielsweise von 12 μm auf 40 oder 80 μm anwachsen.

2.7.2.3. Patente – organische Hohlpigmenten in der Papierindustrie

Eine Reihe von Patenten beschäftigt sich mit der Herstellung und/oder dem Einsatz von organischen Hohlpigmenten in verschiedenen Papieren. Eine Übersicht gibt die folgende Tabelle 2.2.

2.7.2.4. Zusammenfassung

Die bisher in der Papierindustrie eingesetzten Hohlpigmente auf Polymerbasis besitzen einen gravierenden Nachteil. Die Polymerkugeln werden durch die hohe Temperatur und den Druck bei der Satinage zerstört. Dies ist einerseits gewünscht, da die Polymerkugeln bei den hohen Temperaturen schmelzen und somit nach der Satinage ein hochglänzendes Papier entsteht. Andererseits geht jedoch der Vorteil des höheren Volumens und der höheren Opazität der Papiere durch die eingeschlossenen Hohlräume nach der Satinage vollkommen verloren. In der Papierindustrie werden sog. Plastikpigmente deshalb nur zur Erzeugung hochglänzender Papiere eingesetzt. Auf Grund ihres hohen Preises konnten sie sich aber im Markt nicht durchsetzen und werden nur sporadisch in Spezialanwendungen verwendet.

Durch den Einsatz von anorganischen Hohlkugeln kann der Vorteil des höheren Volumens und der höheren Opazität der Papiere, der durch die Hohlraumstruktur entsteht, auch nach der Satinage erhalten bleiben. In den bekannten Verfahren zur Herstellung von hohlen anorganischen Pigmenten werden bisher teure Tenside und Lösungsmittel in den Emulsionsverfahren eingesetzt oder teure Polymerkugeln als Template für die Synthese der Hohlkugeln verwendet.

Mit dem innovativen, biomimetischen Ansatz relativ billige Hefezellen als Template für die Synthese unterschiedlicher anorganischer Hohlpigmente einzusetzen können preiswerte anorganische Hohlpigmente hergestellt werden.

Tabelle 2.2.: Verschiedene Patente zur Herstellung und/oder zum Einsatz von Hohlpigmenten in der Papierindustrie

Quelle	Inhalt des Patent
[139]	Hohles organisches Pigment , entstanden durch zweimalige Umhüllung eines hydrophilen Kernpolymers mit verschiedenen Monoethylpolymeren zur Verbesserung der Festigkeit und Opazität als Füllstoff oder Streichpigment in der Papierindustrie
[140]	Hohle Polymerpartikel , bestehend aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymerschichten, die z.B. in Streichfarben für Papier eingesetzt werden können und hier ein geringes Gewicht , hohen Glanz, Weißgrad, Opazität und Bedruckbarkeit erbringen und auch in anderen Anwendungen (in Farben, Kosmetika, thermisches Isolationsmaterial) einsetzbar ist
[141]	Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in einer Zwischenschicht eine Pigmentmischung aus anorganischem Pigment und organischem Hohlpigment enthält; Einsatz der Hohlpigmente aufgrund Wärme isolierender Eigenschaften
[142]	Zeitungsdruckpapier mit hoher Opazität für den Offsetdruck, das durch Auftragen einer dünnen Schicht aus mit Aluminium beschichtetem Titandioxid und / oder einem organischen Hohlpigment sowie Bindemittel auf ein altpapierhaltiges Papier hergestellt wird
[143]	Druckpapier, das das Erscheinungsbild eines ungestrichenen Papiers aufweist, aber sehr gute Druckeigenschaften besitzt, die durch eine dünne Schicht eines synthetischen Hohlpigmentes und Stärke als Bindemittel hervorgerufen werden
[144]	Thermisches Aufnahmematerial mit sehr guter Aufnahmeempfindlichkeit und Lagerstabilität, das u.a. eine Schicht mit einem Wärme isolierenden Pigment (z.B. ein organisches Hohlpigment) enthält
[145]	Inkjetpapier mit hohem Oberflächenglanz und exzellenter Tintenabsorption mit mindestens zwei Tintenaufnahmeschichten und einer Wärme isolierenden Schicht , die z.B. ein organisches Hohlpigment enthalten kann
[146]	Transferpapier für Elektrophotografie mit mindestens einer Strichschicht, wobei die oberste Strichschicht mindestens 5 Masseteile eines organischen Hohlpigmentes enthält und das eine exzellente Tonerfixierung und hohen Druckglanz des Druckbildes ergibt; die Hohlpigmente führen aufgrund ihrer geringen spezifischen Dichte und den luftgefüllten Hohlräumen zur Wärmeisolation und damit zur Verbesserung der Tonerhaftung und des Druckglanzes

3. Material und Methoden

3.1. Chemikalien und Materialien

Für die Beschichtungsversuche mit Bariumsulfat wurden Bariumchlorid-Dihydrat (reinst, $\geq 99,0\%$, Merck) und wasserfreies Natriumsulfat (zur Synthese, $\geq 99,0\%$, Merck) verwendet.

TEOS (Tetraethylorthosilikat, Reinheit $\geq 99,8\%$, Wacker Semicosil TES), 25% Ammoniaklösung (reinst, $\geq 99,5\%$, Merck), Methanol (für die Flüssigkeitschromatographie, $\geq 99,9\%$, Merck), Ethanol (zur Synthese, $\geq 99,5\%$, Merck) und *n*-Propanol (reinst, $\geq 99,5\%$, Merck) wurden ohne weitere Reinigung für die Beschichtungsversuche mit Siliziumdioxid eingesetzt.

Bei den Beschichtungsversuchen mit Calciumcarbonat wurden je nach verwendeter Fällungsmethode Calciumchlorid-Dihydrat (Reinheit $\geq 99,0\%$, Merck), wasserfreies Natriumcarbonat (rein, $\geq 99\%$, Merck), Ammoniumcarbonat (zur Analyse, Merck), Calciumhydroxid ($\geq 96,0\%$, VWR) und CO₂ Gas (Reinheit 99.9990%, Westfalen AG) verwendet. Polysalz S (Polyacrylat, mittlere Molmasse $\approx 4000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, BASF) wurde als Additiv in den Beschichtungsversuchen mit Calciumcarbonat eingesetzt.

In allen Versuchen wurde demineralisiertes Wasser und handelsübliche Bäckerhefe in Form von Presshefe eingesetzt, sofern es nicht anders erwähnt wurde.

3.2. Messverfahren

3.2.1. Partikelgrößenverteilung

Partikelgrößenverteilungen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Die Messungen wurden an einem Mastersizer Spektrometer (Malvern Instruments, Model Microplus) durchgeführt, das mit einem 633 nm Helium-Neon-Laser ausgestattet ist, wobei ausschließlich bei einem Streuwinkel von 90° gemessen wurde.

Zur Probenvorbereitung wurde das trockene Pigment oder die Probensuspension zum Lösungsmittel (Wasser bzw. Wasser/Alkohol-Mischungen, vgl. 4.4.2) gegeben, bis eine bestimmte, vom Gerät vorgegebene Trübung erreicht wurde. Gegebenenfalls wurden die Proben mit Ultraschall behandelt, um Partikelagglomerate zu zerstören. Jede Probe wurden mindestens fünf Mal nacheinander vermessen und nur bei stabiler Partikelgrößenverteilung wurde das Ergebnis akzeptiert.

3.2.2. Zeta-Potential

In wässriger Lösung besitzt ein disperses Teilchen ein elektrisches Potential, das durch diffuse elektrische Doppelschichten um das Teilchen herum erzeugt wird. Dieses Potential wird ζ -Potential genannt. Das Zeta-Potential der Pigmentpartikel wurde mit Hilfe des Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments bestimmt. Zur Vorbereitung wurden die Proben in Wasser suspendiert und die Leitfähigkeit mit Kaliumchloridlösung auf $1 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ eingestellt. Die pH-Wert abhängige Messung des Zeta-Potentials erfolgte durch automatische Titration mit verdünnter Salzsäure bzw. Natronlauge.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM 5600 der Firma Jeol bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV bzw. 20 kV angefertigt. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Besputtern der Probenträger mit Gold bzw. Kohlenstoff im Hochvakuum.

3.2.4. Thermogravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität der hergestellten beschichteten Hefezellen und die Möglichkeit, den biologischen Kern der Pigmente zu entfernen, wurde mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Die Messungen wurden am Thermogravimeter TGA701 der Firma LECO Instrumente GmbH durchgeführt.

Die vor der Untersuchung bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrockneten (ofentrocken: otro) Proben wurden in Schritten von 10°C mit jeweils 12 Minuten Haltezeit in einem Luftstrom bis auf die gewünschte Endtemperatur (typischerweise 900°C) erhitzt und die dabei auftretende Massenveränderung verfolgt.

3.2.5. Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden an einem STOE STADI P Diffraktometer der Firma STOE & CIE gemessen. Das Diffraktometer arbeitet mit $\text{Cu K}\alpha_1$ Strahlung, die mit einem Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Typische Diffraktogramme wurden im Scanbereich von $8^\circ < 2\theta < 90^\circ$ bei einer Scangeschwindigkeit von $0,8^\circ/\text{min}$ aufgenommen.

3.2.6. Dichte

Die Dichte der beschichteten Hefezellen wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt, wobei demineralisiertes Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. Alle Proben wurden vor dem Wiegen mit Ultraschall behandelt und für mindestens eine Stunde stehen gelassen, um eventuell eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Die Dichte der Pigmentproben lässt sich anhand folgender Formel berechnen:

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_W \quad (3.1)$$

Dabei bedeuten:

ρ_F Dichte des Feststoffes

ρ_W Dichte des Lösungsmittels (Wasser)

m_0 Masse des leeren Pyknometers

m_1 Masse des mit Lösungsmittel (Wasser) gefüllten Pyknometers

m_2 Masse des Pyknometers mit dem Festkörper

m_3 Masse des Pyknometers mit dem Festkörper, aufgefüllt mit Lösungsmittel

3.2.7. Abrasion

Die Abrasion der Pigmente als Verschleißwirkung nach Breuning wurde in Anlehnung an das Zellcheming-Merkblatt ZM V27.7/90 [147] nach dem Standardverfahren mit dem Gerät AT 1000 der Firma Einlehner durchgeführt (vgl. Abbildung 3.1) und als VWB_{120} angegeben:

Die Verschleißwirkung eines Füllstoffs oder Pigments nach Breuning wird durch den Gewichtsverlust in $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ definiert, den ein Standard Prüfsieb aus Bronze mit einer Abriebsfläche von 305 mm^2 in einer wässrigen Suspension des Füllstoffs oder Pigments durch die Gleitbeanspruchung



Abbildung 3.1.: AT1000 der Firma Einlehner zur Bestimmung der Abrasion von Pigmenten

mit einem zylindrischen Standard-Drehkörper nach einer bestimmten Zahl von Umläufen erlitten hat.

Der Drehkörper (...) besteht aus einem zylindrischen Kern (...). Ein Gewicht erzeugt – ohne Berücksichtigung des Auftriebs – einen Linien-
druck von $603 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ (...). Durch Vorwahl einer bestimmten Umlaufdauer legt man den Arbeitsbereich fest. Die Differenz der Siebgewichte vor und nach der Prüfung stellt den Gewichtsverlust des gereinigten und getrockneten Siebes durch den Prüfvorgang dar. Man dividiert den Gewichtsverlust durch die Größe der Abriebfläche (...) und erhält damit den (...) Gewichtsverlust in $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ (...).

Der Meßbereich als Laufdauer in min ist als Index der Verschleißwirkung VWB angegeben, z.B. VWB_{120} .

3.2.8. Viskosität der Streichfarben

Die Viskosität der Streichfarben wurde gemäß der geltenden Prüfnorm DIN EN ISO 2555 [148] mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Brookfield (Typ DV-I +) bestimmt.

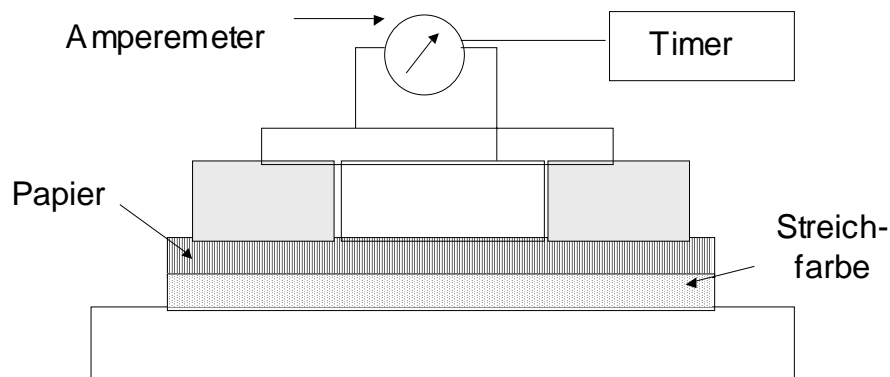


Abbildung 3.2.: Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens nach SD Warren

Dazu wurde die Streichfarbe in ein Becherglas mit 90–92 mm Durchmesser und einer Höhe von 115–160 mm gegeben und die Viskosität bei 25°C gemessen.

3.2.9. Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben

Die Messung des Wasserrückhaltevermögens erfolgte mit einem SD-Warren Water-Retention-Meter bei 35°C. Dabei wird nach dem Prinzip der elektrischen Leitfähigkeit die Geschwindigkeit bestimmt, mit der Wasser an Papier abgegeben wird. Hierzu wird auf eine Metallplatte ein Blatt Standardpapier (Streichrohpapier, Flächengewicht $80 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$) gelegt und mit der zu untersuchenden Streichfarbe bestrichen. Eine zweite Elektrode wird angelegt und der Zeitraum in Sekunden bestimmt, bis durch die Penetration von Wasser aus der Streichfarbe in das darauf liegende Standardpapier eine vorgegebene Stromstärke erreicht ist. Je länger dieser Zeitraum ist, desto größer ist das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarbe und desto besser ist diese Farbe zur Beschichtung von Papier geeignet. Das Prinzip des Messgeräts sowie die Definition der Zeitmessung sind aus Abbildung 3.2 ersichtlich.

3.2.10. Papierdicke

Unter der Einzelblattdicke eines Papiers versteht man den Abstand zwischen zwei parallelen, planaren Flächen, die mit einem definierten Druck auf das Papier einwirken. Die Papierprobe wurde einzeln mit einem Dickenmessgerät der Firma Lorentzen und Wettre nach der Prüfnorm DIN EN ISO 534 [149] vermessen.

Von je 30 Messungen für jede Papiersorte wurde der Mittelwert für die Dicke ermittelt. Die Papierprobe wird bei der Messung zwischen zwei parallele, ebene Tastflächen gelegt. Die obere Fläche hat einen Durchmesser von 16 mm, dies entspricht einer Messfläche von 200 mm^2 . Diese wurde mit einem Drucktaster mit einem Druck von 100 kPa auf die zu messende Papierprobe weich aufgesetzt und der angezeigte Dickenwert abgelesen.

3.2.11. Papierrauhigkeit nach PPS

Die Rautiefe eines Papiers gemäß des Printsurf-Verfahrens nach Parker (PPS: Parker Printsurf) ist der mittlere Abstand zwischen einem Blatt Papier, Karton oder Pappe und einer ebenen Ringfläche, die unter definierten Bedingungen angepresst wird. Der kreisrunde Messkopf dieses Prüfgerätes ist eine komplizierte und einzigartige Konstruktion. Über ein „Kanalsystem“ innerhalb des Messkopfes wird zunächst Luft zur Messung zugeführt. Diese Luft tritt aus einem extrem schmalen ringförmigen Schlitz, der sich inmitten des papierberührenden sehr glatten Messringes befindet, aus. Bei beispielsweise hohen Glätten des Papiers kann über dessen Oberfläche, mit dem darüber befindlichen Messring, nur wenig Luft zur Mitte sowie zur Peripherie des Messkopfes hinweggleiten. Bei sehr rauen Papieren ist die Oberfläche mit sehr vielen „Bergspitzen und Tälern“ ausgestattet und somit kann die Luft den Ring besser passieren. Die Auswertung der Rautiefe nach PPS wird als arithmetisches Mittel in μm angegeben.

Die PPS-Rauhigkeit der hergestellten Papiere wurde mit einem Messgerät der Firma Lorentzen und Wettre mit weicher Grundplatte und 980 kPa Anpressdruck gemäß der Prüfnorm DIN ISO 8791-4 [150] bestimmt.

3.2.12. Glanz

Glanz ist die Eigenschaft einer Oberfläche, Licht ganz oder teilweise spiegelnd zu reflektieren. Der Glanz einer Probe wird durch die Reflexion des Lichtstrahles gemessen, welcher auf eine Oberfläche trifft. Die Bestimmung erfolgt über das Verhältnis der Stärke des von der Probe reflektierten Lichtes zur Reflexion einer internen reflektierenden Platte. Gemäß der Normung soll der Glanzwert auf einer Glasoberfläche mit einem vorgegebenen Brechungsindex von 1,567 den gemessenen Bezugswert von 100 als Ausgang bzw. Anzeige am Glanzmesser aufweisen.

Zur Glanzbeurteilung ebener Papieroberflächen werden Reflektometerwerte unter bestimmten Messwinkeln verwendet. Der Glanz der hergestellten Papiere wurde mit einem Glanzmessgerät LGDL-05 der Fa. Lehmann Messtechnik bei einem Messwinkel von 75° gemäß der Prüfnorm DIN EN ISO 8254-2 [151] bestimmt.

3.2.13. Weißgrad und Opazität

Das menschliche Auge besitzt für die Farbe weiß eine besondere Art der Farbempfindung. Der Weißindruck setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: Helligkeit und Blaugehalt. Das Auge empfindet jenes Weiß als weißer, das ein leichtes Übergewicht an blauer Strahlung besitzt, also leicht blaustichig ist. Die Weißgradmessung versucht, den Weißindruck des Auges in einer Zahl auszudrücken. Die Weiße wird in Prozent ausgedrückt und bezeichnet das Reflexionsverhalten einer Papierprobe im Vergleich zu einer glatten Bariumsulfat-Fläche, deren Reflexionsfaktor mit 100 % definiert ist. Dabei spielt die bei der Messung verwendete Lichtart eine entscheidende Rolle.

Die Opazität ist das Maß für die Lichtdurchlässigkeit von Papier. Ein opakes Papier lässt wenig Licht durch und hat dementsprechend eine verstärkte Reflexion. Die Opazität eines Papiers wird bestimmt durch das Verhältnis der Reflexionswerte, die sich bei der Messung über schwarzem Untergrund bzw. über einem lichtundurchlässigen Stapel dieses Papiers ergibt. Die Opazität einer Probe beschreibt also die „Nichttransparenz“ der Probe, d.h. das Verhältnis von reflektiertem und diffus gestreutem Licht zum transmittierten Anteil des Lichts.

Die Parameter Weißgrad und Opazität wurden mit dem Gerät „Elrepho“ der Firma Lorentzen & Wettre bestimmt. Die Messung wurde nach den geltenden Prüfnormen DIN 53146 (Opazität) und DIN 53145-1 (Weißgrad bzw. Reflexionsfaktor $R(457)$) durchgeführt [152, 153]. Als Lichtquelle diente D65-Licht.

3.2.14. Bestimmung des Lichtstreuungskoeffizienten

Der Lichtstreuungskoeffizient einer Strichschicht der hergestellten Pigmente wurde in Anlehnung an die Theorie von Kubelka und Munk [154] bestimmt (siehe A.1). Die hergestellten Pigmentproben wurden mit ca. 25% Feststoffgehalt in demineralisiertem Wasser suspendiert. Handelsübliche Overhead-Folien wurden in quadratische Stücke mit 12 cm Seitenlänge geschnitten und gewogen. Der Reflexionswert der Folie

über einem schwarzen Untergrund (R_b) wurde als Mittelwert von 50 Folienstücken mit einem Elrepho Spektrofotometer (vgl. 3.2.13) bestimmt.

Die gewogenen Folienstücke wurden anschließend mit unterschiedlichen Flächen gewichten der Pigmentsuspensionen mit einem Handrakelgerät (vgl. 3.3.2) bestrichen und die gestrichenen Folien wurden bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die aufgetragene flächenbezogene Masse nach dem Trocknen betrug dabei zwischen 1 und 40 $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$. Um das Strichgewicht bestimmen zu können, wurde ein quadratischer Metallstempel mit 10 cm Seitenlänge auf den getrockneten Strich gelegt und der überschüssige Strich vorsichtig abgekratzt. Jedes Folienstück wurde anschließend zurückgewogen und aus der Massendifferenz konnte das Strichgewicht w in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$ berechnet werden.

Von jeder gestrichenen Folie wurde die Reflexion über einem schwarzen Untergrund (R_0) und über einem Stapel gestrichener Folien (R_∞) bestimmt. Aus diesen Messungen lässt sich das dimensionslose Lichtstreuvermögen jeder Folie (Sw) mit Hilfe folgender Gleichung 3.2 berechnen:

$$Sw = \frac{1}{\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty\right)} \ln \left(\frac{(1 - RR_\infty)(R_\infty - R_b)}{(1 - R_b R_\infty)(R_\infty - R)} \right) \quad (3.2)$$

Die Steigung der Geraden, die man durch Auftragen des dimensionslosen Lichtstreuvermögens Sw gegen das Strichgewicht w erhält, stellt den Kubelka-Munk Lichtstreuoeffizienten S eines Pigments in $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$ dar. Zum Vergleich mit Literaturwerten wurde zudem das Lichtstreuvermögen bei 20 $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Strichgewicht berechnet.

3.2.15. Bedruckbarkeitsprüfungen

Neben den Papiereigenschaften ist vor allem für grafische gestrichene Papiere die Bedruckbarkeit ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Aus diesem Grund wurden ausgewählte gestrichene Papiere auch auf ihre Bedruckbarkeit hin untersucht. Dazu wurden

- die Rupffestigkeit (beschleunigter Test von 0 bis 3 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$) sowie das
- Wegschlagverhalten

der gestrichenen, satinierten Papiere mittels einer Prüfbau-Probedruckmaschine (Abbildung 3.3) untersucht.



Abbildung 3.3.: Prüfau-Probedruckmaschine

Unter der Rupffestigkeit versteht man die Festigkeit eines Papiers bzw. des Papierstriches in z-Richtung. Im Offsetdruck wirken auf das Papier Zugkräfte durch die Filmspaltung der Druckfarbe und durch die Adhäsionskräfte der Drucktücher. Dabei können einzelne Fasern, Füllstoffe, Teile des Papierstrichs oder ganze Blattflächen herausgerissen werden.

Beim Prüfau-Rupftest werden Druckfarben oder druckfarbenähnliche Farben verwendet, um die Vorgänge beim Offsetdruck nachzustellen. Dabei können die Parameter wie Geschwindigkeit, Anpressdruck und Zeitintervall eingestellt werden. Das Mustermaterial wird an einem Papierschneider in 23 cm lange und 4,7 cm breite Streifen geschnitten. Für den Rupftest werden 0,2 g bzw. 200 μL Farbe in die Druckmaschine gegeben und die Streifen bei einer Zeitverzögerung von 2 Sekunden mit 0 bis 3 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ bedruckt. Die Geschwindigkeit, ab der das Rupfen einsetzt wird anschließend visuell bewertet.

Das Wegschlagen umschreibt das Absorptionsvermögen eines Papiers gegenüber Druckfarbe. Die Intensität der Absorption bestimmt die Zeit, die die Druckfarbe benötigt um in das Papier einzudringen. Für den Offsetdruck ist diese Eigenschaft sehr wichtig. Eine zu langsame Absorption kann Ablegen im Stapel verursachen, weil die Druckfarbe nicht rasch genug wegschlägt/trocknet. Eine zu schnelle Absorption kann die Trocknungseigenschaften der Druckfarbe beeinträchtigen (beispielsweise

Abmehlen). Der Wegschlagtest gibt also eine Aussage darüber, wie die Druckfarbe trocknet oder in das Papier- bzw. Strichgefüge penetriert.

Beim Wegschlagtest werden die Papierstreifen mit 0,2 g bzw. 200 μL Farbe bei einer Zeitverzögerung von 2 Sekunden mit 1 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ bedruckt und nach 15–120 s gegen ein unbedrucktes Standardpapier gekontert. Das Konterpapier zeigt vier Bereiche mit unterschiedlicher Farbdichte, die mittels Densitometer gemessen werden (hohe Farbdichte = langsames Wegschlagen). Dazu wird aus fünf Einzelmessungen der Farbdichte in jedem Segment der Mittelwert berechnet. Die verschiedenen Muster werden anhand der Farbdichtekurven (Wegschlaggeschwindigkeit) verglichen.

Bei geringen Konterzeiten (15 s) deutet eine hohe Farbdichte auf dem Konterstreifen darauf hin, dass die Druckfarbe wenig in die Strichoberfläche eindringt. Beim Drucken können hohe Farbdichten erzielt werden, die sich positiv auf das Druckbild auswirken.

Bei längeren Konterzeiten (120 s) sollte die Farbdichte des Konterstreifens gering sein. Die Druckfarbe muss trocknen, um Druckprobleme wie Ablegen o.ä. zu verhindern. Ist die Farbdichte auf dem Konterstreifen nach 120 s hoch, so ist die Druckfarbe nicht ausreichend getrocknet.

3.3. Sonstige Methoden

3.3.1. Streichfarbenherstellung

Alle Streichfarben wurden nach üblichen Methoden in Labormenge hergestellt.

3.3.2. Durchführung der Streichversuche

Die Streichversuche wurden an einem halbautomatischen Handrakel (Fa. Erichsen, vgl. Abbildung 3.4) durchgeführt. Ein Streichrohpaper wird in das Rakelgerät eingespannt und die gewünschte Streichfarbenmenge mit einem Drahrakel aufgebracht.

Es wurde ein Standardstreichrohpaper mit einem Flächengewicht von 80 $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ verwendet. Die Trocknung der gestrichenen Papiere erfolgte bei 105°C für zwei Minuten in einem Trockenofen. Der Zielwert für das Strichgewicht war für alle hergestellten Papiere 10 $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$.



Abbildung 3.4.: Laborhandrakergerät

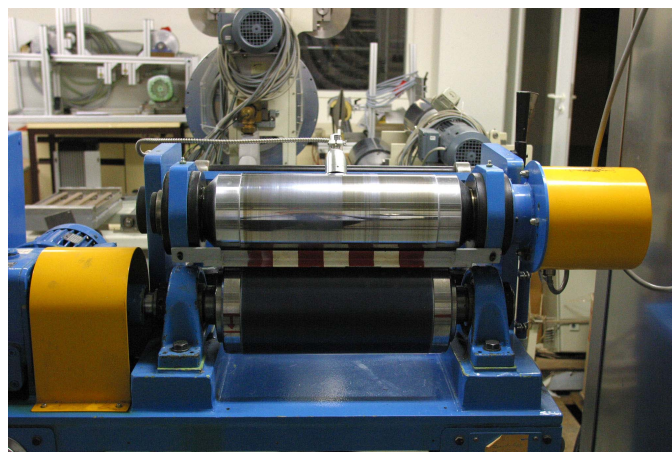


Abbildung 3.5.: Zweiwalzenlaborkalander

3.3.3. Satinage der gestrichenen Papiere

Um die Oberfläche der gestrichenen Papiere zu glätten und Glanz zu erzeugen, wurden diese einem Glättprozess, der sog. Satinage, unterzogen. Durch diesen Vorgang wird die Oberfläche durch eine kombinierte Druck-Temperatur-Behandlung gleichmäßig, wodurch sowohl der Glanz als auch die Glätte der Papiere ansteigen.

Die Satinage wurde an einem Zweiwalzenlaborkalender (Abbildung 3.5) mit typischen Bedingungen für handgestrichene Papiere (80°C, 2000 daN Anpresskraft und 3 Nipdurchgänge) durchgeführt.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1. Untersuchung der Hefezellstämme¹

4.1.1. Ladungsträger in der Hefezellwand

Als Ladungsträger der Hefezellwand sind die Mannoproteine, Aminosäurereste und die Phosphorsäurereste der in der Zellwand enthaltenen Lipide von Bedeutung. Die Ladung der amphoteren Proteine und ihrer Aminosäuren ist pH-Wert abhängig und schlägt von negativen Werten im schwach sauren zu positiven Zeta-Potentialwerten im stark sauren Milieu um. Abbildung 4.1 zeigt die starke pH-Abhängigkeit der Hefezellladungen und die deutlich negativere Ladung in dem physiologischen (nativen) Bereich zwischen pH 4–6. Potentiell einsetzbare Minerale wie CaCO_3 zeigen eine eher positive Ladung und sind demzufolge auch elektrostatisch bindungsfähig.

Die Stellhefen (SH) werden mit einer höheren Hefevermehrungsverhältnis (bis zu 1:50) gefahren als die Hefen in Versandhefe- (VH-) fermentationen (1:8). Durch die unterschiedliche Wahl des End-pH-Wertes bei der Stellhefe (SH)- und der Versandhefe (VH)- Fermentation wird ein unterschiedliches Zeta-Potential erreicht (siehe Tabelle 4.1).

Das Ziel der „Gewinnung einer geeignet großen und mit Ladungsträgern versehenen Hefebiomasse“ kann mittels industriell üblicher Hefezüchtung erreicht werden.

Tabelle 4.1.: Zeta-Potential verschiedener Hefetypen

Hefetyp	Zeta-Potential [mV]	pH-Wert
SH	-56,9	4,7
VH	-59,0	6,2

¹Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden von der VH Berlin (Projektpartner) erarbeitet

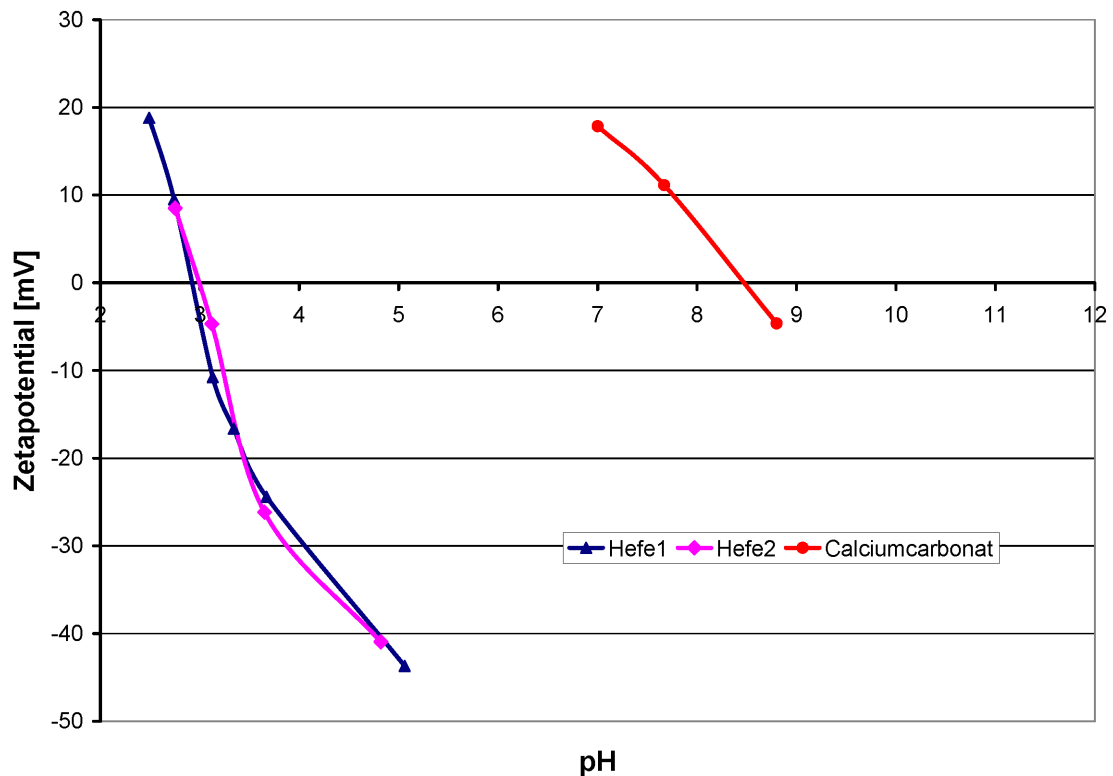


Abbildung 4.1.: Zeta-Potentiale von nativen Hefezellen und CaCO_3

Die Werte sowohl der Größenverteilungen als auch der Zeta-Potentiale bei entsprechenden pH-Werten zeigen, dass die Hefebiomasse für die angestrebte Anwendung zielgerecht hergestellt werden kann.

4.1.2. Fixierung der Hefezellen

Zur Autolyse werden Hefesuspensionen mit 6% Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 6 und mit 10–15% Trockensubstanz (TS) eingestellt und im Doppelmantel-Glasreaktor (vgl. Abbildung 4.2) bei 50°C aufgeschlossen. Bei Temperaturen oberhalb von 45°C kommt der Stoffwechsel zum Erliegen, die meisten Proteine werden denaturiert. Zelleigene Enzyme, Proteasen und Glucanasen bleiben jedoch aktiv. Zur Unterstützung des Diffusionstransports durch die Plasmamembran wurden der Hefesuspension noch 5% Natriumchlorid und 5% Ethylacetat zugesetzt, sodass eine kombinierte Autolyse/Plasmolyse vorlag.

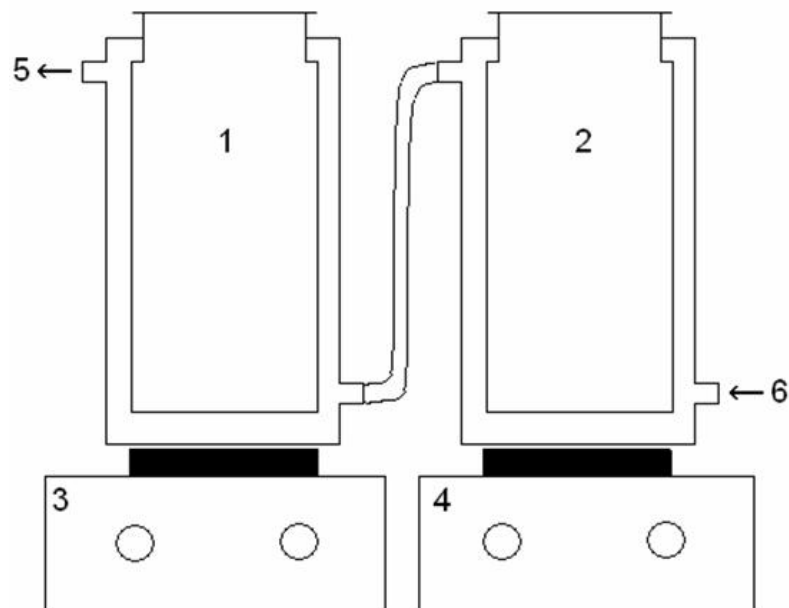


Abbildung 4.2.: Aufbau der Autolyseeinrichtung:

- 1,2 Doppelmantel-Glasreaktoren: 0,5–2 L
- 3,4 Magnetrührer bzw. Rührwerke
- 5 Ablauf Temperierung
- 6 Zulauf Temperierung

4.1.3. Zellinhaltsstofftransport aus der Zelle

Als Maß für die Entleerung der Zelle wird üblicherweise das Verhältnis des gelösten assimilierbaren Stickstoffes (AN) im Überstand zum Gesamt Stickstoff (GN) verwendet. In Abhängigkeit von der Salzkonzentration sind Werte $> 45\%$ erreichbar (vgl. Abbildung 4.3).

Die Anreicherung der zellwandbildenden Glukane um den Faktor zwei (von 10% bis auf 20% der TS, vgl. Abbildung 4.4) verlief am schnellsten bei Autolyse-pH-Werten um 6. Die Mannane reicherten sich nahezu im gleichen Verhältnis an. Daraus kann gefolgert werden, dass kein enzymatisch bedingter Abbau der Zellwandbestandteile auftrat.

4.1.4. Zellintegrität nach Autolyse/Plasmolyse

Als qualitative Methoden zur Beurteilung der Zellintegrität wurden die Fluorophorfärbung und die Fluoreszenzmikroskopie ausgewählt. Das Fluorophor „Calcofluor

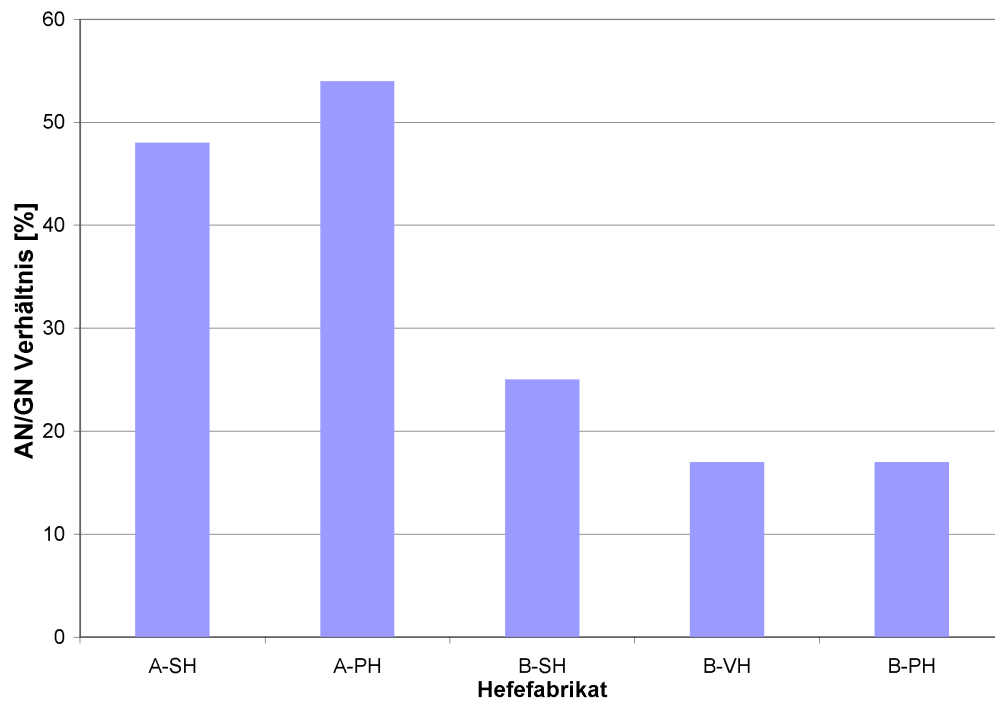


Abbildung 4.3.: Zellentleerung: Verhältnis Assimilierbarer/Gesamt-Stickstoff

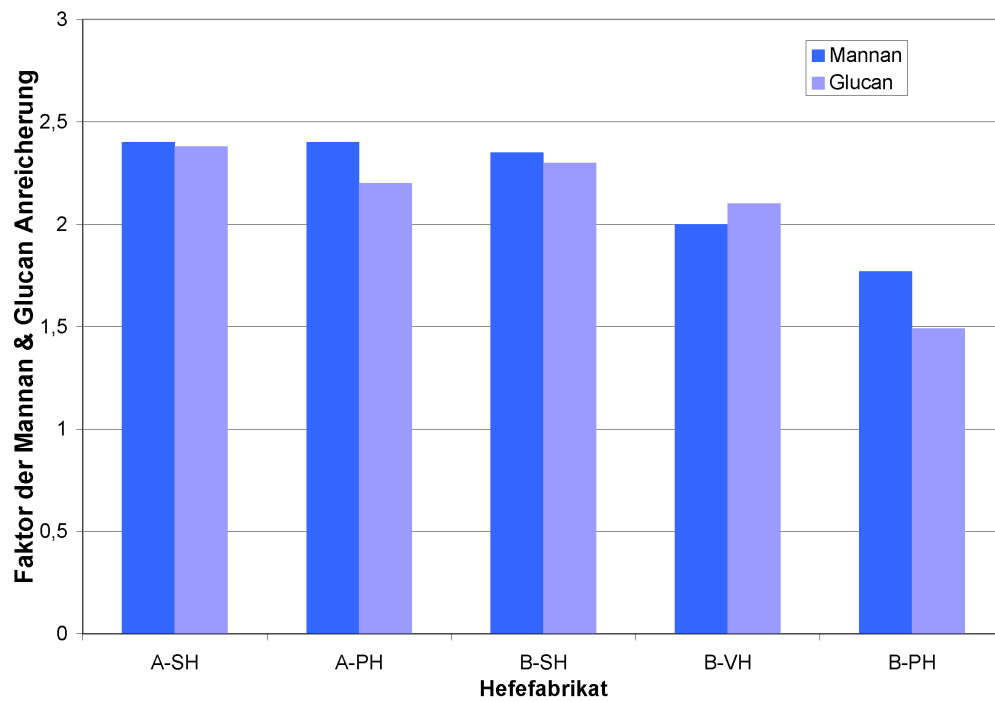


Abbildung 4.4.: Anreicherung der Zellwandbestandteile Glucan/Mannan

white” bindet spezifisch an die Chitin-Schicht in der Zellwand. Chitin befindet sich auch angereichert in den Sprossungsnarben. Die Zellwände waren auch nach der Autolyse leuchtend weiß gefärbt, sodass von einer intakten Zellwand ausgegangen werden kann. Die Orange-Färbung der Hefe-„Zellkerne” (DNA) mit dem Fluorophor „Ethidiumbromid” zeigte an, dass die Plasmamembran durchlässig und das Zellinnere teilweise entleert ist. Bei intakten Zellen ist keine Färbung möglich.

4.1.5. Abnahme des Zeta-Potentials nach Autolyse/Plasmolyse

Die Autolyse/Plasmolyse beginnt im Inneren der Zelle und die internen Enzyme greifen nach den zellinternen Proteinstrukturen auch die äußeren Proteinstrukturen an. Dieser Zeitpunkt ist bei vergleichbaren Bedingungen auf etwa 8 h bestimmt worden [155]. Somit war bei allen Autolysen/Plasmolysen mit 24 h Laufzeit auch ein Proteinabbau und ein Ladungsverlust zu erwarten. Der Vergleich der Zeta-Potentiale vor und nach der Autolyse/Plasmolyse zeigt eine Abnahme um bis zu 15%, abhängig vom Hefezelltyp (vgl. Abbildung 4.5).

4.1.6. Belastbarkeit der Hefezellhüllen durch thermische Prozesse

Die Sprühtrocknung ist ein gängiges Verfahren zur Konditionierung und Konservierung von Hefeprodukten. Für die genannte Zielstellung ist es von Bedeutung, dass die Hefezellhüllen auch als lagerfähiges Material für eine spätere Verwendung konditioniert und konserviert werden können. Die autolysierten Hefezellhüllen wurden zu diesem Zweck in einem Laborsprühtrockner B-190 der Firma Büchi getrocknet (Konzentration $60 \frac{\text{g}}{\text{L}}$, Eingangstemperatur Luft 170°C , Luftstrom $600 \frac{\text{L}}{\text{h}}$). Es sollte gezeigt werden, dass die Hefezellhüllen diesen thermischen Prozess in einer vollständigen, unbeschädigten und rieselfähigen Form durchlaufen können. Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich der REM-Aufnahmen vor und nach der Sprühtrocknung. Die Zellmembran ist durch die Sprühtrocknung zwar eingefallen. Die Oberfläche ist jedoch nicht eingerissen und besitzt eine glatte Struktur. Damit ist eine Lagerfähigkeit, Rieselfähigkeit, Resuspendierbarkeit und Verwendungsmöglichkeit der getrockneten Hefezellhüllen in den Fällungsprozessen prinzipiell gegeben.

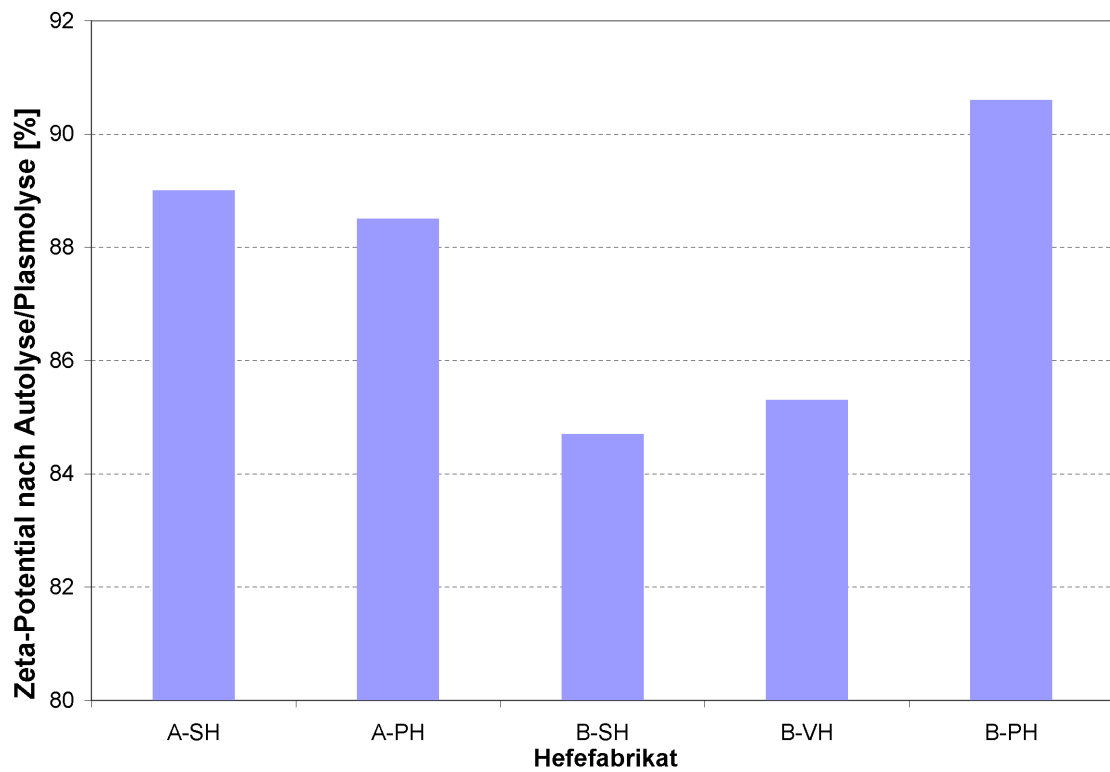


Abbildung 4.5.: Zeta-Potential verschiedener Hefen nach Autolyse/Plasmolyse

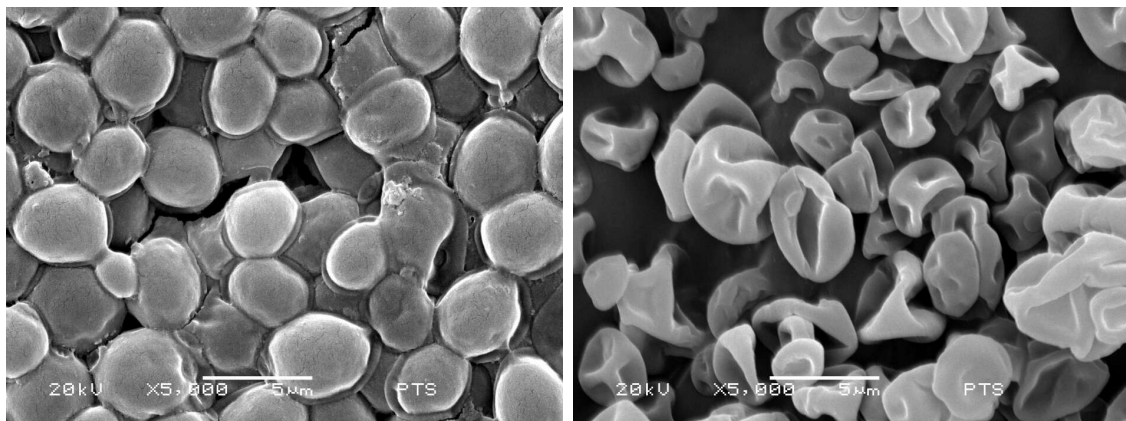


Abbildung 4.6.: Vergleich der REM-Aufnahmen von frisch autolysierten (links) und sprühgetrockneten Hohlzellen (rechts)

4.1.7. Zusammenfassung

Das Ziel der „Inaktivierung der Hefezellen durch Extraktion“ kann mittels industriell praktizierter Autolyse/Plasmolyseverfahren erreicht werden. Die Hefezellen werden inaktiviert, erreichen durch die Zellentleerung ca. 20% kleinere Durchmesser und bleiben nach den fluoreszenzmikroskopischen Bildern auch intakt. Die Verluste der Zeta-Potentiale nach 24 h Autolyse zeigen, dass ein Teilabbau von Ladungsträgern auf der Zellwand einsetzt. Die Zeit der Autolyse ist daher ein wichtigster Kontrollparameter für die Oberflächenladung der Hefezellen. Die bestimmbare Ladung der Hefezelloberfläche ist wesentlich durch die Pufferkonzentration der Messlösung bedingt. Das Zeta-Potential steigt mit zunehmender Verdünnung. Somit sind die bei den geplanten Fällprozessen eingesetzte Salzkonzentration und der pH-Wert die Steuergrößen für die Ausbildung des Zeta-Potentials der Hefezellen.

4.2. Beschichtung von Hefezellen mit Bariumsulfat

4.2.1. Durchführung

Für die Beschichtung der Hefezellen mit Bariumsulfat wurden wässrige Hefesuspensionen mit Bariumchlorid- und Natriumsulfatlösungen umgesetzt. Um die Fällung von Bariumsulfat besser kontrollieren zu können, wurden die Eduktlösungen in kleinen Volumina mit einem Titrationsgerät (Schott Titronic T110) zur gerührten Hefesuspension gegeben.

In den ersten Fällungsversuchen wurde eine wässrige Hefesuspension vorgelegt und unter starkem Rühren abwechselnd die Eduktlösungen zudosiert. In einem zweiten Ansatz wurde die Hefesuspension mit einer der Eduktlösungen hergestellt und mit der zweiten Komponente bis zur Äquivalenz „titriert“. Schließlich wurde die Hefesuspension nur mit einem Teil einer Komponente versetzt und anschließend beide Eduktlösungen abwechselnd zudosiert. Am Ende wurde der Überschuss der ersten Komponente durch weitere Zugabe der zweiten Komponente bis zur stöchiometrischen Äquivalenz ausgeglichen.

Die Abtrennung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde in allen Fällen identisch durchgeführt. Nach Ende der Zugabe wurde die Reaktionssuspension für weitere drei Minuten gerührt und anschließend das Produkt bei $4000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ für 5 Minuten abzentrifugiert. Der Niederschlag wurde mit insgesamt drei Waschzyklen

(Resuspendieren in Wasser, abzentrifugieren) gewaschen und schließlich bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Typische Fällungsreaktion

In einem typischen Fällungsversuch ohne Überschuss einer Komponente wurden zu 50 mL einer 10%igen Hefesuspension jeweils abwechselnd insgesamt 50 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ BaCl₂- und NaSO₄-Lösung in Schritten von 0,1 mL mit einer Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ zugegeben. In einem typischen Experiment mit einem Überschuss einer Komponente wurden 50 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ BaCl₂-Lösung zu 50 mL einer 10%igen Hefesuspension gegeben und 50 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaSO₄-Lösung in Schritten von 0,1 mL mit einer Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ zugegeben. Wurde die erste Komponente nicht komplett vorgelegt, so wurden typischerweise 2 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaSO₄-Lösung zu 50 mL einer 10%igen Hefesuspension gegeben und anschließend jeweils abwechselnd insgesamt 50 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ BaCl₂- und 48 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ NaSO₄-Lösung in Schritten von 0,1 mL mit einer Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ zugegeben.

4.2.2. BaSO₄-Fällung ohne Eduktüberschuss

Die folgende Abbildung 4.7 zeigt Beispiele von REM-Aufnahmen der Beschichtungsversuche in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Bei den Beschichtungsversuchen wurden die Edukte abwechselnd, ohne einen Überschuss einer Komponente, zur Hefesuspension gegeben. Dabei entstehen große Aggregate aus BaSO₄-Teilchen, in denen teilweise die Hefezellen eingelagert sind (siehe Bild rechts unten). Das Ziel einzelner, nicht aggregierter, umhüllter Hefezellen konnte mit diesem Ansatz nicht erreicht werden.

Die starke Aggregatbildung und ungenügende Umhüllung der Hefezellen ist darauf zurückzuführen, dass die Fällungen bei pH-Werten nahe am isoelektrischen Punkt (IEP) von Bariumsulfat (IEP bei pH 5 [156–158]) erfolgten. Die nahe des IEP wenig bis ungeladenen Partikel erfahren wegen der geringen Oberflächenladung nur eine geringe elektrostatische Repulsion und es können sich große Partikelaggregate bilden. Zudem ist die elektrostatische Wechselwirkung der wenig geladenen Bariumsulfatteilchen mit den Hefezellen zu gering um eine Anlagerung der Bariumsulfatteilchen zu erreichen.

Die Oberflächenladung von reinem Bariumsulfat wechselt am IEP das Vorzeichen, die absolute Oberflächenladung ist jedoch gering. Über pH 5 ist Bariumsulfat nur wenig negativ geladen und die Ladung sinkt mit steigendem pH [156]. Aus diesem

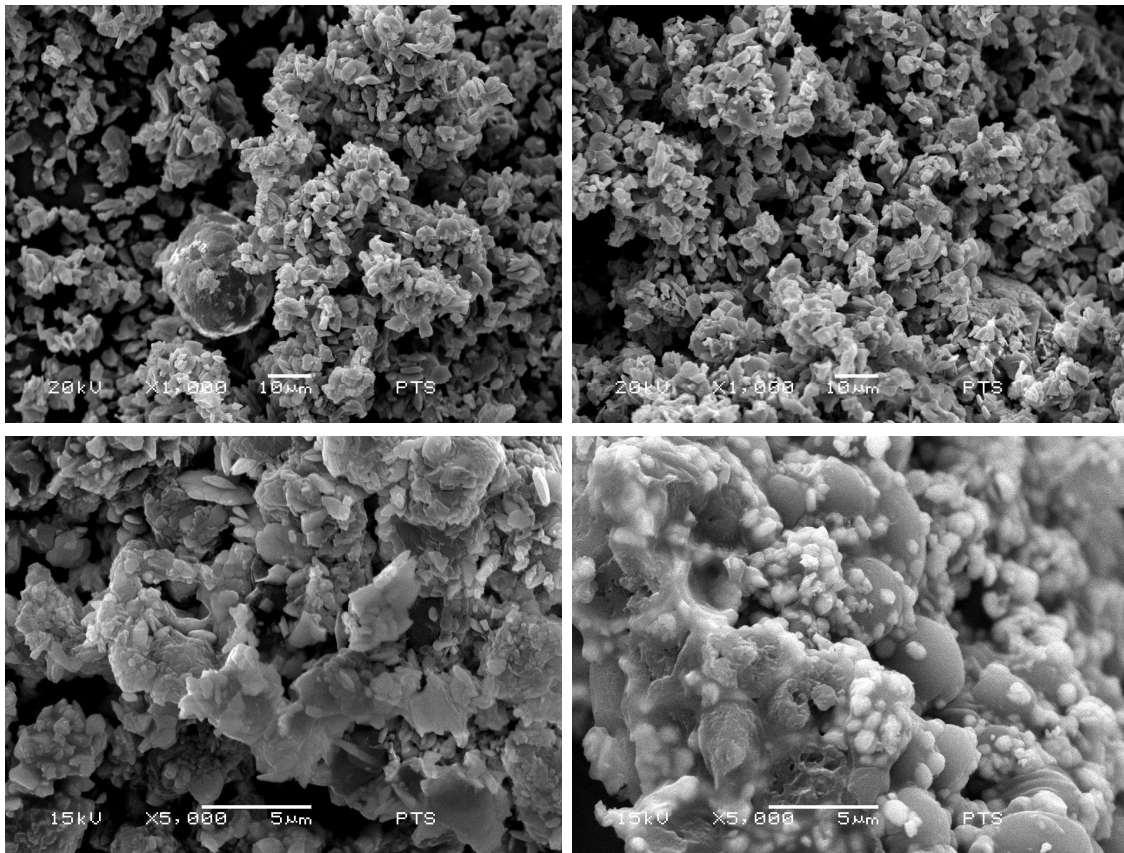


Abbildung 4.7.: Fällung von Bariumsulfat ohne Eduktüberschuss

Grund brachte auch eine Variation des pH-Wertes der Fällung keine entscheidende Verbesserung der Umhüllung.

4.2.3. BaSO_4 -Fällung mit Eduktüberschuss

Die nachfolgende Abbildung 4.8 zeigt REM-Aufnahmen von Hefezellen, die durch Fällung mit Bariumsulfat beschichtet wurden. Während der Fällungsversuche war jeweils eine Eduktkomponente im Überschuss vorhanden. Das linke Bild zeigt die vereinzelt vorliegenden, mit kleinen BaSO_4 -Teilchen umhüllten Hefezellen. Im vergrößerten Bild rechts ist die Hohlkörperstruktur an einer zerbrochenen Hefezelle erkennbar.

Die Bildung von Aggregaten (vgl. Abschnitt 4.2.2) während der Fällung kann durch einen Überschuss von Bariumchlorid bzw. Natriumsulfat verhindert werden. Bei einem Überschuss von Barium- bzw. Sulfationen während der Fällung

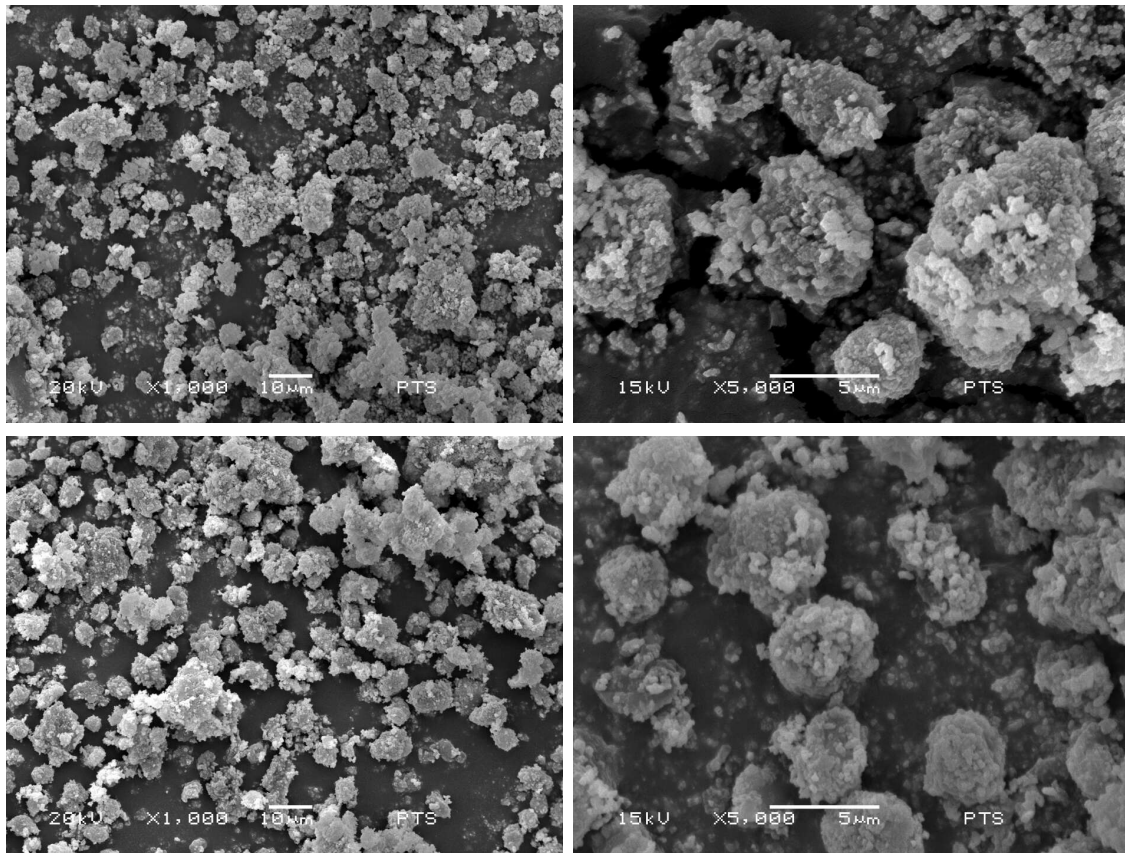


Abbildung 4.8.: Fällung von Bariumsulfat mit Überschuss einer Fällungskomponente während der Reaktion

adsorbieren Ba^{2+} - bzw. SO_4^{2-} -Ionen an die Partikeloberflächen. Kucher et al. [43] beschrieben die spezifische Adsorption der Gitterionen an die Oberfläche der Bariumsulfatteilchen, die zu einer erhöhten Oberflächenladung führt. Dadurch steigt die Oberflächenladung der Bariumsulfatpartikel an und es wird nicht nur die Aggregation der Primärpartikel durch die höheren elektrostatischen Repulsionskräfte verhindert, sondern auch eine Anlagerung der Bariumsulfatteilchen an die Hefezelloberfläche durch elektrostatische Wechselwirkungen ermöglicht.

In einer gesättigten Lösung ($\text{pBa} \approx 5,9$) besitzt Bariumsulfat eine sehr geringe negative Ladung von etwa -5 mV. Bei einem Ionenüberschuß ($\text{pBa} < 5$, bzw. $\text{pBa} > 6$) ist Bariumsulfat dagegen sehr stark geladen [157]. Ruyssen [158] zeigten, dass Bariumsulfat in reinem Wasser ein ζ -Potential von ca. -7 mV aufweist, wohingegen bei einer Bariumkonzentration von $100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ das Potential auf 18 mV und bei $1000 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ auf 41 mV ansteigt (siehe Abbildung 4.9).

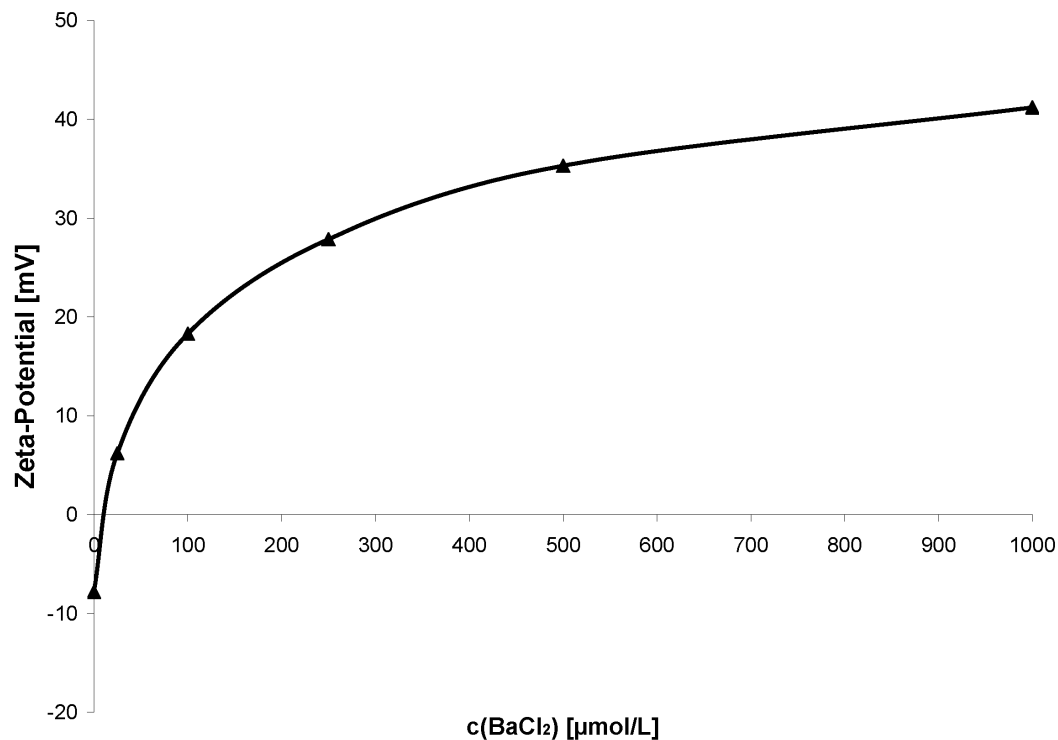


Abbildung 4.9.: ζ -Potential von Bariumsulfat als Funktion der Ba^{2+} -Konzentration [158]

4.2.4. Zusammenfassung der Fällungsversuche mit Bariumsulfat

Es zeigte sich, dass bei abwechselnder Zugabe geringer Mengen der Eduktlösungen zur Hefesuspension keine Beschichtung der Hefezellen erfolgt. Wird hingegen die Bariumchlorid- bzw. Natriumsulfatlösung ganz oder teilweise mit der Hefesuspension vorgelegt und danach die zweite Komponente sehr langsam zugegeben, so kann eine Beschichtung der Hefezellen mit BaSO_4 erreicht werden. Dabei spielt es keine Rolle, welches der Edukte vorgelegt wird. Tabelle 4.2 zeigt einen kurzen Überblick über die Ergebnisse der Beschichtung von Hefezellen mit Bariumsulfat.

Tabelle 4.2.: Überblick über die Ergebnisse der Fällungsversuche mit Bariumsulfat

Nr.	Überschuss	Vorlage	Beobachtung
1	Nein	-	BaSO_4 -Agglomerate, keine Beschichtung der Hefezellen
2	Ja, BaCl_2	100%	Beschichtung der Hefezellen
3	Ja, Na_2SO_4	100%	Beschichtung der Hefezellen
4	Ja, Na_2SO_4	4%	Beschichtung der Hefezellen

4.3. Beschichtung mit Calciumcarbonat

4.3.1. Durchführung

Für die Beschichtung der Hefezellen mit Calciumcarbonat wurden unterschiedliche Verfahren untersucht. Dabei wurden in den Fällungsversuchen unterschiedliche Edukte eingesetzt:

- Calciumchlorid- und Natriumcarbonatlösungen als Edukte
- Calciumhydroxid und Kohlenstoffdioxid aus der Zersetzung von Ammoniumcarbonat als Edukte
- Calciumhydroxid und Kohlenstoffdioxid aus der Gasflasche als Edukte

In einigen Fällungsversuchen wurde als Fällungsadditiv ein Polyacrylat mit mittlerer Molmasse ($\approx 4000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) eingesetzt.

4.3.2. Fällung mit CaCl_2 und Na_2CO_3 als Edukte

Für die Fällung von Calciumcarbonat an die Oberfläche von Hefezellen wurde als erstes die Fällung einer konzentrierten Ca^{2+} -haltigen Hefesuspension durch die Zugabe einer Na_2CO_3 -Lösung unter heftigem Rühren untersucht. Aus Bäckerhefe wurde mit einer CaCl_2 Lösung eine 10%ige Hefesuspension hergestellt und unter heftigem Rühren mit dem stöchiometrisch äquivalenten Volumen einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Na_2SO_4 Lösung umgesetzt.

Typische Fällungsreaktion

In einem typischen Experiment wurden 1,0 g Hefe in 2 mL Wasser suspendiert und 4 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung zugegeben. Die Suspension wurde 1 Minute mit einem Ultra-Turrax bei 8000 min^{-1} gerührt und dann 4 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Natriumsulfatlösung zugegeben. Der sich zwischenzeitlich bildende gelartige Zustand wurde durch heftiges Rühren zerstört und der Niederschlag nach 5 Minuten Rührzeit durch zentrifugieren abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurde der Niederschlag bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.3.2.1. Stabilität der Hefezellen bei mechanischer Belastung

Die Stabilität der Hefezellen gegenüber mechanischer Belastung wurde durch das heftige Rühren mit einem Rotor-Stator System (Ultra-Turrax) untersucht. Eine 10%ige Hefesuspension wurde bei 8000 min^{-1} mit dem Ultra-Turrax gerührt und

in Abständen von einer Minute Proben entnommen. Danach wurde die Teilchengrößenverteilung der Hefezellen mittels dynamischer Lichtstreuung (Mastersizer Microplus siehe 3.2.1) bestimmt und zur Verifizierung wurden zusätzlich REM-Aufnahmen angefertigt. Die Teilchengrößenverteilung der Hefezellen verändert sich während des Zeitraums der Messung nur geringfügig. Eine signifikante Zerstörung der Hefezellen, die durch das Auftreten eines neuen Peaks bei kleineren Teilchendurchmessern in Teilchengrößenverteilung zu erkennen wäre, trat auch nach 10 Minuten intensivem Rühren nicht auf. Ebenso zeigten die REM-Aufnahmen keine Zerstörung der Hefezellen (vgl. Abbildung 4.10).

4.3.2.2. Fällungsversuche ohne Zusatz von Polyacrylat

Zu einer 10%igen Hefesuspension, die $0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Calcium enthält, wurde unter heftigem Rühren das stöchiometrisch äquivalente Volumen einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Natriumcarbonat-Lösung gegeben. Die dadurch ausgelöste Fällungsreaktion führte zur Anlagerung von kleinen Calciumcarbonat Kügelchen an die Oberfläche der Hefezellen (vgl. Abbildung 4.11 links oben). Eine Erhöhung der Calciumkonzentration auf $0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ führt zu einer vollständigen Umhüllung der Hefezellen mit Kugeln aus Calciumcarbonat (vgl. Abbildung 4.11 rechts oben). Eine weitere Erhöhung der Calciumkonzentration auf $0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ führt zu einer dichteren Hülle aus Calciumcarbonat Kügelchen um die Hefezellen (vgl. Abbildung 4.11 links unten). Diese Struktur bleibt auch nach dem thermischen Entfernen der Hefezelle erhalten (vgl. 4.5.4). Wird die Calciumkonzentration weiter erhöht auf $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, so erfolgt die Zerstörung der Hefezellen (vgl. Abbildung 4.11 rechts unten). Durch die Erhöhung der Calciumkonzentration wird die Masse an gefälltem Calciumcarbonat erhöht, wodurch auch der Feststoffgehalt und die Viskosität der Suspension ansteigen. Die Hefezellen werden durch das intensive Rühren somit immer größeren Scherkräften ausgesetzt und schließlich bei einem zu großen Feststoffgehalt zerstört.

Die Bildung von vereinzelten Kügelchen an der Hefezelloberfläche spricht dafür, dass es an punktartigen Zentren, an denen die Keimbildungsarbeit lokal verringert ist, zu einer bevorzugten Keimbildung kommt oder auch zu einer Präformierung stabiler Subkeime kommt. Mit einsetzender Keimbildung wird die Adsorptionsschicht so schnell entleert, dass der Bedeckungsgrad unter den kritischen Wert sinkt und die Keimbildung wieder zum Erliegen kommt, so dass sich nur das Wachstum der bis dahin gebildeten überkritischen Keime fortsetzt.

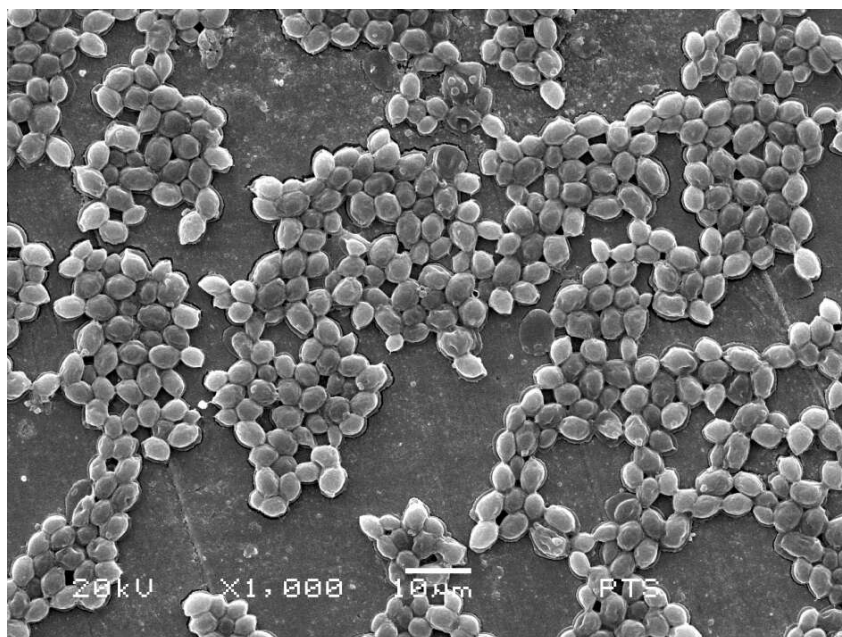
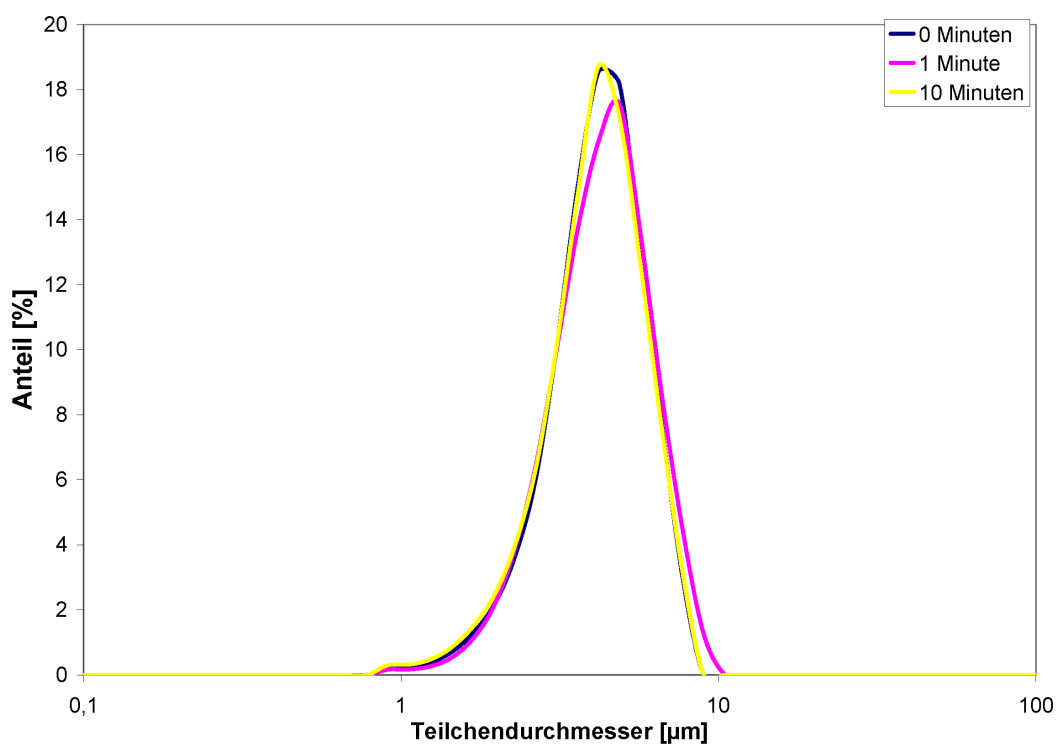


Abbildung 4.10.: Teilchengrößenverteilung und REM-Aufnahme der Hefezellen in Abhängigkeit von der Rührzeit

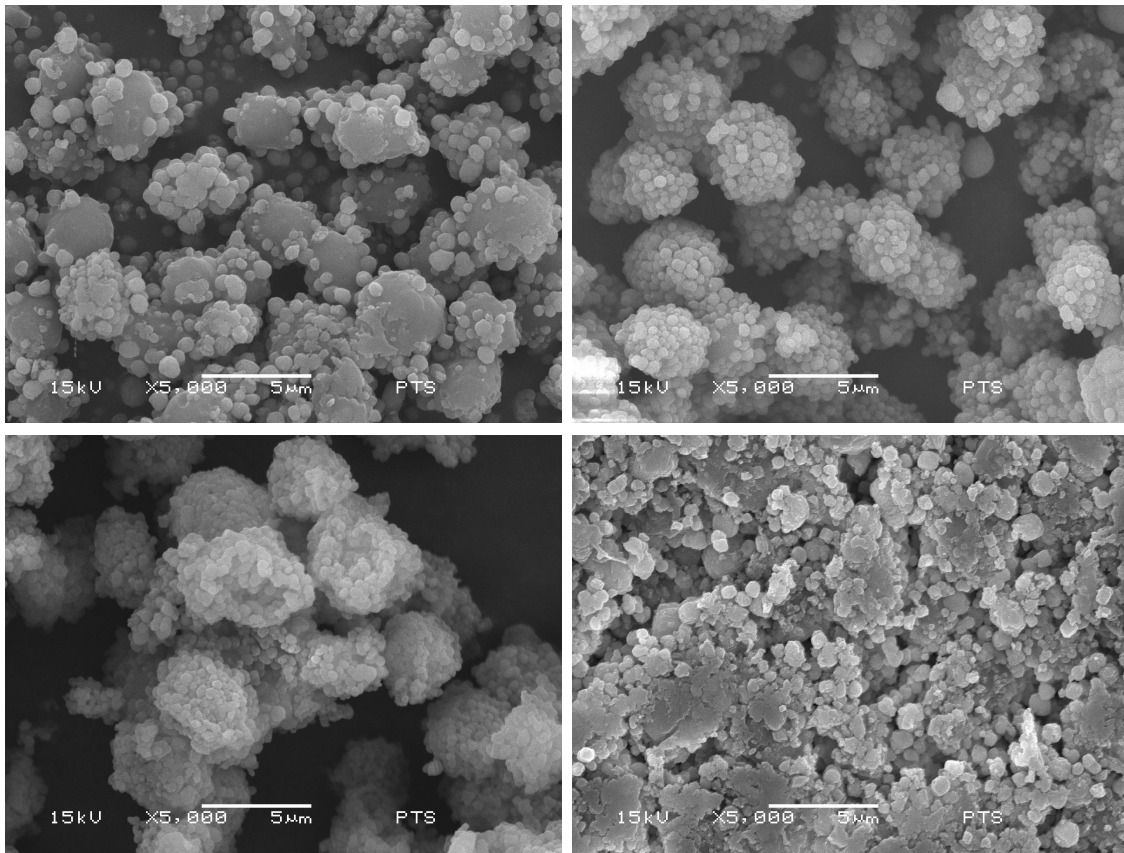


Abbildung 4.11.: Fällungsversuche mit Calciumchlorid und Natriumcarbonat bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen
links oben: Calciumkonzentration: $0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
rechts oben: Calciumkonzentration: $0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
links unten: Calciumkonzentration: $0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
rechts unten: Calciumkonzentration: $1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

4.3.2.3. Fällungsversuche mit Zusatz von Polyacrylat

Um eine einheitliche, glatte Umhüllung der Hefezellen mit Calciumcarbonat zu erreichen, wurden chemische Additive in Betracht gezogen, die die Bildung von größeren Calciumcarbonatteilchen verhindern. In der chemischen Industrie sind sog. „scaling inhibitors“ bekannt, die die Bildung von Kesselsteinablagerungen verhindern (vgl. Kapitel 2.6.2.3). Diese Verbindungen verhindern das Wachsen von Calciumcarbonatkristallen durch Adsorption an die Kristallitoberfläche. Aus der großen Vielzahl an möglichen Verbindungen der Substanzklasse „scaling inhibitor“ wur-

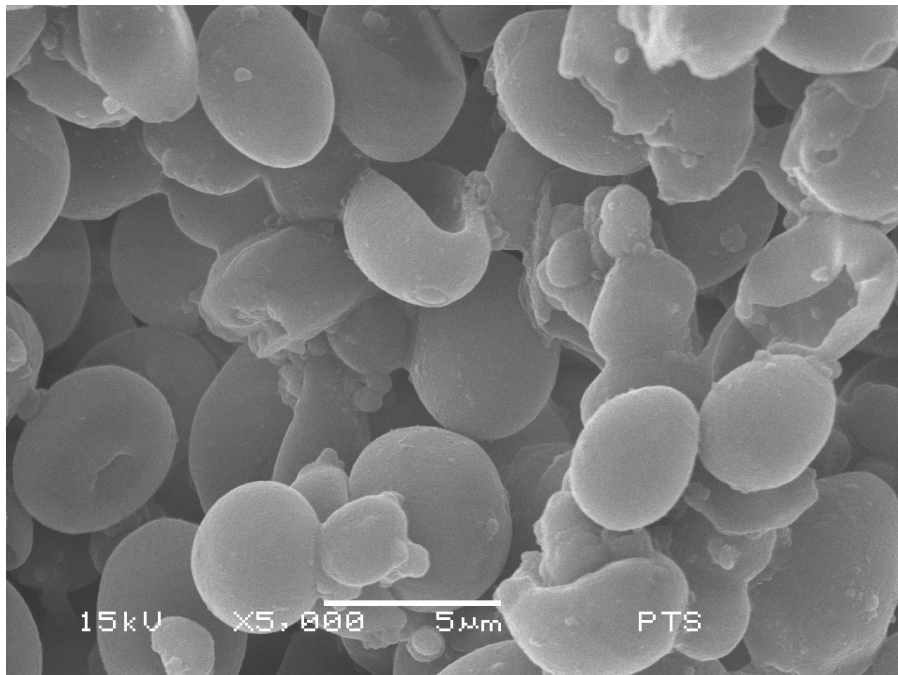


Abbildung 4.12.: Glatte Hülle von Calciumcarbonat um Hefezellen durch Einsatz von Polyacrylat als Fällungsadditiv

den Polyacrylate ausgewählt, die z.B. als Dispergiermittel in der Papierindustrie eingesetzt werden.

Die Zugabe von $10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ Polyacrylat mit einer mittleren Molmasse von ca. $4000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ zu einer 10%igen Hefesuspension, die $0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Calcium enthält und anschließende Fällung durch Zugabe des äquivalenten Volumens einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Natriumcarbonatlösung führt zu einer geschlossenen Hülle von Calciumcarbonat um die Hefezellen (vgl. Abbildung 4.12).

Der Zusatz von Polyacrylat („scaling inhibitor“) verhindert das Kristallwachstum von Calciumcarbonat. Zusätzlich wird durch die Adsorption von PAA-Molekülen an die Hefezelloberfläche die Oberflächenladung erhöht. Dadurch bilden sich viele sehr viel kleinere Calciumcarbonatkristalle an der Oberfläche der Hefezelle. Diese kleinen Kristallite an der Zelloberfläche führen zu einer glatten Oberfläche der beschichteten Hefezellen.

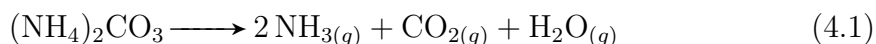
4.3.2.4. Zusammenfassung

Die Umhüllung von Hefezellen mit Calciumcarbonat aus calciumhaltigen Hefesuspensionen durch Zugabe von Natriumcarbonatlösungen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Bei einem Verhältnis von $6\text{--}8 \frac{\text{mmol Ca}^{2+}}{\text{g Hefe}}$ wurde eine optimale Umhüllung der Hefezellen mit kleinen Calciumcarbonat-Kügelchen erreicht. Der Zusatz von Polyacrylat zur Reaktionssuspension führt zu einer geschlossenen, glatten Umhüllung der Hefezellen mit kleineren Calciumcarbonat-Kristalliten.

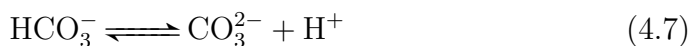
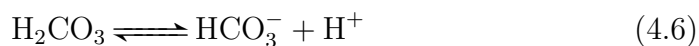
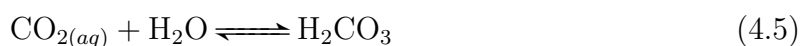
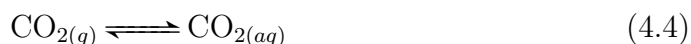
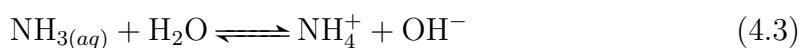
4.3.3. Fällung von CaCO_3 mit Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle

Eine Alternative zur Zugabe von Natriumcarbonat-Lösungen zu calciumhaltigen Hefesuspensionen ist die Verwendung von CO_2 als Edukt. Die Fällungsversuche wurden in Anlehnung an die von Gruzensky [159] entwickelte und von anderen [160–162] verwendete Methode durchgeführt, wobei jedoch Calciumchlorid bzw. Calciumhydroxid als Edukt eingesetzt wurden. Calciumcarbonat wird bei dieser Methode aus Ca^{2+} -haltigen Lösungen durch die Diffusion von CO_2 in die Fällungslösung ausgefällt, das durch die Zersetzung von festem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei Raumtemperatur entsteht.

Bei Raumtemperatur zerfallen Ammoniumcarbonatkristalle nach folgender Reaktionsgleichung:



Die gasförmigen Spezies CO_2 und NH_3 diffundieren in die Ca^{2+} -haltige wässrige Lösung, wo sie gemäß der folgenden Reaktionen dissoziieren:



Diese Dissoziationsreaktionen führen zu einem Anstieg des pH (nur CaCl_2 Lösungen) und zu einer Erhöhung der Alkalinität ($c(\text{NH}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$) der Lösung, was schließlich zu einer Übersättigung der Lösung im Bezug auf Calciumcarbonat führt. Nach dem Beginn der Kristallisation bleibt der pH-Wert der Reaktionssuspensionen annähernd konstant. Zum einen puffert das System $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ den pH-Wert während der Reaktion, zum anderen wird im Falle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Edukt der pH-Wert während der Fällung durch das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid bestimmt.

Die Versuche wurden in einem mit festem Ammoniumcarbonat bestückten Exsikkator durchgeführt. In einzelnen Versuchen wurde gegebenenfalls als Fällungsadditiv ein Polyacrylat (mittlere Molmasse $\approx \frac{4000}{\text{g}} \text{mol}$) eingesetzt.

Typisches Experiment

In einem typischen Experiment wurden 1,0 g Hefe in 20 mL einer $1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 h in einem verschlossenen Exsikkator über 8,0 g festem Ammoniumcarbonat gerührt. Das Fällungsprodukt wurde dann durch Zentrifugieren bei $4000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ für 5 Minuten abgetrennt, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105°C bis zur Massenkonzanz getrocknet.

4.3.3.1. Ergebnisse der Fällung mit CaCl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als CO_2 -Quelle

Die Beschichtung der Hefezellen mit einer glatten Hülle aus Calciumcarbonat ist durch die Verwendung von Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle möglich. Durch den sehr langsamen Konzentrationsanstieg in der Lösung durch die Diffusion von CO_2 und NH_3 aus der Luft in die Lösung bildet sich auch ohne den Zusatz von Polyacrylat eine geschlossene, glatte Hülle um die Hefezellen. Nachfolgend dargestellt ist eine REM-Aufnahme der Fällung der Hefezellen, wobei 0,76 g Hefe in 20 mL einer $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung suspendiert und 24 Stunden in einem Exsikkator über 8,0 g Ammoniumcarbonat gerührt wurden (Abbildung 4.13).

Der langsame Anstieg des pH-Werts und der Alkalinität durch die Diffusion von CO_2 und NH_3 in die Suspension führt zu einem sehr langsamen Anstieg der Übersättigung der Lösung im Bezug auf Calciumcarbonat. Es erfolgt ausschließlich heterogene Keimbildung an der Oberfläche der Hefezellen, da die für homogene Keimbildung nötige höhere kritische Übersättigung nicht erreicht wird.

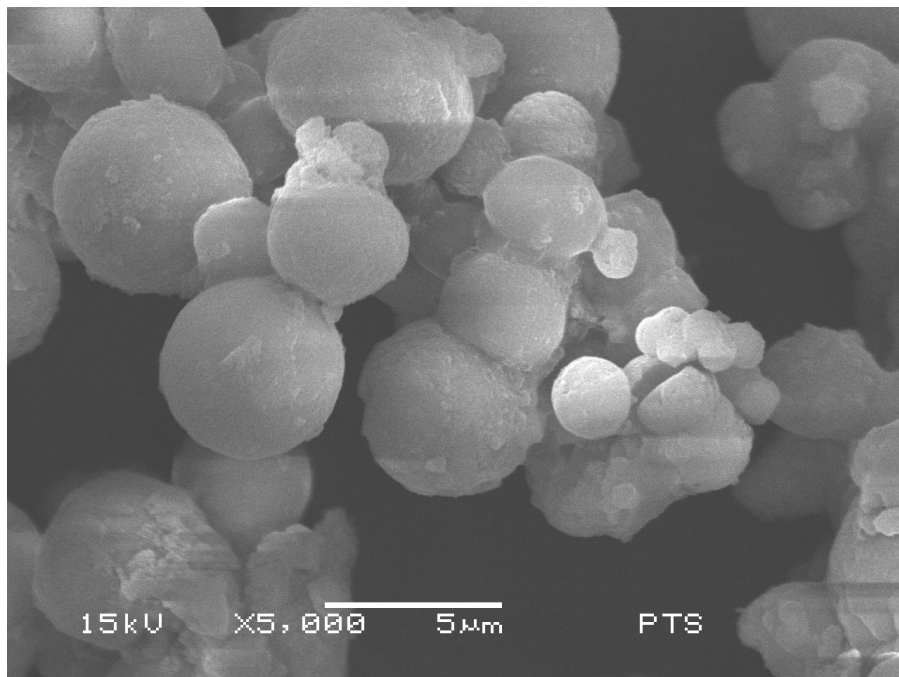


Abbildung 4.13.: Glatte Hülle von Calciumcarbonat um Hefezellen durch Einsatz von Polyacrylat als Fällungsadditiv

4.3.3.2. Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ohne Polyacrylat

Werden die Fällungsreaktionen im Exsikkator über Ammoniumcarbonat mit Calciumhydroxid als Edukt durchgeführt, so ist ein Zusatz von Polyacrylat nötig. Ohne den Zusatz von Polyacrylat ist eine Beschichtung der Hefezellen mit Calciumcarbonat nicht möglich, es entsteht neben beschichteten Hefezellen auch viel „bulk“-Material und Agglomerate (vgl. Abbildung 4.14).

Durch den höheren pH-Wert der Suspension ($\approx \text{pH } 12$) durch die bei der Dissoziation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebildeten Hydroxidionen ist die Löslichkeit von CO_2 höher. Dadurch kann die Übersättigung der Lösung über den kritischen Wert der homogenen Keimbildung überschreiten und „bulk“-Material wird gebildet.

4.3.3.3. Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mit Polyacrylat

In Analogie zu den bereits beschriebenen Fällungsmethoden bewirkt auch bei der Fällung mit Calciumhydroxid der Zusatz von $10 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ eines kurzkettigen Polyacrylats mit einer mittleren Molmasse von ca. $4000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ zur Fällungssuspension eine bessere

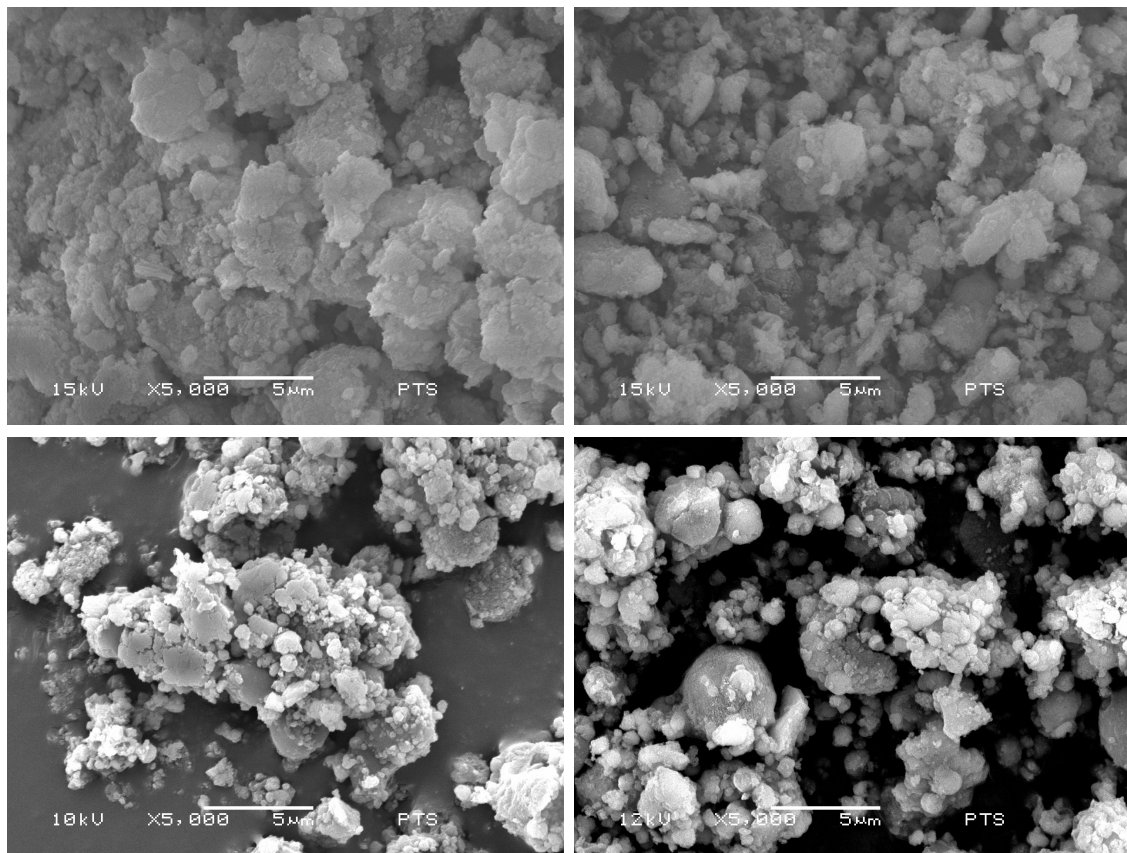


Abbildung 4.14.: Ausgefälltes Calciumcarbonat bei Fällungsreaktionen mit Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle und Calciumhydroxid als Edukt ohne Polyacrylatzugabe

Umhüllung der Hefezellen mit Calciumcarbonat und verhindert die Bildung von „bulk“-Material (vgl. Abbildung 4.15).

Typisches Experiment

In einem typischen Experiment wurden 1,0 g Hefe (otro) mit 1,0 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 20 mL destilliertem Wasser suspendiert und 0,5 g Polyacrylat zugegeben. Diese Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über festem Ammoniumcarbonat gerührt. Nach Abschluss der Fällung wurde das Produkt wie üblich abgetrennt und aufgearbeitet.

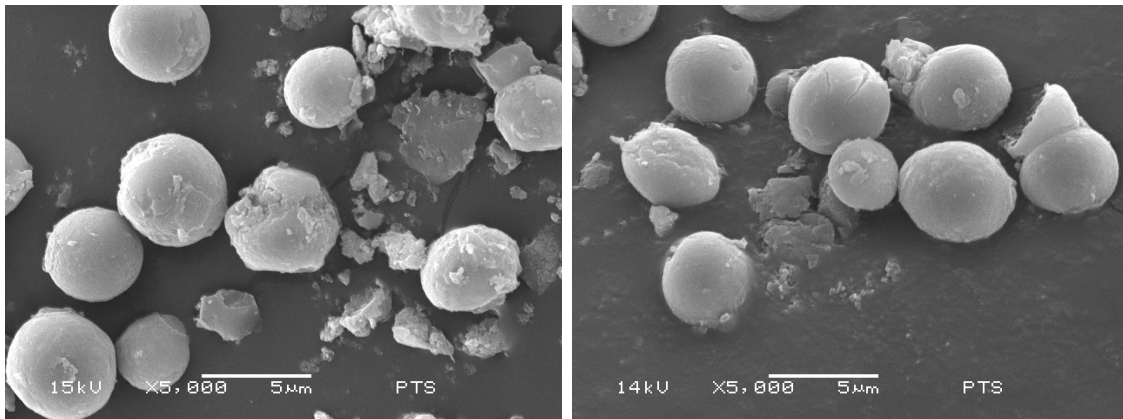


Abbildung 4.15.: Mit Calciumcarbonat umhüllte Hefezellen, hergestellt unter Verwendung von Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle und Calciumhydroxid als Edukt mit Polyacrylatzugabe

4.3.3.4. Zusammenfassung

Die Beschichtung der Hefezellen mit einer glatten Hülle aus Calciumcarbonat ist durch die Verwendung von Ammoniumcarbonat als CO_2 -Quelle möglich. Wird Calciumchlorid als Edukt verwendet, so ist die Beschichtung der Hefezellen ohne weitere Additive möglich. Beim Einsatz von Calciumhydroxid als Edukt der Fällungsreaktion ist hingegen ein Zusatz von Polyacrylat als Additiv nötig, um eine Beschichtung der Hefezellen zu gewährleisten.

4.3.4. PCC-Verfahren mit Calciumhydroxid und CO_2 als Edukt

Die großtechnische Synthese von gefälltem Calciumcarbonat erfolgt mit dem so genannten PCC-Fällungsverfahren (vgl. Kapitel 2.6.2.1). Die Anwendbarkeit dieses großtechnisch umsetzbaren Verfahrens zur Beschichtung von Hefezellen mit Calciumcarbonat wurde im Folgenden untersucht.

Calciumhydroxid und Kohlensäure aus der Druckgasflasche wurden für die Fällung von Calciumcarbonat verwendet. Als Fällungsadditiv wurde ein Polyacrylat mit mittlerer Molmasse ($\approx 4000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) eingesetzt. Als Hefe wurden sowohl handelsübliche Bäckerhefe als auch Hefezellhüllen (Herstellung siehe Kapitel 4.1.3) verwendet. Die Untersuchungen mit dem PCC-Fällungsprozess wurden im Labormaßstab in Ansätzen von 0,25 L bis 2 L durchgeführt. Die Suspension wurde mit einem Flügelrührer gerührt und die Gaseinleitung erfolgte über einen Gasverteiler von der

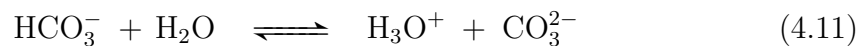
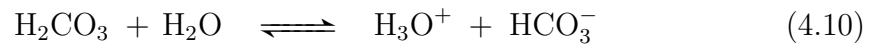
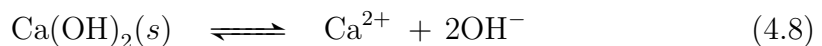
Unterseite ca. 0,5 cm unterhalb des Rührflügels. Während der Reaktionsführung wurden die Temperatur und der pH-Wert der Suspension verfolgt.

Typisches Experiment

In einem typischen Experiment wurden 45 g Hefe (otro) in 860 mL suspendiert und 32,5 g Polyacrylat (Handelsware, 50% FG) zugegeben. Nach der Zugabe von 67,5 g Calciumhydroxid wurde CO₂ mit einer Geschwindigkeit von 200 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ eingeleitet. Beim Erreichen eines pH-Wertes von 8 wurde die Zuleitung von CO₂ beendet und noch 5 Minuten weitergerührt. Das Produkt wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und getrocknet oder gegebenenfalls als Suspension für die Streichversuche verwendet.

4.3.4.1. Verfolgung der Reaktion

Die PCC-Fällungsreaktion wurde durch Messung des pH-Wertes und der Temperatur verfolgt. Während der Fällung laufen folgende Reaktionen ab:



Der pH-Wert der Fällungssuspension ist durch das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid gegeben. Durch Einleiten von CO₂ in die Suspension wird Calciumcarbonat gebildet. Solange noch festes Calciumhydroxid in der Suspension vorhanden ist, bleibt der pH-Wert nahezu konstant. Die Temperatur der Lösung steigt während der Fällung aufgrund der exothermen Reaktion an. Die leichte Abnahme des pH-Wertes während der Reaktion ist auf die geringere Löslichkeit von Calciumhydroxid bei höherer Temperatur zurückzuführen. Zum Ende der Reaktion sinkt der pH-Wert, da weiterhin die Säure CO₂ in die Suspension eingeleitet wird. Das Einleiten von CO₂ wurde bei einem pH-Wert von 8 beendet. Danach wurde noch 5 Minuten weitergerührt. (vgl. Abbildung 4.16)

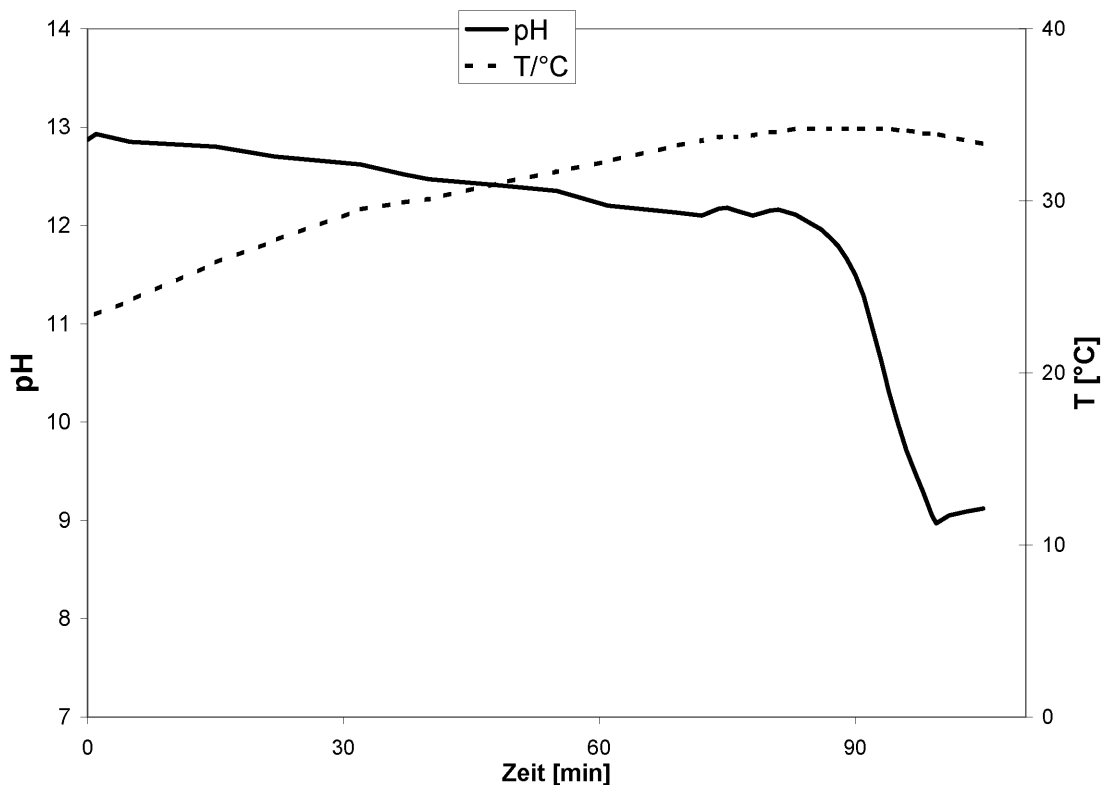


Abbildung 4.16.: Temperatur- und pH-Wert Verlauf während der PCC-Fällung

4.3.4.2. PCC-Verfahren – Einfluss der Temperatur

Die Starttemperatur bei der PCC-Fällung hat einen großen Einfluss auf den Verlauf der Fällung (siehe Kapitel 2.6.2.1) und bei unterschiedlichen Starttemperaturen sind dabei Randbedingungen gegeben, die eine Beschichtung der Hefezellen theoretisch ermöglichen sollten (siehe Kapitel 2.6.2.2).

Bei einer Starttemperatur der PCC-Fällung von 12°C werden die Hefezellen, abgesehen von wenig „bulk“-Material, sehr gut mit Calciumcarbonat umhüllt. Die folgende Abbildung 4.17 zeigt das Produkt der Beschichtung von Hefezellen mit $20,3 \frac{\text{mmol Calciumcarbonat}}{\text{g Hefe}}$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, dass die Hefezellen mit kleinen PCC-Kristalliten umhüllt sind.

Bei weiterem Absenken der Starttemperatur auf 4°C entstehen größere Calciumcarbonat-Würfel auf der Hefezelloberfläche. Die nachfolgende REM-Aufnahme (Abbildung 4.18) zeigt Hefezellen, die mit $19,8 \frac{\text{mmol Calciumcarbonat}}{\text{g Hefe}}$ beschichtet wurden.

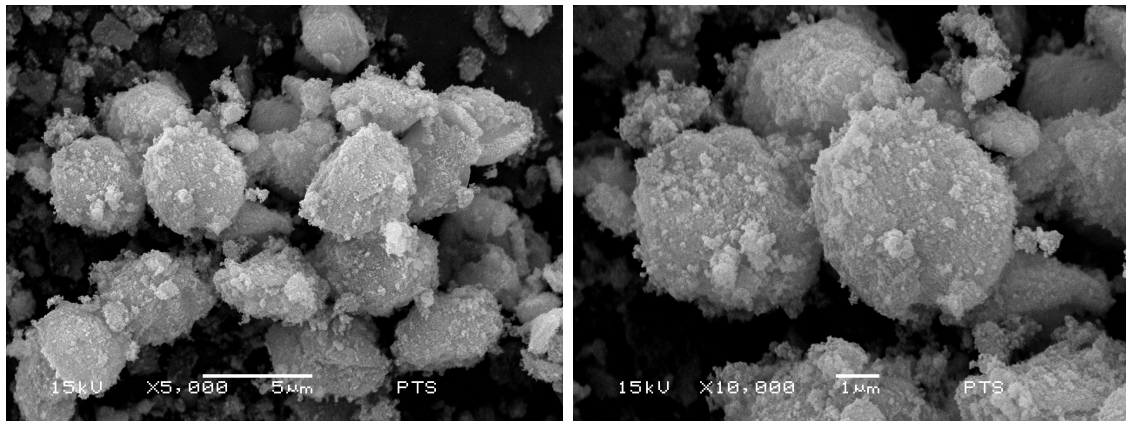


Abbildung 4.17.: Mit PCC-Kristalliten umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess mit einer Starttemperatur von 12°C

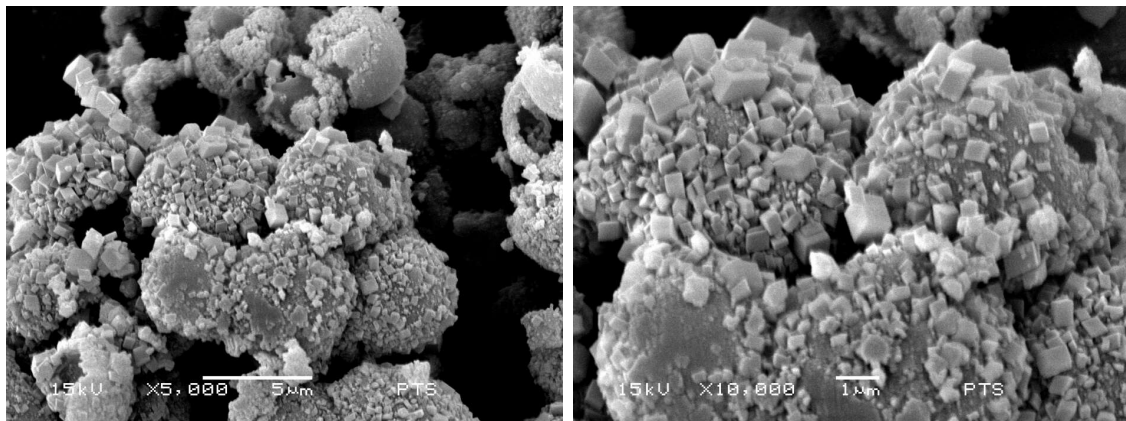


Abbildung 4.18.: Mit PCC-Würfeln umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess mit einer Starttemperatur von 4°C

Abbildung 4.19 zeigt die REM-Aufnahme von Hefezellen, die bei einer Starttemperatur von 50°C mit $13,5 \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{g Hefe}}$ beschichtet wurden. Die beschichteten Hefezellen sind jedoch gegen die mechanische Belastung des Rührens labil, so dass die Partikel zerstört werden und nur vereinzelt intakte, umhüllte Hefezellen entstehen.

4.3.4.3. PCC-Verfahren – Einfluss von Polyacrylat bei Raumtemperatur

Die Beschichtungsversuche mit dem PCC-Verfahren waren bei Raumtemperatur ohne Zusatz von Additiven nicht erfolgreich. Jedoch konnte auch bei diesem Fällungsverfahren durch den Zusatz von Polyacrylat zur Fällungssuspension eine Umhüllung der Hefezellen erzielt werden.

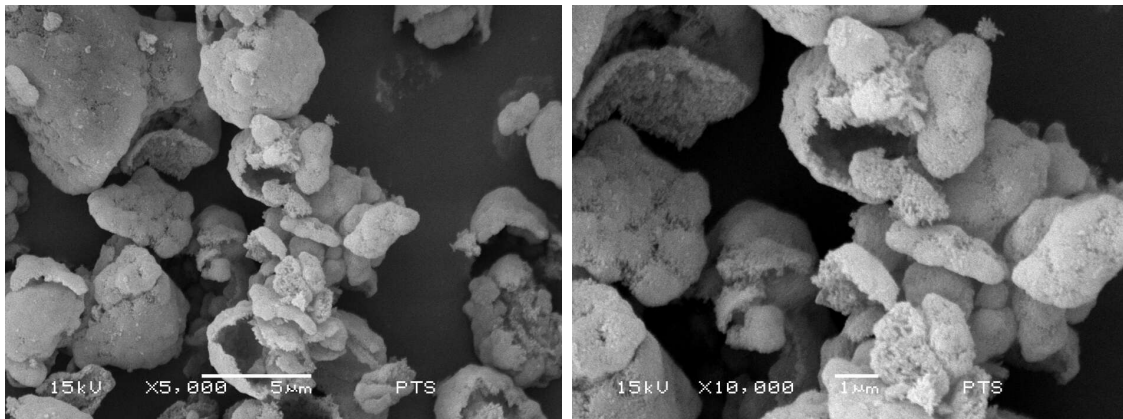


Abbildung 4.19.: Mit PCC umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess mit einer Starttemperatur von 50°C, wobei die Hefezellen durch mechanische Belastung zum Großteil zerstört wurden.

Ohne den Zusatz von Polyacrylat kommt es auch hier zur Bildung von Aggregaten und der Fällung von „bulk“-Material anstatt der Umhüllung. Analog zu den anderen Methoden der Fällung von Calciumcarbonat an die Hefezelloberfläche verbessert jedoch ein Zusatz von Polyacrylat zur Fällungssuspension die Beschichtungsergebnisse erheblich. Somit konnte auch bei Raumtemperatur eine vollständige Umhüllung der Hefezellen erreicht werden. Die Nachfolgenden REM-Aufnahmen in Abbildung 4.20 zeigen die Ergebnisse der Beschichtung von Hefezellen mit $20,0 \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{g Hefe}}$, wobei $14 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ Polyacrylat in der Fällungssuspension vorhanden waren.

4.3.4.4. Die Rolle des Polyacrylats bei der Fällung von Calciumcarbonat an die Hefezelloberflächen

Es ist hinlänglich bekannt, dass Polymere Fällungsreaktionen maßgeblich beeinflussen (siehe Kapitel 2.5.3.6). Es ist auch weithin bekannt, dass die Bildung von Kesselstein durch den Einsatz von PAA kontrolliert werden kann (vgl. Abschnitt 2.6.2.3). Des Weiteren spielt der Zusatz von PAA eine entscheidende Rolle bei der Synthese von dünnen Calciumcarbonatfilmen auf verschiedenen Substraten. Dünne Calciumcarbonatfilme auf Chitosanmembranen als Trägermaterial lassen sich nur mit Hilfe von PAA als Additiv herstellen [163, 164] und Xu et al. [165] stellten CaCO_3 -Filme auf Siliziumwafern her. In Abwesenheit von PAA werden nur einzelne, aggregierte

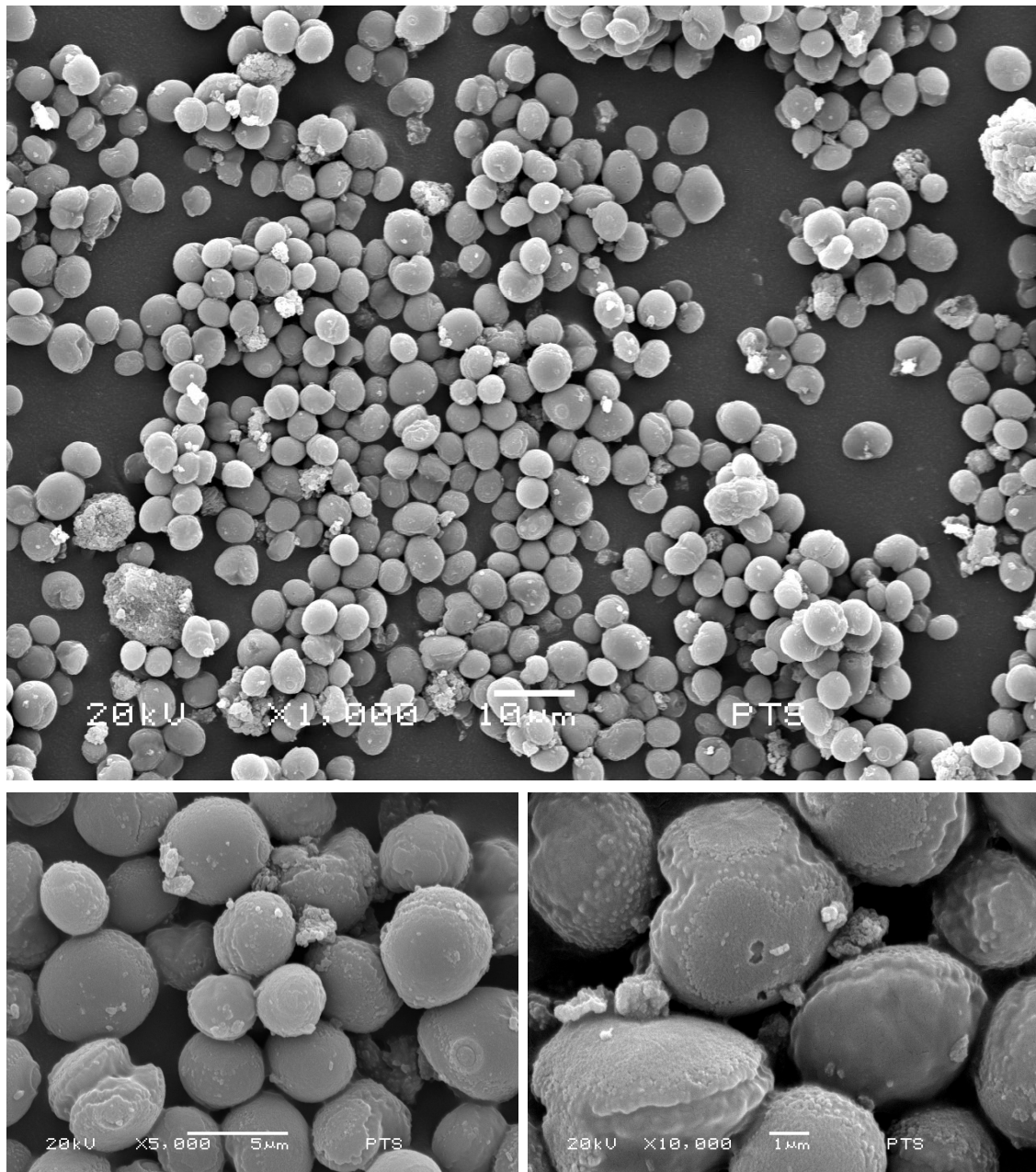


Abbildung 4.20.: Mit PCC umhüllte Hefezellen, hergestellt nach dem PCC-Prozess bei Raumtemperatur mit Zugabe von Polyacrylat

Calciumcarbonatkristalle auf den Oberflächen beobachtet, wohingegen mit PAA als Additiv ein geschlossener, dünner CaCO_3 -Film hergestellt werden kann.

In den hier gezeigten Versuchen zur Umhüllung von Hefezellen mit Calciumcarbonat zeigte sich, dass die Umhüllung der Hefezellen durch den Einsatz von PAA als Additiv stark verbessert werden kann und sich geschlossene, glatte Schalen herstellen lassen.

Als Erklärung hierfür wird angenommen, dass in der Abwesenheit von PAA gleichzeitig sowohl heterogene Keimbildung an der Hefezelloberfläche als auch homogene Keimbildung in der Lösung stattfinden. Die Zugabe von PAA als Additiv in die Reaktionslösung führt zu zwei Phänomenen: Zum einen adsorbiert PAA durch elektrostatische Kräfte zwischen den -COO^- Gruppen der PAA-Moleküle und positiv geladenen Gruppen in der Hefezellmembran, z.B. -NH_3^+ , an die Hefezelloberfläche. Die Wechselwirkung zwischen den -COO^- der adsorbierten PAA-Moleküle und den freien Ca^{2+} -Ionen in der Lösung führt zu einer hohen Ca^{2+} -Konzentration an der Hefezelloberfläche, was eine hohe Übersättigung bedingt und schließlich zur heterogenen Nukleation an der Hefezelloberfläche führt. Zum anderen verhindern überschüssige PAA-Moleküle als mobile Anionen in der Lösung das Wachstum von Calciumcarbonatkristallen durch Adsorption an die Kristalloberfläche [51].

Diese beiden Phänomene ermöglichen die Umhüllung von Hefezellen mit einer glatten Schale aus CaCO_3 . Zudem schützt die dichtere CaCO_3 -Schale die beschichteten Zellen vor mechanischer Zerstörung durch das Rühren, wie sie bei der Beschichtung ohne PAA bei höheren Temperaturen auftritt.

Bei der Fällung von CaCO_3 mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als CO_2 -Quelle war der Einsatz von PAA als Additiv nur im Falle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Edukt nötig, wurde hingegen CaCl_2 verwendet, so konnten die Hefezellen ohne Zusatz des Additivs mit Calciumcarbonat umhüllt werden. Wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Edukt verwendet, so findet die Fällungsreaktion bei einem pH-Wert von ca. 12,5 (pH-Wert einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lösung bei 25°C: 12,454 [166]) statt. Bei so hohen pH-Werten liegen über 50% der gelösten Spezies als $\text{Ca}(\text{OH})^+$ -Ionen vor (siehe Abbildung 4.21). Die $\text{Ca}(\text{OH})^+$ -Ionen sind im Vergleich zu den Ca^{2+} -Ionen weniger stark positiv geladen, weshalb die Wechselwirkung zwischen negativ geladenen Gruppen in der Hefezelloberfläche und den freien CaOH^+ -Ionen in der Lösung geringer ist. Dies führt zu einem geringeren Calciumüberschuss an der Hefezelloberfläche, was die heterogene Nukleation an der Hefezelloberfläche erschwert. Durch den Zusatz von PAA wird die Oberflächenladung der Hefezellen erhöht. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen

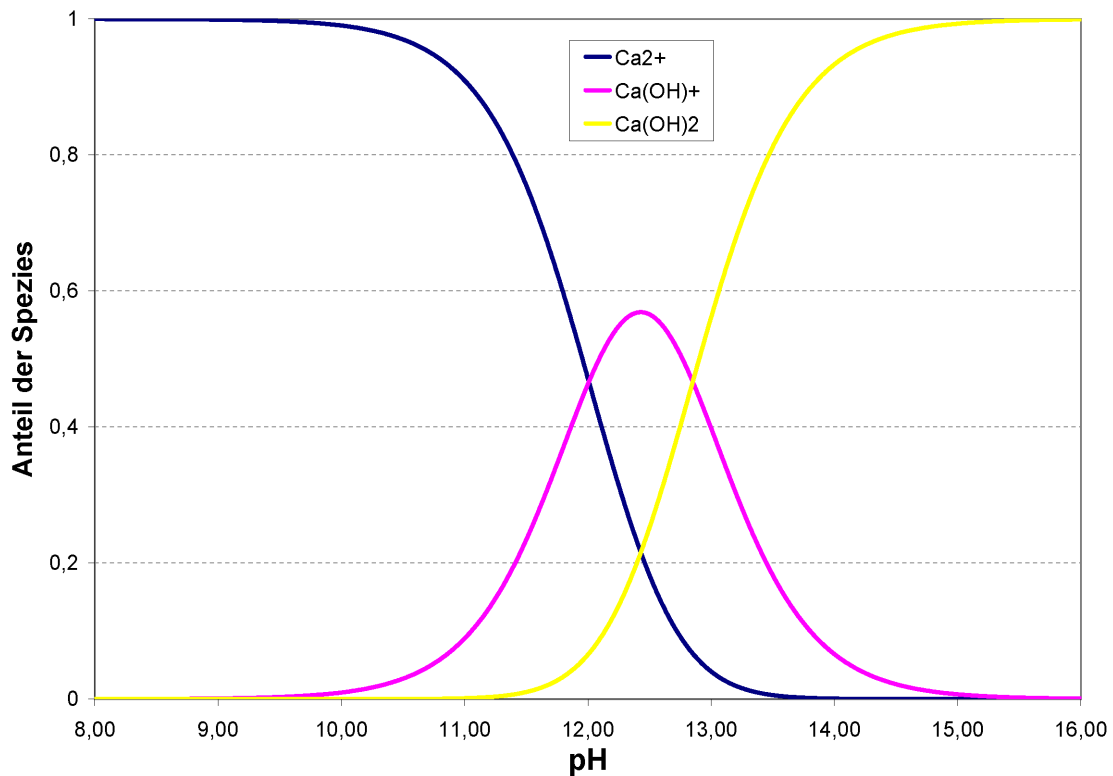


Abbildung 4.21.: Anteil der in Lösung vorliegenden Calciumspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert

Ca(OH)⁺-Ionen und der Hefeoberfläche verbessert und eine heterogene Nukleation an der Hefezelloberfläche ermöglicht.

4.3.4.5. Beschichtung von Hefezellhüllen

Für die Beschichtungsversuche nach dem PCC-Verfahren wurden auch entleerte Hefezellhüllen (siehe Abschnitt 4.1.3) verwendet. Die Hefezellhüllen konnten ebenfalls mit dem PCC-Verfahren mit Calciumcarbonat umhüllt werden.

Schon bei der Beschichtung handelsüblicher Bäckerhefe zeigte sich jedoch, dass die Einsatzmenge an Polyacrylat für ein optimales Beschichtungsergebnis stark von den verwendeten Hefezellen abhängt. Selbst unterschiedliche Lieferungen desselben Herstellers lieferten unter konstanten Beschichtungsbedingungen unterschiedliche Ergebnisse.

Das Zeta-Potential der Hefezellen hängt stark von den Fermentationsbedingungen ab (vgl. Kapitel 4.1.1) und die Vorgänge bei der Entleerung der Hefezellen

haben auch einen Einfluss auf die Ladung der Hefezellen (vgl. Kapitel 4.1.5). Da zumindest ein Teil der Polymermoleküle in Wechselwirkung mit den Hefezellen tritt, wird das Ergebnis der Beschichtungsversuche maßgeblich durch die Eigenschaften der Hefezelloberfläche beeinflusst.

4.3.4.6. Zusammenfassung der PCC-Fällungen

Mit dem PCC-Verfahren können Hefezellen bei erhöhter oder niedrigerer Starttemperatur mit Calciumcarbonat umhüllt werden. Bei Raumtemperatur führt nur der Zusatz von Polyacrylat zur Fällungssuspension zu einer Umhüllung der Hefezellen mit Calciumcarbonat. Die Menge an Polyacrylat, die bei den Beschichtungsversuchen eingesetzt werden muss, hängt maßgeblich von der verwendeten Hefe ab. Die Beschichtung von Hefezellhüllen konnte mit dem PCC-Verfahren ebenfalls realisiert werden.

4.3.5. Zusammenfassung der Fällungsexperimente mit Calciumcarbonat

Es wurden unterschiedliche Verfahren mit verschiedenen Edukten zur Beschichtung von Hefezellen mit Calciumcarbonat entwickelt. Vor allem beim für die industrielle Anwendung besonders interessanten PCC-Verfahren ist die reproduzierbare Beschichtung der Hefezellen mit Calciumcarbonat nur schwierig zu realisieren. Die optimale Einsatzmenge des Polyacrylat-Additivs war für Hefezellen und Hefezellhüllen und sogar für einzelne Chargen der gelieferten Presshefe jeweils verschieden, so dass eine vorhersagbare Beschichtung nicht möglich war.

Tabelle 4.3 zeigt einen Überblick über die Ergebnisse der verschiedenen Beschichtungsversuche mit Calciumcarbonat.

4.4. Beschichtung mit Siliziumdioxid

4.4.1. Durchführung

Analog zu den von Royston et al. [118, vgl. 2.6.4] durchgeführten Beschichtungsversuchen wurden bei der Beschichtung der Hefezellen Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Siliziumquelle verwendet. Eine Mischung aus Alkohol und Wasser wurde als Lösungsmittel verwendet. Der Alkohol ist als Lösungsvermittler für das in Wasser unlösliche TEOS nötig. Andererseits ist für eine ausreichende Suspendierung der

Tabelle 4.3.: Überblick über die Ergebnisse der Fällungsversuche mit Calciumcarbonat (RT: Raumtemperatur)

Fällungs- methode	Temperatur	Edukt	PAA einge- setzt?	Beobachtung
Wässrige Lösungen	RT	CaCl_2	Nein	Kleine CaCO_3 Kügelchen an der Hefezelloberfläche
Ammonium- carbonat/ Diffusion	RT	Ca(OH)_2	Nein	Keine Beschichtung der Hefezellen
	RT	Ca(OH)_2	Ja	Beschichtung der Hefezellen
	RT	CaCl_2	Nein	Beschichtung der Hefezellen
PCC- Verfahren	RT	Ca(OH)_2	Ja	Beschichtung der Hefezellen
	RT	Ca(OH)_2	Nein	Keine Beschichtung der Hefezellen
	4°C	Ca(OH)_2	Nein	PCC-Würfel an den Hefezellen
	12°C	Ca(OH)_2	Nein	Kleine PCC-Kristallite an den Hefezellen
	50°C	Ca(OH)_2	Nein	Hefezellen werden zerstört

Hefezellen eine genügend hohe Menge Wasser nötig. Tetraethylsilikat, 25% Ammoniaklösung in Wasser, Ethanol und demineralisiertes Wasser wurden für die Versuche verwendet. Die Beschichtungsversuche wurden mit handelsüblicher Bäckerhefe durchgeführt.

Typische Fällungsreaktion

In einem typischen Fällungsexperiment wurden ca. 30 g Presshefe (ca. 10 g trockene Hefe) in 60 mL Lösungsmittel (Alkohol-Wasser-Gemisch) suspendiert und 50 mL TEOS (225,6 mmol) zugegeben. Als Katalysator der TEOS Zersetzung wurden 5 mL 25% NH_3 zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurde das Produkt durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit Alkohol und anschließend mit Wasser gewaschen. Die so erhaltenen Niederschläge wurden bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.4.2. Stabilität der Hefezellen in Ethanollösung

Die Stabilität der Hefezellen in wässriger, alkoholischer Lösung wurde durch die Messung der Teilchengrößenverteilung der Hefezellen mit dem Mastersizer überprüft (siehe Abbildung 4.22). Dazu wurde die Veränderung der Teilchengrößenverteilung der Hefezellen in einer 50 gew% Ethanol-Wasser Mischung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Teilchengrößenverteilung ändert sich nur unwesentlich

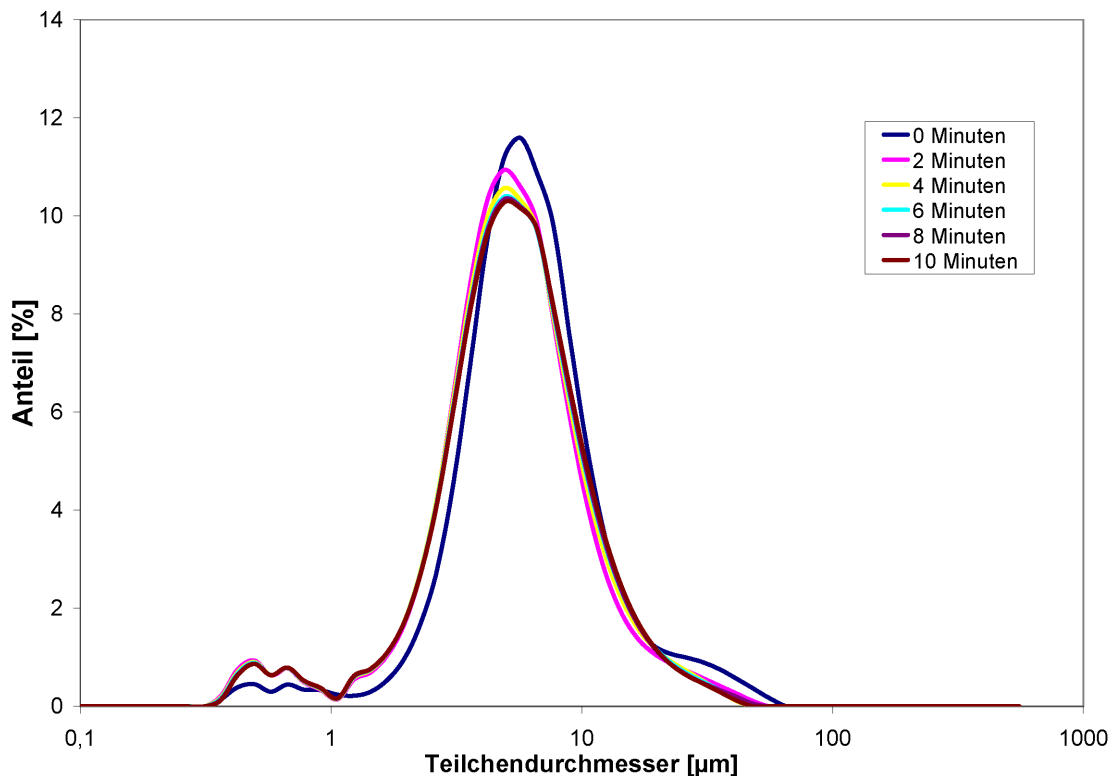


Abbildung 4.22.: Partikelgrößenverteilung von Hefezellen in einer Ethanol/Wasser-Mischung in Abhängigkeit von der Rührzeit

und bei kleineren Teilchengrößen wird keine Zunahme der Teilchenzahl beobachtet, was den Schluss zulässt, dass die Hefezellen in der Ethanol-Wasser Mischung im betrachteten Zeitraum stabil sind.

4.4.3. Einfluss der TEOS Konzentration

Die Konzentration von TEOS spielt eine entscheidende Rolle bei der Beschichtung der Hefezellen mit Siliziumdioxid. Bei einem konstanten Wasser/Ethanolverhältnis von 1,0 wurde die Menge an zugegebenem TEOS im Bereich von $0,56 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bis $1,64 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ variiert. Die untenstehende Tabelle 4.4 zeigt die Reaktionsbedingungen. Es wurden jeweils 30,2 g Bäckerhefe (10,0 g otro) in 60 mL einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol suspendiert. Anschließend wurden 10 mL einer 25% Ammoniaklösung und verschiedene Volumina TEOS zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde der Niederschlag abzentrifugiert und zweimal mit Ethanol und

Tabelle 4.4.: Überblick über die Reaktionsbedingungen bei den Beschichtungsversuchen mit Siliziumdioxid

Nr.	Hefe $\left[\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right]$	Wasser/Ethanol $\left[\frac{\text{g}}{\text{g}}\right]$	TEOS $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$	NH ₃ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$
1	125	1,0	0,56	1,67
2	111	1,0	1,00	1,48
3	100	1,0	1,35	1,34
4	87	1,0	1,64	1,21

Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz wurden REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.23) angefertigt.

Bei geringer TEOS-Konzentration bilden sich zerknitterte Strukturen, die an Bälle ohne Luft erinnern. Mit steigender TEOS-Konzentration bleibt die Kugelgestalt der Hefezellen besser erhalten und die Schichtdicke nimmt zu. Auch die mechanische Stabilität wird erhöht, wie am geringeren Anteil der zerstörten Hefezellen zu erkennen ist. Wird die TEOS-Konzentration noch weiter erhöht, beginnen sich Aggregate der beschichteten Hefezellen zu bilden (vgl. Abbildung 4.39 in Abschnitt 4.5.5.3).

4.4.4. Einfluss des Verhältnisses Wasser/Alkohol

Um den Einfluss des Wassergehalts auf die Beschichtung der Hefezellen mit Siliziumdioxid zu untersuchen, wurde das Verhältnis Wasser/Alkohol des verwendeten Lösungsmittels variiert. Es wurden Mischungen von Wasser und verschiedenen Alkoholen im Verhältnis 1:2, 1:1 und 2:1 eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche. Die zugehörigen REM-Aufnahmen der verschiedenen Fällungsprodukte sind in den Abbildungen 4.24 bis 4.26 gezeigt.

Bei einem Verhältnis von Methanol:Wasser = 1:1 bildet sich eine geschlossene Siliziumdioxidschale um die Hefezellen, an deren Oberfläche kleine Teilchen erkennbar sind. Bei einem Verhältnis von Methanol:Wasser = 1:2 sind die an der Oberfläche haftenden SiO₂-Teilchen deutlich größer. Dies ist auf die schnellere Hydrolyserate der Siliziumalkoxidmoleküle bei höherem Wassergehalt zurückzuführen. Dadurch stehen mehr reaktive Kieselsäuremoleküle zur Verfügung, wodurch ein schnelleres Wachstum der entstandenen Keime möglich ist.

Im Falle von Methanol und Ethanol bilden sich bei einem Mischungsverhältnis von Alkohol:Wasser = 2:1 geschlossene, glatte Schalen um die Hefezellen. An der Oberfläche sind nur vereinzelt kleine Teilchen erkennbar. Mit steigendem Wassergehalt nehmen die Anzahl und Größe der erkennbaren Teilchen an der Oberfläche zu.

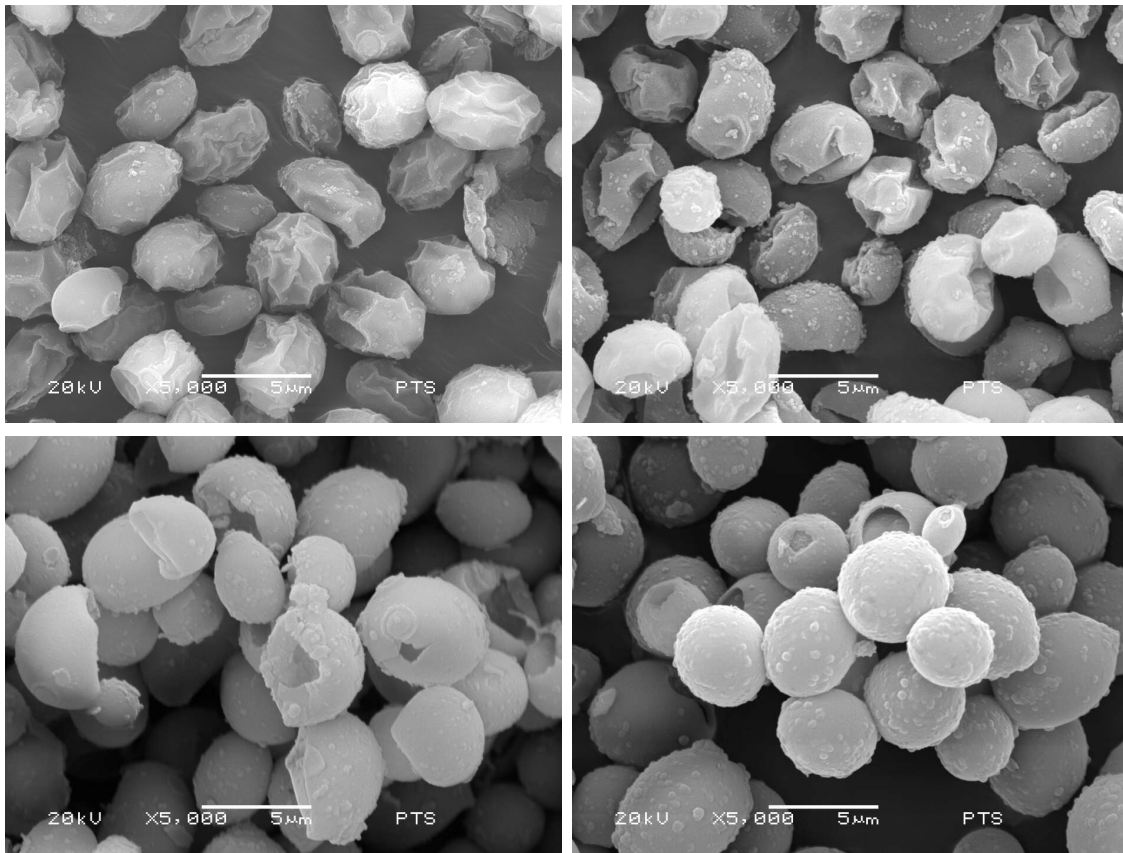


Abbildung 4.23.: Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen mit unterschiedlichen TEOS-Konzentrationen (links oben geringste, rechts unten höchste Konzentration)

Tabelle 4.5.: Überblick über die Fällungsversuche mit unterschiedlichen Verhältnissen von Wasser zu verschiedenen Alkoholen

Alkohol	Verhältnis Wasser/ Alkohol	Hefe $\left[\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right]$	TEOS $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$	NH_3 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]$	Wasser/ TEOS $\left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}}\right]$
Methanol	1:2	90,4	1,96	0,58	15,0
	1:1	90,7	1,96	0,58	12,5
	2:1	90,3	1,96	0,58	10,1
Ethanol	1:2	90,0	1,96	0,58	15,0
	1:1	89,0	1,96	0,58	12,4
	2:1	90,3	1,96	0,58	10,1
<i>n</i> -Propanol	1:2	90,5	1,96	0,58	15,0
	1:1	90,5	1,96	0,58	12,5
	2:1	90,7	1,96	0,58	10,2

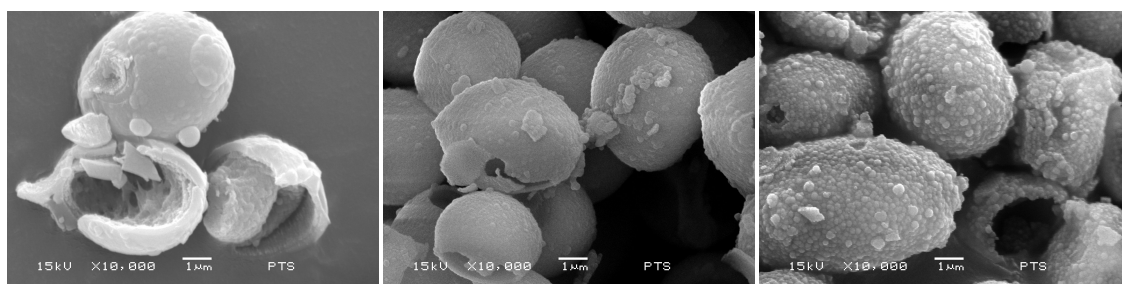


Abbildung 4.24.: Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/Methanol = 1:2, 1:1 und 2:1 als Lösungsmittel

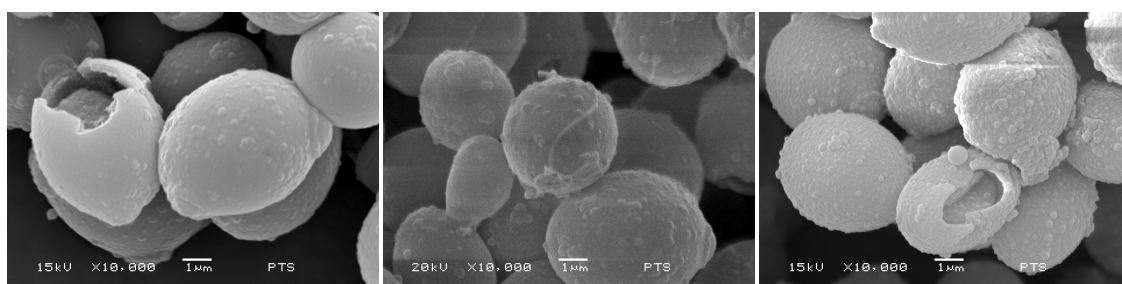


Abbildung 4.25.: Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/Ethanol = 1:2, 1:1 und 2:1 als Lösungsmittel

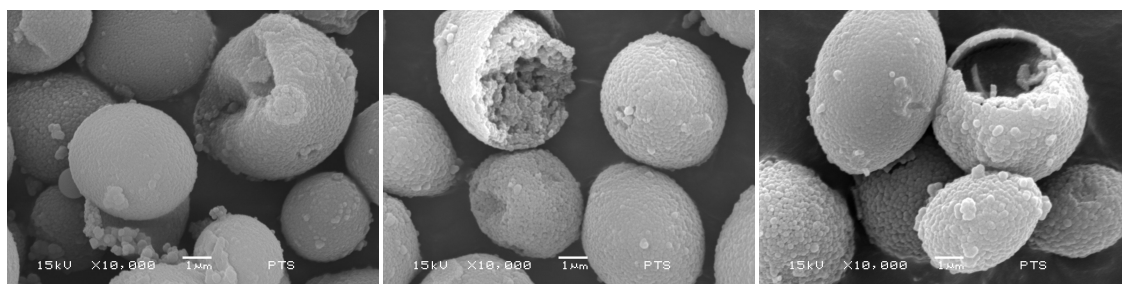


Abbildung 4.26.: Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen bei einem Verhältnis von Wasser/*n*-Propanol = 1:2 als Lösungsmittel

Auch bei *n*-Propanol als Lösungsmittel nimmt die Größe der Teilchen an der Oberfläche mit steigendem Wassergehalt zu. Die Oberflächen sind jedoch bei allen drei untersuchten Wassergehalten bereits strukturiert.

Kurz zusammengefasst erhält man mit Methanol als Co-Solvens bei geringem Wassergehalt die glatteste Oberfläche. Zunehmende Kettenlänge der Alkohole und steigender Wassergehalt in der Lösungsmittelmischung führt zu rauheren Oberflächen der beschichteten Hefezellen.

Die Teilchengröße der Partikel, die nach dem Stöber-Prozess hergestellt werden, nimmt mit steigendem Molekulgewicht (steigende Kettenlänge) des Alkohollösungsmittels zu [58, 167]. Die finale Teilchengröße von Silicapartikeln, die mit TEOS in verschiedenen alkoholischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, ist unter vergleichbaren Bedingungen in Methanol am kleinsten und in Butanol am größten [58]. Kinetische Studien des Stöber-Prozesses zeigen, dass das Wachstum der kolloidalen Partikel durch die Hydrolyse des TEOS kontrolliert wird und dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt stark von der Wasserkonzentration abhängt [168, 169].

Durch die zunehmende Hydrolyserate von Siliziumalkoxidmolekülen mit steigendem Wassergehalt sind mehr reaktive Kieselsäuremoleküle in der Reaktionslösung vorhanden. Die rauhe Oberfläche der beschichteten Hefezellen bildet sich dadurch, dass die wenigen Keime an der Oberfläche mit steigendem Wassergehalt schneller wachsen können und somit größere Partikel an der Oberfläche gebildet werden können.

4.4.5. Zusammenfassung

Hefezellen und Hefezellhüllen lassen sich mit Siliziumdioxid durch die Hydrolyse von TEOS in wässrigen Alkohollösungen beschichten. Die Dicke der Beschichtung lässt sich in gewissen Grenzen steuern, bei zu hohen TEOS Konzentrationen bilden sich jedoch Aggregate. Unterschiedliche Alkohole beeinflussen die Hydrolyserate von TEOS und damit die Beschichtungsreaktion. Dadurch lassen sich glatte und strukturierte Schichten um die Hefezellen herstellen.

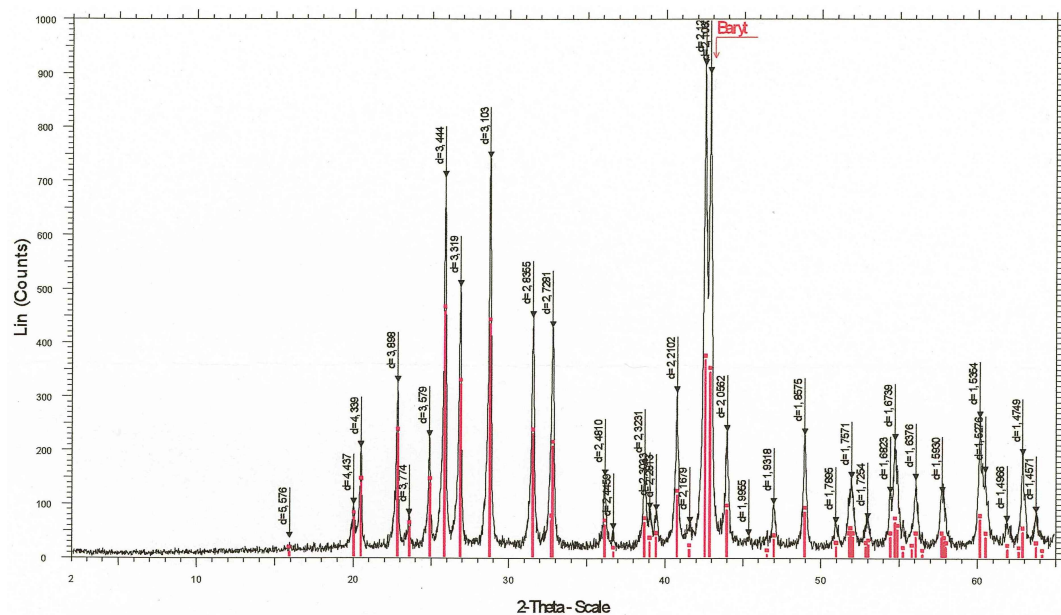


Abbildung 4.27.: Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Bariumsulfat: Nachweis der Kristallform Baryt

4.5. Charakterisierung der beschichteten Hefezellen

4.5.1. Pulverdiffraktometrie (XRD)

Von den beschichteten Hefezellen wurden Pulverdiffraktogramme angefertigt, um die Kristallinität bzw. die polymorphe Form der anorganischen Schicht zu bestimmen. Die Pulverdiffraktogramme sind in den Abbildungen 4.27 bis 4.30 dargestellt.

Bei der Fällung von Bariumsulfat an die Hefezelloberfläche bildet sich die Kristallform Baryt (Abbildung 4.27). Die Beschichtung mit Siliziumdioxid führt zur Bildung einer amorphen Phase an der Oberfläche der Hefezellen (Abbildung 4.28). Bei der Beschichtung von Hefezellen mit Calciumcarbonat entsteht fast ausschließlich die thermodynamisch stabilste Form Calcit (Abbildung 4.29). Lediglich bei der PCC-Fällung bei Temperaturen über 40°C entstehen Spuren von Aragonit (Abbildung 4.30).

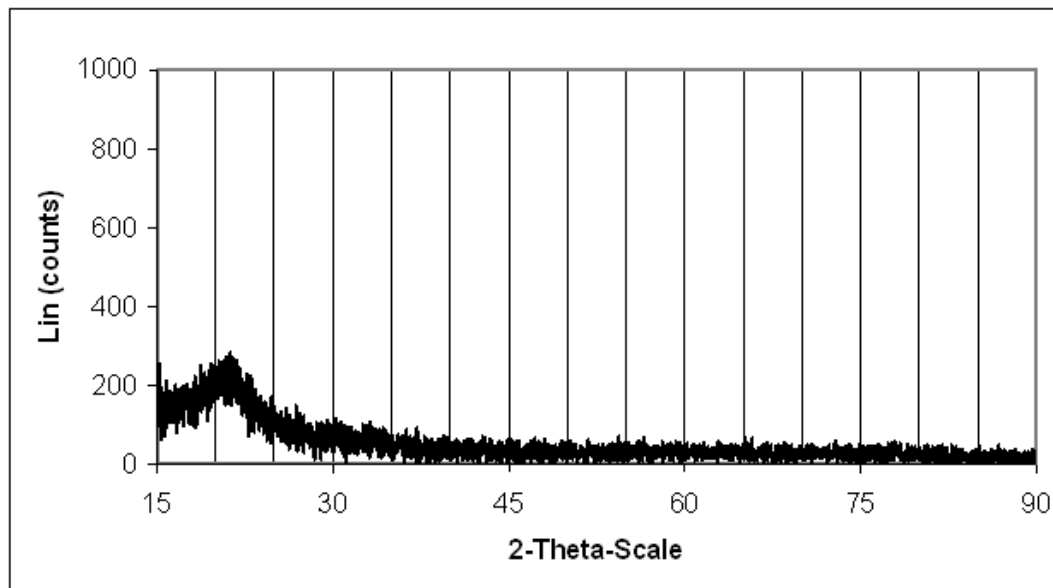


Abbildung 4.28.: Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Siliziumdioxid: Es wurden keine Reflexionen gemessen, es handelt sich um eine amorphe, nicht kristalline Phase

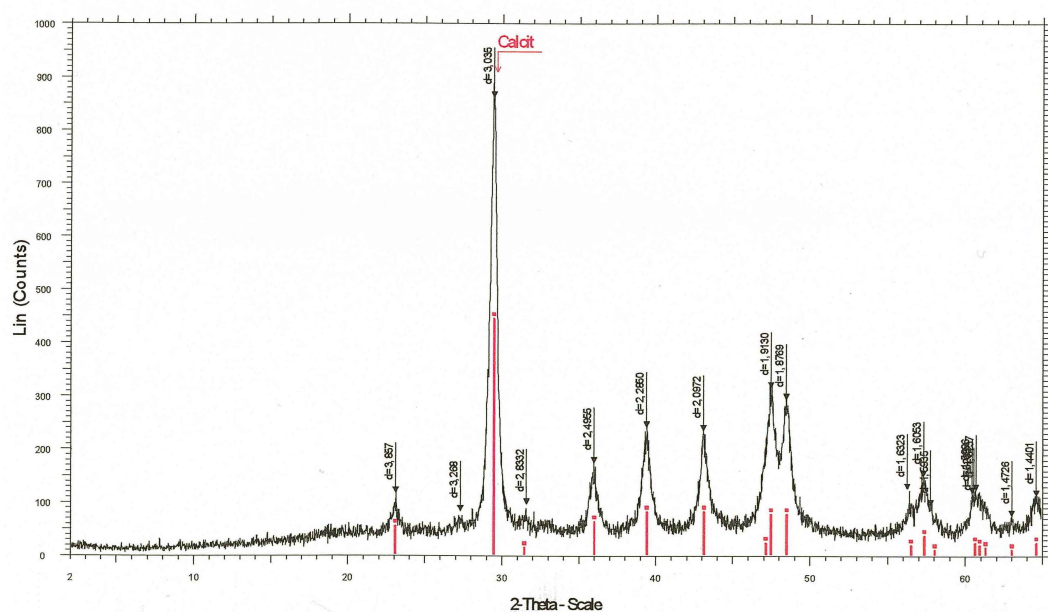


Abbildung 4.29.: Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Calciumcarbonat bei Temperaturen unter 40°C: Nachweis von Calcit als einziger Phase

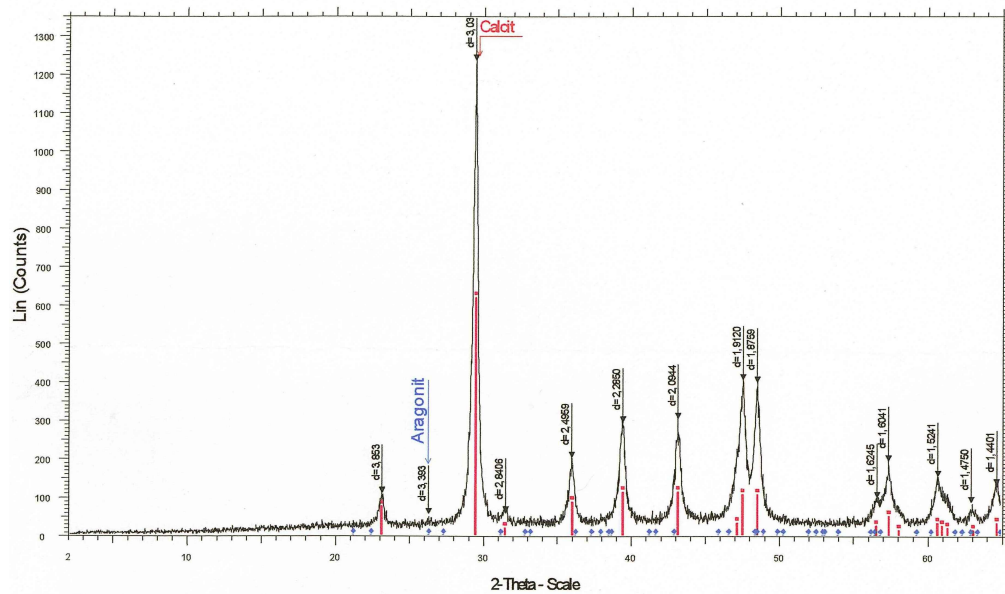


Abbildung 4.30.: Pulverdiffraktogramm von Hefezellen beschichtet mit Calciumcarbonat bei einer Temperatur von 50°C: Nachweis von Calcit als Hauptphase sowie geringen Mengen der polymorphen Form Aragonit

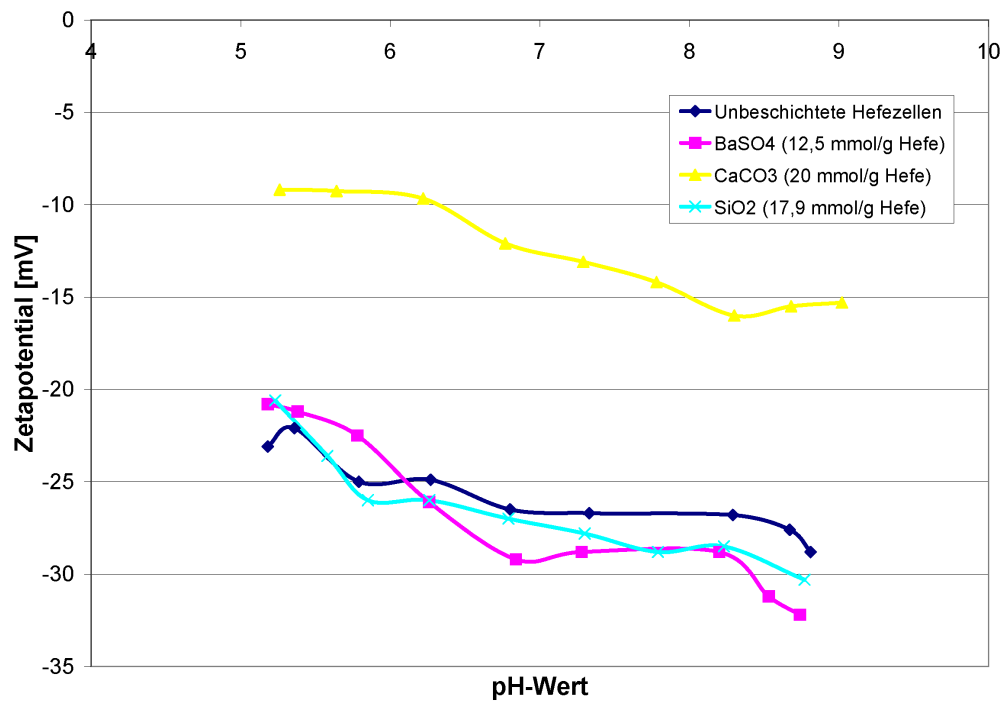


Abbildung 4.31.: ζ -Potential verschieden beschichteter Hefepigmente

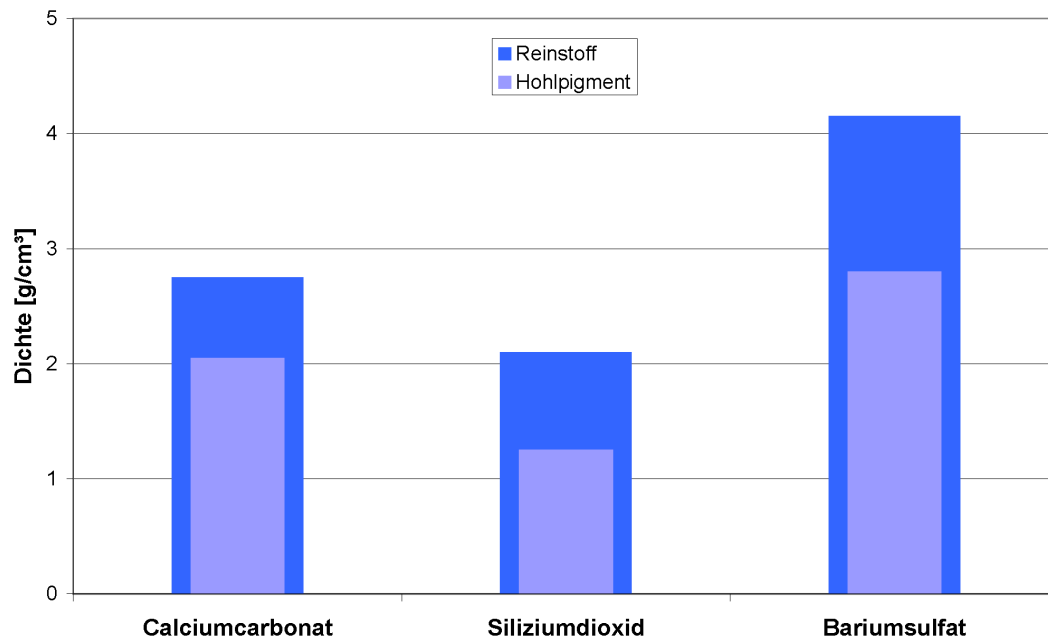


Abbildung 4.32.: Dichtewerte verschieden beschichteter Hefepigmente

4.5.2. Zeta-Potential

Das Zeta-Potential der mit Bariumsulfat ($12,5 \frac{\text{mmol Ba}}{\text{g Hefe}}$) beschichteten Hefezellen unterscheidet sich ebenso wie das Zeta-Potential Siliziumdioxid beschichteter Hefezellen ($18,0 \frac{\text{mmol Si}}{\text{g Hefe}}$) nur geringfügig vom Zeta-Potential unbeschichteter Hefezellen. Die mit Calciumcarbonat ($20,0 \frac{\text{mmol Ca}}{\text{g Hefe}}$) beschichteten Hefezellen hingegen besitzen ein deutlich weniger negatives Zeta-Potential (vgl. Abbildung 4.31).

Papierstreichfarben werden üblicherweise mit einem pH-Wert größer 8 hergestellt. Bei diesem pH-Wert besitzen alle beschichteten Hefezellen eine genügend hohe negative Ladung um stabile Dispersionen herstellen zu können.

4.5.3. Dichte

Die Dichte der Hohlpigmente ist im Vergleich zu den Reinstoffen auf Grund der Hohlkörperstruktur deutlich geringer als die Dichte der zu Grunde liegenden massiven Feststoffe. Im Falle der mit Calciumcarbonat beschichteten Hefezellen ($20,0 \frac{\text{mmol}}{\text{g Hefe}}$) nimmt die Dichte um ca. 25% ab. Die mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen ($12,5 \frac{\text{mmol}}{\text{g Hefe}}$) besitzen eine um ca. 33% geringere Dichte als Bariumsulfat und bei den mit Siliziumdioxid beschichteten Hefezellen ($22,5 \frac{\text{mmol}}{\text{g Hefe}}$) sinkt die Dichte um ca. 40% verglichen mit der Dichte von amorphem Siliziumdioxid (vgl. Abbildung 4.32).

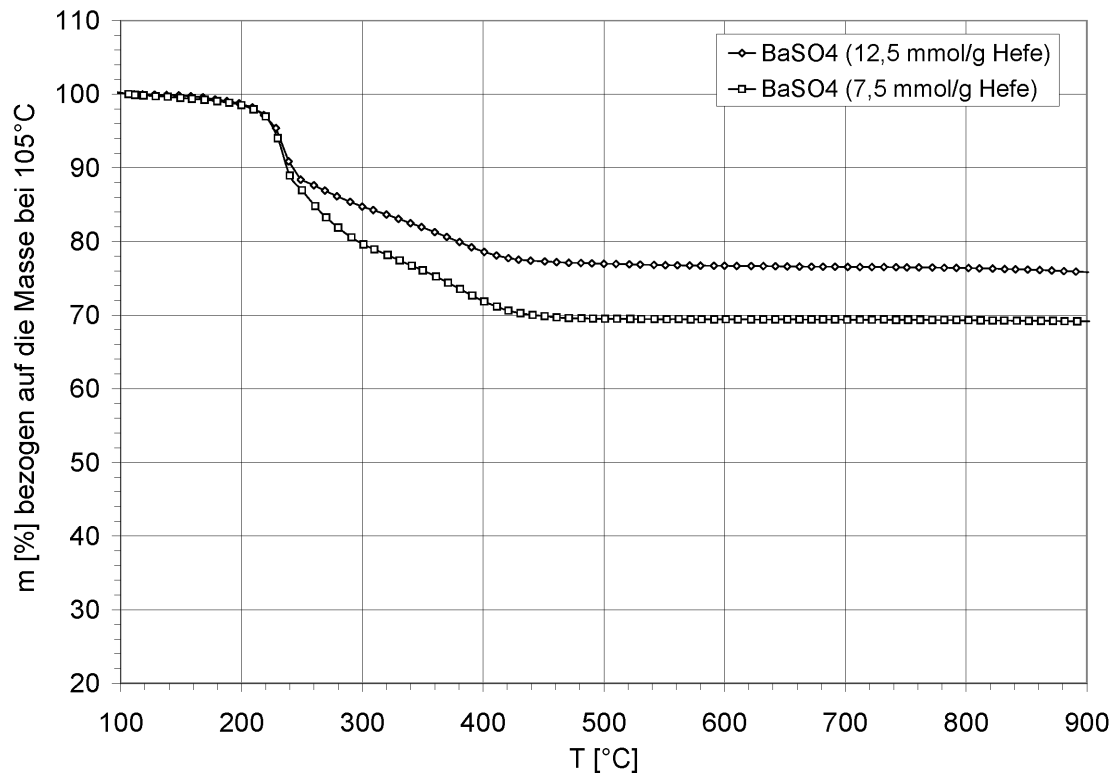


Abbildung 4.33.: Thermogramm von mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen

4.5.4. Thermische Stabilität der Hefepigmente

4.5.4.1. Thermogravimetrische Analyse

Die hergestellten Pigmentproben wurden thermogravimetrisch analysiert, um die Stabilität und Zusammensetzung der beschichteten Hefezellen zu untersuchen. Zudem wurde die Möglichkeit geprüft, den Weißgrad der Pigmente durch thermisches Entfernen der Hefebiomasse zu erhöhen.

Thermogravimetrische Analyse – BaSO_4 -beschichtete Hefepigmente

Die Stabilität der Bariumsulfathüllen um die Hefezellen wurde wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben thermogravimetrisch untersucht. Wie aus Abbildung 4.33 ersichtlich ist, beginnt die Zersetzung der Hefebiomasse bei ca. 200°C und ist bei ca. 450°C abgeschlossen. Die mit unterschiedlichen BaSO_4 -Mengen beschichteten Hefezellen bestehen zu 70% bzw. 78% aus Bariumsulfat. Die Zersetzung der Hefezellen verläuft komplett, nach der thermischen Behandlung wird ein weißes Produkt erhalten.

Thermogravimetrische Analyse – PCC-beschichtete Hefepigmente

Auch die Stabilität der Calciumcarbonathüllen um die Hefezellen wurde thermogravimetrisch untersucht. Als Vergleich wurden unbehandelte Bäckerhefe und reines gefälltes Calciumcarbonat (PCC) in die Untersuchungen einbezogen. Die Zersetzung der Hefezellen beginnt bei etwa 120°C und bei ca. 600°C ist die Zersetzung vollständig. Es bleibt ein Rückstand von ca. 6% der eingesetzten trockenen Masse.

Reines gefälltes Calciumcarbonat ist bis ca. 580°C stabil, danach zerfällt es in CO₂ und CaO. Die Massenabnahme von ca. 44% des reinen PCC entspricht der theoretischen Massenabnahme bei der Zersetzung von CaCO₃ ($100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) zu CaO ($56,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$).

Das Thermogramm in Abbildung 4.34 zeigt, dass die thermische Zersetzung der mit PCC beschichteten Hefezellen in zwei Schritten abläuft. Im ersten Schritt, beginnend ab ca. 200°C, beginnt die Zersetzung der Hefebiomasse, wie auch ein Vergleich mit dem Thermogramm unbehandelter Bäckerhefe zeigt. Die im Vergleich zu reiner Bäckerhefe erhöhte Zersetzungstemperatur der beschichteten Hefezellen lässt sich durch eine Hemmung durch die relativ dichte, anorganische Hülle erklären. Die Reaktionsprodukte müssen durch die Hülle entweichen, was zu einer verlangsamten Reaktion führt. Ab ca. 600°C beginnt die Zersetzung von Calciumcarbonat zu Calciumoxid, die bei ca. 700°C abgeschlossen ist. Wie aus dem Thermogramm ersichtlich ist, bestehen die beschichteten Hefezellen zu 26 bis 33% aus Hefebiomasse und zu 66 bis 74% aus Calciumcarbonat.

Möglichkeit der Erhöhung des Weißgrades der PCC-beschichteten Hefezellen durch „Ausglühen“

Wird die thermische Untersuchung bei 550°C abgebrochen, so ist theoretisch davon auszugehen, dass die Hefebiomasse im Inneren der Hülle vollständig zersetzt wurde und ein Hohlkörper aus reinem Calciumcarbonat zurück bleibt, der einen erhöhten Weißgrad aufweist. Es zeigte sich jedoch, dass die Zersetzung der Hefezellen im Inneren der Pigmente nicht komplett verläuft, sondern ein grau gefärbtes Produkt zurückbleibt. Die Calciumcarbonathülle scheint nicht porös genug zu sein, um eine vollständige Umsetzung der Hefebiomasse in CO₂ und H₂O zu gewährleisten, so dass die thermische Zersetzung zur Bildung von Kohlenstoff führt, wodurch ein grau gefärbtes Produkt entsteht.

Eine quantitative Betrachtung der obigen TGA-Ergebnisse zeigt ebenfalls, dass die Zersetzung der umhüllten Hefezellen im Gegensatz zu den nativen Hefezellen nicht vollständig verläuft:

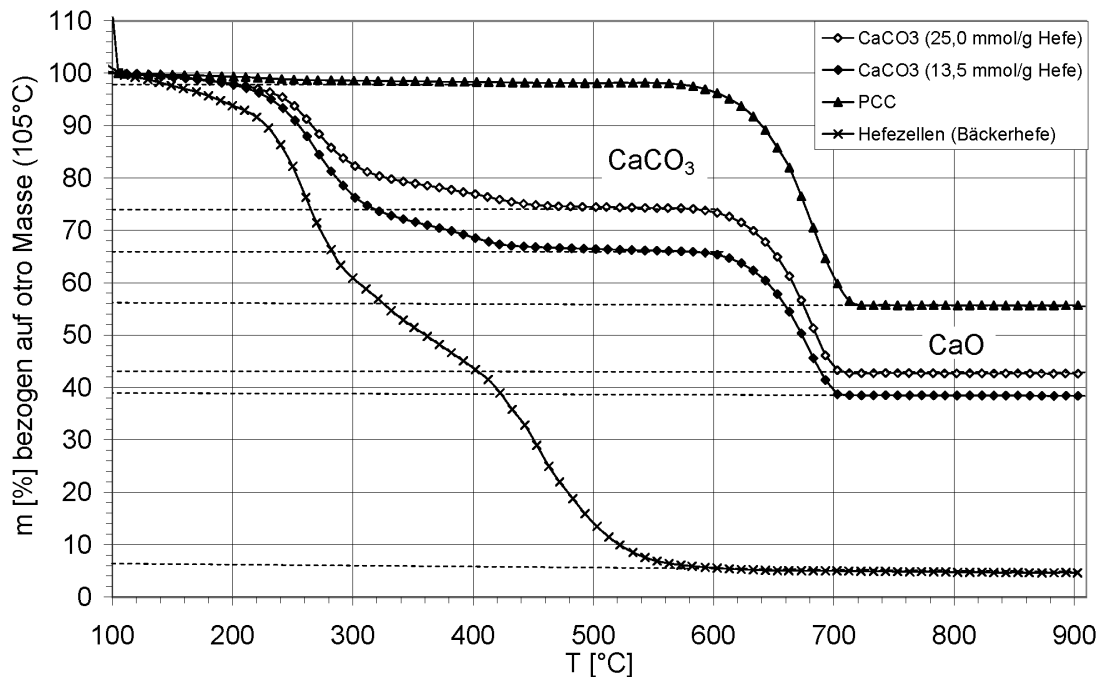


Abbildung 4.34.: Thermogramm von mit PCC beschichteten Hefezellen

Die Massenabnahme der beiden untersuchten beschichteten Hefezellen (beschichtet mit 13,5 bzw. 25,0 $\frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{g Hefe}}$, Pigment 1 bzw. Pigment 2) verläuft in zwei Stufen, von 100% auf 74% bzw. 66% und weiter auf 43% bzw. 38%. Da die zweite Stufe der Zersetzung von CaCO_3 zu CaO entspricht, kann auf die ursprünglich vorhandene Masse an CaCO_3 rückgeschlossen werden. Wie die Berechnungen in der folgenden Tabelle 4.6 zeigen, bleibt bei den beschichteten Hefezellen eine im Vergleich zur unbeschichteten Hefezelle höhere Masse an Glührückstand zurück. Bei Pigment 1 (13,5 mmol $\text{CaCO}_3/\text{g Hefe}$) beträgt die Abweichung zur erwarteten Masse des Glührückstandes nur etwa 13%, bei Pigment 2 (25,0 mmol $\text{CaCO}_3/\text{g Hefe}$), das mit einer größeren Menge an Calciumcarbonat umhüllt wurde, ist der Glührückstand auf Grund der dichteren anorganischen Hülle um den Biomassekern mehr als doppelt so groß wie erwartet. Der zusätzliche Glührückstand ist jeweils auf die Bildung von Kohlenstoff zurückzuführen, der bei der unvollständigen Oxidation der Hefezellen (zusätzlich) entsteht.

Die Bildung von Kohlenstoff beim „Ausglühen“ der Hefezellen konnte auch durch Veränderung der Prozessvariablen wie Heizgeschwindigkeit, Gasstrom und zusätz-

Tabelle 4.6.: Berechnung des theoretisch erwarteten Glührückstandes

	Pigment 1	Pigment2
Startmasse	100	100
Nach Hefezersetzung	66	74
Zersetzte Hefebiomasse	34	26
Nach CaCO_3 Zersetzung	38	43
Entstandenes CO_2	28	31
Entsprechende Masse CaCO_3	63,7	70,5
Abweichung zur tatsächlichen Masse	2,3	3,5
Erwarteter Glührückstand (6%)	2,0	1,6
Differenz Glührückstand	0,3	1,9

liche längere Haltezeiten bei 550°C (bis zu 5 Tage) nicht verhindert werden. Eine Graufärbung der beschichteten Hefezellen bei der thermischen Zersetzung konnte also nicht vermieden werden, weshalb sich der Weißgrad der mit Calciumcarbonat beschichteten Hefezellen durch dieses Verfahren nicht erhöhen lässt.

Thermogravimetrische Analyse – SiO_2 -beschichtet

Die Stabilität der Siliziumdioxidhüllen um die Hefezellen mit unterschiedlichen Anteilen an SiO_2 wurde ebenfalls thermogravimetrisch untersucht. Das Thermogramm der beschichteten Hefezellen in Abbildung 4.35 zeigt, dass die thermische Zersetzung der Hefebiomasse im Inneren ab ca. 200°C beginnt, wie auch ein Vergleich mit dem Thermogramm unbehandelter Bäckerhefe zeigt (siehe Abbildung 4.34). Die im Vergleich zu reiner Bäckerhefe erhöhte Zersetzungstemperatur der beschichteten Hefezellen lässt sich wieder durch die Hemmung durch die Hülle erklären. Die Reaktionsprodukte müssen durch die Hülle entweichen, was zu einer verlangsamten Reaktion führt. Bei ca. 500°C ist die Zersetzung der Hefezellen abgeschlossen. Wie aus dem Thermogramm ersichtlich ist, bestehen die beschichteten Hefezellen zu 72, 48 bzw. 41% aus Hefebiomasse und zu 28, 52 bzw. 59% aus Siliziumdioxid. Die Zersetzung der Hefezellen verläuft vollständig, so dass nach der thermischen Behandlung ein weißes Produkt vorliegt.

4.5.4.2. REM-Aufnahmen der Hefepigmente nach der TGA

Um die thermische Stabilität der hergestellten Hohlkörper und die Qualität der Umhüllung der Hefezellen besser beurteilen zu können, wurden REM-Aufnahmen der Reste der thermogravimetrischen Untersuchung angefertigt. Aufgrund der Zer-

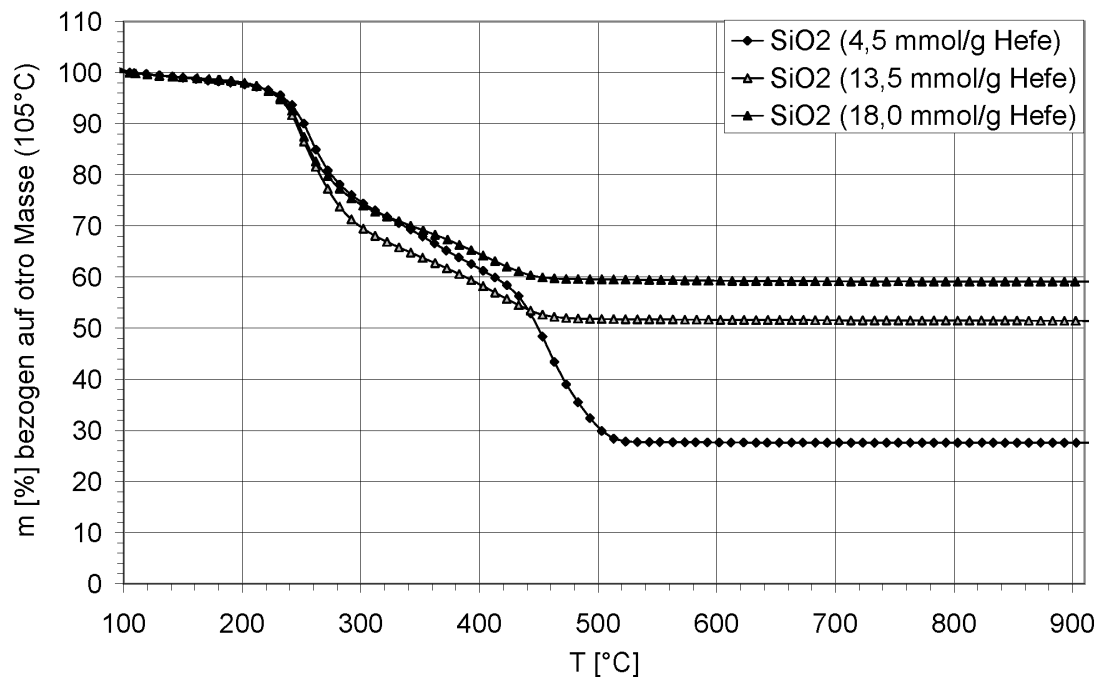


Abbildung 4.35.: Thermogramm von mit Siliziumdioxid beschichteten Hefezellen

setzung von CaCO_3 wurden calciumcarbonat-beschichtete Hefezellen nur bis 550°C erhitzt, mit Bariumsulfat bzw. Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen wurden bis 900°C „ausgeglüht“.

Thermische Stabilität Bariumsulfat beschichteter Hefezellen

Die mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen wurden bei der thermischen Behandlung vollständig zerstört. Die Kugelstruktur der Hefezellen blieb nicht erhalten, der Glührückstand bestand aus einzelnen Bariumsulfatkristallen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Hefezellen nur mit vereinzelt Bariumsulfatkristalliten umhüllt ist, sich aber keine geschlossene, dichte Schale um die Hefezellen bildet, die nach dem Entfernen des Templates im Kern stabil ist.

Thermische Stabilität Calciumcarbonat beschichteter Hefezellen

Die nach dem in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Verfahren mit kleinen Calciumcarbonatkügelchen beschichteten Hefezellen bleiben nach einer thermischen Behandlung bis 525°C zur Entfernung des biologischen Trägers nicht intakt. Es kommt zu einer vollständigen Zerstörung der Kugelstruktur. Es wurden nur vereinzelte Calciumcar-

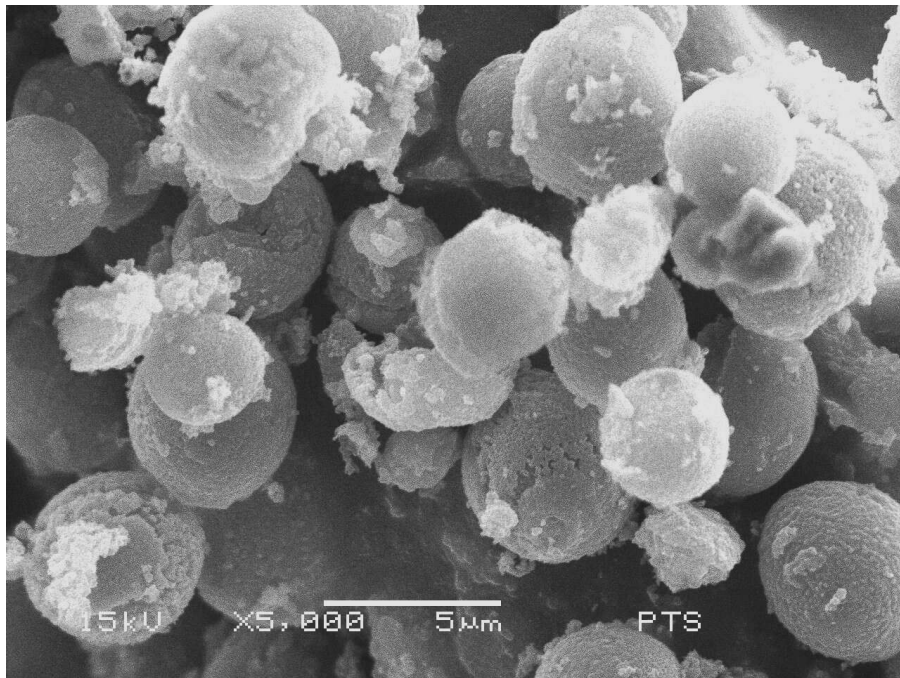


Abbildung 4.36.: REM Aufnahme von Hefezellen, die mit Calciumcarbonat nach dem PCC-Verfahren beschichtet wurden, nach einer thermischen Behandlung bei 550°C

bonat Kristallite an der Oberfläche der Hefezellen gebildet, die Hefezellen wurden aber nicht vollständig mit einer geschlossenen, stabilen Schale aus Calciumcarbonat umhüllt. Durch die thermische Entfernung des Trägers bleibt daher kein stabiles, anorganisches Gerüst zurück.

Die nachfolgende Abbildung 4.36 zeigt eine REM-Aufnahme von Hefezellen, die mit dem PCC-Verfahren mit Calciumcarbonat beschichtet wurden und bis zu einer Temperatur von 550°C erhitzt wurden. Diese Kugeln bleiben auch nach der thermischen Behandlung intakt, eine Zerstörung der Hohlkugeln tritt nicht auf. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen bei 10000facher Vergrößerung zeigt jedoch, dass die Hülle aus Calciumcarbonat durch die thermische Zersetzung der Hefezellen und dem Austritt von Zersetzungsgasen porös wird (vgl. Abbildung 4.37).

Thermische Stabilität Siliziumdioxid-beschichteter Hefezellen

Abbildung 4.38 zeigt REM-Aufnahmen Siliziumdioxid-beschichteter Hefezellen, die bis zu einer Temperatur von 900°C erhitzt wurden. Auch nach der thermischen Behandlung bleibt die „zerknitterte“ Form der mit $13,5 \frac{\text{mmol SiO}_2}{\text{g Hefe}}$ beschichteten Hefe-

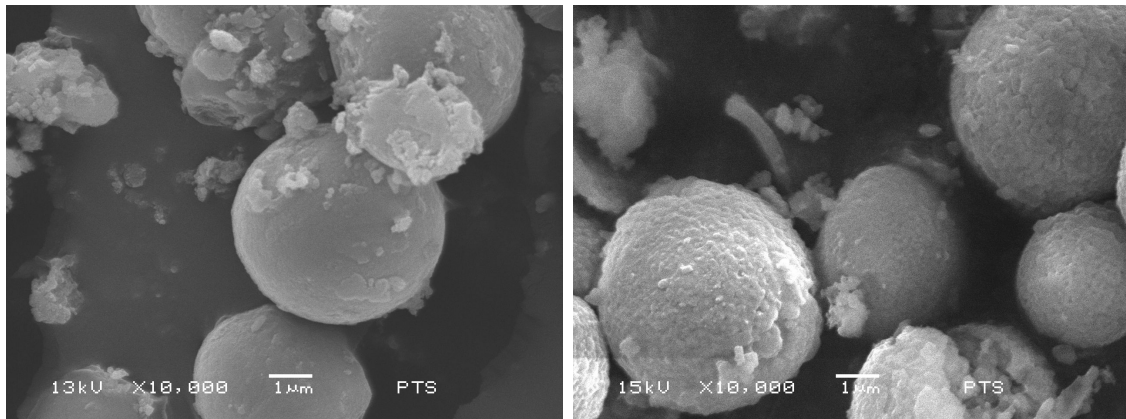


Abbildung 4.37.: Mit PCC beschichtete Hefezellen vor (links) und nach (rechts) einer thermischen Behandlung bei 550°C

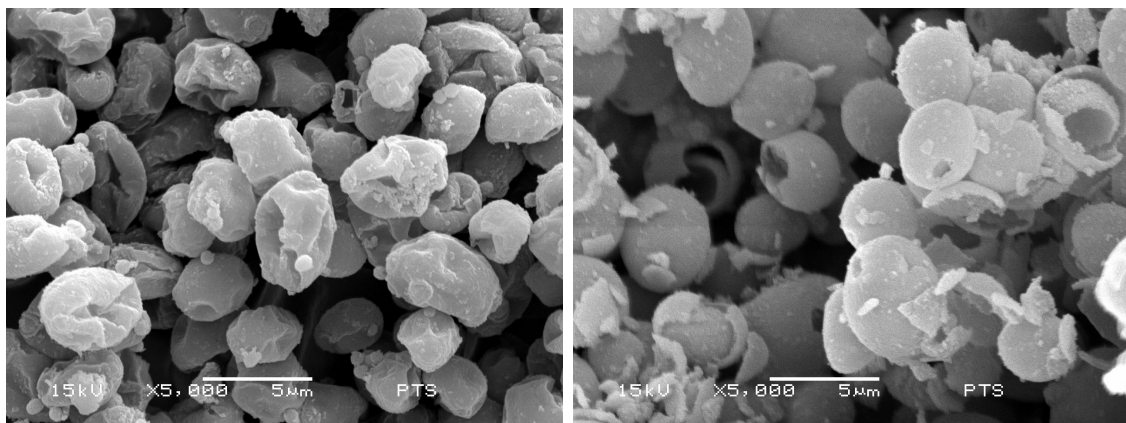


Abbildung 4.38.: Mit Siliziumdioxid beschichtete Hefezellen nach einer thermischen Behandlung bei 910°C. Links: Hefezellen, die mit $13,5 \frac{\text{mmol SiO}_2}{\text{g Hefe}}$ beschichtet wurden. Rechts: Hefezellen, die mit $18,0 \frac{\text{mmol SiO}_2}{\text{g Hefe}}$ beschichtet wurden.

zellen erhalten (siehe Abbildung 4.38, links). Die durch Beschichtung der Hefezellen hergestellten SiO₂-Hohlkugeln überstehen ebenfalls die thermische Behandlung weitestgehend unzerstört und die Kugelgestalt bleibt erhalten (siehe Abbildung 4.38, rechts). In beiden Fällen war das Produkt nach dem „Ausglühen“ weiß, d.h. die Entfernung der Hefezellen aus dem Inneren der Hohlkugeln verlief vollständig.

Tabelle 4.7.: Überblick über Abrasionswerte verschiedener typischer Streichpigmente

	Kaolin			GCC	PCC	Aluminiumhydroxid
	Calciniert	Primär	Sekundär			
Abrieb [mg]	25–30	10–18	1–3	4–10	1,5–3	0,4–1
VBW ₁₂₀ $\frac{\text{g}}{\text{m}^2}$	80–100	30–60	3–10	13–35	5–10	1–3

4.5.4.3. Zusammenfassung

Die thermische Untersuchung der beschichteten Hefezellen zeigt, dass nur die nach dem PCC-Verfahren mit Calciumcarbonat bzw. die mit Siliziumdioxid beschichteten Hefezellen eine geschlossene, stabile, anorganische Schale besitzen, welche auch nach dem Entfernen der Hefezelle intakt bleiben. Die mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen werden dagegen beim Erhitzen vollständig zerstört, was darauf hindeutet, dass keine stabile, anorganische Schale um die Hefezellen gebildet wurde.

Im Falle der Calciumcarbonatbeschichtung eignet sich ein „Ausglühen“ der Produkte auf Grund der Bildung von Kohlenstoff und der damit verbundenen Graufärbung nicht zur Steigerung des Weißgrades der Pigmente. Bei den mit Siliziumdioxid beschichteten Hefezellen ist dieser Schritt jedoch möglich.

4.5.5. Charakterisierung der hergestellten Hefehohlpigmente als Streichpigment für die Papierindustrie

4.5.5.1. Abrasion

Die Abrasion der hergestellten Pigmente auf Hefebasis wurde an Hefezellen untersucht, die mit dem PCC-Verfahren mit Calciumcarbonat ($20,0 \frac{\text{mmol CaCO}_3}{\text{g Hefe}}$) beschichtet wurden. Der Abrasionswert der beschichteten Hefezellen betrug 2,3 mg Abrieb am Bronzesieb bzw. $7,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ Siebfläche. Damit besitzen mit PCC beschichtete Hefezellen wie erwartet dasselbe Abrasionsverhalten wie ihre massiven Gegenstücke, wie aus Tabelle 4.7 entnommen werden kann, die Abrasionswerte gängiger, als Streichpigmente eingesetzter Pigmente enthält.

Tabelle 4.8.: Überblick über die Weißgrade verschiedener typischer Streichpigmente

	Kaolin			GCC	PCC	Aluminium- hydroxid
	Calciniert	Primär	Sekundär			
Weißgrad [%]	90	85–87	86–88	94–95	≈96	≈97

4.5.5.2. Weißgrad

Der Weißgrad der hergestellten Hefepigmente wurde an Tabletten, die aus den trockenen Pigmenten unter Standardbedingungen gepresst wurden, bestimmt. Die mit Calciumcarbonat bzw. mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen besitzen einen Weißgrad von maximal 81%. Durch die Beschichtung der Hefezellen mit Siliziumdioxid wurden Hohlpigmente mit einem Weißgrad von 82% erhalten. Durch Bleichen mit Wasserstoffperoxid kann dieser Wert jedoch auf 87% erhöht werden. Der Weißgrad der Hohlpigmente ist auf Grund der ausgeprägten Farbigkeit der Hefen deutlich geringer als der Weißgrad üblicher Streichpigmente. Als Richtwerte sind in Tabelle 4.8 Weißgradwerte handelsüblicher Streichpigmente aufgeführt.

4.5.5.3. Lichtstreuung

Um die Anfangs gestellte These der Erhöhung der Lichtstreuung der Pigmente durch die Hohlkugelstruktur zu verifizieren, wurde der Lichtstreuoeffizient der hergestellten Pigmente nach der in Abschnitt 3.2.14 dargestellten Methode bestimmt. Dazu wurde der Lichtstreuoeffizient einer auf transparente Folie aufgetragenen Strichschicht bestimmt.

Bariumsulfatbeschichtete Hefezellen

Bei den mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen zeigte sich, dass der Lichtstreuoeffizient im Vergleich zum reinen Bariumsulfat abnimmt. Der Lichtstreuoeffizient von reinem Bariumsulfat beträgt ca. $106 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$, die mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen zeigen dagegen nur einen Lichtstreuoeffizienten von maximal $54 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$. Wie die thermische Untersuchung der Hefepigmente (Abschnitt 4.5.4) zeigt, bildet sich keine geschlossene Schale aus Bariumsulfat um die Hefezellen, sondern es lagern sich kleinste Bariumsulfatkristallite an der Hefezelloberfläche an (siehe Abschnitt 4.2.3). Eine Steigerung des Lichtstreuoeffizienten durch die Beschichtung von Hefezellen mit Bariumsulfat konnte deshalb nicht beobachtet werden.

Calciumcarbonat

Im Vergleich zu reinem GCC (ca. $100 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$) zeigen mit PCC-beschichtete Hefezellhüllen einen höheren Lichtstreuoeffizienten ($110\text{--}130 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$). Beschichtete Hefezellen hingegen weisen im Vergleich zu reinem GCC niedrigere oder nur leicht erhöhte Streukoeffizienten auf ($85\text{--}105 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$). Es ist also ein Entfernen der Zellbestandteile aus dem Inneren der Zelle nötig um optisch leere Hefeholzpigmente herzustellen, die einen erhöhten Lichtstreuoeffizienten besitzen.

Siliziumdioxid

Bei den mit Siliziumdioxid beschichteten Hefeholzpigmenten nimmt der Lichtstreuoeffizient mit steigender Siliziummenge, d.h. auch mit steigender Schichtdicke zu. Zudem hat die Morphologie der Pigmentteilchen einen großen Einfluss auf das Lichtstreuvermögen. Bei sehr geringem Siliziumanteil bilden die getrockneten Pigmentteilchen an Bälle ohne Luft erinnernde Strukturen mit geringem Lichtstreuvermögen. Der Lichtstreuoeffizient steigt mit steigendem Siliziumgehalt der Pigmente bis zu einem gewissen Punkt an. Danach ist eine Vergrößerung der Schichtdicke nicht mehr möglich und es kommt auf Grund der hohen Eduktkonzentration zur Bildung von größeren Agglomeraten mit geringerer Lichtstreuwirkung. Im Vergleich zu reinem, amorphem Siliziumdioxid zeigen kugelförmige, nicht agglomerierte Hefeholzpigmente einen bis zu 75% höheren Lichtstreuoeffizienten.

In Abbildung 4.39 sind die Lichtstreuoeffizienten S der hergestellten SiO_2 beschichteten Hefezellen als Funktion der TEOS Konzentration unter sonst gleichen Synthesebedingungen für den Fall, dass Ethanol als Co-Solvens genutzt wird, dargestellt. Wie man sieht, steigt der Lichtstreuoeffizient S mit steigender TEOS Konzentration bis zu einem Maximum an, um dann bei weiter steigender TEOS Konzentration wieder abzunehmen. Vergleicht man die S -Werte, wie in Abbildung 4.39 gezeigt, mit den REM-Aufnahmen der Pigmente, so zeigt sich, dass die zerknitterten Strukturen bei geringer TEOS-Konzentration und die aggregierten Partikel bei sehr hohen TEOS Konzentrationen geringere Lichtstreuoeffizienten aufweisen als vereinzelt vorliegende Kugeln mit glatter oder strukturierter Oberfläche.

Der Lichtstreuoeffizient der Pigmente, die bei gleichen Versuchsbedingungen in verschiedenen Alkohol-Wasser-Mischungen als Lösungsmittel hergestellt wurden, ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Wenn man die gemessenen Lichtstreuoeffizienten S mit den REM-Aufnahmen der Pigmentteilchen (siehe Abbildungen 4.24–4.26 in Abschnitt 4.4.4) vergleicht, wird klar, dass der Lichtstreuoeffizient S mit zu-

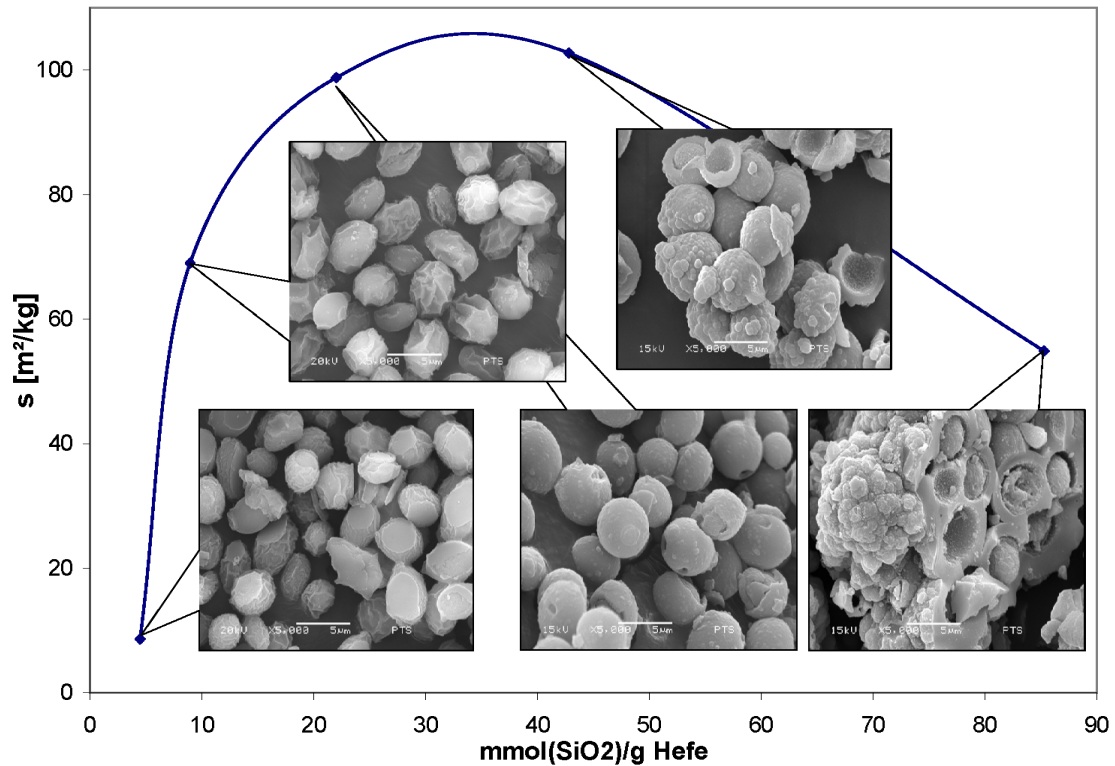


Abbildung 4.39.: Lichtstreckoeffizient verschiedener SiO₂ beschichteter Hefepigmente in Abhängigkeit von der TEOS Konzentration, hergestellt unter gleichen Bedingungen mit Ethanol als Co-Solvens.

nehmender Strukturierung der Pigmentoberfläche zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur der Hefezelloberfläche einen großen Einfluss auf die Lichtstreuung der Partikel hat. Hohlkugeln mit einer rauen Oberfläche zeigen eine höhere Lichtstreuung als glatte Teilchen. Die Strukturen an der Oberfläche der Partikel stellen zusätzliche Streuzentren dar, die die Lichtstreuung verbessern.

Verglichen mit reinem, massivem SiO₂ zeigen alle SiO₂-Hohlpigmente auf Hefebasis eine höhere Lichtstreuung. Dies stützt die These, dass die Hohlkugeln aufgrund ihrer zusätzlichen Grenzflächen Luft-Silica, an denen Lichtstreuung und -brechung stattfindet, einen höheren Lichtstreckoeffizienten als massives SiO₂ aufweisen.

Einfluss des Bindergehalts auf den Lichtstreckoeffizienten

Die Bestimmung des Lichtstreckoeffizienten der Pigmente wurde anhand reiner Pigmentstriche durchgeführt, die ohne Verwendung eines Bindemittels hergestellt wurden. Um den Einfluss der in Papierstreichfarben üblicherweise verwendeten Bin-

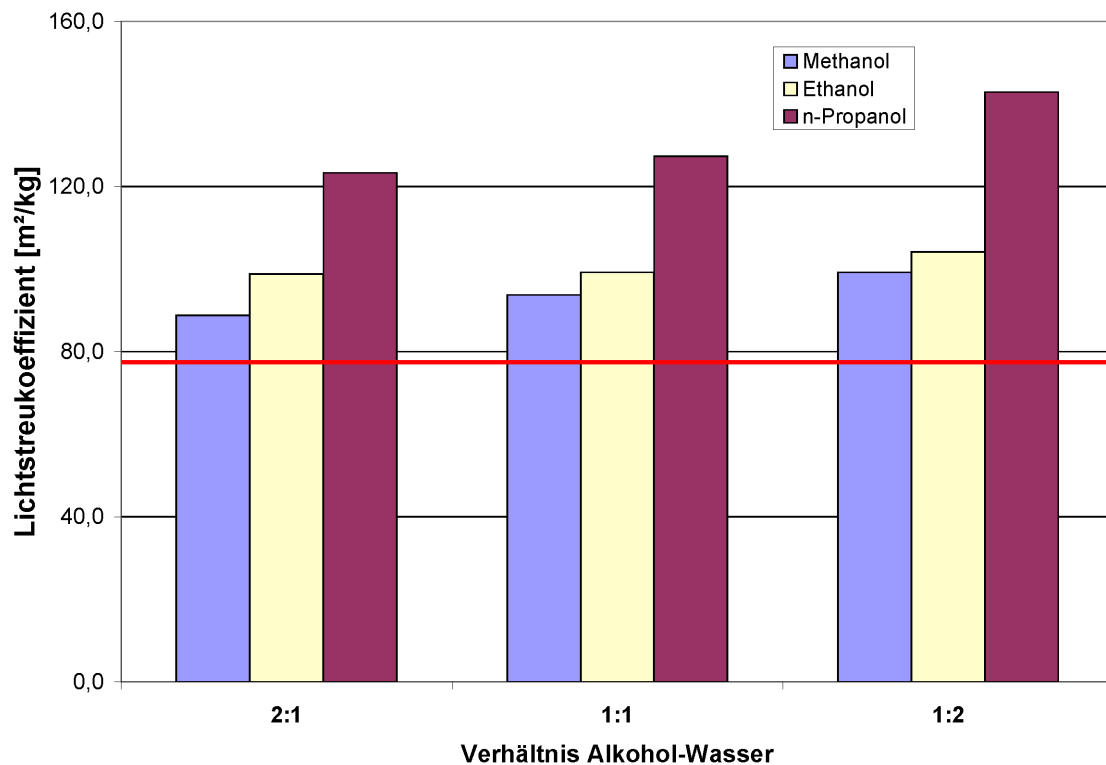


Abbildung 4.40.: Lichtstreuoeffizient der beschichteten Hefezellen bei konstanter TEOS Konzentration und verschiedenen Alkohol:Wasser Mischungsverhältnissen für Methanol, Ethanol und *n*-Propanol als Co-Solvens. Die rote Linie gibt den Lichtstreuoeffizienten von amorphem SiO_2 an.

demittel auf den Lichtstreuoeffizienten der Strichschicht zu untersuchen, wurden Strichschichten von mit SiO_2 beschichteten Hefezellen mit unterschiedlichem Bindemittelgehalt hergestellt und der Lichtstreuoeffizient der Strichschicht bestimmt. Als Bindemittel kam das auch in den Papierstreichfarben verwendete Styrol-Acrylsäure-Copolymer zum Einsatz.

In Abbildung 4.41 ist die Abhängigkeit des Lichtstreuoeffizienten des Hefehohlpigments auf SiO_2 -Basis vom Bindergehalt in der Strichschicht dargestellt. Es zeigt sich, dass der Lichtstreuoeffizient der Strichschichten mit steigendem Bindergehalt stark abnimmt. Bereits bei einem in Streichfarben üblichen Bindergehalt von 12 Teilen ist das Lichtstreuvermögen des Hohlpigmentes deutlich reduziert. Die Schale um die Hefezellen ist offensichtlich porös genug, um das Eindringen von

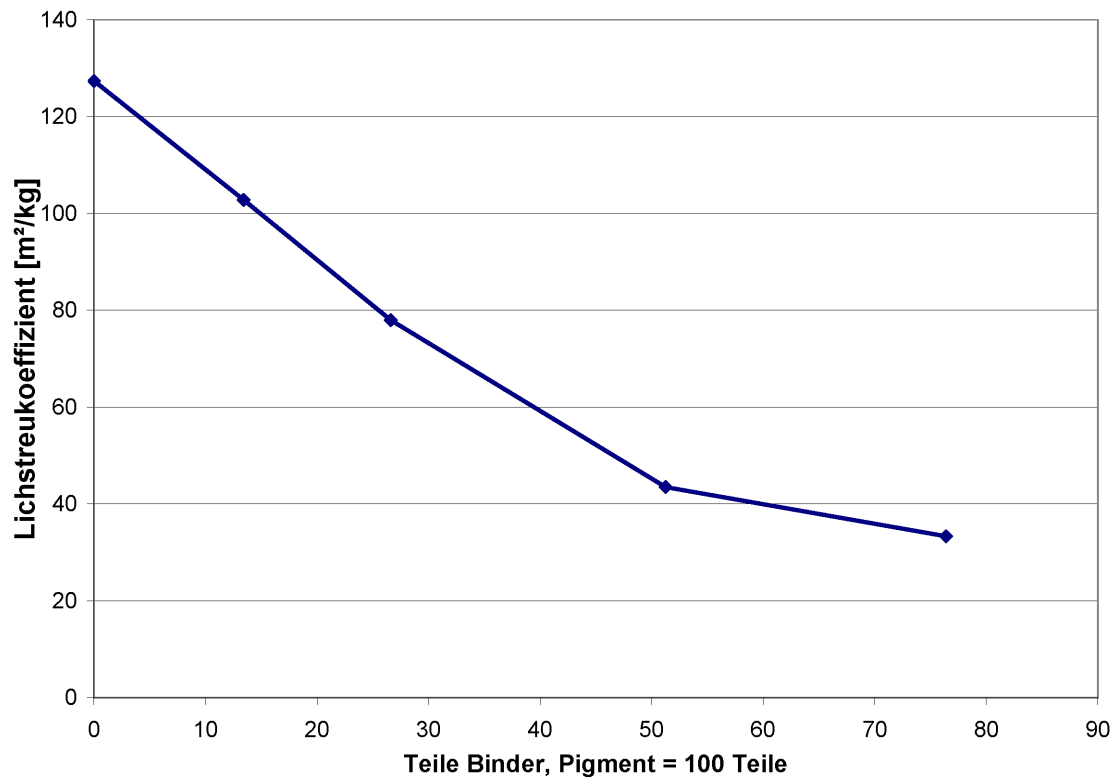


Abbildung 4.41.: Lichtstreuungskoeffizient von Pigmentstrichen auf transparenten Folien in Abhängigkeit vom Bindemittelgehalt der Streichfarben. Es wurden 100 Teile mit SiO_2 beschichtete Hefezellen eingesetzt.

Bindermolekülen in den inneren Hohlraum zu ermöglichen. Durch den höheren Brechungsindex des Binders im Vergleich zu Luft wird das Lichtstreuvermögen der Hohlpigmente erniedrigt. Um eine möglichst hohe Lichtstreuung und damit eine hohe Opazität durch den Einsatz der Hohlpigmente zu erreichen ist es daher nötig in den Streichfarben möglichst wenig Binder zu verwenden.

4.5.6. Zusammenfassung der Pigmentuntersuchungen

Die neu entwickelten Hefepigmente können mit den gleichen Charakterisierungsmethoden bewertet werden, die in der Papierindustrie für handelsübliche Pigmente herangezogen werden. Die Hefepigmente weisen die folgenden Charakteristika auf:

- Dichtewerte von ca. 1,3 bis $2,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (entsprechend ca. 60–75% des jeweiligen Minerals)
- keine Unterschiede in der Abrasion im Vergleich zu den massiven Gegenständen
- Weißgrade von $> 80\%$.
- Teilchengröße von ca. 3 bis $5 \mu\text{m}$
- hohe thermische Stabilität (nur PCC und SiO_2)
- Erhöhter Lichtstreckoeffizient im Vergleich zu den massiven Gegenständen (nur PCC und SiO_2)

4.6. Herstellung von Streichfarben

Um durch erste Streichversuche eine prinzipielle Eignung der neuen Pigmente im Bereich der Streicherei abzuschätzen wurde eine Standardrezeptur als Referenz gewählt und die beschichteten Hefezellen als Pigment verwendet. Die Streichfarben wurden auf pH 8,8 und einen Feststoffgehalt von ca. 50% eingestellt. Streichfarben, die einen niedrigeren Feststoff aufweisen, konnten aufgrund der geringen Feststoffkonzentration der Hefepigmente nicht höher eingestellt werden. Die Charakterisierung der Streichfarben erfolgte durch Messung der Brookfield-Viskosität bei einer Spindeldrehzahl von 100 min^{-1} ($=\text{BV}(100) [\text{mPas}]$) und des Wasserrückhaltevermögens (SD-Warren [s]). Als Standardrezeptur für die Streichversuche wurde folgende, typische Streichfarbenformulierung gewählt:

- 100 Teile Pigment
- 12 Teile Bindemittel (Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten auf der Basis von Styrol und Acrylsäureestern, Acronal S 360 D)
- 0,4 Teile Cobinder 1 (Carboxymethylcellulose, CMC)
- 0,3 Teile Cobinder 2 (Polyvinylalkohol, PVOH)

4.6.1. Streichfarbenrezepturen

4.6.1.1. Rezepturen der Vorversuche

Aus den Pigmenten mit dem höchsten Lichtstreukoeffizienten (siehe Abschnitt 4.5.5.3) wurden Standardstreichfarben mit 100 Teilen Hefehohlpigment hergestellt und die gestrichenen Papiere wurden anschließend einer Papierprüfung unterzogen. Die folgende Tabelle zeigt die Rezepturen und Feststoffgehalte der hergestellten Streichfarben:

Tabelle 4.9.: Überblick über die Pigmentzusammensetzung der Streichfarben der Vorversuche

Versuch	1	2	3	4	5	6	7
GCC	100	–	–	–	–	–	–
PCC Hefe 1	–	100	–	–	–	–	–
PCC Hefe 2	–	–	100	–	–	–	–
PCC Hefe 3	–	–	–	100	–	–	–
Silica Hefe 1	–	–	–	–	100	–	–
Silica Hefe 2	–	–	–	–	–	100	–
BaSO ₄ Hefe 1	–	–	–	–	–	–	100
FG(%)	49	46	55	50	39	41	49
Strichgewicht $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\right]$	10	10	10	11	10	10	12

PCC Hefe 1: nach dem PCC-Verfahren beschichtete Hefezellhüllen (20,0 mmol CaCO₃/g Hefe), Hersteller 1
PCC Hefe 2: Bäckerhefe (20,0 mmol CaCO₃/g Hefe), Hersteller 2
PCC Hefe 3: Hefehüllen (20,0 mmol CaCO₃/g Hefe), Hersteller 2
Silica Hefe 1: Bäckerhefe, (18,0 mmol SiO₂/g Hefe), Hersteller 2
Silica Hefe 2: Bäckerhefe, (13,5 mmol SiO₂/g Hefe), Hersteller 2
BaSO₄ Hefe 1: Bäckerhefe, (9,5 mmol BaSO₄/g Hefe), Hersteller 2

4.6.1.2. Rezepturen der Versuchsreihen mit Pigmentmischungen

Anhand der Ergebnisse der Vorversuche wurden die besten Pigmente hinsichtlich der Papiereigenschaften ausgewählt. Von diesen Pigmenten wurden Streichfarben mit Pigmentmischungen Hohlpigment/GCC hergestellt und Papiere gestrichen und geprüft, um die optimale Einsatzmenge der Hohlpigmente zu bestimmen. Als Referenz diente jeweils eine Streichfarbe mit 100 Teilen GCC. Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die hergestellten Rezepturen.

Tabelle 4.10.: Überblick über die Pigmentzusammensetzung der verschiedenen Streichfarben

Versuch	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
GCC	95	90	80	70	70	50	30	50	25	50	75	95
PCC Hefe 1	5	10	20	30	30	50	70	–	–	–	–	–
Silica Hefe 1	–	–	–	–	–	–	–	50	–	–	–	–
BaSO ₄ Hefe 1	–	–	–	–	–	–	–	–	75	50	25	5
FG(%)	51	51	51	51	51	51	49	48	50	51	50	51
Strichgewicht $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\right]$	11	10	10	10	11	11	10	11	12	12	12	12

PCC Hefe 1: nach dem PCC-Verfahren beschichtete Hefezellhüllen (20,0 mmol CaCO₃/g Hefe), Hersteller 1

Silica Hefe 1: Bäckerhefe, (18,0 mmol SiO₂/g Hefe), Hersteller 2

BaSO₄ Hefe 1: Bäckerhefe, (9,5 mmol BaSO₄/g Hefe), Hersteller 2

4.7. Eigenschaften der Streichfarben

4.7.1. Streichfarbenviskosität

Die Brookfield-Viskosität der Streichfarben in Abhängigkeit des verwendeten Pigments (100 Teile Hefepigment) ist in Abbildung 4.42 dargestellt.

Das verwendete Ausgangsmaterial für die Beschichtung sowie die Art der Beschichtung hat demnach einen großen Einfluss auf das Viskositätsniveau der mit den beschichteten Hefezellen hergestellten Streichfarben. Bei der Verwendung von PCC-beschichteten Hefezellen zeigt die Streichfarbe, die mit beschichteten Hefezellhüllen von Hersteller 2 beschichtet wurden (PCC Hefe 3), deutlich höhere Viskositäten als bei Einsatz der beschichteten Hefezellhüllen von Hersteller 1 (PCC Hefe 1) oder beschichteter Hefezellen von Hersteller 2 (PCC Hefe 2). Streichfarben mit Hefepigmenten, die einen höheren Anteil Silica aufweisen (Silica Hefe 1) weisen im Vergleich zu Streichfarben mit Hefepigmenten mit geringerem Silicaanteil höhere Viskositäten auf. Auch die Streichfarbe mit bariumsulfatbeschichteten Hefezellen weist eine höhere Viskosität auf als die Standardrezeptur.

Wie aus Abbildung 4.43 deutlich wird, steigt die Brookfield-Viskosität von Streichfarben mit Pigmentmischungen GCC/Hefepigment mit steigender Menge an PCC-beschichtetem Hefepigment in der Streichfarbe nahezu linear an.

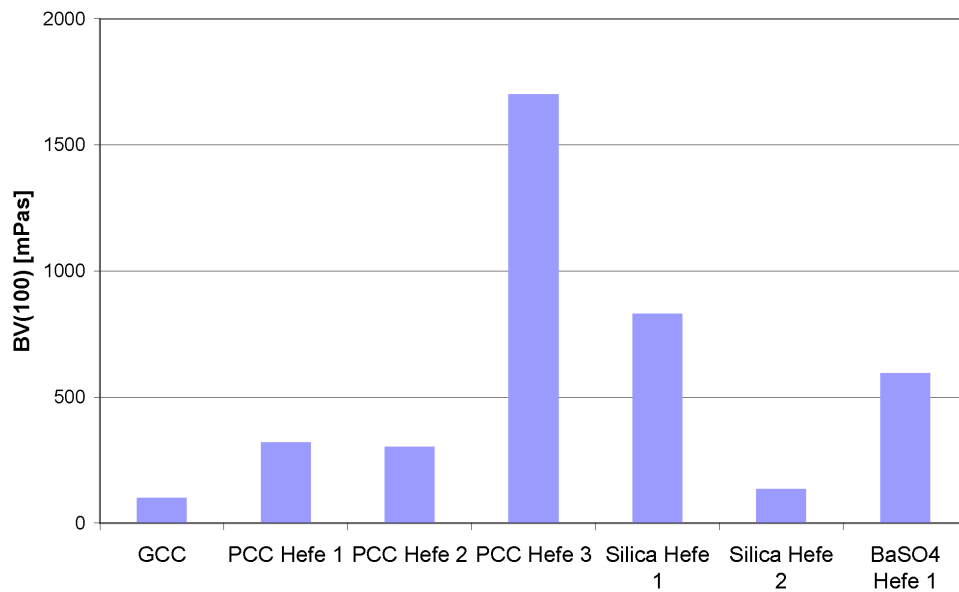


Abbildung 4.42.: Viskosität von Streichfarben, die mit 100 Teilen Hefepigmenten hergestellt wurden.
Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

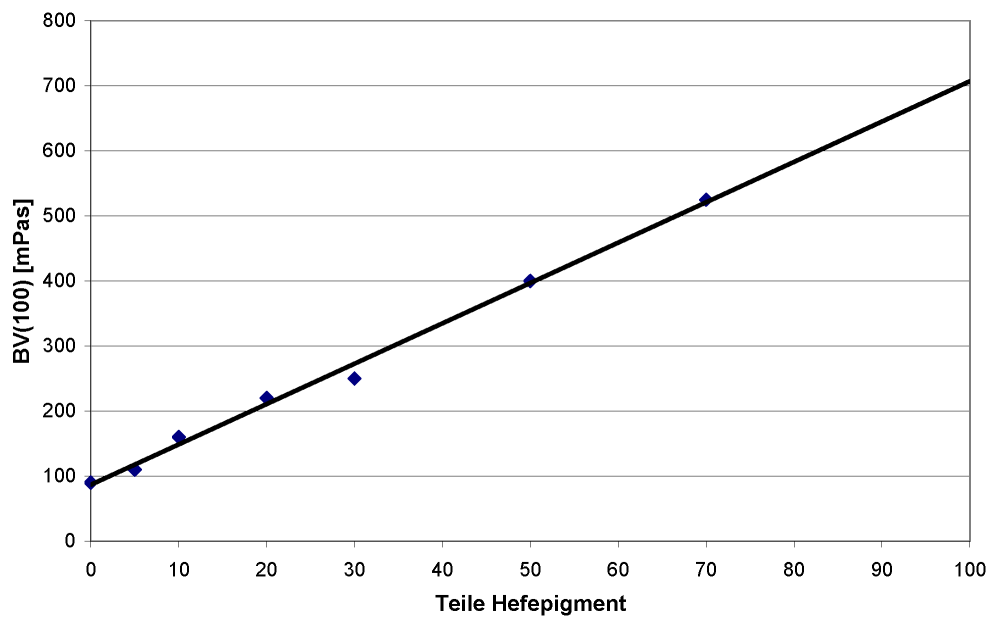


Abbildung 4.43.: Viskosität von Streichfarben in Abhängigkeit des Anteils an PCC-beschichtetem Hefepigment

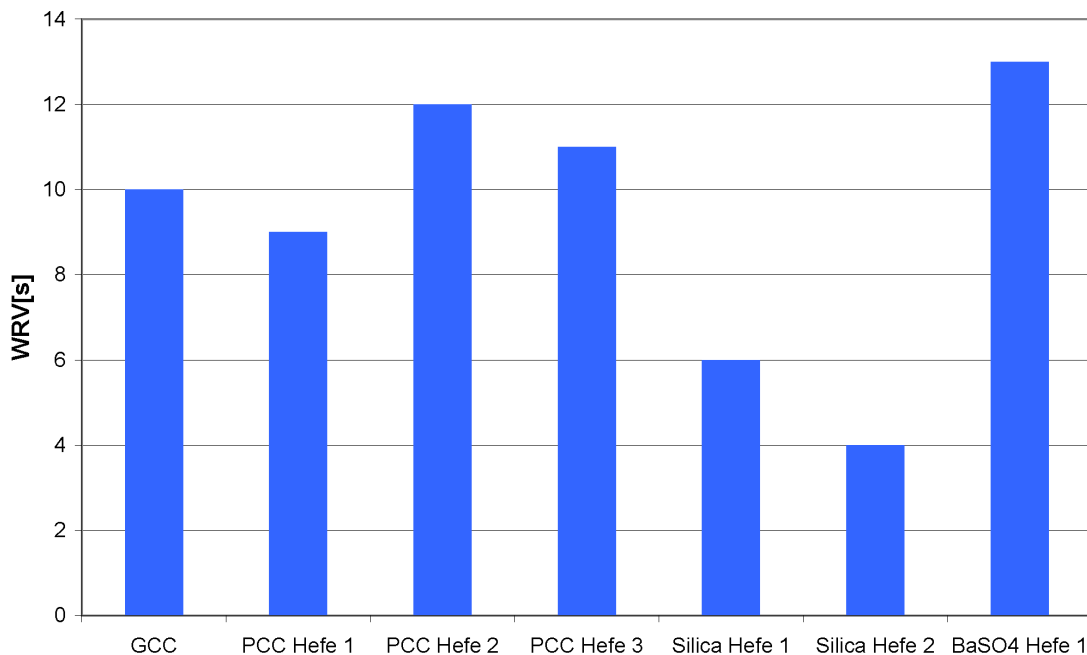


Abbildung 4.44.: Wasserrückhaltevermögen (WRV) von Streichfarben, die mit 100 Teilen Hefepigmenten hergestellt wurden.
Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

Streichfarben mit Hefeholpimenten weisen im Allgemeinen eine höhere Viskosität als die Standardstreichfarbe mit 100 Teilen GCC auf. Dies ist auf die Hohlkörperstruktur der Hefepigmente zurückzuführen. Durch das Wasser im Inneren der Hohlkugeln steht bei gleichem Feststoffgehalt weniger dispergierende Phase zur Verfügung, was zu einer erhöhten Viskosität führt. Trotz der höheren Viskosität der Streichfarben mit Hefepigmenten war eine problemlose Verarbeitung der Streichfarben im Labormaßstab dennoch gegeben.

4.7.2. Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben, die mit PCC-beschichteten Hefezellen oder Hefezellhüllen hergestellt wurden, unterscheidet sich nicht signifikant von den Werten für Streichfarben mit GCC als Streichpigment (vgl. Abbildung 4.44). Auch bei schrittweisem Austausch von GCC gegen PCC Hefe 1 konnte kein signifikanter Unterschied im Wasserrückhaltevermögen festgestellt werden. Werden mit Bariumsulfat beschichtete Hefezellen eingesetzt, unterscheidet sich

das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben ebenfalls nur unwesentlich von den Werten der Standardstreichfarbe. Werden dagegen SiO_2 -beschichtete Hefepigmente eingesetzt, sinkt das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben deutlich ab.

4.7.3. Zusammenfassung der Streichfarbeneigenschaften

Die Streichfarbeneigenschaften werden sowohl von den Hefeausgangsmaterialien als auch den Beschichtungen beeinflusst. Im Vergleich zu einer Standardstreichfarbe mit GCC steigen die Viskositäten der Streichfarben mit Hefepigmenten mehr oder weniger stark an.

Bei der Verwendung von mit PCC- oder Bariumsulfat beschichteten Hefezellen oder Hefezellhüllen wird das Wasserrückhaltevermögen nicht signifikant beeinflusst, wohingegen bei silicabeschichteten Hefepigmenten ein starker Rückgang des Wasserrückhaltevermögens zu verzeichnen ist.

4.8. Papierprüfung der gestrichenen Papiere

Die hergestellten gestrichenen Papiere wurden sowohl vor als auch nach der Satinage anhand typischer Papierkennwerte und Messgrößen charakterisiert.

4.8.1. Dicke

Die Dicke der Papiere, die mit 100 Teilen an PCC-, SiO_2 bzw. BaSO_4 beschichteten Hefepigmenten hergestellt wurden, ist in Abbildung 4.45 grafisch dargestellt.

Werden die Papiere nicht satiniert, so steigt die Dicke (und damit das Volumen) der Papiere mit Hefepigmenten im Vergleich zum Referenzpapier an. Mit silicabeschichteten Hefepigmenten ist dabei ein stärkerer Dickenzuwachs zu verzeichnen als bei der Beschichtung mit PCC- oder bariumsulfatbeschichteter Hefezellen.

Nach der Satinage ist dagegen nur noch ein sehr geringer Dickenzuwachs im Vergleich zum Referenzpapier zu verzeichnen. Auch hier zeigt sich ein Vorteil der Papiere, die silicatbeschichtete Hefepigmente enthalten.

Die Dicke der Papiere, die mit unterschiedlichen Mengenanteilen an PCC-, SiO_2 bzw. BaSO_4 beschichteten Hefepigmenten hergestellt wurden, ist in Abbildung 4.46 gezeigt.

Werden die Hefepigmente in Pigmentmischungen mit GCC eingesetzt, so zeigt sich schon bei geringen Einsatzmengen der Hefepigmente eine erhöhte Dicke der

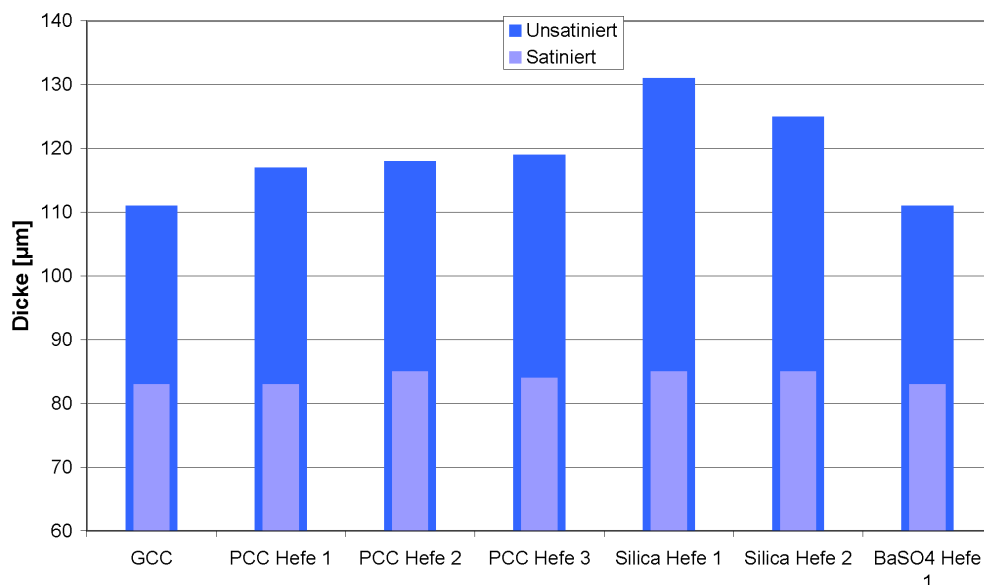


Abbildung 4.45.: Dicke der Papiere, die mit unterschiedlichen Hefeholzpigmenten gestrichen wurden.

Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

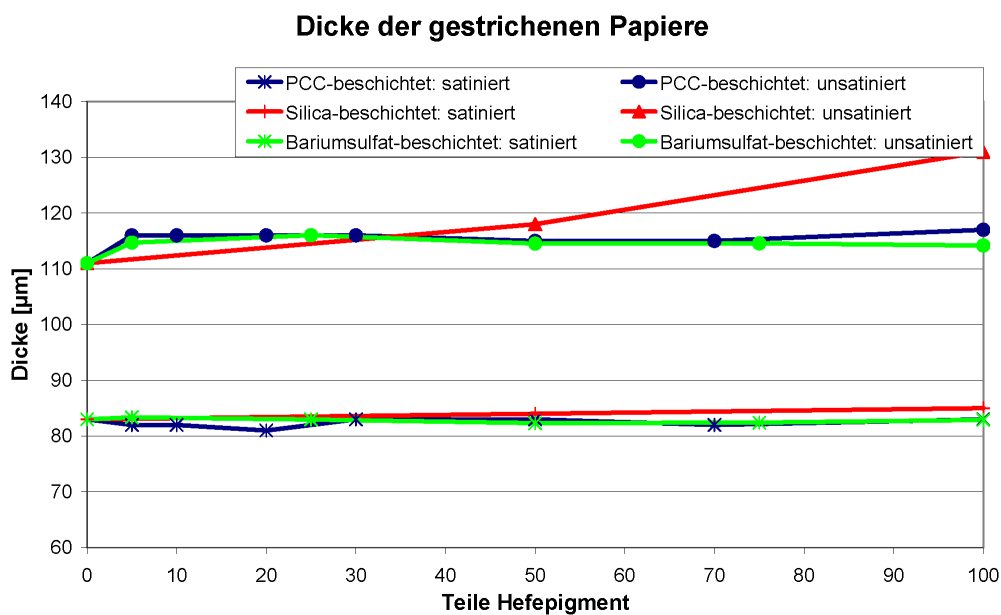


Abbildung 4.46.: Dicke der Papiere, die mit unterschiedlichen Anteilen an Hefeholzpigmenten gestrichen wurden.

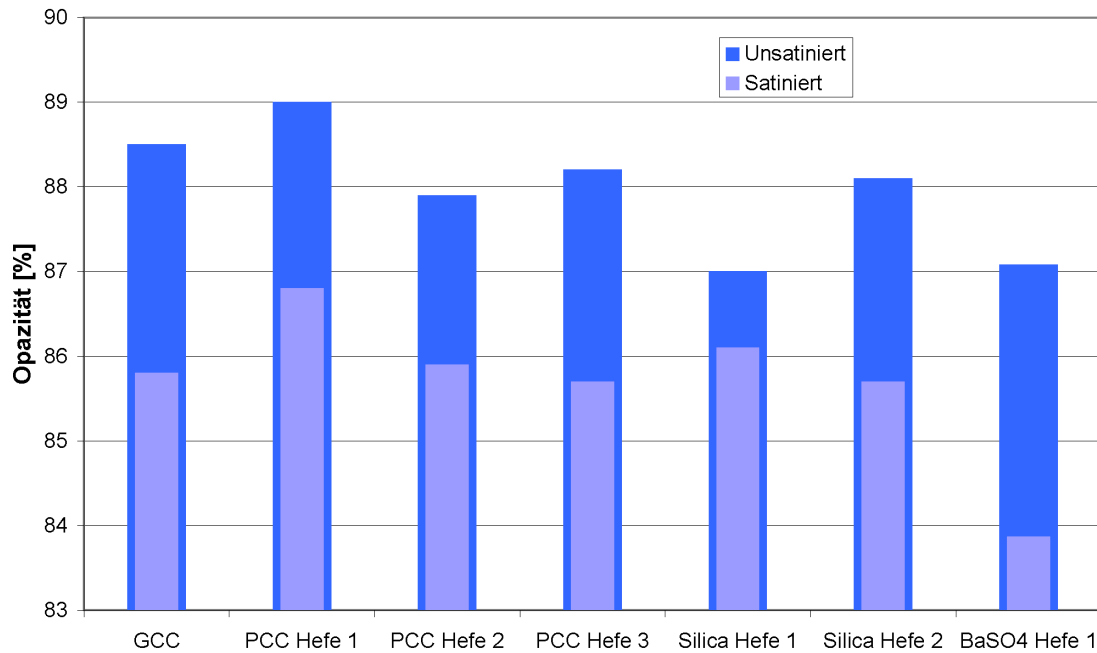


Abbildung 4.47.: Opazität verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere
Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

unsatinierten Papiere, wobei die Papiere mit SiO_2 -Hefepigmenten die größte Dickenzunahme zeigen. Nach der Satinage der Papiere ist jedoch kaum noch ein Dickenzuwachs zu verzeichnen. Die Abnahme des Dickenzuwachses lässt sich dadurch erklären, dass der voluminöse Strich mit Hefepigmenten bei der Satinage stärker komprimiert wird als der Standardstrich. Wie die REM-Aufnahmen der Papiere nach der Satinage zeigen (vgl. Abschnitt 4.8.4), werden die Hefepigmente durch die Satinage trotzdem nicht zerstört.

4.8.2. Opazität der gestrichenen Papiere

Abbildung 4.47 zeigt die Opazität verschiedener Papiere, die mit 100 Teilen verschieden beschichteter Hefepigmente gestrichen wurden.

Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die unsatinierten Papiere, die mit beschichteten Hefezellen gestrichen wurden, keinen Opazitätsgewinn gegenüber dem eingesetzten GCC aufweisen. Wird das Papier dagegen mit PCC-beschichteten Hefezellhüllen von Hersteller 1 (PCC Hefe 1) gestrichen, so steigt die Opazität der

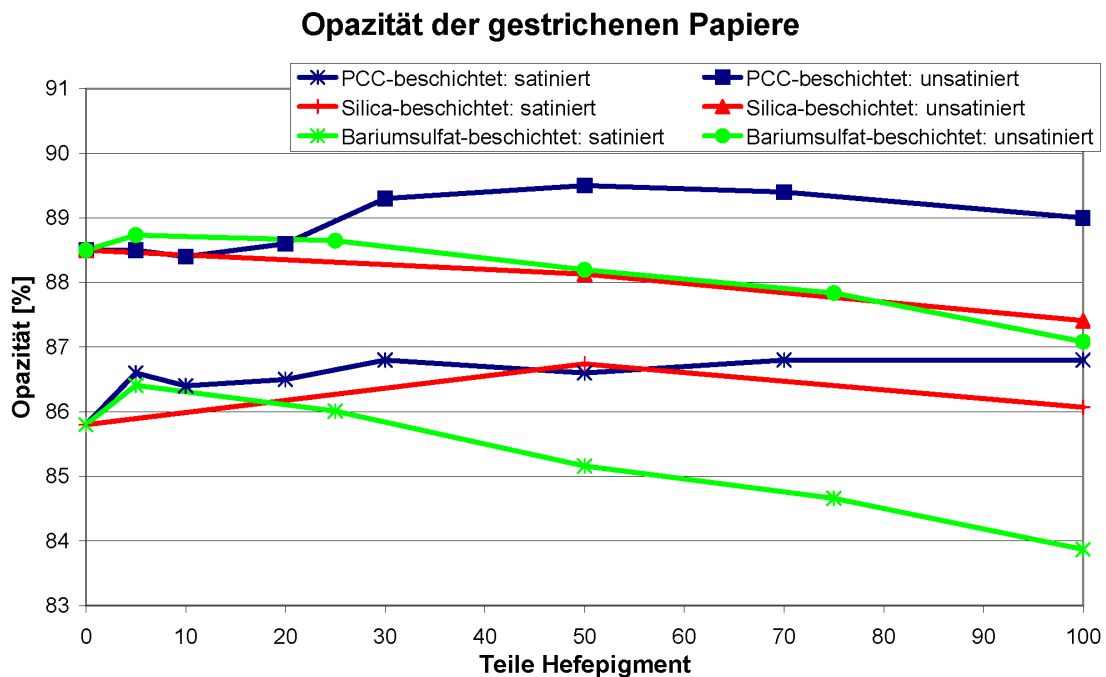


Abbildung 4.48.: Opazitätsentwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an PCC-beschichtetem Hefepigment

unsatinerten Papiere über das Niveau des Vergleichspapiers, das mit 100 Teilen GCC gestrichen wurde.

Nach der Satinage weisen sowohl die Papiere, die mit PCC umhüllten Hefezellhüllen gestrichen wurden, als auch die Papiere, die mit den SiO_2 beschichteten Hefezellen gestrichen wurden, eine höhere Opazität auf als das Vergleichspapier.

Offensichtlich ist der Effekt des zusätzlichen Hohlraums, der durch die Hohlpigmente erzeugt wird, nach der Verdichtung des Papiers durch die Satinage größer als bei der offeneren, weniger verdichteten Struktur, die das Papier vor der Satinage besitzt.

Die Opazität der mit Pigmentmischungen Hefepigment/GCC gestrichenen Papiere ist in Abbildung 4.48 dargestellt. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass bei den satinerten Papieren durch den Einsatz von geringen Mengen an Hefepigment eine Opazitätssteigerung möglich ist. Ab ca. 30 Teilen des Hefepigmentes dagegen bleibt die Opazität konstant, d.h. eine weitere Erhöhung der Opazität durch höhere Einsatzmengen des Hefepigmentes scheint nicht möglich zu sein. Nach der Satina-

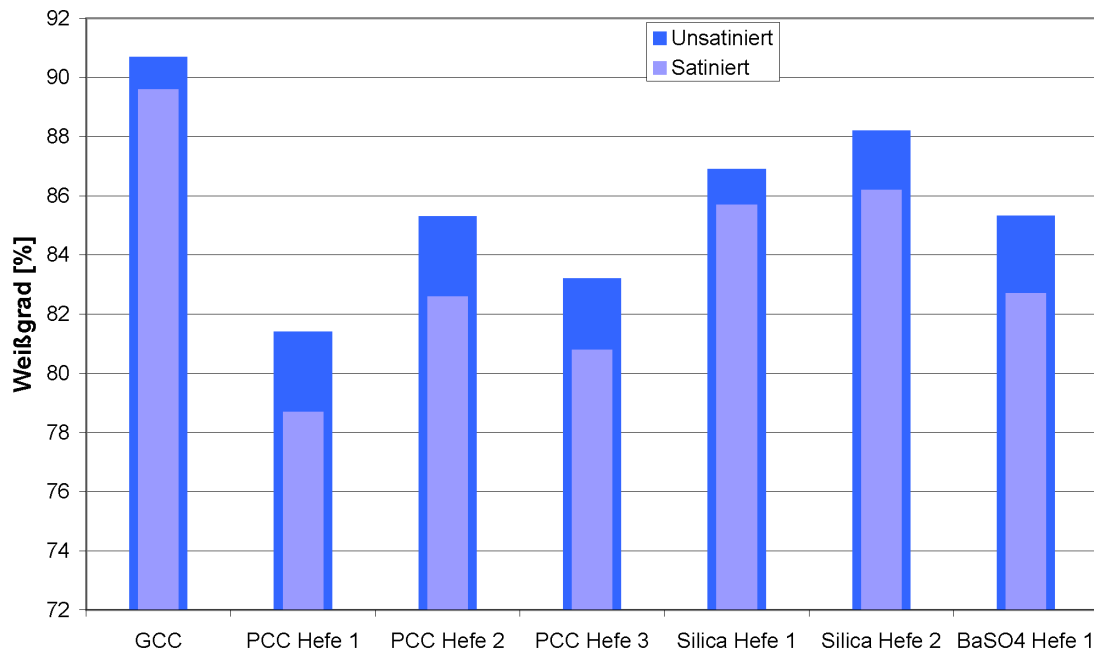


Abbildung 4.49.: Weißgrad verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere
Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

ge besitzen alle mit einem beliebigen Anteil an PCC-beschichteten Hefepigmenten gestrichenen Papiere eine erhöhte Opazität im Vergleich zum Standardpapier, das nur mit GCC gestrichen wurde. Bei den unsatinerten Papieren ist der Trend der Opazitätserhöhung durch den Einsatz von Hefeholzpigmenten nur bei den PCC-beschichteten Hefezellen ersichtlich. Ab einer Einsatzmenge von ca. 30 Teilen PCC-beschichteter Hefezellen wird die Opazität der unsatinerten Papiere im Vergleich zum Standardpapier erhöht.

4.8.3. Weißgrad der gestrichenen Papiere

Im Gegensatz zur Opazität wird der Weißgrad der Papiere durch die Zugabe von Hefepigment in die Streichfarbe negativ beeinflusst. Wie aus Abbildung 4.49 ersichtlich ist, wird der Weißgrad dabei sowohl vom Hefeausgangsmaterial als auch von der Beschichtung beeinflusst.

Sowohl die PCC-beschichteten Hefezellen als auch Hefezellhüllen von Hersteller 2 (PCC Hefe 2 und PCC Hefe 3) weisen höhere Weißgrade auf als die PCC-

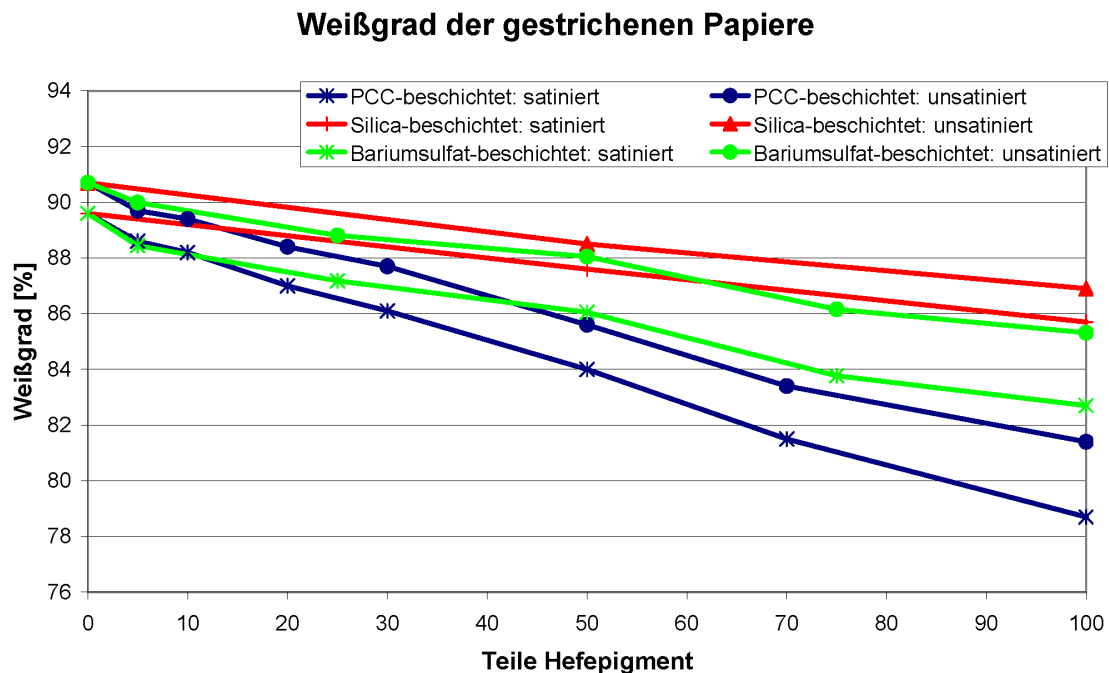


Abbildung 4.50.: Weißgrad gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an beschichtetem Hefepigment

beschichteten Hefezellhüllen von Hersteller 1. Dabei zeigen die PCC-beschichteten Hefezellhüllen einen höheren Weißgrad als die PCC-beschichtete handelsübliche Bäckerhefe.

Die silicabeschichteten Hefepigmente weisen höhere Weißgrade auf als die PCC-beschichteten, wobei ein signifikanter Einfluss der Silikatmenge nicht festgestellt werden kann. Der erhöhte Weißgrad der SiO_2 beschichteten Hefezellen lässt sich dadurch erklären, dass durch das verwendete Lösungsmittelgemisch, das Ethanol enthält, färbende Bestandteile der Hefezellen während des Fällungsprozesses herausgelöst werden. Dies lässt sich durch die gelb bis braun gefärbten Überstand der Zentrifugation bestätigen.

Auch die mit Bariumsulfat beschichteten Hefezellen gestrichenen Papiere besitzen einen geringeren Weißgrad als das Referenzpapier.

Aufgrund der geringeren Pigmentweiße der Hefepigmente (vgl. Abschnitt 4.5.5.2) nimmt der Weißgrad der Papiere mit steigendem Gehalt an Hefepigment nahezu linear ab, wie aus Abbildung 4.50 ersichtlich ist.

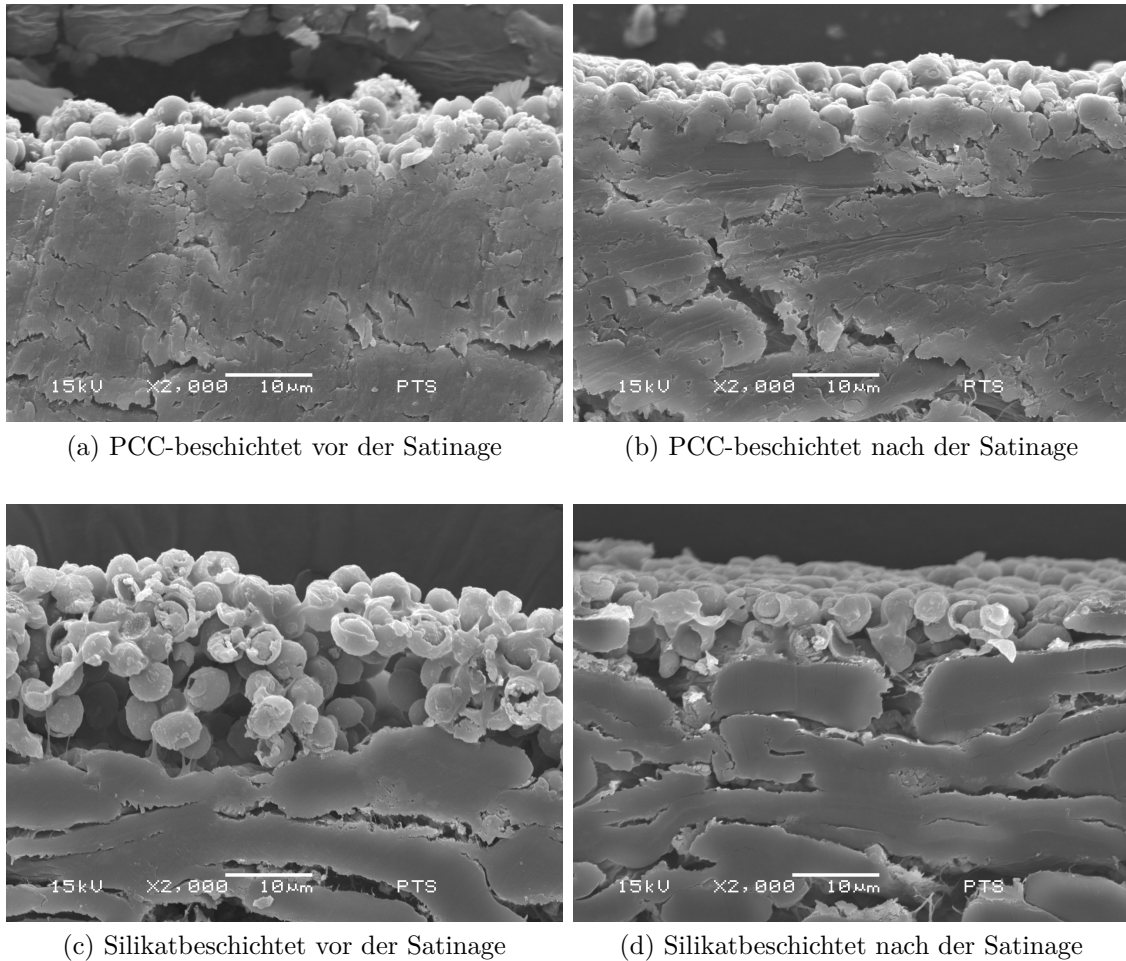


Abbildung 4.51.: REM-Querschnitte von Papieren, die mit Hefehohlpigmenten gestrichen wurden.

oben: 100 Teile PCC beschichtete Hefezellen ($20,0 \frac{\text{mmol}}{\text{g Hefe}}$)

unten: 100 Teile SiO_2 beschichtete Hefezellen ($17,9 \text{ mmol/g Hefe}$)

4.8.4. REM-Querschnitte

Die Stabilität der beschichteten Hefezellen wurde anhand von REM-Aufnahmen der Paperoberflächen vor und nach der Satinage verifiziert. Es zeigte sich, dass die beschichteten Hefezellen auch nach der Satinage unzerstört vorliegen. In Abbildung 4.51 sind REM-Aufnahmen der Papierquerschnitte gezeigt, auf denen die unzerstörten Hohlkugeln in der Strichschicht erkennbar sind.

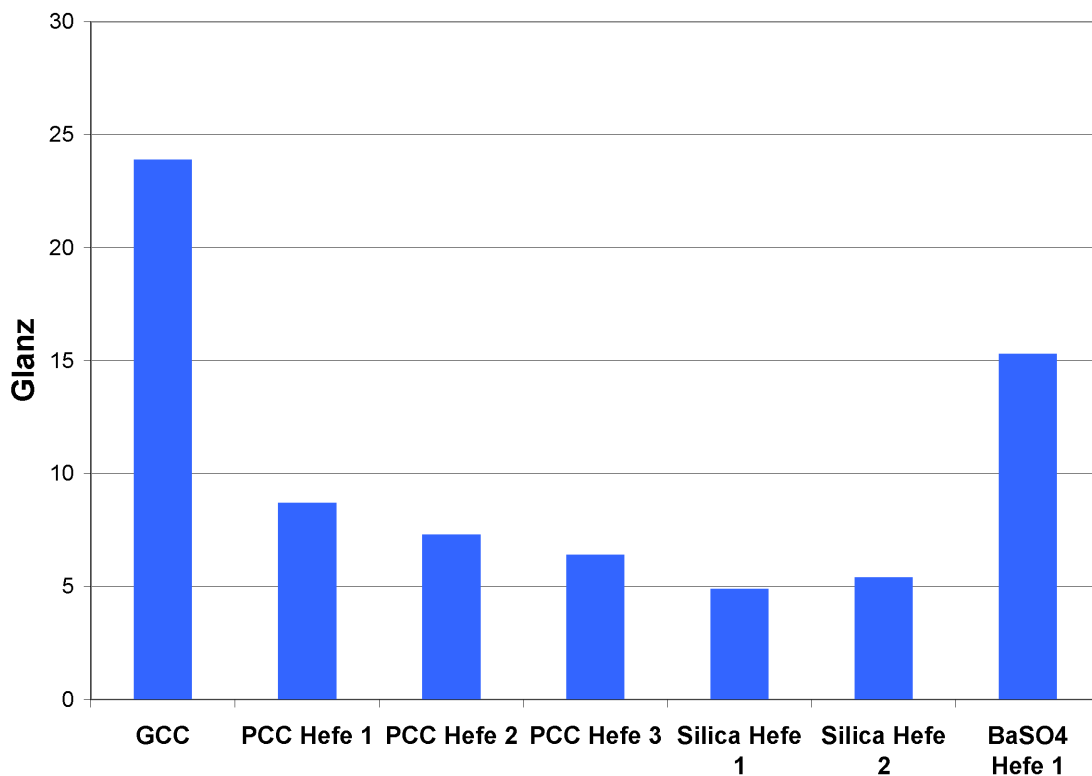


Abbildung 4.52.: Glanz verschiedener, mit unterschiedlich beschichteten Hefepigmenten gestrichener Papiere
Bezeichnung siehe Tabelle 4.9

4.8.5. Papierglanz

Der Glanz der satinierten Papiere, dargestellt in Abbildung 4.52, sinkt durch den Einsatz von beschichteten Hefepigmenten deutlich ab, wobei mit SiO_2 -beschichteten Hefepigmenten etwas geringere Glanzwerte erreicht werden als mit PCC oder BaSO_4 beschichteten Hefepigmenten. Die Verringerung des Glanzes beim Einsatz von Hefeholtpigmenten in den Streichfarben lässt sich dadurch erklären, dass durch die im Vergleich zu GCC größeren Hefepigmente eine rauere Papieroberfläche geschaffen wird, die einen geringeren Glanz aufweist (vgl. REM-Aufnahmen der Papieroberflächen in Abbildung 4.51).

In Abbildung 4.53 dargestellt ist die Entwicklung des Glanzes der satinierten Papiere mit steigenden Mengen an Hefepigment. Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass der Glanzverlust bereits bei geringen Mengen an Hefepigment beginnt. Dies ist auf die Größe der Hefepigmente zurückzuführen, die zu einer rauen Oberfläche

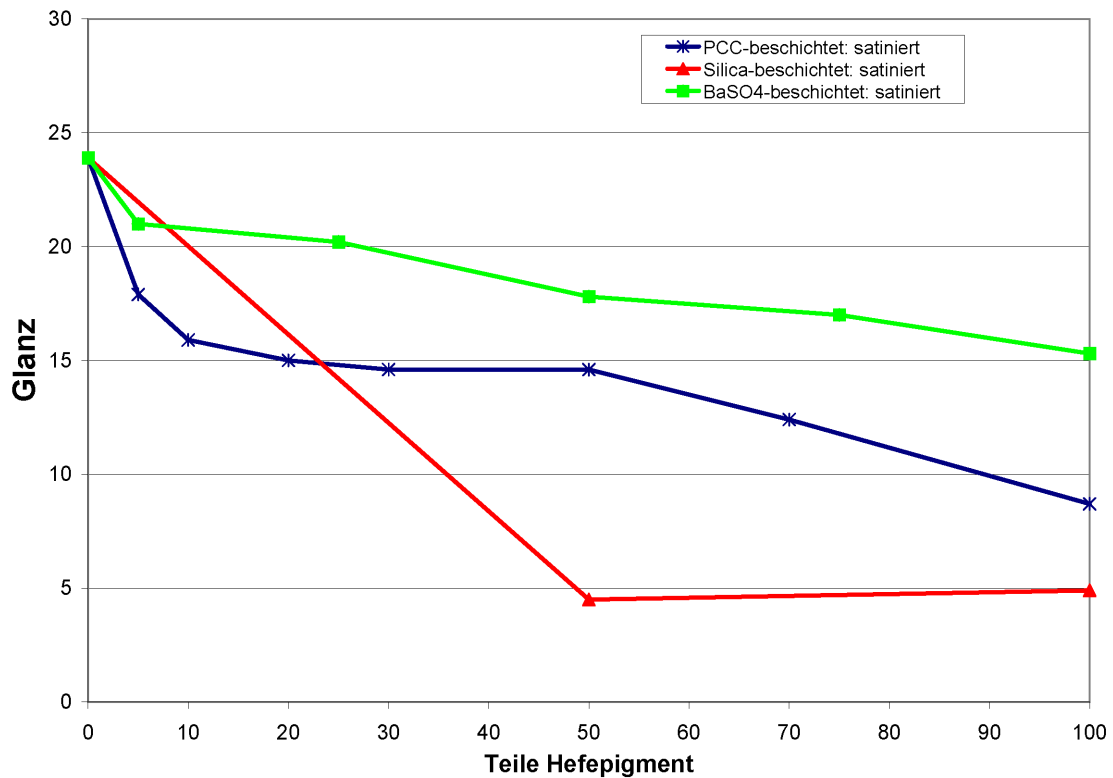


Abbildung 4.53.: Glanzgradiententwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an PCC-beschichtetem Hefepigment

führt, wodurch der Glanz sinkt. Somit sind die Hefepigmente eher für den Einsatz in matten Papieren, als Mattierungsmittel oder für den Einsatz im Vorstrich geeignet.

4.8.6. Glätte der gestrichenen Papiere

Die Glätte der Papiere, die mit unterschiedlichen Anteilen an beschichteten Hefepigmenten gestrichen wurden, gibt Abbildung 4.54 wieder. Durch den Einsatz von PCC-beschichteten Hefezellhüllen wird die Glätte der satinierten Papiere nicht signifikant beeinflusst. Dies wird auch durch die (nicht dargestellten) Messungen der Papiere mit 100 Teilen der verschiedenen PCC-beschichteten Hefepigmente deutlich. Bei Einsatz von SiO_2 - bzw. BaSO_4 -beschichteten Hefepigmenten scheint es dagegen zu einer Verringerung der Glätte der Papiere zu kommen.

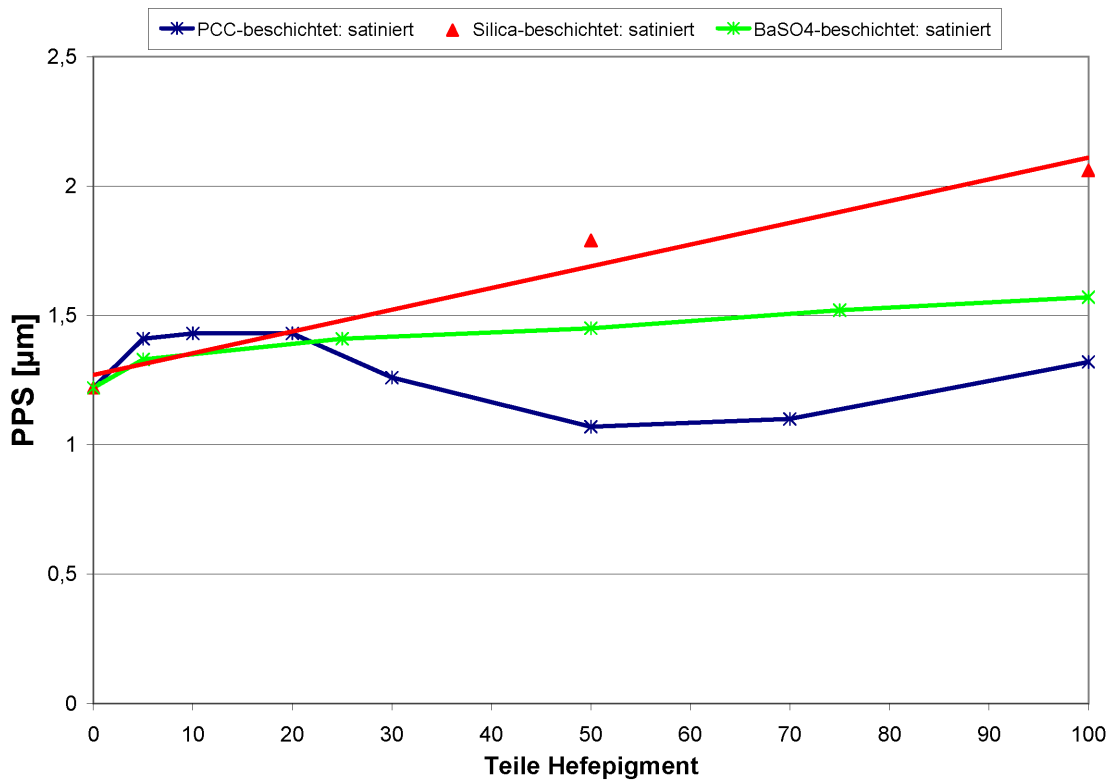


Abbildung 4.54.: Glätteentwicklung gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an beschichteten Hefepigmenten

4.8.7. Zusammenfassung der Papierprüfungen

Durch den Einsatz von beschichteten Hefepigmenten

- steigt die Dicke der unsatinierten Papiere signifikant an
- steigt die Dicke der satinierten Papiere geringfügig an
- erhöht sich die Opazität unsatinierten Papiere nur wenig
- steigt die Opazität satinierter Papiere schon bei geringer Einsatzmenge
- sinkt der Weißgrad der Papiere (nahezu lineare Abnahme mit steigender Einsatzmenge der Hefepigmente)
- sinkt der Glanz der Papiere bereits bei geringen Einsatzmengen deutlich
- sinkt die Glätte der Papiere nicht oder nur geringfügig

4.9. Druckprüfungen der gestrichenen Papiere

4.9.1. Geprüfte Papiere

Die Druckprüfungen Rupftest und Wegschlagtest wurden an den in Tabelle 4.9 aufgeführten Papieren mit Ausnahme der Versuche mit PCC Hefe 1 und PCC Hefe 2 durchgeführt.

4.9.2. Rupftest

Alle geprüften Papiere, die mit PCC-beschichteten oder Bariumsulfat-beschichteten Hefepigmenten gestrichen wurden, zeigten kein Rupfen der Teststreifen, d.h. eine ausreichende Rupffestigkeit bzw. einen genügend hohen Binderanteil. Bei den Papieren, die 100 Teile der silikatbeschichteten Hefezellen Silica Hefe 1 und Silica Hefe 2 enthielten, wurde dagegen Rupfen festgestellt. Bei Einsatz von Silica Hefe 2 mit geringerem Silikatanteil beginnt das Rupfen bei einer Druckgeschwindigkeit von ca. $1,7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Wird dagegen die mit höherem Silikatanteil beschichtete Silica Hefe 1 eingesetzt beginnt das Rupfen bereits bei etwa $0,03 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Dieses Papier weist eine viel zu geringe Rupffestigkeit auf. Bei den Papieren mit 50 Teilen silikatbeschichteten Hefepigmenten wurde kein Rupfen beobachtet.

4.9.3. Wegschlagtest

Der Wegschlagtest gibt eine Aussage darüber, wie die Druckfarbe trocknet oder in das Papier- bzw. Strichgefüge penetriert. Für diesen Test wird das gestrichene Papier bedruckt und anschließend nach verschiedenen Zeiten gegen ein Standardpapier gekontert. Bei geringen Konterzeiten (15 s) deutet eine hohe Farbdichte auf dem Konterstreifen darauf hin, dass die Druckfarbe wenig in die Strichoberfläche eindringt. Hohe Farbdichten wirken sich positiv auf das Druckbild aus.

Wie aus Abbildung 4.55 ersichtlich ist, verändert sich die Farbdichte bei geringen Konterzeiten mit Zugabe von PCC-beschichtetem Hefepigment bis zu einem Anteil von ca. 70 Teilen nicht signifikant. Bei 100 Teilen des Hefepigmentes ist eine geringere Farbdichte zu verzeichnen.

Wird mit Bariumsulfat beschichtetes Hefepigment eingesetzt, so sinkt die Farbdichte bei geringen Konterzeiten bei einem Hefepigmentanteil über 25 Teile deutlich ab.

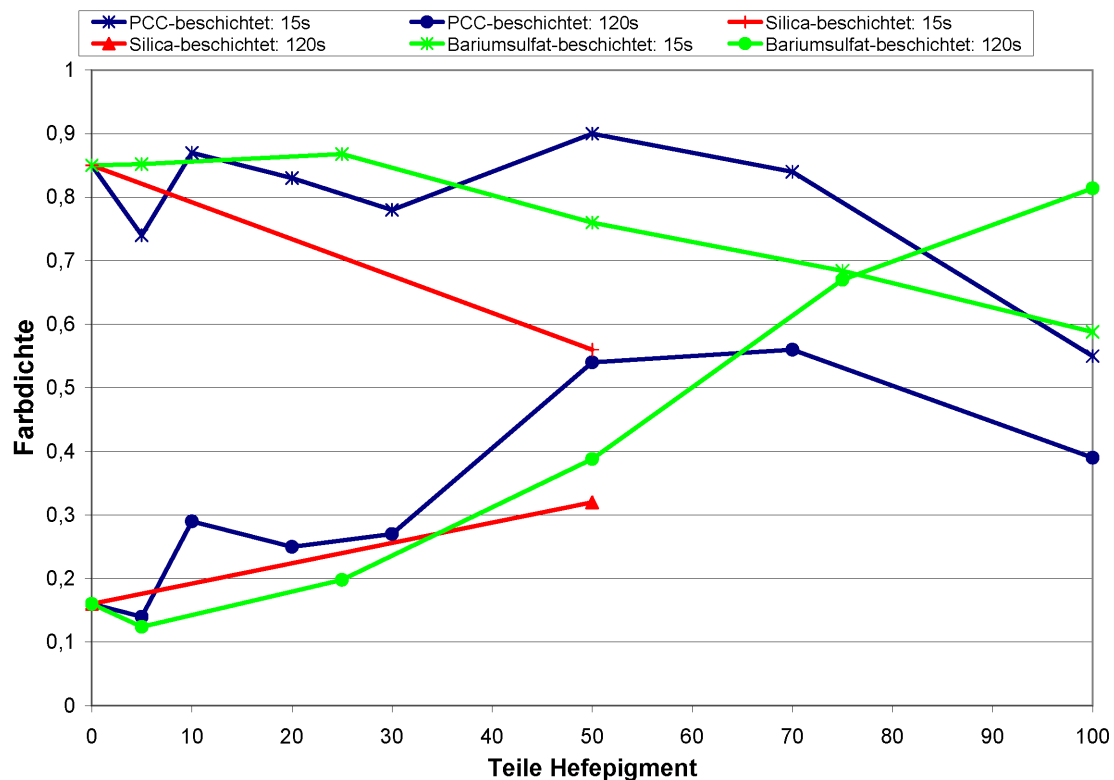


Abbildung 4.55.: Entwicklung der Farbdichte gestrichener Papiere mit unterschiedlichen Gehalten an beschichtetem Hefepigment

Bei silicabeschichtetem Hefepigment ist bereits bei 50 Teilen Pigmenteinsatz eine deutliche Verringerung der Farbdichte erkennbar. Eine Auswertung des Probedruckes mit 100 Teilen des silicabeschichteten Hefepigmentes war aufgrund von starkem Rupfen der Druckfarbe nicht möglich.

Bei längeren Konterzeiten (120 s) sollte die Farbdichte des Konterstreifens gering sein. Die Druckfarbe muss trocknen, um Druckprobleme wie z.B. Ablegen zu verhindern. Ist die Farbdichte auf dem Konterstreifen nach 120 s hoch, so ist die Druckfarbe nicht ausreichend getrocknet.

Wie aus Abbildung 4.55 ersichtlich ist, steigt ab einer Einsatzmenge von ca. 30 Teilen PCC-beschichtetem Hefepigment in der Streichfarbe die Farbdichte nach 120 s Konterzeit deutlich an, was auf eine ungenügende Wegschlaggeschwindigkeit der Druckfarbe schließen lässt. Auch bei den Papieren, die mit 50 Teilen mit SiO_2 bzw. BaSO_4 beschichtetem Hefepigment gestrichen wurden, ist nach 120 s Konterzeit ein deutlicher Anstieg der Farbdichte auf dem Konterstreifen zu verzeichnen.

4.9.4. Zusammenfassung der Druckprüfungen

Durch den Einsatz von beschichteten Hefepigmenten

- ist bei Einsatz von PCC- bzw. BaSO_4 beschichteten Hefezellen als Streichpigment die Rupffestigkeit ausreichend, bei SiO_2 beschichteten Hefepigmenten kann dagegen eine Erhöhung der Bindermenge zum Erhalt der Rupffestigkeit nötig werden
- verändert sich das Wegschlagverhalten bei geringeren Einsatzmengen von PCC- bzw. BaSO_4 -beschichteten Hefepigmenten nicht signifikant, bei höheren Einsatzmengen oder bei Einsatz silicabeschichteter Hefepigmente verschlechtert sich das Wegschlagverhalten der Papiere jedoch deutlich

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Überprüfung der Ausgangsthese

Ziel des Forschungsvorhabens war die Erzeugung von hohlen Pigmenten durch die Bildung einer mineralischen, hohlen Struktur an der Oberfläche von Hefezellen. Dafür sollten großtechnisch herstellbare Hefen so modifiziert werden, dass sie als kleinzellige Kristallisationskerne für die Herstellung der mineralisierten Pigmenthohlkörper dienen. Somit sollten teure Mineralien auf günstige, hohle Strukturen aufgebracht werden, um kostengünstige Pigmente herstellen zu können. Die hergestellten hohlen Pigmente sollten auf ihre Eignung als Streichpigment in der Papierindustrie getestet werden.

Zur Gewinnung der Hefebiomasse wurden kommerzielle Backhefen sowie kleintechnisch hergestellte Versuchshefen hinsichtlich Zellgröße und Zellgrößenverteilung, Zusammensetzung der Zellwand und Oberflächenladung untersucht. Es zeigte sich, dass die industriellen Züchtungsverfahren von Backhefe geeignet sind, Hefezellen mit einer der Zielstellung entsprechenden Größe und Oberflächenladung bereitzustellen. Die Untersuchung der Oberflächenladung der Hefezellen zeigte, dass diese von der Prozessführung bei der Fermentation abhängt.

Die Entleerung der Zellen, um eine hohle, nur mehr aus der Zellwand bestehenden Hefezellhülle herzustellen, kann mit den industriell erprobten Extraktionsverfahren der Autolyse/Plasmolyse erreicht werden. Durch die Extraktionsprozesse werden die Hefezellen inaktiviert und zu Hefezellhüllen umgewandelt, wobei unter Erhalt der Zellform intrazellulär vorhandene, niedermolekulare Substanzen durch Waschprozesse ausgeschwemmt werden. Die hergestellten Hefezellhüllen belieben auch nach einem Trocknungsschritt intakt. Das Zeta-Potential als wichtigstes Kriterium für die Beurteilung der Beschichtbarkeit in den anschließenden Fällungsverfahren nimmt zwar in der Autolyse/Plasmolyse ab, es genügt jedoch immer noch den Anforderungen der Anwendung.

Es wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von hohlen Pigmentstrukturen durch Beschichten der Hefezellen entwickelt. Dabei zeigte sich, dass die Hefezellen und entleerte Hefezellhüllen mit verschiedenen Mineralien und nach verschiedenen Verfahren beschichtet werden können. Hefezellen handelsüblicher Bäckerhefe sowie hergestellte Hefezellhüllen lassen sich mit unterschiedlichen entwickelten Verfahren mit Bariumsulfat, Calciumcarbonat und Siliziumdioxid umhüllen.

Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Hohlkörper auf Basis von Hefezellen einen größeren Lichtstreuoeffizienten besitzen als die massiven Feststoffe. Zudem beeinflusst auch die Oberflächenstruktur der Hohlkörper die Lichtstreuung der Pigmentpartikel stark. In Papierstrichen war die Wirkung der Hohlpigmente auf Hefebasis jedoch geringer, da Binder, der in die Hohlkörper eindringt, den Brechzahlunterschied verringert und somit die Lichtstreuung der Partikel erniedrigt.

Die hergestellten Hohlpigmente auf Hefebasis konnten zu Streichfarben verarbeitet und damit gestrichene Papiere hergestellt werden. Die Streichfarbeneigenschaften werden sowohl von den Hefeausgangsmaterialien als auch den Beschichtungen beeinflusst. Im Vergleich zu einer Standardstreichfarbe mit GCC steigt die Viskosität der Streichfarben mit Hefepigmenten mehr oder weniger stark an, das Wasserrückhaltevermögen der Streichfarben wird dagegen nicht signifikant beeinflusst.

Durch den Einsatz von beschichteten Hefezellen als Streichpigmente kann die Dicke satinierten Papiere und damit deren Volumen geringfügig erhöht werden. Eine Opazitätssteigerung ist durch die Verwendung von beschichteten Hefezellen bzw. Hefezellhüllen möglich. Die Ausgangsthese, dass durch ein vorhandenes Hohlraumvolumen in den neu entwickelten Hohlpigmenten auf Hefebasis die Opazität und das Volumen gestrichener Papiere positiv beeinflusst werden kann, kann durch diese Ergebnisse gestützt werden, das Ausmaß der Opazitätssteigerung ist jedoch geringer als erwartet.

Die Ergebnisse der Opazitätsuntersuchungen der gestrichenen Papiere zeigen, dass durch den Einsatz von PCC-beschichteten Hefezellhüllen ein Opazitätsgewinn bei den unsatinierten Papieren im Vergleich zu herkömmlichen Pigmenten möglich ist. Bei den satinierten Papieren lässt sich durch den Einsatz PCC- bzw. SiO_2 beschichteter Hefezellen die Opazität der Papiere steigern. Durch Optimierung der Einsatzmenge der Hohlpigmente lassen sich die negativen Einflüsse minimieren, wobei die opazitätssteigernde Wirkung jedoch annähernd komplett erhalten bleibt. Mit den BaSO_4 beschichteten Hefezellen war keine Steigerung der Opazität möglich. Die Wirkung der Hohlkörper im Strich ist nach der Satinage größer, da bei der

Satinage die opazitätssteigernden Poren verdichtet werden, die zusätzlichen Hohlräume durch die Hohlpigmente bleiben jedoch erhalten. Insgesamt ist der Effekt der Opazitätssteigerung durch die Hefepigmente jedoch gering, so dass ein Einsatz der hergestellten Pigmente in der Papierindustrie unwahrscheinlich ist.

Daneben kam es auch zu einem Rückgang des Weißgrades sowie einem Glanzverlust durch Einsatz der Hefepigmente. Dadurch ergeben sich für den Einsatz als Streichpigment für Massentypen (wie z.B. Drucktypen) große Hürden, da hier neben Opazität und Volumen die Eigenschaften Weißgrad und Glanz eine wichtige Rolle in der Qualitätsbewertung spielen. Für den Einsatz als Streichpigment für verschiedene Spezialtypen hingegen oder in weiteren, nicht papierbezogenen Anwendungen können sich anhand des Eigenschaftsprofils der Hohlpigmente weitere Einsatzpotenziale ergeben.

Die grundlegenden Pigmenteigenschaften im Hinblick auf den Einsatz in der Papierindustrie können wie folgt zusammengefasst werden:

- Dichtewerte von ca. 1,3 bis $2,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (entsprechend ca. 60–75% des jeweiligen Minerals)
- Teilchengröße von ca. 3 bis 5 μm
- keine Unterschiede in der Abrasion im Vergleich zu den massiven Gegenständen/gleiche Abrasion wie massive Teilchen
- Weißgrade von $> 80\%$
- Erhöhter Lichtstreuoeffizient im Vergleich zu den massiven Gegenständen (nur PCC und SiO_2)
- hohe mechanische und thermische Stabilität

Die Papiereigenschaften der mit Hohlpigmenten auf Hefebasis gestrichenen Papiere können wie folgt zusammengefasst werden: Durch den Einsatz von beschichteten Hefepigmenten

- steigt die Dicke der unsatinierten Papiere signifikant an
- steigt die Dicke der satinierten Papiere geringfügig an
- erhöht sich die Opazität unsatinierten Papiere nur wenig
- steigt die Opazität satinierter Papiere schon bei geringer Einsatzmenge
- sinkt der Weißgrad der Papiere (nahezu lineare Abnahme mit steigender Einsatzmenge der Hefepigmente)
- sinkt der Glanz der Papiere bereits bei geringen Einsatzmengen deutlich

- sinkt die Glätte der Papiere nicht oder nur geringfügig

Die Druckprüfungen der hergestellten gestrichenen Papiere zeigen, dass durch den Einsatz von beschichteten Hefepigmenten

- bei Einsatz von PCC- bzw. BaSO_4 beschichteten Hefezellen als Streichpigment die Rupffestigkeit ausreichend ist
- bei SiO_2 beschichteten Hefepigmenten dagegen eine Erhöhung der Binder-
menge zum Erhalt der Rupffestigkeit nötig werden kann
- sich das Wegschlagverhalten bei geringeren Einsatzmengen von PCC- bzw. BaSO_4 -beschichteten Hefepigmenten nicht signifikant verändert
- sich bei höheren Einsatzmengen oder bei Einsatz silicabeschichteter Hefepigmente das Wegschlagverhalten der Papiere jedoch deutlich verschlechtert

5.2. Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten

Aus diesen Betrachtungen können Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten abgeleitet werden:

- zur Verbesserung des Weißgrades der Papiere muss der Weißgrad der Hefepigmente erhöht werden, was, wie bereits gezeigt, z.B. durch Bleiche der Hefezellen realisiert werden kann
- da der Glanz im Allgemeinen durch den Einsatz kleinerer Pigmente verbessert wird, könnten zur Verbesserung des Glanzes alternative Hefestämme mit noch geringerer Größe oder Nebenproduktheften als Ausgangsmaterial getestet und verwendet werden
- die Beschichtung der Hefezellen mit alternativen Mineralien, z.B. Titandioxid, könnte zu weiteren Steigerungen der Opazität führen (Titandioxid weist ein sehr hohes Streuvermögen auf, das sich, aufgetragen als dünne Schicht auf die Hefezellen, positiv auf das Streuvermögen der so hergestellten Pigmente auswirken könnte)
- ein Einsatz der Hefeholzpigmente als Wärmeisolator ist denkbar, z.B. in Thermopapieren
- auf Grund der geringen Dichte ist ein Einsatz im Leichtbau möglich
- die mineralische Beschichtung könnte den auf Hefezellhüllen basierenden, wirkstofffreisetzenden Produkten neue Funktionalität geben

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF ZUTECH 198 ZN der kooperierenden Forschungsvereinigungen PTS und Forschungsinstitut für Backhefefragen wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Danken möchte ich ausserdem

- der PTS München für die Bereitstellung des Themas
- Anke Lind, die mich als Projektleiterin und Diskussionspartnerin in organisatorischen und papiertechnischen Fragen unterstützte
- Dr. Michael Quantz von der VH Berlin, der die Hefefragen bearbeitete
- allen Kollegen in der PTS für das angenehme Arbeitsklima

Besonders danken möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Werner Kunz.

Anhang A. Bestimmung des Lichtstreuungskoeffizienten

A.1. Herleitung der Kubelka-Munk-Formeln

Ein Blatt Papier der Dicke w wird auf einer schwarzen Unterlage mit dem Reflexionsfaktor R_g gelegt. Die Lichtintensität der Beleuchtung sei I , die Intensität des reflektierten Lichtes J . Dann ergibt sich der Reflexionsfaktor folgendermaßen:

$$R = J/I. \quad (\text{A.1})$$

Im Abstand x von der Unterlage wird eine dünne Schicht dx mit der Lichtintensität $i(x)$ von oben und $j(x)$ von unten beleuchtet. Bei der Hindurchleitung des Lichtes durch die Schicht dx wird ein Teil des Lichts absorbiert und ein anderer Teil des Lichtes gestreut, so dass i und j um $(s + k)idx$ beziehungsweise $(s + k)jdx$ reduziert werden. Gleichzeitig werden die Beträge $sjdx$ und $sidx$, die die Komponenten der Lichtstreuung in die entgegengesetzte Richtung darstellen, zur Lichtintensität i und j hinzuaddiert. Es ergeben sich daher insgesamt folgende Änderungen (vgl. Abbildung A.1):

$$-di = -(s + k)idx + sjdx \quad (\text{A.2})$$

$$dj = -(s + k)jdx + sidx \quad (\text{A.3})$$

Vor di steht ein Minuszeichen, da x und i unterschiedliche Richtungen aufweisen. Für die Differentialschicht dx gilt:

$$dr = d\left(\frac{j}{i}\right) = \frac{idj - jdi}{i^2} \quad (\text{A.4})$$

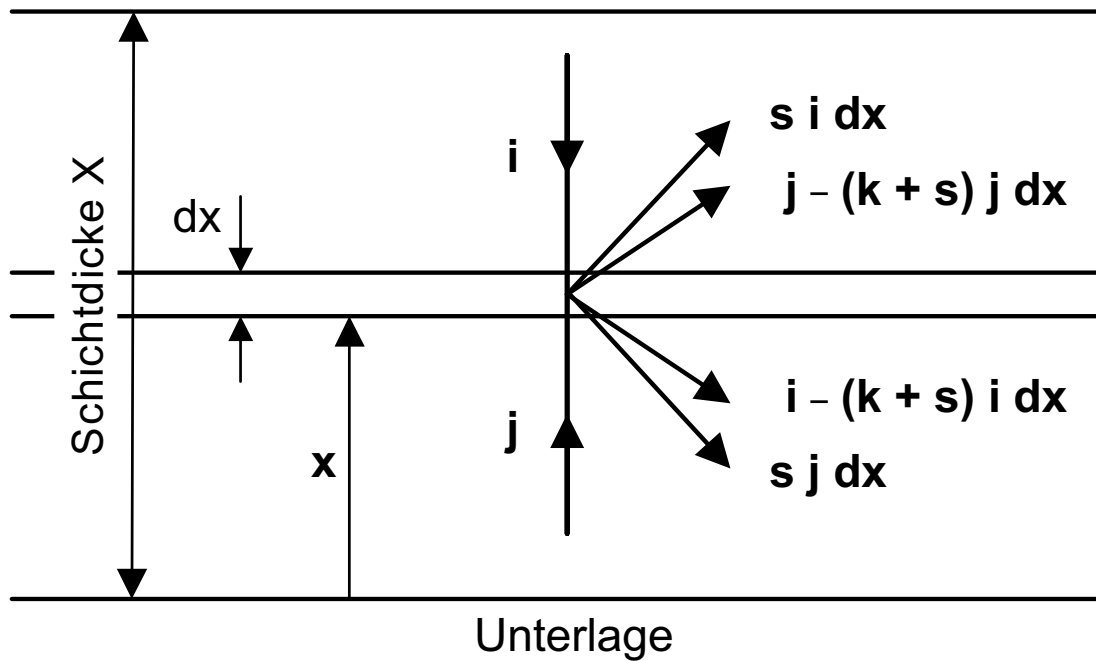


Abbildung A.1.: Vereinfachte Darstellung zur Absorption und Streuung in einer infinitesimal dicken Schicht zur Herleitung der Kubelka-Munk-Gleichungen

Durch Einsetzen der Gleichungen A.2 und A.3 in A.4 erhalten wir:

$$dr = (sr^2 - 2r(s + k) + s)dx \quad (\text{A.5})$$

Angenommen der Reflexionsfaktor R sei gleich dem Reflexionsfaktor R_g der Unterlage. Dann ändert sich der Reflexionsfaktor nicht, wenn die Dicke erhöht wird, also $dr = 0$ und $r = R_\infty$. Ausgehend von Gleichung A.5 erhalten wir:

$$R_\infty^2 = 2R_\infty \frac{s + k}{s} + 1 = 0 \quad (\text{A.6})$$

Hieraus ergibt sich:

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k^2}{s} + 2\frac{k}{s}} \quad (\text{A.7})$$

Durch Setzen von

$$A = 1 + \frac{k}{s} \quad (\text{A.8})$$

und Einsetzen in A.5 erhalten wir

$$dr = (r^2 - 2Ar + 1)s \, dx \quad (\text{A.9})$$

Diese Gleichung wird integriert:

$$\int_0^w s \, dx = \int_{R_g}^R \frac{1}{(r^2 - 2Ar + 1)} \, dr \quad (\text{A.10})$$

Der Nenner ist das bekannte Integral, Gleichung A.10 ergibt nach der Integration:

$$sw = \left[\frac{1}{\sqrt{4A^2 - 4}} \ln \left(\frac{2r - 2A - \sqrt{4A^2 - 4}}{2r - 2A + \sqrt{4A^2 - 4}} \right) \right]_{R_g}^R \quad (\text{A.11})$$

Gleichung A.6 kann umgestellt werden:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} \quad (\text{A.12})$$

eingesetzt in A.8

$$A = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad (\text{A.13})$$

Durch Einsetzen der Gleichung A.13 in Gleichung A.11 erhalten wir

$$sw = \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)} \ln \left(\frac{r - \frac{1}{R_\infty}}{r - R_\infty} \right) \right]_{R_g}^R \quad (\text{A.14})$$

Nach Einsetzen der Integral-Grenzwerte erhalten wir schließlich die bekannte Gleichung A.15:

$$Sw = \frac{1}{\left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)} \ln \left(\frac{(1 - RR_\infty)(R_\infty - R_g)}{(1 - R_g R_\infty)(R_\infty - R)} \right) \quad (\text{A.15})$$

In der Herleitung wird die Lichtstreuung über die Blattdicke integriert. Bei homogener Dichte kann die sich ergebende Analyse vorgenommen werden, indem die Dicke durch die Flächenmasse w ersetzt wird. Lichtstreuung und Lichtabsorption haben dann die Einheit $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$. Das Lichtstreuungsvermögen eines Blattes Papier wird manchmal auch als dimensionsloses Produkt $s \cdot w$ angegeben.

A.2. Experimentelle Vorgehensweise

Für die Bestimmung des Lichtstreuungskoeffizienten der hergestellten Pigmente wurde ein Blatt transparente Folie mit einem Handrakel mit dem Pigment bestrichen. Dabei wurden Strichgewichte zwischen $1 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ und $40 \frac{\text{g}}{\text{m}^2}$ aufgetragen. Der Reflexionswert der Folie R_g wurde als Mittelwert von 50 Messungen bestimmt. Der Reflexionswert einer unendlich dicken Schicht R_∞ wurde angenähert durch einen Stapel gestrichener Folien.

Durch Einsetzen der Werte für R_g und R_∞ in Gleichung [A.15](#) wurde das Lichtstreuvermögen als dimensionslose Produkt $s \cdot w$ erhalten. Durch Auftragen des Lichtstreuvermögens gegen das Strichgewicht der Folien wurde mittels linearer Regression aus der Steigung der Geraden der Lichtstreuungskoeffizient s des Pigments in $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$ ermittelt.

Anhang B. Publikationen und Vorträge

B.1. Publikationen

- ANKE LIND, DANIEL WEINZIERL, *Wie auf der Basis von Hefezellen hohle Pigmente entstehen*, **PTS News Juni 2007**
- ANKE LIND, DANIEL WEINZIERL, MICHAEL QUANTZ, *Entwicklung eines Verfahrens zur biotechnologischen Herstellung von hohlen Pigmentstrukturen aus mineralisierten Hefezellen*, **PTS Forschungsbericht, www.ptspaper.de**
- DANIEL WEINZIERL, ANKE LIND, WERNER KUNZ, *Hollow SiO₂ microspheres produced by coating yeast cells*, **Crystal Growth and Design**, 2008 (eingereicht)
- DANIEL WEINZIERL, ANKE LIND, WERNER KUNZ, *Hollow calcium carbonate microspheres produced by coating yeast cells*, **Journal of Crystal Growth**, 2008 (eingereicht)

B.2. Vorträge

- *Beispiele innovativer Forschung: Hohlpigmente auf Basis von Hefezellen für weniger Gewicht*, 23. Internationales Streichereisymposium, Baden-Baden, 20.–21.September.2007
- *Hefezellen als Template für die Erzeugung hohler Pigmente durch Beschichtung mit anorganischen Feststoffen*, 20. VH Hefetagung, Berlin, 23.–24.April 2007
- *Hohlpigmente auf Basis von Hefezellen als Streichpigment in der Papierindustrie*, 21. VH Hefetagung, Wien, 21.–22.April 2008
- *ZuTech 198 ZN Hefe / Hohlpigmente: Entwicklung eines Verfahrens zur biotechnologischen Herstellung von hohlen Pigmentstrukturen aus mineralisier-*

-
- ten Hefezellen*, Kurzpräsentation, Forschungsforum Papierveredelung, München, 8.März 2007
- *ZuTech 198 ZN Hefe / Hohlpigmente: Entwicklung eines Verfahrens zur biotechnologischen Herstellung von hohlen Pigmentstrukturen aus mineralisierten Hefezellen*, Forschungsforum Papierveredelung, München, 16.Oktober 2007
 - *ZuTech 198 ZN Hefe / Hohlpigmente: Entwicklung eines Verfahrens zur biotechnologischen Herstellung von hohlen Pigmentstrukturen aus mineralisierten Hefezellen*, Kurzpräsentation, Forschungsforum Papierveredelung, München, 26.Februar 2008

Literaturverzeichnis

- [1] E. BEULEKE. Pigmente – Die erfolgreiche Ergänzung zur Faser. *ipw - Das Papier*, 11:T194–198, 2001.
- [2] W. KOGLER. Erfahrungen bei der Papierveredelung durch Einsatz von Calciumcarbonaten mit optimierten Eigenschaften. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 18:1106–1111, 2004.
- [3] C. KOHL, M. LEX. Die Entwicklung des Magazin-Tiefdruckmarktes in Deutschland – aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet. In: *22. PTS-Streichereisymposium*, 2005.
- [4] W. BRONN. *Technologie der Hefefabrikation, Vorlesungskript*, 15.Auflage, Kapitel 4.1, Seite 5. TU Berlin, 1991/1992.
- [5] W. BRONN. *Technologie der Hefefabrikation, Vorlesungskript*, 15.Auflage, Kapitel 5.2, Seiten 1–2. TU Berlin, 1991/1992.
- [6] W. BRONN. Hefe und Hefeextrakte. In: R. HEISS (Hrsg.), *Lebensmitteltechnologie*, Vol. 2, Seiten 333–340. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1988.
- [7] W. NAGODAWITHANA, TILAK. *Savory Flavours*, 12. Esteekey Associates, Milwaukee, Wisc., 1995.
- [8] T. NURMINEN. *On the isolation, enzymes and lipid composition of the plasma membrane and cell wall of baker's yeast*. Dissertation, Uni Helsinki, 1976. Seite 8.
- [9] G. FLEET. Cell walls. In the yeast. In: *Yeast Organelles*, Vol. 4, Seiten 199–277. A.H. Rose and J.S.Harrison, 2nd edition, 1991.
- [10] G. NELSON. Microbial encapsulation. GB2418654, 2006.
- [11] G. NELSON. Microbial encapsulation. CA2606322, 2005.
- [12] M. E. D. CROTHERS, S. C. DUCKHAM, G. NELSON. Pharmaceutical composition comprising fungal cell or fragment thereof. WO2004/084947, 2004.

- [13] G. NELSON, S. C. DUCKHAM, A. E. ROUND. Platable microcapsules. WO2004/045588, 2004.
- [14] M. E. D. CROTHERS, G. NELSON. Targeted delivery. WO2004/037232, 2004.
- [15] G. NELSON, S. C. DUCKHAM, A. E. ROUND. Targeted delivery of microbially encapsulated drugs. GB2394416, 2004.
- [16] D. L. MCNEIGHT. Nicotine delivery systems. WO00/69440, 2000.
- [17] J. S. HOUGH, I. S. MADDOX. Yeast autolysis. *Process Biochemistry*, 5(5): 50–52, 1970.
- [18] J. SCHADE, R. PETZOLD. Zellelektrophoretisches Verhalten von Hefen. *Lebensmittelindustrie*, 27(3):121–123, 1980.
- [19] K. SILBEREISEN. Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der Hefen. In: REIFF, KAUTZMANN (Hrsg.), *Die Hefen Band 1. Die Hefen in der Wissenschaft*, Seiten 326–338. Verlag Hans Carl, Nürnberg, 1960.
- [20] N. AHALYA. Biosorption of heavy metals. Centre for Ecological Sciences, India Institute of Science, 2005. Bangalore 560012, India.
- [21] G. KRETSCHMAR, K.-H. LERCHE. Zur Erfassung ionogener Oberflächengruppen durch elektrokinetische Messungen. *Acta Polymerica*, 3(8):518–521, 1980.
- [22] T. P. LYONS, J. S. HOUGH. Cation-binding by yeast cell walls. *Biochemical Journal*, 119(3):10P, 1970.
- [23] A. ROTHSTWIN, A. HAYES. The relationship of cell surface to metabolism. XIII: The cation-binding properties of the yeast cell surface. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 63:87–99, 1956.
- [24] D. BRADY, J. DUNCAN. Binding of heavy metals by the cell walls of *saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 16:633–638, 1994.
- [25] N. FRIIS, P. MYERS-KEITH. Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnology and Bioengineering*, 28:21–28, 1986.
- [26] M. GALUN, E. GALUN, B. Z. SIEGEL, P. KELLER, H. LEHR, S. M. SIEGEL. Removal of metal ions from aqueous solutions by penicillium biomass: Kinetic and uptake parameters. *Water, Air and Soil Pollution*, 33(3–4):359–371, 1987.

-
- [27] B. VOLESKY. Biosorption for the next century. In: *International Biohydrometallurgy Symposium*, El Escorial, Spain, June 22–23 1999.
- [28] R. GUPTA, P. AHUJA, S. KHAN, R. K. SAXENA, H. MOHAPATRA. Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science*, 78(8):967–973, 2000.
- [29] M. M. FIGUEIRA, B. VOLESKY, H. J. MATHIEU. Instrumental analysis study of iron species biosorption by sargassum biomass. *Environmental Science and Technology*, 33(11):1840–1846, 1999.
- [30] A. KAPOOR, T. VIRARAGHAVAN. Biosorption of heavy metals on aspergillus niger: Effect of pretreatment. *Bioresource Technology*, 63(2):109–113, 1998.
- [31] A. KAPOOR, T. VIRARAGHAVAN. Heavy metal biosorption sites in aspergillus niger. *Bioresource Technology*, 61(3):221–227, 1997.
- [32] B. VOLESKY. Biosorbents for metal recovery. *Trends in Biotechnology*, 5(4):96–101, 1987.
- [33] V. K. LA MER, R. H. DINEGAR. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72:4847–4854, 1950.
- [34] V. K. L. MER. Nucleation in Phase Transitions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(6):1270–1277, 1952.
- [35] T. SUGIMOTO, F. SHIBA, T. SEKIGUCHI, H. ITOH. Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 164(2-3):183–203, 2000.
- [36] D. HORN, J. RIEGER. Organische Nanopartikel in wässriger Phase – Theorie, Experiment und Anwendung. *Angewandte Chemie*, 113(23):4460–4492, 2001.
- [37] J. RIEGER, T. FRECHEN, G. COX, W. HECKMANN, C. SCHMIDT, J. THIEME. Precursor structures in the crystallization/precipitation processes of CaCO_3 and control of particle formation by polyelectrolytes. *Faraday Discussions*, 136:265–277, 2007.
- [38] M. FAATZ, F. GRÖHN, G. WEGNER. Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization. *Advanced Materials*, 16(12):996–1000, 2004.

- [39] H. HABERKORN, D. FRANKE, T. FRECHEN, W. GOESELE, J. RIEGER. Early stages of particle formation in precipitation reactions – quinacridone and boehmite as generic examples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259:112–126, 2003.
- [40] H. CÖLFEN, S. MANN. Geordnete mesoskopische Strukturen durch Selbstorganisation und Transformation von Hybrid-Nanostrukturen. *Angewandte Chemie*, 115(21):2452–2468, 2003.
- [41] H. ELFILIA, H. ROQUES. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination*, 137(1-3):177–186, 2001.
- [42] D. WONG, Z. JAWORSKI, A. NIENOW. Effect of ion excess on particle size and morphology during barium sulfate precipitation: An experimental study. *Chemical Engineering Science*, 56:727–734, 2001.
- [43] M. KUCHER, D. BABIC, M. KIND. Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation. *Chemical Engineering and Processing*, 45(10): 900–907, October 2006.
- [44] Y. OTA, N. GOTO, I. MOTOYAMA, T. IWASHITA, K. NOMURA. Process of producing needle-shaped calcium carbonate. US 4824654, 1989.
- [45] C. S. MERRIS JR. Process for preparation of high opacity precipitated calcium carbonate by reacting sodium carbonate with calcium hydroxide. US 5364610, 1994.
- [46] J. P. HAVERINEN, E. H. SEUNA, H. FORDSMAND. Composite precipitated calcium carbonate/silicon compound pigment and method of making same. US 6623555 B1, 2003.
- [47] P. VIRTANEN. Process and apparatus for preparing calcium carbonate. WO 96/23728, August 1996.
- [48] T. OGINO, T. SUZUKI, K. SAWADA. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10):2757–2767, 1987.
- [49] K. FIVIZZANI, J. HOOTS, R. CLOUD. Mechanistic insights concerning the role of polymers as scale inhibitors and dispersants in cooling water-systems. *Surface reactive peptides and polymers - discovery and commercialization*, 444:280–315, 1991.

-
- [50] J. HOOTS, D. JOHNSON, J. LAMMERING, D. MEIER. Operate cooling towers correctly at high cycles of concentration. *Chemical Engineering Progress (CEP)*, 97:30, 2001.
- [51] N. WADA, K. KANAMURA, T. UMEGAKI. Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233:65–72, 2001.
- [52] J. GUO, S. J. SEVERTSON. Application of classical nucleation theory to characterize the influence of carboxylate-containing additives on CaCO_3 nucleation at high temperature, pH, and ionic strength. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42:3480–3486, 2003.
- [53] J. E. LOY, J. GUO, S. J. SEVERTSON. Role of adsorption fractionation in determining the CaCO_3 scale inhibition performance of polydisperse sodium polyacrylate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43:1882–1887, 2004.
- [54] F. FANTINEL, J. RIEGER, F. MOLNAR, P. HÜBLER. Complexation of polyacrylates by Ca^{2+} ions. Time-resolved studies using attenuated total reflectance fourier transform infrared dialysis spectroscopy. *Langmuir*, 20:2539–2542, 2004.
- [55] C. BRINKER, G. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, New York, 1990.
- [56] R. K. ILER. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [57] R. LINDBERG, J. SJÖBLOM, G. SUNDHOLM. Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99:79–88, 1995.
- [58] W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26:62–69, 1968.
- [59] J. BERTLING, J. BLÖMER, R. KÜMMEL. Hollow microspheres. *Chemical Engineering and Technology*, 27(8):829–837, 2004.
- [60] Y. XIONG, Y. XIE, Z. LI, C. WU, R. ZHANG. A novel approach to carbon hollow spheres and vessels from CCl_4 at low temperatures. *Chemical Communications*, 7(7):904–905, 2003.

- [61] K. J. C. VAN BOMMEL, J. H. JUNG, S. SHINKAI. Poly(L-lysine) aggregates as templates for the formation of hollow silica spheres. *Advanced Materials*, 13(19):1472–1476, 2001.
- [62] T. KATO, H. USHIJIMA, M. KATSUMATA, T. HYODO, Y. SHIMIZU, M. EGASHIRA. Fabrication of hollow alumina microspheres via core/shell structure of polymethylmethacrylate/alumina prepared by mechanofusion. *Journal of Materials Science*, 37(11):2317–2321, June 2002.
- [63] J. ZHU, S. XU, H. WANG, J. ZHU, H.-Y. CHEN. Sonochemical synthesis of CdSe hollow spherical assemblies via an in-situ template route. *Advanced Materials*, 15(2):156–159, 2003.
- [64] F. CARUSO, R. A. CARUSO, H. MÖHWALD. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 282(5391):1111–1114, 1998.
- [65] P. JIANG, J. F. BERTONE, V. L. COLVIN. A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. *Science*, 291(5503):453–457, 2001.
- [66] S.-W. KIM, M. KIM, W. LEE, T. HYEON. Fabrication of hollow palladium spheres and their successful application to the recyclable heterogeneous catalyst for suzuki coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26):7642–7643, 2002.
- [67] X. XU, S. ASHER. Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 126(25):7940–7945, 2004.
- [68] Y. WANG, L. CAI, Y. XIA. Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles. *Advanced Materials*, 17(4):473–477, 2005.
- [69] Y. ZHU, J. SHI, W. SHEN, X. DONG, J. FENG, M. RUAN, Y. LI. Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(32):5083–5087, 2005.
- [70] Y. LI, J. SHI, Z. HUA, H. CHEN, M. RUAN, D. YAN. Hollow spheres of mesoporous aluminosilicate with a three-dimensional pore network and extraordinarily high hydrothermal stability. *Nano Letters*, 3(5):609–612, 2003.
- [71] E. MATHIOWITZ, J. S. JACOB, Y. S. JONG, G. P. CARINO, D. E. CHICKERING, P. CHATURVEDI, C. A. SANTOS, K. VIJAYARAGHAVAN, S. MONTGOMERY, M. BASSETT, C. MORRELL. Biologically erodable microspheres

- as potential oral drug delivery systems. *Nature*, 386(6623):410–414, March 1997.
- [72] H. HUANG, E. REMSEN, T. KOWALEWSKI, K. WOOLEY. Nanocages derived from shell cross-linked micelle templates. *Journal of the American Chemical Society*, 121(15):3805–3806, 1999.
- [73] C. RENNEL, M. RIGDAHL. Enhancement of the light-scattering ability of coatings by using hollow pigments. *Colloid and Polymer Science*, 272:1111–1117, 1994.
- [74] J. K. COCHRAN. Ceramic hollow spheres and their applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(5):474–479, 1998.
- [75] M. IIDA, T. SASAKI, M. WATANABE. Titanium dioxide hollow microspheres with an extremely thin shell. *Chemistry of Materials*, 10(12):3780–3782, 1998.
- [76] P. BRUINSMA, A. KIM, J. LIU, S. BASKARAN. Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: Spun fibers and spray-dried hollow spheres. *Chemistry of Materials*, 9(11):2507–2512, 1997.
- [77] Y. LU, H. FAN, A. STUMP, T. L. WARD, T. RIEKER, C. J. BRINKER. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature*, 398(6724):223–226, March 1999.
- [78] J. G. LIU, D. L. WILCOX. Factors influencing the formation of hollow ceramic microspheres by water extraction of colloidal droplets. *Journal of Materials Research*, 10(1):84–94, January 1995.
- [79] C. ZOLDESI, P. STEEGSTRA, A. IMHOF. Encapsulation of emulsion droplets by organo-silica shells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1):121–129, 2007.
- [80] H. ZHANG, J. WU, L. ZHOU, D. ZHANG, L. QI. Facile synthesis of monodisperse microspheres and gigantic hollow shells of mesoporous silica in mixed water-ethanol solvents. *Langmuir*, 23(3):1107–1113, 2007.
- [81] M. FUJIWARA, K. SHIOKAWA, I. SAKAKURA, Y. NAKAHARA. Silica hollow spheres with nano-macroholes like diatomaceous earth. *Nano Letters*, 6(12):2925–2928, 2006.
- [82] H.-P. HENTZE, S. R. RAGHAVAN, C. A. MCKELVEY, E. W. KALER. Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles. *Langmuir*, 19:1069–1074, 2003.

-
- [83] J. HOTZ, W. MEIER. Vesicle-templated polymer hollow spheres. *Langmuir*, 14(5):1031–1036, 1998.
- [84] R. RANA, Y. MASTAI, A. GEDANKEN. Acoustic cavitation leading to the morphosynthesis of mesoporous silica vesicles. *Advanced Materials*, 14(19):1414–1418, 2002.
- [85] M. CHATTERJEE, D. ENKHTUVSHIN, B. SILADITYA, D. GANGULI. Hollow alumina microspheres from boehmite sols. *Journal of Materials Science*, 33(20):4937–4942, October 1998.
- [86] C. I. ZOLDESI, A. IMHOF. Synthesis of monodisperse colloidal spheres, capsules, and microballoons by emulsion templating. *Advanced Materials*, 17(7):924–928, 2005.
- [87] L. SONG, X. GE, Z. ZHANG. Interfacial fabrication of silica hollow particles in a reverse emulsion system. *Chemistry Letters*, 34(10):1314–1315, 2005.
- [88] L. SONG, X. GE, M. WANG, Z. ZHANG. Direct preparation of silica hollow spheres in a water in oil emulsion system: The effect of pH and viscosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:2230–2235, 2006.
- [89] F. CARUSO, X. SHI, R. A. CARUSO, A. SUSHA. Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles. *Advanced Materials*, 13(10):740–744, 2001.
- [90] H. SHIHO, N. KAWAHASHI. Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres. *Colloid and Polymer Science*, 278(3):270–274, 2000.
- [91] A. B. BOURLINOS, D. PETRIDIS, M. A. KARAKASSIDES. Synthesis and characterization of hollow clay microspheres through a resin template approach. *Chemical Communications*, 16(16):1518–1519, 2001.
- [92] C. E. FOWLER, D. KHUSHALANI, S. MANN. Interfacial synthesis of hollow microspheres of mesostructured silica. *Chemical Communications*, 19(19):2028–2029, 2001.
- [93] H. SCHMIDT, A. OSTAFIN. Liposome directed growth of calcium phosphate nanoshells. *Advanced Materials*, 14(7):532–535, 2002.
- [94] M. SGRAJA, J. BERTLING, R. KÜMMEL, P. J. JANSSENS. Inorganic and hybrid hollow spheres by coating of microcapsules as templates. *Journal of Materials Science*, 41:5490–5494, 2006.

- [95] N. KAWAHASHI, E. MATIJEVIC. Preparation and properties of uniform coated colloidal particles : V. yttrium basic carbonate on polystyrene latex. *Journal of Colloid and Interface Science*, 138(2):534–542, 1990.
- [96] N. KAWAHASHI, E. MATIJEVIĆ. Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(1): 103–110, 1991.
- [97] F. AMICHE. Method for preparing hollow silica particles. EP0897414, 2001.
- [98] D. WALSH, S. MANN. Fabrication of hollow porous shells of calcium carbonate from self-organizing media. *Nature*, 377(6547):320–323, 1995.
- [99] G. HADIKO, Y. S. HAN, M. FUJI, M. TAKAHASHI. Effect of magnesium ion on the precipitation of hollow calcium carbonate by bubble templating method. *Science of Engineering Ceramics III*, 317-318:65–68, 2006.
- [100] G. HADIKO, Y. S. HAN, M. FUJI, M. TAKAHASHI. Influence of inorganic ion on the synthesis of hollow calcium carbonate. *AICAM 2005*, 11-12:677–680, 2006.
- [101] G. HADIKO, Y. S. HAN, M. FUJI, M. TAKAHASHI. Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method. *Materials Letters*, 59(19-20):2519–2522, August 2005.
- [102] Y. S. HAN, G. HADIKO, M. FUJI, M. TAKAHASHI. A novel approach to synthesize hollow calcium carbonate particles. *Chemistry Letters*, 34(2):152–153, February 2005.
- [103] E. S. KANG, M. TAKAHASHI, Y. TOKUDA, T. YOKO. Template-free magnesium oxide hollow sphere inclusion in organic-inorganic hybrid films via sol-gel reaction. *Langmuir*, 22(12):5220–5223, June 2006.
- [104] B. M. DISCHER, Y.-Y. WON, D. S. EGE, J. C.-M. LEE, F. S. BATES, D. E. DISCHER, D. A. HAMMER. Polymersomes: Tough vesicles made from diblock copolymers. *Science*, 284(5417):1143–1146, May 1999.
- [105] V. GORDON, X. CHEN, J. HUTCHINSON, A. BAUSCH, M. MARQUEZ, D. WEITZ. Self-assembled polymer membrane capsules inflated by osmotic pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 126(43):14117–14122, 2004.
- [106] G. B. SUKHORUKOV, E. DONATH, H. LICHTENFELD, E. KNIPPEL, M. KNIPPEL, A. BUDDE, H. MÖHWALD. Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1-3):253–266, 1998.

- [107] G. SUKHORUKOV, H. MÖHWALD, G. DECHER, Y. LVOV. Assembly of polyelectrolyte multilayer films by consecutively alternating adsorption of polynucleotides and polycations. *Thin Solid Films*, 284-285:220–223, 1996.
- [108] G. B. SUKHORUKOV, E. DONATH, S. DAVIS, H. LICHTENFELD, F. CARUSO, V. I. POPOV, H. MÖHWALD. Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces: a novel approach to colloid design. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(10-11):759–767, 1998.
- [109] E. DONATH, G. B. SUKHORUKOV, F. CARUSO, S. A. DAVIS, H. MÖHWALD. Neuartige Polymerhohlkörper durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf kolloidalen Templaten. *Angewandte Chemie*, 110(16):2323–2327, 1998.
- [110] E. DONATH, G. B. SUKHORUKOV, F. CARUSO, S. A. DAVIS, H. MÖHWALD. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(16):2201–2205, 1998.
- [111] F. CARUSO, R. CARUSO, H. MOHWALD. Production of hollow microspheres from nanostructured composite particles. *Chemistry of Materials*, 11(11):3309–3314, 1999.
- [112] F. CARUSO. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. *Chemistry - A European Journal*, 6(3):413–419, 2000.
- [113] P. YANG, D. ZHAO, B. CHMELKA, G. STUCKY. Triblock-copolymer-directed syntheses of large-pore mesoporous silica fibers. *Chemistry of Materials*, 10(8):2033–2036, 1998.
- [114] F. CARUSO, H. MOHWALD. Preparation and characterization of ordered nanoparticle and polymer composite multilayers on colloids. *Langmuir*, 15(23):8276–8281, 1999.
- [115] F. CARUSO, H. LICHTENFELD, M. GIERSIG, H. MOHWALD. Electrostatic self-assembly of silica nanoparticle-polyelectrolyte multilayers on polystyrene latex particles. *Journal of the American Chemical Society*, 120(33):8523–8524, 1998.
- [116] J. YU, H. GUO, S. A. DAVIS, S. MANN. Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation. *Advanced Functional Materials*, 16:2035–2041, 2006.
- [117] S. R. HALL, H. BOLGER, S. MANN. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates. *Chemical Communications*, 9(22):2784–2785, 2003.

- [118] E. ROYSTON, S.-Y. LEE, J. N. CLUVER, M. T. HARRIS. Characterization of silica-coated tobacco mosaic virus. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2):706–712, June 2006.
- [119] T. NOMURA, Y. MORIMOTO, H. TOKUMOTO, Y. KONISHI. Fabrication of silica hollow particles using escherichia coli as a template. *Materials Letters*, 62(21-22):3727–3729, August 2008.
- [120] H. ZHOU, T. FAN, D. ZHANG, Q. GUO, H. OGAWA. Novel bacteria-templated sonochemical route for the in situ one-step synthesis of ZnS hollow nanostructures. *Chemistry Of Materials*, 19(9):2144–2146, May 2007.
- [121] H. ZHOU, T. X. FAN, D. ZHANG. Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates. *Microporous And Mesoporous Materials*, 100(1-3):322–327, March 2007.
- [122] Y. ZHANG, E. W. SHI, Z. Z. CHEN, B. XIAO. Fabrication of ZnO hollow nanospheres and "jingle bell," shaped nanospheres. *Materials Letters*, 62(8-9):1435–1437, March 2008.
- [123] J. BERTLING, J. BLÖMER, R. KÜMMEL. Mikrohohlkugeln. *Chemie Ingenieur Technik*, 75(6):669–678, 2003.
- [124] *Produktionformation der Fa. Omega Minerals Germany GmbH.* www.omegaminerals.com, 2008.
- [125] *Produktionformation der Fa. Noble Interanational S.A.* www.nobleinternational.com, 2008.
- [126] *Produktionformation der Fa. Potters Industries Inc.* www.potterbeads.com, 2008.
- [127] *Produktinformation der Fa. 3M.* www.3m.com, N.N..
- [128] *Produktinformation der Fa. Lehmann & Voss & Co. KG.* www.lehvoss.de, N.N..
- [129] *Produktionformation der Fa. Trelleborg Fillite Ltd.* www.filite.com, 2008.
- [130] *Produktionformation der Fa. Envirospheres Pty Ltd.* www.envirospheres.com, 2008.
- [131] *Produktinformation der Fa. Asia Pacific Microspherees Sdn Bhd.* www.phenoset.com, 2008.

- [132] T. ENOMAE, K. TSUJINO. Application for spherical hollow calcium carbonate particles as filler and coating pigment. In: *Tappi Coating Conference*, 2002.
- [133] *Produktbroschüren der Firma Rhom und Haas*, N.N..
- [134] R. GLISSON. Benefits of hollow sphere pigments in metered size press coated paper grades. In: *Tappi Metered size press forum*, 2002.
- [135] J. BROWN. The relationship between hollow sphere pigment geometry and optical performance of finished paper coatings. In: *Tappi Coating Conference*, 1991.
- [136] J. T. BROWN, D. I. LUNDE. Developments in hollow sphere pigments for coating. In: *World Pulp & Papier Technologie*. Sterling Publications Intern., 1992. London.
- [137] F. BATES, R. BERKA. Production of high bulk calendered paper containing vesiculated beads. EP0268729, 1992.
- [138] S. GRATZ. Expandierbare Mikrosphären verbessern die Eigenschaften von Papier und Karton. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 3/4:122–123, 2006.
- [139] R. BLANKENSHIP, W. C. FINCH, L. MLYNAR, B. SCHULTZ. Hollow sphere organic pigment for paper or paper coatings. EP0959176, 1999.
- [140] N. KAWAHASHI, F. SAKURAI, H. TADENUMA. Hollow polymer particles, process for production thereof, and use thereof as pigment. EP0331421, 1989.
- [141] W. WAGNER, G. STORK, T. MASUDA. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial und seine Verwendung. EP1565321, 2003.
- [142] H. AKIGAWA, Y. MASUMOTO, K. NOJIMA, H. MATSUDA. Newsprint for offset rotary press printing. JP2000136497, 2000.
- [143] T. RUCH. Text and cover printing paper and process for making the same. US6387213, 2002.
- [144] N. HIDEFUMI. Thermal recording material. JP2005119008, 2005.
- [145] K. IGARASHI. Ink jet recording paper. JP2005280095, 2005.
- [146] Y. SHIBA. Electrophotographic transfer sheet. US20060046030, 2002.
- [147] *Prüfung von Füllstoffen und Pigmenten für Papier, Karton und Pappe (Merkblatt V/27.7/90)*. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, 1990.

-
- [148] *Kunststoffe - Harze im flüssigen Zustand, als Emulsionen oder Dispersionen - Bestimmung der scheinbaren Viskosität nach dem Brookfield-Verfahren*, 2000. DIN EN ISO 2555.
- [149] *Papier und Pappe - Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens*, 2005. DIN EN ISO 534.
- [150] *Papier, Pappe und Karton - Bestimmung der Rauheit/Glätte (Luftstromverfahren) - Teil 4: Print-Surf-Verfahren*, 2007. DIN ISO 8791-4.
- [151] *Papier und Pappe - Bestimmung des Glanzes - Teil 2: Messung mit einem parallelen Strahl bei 75°, DIN-Verfahren*, 2003. DIN EN ISO 8254-2.
- [152] *Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Opazität*, 2000. DIN 53146.
- [153] *Prüfung von Papier und Pappe - Meßgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors - Teil 1: Messung an nicht fluoreszierenden Proben*, 2000. DIN 53145-1.
- [154] P. KUBELKA, F. MUNK. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Physik*, 11A:593–601, 1931.
- [155] G. REED, H. J. PEPPLER. *Yeast technology*, Kapitel 12, Seiten 355–364. The Avi Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, USA, 1973.
- [156] I. R. COLLINS. Surface electrical properties of barium sulfate modified by adsorption of poly α , β aspartic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212:535–544, 1999.
- [157] V. I. SPITZIN, E. A. TORTSCHENKOWA, I. N. GLASKOWA. Einfluß der radioaktiven Strahlung auf das heterogene Gleichgewicht im System Festkörper-Lösung. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 101(4):1164–1176, 1970.
- [158] R. G. RUYSEN. Electrokinetics XXII. Electrokinetic potentials of barium sulfate in solutions of electrolytes and in fifty per cent ethanol. *Journal of Physical Chemistry*, 44(3):265–275, 1940.
- [159] P. M. GRUZENSKY. Growth of calcite crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, S1:365–367, 1967.
- [160] R. I. GABITOV, E. B. WATSON. Partitioning of strontium between calcite and fluid. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(11):Q11004, 2006.
- [161] D. LEMARCHAND, G. T. WASSERBURG, D. A. PAPANASTASSIOU. Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(22):4665–4678, 2004.

-
- [162] J. PAQUETTE, R. J. REEDER. Relationship between surface-structure, growth-mechanism, and trace-element incorporation in calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 59(4):735–749, 1995.
- [163] T. KATO, T. SUZUKI, T. AMAMIYA, T. IRIE, M. KOMIYAMA, H. YUI. Effects of macromolecules on the crystallization of CaCO_3 the formation of organic/inorganic composites. *Supramolecular Science*, 5(3-4):411–415, 1998.
- [164] N. WADA, S. SUDA, K. KANAMURA, T. UMEGAKI. Formation of thin calcium carbonate films with aragonite and vaterite forms coexisting with polyacrylic acids and chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(1):167–174, 2004.
- [165] X. XU, J. T. HAN, K. CHO. Formation of amorphous calcium carbonate thin films and their role in biomineralization. *Chemistry of Materials*, 16(9):1740–1746, 2004.
- [166] M. J. GUIOMAR, H. M. LITO, M. F. G. F. C. CAMOES, A. K. COVINGTON. Equilibrium in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions: Parameters and dissociation constants. *Journal Of Solution Chemistry*, 27(10):925–933, 1998.
- [167] M. T. HARRIS, R. R. BRUNSON, C. H. BYERS. The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1-3):397–403, 1990.
- [168] Y. XU, D. WU, Y. SUN, H. GAO, H. YUAN, F. DENG. A new study on the kinetics of stöber synthesis by in-situ liquid ^{29}Si NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 42(1):13–20, April 2007.
- [169] D. L. GREEN, S. JAYASUNDARA, Y.-F. LAM, M. T. HARRIS. Chemical reaction kinetics leading to the first stöber silica nanoparticles - NMR and SAXS investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315(1-2):166–179, January 2003.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

ACC	Amorphes Calciumcarbonat
AN	Assimilierbarer Stickstoff
BCC	Basisches Calciumcarbonat
CMC	Carboxymethylcellulose
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMDES	Dimethyldiethoxysilan
GCC	gemahlenes Calciumcarbonat
GN	Gesamt Stickstoff
otro	ofentrocken (105°C)
PAA	Polyacrylat
PCC	Gefälltes Calciumcarbonat, precipitated calcium carbonate
PCC	gefälltes (precipitated) Calciumcarbonat
PPS	Printsurf-Verfahren nach Parker
PVOH	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop
SH	Stellhefe
TEOS	Tetraethylorthosilikat, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
TMOS	Tetramethylorthosilikat, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
TMV	Tobacco Mosaic Virus

TS	Trockensubstanz
VH	Versandhefe
XRD	Pulverdiffraktometrie

Symbole

ΔG_K	Freie Energie eines Teilchens mit Radius r
ΔG_K^*	Kritische Keimbildungsarbeit eines Keimes mit Radius r_K^*
ΔG_O	Oberflächenenergie
ΔG_V	Bulkenergie
Δg_V	spezifische freie Energie pro mol bezüglich des Phasenübergangs
γ	Oberflächenspannung
$c(r)$	Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius r
c^*	Gleichgewichtslöslichkeit
I	Lichtintensität der Beleuchtung
J	Intensität des reflektierten Lichtes
R	Reflexionsfaktor
R_g	Reflexionsfaktor der Unterlage
r_K	Radius des Keimes
r_K^*	Radius des kritischen Keimes
R_∞	Reflexionsfaktor einer unendlich dicken Schicht
w	Papierdicke bzw. Strichgewicht
k	Lichtabsorptionskoeffizient
s	Lichtstreuungskoeffizient