

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsuspensionen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Müller

aus **Darmstadt**

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	28.02.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	23.04.2001

Darmstadt 2001

D 17

Lebenslauf

Persönliches

Name: Peter Müller
Geburtsdatum: 15.12.1971
Geburtsort: Darmstadt

Ausbildung

1978-1982 Grundschule in Darmstadt
1982-1991 Viktoria Schule (Gymnasium) in Darmstadt
07/1991 – 09/1992 Zivildienst
10/1992 – 01/1998 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt

- 09/1994 Abschluss des Diplom-Ingenieur-Vorexamens
- 07/1997 – 01/1998 Diplomarbeit mit dem Thema „Untersuchung von speziell derivatisierten kationischen Stärken hinsichtlich ihrer Eignung zur Oberflächenveredlung von Papieren“ betreut von Prof. Dr. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit der Degussa AG
- 01/1998 Abschluss des Diplom-Ingenieur-Hauptexamens

02/1998 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am oben genannten Institut und Durchführung der Promotionsarbeit. Thema: „Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoff-suspensionen“

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, im Februar 2001

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Februar 1998 bis Februar 2001 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

- Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die Themenstellung und die Unterstützung dieser Dissertation. Seine Diskussionsbereitschaft und die gewährten Freiräume waren sehr motivierend und ermöglichten eine reibungslose Durchführung der Arbeit.
- Herrn Dr.- Ing. W. Schempp für die vielen wertvollen Ratschläge und seine stete Gesprächsbereitschaft.
- Der Hellmuth-Müller-Clemm-Stiftung, die mir durch eine großzügige Zuwendung einen Forschungsaufenthalt an der Åbo Akademi University, Turku, Finnland, ermöglicht hat.
- Prof. D. Eklund, Dr. L. Beghello und den anderen Mitarbeitern der Abteilung Papierchemie der Åbo Akademi für die Hilfestellungen bei der Durchführung der Messungen und der angenehmen Gestaltung des Aufenthaltes.
- Den Firmen Akzo Nobel und Ciba Specialty Chemicals und deren Mitarbeitern für die ideelle Förderung dieser Arbeit und für die Bereitschaft zu intensiven Diskussionen.
- Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, ohne sie namentlich zu erwähnen, gilt mein Dank für die gute Arbeitsatmosphäre sowie für die unzähligen fachlichen Anregungen.

- Herrn F. Trietsch für seine Unterstützung bei Arbeiten im Nasslabor und weiteren „Kleinigkeiten“.
- Herrn H. J. Bosse für seine Unterstützung bei der Literaturrecherche und -beschaffung.
- Bei meinen Eltern für die Förderung meines Studiums.
- Mein größter Dank geht an meine Freundin Beate, die mir jede Form der Unterstützung zukommen ließ.

Diese Untersuchungen sind Teil des Forschungsvorhabens AIF- Nr. 11765 und wurden aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen “Otto von Guericke“ e.V. (AIF) gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN.....	4
2.1	Allgemeines zu Retentionsmitteln	5
2.1.1	Anorganische Retentionsmittel	5
2.1.2	Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe.....	6
2.1.3	Synthetische organische wasserlösliche Polymere.....	6
2.2	Wirkungsweise von Retentionsmitteln	7
2.2.1	Adsorption der Polymeren	8
2.2.2	Konformationsänderung der adsorbierten Polymeren.....	11
2.2.3	Flockenbildung.....	14
2.2.4	Wiederaufbrechen der Flocken	17
2.3	DLVO- Theorie.....	17
2.4	Dualsysteme	19
2.4.1	„Klassische“ Dualsysteme	20
2.4.2	Mikro- bzw. Nanopartikelsysteme	23
2.4.2.1	Nanopartikelsysteme mit Kieselsolen.....	26
2.4.2.2	Mikropartikelsysteme mit Bentonit	27
2.4.2.3	Weitere Mikropartikelsysteme	28
3	VORGEHENSWEISE BEI DEN EIGENEN UNTERSUCHUNGEN	31
4	ERGEBNISSE DER RETENTIONSUNTERSUCHUNGEN	33
4.1	Voruntersuchungen	34
4.2	Einfluss von Zugabereihenfolge und Faserstoffzusammensetzung	35
4.2.1	Gewinnung der Langfaserfraktion des Zellstoffes	35
4.2.2	Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Faserstoffzusammensetzung und Zugabereihenfolge der Additive	36

4.3	Einfluss von Scherkräften auf die Retention im System CPAM-Bentonit ..	46
4.4	Einfluss der Leitfähigkeit auf die Retention im System CPAM-Bentonit...	51
4.5	Einfluss von Molmasse und Ladung der Polyacrylamide auf die Retention im System CPAM-Bentonit.....	52
4.6	Einfluss der Adsorptionszeit/ Einwirkzeit des CPAMs auf die Retention...	54
4.6.1	Verwendung von TMP als Faserstoff.....	55
4.6.2	Verwendung von Kiefersulfatzellstoff.....	56
4.7	Einfluss von Störstoffen auf die Wirksamkeit des Systems CPAM-Bentonit.....	58
4.8	Untersuchung zur Wirksamkeit von fragmentierter Stärke als Mikropartikelkomponente	60
5	UNTERSUCHUNGEN ZUM ENTWÄSSERUNGSVERHALTEN VON FASERSTOFFEN.....	63
5.1	Herkömmliche Methoden.....	63
5.2	Kinetische Messung der Entwässerung	64
5.3	Ergebnisse der Entwässerungsmessungen.....	66
5.3.1	Einfluss des Mahlgrades	66
5.3.2	Einfluss der Dosiermengen an Polymer und Mikropartikelkomponente ...	68
5.3.3	Beeinflussung der Entwässerung durch Zugabe von Neutralsalzen.....	69
5.3.4	Einfluss der Bentonit-Fraktion auf die Entwässerungsgeschwindigkeit	72
6	UNTERSUCHUNGEN ZUR FLOCKUNG VON FASERSTOFFEN	74
6.1	Vorstellung der verwendeten Messmethoden.....	76
6.1.1	Messsystem zur Streuung von Laserlicht	77
6.1.2	Messsystem zur optischen Bildanalyse.....	78
6.1.3	Bedeutung des Flockenindex	80
6.2	Voruntersuchungen	80

6.3	Ergebnisse der Bildanalyse – Ermittlung der mittleren Flockengröße	82
6.3.1	Einfluss des Mahlgrades auf die Flockengröße.....	82
6.3.2	Einfluss der Molmasse des CPAMs auf die Flockengröße.....	83
6.3.3	Einfluss der Ladung bzw. Ladungsdichte auf die Flockengröße	84
6.3.4	Einfluss der Dosiermengen an kationischem Polyacrylamid und Mikropartikelkomponente auf die Flockengröße	85
6.4	Ergebnisse der Lichtstreuung – Ermittlung des Flockenindex.....	88
6.4.1	Einfluss der Dosiermengen an kationischem Polyacrylamid und Mikropartikelkomponente auf den Flockenindex	89
6.4.2	Untersuchungen zur Flockungskinetik	91
6.4.3	Einfluss des Zetapotenzials auf die Flockung	96
6.4.4	Flockenindex bei umgekehrter Zugabereihenfolge der Additive.....	99
6.4.5	Flockenindex im System CPAM/ fragmentierte Stärke	101
6.5	Ergebnisse der Sedimentationsuntersuchungen.....	102
7	PAPIERTECHNISCHE EIGENSCHAFTEN	107
7.1	Einfluss der Flockung auf Papiereigenschaften	109
7.2	Einfluss der Füllstoffretention auf Papiereigenschaften.....	114
8	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	118
9	EXPERIMENTELLER TEIL.....	122
9.1	Materialien.....	122
9.1.1	Faserstoffe	122
9.1.2	Füllstoff.....	122
9.1.3	Wasserlösliche Polymere	122
9.1.3.1	Polyacrylamide	122
9.1.3.2	Polyethylenimin.....	123
9.1.4	Mikropartikel-Komponenten.....	123
9.2	Methoden	124
9.2.1	Ansetzen der Additive	124

Inhaltsverzeichnis

9.2.1.1	Ansetzen der Polymerlösungen	124
9.2.1.2	Ansetzen der Mikropartikel-Suspensionen	124
9.2.2	Gewinnung der Faserstoff-Fraktionen	124
9.2.2.1	Langfaserfraktion.....	124
9.2.2.2	Feinstoff	125
9.2.3	Bestimmung der Faserlängenverteilung	126
9.2.4	Bestimmung der Füllstoffretention mittels Dynamic Drainage Jar (DDJ)	127
9.2.5	Flockungsuntersuchungen.....	128
9.2.5.1	Optische Bildanalyse	128
9.2.5.2	Flockungsmessung durch Streuung von Laserlicht	129
9.2.6	Bestimmung der Entwässerung	129
9.2.7	Sedimentationsmessungen	130
9.2.8	Bestimmung der zugänglichen Nettoladung durch Polyelektrolyt-Titration	131
9.2.9	Bestimmung des Zetapotenzials	132
9.2.10	Papiertechnische Untersuchungen.....	133
9.2.10.1	Herstellung der Blätter	133
9.2.10.2	Bestimmung des Mahlgrades	134
9.2.10.3	Klimatisierung der Blätter.....	135
9.2.10.4	Bestimmung der flächenbezogenen Masse	135
9.2.10.5	Bestimmung der Füllstoffretention.....	135
9.2.10.6	Bestimmung der Porosität	136
9.2.10.7	Bestimmung der Formation.....	136
9.2.10.8	Bestimmung von Reißlänge und Bruchwiderstand	137
9.2.11	Rasterelektronenmikroskop (REM).....	137
10	ZUSAMMENFASSUNG	138
11	LITERATUR	141

Abkürzungen

AKD	Alkylketendimer
APAM	Anionisches Polyacrylamid
CMC	Carboxymethylcellulose
CPAM	Kationisches Polyacrylamid
CTMP	Chemithermomechanical Pulp, Chemisch-thermomechanischer Holzstoff
DDJ	Dynamic Drainage Jar
deion.	deionisiert
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DS	Substitutionsgrad
ECH	Epichlorhydrin
frag.	fragmentiert
Kisa	Kiefernulfatzellstoff
KPVS	Kaliumpolyvinylsulfat
Ks	Kartoffelstärke
Mill.	Millionen
Ms	Maisstärke
MSA	Maleinsäureanhydrid
otro	ofentrocken
PAAM	Polyamidoamin
PAC	Polyaluminiumchlorid
PAE	Polydimethylaminepichlorhydrinharz
PAM	Polyacrylamid
PCD	Particle Charge Detector

Abkürzungen

PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyelektrolyttitration
PGW	Pressurized Ground Wood, Druckschliff
PSA	Phthalsäureanhydrid
PVAm	Polyvinylamin
PVFA	Polyvinylformamid
REM	Rasterelektronenmikroskop
Ret	Retention
teilh.	teilhydrolysiert
TMP	Thermomechanical Pulp, Thermomechanischer Holzstoff
WW	Wechselwirkungen

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Herstellung von Papier werden neben den das tragende Gerüst bildenden Faserstoffen auch weitere Zusatzstoffe verwendet. Dazu gehören u.a. Füllstoffe (z.B. Calciumcarbonat, Kaolin), Stärken und andere Prozesschemikalien. Zu der letzten Gruppe sind die Retentions- und Entwässerungshilfsmittel zu zählen. Unter Retention wird dabei das Zurückhalten von Feststoffen im sich auf dem Papiermaschinensieb bildenden Faservlies verstanden. Das Hauptaugenmerk zielt auf die Retention von Füll- und Feinstoffen, da diese nur schlecht von dem Sieb direkt zurückgehalten werden und einen großen Einfluss auf Papiereigenschaften wie Bedruckbarkeit und Festigkeit haben. Die Wirkung eines Retentionsmittels beruht auf der Flockung der festen Inhaltsstoffe einer Stoffsuspension.

Die Vorteile einer optimierten Retention sind im Wesentlichen¹:

- bessere Betriebssicherheit (Runnability)
- Möglichkeit des Einsatzes niedrigerer Feststoffgehalte im Stoffauflauf
- geringere Belastung des Siebwassers
- verminderte Siebabrasion
- bessere Gleichmäßigkeit (Formation) des Papiers
- geringere Zweiseitigkeit des hergestellten Papiers

Da die meisten Faser- und Füllstoffe anionisch sind, haben sich als Retentionsmittel kationisch modifizierte Stärken und synthetische kationische Polymere, wie Polyethylenimin und Polyacrylamid, etabliert. Diese bilden mit den gegennamig geladenen Teilchen in der Faserstoffsuspension feste Assoziate.

Durch verschiedene Entwicklungen in der Technologie der Papierherstellung können diese relativ einfachen Additiv-Systeme nicht mehr an jeder Maschine erfolgreich eingesetzt werden. Der Bau von schnelleren Maschinen stellt höhere Anforderungen an die Scherstabilität der Flocken. Durch die verstärkte Verwendung von Altpapier wird der Eintrag von Störstoffen, anionische und/oder klebrige Verbindungen, erhöht. Dieser Vorgang wird durch die Schließung der Kreisläufe noch verschlimmert, da sich diese so schneller anreichern können, wenn sie nicht aus den Kreisläufen entfernt

werden. Außerdem steigt der Elektrolytgehalt der im Kreislauf geführten Fabrikationswässer, so dass die Wirkung der Polyelektrolyte beeinträchtigt wird.

Durch diese Tendenzen mussten neue Retentionsmittel bzw. -systeme gesucht werden. Dabei gehen die meisten Entwicklungen in Richtung von Additiv-Kombinationen, die ihre Wirkung gegenseitig verstärken, also synergistisch wirken. Solch eine Entwicklung ist ein System aus hochmolekularem Polyethylenoxid in Verbindung mit einem Co-Faktor, der z.B. ein Ligninderivat sein kann.^{2, 3, 4, 5} Dieses System wird insbesondere bei der Produktion von Zeitungsdruckpapieren verwendet, weil deren Kreisläufe besonders stark mit Störstoffen belastet sind. Der Vorteil dieser Kombination liegt darin, dass sie nicht auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht.

In anderen Untersuchungen wurden spezielle Kombinationen von ionischen Polymeren verwendet, um eine verbesserte Gesamtwirkung zu erreichen. Ein fast schon klassisches Beispiel dafür ist das System aus einem hochgeladenen Polyethylenimin (PEI) in Kombination mit einem hochmolekularen anionischen Polyacrylamid (APAM) geringer Ladungsdichte.⁶

In eine etwas andere Richtung geht die Entwicklung der Mikro- bzw. Nanopartikel-systeme. Darunter versteht man Kombinationen aus kationischer Stärke oder kationischem Polyacrylamid mit Bentonit oder Kieselolen. Bei diesen Systemen wird zuerst das kationische Polymer und nach einer gewissen Zeit die Mikropartikelkomponente zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt. Das Bentonit-System ist unter dem Namen Hydrocol[®] von Ciba Spezialchemie und das Kieselol-System unter dem Namen Compozil[®] von Akzo Nobel auf dem Markt. Bei diesen Systemen handelt es sich um eine Kombination von einer allein wirksamen Komponente (kationisches Polymer) mit einer allein unwirksamen Komponente (Bentonit, Kieselol).

Seit Mitte der Achtzigerjahre haben diese Systeme eine weite Verbreitung gefunden. Ende 1997 wurde das Compozil-System auf etwa 290 Papiermaschinen weltweit verwendet.⁷ Für das Hydrocol-System liegen die Zahlen in der gleichen Größenordnung.

Obwohl diese Systeme schon seit Jahren erfolgreich eingesetzt werden, gibt es immer noch Lücken zu einem grundlegenden Verständnis der Wirkungsweise dieser Systeme. Dieses Wissen ist aber notwendig, um die Systeme gezielt weiter entwickeln und

an gegebene Papiermaschinen und Faserstoffsysteme anpassen zu können.

Bisherige Untersuchungen hatten ihren Schwerpunkt meist entweder auf Maschinenversuchen oder auf fundamentalen Untersuchungen im Labor, die teilweise auch ohne Faserstoff durchgeführt wurden. Bei den Maschinenversuchen ist die Anzahl der Parameter, die variiert werden können, zu hoch, um sichere Aussagen zu Effekten einzelner Parameter zu erhalten. Teilweise ist auch die chemische Zusammensetzung des Kreislaufes nicht hinreichend bekannt.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollten die Wechselwirkungen der Mikropartikelsysteme mit den unterschiedlichen Bestandteilen von Faserstoffsuspensionen betrachtet werden. Diese werden an vereinfachten Stoffsystemen untersucht, damit der Einfluss einzelner Parameter auf die Wechselwirkungen besser erkennbar wird. Durch ein besseres Verständnis des Einflusses der systemeigenen Parameter (Ladungsdichte, Molmasse der Polymere etc.) und der externen Parameter (Neutralsalz, Scherung etc.) sollte eine Modellvorstellung zur Wirkungsweise dieser Systeme entwickelt werden.

Dazu sollten über die im Labor üblichen Untersuchungen auch der Einfluss dieser Retentionssysteme auf den Flockungszustand direkt untersucht werden. Dabei wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet, die somit auch einen direkten Vergleich der beiden Methoden ermöglichen.

2 Grundlagen

Bei der Herstellung von Papier handelt es sich um einen Filtrationsprozess, bei dem eine feste Phase von einer flüssigen abgetrennt werden soll. Dabei müssen die kleineren Bestandteile der festen Phase durch chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit den Langfasern im Faservlies zurückgehalten (reteniert) werden, da ihre Dimensionen kleiner als die Öffnungen des Siebes bzw. des Faservlieses sind.⁸ Die Größenverhältnisse der beteiligten Stoffe und der Siebmaschen sind in Abbildung 1 anschaulich dargestellt.

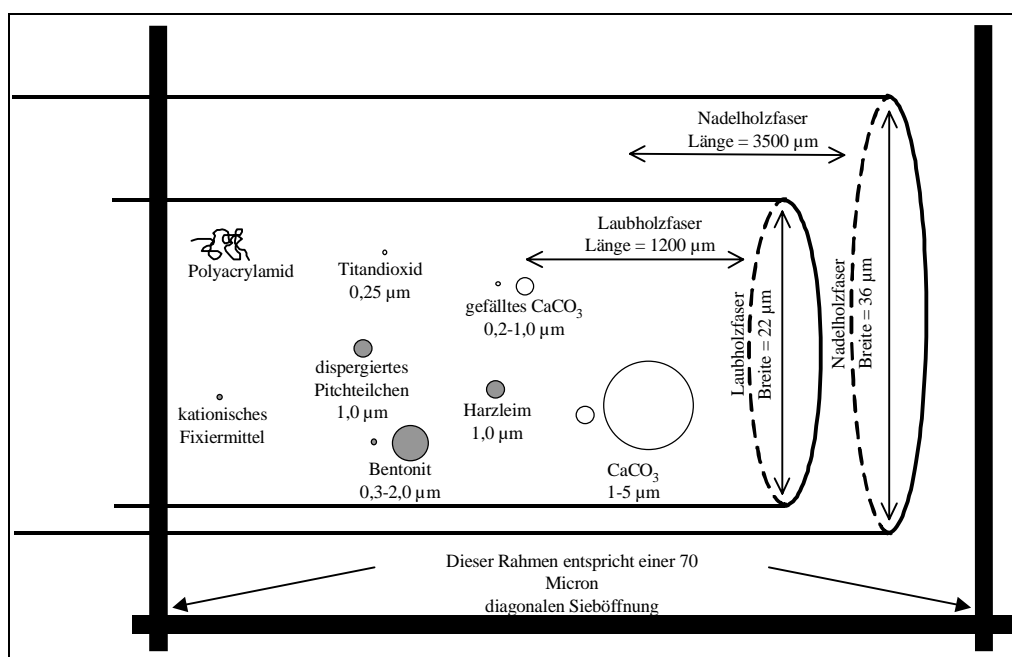


Abbildung 1: Vergleich der Größendimensionen von Papierinhaltsstoffen mit einer Öffnung eines Papiermaschinensiebes⁹ (Polyacrylamid nicht maßstabsgetreu)

Zu dem Zweck des Einbaus von kleinen Bestandteilen in das Papier werden zu der Faserstoffsuspension vor dem Aufbringen auf das Sieb sogenannte Retentionsmittel zugegeben. Mit ihnen soll die Retention der Füll- und Feinstoffe verbessert und somit gleichzeitig die Belastung des Kreislauf- und Abwassers verringert werden. Die Retention der in der Faserstoffsuspension enthaltenen Langfasern ist praktisch quantitativ.¹⁰ Unabhängig von der Art der verwendeten Retentionsmittel erfolgt die Retentionsverbesserung durch Flockenbildung der verschiedenen Teilchen miteinander. Ein weiterer Nebeneffekt dieser Flockung ist die Verbesserung der Entwässerungseigen-

schaften des Vlieses.

Da die Begriffe Flockung und Koagulation z.T. sehr widersprüchlich verwendet werden, sollen hier kurz die gebräuchlichen Definitionen gegeben werden.

Koagulation und Flockung beziehen sich beide auf die Zusammenlagerung von festen bzw. mechanisch stabilen Partikeln. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Begriffen hängt indes von der Fachdisziplin ab, in der sie verwendet werden. In der Kolloidwissenschaft bedeutet Flockung normalerweise die Bildung von Aggregaten, die redispergiert werden können und Koagulation steht für Aggregate, die nicht wieder dispergiert werden können.

Wenn diese Begriffe im Zusammenhang mit Entwässerung gebraucht werden, dann steht Koagulation für Destabilisierung der Suspension durch Ladungsneutralisation, also mit Elektrolyten bzw. mit Polyelektrolyten niedriger Molmasse. Der Begriff Flockung wird bei Verwendung von hochmolekularen Polymeren gebraucht.¹¹ Diese Definition des Begriffs Flockung wird auch in dieser Arbeit benutzt.

Die Retention kann auch durch Veränderungen an der Papiermaschine verbessert werden. Als Parameter für eine Optimierung stehen die Maschenweite des Siebes, die Druckdifferenz zwischen Siebober- und Siebunterseite und die Maschinengeschwindigkeit zur Verfügung. Aber aus Gründen der Verbesserung der Papierqualität und der Produktivität besteht in diesem Bereich ein kleinerer Variationsspielraum.

2.1 Allgemeines zu Retentionsmitteln

Man kann die Retentionsmittel in drei Gruppen einteilen:

- Anorganische Retentionsmittel
- Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe
- Synthetische organische wasserlösliche Polymere¹²

Dieser Einteilung folgend sollen sie besprochen werden.

2.1.1 *Anorganische Retentionsmittel*

1807 wurden durch die Erfindung der Harzleimung durch Illig Aluminiumsalze in die Papierherstellung eingeführt. Zuerst wurde Alaun, Kaliumaluminiumsulfat, eingesetzt, später dann Aluminiumsulfat. Die Wirkung beruht auf der Bildung eines geladenen

Kolloids, in dem Aluminium als mehrkerniger Cluster vorliegt. Seine Wirkungsweise ist auf den sauren pH- Bereich eingeschränkt, weil es nur dort in der gewünschten Form vorliegt. Im Neutralen oder auch schwach Alkalischen verliert es immer mehr an Wirkung, um dann ab pH 9 sogar als Dispergiermittel, also genau dem gewünschten Zweck entgegengesetzt, zu wirken.¹³ Als Alternative zu Aluminiumsulfat hat sich in den letzten Jahren immer mehr das Polyaluminiumchlorid durchgesetzt.

Andere anorganische Verbindungen wirken in Kombination mit kationischen Stärken oder kationischen Polymeren als Retentionsmittel. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem Bentonit und Kieselzol.¹²

2.1.2 Retentionsmittel auf Basis modifizierter Naturstoffe

Als organisches Retentionsmittel wird meist kationisierte Stärke eingesetzt, wobei der eigentliche Grund für den Einsatz von Stärke eine Erhöhung der Trockenfestigkeit ist und die Verbesserung der Retention als Nebeneffekt auftritt. Normalerweise wird die Stärke mit 2,3- Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (z.B. Quab 151) kationisiert, so dass ein kationischer Stärkeether entsteht. Gelegentlich findet man auch die Verwendung von kationischem Guar oder Carboxymethylcellulose (CMC) als Retentionsmittel.^{12,14}

2.1.3 Synthetische organische wasserlösliche Polymere

Eine Voraussetzung für die Wirksamkeit von Retentionshilfsmitteln ist ihre Löslichkeit in Wasser, was schon eine starke Einschränkung bei den synthetischen Polymeren, die überwiegend hydrophob sind, bedeutet. Es werden kationische, anionische und hydrophile nichtionische Polymere eingesetzt. Ihre Wirkungsweise hängt von der Ladung, der Molmasse und ihrer Lösungsstruktur ab. Vertreter dieser Gruppe an Retentionshilfsmitteln sind:

- Polyacrylamid (PAM)
- Polyethylenimin (PEI)
- Polyvinylamin (PVAm)¹⁵
- Polyamidoamin (PAAM)
- Polyethylenoxid (PEO)
- Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC)

Da von diesen Mitteln im Verlauf der Untersuchungen nur die Klasse der Polyacrylamide verwendet wurde, sollen auch nur diese hier kurz besprochen werden.

Polyacrylamide sind lineare Makromoleküle. Durch die Polymerisation von Acrylamid erhält man nichtionische Polyacrylamide. Ionische Polyacrylamide erhält man durch Copolymerisation von Acrylamid mit ionischen Vinylmonomeren oder durch polymeranaloge Umsetzung am nichtionischen Polyacrylamid. Bei den kationischen Acrylamiden ist das ionische Vinylmonomere meist ein Ester oder Amid der Acrylsäure mit einer quaternären Ammoniumgruppe (Abbildung 2). Anionische Polyacrylamide erhält man durch kontrollierte Hydrolyse von Polyacrylamiden. Bei den PAMs steigt die Wirkungsweise bei gegebener Ladung mit steigender Molmasse, so dass die heute eingesetzten PAMs meist recht hohe Molmassen (zwischen 4 und 5 Millionen g/mol) haben. Bei den kationischen PAMs, deren Ladung auf Aminogruppen und nicht auf quaternären Ammoniumgruppen beruht, sinkt die Wirksamkeit mit zunehmendem pH-Wert, da die Ladung durch Dissoziation reduziert wird.

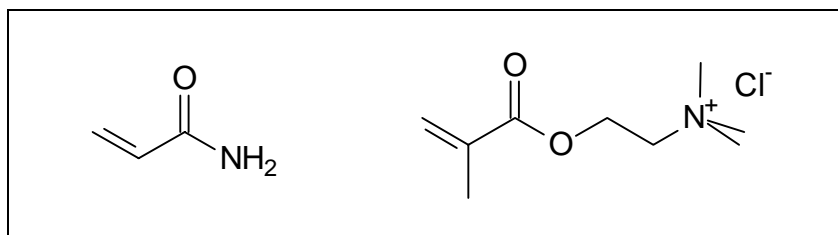


Abbildung 2: Strukturformel der Monomeren für die Synthese von kationischem Polyacrylamid: Acrylamid (links) und ein kationischer Methacrylsäure-ester

2.2 Wirkungsweise von Retentionsmitteln

Retention und Entwässerung hängen stark mit dem Phänomen Flockung zusammen.¹⁶ Daher ist es notwendig, ein genaues Verständnis über den Mechanismus der Flockenbildung zu haben, um den Gesamtprozess zu verstehen. Man kann diesen in 5 Stufen einteilen:¹⁷

1. Mischen der Polymere mit den Partikeln
2. Adsorption der Polymere auf den Partikeln
3. Konformationsänderung der Polymeren zur Gleichgewichtskonformation

4. Kollision zwischen Partikeln, die Polymere adsorbiert haben, unter Aggregatbildung
5. Wiederaufbrechen der Flocken

Da man davon ausgehen kann, dass das Mischen der Polymere mit den Teilchen sowohl auf der Papiermaschine als auch, bei Wahl von geeigneten Bedingungen, im Labor sehr schnell erfolgt, sollen im folgenden nur die Schritte 2-5 besprochen werden.

2.2.1 Adsorption der Polymeren

Die in Kapitel 2.1 aufgezählten Retentionsmittel haben bis auf die anorganischen gemeinsam, dass es sich dabei um Polyelektrolyte handelt. Ihre Reaktionsmöglichkeiten mit anderen Komponenten im Papiermaschinenkreislauf sind in Abbildung 3 zusammengefasst.

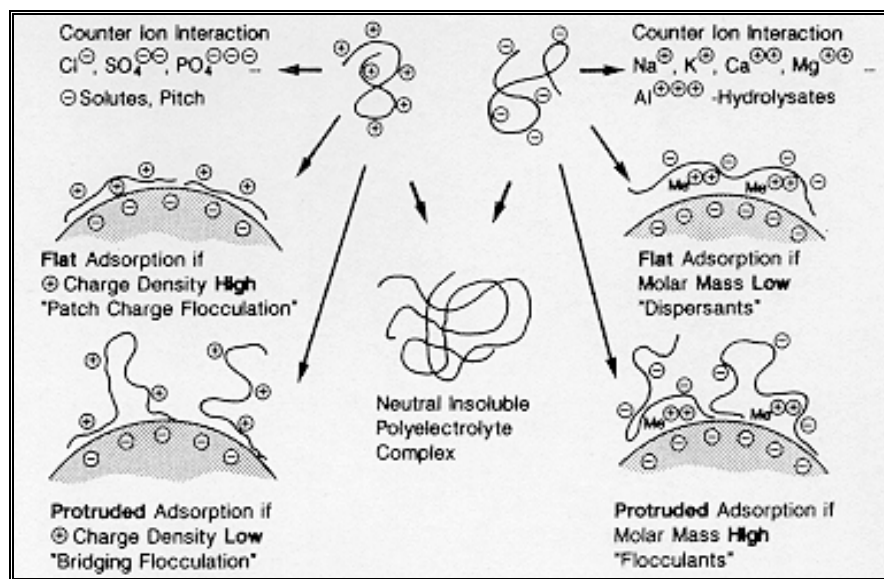


Abbildung 3: Reaktionsmöglichkeiten von Polyelektrolyten¹⁸

Polyelektrolyte können zum einen an Zellstofffasern adsorbiert werden, was der gewünschten Reaktion entspricht. Zum anderen können sie mit anderen ungleichnamigen Polyelektrolyten Koazervate bilden, die im wässrigen System ausfallen. Diese Reaktion findet häufig zwischen positiv geladenen Retentionshilfsmitteln und negativ geladenen Störstoffen statt. Durch diese unerwünschte Nebenreaktion wird der Verbrauch an Retentionsmitteln erhöht.

Man kann drei verschiedene Situationen für das Verhalten von Polymeren in Lösung gegenüber festen Oberflächen unterscheiden: Adsorption, Depletion und chemische Fixierung. Bei der Adsorption ist die Konzentration an Polymer in der Nähe der Oberfläche größer als in der Flüssigkeitsphase. Die Depletion stellt den Fall dar, dass die Konzentration an Polymer in der flüssigen Phase größer ist als an der Oberfläche. Welcher Fall auftritt, hängt von den im System wirkenden Grenzflächenspannungen ab. Wenn die Grenzflächenspannung Feststoff/ Lösungsmittel größer ist als die Grenzflächenspannung Feststoff/ reines Polymer, dann tritt Adsorption ein. Bei der chemischen Fixierung findet ein Aufpfropfen der Ketten über Reaktionen mit funktionellen Gruppen statt. Dabei ordnen sich die Ketten je nach Belegungsichte entweder nach dem Pilz- oder dem Bürstenregime an (Abbildung 4). Beim Pilzregime ist der Abstand D zwischen den Pfropfstellen größer als beim Bürstenregime, d.h. die Belegungsichte ist geringer.

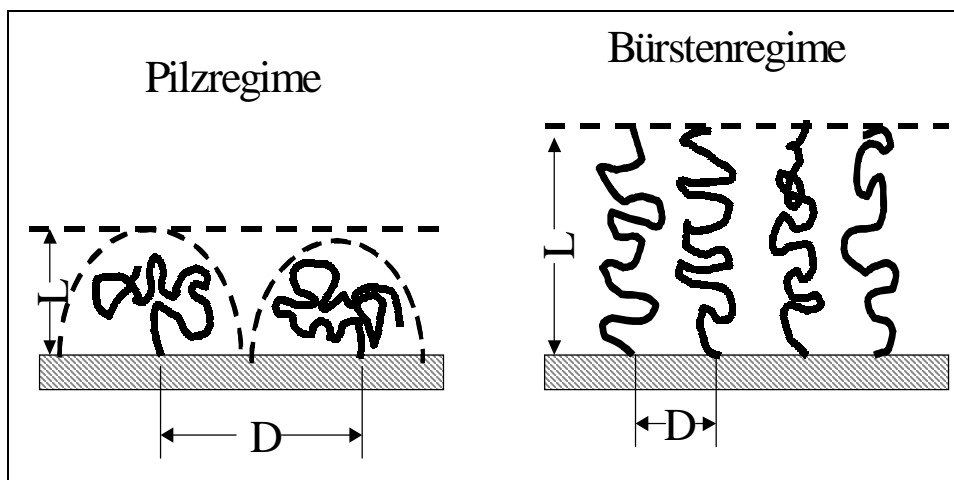


Abbildung 4: Pilz- und Bürstenregime bei der chemischen Fixierung^{19, 20}

Bei der physikalischen Polymeradsorption gibt es trotz der unterschiedlichen Systeme ein paar allgemeine Regeln, wie sich Polymerparameter auf die Adsorption auswirken. Mit wachsender Kettenlänge der Polymere steigt die Masse der adsorbierten Polymere, wobei diese Tendenz in schlechten Lösungsmitteln verstärkt wird. Wenn lange und kurze Ketten um die Adsorptionsplätze konkurrieren, dann werden zunächst die kürzeren, im Gleichgewicht die längeren bevorzugt. Die Kinetik der Polymeradsorption kann man in drei Stadien unterteilen:

1. Andiffusion an die Oberfläche
2. Konfigurationsänderung zur Erreichung des Gleichgewichtes
3. Verdrängung ursprünglich adsorbierter Moleküle und Polymersegmente

Der erste Schritt erfolgt sehr schnell, die beiden letzten können bei Molekülen hoher Molmasse mehrere Stunden dauern. Nach Ödberg et al. kommt bei der Verwendung von Zellstoff als Substrat auch noch die Penetration der Polymeren in die Faser zum tragen.²¹

Neben den thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten müssen auch noch strukturelle und dynamische Aspekte berücksichtigt werden. Bei einem adsorbierten Polymeren kann man zwischen drei Segmentarten unterscheiden, die in Abbildung 5 zu sehen sind.

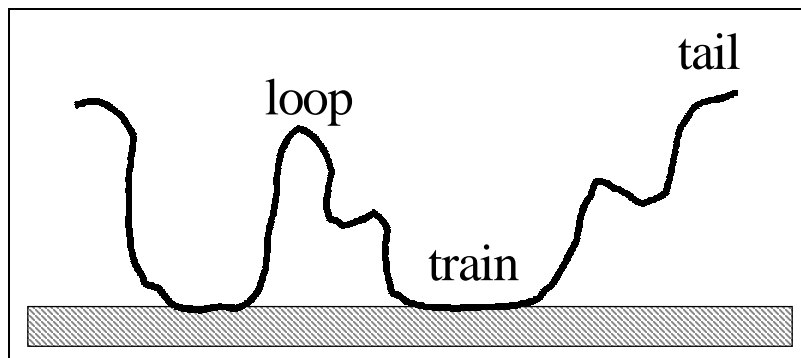


Abbildung 5: Anordnung einer Polymerkette auf einer Oberfläche

Die Segmente, die die Oberfläche direkt berühren, werden Zug (train) genannt. Teile, die nur durch einen Zug fixiert sind, aber ansonsten in die Flüssigkeit ragen, werden als Schwanz (tail) bezeichnet. Segmente, die in die Flüssigkeit ragen, aber auf beiden Seiten von Zügen begrenzt werden, nennt man Schlaufen (loop).

Die Adsorptionsschichtdicke kann zwischen 5 und 100 nm liegen.²²

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten muss zusätzlich noch die Ladungsdichte der Kette, die Oberflächenladung des Adsorbens und die Elektrolytkonzentration in der Lösung berücksichtigt werden. Bei starkem Elektrolytgehalt in der Lösung und geringer Ladungsdichte verhalten sich die Polyelektrolyte weitgehend wie ungeladene Polymere. Wenn die Ionenstärke der Lösung gering ist, dann wird die Adsorption von den Ladungsverhältnissen auf dem Adsorbens und dem Polymeren beeinflusst, wenn

nicht lyophile und lyophobe Einflüsse den Ladungseffekt überkompensieren. Da der Ladungscharakter der Polymeren zum Teil vom pH- Wert abhängt, hat auch dieser einen Einfluss auf die Adsorption.¹⁹

Die Adsorption von Polymeren, sowohl geladener als auch ungeladener, an Zellstoff wurde schon von mehreren Autoren untersucht. Nach Wågberg et al. ist die Untersuchung der Adsorption auf der Cellulose sehr problematisch, da man von dem Adsorbens die Oberflächenstruktur mit ihren Überstrukturen und die Ladungsverteilung genau kennen muss, was bei Cellulosefasern nicht der Fall ist.²³ Die Adsorption von kationischen Polyelektrolyten an die anionischen Zellstofffasern ist ein sehr schneller Prozess, dessen Geschwindigkeit stark von der Molmasse des Polymeren beeinflusst wird. So fanden Ödberg et al. für ein PDADMAC mit niedriger Molmasse (10^4 g/mol), dass die Adsorption und das Erreichen der Gleichgewichtskonformation in einem Zeitraum von 5-10 Sekunden abgeschlossen ist. Bei Verwendung von Polymeren mit Molmassen um $5 \cdot 10^6$ g/mol, also in dem Bereich der üblichen Retentionsmittel, ist dieser Vorgang nach 60 s noch nicht abgeschlossen.²¹ Nach Aussagen von Eklund et al. sind diese Adsorptionsisothermen vom High- Affinity- Typ, was auch durch andere Autoren bestätigt wird.²⁴ So fand Gregory, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Transport der Polymeren aus der Lösung an die Grenzfläche darstellt.¹⁷ Nach Ödberg et al. entspricht die Adsorptiongeschwindigkeit der Stoßfrequenz zwischen den Polymeren und den Fasern, so lang bis die Zellstoffoberfläche mit einer Schicht bedeckt ist.

Die adsorptive Bindung von polymeren Hilfsmitteln mit kationischer Ladung an die Faseroberfläche erfolgt hauptsächlich über elektrostatische Wechselwirkungen. Bei nichtionischen Hilfsmitteln beruht die Adsorption auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die bekanntlich schwächer als elektrostatische Wechselwirkungen sind und somit eine höhere Molmasse im Vergleich zu den kationischen erfordern. Anionische Hilfsmittel benötigen zu ihrer Fixierung z.T. kationische Verbindungen wie z.B. Aluminiumsulfat oder PDADMAC, um eine Wirkung zu erzielen.

2.2.2 Konformationsänderung der adsorbierten Polymeren

Die Konformation von Polymeren auf einem Substrat ist von mehreren Faktoren, wie Ladungsdichte des Polymeren, der Natur der Oberfläche und der Zeit, abhängig. Die Zeitspanne für Konformationsänderungen erstreckt sich von Sekunden für relativ nie-

dermolekulare Polymere bis Minuten für hochmolekulare Polymere.²⁵

Bei Polymeren mit hoher Molmasse und geringer Ladungsdichte findet man eine schwache Adsorption mit langen loops und tails. Wenn die Ladungsdichte größer wird, dann nimmt die Anzahl der trains zu und die loops und tails werden kleiner. Das Polymere wird also flacher an die Oberfläche angelagert. Eine Zusammenstellung dieser Situation ist in Abbildung 6 zu sehen. Die gleichen Zusammenhänge gelten auch für die Ladungsdichte des Substrats. Bei geringer Ladungsdichte wird die Schicht dicker sein und mit zunehmender Ladungsdichte abnehmen.

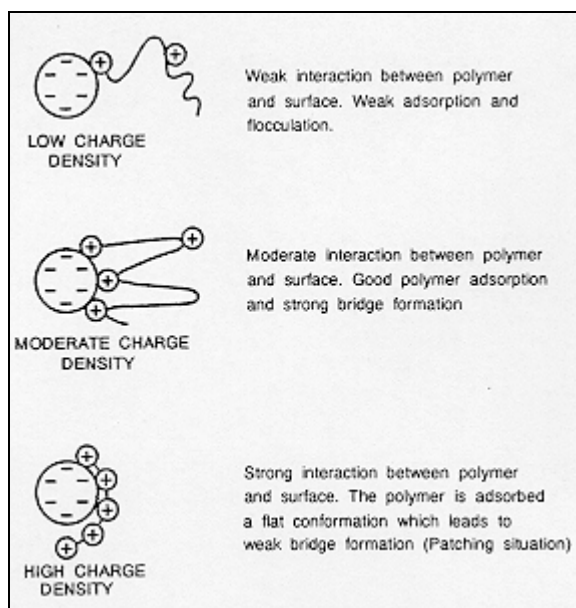


Abbildung 6: *Abhängigkeit der Polymerkonformation von der Ladungsdichte des Polymeren*²⁴

Die Abhängigkeit der Adsorption von der Zeit ist ähnlich. Untersuchungen von mehreren Autoren haben gezeigt, dass die Molekülkette zunächst viele große loops aufweist. Dadurch ergibt sich eine Grenzschicht mit großer räumlicher Ausdehnung. Mit zunehmender Zeit werden die loops kleiner, da sich mehr trains bilden. Daraus resultiert dann eine flache Grenzschicht. In Abbildung 7 ist eine Zusammenstellung zu sehen.

Diese Änderungen in der Konformation der adsorbierten Makromoleküle wirken sich auch auf die Struktur von Flocken aus, die durch solche Moleküle verbrückt sind.

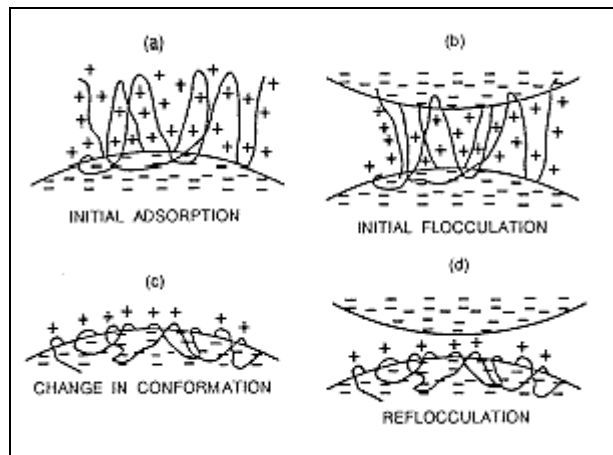


Abbildung 7: Zeitabhängigkeit der Polymerkonformation auf der Substratoberfläche²⁴

Bild (a) zeigt die Situation direkt nach der Polymerzugabe. In (b) ist die Flockung mit der Ausgangskonformation zu sehen. Nach einer längeren Zeit erhält man die Situation (c), die zu einer weiteren Flockung führen kann (d). Diese Modellvorstellung wird unter anderem auch durch die Untersuchungen von Tanaka et al. indirekt bestätigt.²⁶ Dabei wurde ein Polyelektrolyt an eine Zellstoffoberfläche adsorbiert. Anschließend wurden Polystyrolpartikel hinzugefügt, die mit den adsorbierten Polyelektrolyten in Wechselwirkung treten konnten. Man fand heraus, dass bei längerer Adsorptionszeit unter Anwendung von Scherkräften die Polymere stärker verkürzt werden als bei Scherung nach kurzer Adsorptionszeit. Als Erklärungsmodell wurde die flachere Konformation der adsorbierten Polymere herangezogen, wie in Abbildung 8 dargestellt.

Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von Horn et al. bestätigt. Wenn auch die Durchführung dieser Versuche von der Tanakas abweicht, so wurde doch ebenfalls gefunden, dass die Polymerketten durch Scherung zerstört werden können. Die Autoren erhielten eine Halbierung der Molmasse als Ergebnis. Daraus schlossen sie, dass die Polymerketten etwa in der Mitte zerstört werden.²⁷

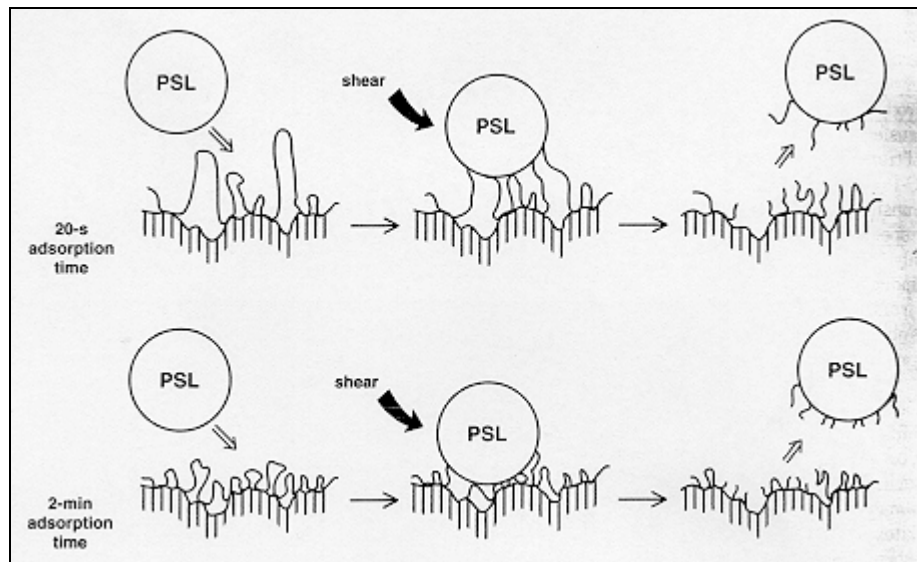


Abbildung 8: Abhängigkeit des Polymerkettenabbaus von der Adsorptionszeit²⁶

2.2.3 Flockenbildung

Voraussetzung für die Ausbildung von Flocken ist die vorherige Adsorption der Polyelektrolyte und eventuell ihre Umlagerung in die für die Ausbildung von Brücken geeignete Konformation. Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Adsorption und die Umlagerung besprochen wurde, soll hier ein Überblick über die unterschiedlichen Mechanismen der Flockenbildung gegeben werden.

Man kann zwei Arten von Flockenbildung unterscheiden. Die eine Art ist die Homoflockulation, d.h. die Flocken bestehen nur aus Teilchen gleicher Natur. Die andere die Heteroflockulation, bei der die Flocken aus unterschiedlichen Stoffen bestehen. Für die Papierherstellung erhält man nur im letzteren Fall ein zufriedenstellendes Ergebnis, da die Homoflockulation keine Einbindung in das Faservlies und eine ungleichmäßige Verteilung der einzelnen Bestandteile im Papier liefert.¹²

Bei einer vereinfachten Betrachtung kann man die bei der Flockenbildung ablaufenden Prozesse nach drei Mechanismen einteilen:²⁸

1. Ladungsneutralisation
2. Mosaikhaftung (Patching)
3. Brückenbildung (Bridging)

Nach Eklund kommt noch der Mechanismus der komplexbildenden Flockulation über

ionische oder nichtionische Wechselwirkungen hinzu.²⁴ Diesen vierten Mechanismus kann man aber auch als einen aus den Mechanismen 1-3 zusammengesetzten betrachten.

Im einfachsten Fall erfolgt die Flockenbildung durch Ladungsneutralisation. Dazu wird normalerweise Aluminiumsulfat in den Papiermaschinenkreislauf gebracht, wo sich unter Ausbildung von Aluminium- Isopolyoxo- Kationen der Summenformel $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ die anionischen Fasern zu Flocken zusammenlagern.²⁹ Bei diesem Mechanismus sind die besten Ergebnisse der Flockenbildung in der Nähe der Ladungsneutralität zu erwarten.

Bei der Flockung nach dem Modell der sogenannten Mosaikhaftung (Patching) lagern sich kationische Polymere räumlich begrenzt an den negativ geladenen Oberflächen der Fasern und Füllstoffe an. Dadurch bilden sich positiv geladene Domänen aus. Diese positiven Domänen können mit den noch negativ geladenen Bereichen an der Oberfläche anderer Partikel in Form einer komplementären Ladungsanordnung in Wechselwirkung treten. Dabei bilden sich durch elektrostatische Anziehung der unterschiedlich geladenen Bereiche verschiedener Partikel Flocken aus (Abbildung 9).

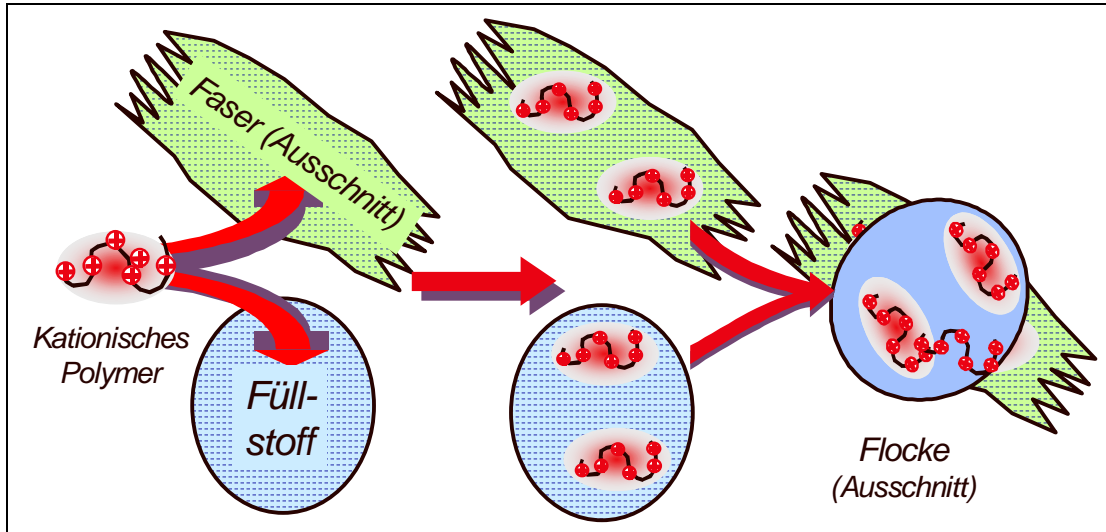


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Mechanismus der Mosaikhaftung (nicht maßstäblich)³⁰

Dieser Mechanismus tritt vorwiegend bei Polymeren mit hohen Ladungsdichten und niedrigen bis mittleren Molmassen auf. Diese Makromoleküle werden eng und fest an die Oberfläche gebunden und bilden so abgegrenzte Ladungsdomänen.

Die Bildung von Flocken nach diesem Mechanismus wird durch Scherung stark behindert, weil dadurch eine Annäherung der unterschiedlich geladenen Bereiche in einer geometrisch günstigen Lage verhindert wird. Dies ist aber eine notwendige Voraussetzung für die Wirksamkeit. Wenn sich aber die Flocken ausgebildet haben, sind sie sehr kompakt und somit recht stabil gegenüber Scherkräften.

Die Modellvorstellung der Brückenbildung (Bridging) lässt sich besonders bei hochmolekularen Polymeren mit geringer Ladungsdichte anwenden. Dabei werden die langkettigen Makromoleküle über elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen an die Faseroberfläche fixiert. Die nicht direkt adsorbierten Abschnitte der langen Molekülketten ragen dann in Form von freien Kettenabschnitten, den loops und tails, in die Lösung und können mit anderen Partikeln in Wechselwirkung treten (Abbildung 10).

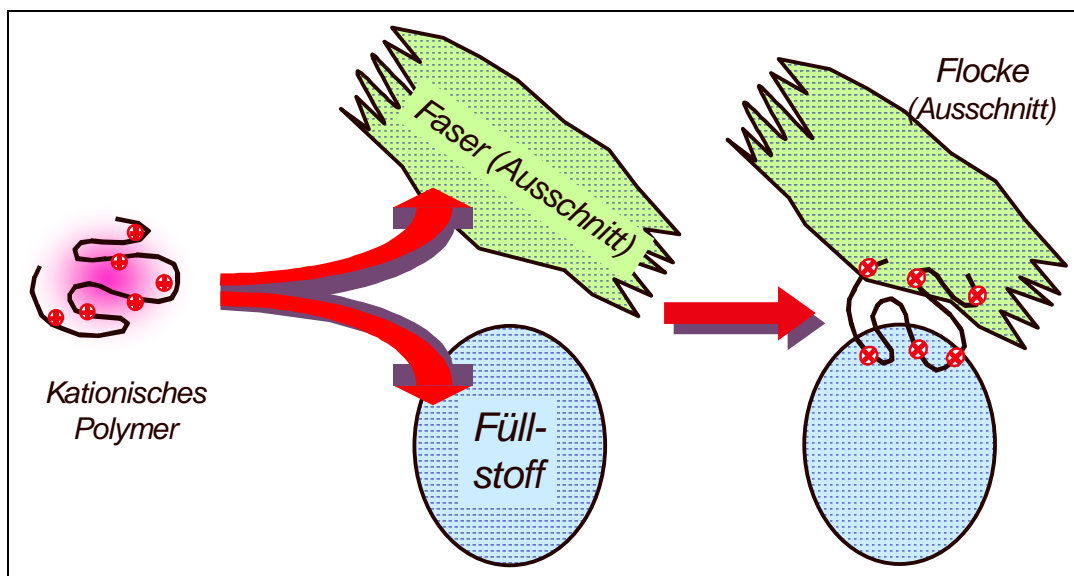


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Mechanismus der Brückenbildung (nicht maßstäblich)³⁰

Flocken, die nach diesem Mechanismus gebildet wurden, sind voluminös und anfällig gegenüber Scherkräften. Wenn die gebildeten Flocken durch Scherung zerstört werden, dann ist dies meist irreversibel und sie können nicht mehr neu gebildet werden, weil die Makromoleküle von der anfangs lockeren zu einer dicht an die Oberfläche angelagerten Konformation übergehen.²⁶

Die Wirkung ist daher auch zeitabhängig, weil sich die Knäuel im Laufe der Zeit um-

lagern und dichter an die Oberfläche anlagern können. Eine notwendige Voraussetzung für die Wirksamkeit der Polymeren nach diesem Mechanismus ist, dass sie sich nicht flach an die Partikel anlagern. Bekanntermaßen wird aber die Konformation der Polymeren mit zunehmender Zeit nach der Adsorption immer flacher.^{24, 26} Als praktische Konsequenz lässt sich daraus die Bedeutung der Optimierung des Zugabezeitpunktes ableiten.

Der Flockungsvorgang nach dem Mosaikmechanismus ist anfälliger gegen Überdosierung als bei der Brückenbildung. Dies wird verständlich, wenn man sich klar macht, dass Suspensionen ihre Stabilität durch Abstoßung von gleichnamigen (nämlich anionischen) Ladungen erhalten. Wenn zuviel kationisches Reagenz dazugegeben wird, erfolgt einfach eine komplette Umladung des Systems und es kommt erneut zu einer Stabilisierung, nun durch die gegenseitige Abstoßung der kationischen Ladungen.

Bei dem durch Brückenbildner ausgelösten Flockungsvorgang besteht bei Überdosierung dieser Komponente die Gefahr, dass die Formation (Gleichmäßigkeit des entstehenden Blattes) schlechter wird, was sich in einer größeren Ungleichmäßigkeit der optischen Dichte („Wolkigkeit“) äußert.²⁸

Natürlich tritt in realen Systemen keiner der modellhaften Mechanismen alleine auf.

Die komplexbildende Flockung soll im Kapitel 2.4 bei den Dualsystemen besprochen werden, da dieser Mechanismus vorwiegend in diesem Zusammenhang eine Rolle spielt.

2.2.4 Wiederaufbrechen der Flocken

In einer gescherten Suspension kann die Flockenbildung bis zu einem bestimmten Größenlimit erfolgen. Danach findet keine weitere Flockenbildung mehr statt und die Flocken können auch wieder zerstört werden. Über die Flockenstärke, also ihrer mechanischen Stabilität, und den Prozess des Wiederaufbrechens von Flocken ist relativ wenig bekannt.

2.3 DLVO- Theorie

Eine Theorie für die Stabilität von kolloidalen Dispersionen wurde von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek ausgearbeitet (DLVO- Theorie). Mit ihr können die Phänomene, die die Stabilität bzw. Instabilität von Dispersionen beeinflussen, be-

geschrieben werden.

Um ein kolloidales Teilchen baut sich in einem ionenhaltigen Medium in der Regel eine räumliche Ladungsstruktur auf, die als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet wird. Dabei werden entweder Kationen oder Anionen bevorzugt an das Teilchen adsorbiert, an die dann entgegengesetzt geladene Ionen angelagert werden. Dadurch bildet sich eine starre innere Schicht und eine diffuse äußere Schicht aus. Man erhält so Teilchen, die, obwohl sie insgesamt die Elektroneutralitätsregel befolgen, auf ihrer Oberfläche eine Überschussladung aufweisen. Die Stabilität eines Systems solcher Teilchen wird durch die interpartikulären Wechselwirkungen entschieden. Diese werden durch das Zusammenspiel der Anziehung durch van der Waals- Kräfte und der Abstoßung durch die elektrochemische Doppelschicht beschrieben. Wenn man die Potenzial- Abstandsfunktionen betrachtet, so findet man, dass die Abstoßungsenergie für stabile Kolloide größer ist als die anziehenden van der Waals- Kräfte. Wenn die elektrochemische Doppelschicht komprimiert wird, z.B. durch den Zusatz von Elektrolyten, können die anziehenden Kräfte über die abstoßenden dominieren und die Teilchen lagern sich dann zu Agglomeraten zusammen.

Man kann im Potenzial- Abstandsdiagramm die Wechselwirkungsmöglichkeiten in vier Gruppen unterscheiden (Abbildung 11).

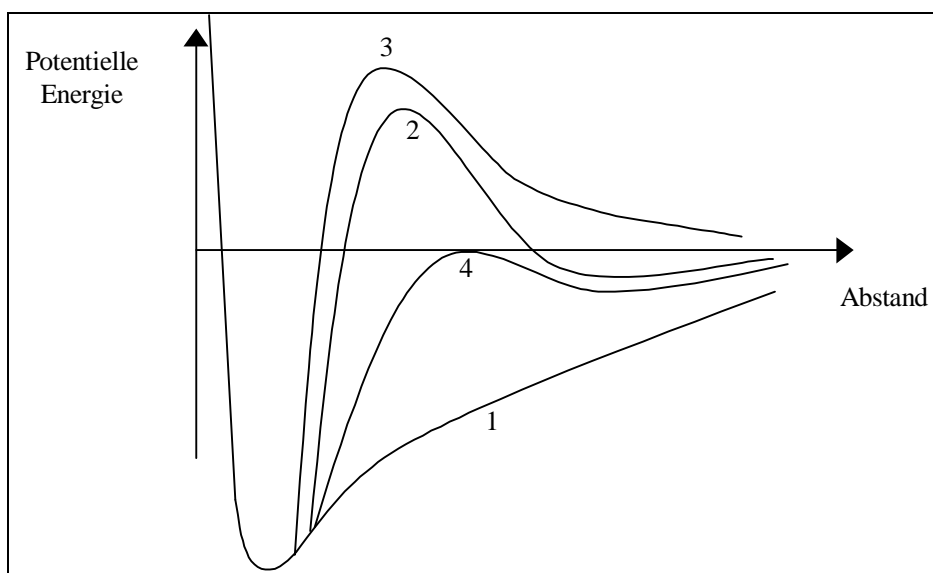


Abbildung 11: Mögliche Potenzialverläufe der Wechselwirkungsenergien zwischen Teilchen bei Kolloiddispersionen³¹

Bei 1 ist die Anziehungsenergie bei jedem Abstand (bis zum direkten Kontakt) größer als die Abstoßung. Ein solches System koaguliert sehr schnell.

Bei 2 findet man zwei Energieminima, die durch ein Energiemaximum getrennt sind. Die Situation beim flachen Minimum entspricht einer sehr losen Agglomeratbildung, die leicht erreicht wird, aber auch ebenso leicht durch Veränderung der Doppelschichtparameter reversibel beseitigt werden kann. Das zweite tiefe Minimum erreicht das System nur, wenn die Energiebarriere niedrig genug ist, um überschritten zu werden.

Bei Kurve 3 findet Koagulation auch nur statt, wenn die Energiebarriere überschritten werden kann, aber ohne vorherige lockere Zusammenlagerung der Teilchen. Es ist der Fall der stabilen Dispersion, die aber im Laufe längerer Zeiten (von Jahren) irreversibel koaguliert.

Kurve 4 stellt den Fall für die kritische Koagulationskonzentration dar, die nach der DLVO- Theorie erreicht ist, wenn das Energiemaximum den Wert null hat.³² Im Laufe einer fortschreitenden Destabilisierung einer Dispersion wird das Abstoßungsmaximum niedriger, bis es schließlich den kritischen Wert erreicht (~ 0) erreicht.

2.4 Dualsysteme

Unter einem Dualsystem versteht man die Kombination von zwei Hilfsmitteln, die sich in ihrer Wirkungsweise synergistisch unterstützen. Man kann dabei zwischen drei verschiedenen Typen unterscheiden:¹²

Typ A: Kombination von allein wirksamen Produkten

Typ B: Kombination wirksamer mit wenig bzw. unwirksamen Produkten

Typ C: Kombination von allein unwirksamen Produkten

Dualsysteme werden angewandt, wenn die geforderten Eigenschaften von einem Einkomponenten-System nicht mehr erreicht werden können. Ein anderer Grund für die Anwendung von Dualsystemen ist die Verbesserung von verschiedenen Eigenschaften durch Substanzen, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig verstärken somit insgesamt günstiger in ihrer Anwendung sind.

Da im folgenden die Unterscheidung zwischen klassischen Dual- und Mikropartikel-systemen gemacht wird, sollen hier kurz die beiden Begriffe erläutert werden.

Die klassischen Systeme sind solche, die sich aus Kombinationen verschiedener wasserlöslicher Polymere entwickelt haben. Klassisch deshalb, weil sie zuerst entwickelt wurden.

Bei den Mikro- und Nanopartikelsystemen handelt es sich um eine Kombination aus wasserlöslichen Polymeren und kolloidal verteilten Teilchen. Die Unterscheidung in Mikro- und Nanopartikelsysteme ist erst neueren Ursprungs. Damit wird vor allem zwischen dem Bentonit-System (Mikropartikel) und dem Kieselzol-System (Nanopartikel) unterschieden, da deren Teilchengrößenbereiche entweder im Mikrometer- oder im Nanometerbereich liegen.

2.4.1 „Klassische“ Dualsysteme

Am häufigsten sind für Retentionssysteme bisher die Typen A und B untersucht worden. Systeme vom Typ C sind bisher noch nicht bekannt geworden.

Die erste bekannte Veröffentlichung über die Verbesserung des Flockungsverhaltens durch den Einsatz von mehrkomponentigen Systemen stammt von Arledter et al.³³ Dass diese Untersuchungen in dem selben Jahr veröffentlicht wurden wie die ersten Untersuchungen über Störstoffe von Günder et al.³⁴ mag vielleicht ein Zufall sein, zeigt aber auch, wie eng die Thematik miteinander verknüpft ist. Gerade bei störstoffhaltigen Systemen, bei denen die herkömmlichen, meist kationischen Retentionsmittel deutlich an Wirkung verlieren, versucht man durch den Einsatz von Dualsystemen Abhilfe zu schaffen. Durch immer weiter geschlossene Papiermaschinenkreisläufe und dem Einsatz von Holzstofffasern (TMP, CTMP, PGW) und Altpapier nehmen die durch Störstoffe höher belasteten Systeme immer weiter zu.¹³ Dies erklärt vielleicht auch das gestiegene Interesse an Dualsystemen. Dass diese Systeme wirklich Vorteile gegenüber den herkömmlichen haben, wird unter anderem in einer Veröffentlichung von Glittenberg et al. gezeigt.³⁵ In dieser Untersuchung wurden kationisches PDADMAC, PEI und PAC in Kombination mit kationischer Stärke eingesetzt. Es zeigte sich, dass durch die Kombination aus Störstofffängern und kationischer Stärke eine Wasserkreislaufentlastung, eine Retentionsverbesserung und eine Festigkeitssteigerung erzielt werden konnte.

Eine Zusammenstellung der bisher untersuchten Dualsysteme zeigt Tabelle 1. Auch wenn versucht wurde, diesen Überblick so komplett wie möglich zu gestalten, so kann

2 Grundlagen

doch nicht für die Vollständigkeit garantiert werden.

Tabelle 1: Zusammenstellung der bisher untersuchten synergistischen klassischen Dualsysteme

1. Komponente	2. Komponente	Bedingungen	Kommentare	Lit.
Melamin- Formaldehyd- Harze	PEO PAM	1.) Molmasse 1000- 100000 2.) Molmasse 4-6 Mio.	Beste Ergebnisse mit PEO	33
Harnstoff- Formaldehyd- Harze	PEO PAM	1.) Molmasse 1000- 100000 2.) Molmasse 4-6 Mio.	Beste Ergebnisse mit PEO	33
PEI	PEO PAM	1.) Molmasse 1000- 4000 2.) Molmasse 4-6 Mio.	Beste Ergebnisse mit PEO	33
Polyamine	PEO PAM	1.) Molmasse 30000- 50000 2.) Molmasse 4-6 Mio.	Beste Ergebnisse mit PEO	33
CPAM	PEO PAM	1.) Molmasse 10000- 100000 2.) Molmasse 4-6 Mio.	Beste Ergebnisse mit PEO	33
PEI	APAM	1.) < 300000 2.) 3-5 Mio.	Systembezeichnung „Retaminol“	36, 37
Kationisches PAAM (Polyamidamin)	APAM	1.) < 300000 2.) 3-5 Mio.	Systembezeichnung „Retaminol“	36, 37
Copo ECH mit MSA oder PSA	Harzleim	1.) 3000- 12000 2.) Zusatz von Al-Sulfat	Bessere Leimung	38
CPolyamin- Polyamid- ECH-Harz	Anionisches Stärkexanthat		Bessere Trockenfestigkeit	39
AKD	Polyamin- Polyamid- ECH- Harz		Schnellere Ausbildung der Leimung und erhöhte Festigkeit	40, 41
APolyamid- Ethyl- Phosphit- Harz	CPAM	1.) niedriges MW 2.) Hohes MW		41
Polyamin- Polyamid- ECH- Harz	CMC		Erhöhte Festigkeit	14, 42
Kationische Stärke	PAC	1.) Zugabe:0,4% 2.) Zugabe: 1%	Bessere Leimung	43
Kationische Stärke	Alaun	1.) DS: 0,03; Zugabe: 1-2% 2.) Zugabe:1%, <u>pH: 8</u>	Systembezeichnung „Hydrosil“	43
Kationische Stärke	Anionische Stärke	1.) DS: 0,04, >2% 2.) DS: 0,05, >2%	Systembezeichnung „Vector“	43

2 Grundlagen

1. Komponente	2. Komponente	Bedingungen	Kommentare	Lit.
PDADMAC, PAC, PEI	Kationische Stärke		Reduktion des Störstoffgehaltes durch kat. Polymere	35, 44
Kationisches quaternäres Polyamin	CPAM	1.) 1000-3000 2.) 1-10 Mio.	Retention in Ggw. von Störstoffen	21, 45
CPAM	PEI			46, 47, 48
APAM	PEI			46, 47, 47
APAM	Dimethylamin-ECH (PAE) bzw. PDADMAC	1.) $3,3 \cdot 10^6$, schwach anionisch 2.) PAE $1,8 \cdot 10^5$, $5,8 \cdot 10^5$ PDADMAC $2,4 \cdot 10^5$		62
PDADMAC	APAM	1.) 35000; kationisch 2.) mehrere Mio., anionisch		49
PDADMAC	APAM, CPAM, Bentonit,			50, 51
Alaun	APAM, CPAM, Bentonit			50, 51, 52
Kationisch dispergiertes CaCO_3	APAM		Könnte auch als eine Art Mikropartikel-system verstanden werden	53
Polyacrylsäure, derivatisiertes Lignin, Pektine	PEO	Verbesserung der Retentionswirkung von PEO mit Lignin		2
PEO	Phenol- Formaldehydharz, Schwarzlauge			3, 54, 55
Kationische Stärke	APAM, CPAM, Bentonit			51
Tannin	PEO, PAM			55
Lignin	Phenolformaldehyd			55
PEO	PAC, Chitosan			56

Auch für die Erklärung der Wirkung von klassischen Dualsystemen hat man für die verschiedenen Anwendungsarten unterschiedliche Modelle. Im einfachsten Fall wird

zuerst ein kationisches Polymer mit geringer Molmasse zu der Faserstoffsuspension und nach einer gewissen Zeit ein anionisches hochmolekulares Polymer zugegeben. Als Modellvorstellung geht man dabei von einem Zwei- Stufen- Mechanismus aus. Zuerst wird das kationische Polymer an die Faser adsorbiert, wobei kationisch geladene Domänen auf der Faseroberfläche entstehen. An diese kationischen „Punkte“ lagern sich anionische Polymere an, die durch ihre hohe Molmasse nach dem Brückenmechanismus wirken und deren freie Enden an eine weitere Faser angelagert werden können. Durch eine solche Wechselwirkung über mehrere Fasern hinweg entstehen größere Flocken. Eine Modellvorstellung dieses Mechanismus ist in Abbildung 12 mit kationischem PEI und anionischem PAM (APAM) zu sehen.

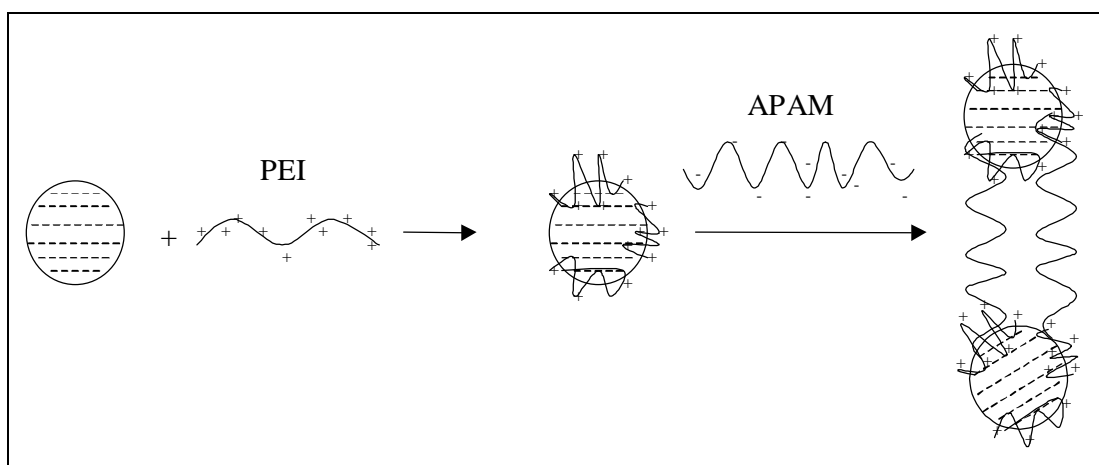


Abbildung 12: Modell der Wirkungsweise eines klassischen Dualsystems (nicht maßstäblich)⁶

Da der Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit auf der Wirkungsweise von Mikro- bzw. Nanopartikelsystemen liegt, sollen hier die unterschiedlichen Modellvorstellungen der klassischen Dualsysteme nicht weiter besprochen werden. Im folgenden sollen die Mikropartikelsysteme genauer betrachtet werden.

2.4.2 Mikro- bzw. Nanopartikelsysteme

Wie schon oben erwähnt sind die Mikropartikelsysteme eine neuere Entwicklung. Anfang der achtziger Jahre wurde erstmals von einer Kombination aus kationischer Stärke mit anionischem Kieselsol berichtet.⁵⁷ Nach einer neueren Veröffentlichung wurde das erste Mikropartikelsystem (kationische Stärke, Kieselsol) in die Produktion von Feinpapier 1981 eingeführt. Ab 1986 sind dann auch Kombinationen aus Polyac-

rylamid mit Bentonit etabliert worden.⁵⁸

Im allgemeinen bestehen die Mikropartikelsysteme aus einem kationischen Polymer und einer anionischen, kolloidal verteilten Partikelkomponente. Üblicherweise ist diese zweite Komponente entweder Bentonit oder ein Kieselsol. Diese Systeme gehören allesamt zum Typ B der synergistischen Systeme (vgl. Kapitel 2.4), d.h. eine Kombination aus allein wirksamer (Polymer) mit allein unwirksamer Komponente (Mikropartikelkomponente).

Die Mikropartikelsysteme weisen gegenüber Einkomponenten- und den klassischen Dualsystemen einige Vorteile auf:²⁴

- bessere Formation bei gleicher Retention
- schnellere Entwässerung
- Reversibilität der Flockenbildung
- geringere Anfälligkeit gegenüber Störstoffen und Elektrolyten
- geringere Zweiseitigkeit der hergestellten Papiere

Obwohl sie in bestimmten Einsatzgebieten unbestritten Vorteile gegenüber Einkomponenten- und anderen Dualsystemen haben und es schon eine große Anzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema gibt, fehlen doch noch einige Erkenntnisse zu einem vollständigen Verständnis ihrer Wirkungsweise.

Eine weitverbreitete Modellvorstellung der Wirkungsweise dieser Systeme ist in Abbildung 13 dargestellt.^{6, 24, 59}

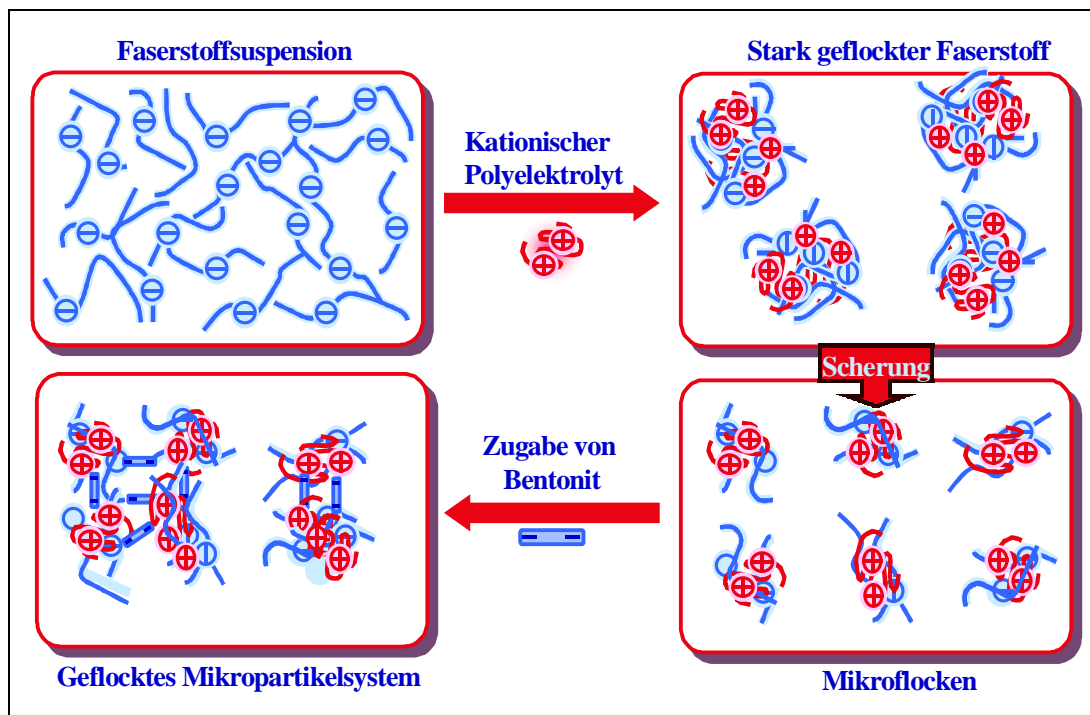


Abbildung 13: Modell des Flockungsmechanismus bei Mikropartikelsystemen nach Litchfield⁶ (nicht maßstäblich)

Nach dieser Modellvorstellung werden zuerst die kationischen Polymere auf die Fasern und Feinstoffe adsorbiert. Dadurch können sich große Flocken, sogenannte Makroflocken ausbilden. Diese werden bei anschließender Scherung wieder zerstört und man erhält kleine Flocken, die eine teilweise positiv geladene Oberfläche haben. Zu den so erhaltenen Mikroflocken gibt man die Mikropartikelkomponente hinzu. Dadurch werden Mikroflocken miteinander verbunden.

Man erhält schließlich Flocken, die wegen ihrer geringen Größe eine gute Formation im Papier erlauben. Diese Flocken sind gegen Scherung relativ stabil und ihre Zerstörung ist reversibel.

Einige Autoren behaupten auch, dass die Reihenfolge der Zugabe der Additive einen geringeren Einfluss auf die Wirksamkeit der Systeme hat als bei klassischen Dualsystemen. Dies wird dann durch die Unterschiede in dem Mechanismus der Flockenbildung begründet, da die Mikropartikelsysteme nach einem komplexen Mechanismus Flocken ausbilden.⁶⁰

2.4.2.1 Nanopartikelsysteme mit Kieselsole

Bei den Nanopartikelsystemen sind zwei unterschiedliche Systeme auf dem Markt erhältlich. Das eine ist das Compozil[®]-System von Eka Chemicals, das andere das Positek[®]-System von Nalco.

Wie schon oben erwähnt war das Compozil-System das erste auf dem Markt befindliche Mikropartikelsystem. Die frühen Kombinationen bestanden ausschließlich aus kationischer Stärke mit Kieselsole. Im Laufe der Zeit wurden auch andere kationische Polymere dafür verwendet und heute ist es Stand der Technik, für schnellaufende Maschinen eine Kombination aus kationischem Polyacrylamid mit einem strukturierten Kieselsole einzusetzen, eventuell auch noch in Kombination mit einer Stärke und einem Fixiermittel.

Auch die Kieselsole wurden den neuen Anforderungen angepasst. Bestanden sie zuerst aus vereinzelt kugelförmigen Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 5 nm, so werden heute hauptsächlich strukturierte Kieselsole verwendet, die sich aus gezielt agglomerierten Teilchen in Form einer Kette von etwa 5 nm Durchmesser und 35-40 nm Länge aufbauen. Weitere Veränderungen betrafen die aktive spezifische Oberfläche und die bessere Stabilisierung, die einen höheren Feststoffgehalt der Suspensionen ermöglichen. So liegen heute die Oberflächen bei Werten bis 850 m²/g bei Feststoffgehalten größer 10 %.⁷

Carlson stellte fest, dass die Flockung im System kationische Stärke/ Kieselsole u.a. vom Amylose/Amylopektin- Verhältnis der Stärke und der Größe der Kieselsole- Teilchen abhängt. Der Autor vermutet, dass die Partikel in das Amylopektin hineinpenetrieren und sich so die Eigenschaften dieses Stärkebestandteiles verändert. Ein solcher Mechanismus wurde auch durch Variation der Größe der Kieselsole- Teilchen wahrscheinlich gemacht. Es wurde auch gezeigt, dass durch geschickte Kombination des Mikropartikelsystems mit Leimungsmitteln (hier AKD) dessen Dosierung reduziert werden kann. Grund dafür ist eine bessere Retention des AKD. Gleichzeitig wird dadurch der Gehalt an AKD im Kreislauf reduziert und somit die Ablagerungen verringert.⁶¹

Verglichen mit klassischen Dualsystemen liefern die Flockungsuntersuchungen des Systems kationische Stärke/ Kieselsole bei vergleichbarem Flockenindex kleinere Flocken.⁶² Dies wird auch von anderen Autoren bestätigt, die zudem gezeigt haben, dass

man mit solchen Kombinationen die Retention erhöhen kann, ohne die Formation zu verschlechtern.⁴⁸

Bei Untersuchungen an Weizenstroh-Zellstoff konnte gezeigt werden, dass das Compozil-System sowohl die Feinstoffretention als auch die Entwässerung verbesserte. Bei Verwendung des Bentonit-Systems konnte in diesem Fall dagegen nur die Retention erhöht werden. Als Begründung wird das hohe Quellungsverhalten des Weizenstroh-Zellstoffs angeführt. Dieser Vorgang wird durch die Kieselsol-Teilchen teilweise rückgängig gemacht, aber nicht durch die Bentonit-Teilchen. Durch den stark gequollenen Zellstoff werden die Poren in dem Faservlies verstopft und die Entwässerung verschlechtert.⁶³

Ein anderer Weg der Anwendung eines Mikropartikelsystems wird in einer Veröffentlichung von Swerin et al. beschrieben. Dort werden Untersuchungen zu einem in situ hergestellten Kieselsol präsentiert. Aus einer Natriumsilikat-Lösung wird dieses durch Zugabe von Aluminiumsulfat bzw. Eisen(III)chlorid direkt an der Papiermaschine hergestellt. Es wird dann in Kombination mit kationischer Stärke eingesetzt. Man erhält Ergebnisse, die mit dem Compozil-System vergleichbar sind. Der Vorteil ist aber in Kosteneinsparungen durch geringere Transportkosten zu sehen.⁶⁴

2.4.2.2 Mikropartikelsysteme mit Bentonit

Bei den Kombinationen aus Polymer und Bentonit gibt es ebenfalls zwei unterschiedliche Systeme. Das eine ist das Organopol[®]-, das andere das Hydrocol-System. Beide werden von Ciba Spezialitätenchemie auf dem Markt angeboten.

Um es gleich deutlich zu machen: Das Organopol-System ist kein eigentliches Mikropartikelsystem. Bei diesem wird der Bentonit zu dem Dickstoff hinzugegeben und anschließend ein hochmolekulares Polymer, meist PAM, hinzugefügt. Das Wirkprinzip basiert sowohl auf der Fähigkeit des Bentonits Störstoffe zu adsorbieren, als auch seine Verbrückungswirkung, so dass man hier von Netzwerkflockung spricht.⁵⁹ Daher werden solche Systeme insbesondere bei stark mit Störstoffen belasteten Systemen wie z.B. TMP, CTMP und DIP verwendet.

Über dieses System soll hier aber nicht weiter gesprochen werden, da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf dem Hydrocol-System liegt, in dem Bentonit als Mikropartikelkomponente wirkt.

Bentonit zählt zu den Tonmineralien. Sein Hauptbestandteil ist der Montmorillonit (Abbildung 14). Auch wenn die chemische Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Rohstoffs stark variieren kann, so ist er doch hauptsächlich aus Aluminiumsilikat zusammengesetzt und gehört zu der Klasse der Schichtsilikate. Als Gegenionen treten sowohl Natrium als auch Calcium auf.⁶⁵ Für den Einsatz als Papierhilfsmittel wird der Bentonit zuvor alkalisch aktiviert und anschließend werden durch hohe Scherung die Schichten gespalten, um eine große Oberfläche zu erhalten. Wenn der Bentonit auf diese Art behandelt wurde, kann er eine aktive spezifische Oberfläche von 700-800 m²/g erreichen. Die Dimensionen der Teilchen sind dann ungefähr 300 nm Länge, 100 nm Breite und eine Höhe von 1nm. Im allgemeinen geht man davon aus, dass Bentonit sowohl positive als auch negative Ladungen auf seiner Oberfläche hat, wobei sich die positiven an den Kanten und die negativen auf den Flächen befinden.⁶⁶ Diese Vermutung ist aber bisher nicht experimentell bewiesen worden.

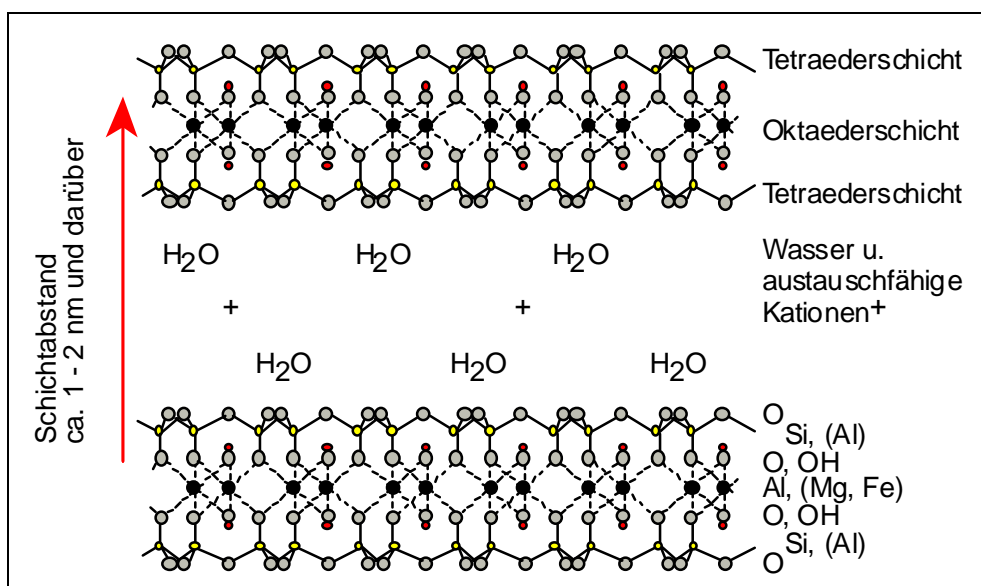


Abbildung 14: Montmorillonit-Schichtgitter in idealisierter Darstellung^{67, 68}

2.4.2.3 Weitere Mikropartikelsysteme

Neben den beiden, in den vorherigen Abschnitten besprochenen, etablierten Mikropartikelsystemen gibt es noch andere Arbeiten auf diesem Gebiet.

Mönch et al. schlagen die Verwendung von mit PEI-dispergiertem Calciumcarbonat in Kombination mit anionischem Polyacrylamid als Retentionssystem vor. Diese Kombination zeigte besonders beim Wiederaufschlagen große Vorteile gegenüber Ein-

komponentensystemen. Dabei bleibt ein sehr großer Teil des Calciumcarbonats an den Fasern fixiert und wird bei erneuter Blattbildung wieder in diese eingebaut, ohne dass weitere Retentionsmittel hinzugefügt werden müssen.⁵³

Einen völlig neuen Weg sind Ono und Deng bei ihren Untersuchungen gegangen.^{69,70} Dabei werden durch Emulsionspolymerisation eine Reihe von kationischen Mikropartikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen und Ladungsdichten synthetisiert. Die durchgeführten Untersuchungen mit PCC oder Titandioxid und Faserstoff zeigten, dass diese kationischen Mikropartikel allein nur wenig wirksam sind. In Verbindung mit APAM gelang es jedoch, eine sehr wirksame Kombination zu erhalten. Es zeigte sich hier auch, dass die Retentionsleistung am größten ist, wenn die Mikropartikelkomponente kleiner als 100 nm ist und vor dem APAM der Faserstoffsuspension hinzugefügt wird. Als ähnlich wirksam zeigte sich auch die Kombination aus kationischer Mikropartikelkomponente und CPAM.

In einem Patent beanspruchen Honig et al. Rechte an einem weiteren Mikropartikel-system. Dabei werden synthetisch hergestellte ionische, wasserunlösliche polymere Mikrokügelchen in Kombination mit ionischen synthetischen Polymeren oder mit ionischen Polysacchariden oder löslichen Aluminiumverbindungen zusammen eingesetzt. Die Mikrokügelchen sind entweder aus Acrylaten, Acrylamiden und/oder Styrol aufgebaut und haben einen Partikeldurchmesser im ungequollenen, vernetzten Zustand von 750 nm, bzw. 60 nm, wenn sie nicht vernetzt sind. Sie entfalten ihre Wirksamkeit aber erst in Kombination mit den gegennamig geladenen Polymeren.^{71, 72, 73}

In einem weiteren Patent ist eine Kombination aus kationischer Stärke mit einer anionischen Mikropartikelkomponente beschrieben. Hierbei handelt es sich aber um ein anorganisches Oligomer, das aus Titansulfat erhalten wird.⁷⁴

Rushmere beschreibt ein System, bei dem APAM mit einem speziell modifizierten kationischen Kieselol zusammen eingesetzt wird. Das Kieselol hat eine Partikelgröße von 3-30 nm. Es wird durch Beschichtung der Oberfläche eines normalen Kieselols mit Aluminium-Ionen erhalten. In Anwesenheit von Phosphaten, Boraten oder Carbonaten wird dieses Kolloid stabilisiert. In diesem Patent wird aber nichts über die Zugabereihenfolge der Komponenten gesagt.⁷⁵

Ein ähnlicher Prozess wird in einem Patent von Svending beschrieben. Auch hierbei wird ein kationisches Kieselol verwendet. Dort wird es aber mit einem kationischen

Polymer wie kationischem Guar gum bzw. CPAM kombiniert.⁷⁶

Ovenden et al. stellen in ihren Veröffentlichungen ebenfalls ein neues Mikropartikel-system vor, indem ein kationisch modifiziertes kolloidales Aluminiumoxid die Partikelkomponente ist. Dieses stellt in Kombination mit einem hochmolekularen APAM ein System dar, das sich als sehr widerstandsfähig gegen pH-Änderungen und Scherbeanspruchungen erweist.^{77, 78}

3 Vorgehensweise bei den eigenen Untersuchungen

Für ein besseres Verständnis des Wirkungsmechanismus der Mikropartikelsysteme reichen die praktischen Erkenntnisse, die man auf Papiermaschinen gesammelt hat, nicht aus. Zum einen liegt das an den schlecht charakterisierten Stoffsystemen, zum anderen an den unterschiedlichen Bauweisen der Maschinen, die einen direkten Vergleich der einzelnen Ergebnisse unmöglich machen, da die physiko-chemischen Wechselwirkungen durch andere Effekte (u.a. Scherbedingungen) überlagert werden.

Allerdings wurde auch schon eine Reihe sehr grundlegender Untersuchungen zur Wirkungsweise von Mikropartikelsystemen durchgeführt, die zu vielen Erkenntnissen bezüglich der Eigenschaften von Bentonit oder Kieselolen geführt haben.^{79, 80, 81, 82} Auch wenn diese Untersuchungen wichtige Beiträge zum Verständnis der Mechanismen geliefert haben, so können sie doch viele praktische Ergebnisse nicht erklären.

In dieser Untersuchung sollte deshalb ein anderer Weg gegangen werden. Anhand von vereinfachten Stoffsystemen (Kiefern-/ Fichtensulfatzellstoff, TMP) sollte die Wirksamkeit dieser Systeme betrachtet und Faktoren untersucht werden, die deren Wirksamkeit beeinflussen. Dazu sollten zuerst die üblichen Labormethoden zur Bestimmung der Füllstoffretention mittels DDJ und der Entwässerungsgeschwindigkeit mittels einer modifizierten Schopper-Riegler-Apparatur angewendet werden. Diese Methoden bieten die Möglichkeit, wichtige Teilvorgänge der auf der Papiermaschine ablaufenden Prozesse im Labor zu simulieren. Ein großer Teil der eigenen Untersuchungen bestand aber in der Bestimmung des Flockungszustandes. Dabei kamen zwei unterschiedliche Messprinzipien zum Einsatz, die in den jeweiligen Kapiteln genauer beschrieben werden. Der Vorteil der Flockungsmessungen gegenüber der Bestimmung der Retention bzw. der Entwässerung liegt darin, dass es sich dabei um eine direkte Messgröße handelt. Bei der Retention und Entwässerung wird die Wirksamkeit der Polymeren bzw. Partikel entweder über die Retention von Füll- und Feinstoffen oder über die Geschwindigkeit der Entwässerung bestimmt. Es ist in beiden Fällen eine interne Mess-Sonde (Füllstoff oder Wasser) erforderlich, die auf den Flockungszustand und damit auf die Wirksamkeit der Additive Rückschlüsse zulässt. Bei der Bestimmung der Flockung wird direkt der Einfluss der Hilfsmittel auf den Prozess bestimmt.

Anschließend sollten die oben genannten nasschemischen Messwerte mit den Flo-

3 Vorgehensweise bei den eigenen Untersuchungen

ckungswerten verglichen werden. Darüber hinaus wurden mit den Stoffsystemen Laborblätter gebildet. An ihnen wurden papiertechnische Eigenschaften wie Füllstoffretention, Reißlänge, Porosität und Formation ermittelt. Auf diese Weise sollte der Zusammenhang zwischen der Flockung und den Papiereigenschaften genauer charakterisiert werden, wenn auch die Bildung von Laborblättern und die Charakterisierung deren Eigenschaften im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit dem realen Papierbildungsvorgang immer problematisch ist.

Über diese Untersuchungen hinausgehend waren Betrachtungen der Blattstruktur mit dem Rasterelektronenmikroskop geplant. Dabei können Aussagen über die Füllstoffverteilung erhalten werden.

4 Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen

Um die Füll- und Feinstoffretention im Labor zu ermitteln, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten:

- Bildung von Laborblättern nach Rapid-Köthen
- Untersuchungen mit dem Dynamic Drainage Jar (DDJ)
- Untersuchungen mit dem Dynamic Drainage Analyzer (DDA)

Von den drei Methoden sind die beiden erstgenannten am weitesten verbreitet. Der Dynamic Drainage Analyzer ist eine relativ neue Methode und ist primär zur Bestimmung der Entwässerung entwickelt worden. Darüber hinaus kann man noch durch genaue Kontrolle des Unterdrucks und Analyse des gebildeten Faservlieses Aussagen über Retention und Porosität machen.⁸³

Auch wenn diese Methoden allgemein zur Bestimmung der Retention im Labor verwendet werden, so werden doch zwei unterschiedliche physikalische Phänomene gemessen. Bei Laborblättern und Dynamic Drainage Analyzer wird der Gesamtprozess der Blattbildung und der Retention betrachtet, d.h. die Ergebnisse hängen sowohl von der freien Entwässerung als auch der Filterwirkung des gebildeten Faserstoffvlieses ab.

Die Untersuchungen mit dem Dynamic Drainage Jar, der erstmalig in einer Veröffentlichung von Britt vorgestellt wurde, konzentrieren sich auf den Bereich der freien Entwässerung.⁸⁴ Untersuchungen von Britt und Unbehend haben gezeigt, dass bei einer Entwässerungsrate bis 100 ml innerhalb von 30 s die Bildung eines Faservlieses und dadurch die Retention von Fein- und Füllstoffe durch dieses vermieden werden kann.⁸⁵ In diesem Falle werden die gemessenen Werte für die Retention in erster Linie von den physiko-chemischen Wechselwirkungen der Komponenten der Faserstoffsuspension beeinflusst. Wenn es das Ziel einer Forschungsarbeit ist, ein besseres Verständnis der Wechselwirkungen in Stoffsuspensionen zu erhalten und wie diese beeinflusst werden können, dann ist die Methode der Wahl die Bestimmung der Retention mit dem Dynamic Drainage Jar. Eine genaue Beschreibung der Methode inklusive einer Skizze des Gerätes ist im Experimentellen Teil zu finden (Kapitel 9.2.4). Diese Methode erlaubt es, viele Parameter, die die Retention auf der Papiermaschine beeinflussen, zu simulieren.

In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über die Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen mit dem Dynamic Drainage Jar gegeben werden.

4.1 Voruntersuchungen

Bei den ersten Voruntersuchungen wurde die Wirksamkeit unterschiedlicher polymerer und partikulärer Hilfsstoffe und einzelner Faktoren, die diese beeinflussen, betrachtet. Dabei wurde ermittelt, dass die Konzentration der Hilfsmittel, Elektrolytzugabe und Scherung einen großen Einfluss auf die Wirksamkeit der Systeme haben. Anschließend wurde festgelegt, dass der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den Wechselwirkungen von Mikropartikelsystemen mit unterschiedlichen Faserstoffsystemen liegen soll. Als Mikropartikelsysteme wurden kationisches Polyacrylamid in Kombination mit Bentonit und mit Kieselsol ausgewählt, da dies die üblichen in der Praxis angewandten Kombinationen sind und Voruntersuchungen mit Polyethylenimin nicht sehr vielversprechend waren, wie ein Vergleich der Abbildung 15 mit Abbildung 17 zeigt. Darin wird ersichtlich, dass die Füllstoffretention des CPAM-Systems etwa dreimal so hoch liegt wie für das PEI-System. Ein Teil der Untersuchungen wurde auch mit einem neuen System, bestehend aus CPAM und fragmentierter Stärke, durchgeführt.

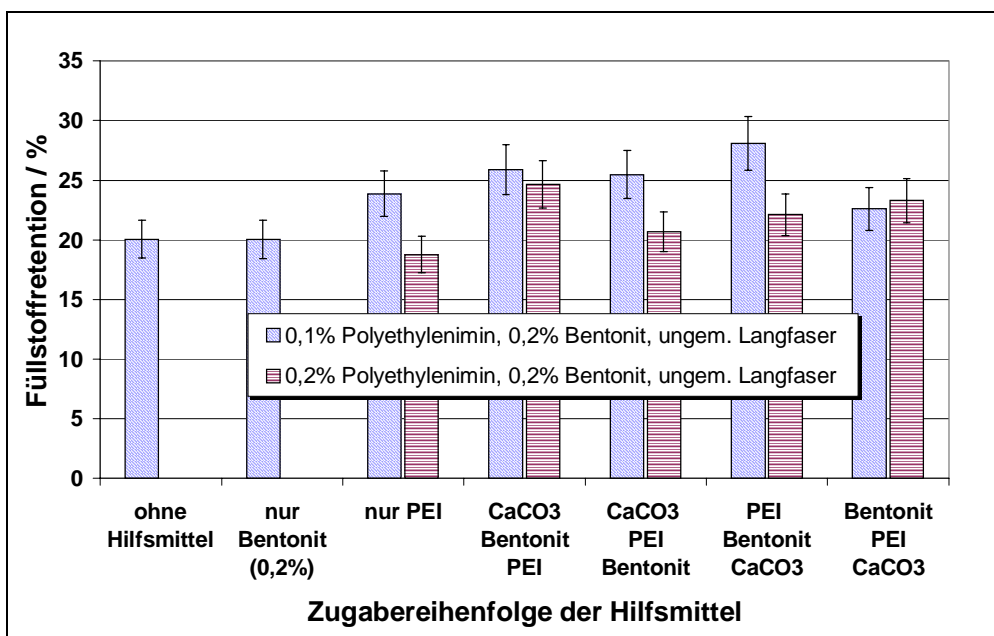


Abbildung 15: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Wirksamkeit des Systems PEI-Bentonit

4.2 Einfluss von Zugabereihenfolge und Faserstoffzusammensetzung

Normalerweise werden die Mikropartikelsysteme in der Reihenfolge

1. kationisches Polymer
2. Mikropartikelkomponente

zugegeben. Aufbauend auf den in der Literatur beschriebenen Modellen und Parameter, die die Wirksamkeit von Mikropartikelsysteme beeinflussen, wurde eine erste Arbeitshypothese zur Wirksamkeit dieser Systeme aufgestellt. Danach ist die Mikropartikelkomponente eine Art Vermittler zwischen Fasern, Polymeren und Füllstoff. Die Partikel sollen dabei den Wirkradius der gelösten Makromoleküle vergrößern, da diese in einem Knäuel vorliegen und somit eine sehr geringe Größe im Vergleich zu den anderen Bestandteilen der Stoffsuspension aufweisen.⁸ Es wurde also die Hypothese aufgestellt, dass die Mikropartikelkomponente als eine Art aktiver Füllstoff wirkt.

Da technischer Zellstoff ebenfalls feine Teilchen (Feinstoff) enthält, sollte zuerst geklärt werden, ob diese Zellstoffbestandteile schon in dem o.g. Sinne wirken können. Hierzu wurden Vergleichsversuche mit Zellstoff durchgeführt, der vom Feinstoff befreit worden war (Langfaserfraktion).

4.2.1 Gewinnung der Langfaserfraktion des Zellstoffes

Bevor diese Untersuchungen durchgeführt werden konnten, musste zuerst ein Faserstoff hergestellt werden, der praktisch keine Feinstoffbestandteile mehr enthält. Diesen kann man im Labor durch eine Fraktionierung des Faserstoffs mit einer Kombination aus Haindl-Fraktionator und McNett-Gerät erhalten. Eine Beschreibung der Methode ist im Experimentellen Teil zu finden (Kapitel 9.2.2).

Bevor die so hergestellten Langfaserfraktionen eingesetzt wurden, sollte zuerst überprüft werden, ob es durch die Fraktionierung gelungen ist, den Feinstoff von den Langfasern zu trennen. Dazu wurde die Faserlängenverteilung in den unterschiedlichen Faserstoffen mit Hilfe des Kajaani-Gerätes betrachtet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 16 gezeigt.

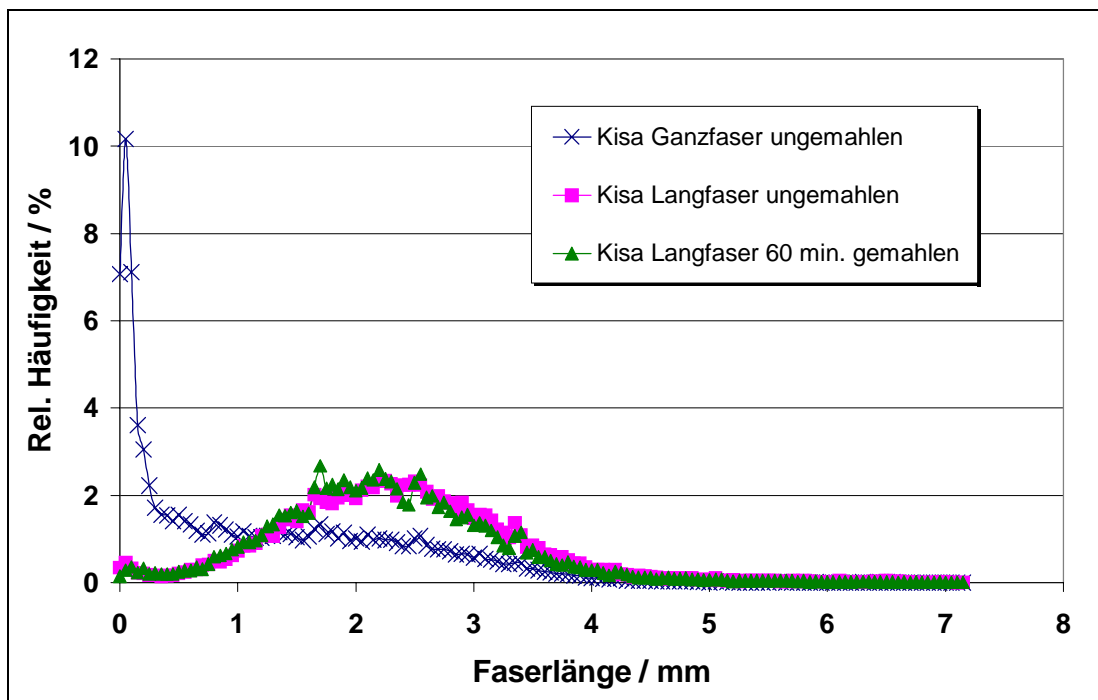


Abbildung 16: Darstellung der Faserlängenverteilung für unterschiedlich behandelte Zellstoffe

Wie man in dieser Abbildung erkennen kann, nimmt durch die Fraktionierung der Anteil der Bestandteile mit kurzer Faserlänge deutlich ab. Dies ist auch bei dem feinstoffreichen Zellstoff gelungen, der zuvor 60 min gemahlen wurde. Es war also möglich reine, Langfaserstoffe zu erhalten, die dann in den folgenden Untersuchungen eingesetzt werden konnten.

4.2.2 Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Faserstoffzusammensetzung und Zugabereihenfolge der Additive

In Abbildung 17 sind die Werte für die Füllstoffretention bei einem nur aus der Langfaserfraktion bestehenden Faserstoff und einem Mikropartikelsystem aus CPAM und Bentonit zu sehen. Unter den zugehörigen Säulen sind die eingesetzten Komponenten und deren Zugabereihenfolge angegeben. Erkennbar ist die Verschlechterung der Füllstoffretention beim Übergang von dem CPAM- Einkomponentensystem zu dem CPAM/ Bentonit- System. Auffälligerweise nimmt die Retention besonders stark ab, wenn der Füllstoff zum Schluss dazugegeben wird.

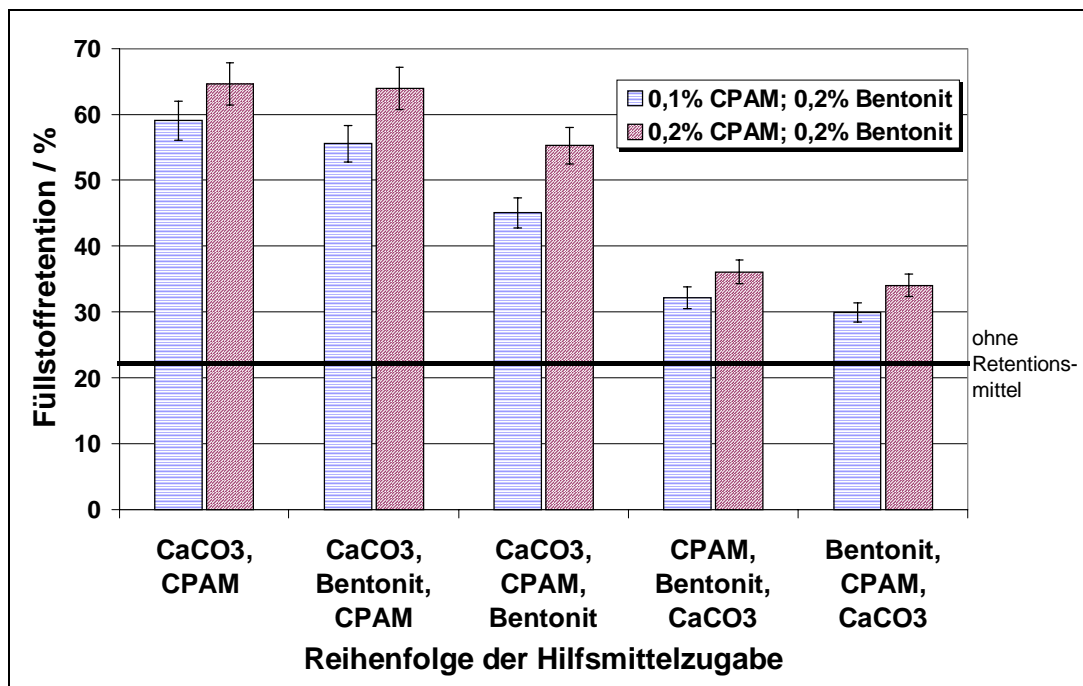


Abbildung 17: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die Füllstoffretention im System CPAM/ Bentonit bei Verwendung von Kisa-Langfaserfraktion (DDJ, 500 min^{-1} , Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Dieses zunächst unerwartete Ergebnis gibt erste Hinweise auf einen möglichen Retentionsmechanismus: Entscheidend ist der Zugabezeitpunkt des kationischen Polymeren. Findet dieses in der Suspension sowohl Fasern als auch Füllstoffpartikel vor, bindet es vorwiegend an die Fasern sowie gleichzeitig teilweise an den Füllstoff und fixiert diesen dadurch. Wenn das Polymere einmal an der Faser adsorbiert ist, kann es nachträglich zugesetzten Füllstoff viel schlechter binden. Bentonit steht in diesem System in Konkurrenz zum Füllstoff und belegt Bindungspositionen am Polymere, so dass weniger Füllstoff fixiert werden kann.

Aus diesem Ergebnis kann man zwei Schlüsse ziehen:

1. Die Wirksamkeit von Mikropartikelsystemen wird stark durch die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten beeinflusst. Dieses Verhalten wird auch an praktischen Systemen gefunden. Dadurch wird deutlich, dass es wichtig ist, die optimalen Dosierstellen an der Papiermaschine zu ermitteln.
2. Die alleinige Anwesenheit von Langfaserstoff ist nicht ausreichend, damit ein Mikropartikelsystem seine volle Wirksamkeit entfalten kann.

Wenn man aber das Faserstoff-System verändert, erhält man andere Ergebnisse. Abweichend von dem ersten, sehr einfach zusammengesetzten System wurde im Folgenden der unfraktionierte Faserstoff eingesetzt. Dessen Feinstoffanteil lag bei 6,5 % (Teilchendurchmesser kleiner als 76 μm). Zusätzlich wurde Natriumchlorid als Elektrolyt verwendet, um eine bestimmte Ionenstärke im Suspensionswasser, charakterisiert durch die Leitfähigkeit, einzustellen. Dieser Weg wurde gewählt, um eventuelle Einflüsse der Leitfähigkeit auf die Wirksamkeit der Retentionssysteme zu eliminieren. Bei diesen Untersuchungen wurde die Zugabereihenfolge folgendermaßen konstant gehalten:

1. Calciumcarbonat
2. CPAM
3. Bentonit

Die Drehzahl des DDJ betrug bei dieser Versuchsreihe jeweils 500 min^{-1} .

In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass bei Verwendung von ungemahlenem Langfaserzellstoff nur ein geringer Unterschied in der Füllstoffretention beim Übergang von einem Einkomponentensystem zu einem Mikropartikelsystem feststellbar ist. Bei Verwendung von Langfaserzellstoff, der zuvor 60 min gemahlen wurde, und bei unfraktioniertem Zellstoff findet man dagegen einen deutlichen Anstieg der Füllstoffretention beim Übergang zum Mikropartikelsystem. Auch bei alleinigem Einsatz von kationischem Polyacrylamid ist ein solcher Anstieg der Füllstoffretention bei Änderung des Zellstoffs festzustellen. Bei Verwendung eines Mikropartikelsystems ist dieser Anstieg aber deutlicher.

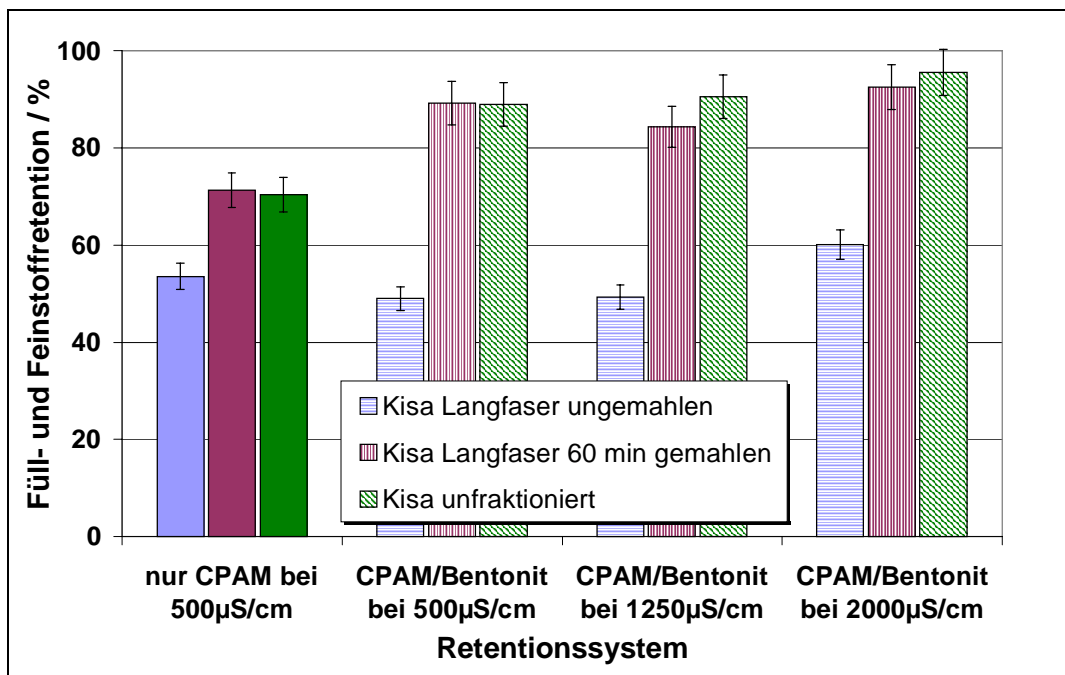
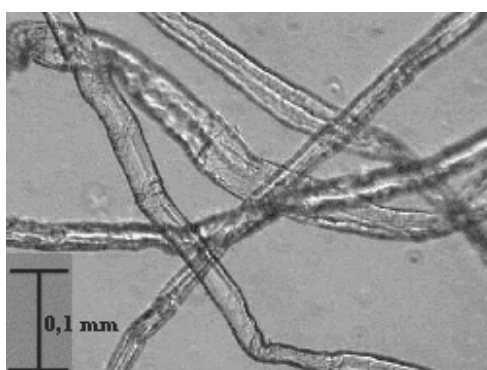


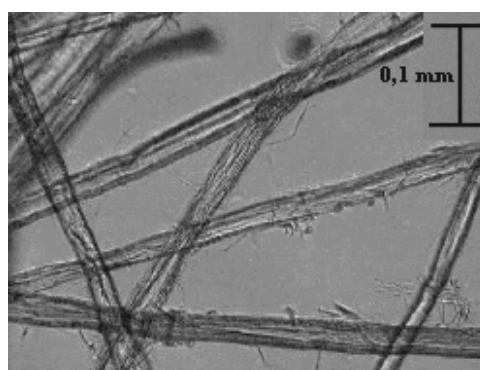
Abbildung 18: Einfluss der Faserstoffzusammensetzung auf die Füllstoffretention (DDJ, 500 min⁻¹, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Deutlich wird in jedem Fall die verstärkende Wirkung durch den Feinstoff. Offensichtlich ist es aber für die Wirksamkeit von Mikropartikelsystemen nicht von entscheidender Bedeutung, ob der Feinstoff in freier Form, oder aber in Form von defibrillierten Fasern, also gebunden, vorliegt. Es ist aber extrem wichtig, dass mindestens eines von beiden vorhanden ist.

Die Veränderung der Langfaserfraktion durch Mahlung ist in Abbildung 19 zu sehen.



Langfaserfraktion eines ungemahlenen Kiefersulfatzellstoffs



Langfaserfraktion eines 60 min. gemahlenen Kiefersulfatzellstoffs

Abbildung 19: Mikroskopbilder der Langfaserfraktionen

Auf der rechten Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächen der Fasern rauer geworden sind. Man kann diese Defibrillierung als eine Art gebundenen Feinstoff ansprechen. Dadurch ist dann auch die ähnliche Wirksamkeit wie diejenige des freien Faser-Feinstoffes verständlich.

Nachdem die Bedeutung des Feinstoffes für die Wirksamkeit der Retentionssysteme erwiesen war, sollte auch noch betrachtet werden, ob die Art des Feinstoffes eine Rolle für die Wirksamkeit spielt.

Hinsichtlich der optischen und mechanischen Papiereigenschaften wurde gefunden, dass diese durch die Anwesenheit von Feinstoff häufig verbessert werden können. Eine neuere Untersuchung auf diesem Gebiet hat aber auch gezeigt, dass die Art des Feinstoffes eine entscheidende Rolle spielt. Dabei wurde durch optische Bildanalyse zwischen fibrillären und flockigen Feinstoffen unterschieden. Insbesondere die fibrillären Feinstoffe waren von entscheidender Bedeutung für die Papiereigenschaften.⁸⁶ Diese Unterscheidung des Feinstoffes in zwei Gruppen mit unterschiedlichem Formcharakter ist auch schon früher von Brecht et al. getroffen worden.⁸⁷ Dabei wurden die fibrillären Bestandteile als Schleimstoff und die flockigen als Mehlstoff angesprochen. Der Mehlstoff hat eine geringe spezifische Oberfläche und kann so wenig zu den Faser-Faserbindungen beitragen. Er kann sich aber passiv zwischen die Fasern einlagern und mindert somit die Festigkeitseigenschaften. Schleimstoff dagegen ist äußerst flexibel und fähig Bindungen auszubilden, womit er dadurch die Papierfestigkeit verstärkt. Er hat auch eine größere spezifische Oberfläche.

In den hier betrachteten Untersuchungen wurde diese detaillierte Unterscheidung nicht getroffen. Zu Vergleichszwecken wurde vielmehr die ungemahlene Langfaserfraktion eines Kiefersulfat-Zellstoffs (Kisa) mit Feinstoff aus Holzstoff (TMP) gemischt, der abweichend vom Zellstoff-Feinstoff einen hohen Ligninanteil hat.

In Abbildung 20 sind die Ergebnisse für die Untersuchungen dargestellt. Dabei wurde der TMP- Feinstoff so zudosiert, dass dessen Anteil wie beim unfraktionierten Kiefersulfatzellstoff etwa 6% betrug. Man erkennt deutlich, dass die Füllstoffretention praktisch unabhängig von der Art des Feinstoffes ist. Die Unterschiede liegen im Rahmen des messtechnisch bedingten Fehlers. Für die Retention scheint es also keine Rolle zu spielen, ob der Feinstoff ligninhaltig oder ligninfrei ist.

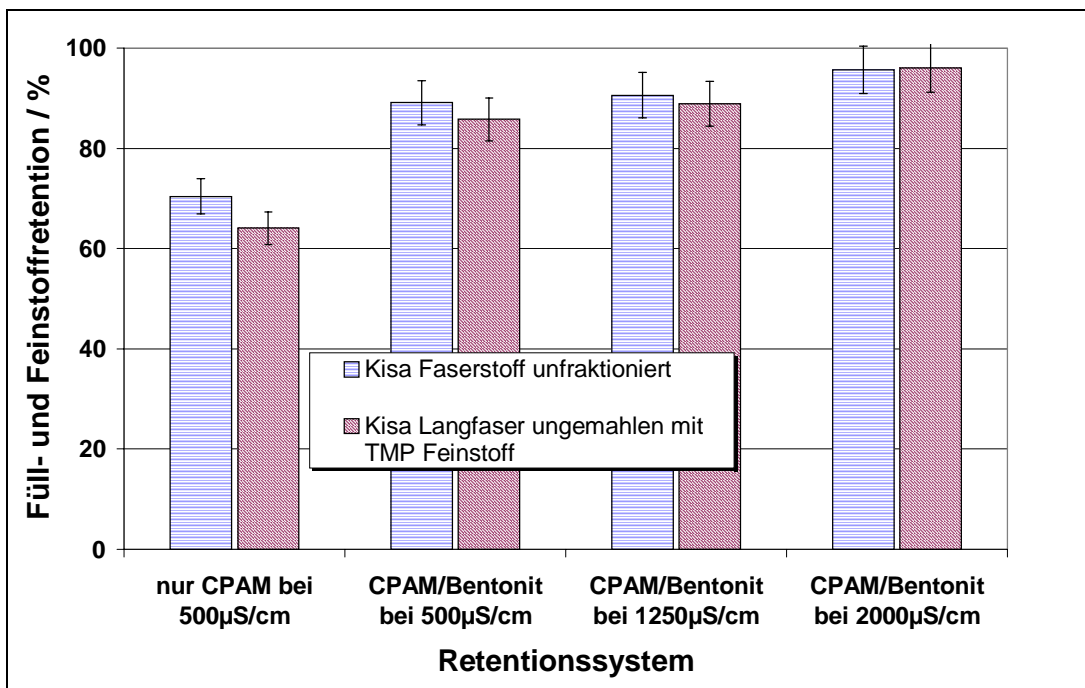


Abbildung 20: Einfluss der Faserstoffzusammensetzung auf die Füllstoffretention
(DDJ, 500 min⁻¹, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Die erhaltenen Ergebnisse ließen die Vermutung zu, dass auch der Feinstoff als eine Komponente eines besonderen Retentionssystems betrachtet werden kann. Davon abgeleitet wurde die Frage, ob durch gezielte Zugabe des Feinstoffes an einer anderen Stelle der Dosierfolge dessen Wirksamkeit noch erhöht werden kann. Dazu wurde, wie in Abbildung 21 dargestellt, eine Feinstoffsuspension, CPAM, Bentonit und Calciumcarbonat in unterschiedlichen Reihenfolgen zu dem Faserstoff, bestehend aus der ungemahlene Langfaserfraktion eines Kisa-Zellstoffs, hinzugefügt.

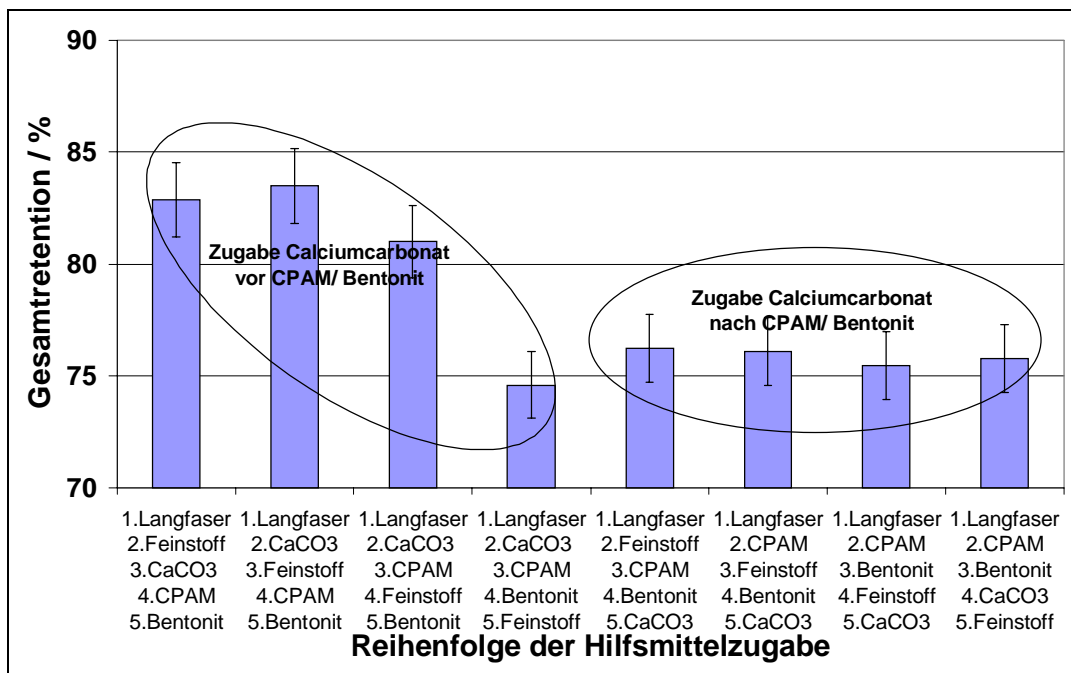


Abbildung 21: Feinstoff als Komponente eines Retentionssystems (DDJ, 1000 min⁻¹, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff, Kisa Langfaserfraktion, Kisa Feinstoff)

Die erhaltenen Ergebnisse kann man grob in zwei Gruppen unterteilen: Bei der ersten wird die Calciumcarbonatsuspension vor dem eigentlichen Retentionssystem hinzugefügt. Dabei findet man auch, dass die Füll- und Feinstoffretention durch die Zugabereihenfolge des Feinstoffes beeinflusst wird. Deutlich zu erkennen ist dabei, dass die Zugabereihenfolge, die den üblichen Verhältnissen auf der Papiermaschine entspricht, die besten Resultate liefert. Bei der zweiten Gruppe wird die Calciumcarbonatsuspension nach dem Retentionssystem hinzugefügt und die Dosierreihenfolge der anderen Komponenten hat kaum einen Einfluss auf die Retention, was als Bestätigung der oben gefundenen Ergebnisse aufgefasst werden kann.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse und die Berücksichtigung der Größenordnungen der Partikel und gelösten Bestandteile in der wässrigen Phase führen zu der Formulierung eines modifizierten Modells der Flockenbildung nach dem Mechanismus einer erweiterten Brückenbildung. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 22 dargestellt.

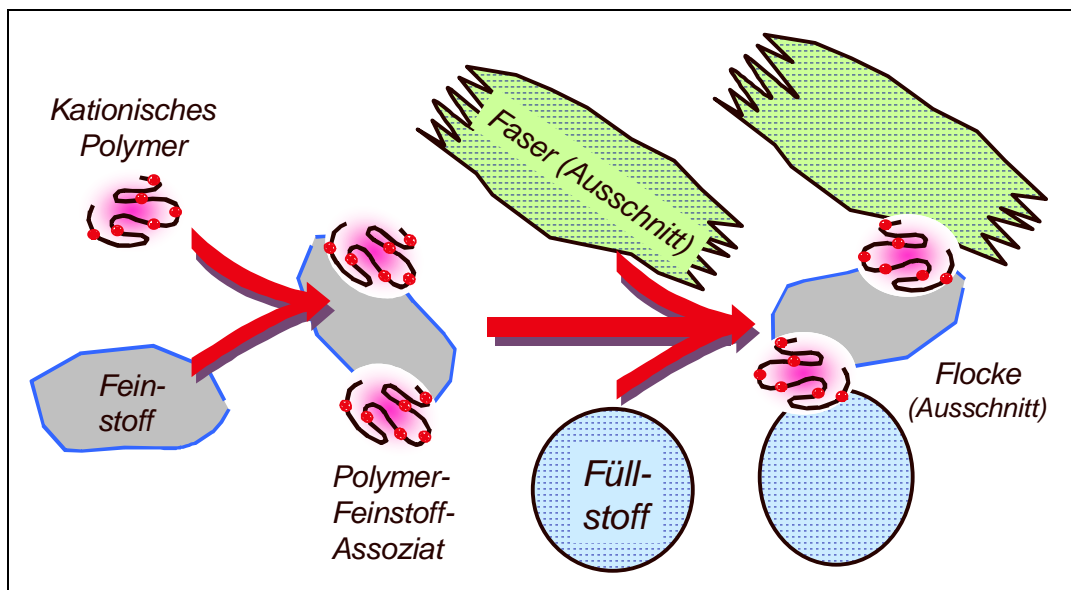


Abbildung 22: Schematische Darstellung des modifizierten Modells der Brückenbildung (nicht maßstäblich)

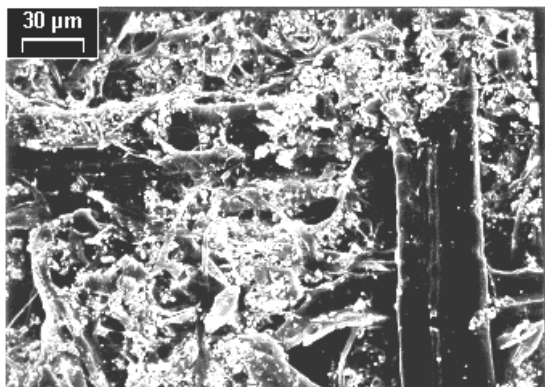
Nach dieser Modellvorstellung wird das kationische Polymer zuerst an den Feinstoff angelagert. Dabei entstehen aus Polymer und Feinstoff Assoziate, die man sich als haarige Bälle oder auch als Kraken vorstellen kann. Bei diesen bilden die Feinstoffteilchen den Kern, an den die Polymere über gewisse Kettenabschnitte angelagert sind. Andere Teile der Polymerkette reichen in die wässrige Phase und treten in Wechselwirkung mit anderen Komponenten der Suspension. Diese Polymer-Feinstoff-Assoziate haben einen wesentlich größeren Wirkradius als die Polymeren allein. Auf diese Weise können sie zwischen den einzelnen Komponenten der Suspension leichter verbrückend wirken. Man kann diesen Mechanismus in Einklang mit der üblichen Terminologie als einen extended-bridging-Mechanismus bezeichnen.

In Abbildung 22 wurden der besseren Anschaulichkeit halber die Polymerknäuel im Verhältnis zu den Feinstoffteilchen wesentlich größer dargestellt als sie in Wirklichkeit sind.

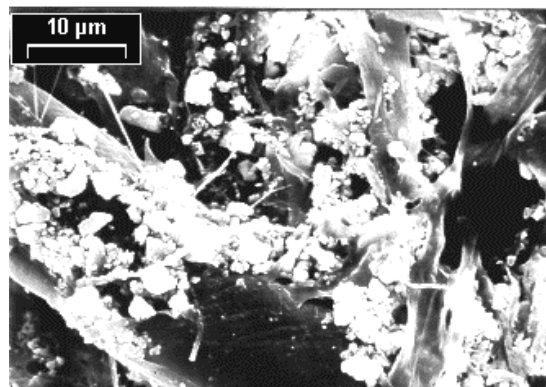
Wenn der so vorgeschlagene Mechanismus der Flockenbildung und damit der Retention von Füllstoffen richtig ist, dann müsste dies auch in Blättern nachzuweisen sein. Es würde nämlich bedeuten, dass die Füllstoffe hauptsächlich in Verbindung mit den Feinstoffen anzutreffen sind. Deshalb wurden die Füllstoffverteilung in Blättern, die mit unterschiedlichen Retentionssystemen gebildet wurden, durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen charakterisiert.

4 Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen

Diese Aufnahmen sind in Abbildung 23 für ein TMP-Stoffsystem gezeigt und in Abbildung 24 für ein Kiefernulfat-Stoffsystem.



REM-Aufnahme mit CPAM-Kieselsol als Retentionssystem und TMP als Faserstoff

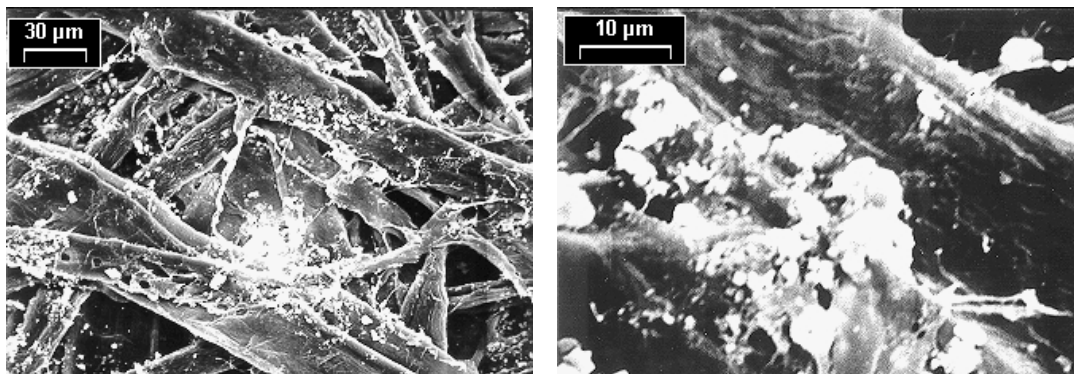


REM-Aufnahme mit CPAM-frag. Stärke als Retentionssystem und TMP als Faserstoff

Abbildung 23: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Retentionssysteme mit TMP 45 SR als Faserstoff

Anhand der Bilder erkennt man deutlich, dass die Füllstoffe ausschließlich an den Feinstoffen bzw. an den defibrillierten Bereichen der Langfasern angelagert sind. Die nicht defibrillierten Bereiche der Langfaserfraktion sind praktisch frei von Füllstoffen. Dieses Verhalten kann auch nicht alleine mit der größeren spezifischen Oberfläche des Feinstoffs erklärt werden, da man ansonsten zumindest eine einfache Adsorptionsschicht von Füllstoffen an den Langfasern finden müsste. Da dies nicht der Fall ist, wird somit der vorgeschlagene Mechanismus des extended-bridging, wie er in Abbildung 22 gezeigt wurde, deutlich gestützt.

Das Verhalten mit Kiefernulfatzellstoff ist in Abbildung 24 gezeigt.



REM-Aufnahmen mit CPAM als Retentionssystem und Kisa 23SR als Faserstoff

REM-Aufnahmen mit CPAM-Bentonit als Retentionssystem und Kisa 23SR als Faserstoff

Abbildung 24: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Retentionssysteme mit Kisa-Zellstoff 23 SR als Faserstoff

Ein weiteres Indiz für die Korrektheit der vorgeschlagenen Modellvorstellung sind die Adsorptionsisothermen des CPAMs an den unterschiedlichen Bestandteilen der Faserstoffe. Diese Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 25 gezeigt.

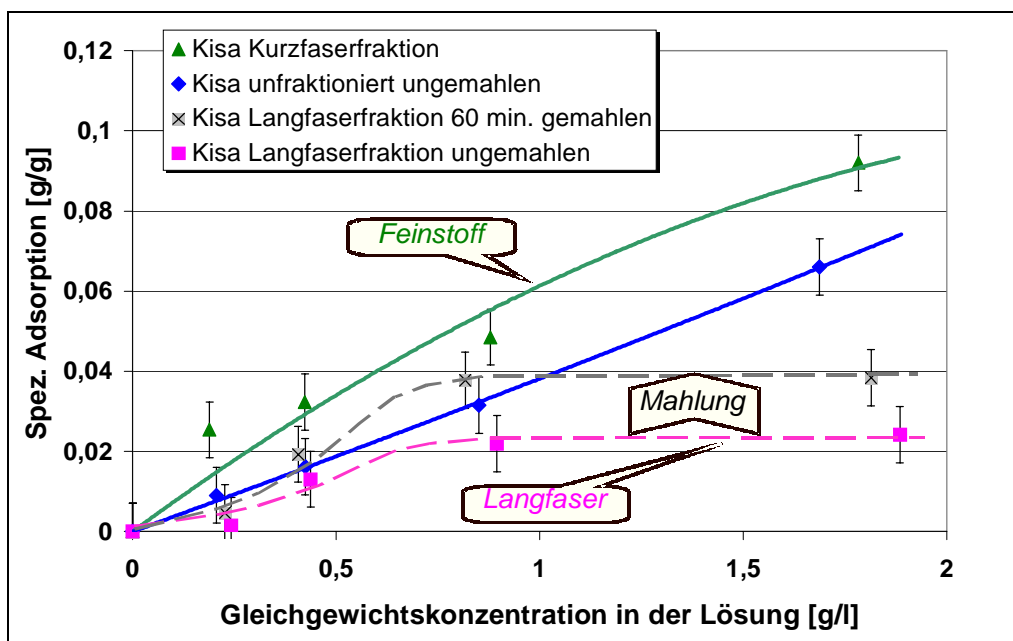


Abbildung 25: Adsorptionsisothermen von CPAM an verschiedenen Bestandteilen des Kisa-Faserstoffes

Es ist deutlich zu erkennen, dass die spezifische Adsorption am Feinstoff am größten ist und in diesem Konzentrationsbereich noch keine Sättigung erreicht wurde. Auch ist der Anstieg dieser Isothermen am größten.

Die beiden Isothermen für die Langfaserfraktionen erreichen in dem hier betrachteten

Konzentrationsbereich schon ihre Sättigung. Ebenfalls erkennbar ist der Anstieg der maximalen spezifischen Adsorption durch vorherige Defibrillierung der Fasern.

Die Adsorptionsisotherme für den unfraktionierten Zellstoff liegt zwischen denen der Langfaserfraktion und des Feinstoffes. Auch bei dieser Isotherme wird in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich keine Sättigung erreicht.

Durch diese Ergebnisse wird nochmals deutlich gezeigt, warum der Feinstoff eine so herausragende Bedeutung für die Wirkung von Retentionssystemen hat. Er ist in der Lage, größere Mengen an kationischem Polymer anzulagern. Durch die geringe Größe der Teilchen haben sie auch eine höhere Beweglichkeit und können so besser in Wechselwirkung mit dem Füll- und Faserstoff treten.

4.3 Einfluss von Scherkräften auf die Retention im System CPAM-Bentonit

Wie schon oben erwähnt, ist die Bestimmung der Retention mit dem Dynamic Drainage Jar eine gute Methode, die Scherkräfte, wie sie auf der Papiermaschine auftreten, zu simulieren. Bekanntermaßen haben diese einen großen Einfluss auf die Wirksamkeit von Retentionssystemen. Dies sollte auch für die Mikropartikelsysteme überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt.

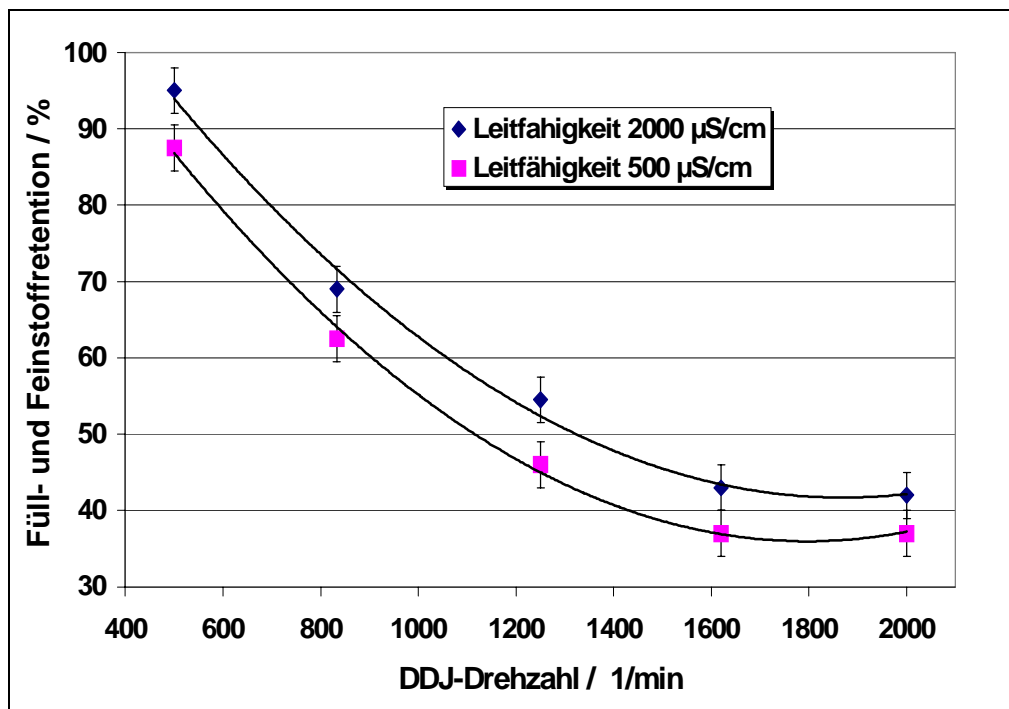


Abbildung 26: Einfluss der Scherung auf die Füll- und Feinstoffretention (System 0,1 % CPAM + 0,2 % Bentonit, Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Es fällt auf, dass die Füllstoffretention mit steigender Scherung stark abnimmt. Bei einer Scherung von 2000 Umdrehungen pro Minute beträgt die durchschnittliche Füllstoffretention nur noch 40 %. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die hier angewandten Scherraten besonders hoch lagen. Nach Kerekes hat man bei einer DDJ- Drehzahl von 1000 min^{-1} etwa die Scherbedingungen, die man auf einer normalen Papiermaschine mit einer Laufgeschwindigkeit von 1000 m/min vorfindet.⁸⁸

Dieses Ergebnis ist auf dem ersten Blick verwunderlich, da ein Vorteil der Mikropartikelsysteme deren geringere Scherempfindlichkeit sein soll. Man muss aber dazu feststellen, dass hier ein Problem der Untersuchungen mit dem DDJ auftritt. Die komplette Versuchsdurchführung findet normalerweise bei einer konstanten Rührergeschwindigkeit statt. Dies entspricht aber nicht der Situation, wie man sie auf der Papiermaschine findet. Dort wird die Faserstoffsuspension beim Einsatz von Mikropartikelsystemen meist direkt nach der Zugabe des Polymeren stark geschert. Anschließend wird die Mikropartikelkomponente nach der letzten starken Scherung hinzugefügt. Daher lag die Überlegung nahe, dieses Verhalten auch mit dem DDJ zu simulieren, um zu überprüfen, ob man dabei einen Unterschied zwischen Mikropartikel-

4 Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen

und Einkomponentensystem feststellen kann. Dazu wurden zwei unterschiedliche Scherprogramme angewendet. Bei dem Ersten wird die Polymerlösung zur Faserstoffsuspension hinzugefügt und 2 min bei der auf der in Abbildung 27 auf der Abszisse angegebenen Drehzahl geschert. Anschließend wird die Mikropartikelkomponente hinzugefügt und nach 30 s die Stoffsuspension bei der gleichen Drehzahl abgelassen. Bei dem zweiten Scherprogramm wird, wie beim ersten, die Stoffsuspension bei der auf der Abszisse angegebenen Drehzahl 2 min geschert (Abbildung 28). Anschließend wird die Mikropartikelkomponente hinzugefügt und die Drehzahl auf 500 min^{-1} reduziert und nach 30 s die Stoffsuspension abgelassen.

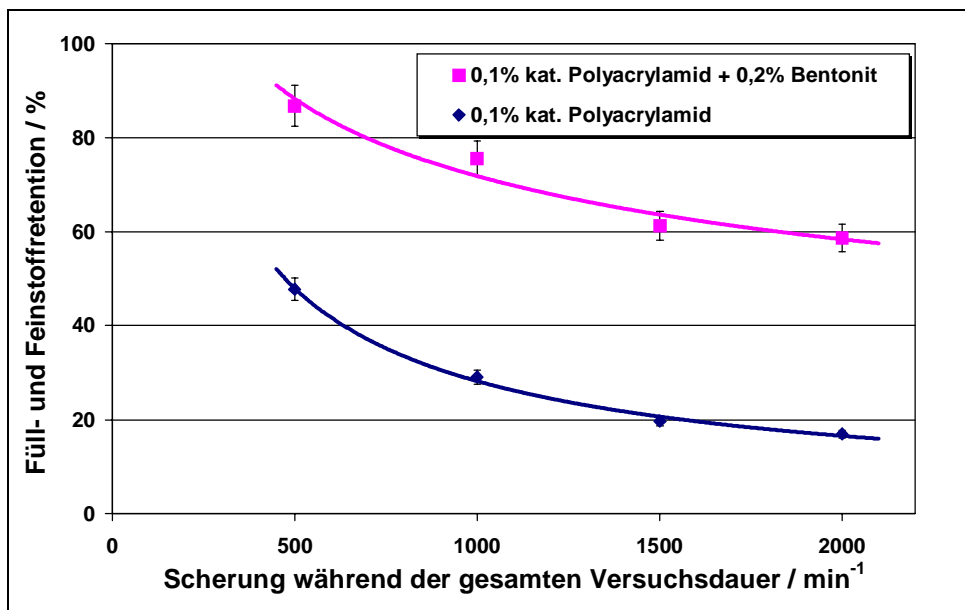


Abbildung 27: Einfluss des Scherprogramms auf die Füllstoffretention: bei konstanter Scherung während der gesamten Versuchsdurchführung (Kisa 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

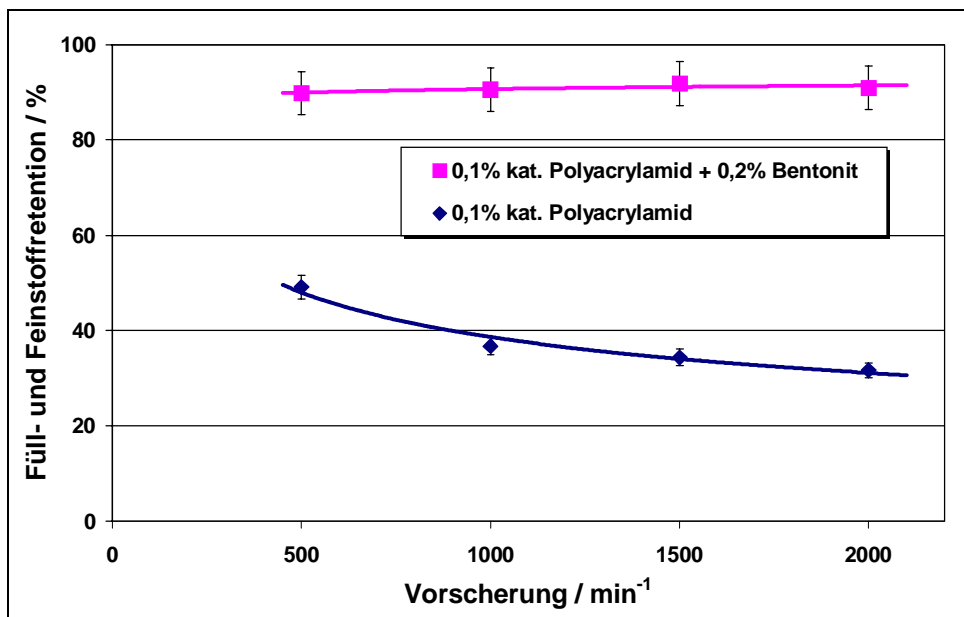


Abbildung 28: Einfluss des Scherprogramms auf die Füllstoffretention: Vorscherung wie auf der Abszisse angegeben, Ablassen bei 500 min^{-1} (Kisa 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

In Abbildung 27 sieht man, dass die Füll- und Feinstoffretention sowohl für das Einkomponenten- als auch für das Mikropartikelsystem mit zunehmender Scherbelastung abnimmt, auch wenn das Niveau für beide unterschiedlich ist. Anders sind die Verhältnisse, wenn man ein realistischeres Scherprogramm anwendet (Abbildung 28). Man erkennt wieder die Abnahme der Retention mit zunehmender Scherbelastung für das CPAM-Einkomponentensystem. Auch wenn diese flacher verläuft als zuvor, so beobachtet man doch immerhin eine Abnahme um etwa 20 Prozentpunkte in dem hier betrachteten Bereich. Im Gegensatz dazu verändert sich die Füll- und Feinstoffretention des Mikropartikelsystems nicht bei Erhöhung der Drehzahl. Sie bleibt praktisch konstant bei einem Wert von 90 %.

Wenn kationisches Polyacrylamid zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt wird, dann adsorbiert es unter diesen Scherbedingungen sehr schnell auf den Fasern. Durch die teilweise Umladung der Fasern und die Länge der Polymerketten an der Faseroberfläche können sich Brückenbindungen zwischen Fasern, Fein- und Füllstoffen ausbilden, wie es in dem modifizierten Modell der Brückenbildung in Abbildung 22 vorgeschlagen wurde. Dabei entstehen Flocken aus diesen Komponenten. Durch weitere Scherkräfte werden diese Flocken wieder zerstört und Füllstoffe wieder von den Fasern entfernt. Nach Untersuchungen einer schwedisch-japanischen Arbeitsgruppe wird

dabei sogar ein Teil der Polymeren, die sowohl an den Fasern als auch an den Füllstoffen adsorbiert waren, durch diese Scherung mechanisch abgebaut. Als Ergebnis erhält man eine durch Größenausschlusschromatografie bestimmte Molmassenverteilung, die zu niedrigeren Werten verschoben ist.^{26, 89} Unabhängig davon hat eine andere Forschergruppe festgestellt, dass die Zerstörung der Polymerketten hauptsächlich in ihrer Mitte stattfindet und man somit etwa eine Halbierung der mittleren Molmasse erhält.²⁷ Dies kann als ein Grund dafür betrachtet werden, dass die Flockung und hiermit die in diesem Fall gemessene Füllstoffretention nicht vollständig reversibel ist, da kürzere Makromoleküle eine geringere Wirksamkeit aufweisen sollen als die langkettigeren.

Ein zusätzlicher Effekt ist die Veränderung der Konformation der adsorbierten Moleküle. Der erste Adsorptionsschritt führt zu locker adsorbierten Molekülknäueln mit großen „loops“ und „tails“, die in der Lage sind, größere Abstände zu Füllstoffteilchen zu überbrücken. Begünstigt durch die Scherung werden die adsorbierten Segmente immer wieder desorbiert und lagern sich in der thermodynamisch günstigeren, an der Oberfläche flach anliegenden Konformation („trains“) ab. In dieser Form können sie aber keine größeren Abstände zu Nachbaroberflächen mehr überbrücken.

Ein mechanischer Abbau der Polymerketten und die initiale Änderung der Konformation der Polymeren findet natürlich auch bei Verwendung eines Mikropartikelsystems statt. Hier wird dann aber durch die Zugabe der zweiten Komponente eine erneute Flockung ausgelöst. Offenbar ist dieses System aber nicht auf die ursprüngliche Länge der Polymerkette angewiesen, um seine Wirksamkeit entwickeln zu können. Dass dies der Fall ist, sieht man daran, dass der Wert für die Füll- und Feinstoffretention konstant beim Startwert bleibt. Hinsichtlich einer möglichen Konformationsänderung könnten die Mikropartikel eine ähnliche Wirkung haben, indem sie sich an die loops anlagern und deren Re-Adsorption an der Faseroberfläche behindern.

Im Hinblick auf den Wirkungsmechanismus des Systems könnten die Beobachtungen so interpretiert werden, dass in diesem Fall die Ladung der Polymeren, aber nicht deren Größe die dominierende Rolle spielt. Man könnte dies durch eine Brücke, die durch die Partikel gebildet wird, erklären. Eine andere Erklärung wäre, dass sich die Mikropartikel zwischen Fasern und Polymeren einlagern und ihnen somit zu einer größeren Reichweite verhelfen. Dieses Phänomen ist zumindest für die Kieselsol-Komponente nachgewiesen worden. In einer Untersuchung von Stemme konnte ge-

zeigt werden, dass die Dicke einer Polymerschicht an einer Siliciumdioxid-Oberfläche, die wie Zellstofffasern negativ geladen ist, zunimmt, wenn man Kieselsol hinzufügt.⁹⁰ Durch die Vergrößerung des Volumens der Polymeren könnten diese dann auch besser verbrückend wirken.

Möglicherweise spielen beide Effekte zusammen, wobei es wahrscheinlich ist, dass die Bentonit-Partikel eher verbrückend wirken und die Wirksamkeit der Kieselsol-Teilchen auf ihrer Eigenschaft beruht, adsorbierten Polymeren ein höheres Volumen zu verleihen.

4.4 Einfluss der Leitfähigkeit auf die Retention im System CPAM-Bentonit

Dass die Leitfähigkeit eine wichtige Rolle bei der Wirksamkeit von Retentionssystemen spielen kann, ist schon längere Zeit bekannt. Dies sollte eigentlich auch für Mikropartikelsysteme Gültigkeit haben, da die Neutralsalze hauptsächlich einen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius der ionischen Polymere haben sollten. Um das zu überprüfen, wurden Untersuchungen an einem Mikropartikelsystem bestehend aus 0,1 % CPAM und 0,2 % Bentonit bei unterschiedlichen Leitfähigkeiten durchgeführt. Für die Leitfähigkeiten wurde ein Bereich ausgewählt, wie man ihn auch üblicherweise auf einer Papiermaschine vorfinden kann. Diese wurden mit Natriumchlorid eingestellt. In Abbildung 29 erkennt man zuerst den schon oben gezeigten starken Einfluss der Scherung auf die Füll- und Feinstoffretention. Der eigentlich hier zu zeigende Einfluss der Leitfähigkeit auf die Retention ist viel schwächer ausgeprägt. Man kann aber erkennen, dass diese mit höherer Leitfähigkeit zunimmt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht der geladenen Teilchen und Makromoleküle durch den Zusatz des Elektrolyts, die so leichter zur Koagulation gebracht werden.

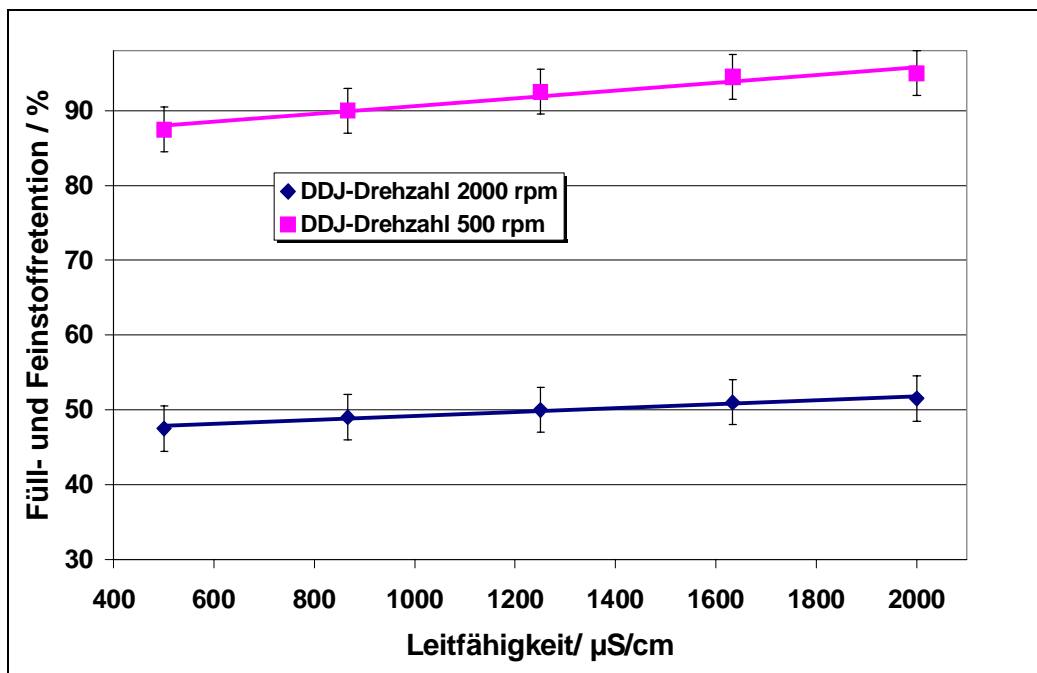


Abbildung 29: Einfluss der Leitfähigkeit auf die Füll- und Feinstoffretention (System 0,1 % CPAM + 0,2 % Bentonit, Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

4.5 Einfluss von Molmasse und Ladung der Polyacrylamide auf die Retention im System CPAM-Bentonit

Die Abhängigkeit der Füll- und Feinstoffretention von der Molmasse des verwendeten kationischen Polyacrylamids bei unterschiedlichen Scherbedingungen ist in Abbildung 30 gezeigt. Die verwendeten CPAMs haben alle eine ähnliche Ladungsdichte von etwa 1,08 meq/g.

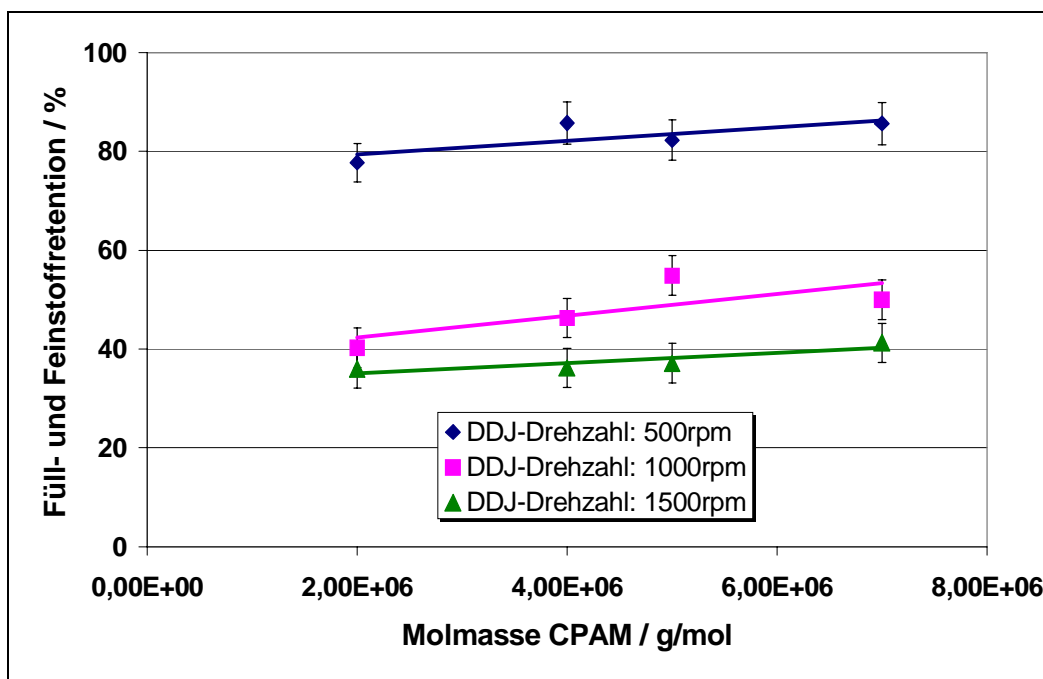


Abbildung 30: Einfluss der CPAM- Molmasse auf die Füllstoffretention (System 0,1 % CPAM + 0,2 % Bentonit, Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff, Leitfähigkeit: 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ladungsdichte CPAM: 1,08 meq/g)

Unabhängig von der Drehzahl des Rührers des DDJ ist nur ein geringer Einfluss der Molmasse auf die Retention festzustellen. Sie scheint aber für dieses Retentionssystem bei höheren Molmassen leicht zuzunehmen. Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit den Resultaten, die man für die unterschiedlichen Scherprogramme erhalten hat (Kapitel 4.3). Wenn nämlich durch die Scherung die mittlere Molmasse der Polymeren reduziert wird und dies keinen Einfluss auf die Retentionswirkung der Systeme hat, dann sollte auch die mittlere Molmasse, die die Polymeren vor ihrer Verwendung aufweisen, keine bzw. nur eine geringe Rolle spielen.

Ein anderes Verhalten findet man für den Einfluss der Ladungsdichte des Polyacrylamids auf die Retention, der in Abbildung 31 dargestellt ist. Dabei wurde die Retentionswirkung eines Systems aus 0,1 % PAM und 0,2 % Bentonit für Polyacrylamide unterschiedlicher Ladungsdichte, aber vergleichbarer Molmasse ($\sim 7 \cdot 10^6$ g/mol) betrachtet.

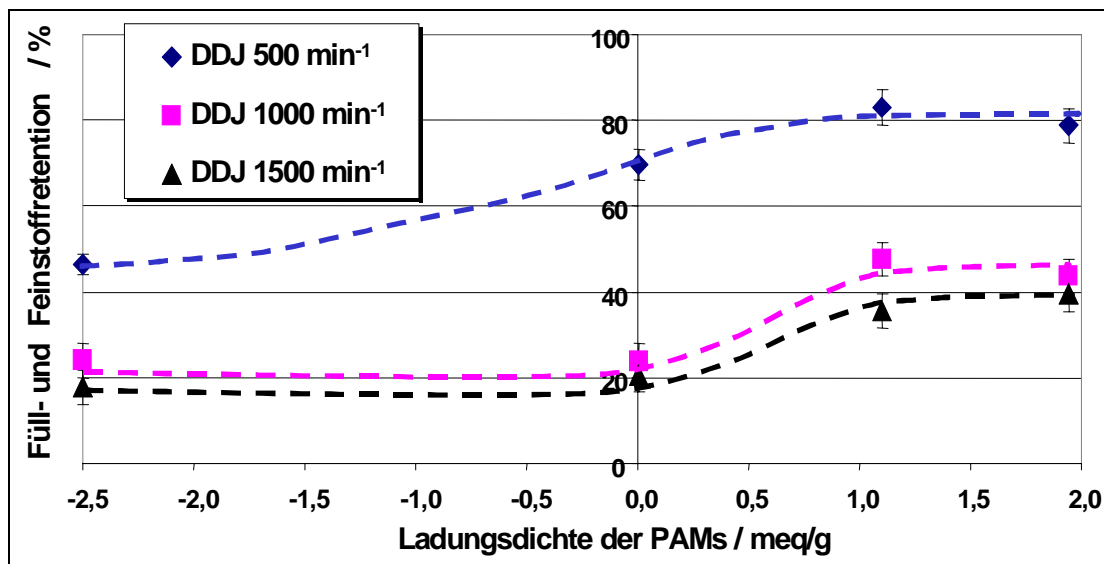


Abbildung 31: Einfluss des PAM- Ladungscharakters auf die Füllstoffretention (System 0,1 % CPAM + 0,2 % Bentonit, Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff, Leitfähigkeit: 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Molmasse PAM: $7 \cdot 10^6$ g/mol)

Die besten Ergebnisse für die Füll- und Feinstoffretention erhält man bei Verwendung von kationischen Polyacrylamiden. Dabei scheint die Ladungsdichte der kationischen Polymeren hier eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Bei einer Drehzahl von 500 min^{-1} findet man auch bei Verwendung eines nichtionischen PAMs gute Retentionsergebnisse. Wenn aber die Scherkräfte stärker werden, verliert dieses System deutlich an Wirkung und erreicht bei einer Drehzahl von 1500 min^{-1} nur noch Retentionswerte, wie sie für das anionische PAM gefunden wurden. Beim anionischen PAM erhält man unabhängig von der Scherung die geringsten Werte für die Füll- und Feinstoffretention.

4.6 Einfluss der Adsorptionszeit/ Einwirkzeit des CPAMs auf die Retention

Ziel dieser Betrachtungsweise kann es nicht sein, die optimalen Kontaktzeiten der einzelnen Komponenten mit den Faserstoffen zu ermitteln, um diese dann auf die Verhältnisse auf der Papiermaschine zu übertragen. Für diese Untersuchungen ist die DDJ-Methode nicht optimal, da sich hiermit gerade sehr kurze Kontaktzeiten experimentell schwer erreichen lassen. Hier soll vielmehr betrachtet werden, ob es Unterschiede im Verhalten von Einkomponenten- und Mikropartikelsystemen, insbesondere

bei längeren Kontaktzeiten, gibt.

4.6.1 Verwendung von TMP als Faserstoff

Die Versuchsdurchführung war bei allen in diesem Abschnitt besprochenen Messreihen identisch. Zum Zeitpunkt Null wurde die CPAM-Lösung zu der Suspension aus Faser- und Füllstoff gegeben. Anschließend wurde das gesamte Volumen die angegebene Zeit bei einer Drehzahl von 1000 min^{-1} im DDJ gerührt. Danach wurde die Mikropartikelkomponente hinzugefügt, 15 s geschert und die Suspension unter Rühren abgelassen.

Der Einfluss der Kontaktzeit des CPAMs mit dem TMP-Stoffsystem ist in Abbildung 32 gezeigt.

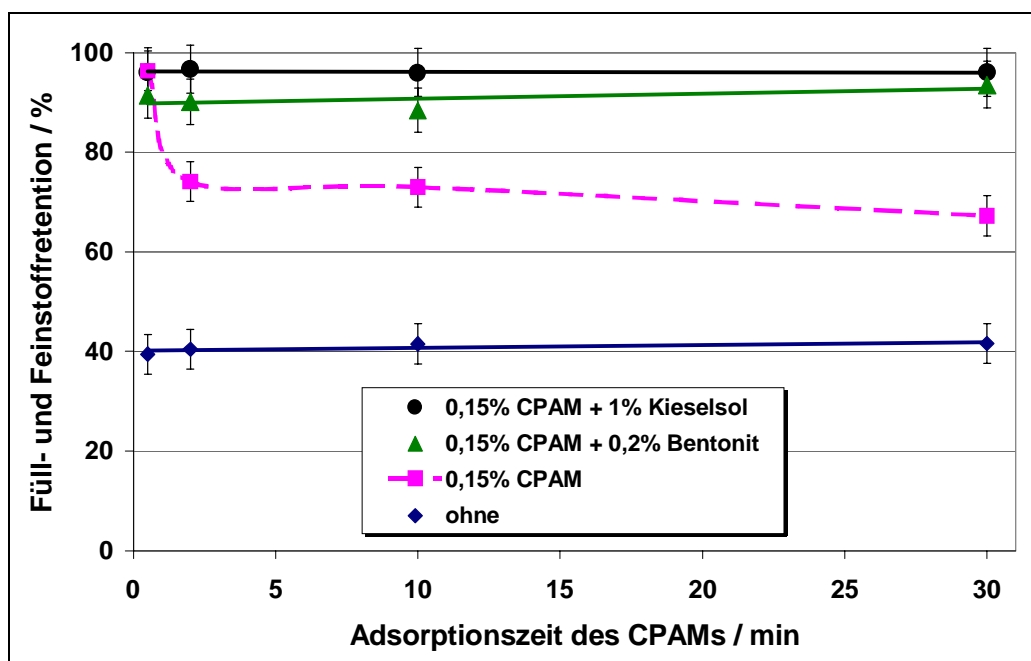


Abbildung 32: Einfluss der Adsorptionszeit des CPAMs auf Füll- und Feinstoffretention ($DDJ 1000 \text{ min}^{-1}$, $TMP 42 \text{ SR}$, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Zum Vergleich ist auch das Resultat der Füll- und Feinstoffretention ohne Zugabe von Polymer gezeigt. Man erkennt, dass bei sehr kurzen Kontaktzeiten kein Unterschied zwischen Einkomponenten- und Mikropartikelsystem festzustellen ist. Deutlich ist auch, dass bei Verwendung von CPAM die Füll- und Feinstoffretention bei längeren Kontakt- und Rührzeiten stark abnimmt. Ein anderes Verhalten weisen die Mikropartikelsysteme auf. Dort ist die Retention unabhängig von der Kontaktzeit des CPAMs mit den Stoff Suspensionen. Dies ist ein zunächst sehr erstaunliches Ergebnis, da man

in der Literatur findet, dass auch bei Mikropartikelsystemen die Polymeren verbrückende Eigenschaften aufweisen müssen. Dieses aus der Literatur bekannte Verhalten wird auch durch Erfahrungen an der Papiermaschine bestätigt, da es dort wichtig ist, den optimalen Ort und damit Zeitpunkt der Dosierung zu finden. Man kann aber davon ausgehen, dass nach einer solch langen Kontaktzeit die Polymeren eine sehr flache Konformation angenommen haben und eng an den Fasern anliegen. Dadurch sollte es dann aber nicht mehr möglich sein, dass sie Brücken ausbilden. Dieses Verhalten findet man auch für die Einkomponentensysteme, da dort die Retention mit zunehmender Kontaktzeit deutlich abnimmt und dies mit der sich verschlechternden Brückenbildungseigenschaft erklären lässt. Eventuell lässt sich die Beobachtung mit der Fähigkeit der Mikropartikelkomponenten erklären, Brücken zwischen Makropartikeln auszubilden. Dafür sind dann nur kationische Ladungsdomänen auf den Fasern und Füllstoffen notwendig, die dann durch die zweite Komponente miteinander verbrückt werden. Diese Erklärung ist aber eigentlich nur für das Bentonit-System sinnvoll, da nur diese Teilchen eine ausreichende Größe zur Ausbildung einer Brücke aufweisen.

Eine andere Erklärung für dieses Ergebnis könnte eine Beeinflussung der Polymerkonformation durch die Mikropartikelkomponente sein. Durch die Zugabereihenfolge der Additive kann nicht verhindert werden, dass die Makromoleküle eine sehr flache Konformation einnehmen, da die Mikropartikelkomponente erst sehr spät zudosiert wird. Deshalb wäre die einzige Erklärung die, wenn diese Theorie stimmt, herangezogen werden kann, dass die Konformation nachträglich durch die Zugabe der partikulären Komponente beeinflusst wird. Dies ist, wie im Rahmen einer anderen Untersuchung gezeigt wurde, zumindest für das Kieselol-System der Fall. Die Frage, ob die hier gewählten 15s dafür ausreichen, kann nicht endgültig geklärt werden, da in der genannten Untersuchung diese kurzen Zeitbereiche nicht hinreichend aufgelöst werden können.

4.6.2 Verwendung von Kiefernulfatzellstoff

Neben den Untersuchungen an einem TMP-Stoffsystem sollte auch ein Kiefernulfatzellstoffsystem betrachtet werden. Bei diesem wurden die Untersuchungen bei zwei unterschiedlichen Mahlgraden durchgeführt. Die Ergebnisse bei einem Mahlgrad von 14 SR sind in Abbildung 33 gezeigt, die für einen Mahlgrad von 45 SR in Abbildung 34. Diese beiden Diagrammen zeigen ein Verhalten, das dem beim TMP-System be-

sprochenen ähnlich ist. Man erkennt auch deutlich, dass die Füll- und Feinstoffretention bei höherem Mahlgrad besser ist. Ebenfalls ist der Abfall der Füll- und Feinstoffretention bei CPAM bei höherem Mahlgrad größer. Wahrscheinlich liegt dies aber daran, dass das Anfangsniveau höher liegt und dadurch ein stärkerer Verlust der Wirksamkeit möglich ist. Nach 30 Minuten ist nur noch ein geringer Unterschied in der Retentionsleistung des CPAMs im Vergleich zum Versuch ohne Additiv festzustellen. Dies bedeutet aber auch, dass eine partielle Umladung des Faserstoffs mit CPAM nicht ausreichend ist, damit dieses System gut funktioniert. Daraus lässt sich der Schluss ableiten, dass CPAM nicht nach einem Mechanismus der Mosaikhaftung wirken kann.

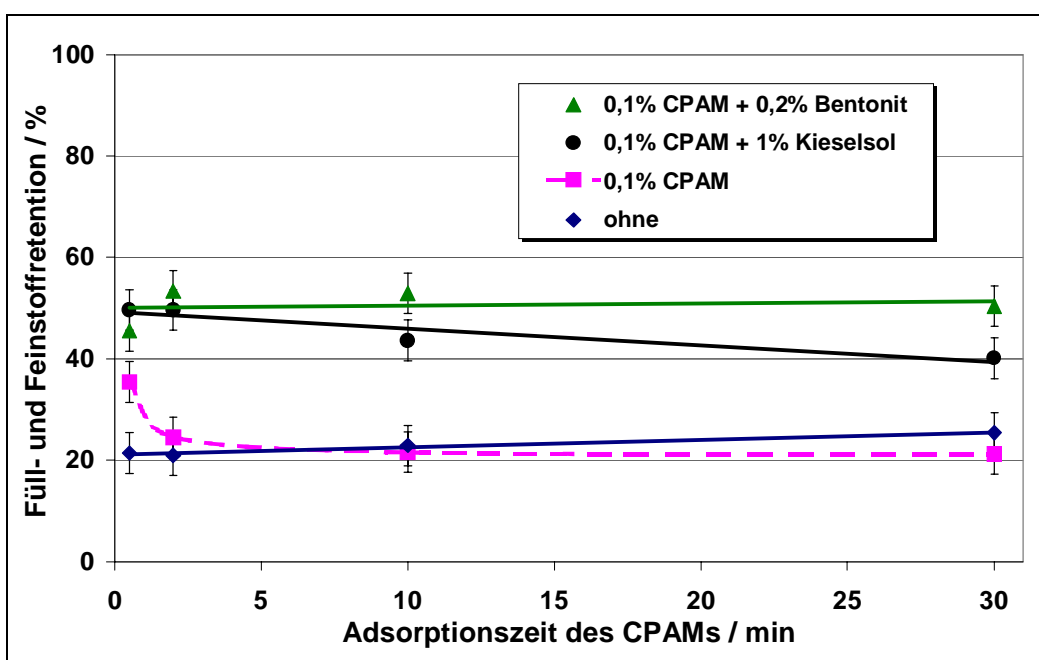


Abbildung 33: Einfluss der Adsorptionszeit des CPAMs auf Füll- und Feinstoffretention (DDJ 1000 min⁻¹, Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

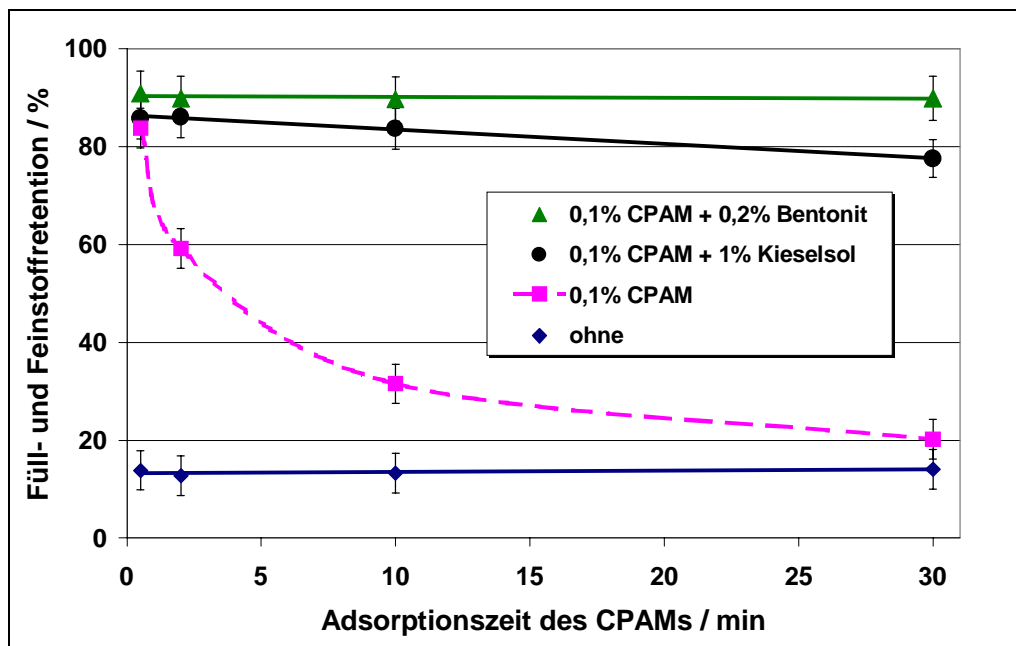


Abbildung 34: Einfluss der Adsorptionszeit des CPAMs auf Füll- und Feinstoffretention ($DDJ\ 1000\ min^{-1}$, Kisa-Zellstoff 42 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

4.7 Einfluss von Störstoffen auf die Wirksamkeit des Systems CPAM-Bentonit

Dass „Störstoffe“ einen Einfluss auf die Effizienz von einfachen Retentionssystemen haben, ist eine allgemein bekannte Tatsache. Im Folgenden soll anhand von ausgewählten Modellsubstanzen für Störstoffe gezeigt werden, dass sowohl die Konzentration als auch die Art des Störstoffes einen wesentlichen Einfluss auf die Wirksamkeit von Mikropartikelsystemen hat.

Als Modellsubstanz wurde zum einen Abietinsäure und zum anderen Polyvinylacetat verwendet. Abietinsäure und deren Homologe sind überwiegend hydrophobe Bestandteile von Naturharzen und können somit als Modellsubstanzen für derartige Störstoffe dienen, die aus harzreichen Faserstoffen und/ oder durch die Leimung in die Papierkreisläufe gelangen. Polyvinylacetat ist ein wesentlicher Bestandteil von vielen Dispersionsklebstoffen, die über Altpapier in den Rohstoffkreislauf gelangen und mengenmäßig den größten Anteil von klebenden Verunreinigungen im Papier darstellen.

Bei dem hier betrachteten System wurde bei einer konstanten Leitfähigkeit von $1250\ \mu S/cm$ (eingestellt durch NaCl) gearbeitet. Kationisches Polyacrylamid wurde in

4 Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen

einer Konzentration von 0,1 % eingesetzt. Die Menge an zugegebenem Bentonit wurde variiert.

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass unabhängig vom Störstoff die Gesamtretention beim Übergang vom Einkomponenten- zum Mikropartikelsystem ansteigt. Die Größe des Anstiegs ist dabei abhängig von der Art des eingesetzten Störstoffs. Bei Polyvinylacetat ist dieser Anstieg größer als bei Abietinsäure.

Arbeiten von Gattermayer zur Entfernung von Störstoffen zeigten, dass die spezifische Adsorption von Polyvinylacetat an Bentonit größer ist als die spezifische Adsorption von Abietinsäure an diesem.⁹¹ Vor diesem Hintergrund und mit den hier genannten Ergebnissen kann vermutet werden, dass die Bedeutung von Bentonit in Mikropartikelsystemen auch auf seiner Fähigkeit beruht, Störstoffe zu adsorbieren.

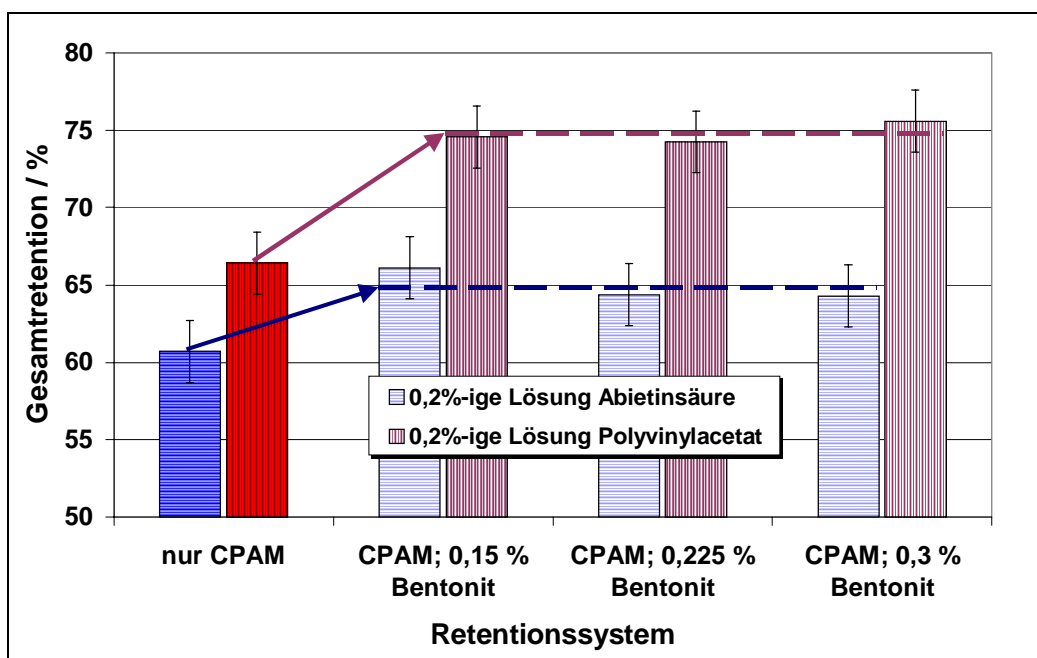


Abbildung 35: Abhängigkeit der Gesamtretention vom Retentionssystem und dem verwendeten Störstoff (DDJ, 1000 min^{-1} , Kisa-Zellstoff 14 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

4.8 Untersuchung zur Wirksamkeit von fragmentierter Stärke als Mikropartikelkomponente

Da es sich bei den Nano- und Mikropartikeln um Stoffe mit einer Teilchengröße im Bereich von 5-500 nm handelt und damit ein relativ weiter Größenbereich abgedeckt wird, war es natürlich von Interesse, ob auch größere Teilchen ähnliche Eigenschaften aufweisen können. Im Rahmen seiner Dissertation beschäftigte sich Dintelmann mit fragmentierten Stärken.⁹² Diese weisen einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 4-15 μm auf. Für die hier angedachte Verwendung kämen hauptsächlich jene mit einer niedrigen mittleren Partikelgröße in Frage. Deshalb wurde für die hier gezeigten Untersuchungen Stärken mit einer mittleren Partikelgröße von 5 μm verwendet.⁹³ Im Gegensatz dazu sind diese aber im Normalfall nur schwach anionisch, was aber bei Bedarf durch Modifizierung geändert werden kann. Hier sollen aber die chemisch weitestgehend unmodifizierten fragmentierten Stärken betrachtet werden.

In Abbildung 36 sind einige Ergebnisse für Retentionsuntersuchungen mit fragmentierten Stärken zusammengestellt. Als Vergleich sind auch die Werte ohne Zusatz von Hilfsmitteln, mit CPAM und mit CPAM und Bentonit gezeigt. Zuerst wurde die Wirksamkeit bei alleiniger Verwendung der fragmentierten Stärken betrachtet. Wie dabei auffällt, sind diese alleine in ihrer Wirksamkeit bedeutend schlechter als das CPAM. Auch die Kombinationen aus fragmentierter Stärke und Bentonit, die einem reinen Partikelsystem entsprechen, ergeben nur die gleiche Füll- und Feinstoffretention wie die Nullprobe. Die Kombinationen aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke dagegen zeigen eine sehr hohe Wirksamkeit. Bei ihnen liegen die Retentionswerte, wie bei dem CPAM- Bentonit- System, höher als bei alleiniger Verwendung von CPAM.

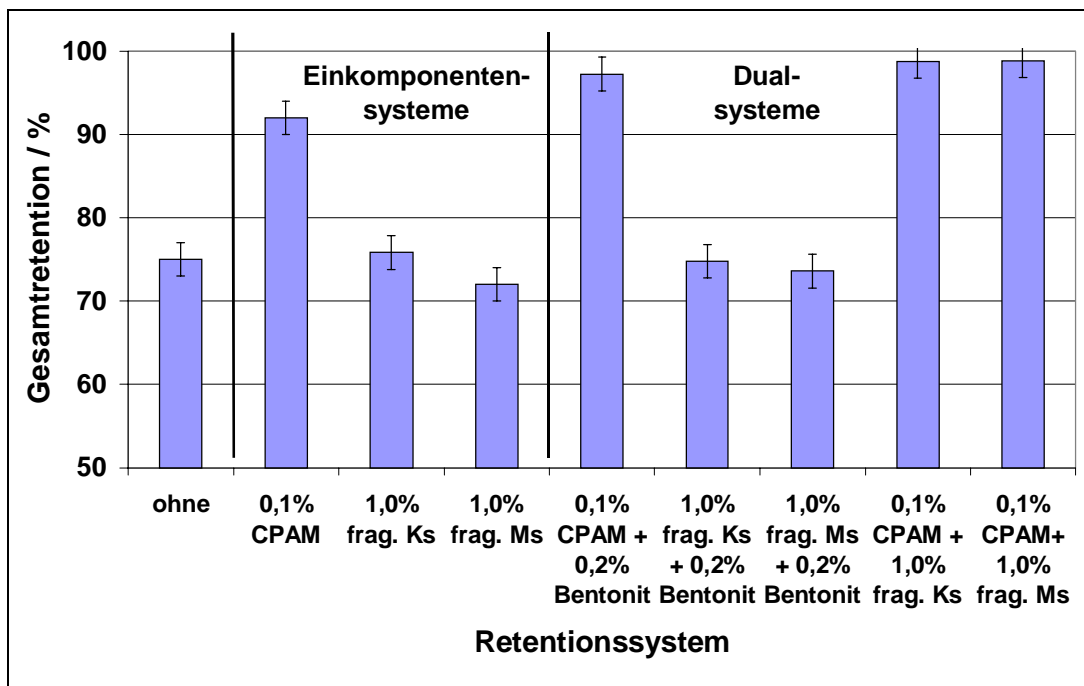


Abbildung 36: Fragmentierte Stärken als Komponente eines Retentionssystem bei
 TMP (DDJ 1000 min⁻¹, TMP 42 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Die Abbildung 37 zeigt den Einfluss der Ladungsdichte der Polyacrylamide auf die Retentionswirkung dieses Systems. Auch in diesem Fall erhält man bei Verwendung von nichtionischem und anionischem Polyacrylamid die geringsten Werte. Bei Verwendung von CPAM steigt die Füllstoffretention deutlich an. Dies kann man durch zwei unterschiedliche Effekte erklären. Entweder wirkt die schwach anionische Stärke direkt in Kombination mit dem kationischen Polyacrylamid wie in einem klassischen Mikropartikelsystem oder es laufen parallel nebeneinander zwei unterschiedliche Prozesse ab. Dabei verbrückt das CPAM die Füll- und Feinstoffe mit dem Faserstoff und die fragmentierte Stärke fixiert diese dann unabhängig davon nach einem anderen Mechanismus.

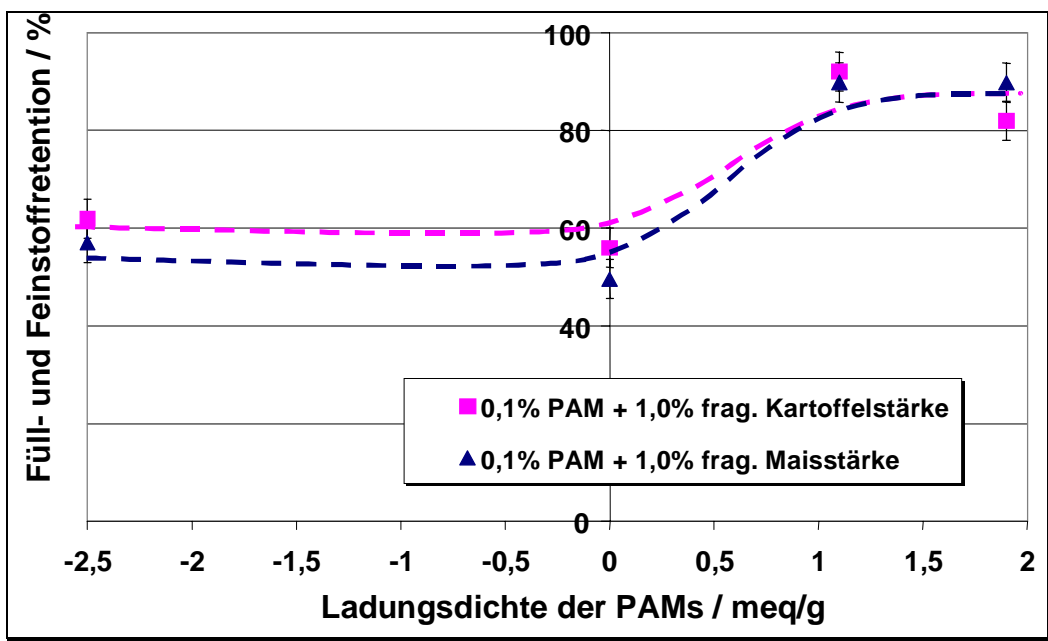


Abbildung 37: Einfluss der Ladungsdichte der Polyacrylamide auf die Füll- und Feinstoffretention im System PAM- fragmentierte Stärke (DDJ 1000 min⁻¹, TMP 42 SR, Stoffdichte: 0,4 %, 33 % Füllstoff)

Auch eine Kombination aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke scheint also eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Retentionssystemen darzustellen. Ob dies wirklich zutrifft, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

5 Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten von Faserstoffen

Neben der Charakterisierung der Retention ist die Bestimmung des Entwässerungsverhaltens von Faserstoffen eine weitere Möglichkeit, indirekt Aussagen über den Flockungszustand und damit über die Wirksamkeit der Retentionsmittel zu erhalten. Man erhält dabei ein Ergebnis, das auch für die Praxis von großer Bedeutung ist, da eine schnelle Entwässerung die Trocknungskosten reduzieren und auch die Papiereigenschaften beeinflussen kann.

Zu den gebräuchlichen Entwässerungskenngrößen zählen unter anderem der „Schopper-Riegler“-Wert, die „Entwässerungszeit“ und das „Wasserrückhaltevermögen“. Diese Größen liefern ein mehr oder weniger gut geeignetes Maß für das Entwässerungsverhalten einer verdünnten Faserstoffsuspension auf einem Sieb bzw. unter Einwirkung einer Zentrifugalkraft.

5.1 Herkömmliche Methoden

Aufgrund der einfachen Handhabung ist die am häufigsten angewandte Messmethode zur Bestimmung von Entwässerungskennzahlen die Messung der Schopper-Riegler-Werte. Diese sind hauptsächlich abhängig vom Filtrationswiderstand der Bestandteile einer Faserstoffsuspension auf einem Sieb infolge des durch Schwerkraft ablaufenden Wassers.

Diese Methode besitzt allerdings nur eine beschränkte Aussagekraft bezüglich des wirklichen Entwässerungsverhaltens oder des Mahlzustandes von Fasern. So führt beispielsweise die Anwesenheit von Füllstoffen oder von Hilfsmitteln zu veränderten Schopper-Riegler-Werten, nicht aber zur Änderung des Mahlzustandes. Außerdem können auf verschiedene Art gemahlene Fasern mit gleichen Schopper-Riegler-Werten ein völlig unterschiedliches Entwässerungsverhalten auf einer Papiermaschine aufweisen, da keine Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Entwässerung gemacht werden.

Der Schopper-Riegler-Wert stellt somit nur einen statistisch gemittelten Endwert dar, der die vielen Einflussfaktoren, die bei dem sehr komplexen Vorgang der Entwässerung auftreten, nicht differenziert berücksichtigen kann.

Eine weitere Entwässerungskennzahl für Faserstoffe ist das „Wasserrückhalte-

vermögen“ (WRV-Wert). Diese Untersuchungen beruhen darauf, dass der mit Wasser versetzte Faserstoff einer Zentrifugalkraft in einem Schwerefeld von 3000 g ausgesetzt wird. Die Wassermenge, die der Stoff nach dem Zentrifugieren noch zurückhält, ist mit mechanischen Mitteln von der Faser nicht mehr entfernbar. Der Wert des Wasserrückhaltevermögens stellt somit ein Maß für den Quellungszustand und der spezifischen hydratisierten Oberfläche eines Faserstoffes dar.⁹⁴ Obwohl dieses Verfahren das tatsächliche Verhalten und den Zustand eines Faserstoffes nach der Pressenpartie der Papiermaschine recht gut charakterisiert, konnte sich jedoch diese Methode wegen der aufwendigen Durchführung nicht als Routinemessung in der Industrie durchsetzen und wird meist nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen verwendet.

Als weitere Kenngröße ist die Entwässerungszeit von maßgeblicher Bedeutung für die Charakterisierung einer Faserstoffsuspension. Sie kann durch eine modifizierte Schopper-Riegler-Apparatur oder mit einem Laborblattbildner bestimmt werden. Dabei wird die Zeit gemessen, die benötigt wird, um eine bestimmte Wassermenge aus der Fasersuspension über ein Sieb abzufiltrieren. Um den Einfluss von Scherkräften zu berücksichtigen, besteht zudem noch die Möglichkeit, ein von Britt^{95,96} entwickeltes Messverfahren anzuwenden, bei dem während der Entwässerung die Suspension gleichzeitig definiert gerührt wird. Der Nachteil dieser drei Bestimmungsmethoden besteht allerdings darin, dass praktisch nur wenige Messpunkte ermittelt werden können und somit nur eine bedingte Aussagekraft über den gesamten Verlauf der Entwässerung möglich ist.

5.2 Kinetische Messung der Entwässerung

Um mit Hilfe von Entwässerungsmessungen das Verhalten einer Faserstoffsuspension auf einem Papiermaschinensieb besser simulieren zu können, ist es von großer Relevanz, den genauen zeitlichen Verlauf der Entwässerung zu kennen. Dies ist notwendig, damit die fortschreitende Entwässerung zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort des Papiermaschinensiebes nachvollzogen werden kann. Dieses Verfahren erlaubt zudem eine genauere Charakterisierung der Einflussfaktoren, die in den verschiedenen Phasen der Vliesbildung wirksam werden.

Eine Zusammenstellung von typischen Entwässerungskurven ist in Abbildung 38 gezeigt. Dabei wurde ein TMP mit einem Mahlgrad von 45 SR als Faserstoff gewählt. Die Kurven sind mit den unterschiedlichen in diesen Untersuchungen betrachteten

Retentionssystemen erhalten worden.

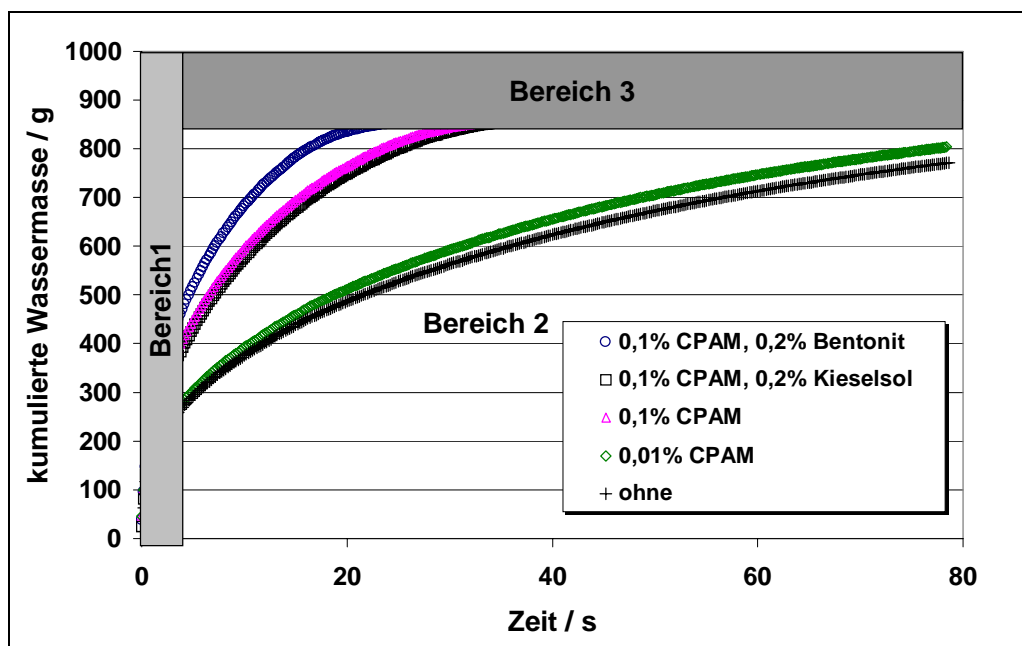


Abbildung 38: Typische Entwässerungskurven und deren Einteilung in drei Messbereiche (Faserstoff: TMP 45 SR)

Nach einem Vorschlag von Sampson und Kropholler können die Kurven in drei Bereiche eingeteilt werden.^{97,98}

Bereich I:

Die Anfangsrate des abfließenden Wassers ist sehr groß, da zu Beginn einer Messung der Widerstand des Siebes gering ist und sich das Faservlies noch nicht gebildet hat. Hieraus ergibt sich ein Nachteil dieser Messmethode. Die Schwerkraft des herabfließenden Wassers erhöht die Massenmessungen der registrierenden Waage, so dass besonders im Anfangsbereich I zu hohe Werte gemessen werden.

Bereich II:

In diesem zentralen Bereich der Kurven hat die Fließgeschwindigkeit den größten Einfluss auf die Wirksamkeit der Entwässerung. Das Faservlies wird gebildet und die Entwässerung durch die Poren des Vlieses wird bestimmt. In der Diplomarbeit von Gelbrich wird vorgeschlagen, diesen Bereich in zwei Unterbereiche zu untergliedern.⁹⁹ Der erste zeigt die Bildung des Faservlieses, aber noch bei freier Entwässerung. Der zweite Unterbereich stellt die Entwässerung der Vlieses dar. Auch wenn diese Unterscheidung sachlich sinnvoll erscheint, ist sie bei den Messwerten nicht

durchführbar.

Bereich III:

Für den Bereich III wird davon ausgegangen, dass unabhängig vom Entwässerungsverhalten unter den gegebenen Bedingungen immer der gleiche Endwert erreicht wird. Dies gilt sowohl für den Mahlzustand der Fasern als auch für den Einsatz von Entwässerungshilfsmitteln, wie Litchfield ⁶ an Untersuchungen mit kationischem Polyacrylamid und Polyethylenimin festgestellt hat.

5.3 Ergebnisse der Entwässerungsmessungen

In diesem Abschnitt sollte der Einfluss des Mahlgrades, der Zugabemenge der Additive und der Zugabe an Neutralsalzen untersucht werden. Dies sind zum Teil Parameter, die auch schon bei den Retentionsuntersuchungen betrachtet wurden, zum Teil aber auch zusätzliche Parameter. Damit kann gezeigt werden, ob diese beiden Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern und somit auch auf die Verlässlichkeit der Resultate für die noch nicht betrachteten Parameter geschlossen werden.

5.3.1 Einfluss des Mahlgrades

Der Einfluss des Mahlgrades auf die Entwässerungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 39 dargestellt.

Wie dabei zu erkennen ist, nimmt die Entwässerungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Mahlgrad stark ab. Da durch die Mahlung mit der Jokro-Mühle größere Mengen an Feinstoff generiert werden, ist dieses Verhalten nicht verwunderlich. Der Feinstoff kann die sich bildenden Poren im Faservlies verstopfen und dem abfließenden Wasser einen größeren Widerstand entgegensetzen. Dieser Effekt ist auch schon in der Phase der freien Entwässerung feststellbar.

Durch Zugabe eines Retentionssystem, das aus 0,1 % CPAM und 0,5 % Kieselsol besteht, wird die Entwässerung beschleunigt. Dieser Effekt ist aber nur bei den gemahlten Zellstoffen zu erkennen. Bei der ungemahlten Probe (14 SR) verlaufen die Kurven ohne und mit Retentionssystem praktisch identisch. Dies ist auch verständlich, da dieser Zellstoff nur relativ wenig Feinstoff enthält. Bei den Retentionsuntersuchungen hatte sich allerdings auch gezeigt, dass diese Menge für eine Erhöhung der Retention ausreichend ist. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen Retentions- und Entwässerungsuntersuchungen liegt in der Methodik begründet. Bei der Entwäs-

serungsgeschwindigkeit ist die natürliche Grenze die Geschwindigkeit, mit der reines Wasser ohne Faserstoff abläuft. Wenn man in die Nähe dieser Grenze kommt, was bei einem Mahlgrad von 14 SR der Fall ist, dann ist es schwierig, zwischen den Ergebnissen zu differenzieren.

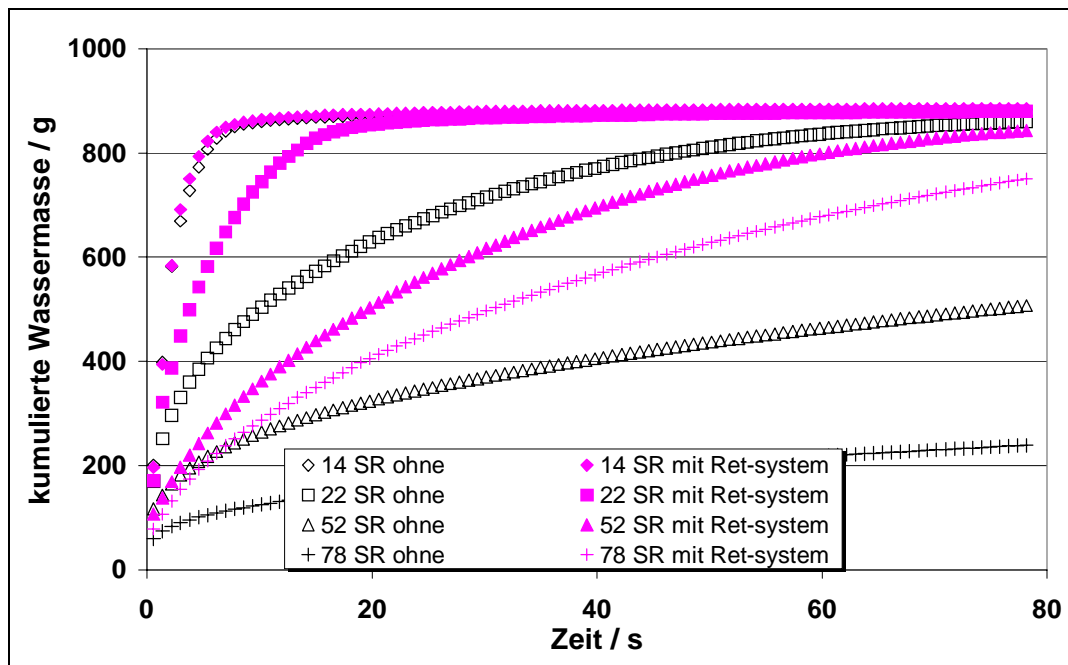


Abbildung 39: Einfluss des Mahlgrades auf die Entwässerungsgeschwindigkeit (Kiefersulfatzellstoff; Retentionssystem: 0,1 % CPAM+ 0,5 % Kieselsol; Stoffdichte: 0,4 %)

Die prozentuale Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit, bezogen auf die Werte ohne Retentionssystem, steigt mit zunehmendem Mahlgrad an. Dies kann zwanglos durch die sehr starke Erniedrigung der Entwässerungsrate bei steigendem Mahlgrad durch den Anstieg des Feinstoffanteils begründet werden. Durch die Zugabe des Retentionssystems wird dieser geflockt und eine deutliche Verbesserung der Entwässerungsrate ist feststellbar.

Die in Abbildung 39 gezeigten Messwerte können gut durch Gleichungen mit drei Variablen angepasst werden. Daraus kann man dann die Anfangsgeschwindigkeit der Entwässerung bestimmen und die Systeme so leichter miteinander vergleichen. Dieser Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten ist in Abbildung 40 gezeigt.

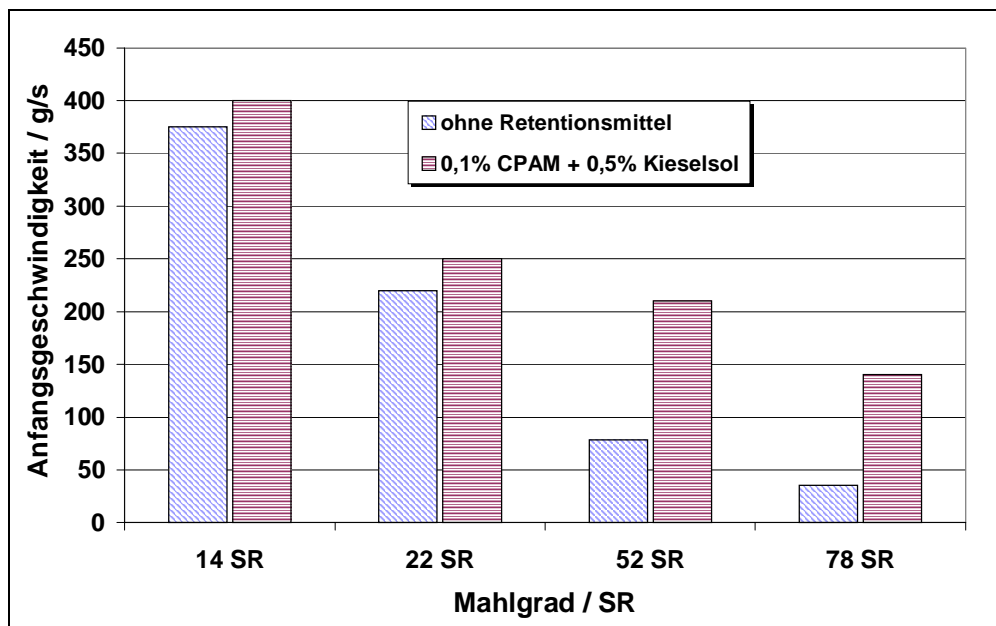


Abbildung 40: Überblick über die Unterschiede in den Anfangsgeschwindigkeiten der in Abbildung 39 gezeigten Systeme

In dieser Abbildung wird nochmals deutlich gezeigt, dass die Retentionssysteme gerade bei höheren Mahlgraden eine starke Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit der Entwässerung bewirken. Bei einem Mahlgrad von 14 SR bzw. 22 SR sind die Unterschiede zwischen den Werten mit und ohne Retentionsmittel nur gering.

5.3.2 Einfluss der Dosiermengen an Polymer und Mikropartikelkomponente

Die Abhängigkeit der Erhöhung der Entwässerungsrate von der Zugabemenge an CPAM und Bentonit ist in Abbildung 41 gezeigt. Die Entwässerungsverbesserung in Prozent ist bezogen auf die ersten 15 s des Prozesses und bezogen auf die Ergebnisse ohne Zugabe von Retentionsmitteln.

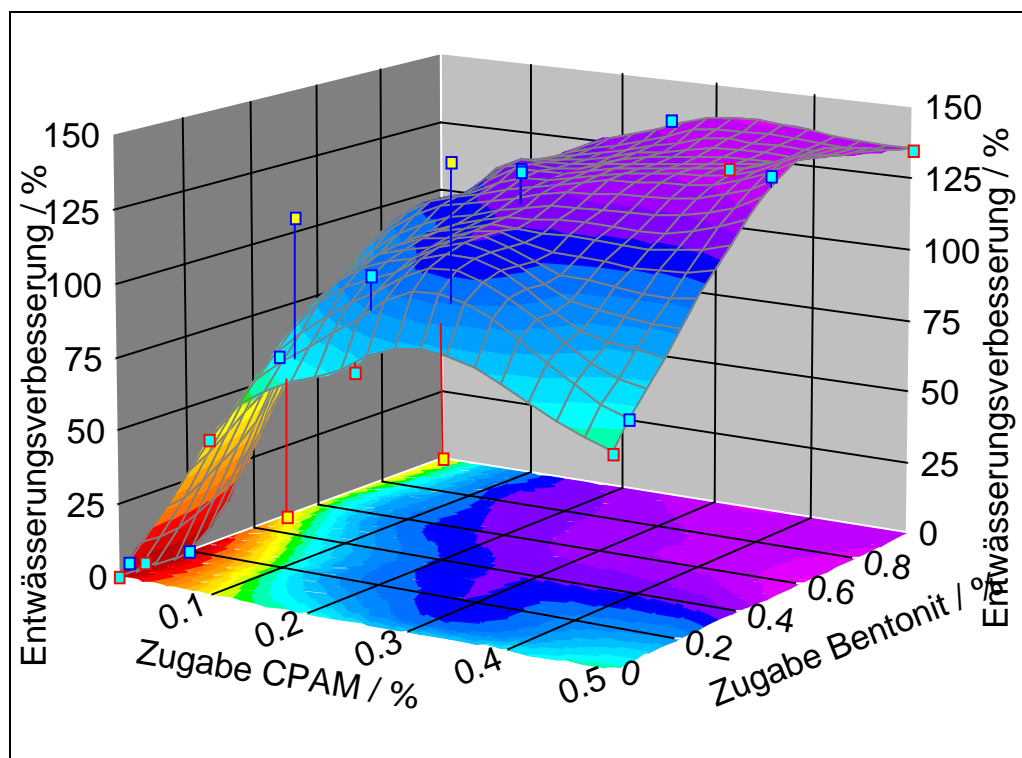


Abbildung 41: Abhängigkeit der Entwässerungsgeschwindigkeit von der Zugabemenge an CPAM und Bentonit (TMP 45 SR, Stoffdichte:0,4 %)

Man erkennt deutlich, dass die Entwässerungsgeschwindigkeit mit steigender Zugabemenge an CPAM bis zu einem Maximum ansteigt. Ein ähnliches Verhalten kann man für die Dosiermengen an Bentonit finden. Ebenso verhält es sich bei der Verwendung von Kieselsol als Zweitkomponente und auch bei Verwendung von Kiefersulfatzellstoff als Faserstoff.

5.3.3 Beeinflussung der Entwässerung durch Zugabe von Neutralsalzen

Eine für die Praxis der Papierherstellung wichtige Kenngröße ist der Einfluss von Neutralsalzen auf die Wirksamkeit von Retentionssystemen. Es ist bekannt, dass die auf ionischen Wechselwirkungen basierenden Systeme bei erhöhtem Gehalt an Neutralsalzen, was meistens durch die Leitfähigkeit charakterisiert wird, eine Abnahme ihrer Wirksamkeit aufweisen. Diese Resultate sind auch für eine Kombination aus hoch kationischer Stärke mit Kieselsol gefunden worden.¹⁰⁰ Dabei hat man auch festgestellt, dass zweiwertige Ionen einen stärkeren Einfluss auf die Entwässerungsrate bei Mikropartikelsystemen haben als einwertige. Andere Untersuchungen haben diese Ergebnisse für kationische Stärke bestätigt.^{101, 102, 103}

Systematische Untersuchungen, die den Einfluss von Neutralsalzen auf die Entwässerungsgeschwindigkeit untersuchen, zeigen, dass die Entwässerungsgeschwindigkeit bei erhöhtem Gehalt an Neutralsalzen abnimmt.

rungs- bzw. Retentionsleistung von CPAM und CPAM/Mikropartikel betrachtet haben, sind noch nicht veröffentlicht worden. Dieses Verhalten ist daher in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht worden.

In den folgenden beiden Abbildungen ist der Einfluss der Ionenstärke und des Neutralsalz-Typs auf die Entwässerungsgeschwindigkeit gezeigt. Dabei kamen drei unterschiedliche Elektrolyte zum Einsatz: NaCl als Modell für einen 1:1-, MgCl₂ als Modell für einen 2:1- und MgSO₄ als Modell für einen 2:2-Elektrolyten. Die Entwässerungsleistung wurde bei drei verschiedenen Niveaus der Leitfähigkeit (1000 µS/cm, 2000 µS/cm und 4000 µS/cm) betrachtet. Die für die jeweilige Leitfähigkeit benötigte Stoffmenge in Mol diente als Grundlage für die Berechnung der Ionenstärke I. Sie wird mit folgender Gleichung erhalten:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i.$$

Gleichung 1: Gleichung zur Berechnung der Ionenstärke

mit: c_i = Konzentration der einzelnen Ionensorte mol/l

z_i = Anzahl der Ladungen je Ionensorte

Als charakteristische Größe wurde die Wassermasse, die sich in den ersten 10 s ansammelt, gewählt. In Abbildung 42 ist das Verhalten für das System CPAM/Kieselöl gezeigt. Zum besseren Vergleich sind auch die Resultate bei alleiniger Verwendung von CPAM dargestellt.

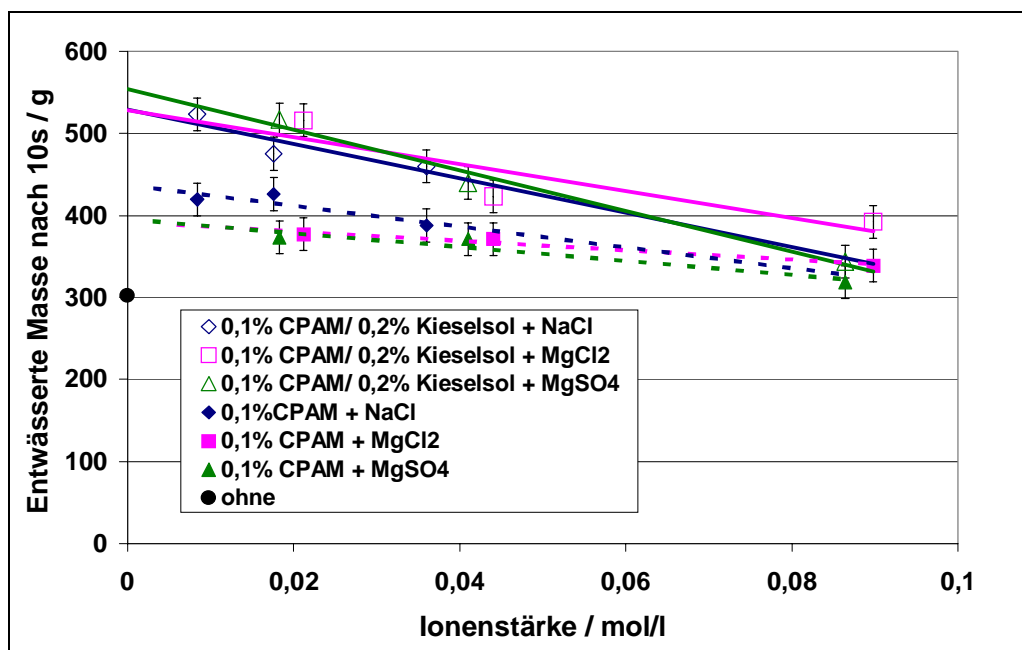


Abbildung 42: Einfluss der Ionenstärke und des Neutralsalz-Typs auf die Entwässerungsrate für CPAM und CPAM/Kieselsoil Bentonit (TMP 45 SR, Stoffdichte: 0,4 %)

Man erkennt deutlich, dass die Entwässerungsgeschwindigkeit für die ersten 10 s sowohl für das CPAM- als auch für das CPAM/ Kieselsoil-System mit steigender Ionenstärke abnimmt. Die Werte liegen bei Verwendung von Natriumchlorid als Neutralsalz immer oberhalb der Werte für Magnesiumchlorid und -sulfat. Bei steigender Ionenstärke verringert sich die entwässerte Masse bei dem CPAM/ Kieselsoil deutlicher als bei dem Einkomponentensystem. Dies kann mit zwei unterschiedlichen Effekten erklärt werden: Zum einen wird die Eigenschaft des CPAMs zur Brückenbildung verringert, was durch eine Abschirmung der Ladungen verursacht werden kann und was bei alleiniger Verwendung von CPAM gezeigt wurde. Bei Zugabe der zweiten Komponente stehen dann nicht mehr genügend Ladungen zur Ausbildung der Wechselwirkungen zur Verfügung. Zum anderen können aber auch die Ladungen des Kieselsoils abgeschirmt werden, so dass dieses dann eine geringere Wirkung auf die Flockenbildung und somit auf die Entwässerung hat.

Die Ergebnisse für das CPAM/ Bentonit-System sind in Abbildung 43 gezeigt.

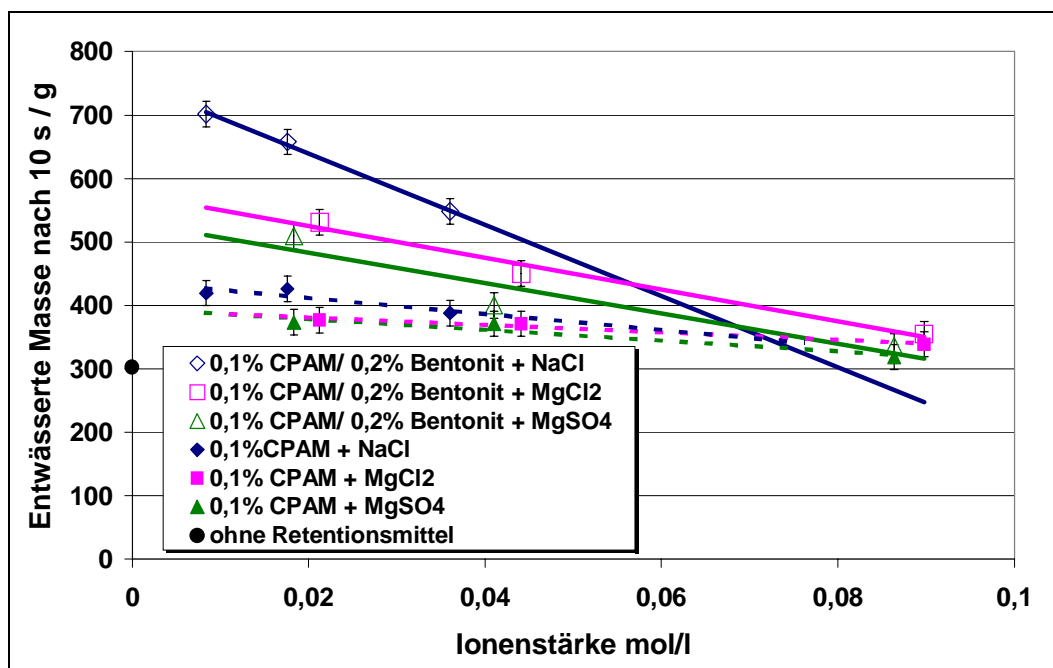


Abbildung 43: Einfluss der Ionenstärke und des Neutralsalz-Typs auf die Entwässerungsrate für CPAM und CPAM/ Bentonit (TMP 45 SR, Stoffdichte: 0,4 %)

Die Situation für das CPAM/ Bentonit-System ist mit der vergleichbar, die für das CPAM/ Kieselsol-System gefunden wurde. Es lässt sich also feststellen, dass die Mikropartikel- ebenso wie die Einkomponentensysteme anfällig gegenüber hohen Ionenstärken sind. Dies trifft insbesondere für mehrwertige Ionen zu.

5.3.4 Einfluss der Bentonit-Fraktion auf die Entwässerungsgeschwindigkeit

Wie im theoretischen Teil (Kapitel 2.4.2) beschrieben, weist Bentonit eine deutlich höhere mittlere Teilchengröße als das hier verwendete Kieselsol auf. Auch ist die Uneinheitlichkeit bezüglich der Teilchengrößenverteilung größer als bei jenem. Es wurde daher überlegt, ob Bentonit gerade wegen dieser Uneinheitlichkeit sein Wirkungsprofil erfüllen kann oder ob nur eine bestimmte Teilchenfraktion als Retentions-/ Entwässerungsmittel wirkt und der andere Teil eher als Störstoff beschrieben werden kann. Zu diesem Zweck ist eine Bentonit-Suspension mit einer Zentrifuge in zwei Fraktionen aufgeteilt worden. Der Rückstand im Zentrifugenröhrchen hat eine höhere mittlere Teilchengröße als der Überstand. Mit diesen Bentonit-Fractionen ist dann die Entwässerung bei Verwendung eines CPAM/Bentonit-Systems untersucht worden, was in Abbildung 44 gezeigt ist.

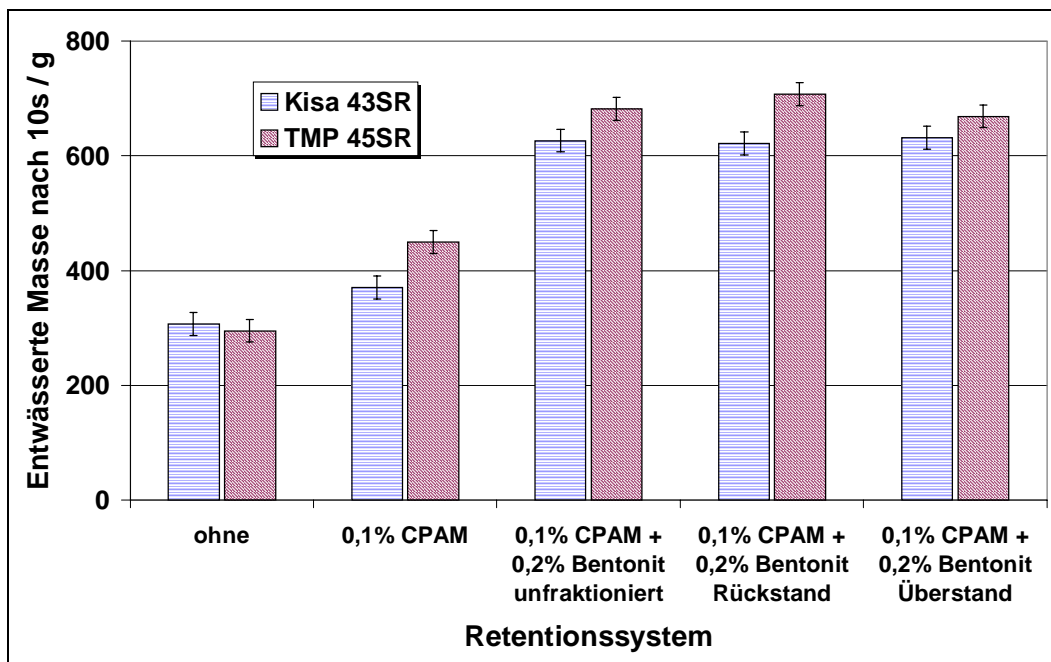


Abbildung 44: Einfluss der Bentonit-Teilchengröße auf die Entwässerung (Stoffdichte: 0,4 %)

Man findet wieder das bekannte Verhalten, dass die Entwässerungsrate für das Mikropartikelsystem deutlich höher liegt als für CPAM alleine. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Bentonit-Fraktionen sind nur gering und nicht signifikant. Es besteht also kein Unterschied in der Entwässerungsgeschwindigkeit, ob man den unfraktionierten Bentonit oder eine der -Fraktionen mit CPAM kombiniert. Die Vermutung, dass die kleineren Bentonit-Teilchen einen anderen Beitrag als die großen zur Gesamtwirkung des Systems liefern, konnte auf diesem Weg nicht bestätigt werden.

Eine andere Überlegung war, dass sich die unterschiedlichen Bentonit-Fraktionen in ihrer Fähigkeit unterscheiden Störstoffe zu adsorbieren. Dieses Verhalten wurde durch Retentionsuntersuchungen an mit Modellstörstoffen versetzten Systemen betrachtet. Aber auch dabei konnte kein Unterschied zwischen den einzelnen Bentonit-Fraktionen gefunden werden.

6 Untersuchungen zur Flockung von Faserstoffen

Der entscheidende Teil-Prozess bei der Produktion von Papier ist die Bildung des Faserservlieses aus einer Suspension aus Faserstoffen, Füllstoffen und weiteren Bestandteilen. Dieser Vorgang wird wesentlich durch Zugabe von chemischen Hilfsmitteln zur Steuerung der Entwässerung und Retention geregelt. Durch die chemischen Zusatzstoffe werden die Faser- und Füllstoffe geflockt. Wie diese Flockung verläuft, ist von entscheidender Bedeutung für die Prozesssicherheit (Runnability) und die Eigenschaften des hergestellten Papiers. Deshalb ist es wichtig, die Flockung auch direkt zu charakterisieren und zu kontrollieren. In der Vergangenheit sind schon einige Methoden zur Verfolgung der Flockenbildung entwickelt worden. Grundsätzlich kann man dabei zwischen zwei angewandten Messprinzipien unterscheiden:

- Streuung von Laserlicht
- Optische Bildanalyse

Da der Flockungsprozess am einfachsten anhand der Konzentrationsunterschiede des Faserstoffes in einem bestimmten Volumen beschrieben werden kann, sind schon früh Versuche unternommen worden, diesen durch eine besondere Kenngröße, den *Flockenindex*, zu charakterisieren.

Der Flockenindex ist erstmals von Wahren entsprechend Gleichung 2 folgendermaßen definiert worden.¹⁰⁴

$$Flockenindex = FI = \frac{\sigma(c)_V}{\{C\}}$$

Gleichung 2: Definition des Flockenindex

- mit: σ = Standardabweichung der Konzentrationsschwankung
 c = lokale Konzentration
 $\{C\}$ = mittlere Konzentration im gesamten betrachteten Volumen

Der Flockenindex ist also ein Maß für die Konzentrationsschwankungen und damit ein Maß für die Dichte und die Größe von Flocken.

Andere Autoren haben dann auf diese Definition zurückgegriffen oder sie noch erweitert.¹⁰⁵ So hat die Arbeitsgruppe um Wågberg zuerst mit der ursprünglichen Definition

gearbeitet, um sie dann aber in der folgenden Veröffentlichung zu modifizieren:¹⁰⁶

$$FI = \frac{\sqrt{(V_2)^2 - (V_1)^2}}{V_1}$$

Gleichung 3: Modifizierte Definition des Flockungsindex

mit V_1 = Koeffizient der Variation des Signals ohne Polymer

V_2 = Koeffizient der Variation des Signals mit Polymer

Dabei entspricht der Koeffizient der Variation der ersten Definition, nur dass hier gleich die Differenz der Flockung, also der Einfluss von polymeren Zusatzstoffen auf die Flockung betrachtet wird. Bei den Methoden, die als Ergebnis einen Flockenindex ermitteln, wird ausschließlich mit der Streuung von sichtbarem Laserlicht gearbeitet.

Anders sieht die Situation aus, wenn man die Daten durch ein Magnitudenspektrum (Power spectrum) der zeitlichen Signalschwankungen, die an einer strömenden Suspension gemessen werden, auswertet. Dabei kann man zusätzlich auch noch Informationen über den absoluten Wert der Flockengröße erhalten. Auf die Vorgehensweise und die mathematische Behandlung dieses Problems soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es soll nur auf die grundlegende Arbeit von Norman und Wahren verwiesen werden, in der eine sehr detaillierte Ableitung der notwendigen Formeln gegeben wird.¹⁰⁷ Auf diese Arbeit und die darin gelegten Grundlagen beziehen sich auch die meisten Autoren, die sich danach mit dem Phänomen Flockung beschäftigt haben.

Gerade in den letzten Jahren haben neben den Methoden, die mit der Streuung von Laserlicht arbeiten, Systeme an Bedeutung gewonnen, die die optische Bildanalyse verwenden. Die Ursache dafür ist zum einen, dass erst durch die Entwicklung leistungsfähigerer Rechner die Auswertung in einem vernünftigen Zeitrahmen ermöglicht wurde. Zum anderen können durch die Bildanalyse Fragestellungen bearbeitet werden, die mit einer punktuellen Durchstrahlungs- und Lichtstreuungsmessung eines üblichen Lasersystem nicht möglich wären.

Auch die Entwicklungen auf dem Gebiet der optischen Bildanalyse sind nicht einheitlich. Ohne dabei einen Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen, sollen hier doch einige unterschiedliche Methoden vorgestellt werden.

Als eine der ersten Gruppen haben Davydenko et al. eine Methode unter Verwendung

der Bildanalyse vorgestellt. Dabei wurden Bilder mit einer Hi8-Videokamera im Durchlicht erfasst, wobei mit 256 Grauwertstufen gearbeitet wurde. Die Unterscheidung zwischen Flocke und Hintergrund erfolgt über die Definition eines Grenzwertes in der Graustufenskala.¹⁰⁸

Eine von einer Arbeitsgruppe der Åbo Akademi entwickelte Methode arbeitet mit einer Digitalkamera, die Einzelbilder im Auflicht aufnimmt. Eine detailliertere Beschreibung der Auswertung erfolgt im praktischen Teil. Es soll hier nur darauf verwiesen werden, dass diese Methode auf eine direkte Definition eines Grenz-Grauwertes verzichtet und damit eines der Hauptprobleme der optischen Bildanalyse umgeht.¹⁰⁹

Eine weitere, neuere Entwicklung arbeitet wiederum mit einer Videokamera im Durchlicht. Dabei erfolgt die Dosierung der Zusatzstoffe computergesteuert.¹¹⁰

6.1 Vorstellung der verwendeten Messmethoden

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen bestand die Möglichkeit, Messungen mit den beiden unterschiedlichen Messmethoden, also der Streuung von Laserlicht und der optischen Bildanalyse, durchzuführen. Der grundsätzliche Aufbau des Versuchstandes ist für beide Methoden gleich und in Abbildung 45 skizziert.

Die Faserstoffsuspension wird im Vorratsgefäß vorbereitet und auf die gewünschte Stoffdichte von 0,2 % eingestellt. Bevor die eigentlichen Untersuchungen durchgeführt werden, wird die Stoffsuspension 15 Minuten im Kreislauf geführt. Dadurch wird eine bessere Durchmischung und damit eine einheitliche Stoffdichte gewährleistet. Bei den eigentlichen Untersuchungen wird der Kreislauf geöffnet.

Die Kontaktzeit der Additive mit der Faserstoffsuspension konnte durch Variation der Schlauchlängen L_1 bzw. L_2 gesteuert werden. Diese Variationsmöglichkeit stand nur bei den Messungen durch Streuung von Laserlicht zur Verfügung. Dort wurde sie dann auch zur Bestimmung der Flockungskinetik genutzt.

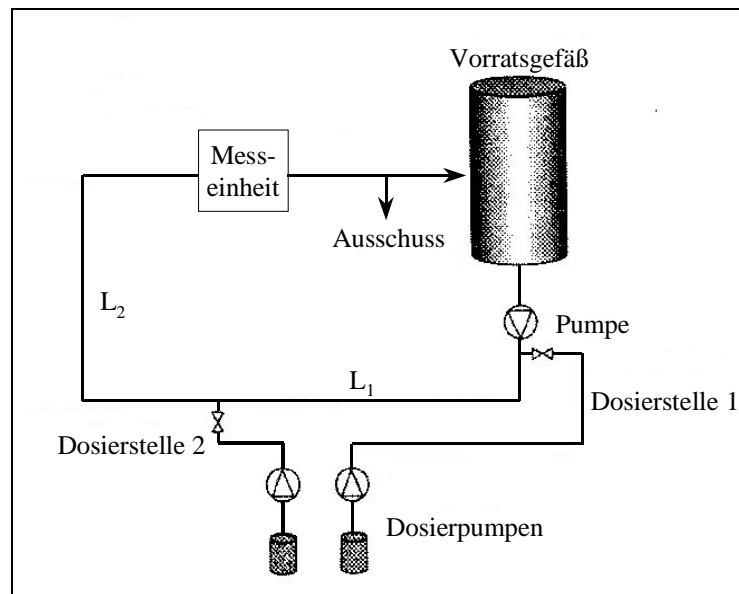


Abbildung 45: Aufbau des Versuchsstandes zur Flockenmessung im Labor (nach ¹¹¹)

Die Messeinheiten sind bei beiden verwendeten Methoden unterschiedlich und sollen hier kurz vorgestellt werden.

6.1.1 Messsystem zur Streuung von Laserlicht

Das verwendete Messsystem zur Bestimmung der Flockung durch Streuung von Laserlicht wurde von der Fa. Chemtronics AB, Bohus, Schweden, zur Verfügung gestellt. Das Monitrol-Messsystem ist ursprünglich zur online-Bestimmung von Stoffdichten und Retention an der Papiermaschine entwickelt worden.¹¹² Durch Anpassungen der Software ist es jetzt aber auch möglich, Informationen über den Zustand der Flockung zu erhalten. Dieser Messkopf ist in Abbildung 46 gezeigt.

Das vom Laser ausgestrahlte Licht wird durch die Faserstoffsuspension gestreut. Die Intensität des gestreuten Lichtes wird an unterschiedlichen Stellen gemessen. So wird die Intensität des Durchlichtes, des Streulichtes unter zwei Winkeln, des depolarisierten Lichtes und des zurückgestreuten Lichtes bestimmt. Aus diesen Messwerten werden über Gleichung 1 zwei unterschiedliche Flockenindices errechnet. Der eine ist für das durchfallende Licht, der andere für das zurückgestreute Licht, wobei hier nur der letztgenannte betrachtet wird.

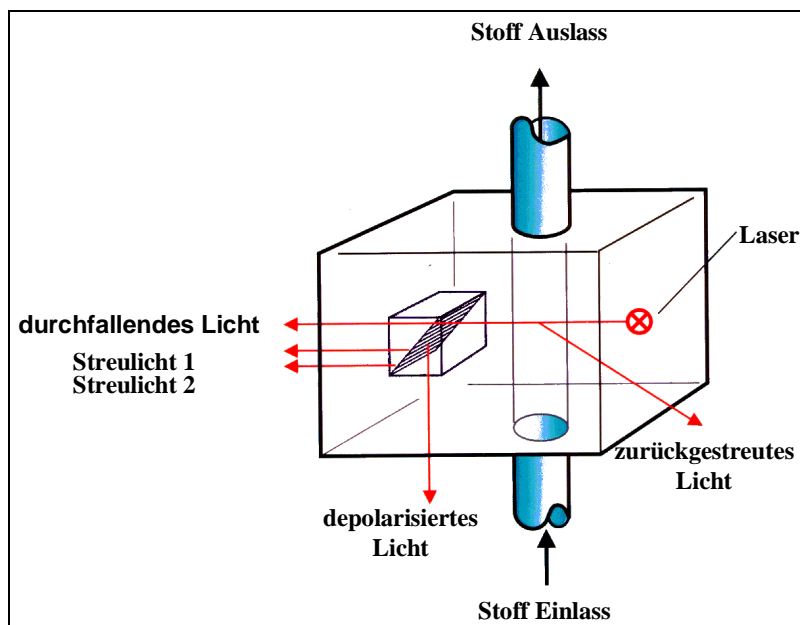


Abbildung 46: Schematische Darstellung des Monitrol-Messkopfes der Fa. Chemtronics AB ¹¹³

Bei diesem Messaufbau wurde nach der Zugabe des Polymeren eine Mischzelle nachgeschaltet. Damit sollte gewährleistet werden, dass die Polymerlösung schnell mit der Faserstoffsuspension gemischt wird und das CPAM schnell an die Fasern adsorbieren kann. Darüber hinaus werden so etwaig gebildete Primärflocken teilweise zerstört, so dass man besser einen Einfluss der Mikropartikelkomponente auf die Flockung untersuchen kann. Eine schematische Darstellung dieser Mischzelle ist in Abbildung 47 gezeigt.

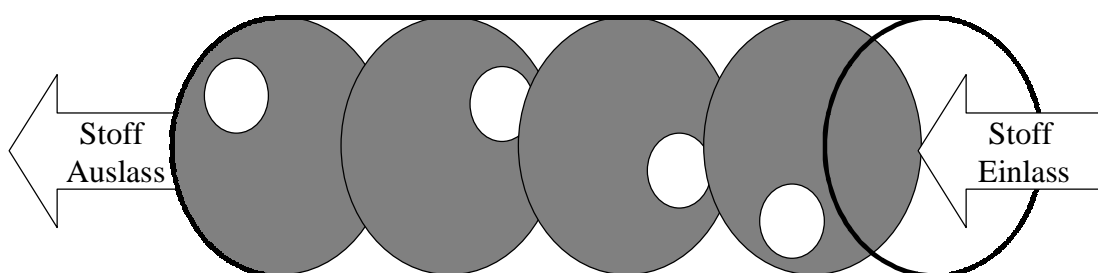


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Mischzelle

6.1.2 Messsystem zur optischen Bildanalyse

Bei diesem Messaufbau waren die Schlauchlängen zwischen den Dosierstellen festgelegt und konnten bei den Untersuchungen nicht variiert werden. Dadurch ergab sich bei einer Geschwindigkeit von 1 m/s in der Messzelle eine Verweilzeit von 4 s zwi-

schen Dosierstelle 1 und 2 und 4 s zwischen Dosierstelle 2 und dem Messbereich. Die eigentliche Messzelle besteht aus einer Glaskammer mit einer Breite von 150 mm, einer Höhe von 10 mm und einer Länge von etwa 2000 mm. Dort werden Bilder des Faserstroms im Aufsicht gegen einen schwarzen Hintergrund aufgenommen, jeweils 8 – 10 Bilder werden zusammen ausgewertet. Eine detaillierte Zeichnung des Messbereiches ist in Abbildung 48 gezeigt.

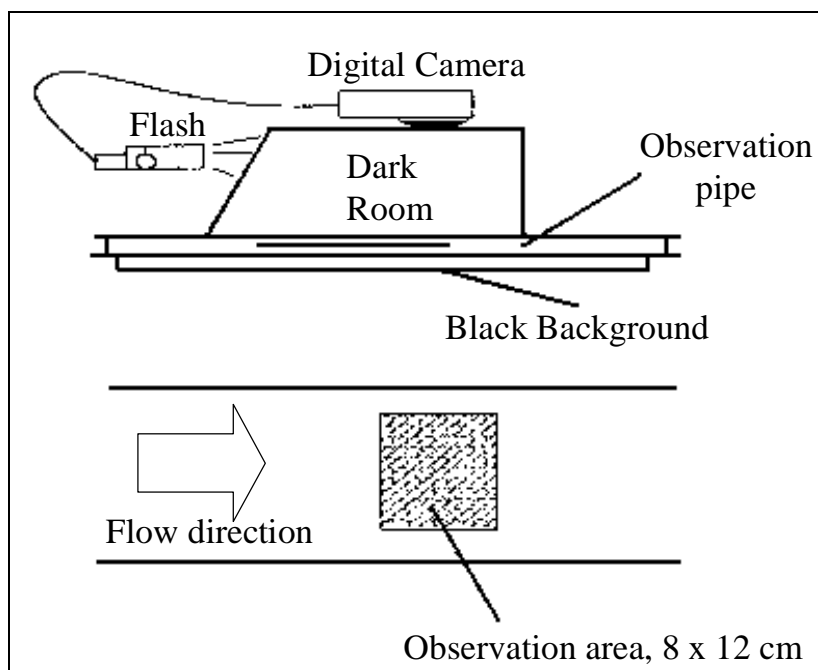


Abbildung 48: Detailzeichnung der Messeinheit der optischen Bildanalyse¹⁰⁹

Die Auswertung erfolgt durch Berechnung des Frequenzspektrums der optischen Dichte in Längs- und Querrichtung. Daraus wird, wenn die Unterschiede zwischen Längs- und Querrichtung nicht signifikant sind, der Mittelwert der Spektren in beiden Richtungen gebildet. Anschließend wird das Frequenzspektrum in ein Wellenlängenspektrum transformiert. Das Wellenlängenspektrum beschreibt indirekt die Längenverteilung der Flocken.

Daraus erhält man durch Lösen von Gleichung 2 im Bereich von 2-32 mm eine charakteristische mittlere Wellenlänge λ_{char} , die dem Mittelwert der Signalenergieverteilung hinsichtlich der Wellenlänge der Intensitätsfunktion entspricht:

$$\int_{2\text{mm}}^{\lambda_{\text{char}}} E(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_{\text{char}}}^{32\text{mm}} E(\lambda) d\lambda$$

Gleichung 4: Integral zur Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge

Die Lösung der Gleichung wird gefunden, indem man die Wellenlänge sucht, bei der die Energie oberhalb und unterhalb von λ_{char} identisch ist.

Die charakteristische Flockengröße FS_{char} ist per Definition die Hälfte der charakteristischen Wellenlänge. Im folgenden wird die charakteristische Flockengröße als die mittlere Flockengröße bezeichnet. Eine detailliertere Beschreibung der Messmethode und deren Auswertung kann in Literaturstelle 107 gefunden werden.

6.1.3 Bedeutung des Flockenindex

Das mit der optischen Bildanalyse erhaltene Ergebnis liefert mit der mittleren Flockengröße eine Kenngröße, die leicht interpretierbar und verständlich ist. Sie gibt die mittlere Ausdehnung der Flocke in x- und y-Richtung an.

Anders verhält es sich mit dem Flockenindex. Dieser ist nach Gleichung 2 definiert als die Konzentrationsschwankung innerhalb der Faserstoffsuspension. Messtechnisch wird diese durch Variationen im Lichtsignal, welches durch die Fasersuspension gestreut bzw. zurückgestreut wird, bestimmt. Verständlicherweise haben Parameter wie Strömungsgeschwindigkeit, Scherung und Stoffdichte einen Einfluss auf diese Größe. Diese sind aber für die durchgeführten Messungen konstant gehalten worden. Die Frage ist also, ob der Flockenindex von der Flockengröße und/oder der Flockendichte beeinflusst wird. Da diese Frage nicht praktisch zu beantworten war, sind theoretische Überlegungen zur Bedeutung des Flockenindex angestellt worden. Dabei kam heraus, dass der Flockenindex mit zunehmender Flockendichte zunimmt. Als Flockendichte ist dabei die Anzahl der Fasern bzw. Füllstoffe in einem bestimmten Volumen zu verstehen. Die Flockengröße hat praktisch keinen Einfluss auf den Flockenindex.

6.2 Voruntersuchungen

In der Dissertation von Beghello wurde gezeigt, dass die Zugabe von Calciumcarbonat keinen Einfluss auf die gemessene Flockengröße hat.^{114, 115} Aus diesem Grund und aus Gründen der Vereinfachung der Versuchsdurchführung wurde bei den eigenen Messungen auf die Zugabe von Calciumcarbonat verzichtet.

Bevor der gleiche Schritt bei den Messungen mittels Lichtstreuung gegangen wird, sollte auch bei dieser Methode durch Voruntersuchungen der Einfluss des Calciumcarbonats betrachtet werden. Dies sollte durch gezielte Zugabe von Calciumcarbonat zu je einer Messreihe der unterschiedlichen Systeme und TMP als Faserstoff auch für den Flockenindex überprüft werden. In Abbildung 49 sind die Ergebnisse für das CPAM- Bentonit- System zusammengestellt.

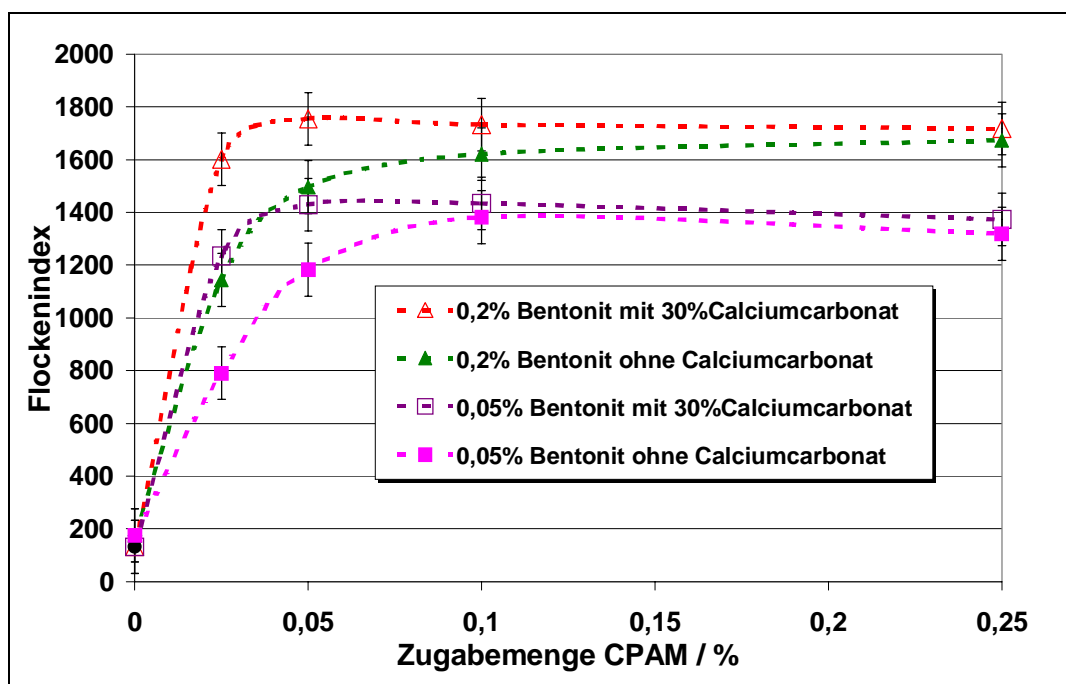


Abbildung 49: Flockenindex in Abhängigkeit von der Dosierung an CPAM mit und ohne Zugabe von Calciumcarbonat beim Retentionssystem CPAM/ Bentonit mit TMP

Die Kurven für die Systeme mit Calciumcarbonat entsprechen ab einer Zugabemenge von 0,1% CPAM denen ohne Calciumcarbonat. Bei geringeren Dosiermengen an CPAM findet man, dass der Flockenindex mit Calciumcarbonat größer ist. Der schnellere initiale Anstieg lässt darauf schließen, dass die Füllstoffteilchen eine aktive Rolle bei der Bildung der ersten Flocken spielen. Dies wirkt sich aber offensichtlich auf die Gesamtgröße der endgültigen Flocken nicht wesentlich aus. Im Plateaubereich der Kurve liegt das kationische Polymere im Überschuss vor und hat keine weiteren Angriffspunkte an den Flocken, die zu einem weiteren Wachstum führen können.

Ein ähnliches Verhalten findet man für das System CPAM- Kieselsool, das in Abbildung 50 dargestellt ist. Auch hier ist bei niedrigen Dosiermengen an CPAM ein Unterschied zwischen den Kurven mit und ohne Calciumcarbonat zu sehen, wobei der

Flockenindex mit Calciumcarbonat größer ist. Bei Zugabemengen größer 0,1 % CPAM verschwindet der Unterschied.

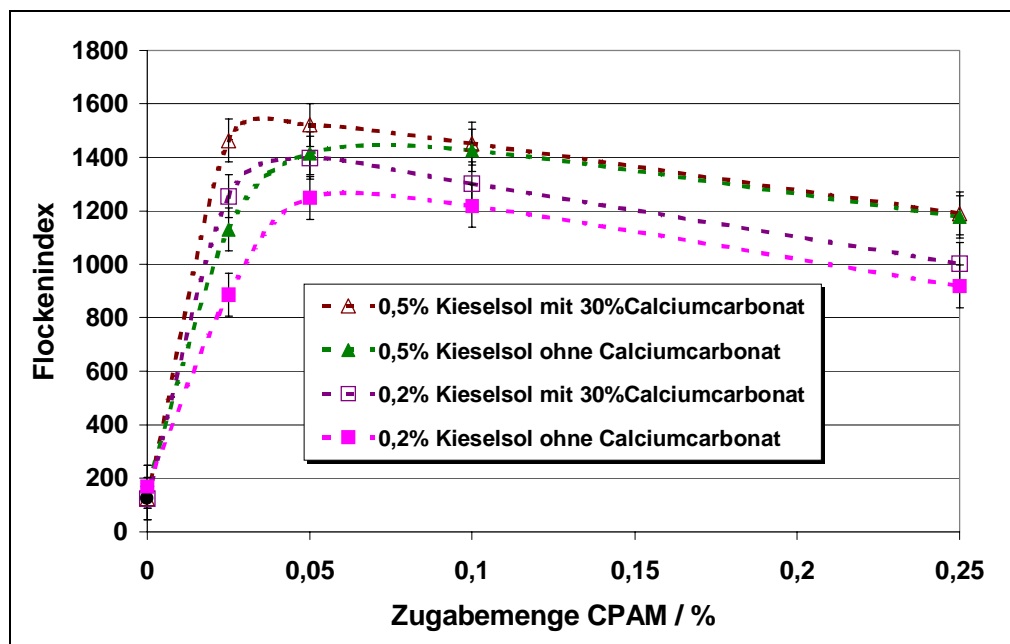


Abbildung 50: Flockenindex in Abhängigkeit von der Dosierung an CPAM mit und ohne Zugabe von Calciumcarbonat beim Retentionssystem CPAM/ Kieselsol mit TMP

Trotz der teilweisen Unterschiede bei niedrigen Dosierungen an CPAM verlaufen die Kurven mit und ohne Zugabe von Calciumcarbonat weitestgehend parallel. Deswegen und wegen der Vereinfachung der Versuchsdurchführung wurden die im Folgenden gezeigten Untersuchungen ohne Zugabe von Calciumcarbonat durchgeführt.

6.3 Ergebnisse der Bildanalyse – Ermittlung der mittleren Flockengröße

Eigene Voruntersuchungen und auch andere Veröffentlichungen haben gezeigt, dass der Flockenindex und die Flockengröße nur unwesentlich durch Zugabe von Füllstoff beeinflusst werden, daher sind die gesamten Untersuchungen zur Flockung ohne Zugabe von Füllstoff durchgeführt wurden.

6.3.1 Einfluss des Mahlgrades auf die Flockengröße

Der Einfluss des Mahlgrades auf die Flockengröße für unterschiedliche Retentionssysteme ist in Abbildung 51 dargestellt.

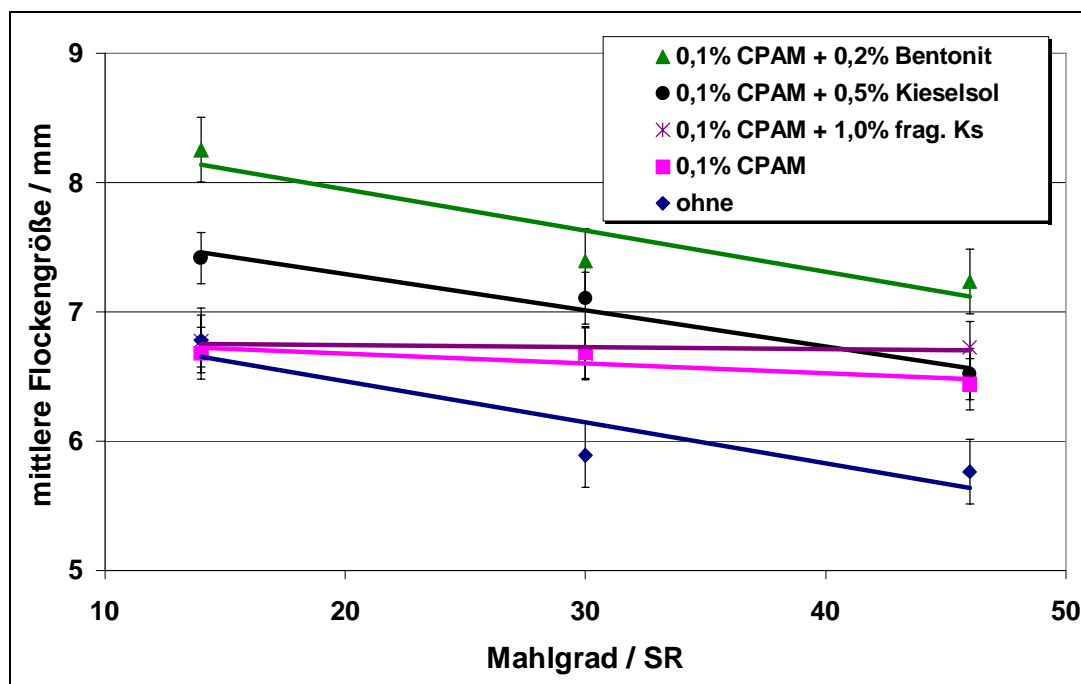


Abbildung 51: Abhängigkeit der Flockengröße vom Mahlgrad für unterschiedliche Retentionssysteme (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, Kisa-Zellstoff)

Die hier betrachteten Systeme sind neben den „klassischen“ Mikropartikelsystemen auch eine neue Kombination aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke und ein Einkomponentensystem mit CPAM. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Flockengröße mit zunehmendem Mahlgrad in Abhängigkeit vom Retentionssystem entweder abnimmt oder aber gleich bleibt. Vermutlich hängt die Abnahme der Flockengröße mit der gesteigerten Flexibilität der Fasern und dem Anstieg der Bedeutung des Kurzfaserteils am gesamten Stoff zusammen. Deutlich kann man hier auch erkennen, dass Flocken, die mit dem System CPAM/ Bentonit gebildet wurden, im Vergleich zu den anderen Systemen größer sind.

6.3.2 Einfluss der Molmasse des CPAMs auf die Flockengröße

In Abbildung 52 ist der Einfluss der Molmasse bei konstanter Ladungsdichte für ein TMP-Stoffsystem gezeigt.

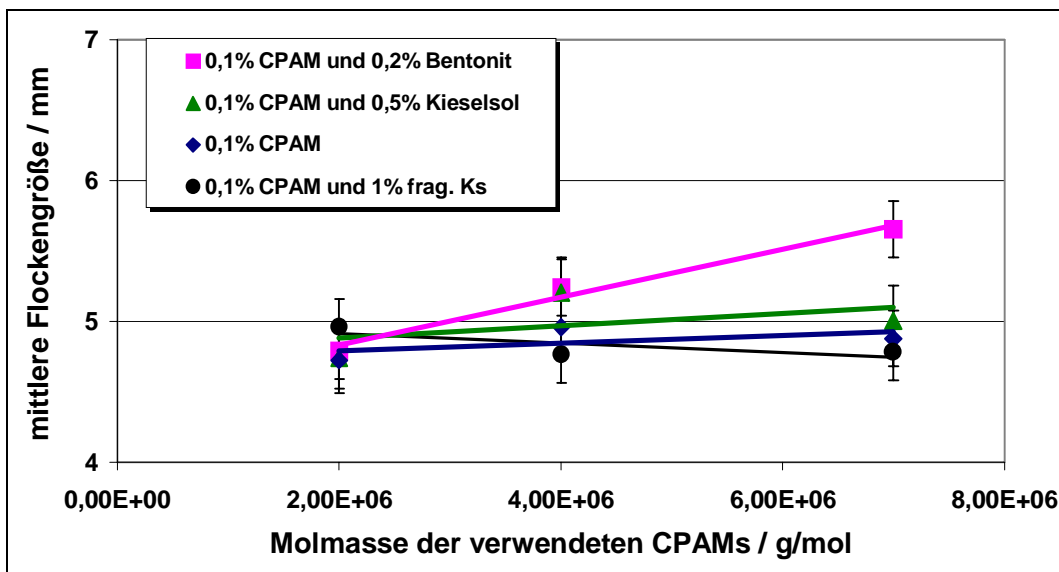


Abbildung 52: Mittlere Flockengröße in Abhängigkeit von der Molmasse des CPAMs bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, TMP 40 SR)

Offensichtlich hat die Molmasse der Polyacrylamide in dem hier betrachteten Bereich keinen bzw. nur einen geringen Einfluss auf die Flockengröße. Nur bei einem der Systeme (CPAM/ Bentonit) findet man einen Anstieg der Flockengröße mit der Molmasse. Ein ähnliches Verhalten für dieses System konnte schon bei den Retentionsuntersuchungen gefunden werden (Kapitel 4.5), so dass das hier gezeigte Ergebnis eine Bestätigung dieser Resultate ist.

6.3.3 Einfluss der Ladung bzw. Ladungsdichte auf die Flockengröße

Im Gegensatz zur Molmasse haben Ladung und Ladungsdichte der Polyacrylamide einen deutlichen Einfluss auf die Flockengröße (Abbildung 53).

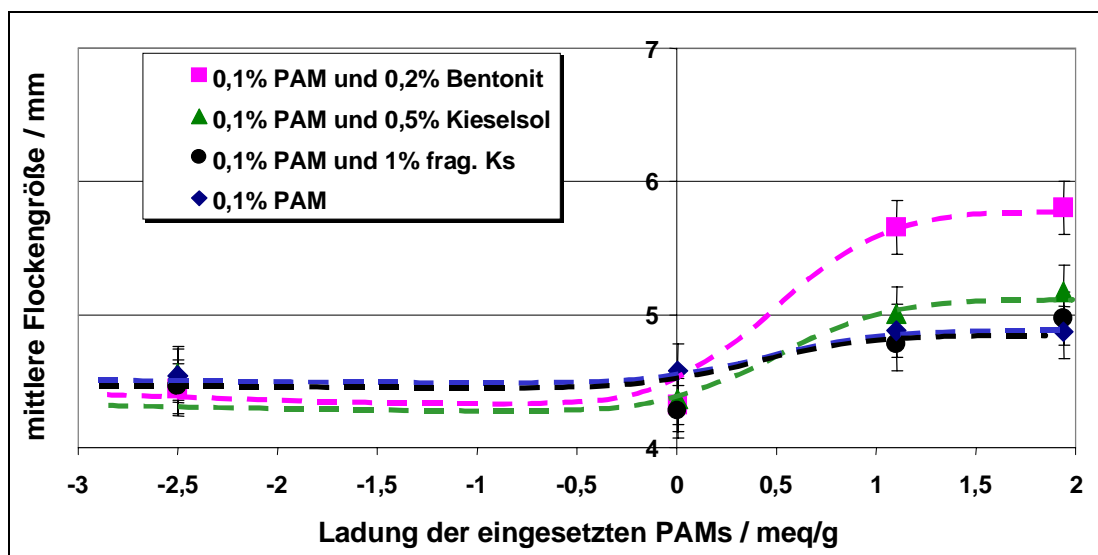


Abbildung 53: Mittlere Flockengröße in Abhängigkeit von der Ladungsdichte des CPAMs bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, TMP 40 SR)

Unabhängig vom betrachteten System bleibt die mittlere Flockengröße bei Verwendung von anionischem und nichtionischem Polyacrylamid ungefähr gleich. Dieses Bild verändert sich, wenn man kationische Polyacrylamide betrachtet. Dabei steigt die Flockengröße bei allen hier untersuchten Systemen an. Besonders stark ist dieser Anstieg in dem System CPAM – Bentonit ausgeprägt.

Auch dieses Ergebnis steht mit den Retentionsuntersuchungen im Einklang (Kapitel 4.5), da man sich bei den Flockungsuntersuchungen ausschließlich im high-shear-Bereich befindet und dort kein Einfluss des nichtionischen Polyacrylamids (NPAM) auf die Füllstoffretention gefunden wurde.

6.3.4 Einfluss der Dosiermengen an kationischem Polyacrylamid und Mikropartikelkomponente auf die Flockengröße

In den folgenden Abbildungen ist der Einfluss der Dosiermengen an CPAM und Mikropartikelkomponente auf die mittlere Flockengröße gezeigt.

Wie man in Abbildung 54 erkennen kann, wird die Flockengröße sowohl von der Dosiermenge an CPAM als auch an Bentonit beeinflusst. Man findet, dass bei erhöhter Zugabemenge an CPAM die Flockengröße steigt. Weniger auffällig, aber für das Verständnis der Wirkungsweise des Mikropartikelsystems um so wichtiger, ist der Einfluss der Bentonitdosierung auf die Flockengröße. Bei niedrigen Zugabemengen an CPAM hat Bentonit keinen Einfluss auf die Flockengröße. Ab einer Dosierung von

0,25% CPAM steigt die Flockengröße deutlich mit erhöhter Zugabe an Bentonit. Da die Flockung durch Bentonit auch auf elektrostatischen Wechselwirkungen basiert, wird zuerst eine teilweise Umladung der Fasern erforderlich. Erst nachdem an den Fasern durch das kationische Polymere genügend positiv geladene Bereiche erzeugt wurden, kann der negativ geladene Bentonit die Flockung verstärken.

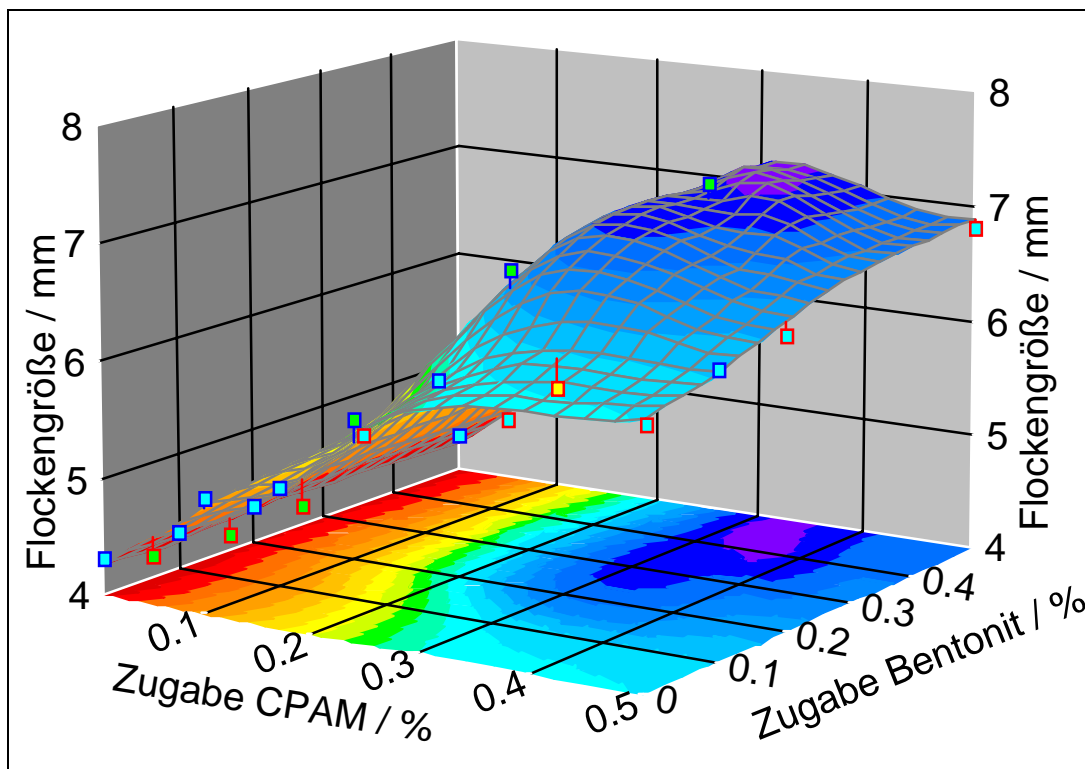


Abbildung 54: Mittlere Flockengröße in Abhängigkeit von der Zugabemenge an CPAM und Bentonit bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, TMP 40 SR)

CPAM alleine kann im untersuchten System schon Flocken bilden, wobei wahrscheinlich nicht nur Polymer und Fasern beteiligt sind, sondern auch der Feinstoff eine aktive Rolle spielt, wie es in Abbildung 22 vorgeschlagen wurde.³⁰

Wenn man statt des CPAM/ Bentonit-Systems das CPAM/Kieselso- System betrachtet (Abbildung 55), findet man ein davon abweichendes Verhalten. Zuerst fällt auf, dass die maximal erreichbaren Flockengrößen kleiner sind als für das Bentonit-System. Die Flockengröße nimmt mit steigender CPAM-Dosierung zu und wird nicht von der Zugabe an Kieselso beeinflusst. Die fehlende Beeinflussung der Flockengröße durch Kieselso mag in der um etwa den Faktor 100 geringeren Größe der Kieselso-partikel im Vergleich zu den Bentonit-Teilchen begründet sein.

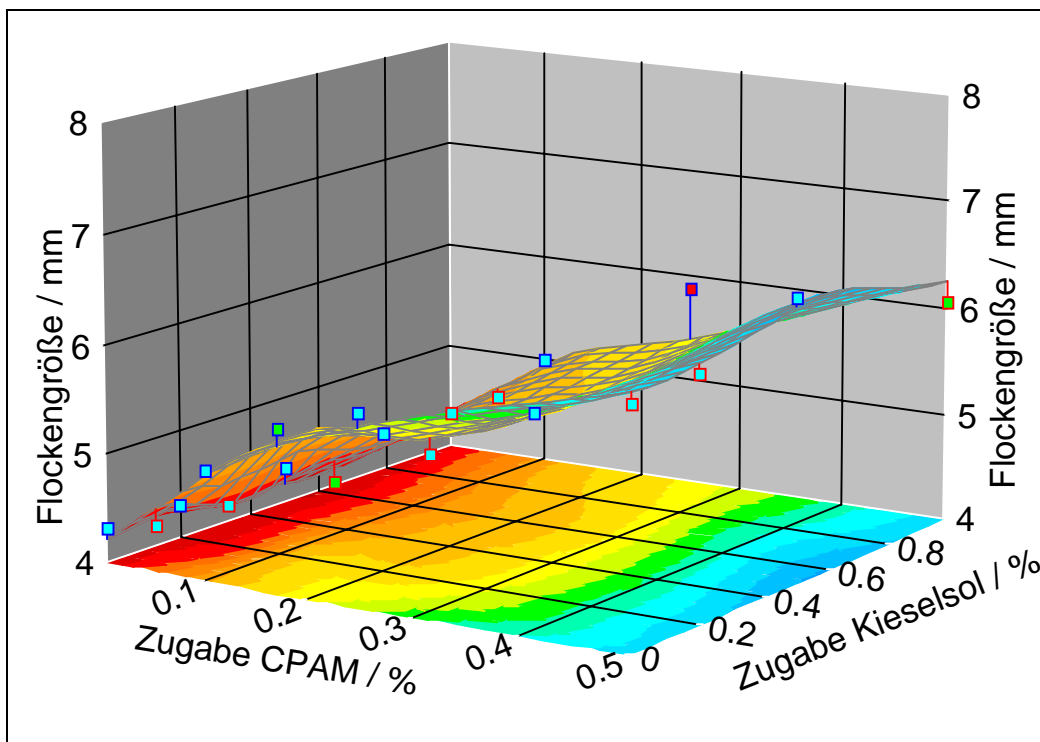


Abbildung 55: Mittlere Flockengröße in Abhängigkeit von der Zugabemenge an CPAM und Kieselsol bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, TMP 40 SR)

Der Einfluss der Dosierung von kationischem Polyacrylamid und Bentonit auf die Flockengröße bei Kiefernulfatzellstoff ist in Abbildung 56 dargestellt.

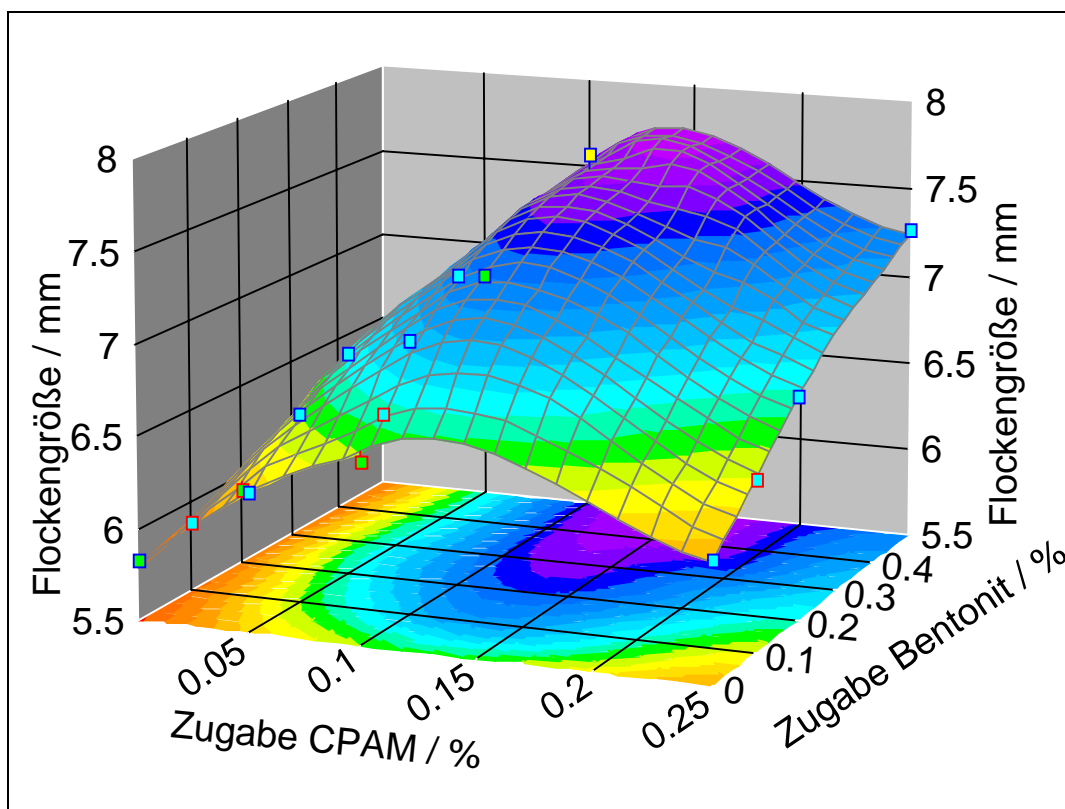


Abbildung 56: Mittlere Flockengröße in Abhängigkeit von der Zugabemenge an CPAM und Bentonit bei Kisa (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 100 l/min, gemahlener Kisa 45 SR)

Man erkennt deutlich, dass die Flockengröße durch Zugabe von CPAM bis zu einem Maximum steigt und anschließend bei vermehrter Zugabe (Überdosierung) wieder fällt. Das Maximum findet sich etwa bei 0,15 % bezogen auf Faserstoff, was in diesem Falle in der Nähe der Ladungsneutralität liegt. Für die Dosierung des Bentonits gilt in dem hier betrachteten Bereich, dass die Flockengröße bei höheren Dosierungen zunimmt und wahrscheinlich auf einen Grenzwert zuläuft. Besonders interessant ist, dass sich die Zunahme der Flockengröße bei erhöhten Bentonit- Dosierungen unabhängig von der Gesamtladung des Systems erweist. Vergleicht man die Resultate bei Verwendung von TMP und Kisa-Zellstoff untereinander, so fällt auf, dass bei vergleichbaren Mahlgraden die Flockengröße bei Kisa-Zellstoff höher liegt als bei TMP. Bedingt durch die geringe Oberflächenladung des Kisa-Zellstoffes liegt das Maximum der Kurve auch zu geringeren CPAM-Dosierungen verschoben.

6.4 Ergebnisse der Lichtstreuung – Ermittlung des Flockenindex

Zuerst sollte untersucht werden, ob das Monitrol- System (Lichtstreuung) ähnliche

Ergebnisse liefert wie die optische Bildanalyse. Dazu wurde der Einfluss der Dosiermenge auf den Flockenindex betrachtet.

6.4.1 Einfluss der Dosiermengen an kationischem Polyacrylamid und Mikropartikelkomponente auf den Flockenindex

Bei den in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnissen wurden die Längen der Schläuche zwischen den Dosierstellen eins und zwei und der Messzelle konstant gehalten. Die Bestimmung des Flockenindex erfolgte mit der oben beschriebenen Methode der Streuung von Laserlicht.

Auch der Flockenindex (Abbildung 57) steigt mit der Zugabemenge an CPAM und Bentonit. Insgesamt fällt auf, dass geringere Dosierungen der Additive ausreichen. Dies ist durch die geringere negative Ladung des hier verwendeten TMPs begründet.

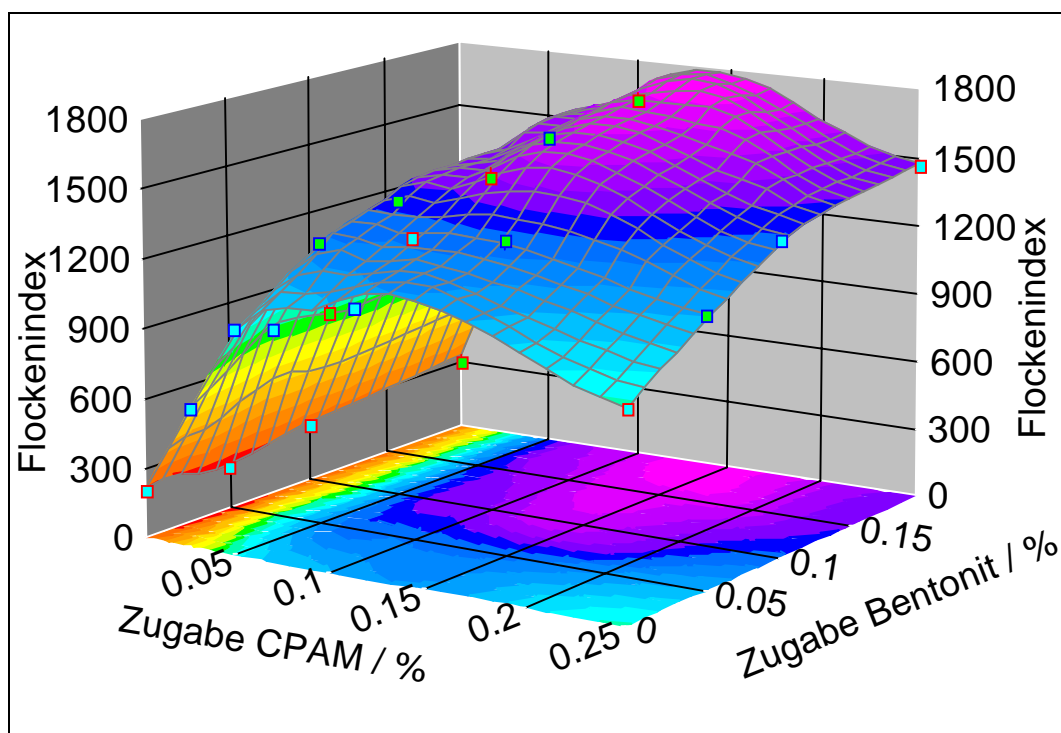


Abbildung 57: Verlauf des Flockenindex bei Variation der Zugabemenge an CPAM und Bentonit bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, TMP 45 SR)

Die in Abbildung 58 dargestellte Abhängigkeit des Flockenindex von der Dosiermenge an CPAM und Kieselsol ist vergleichbar mit der für das CPAM-Bentonit-System. Es weicht aber deutlich von dem Verhalten der Flockengrößenentwicklung, die Abbildung 55 gezeigt wurde, ab. Dort findet man, dass die Flockengröße nur von der

Zugabemenge des CPAMs und nicht von der des Kieselsols beeinflusst wird. Eventuell könnte für die Interpretation dieses Ergebnisses auch wieder die geringe Größe der Kieselsole dienen. Dadurch bedingen sie keine Vergrößerung der Flocken. Da sie aber u.a. bei Retentionsuntersuchungen ihre Wirksamkeit gezeigt haben, lässt dies die Vermutung zu, dass die gebildeten Flocken dichter sind und somit die Intensität der Flockung erhöhen, die mit dem Flockenindex bestimmt wird, ohne dabei die Flocken zu vergrößern.

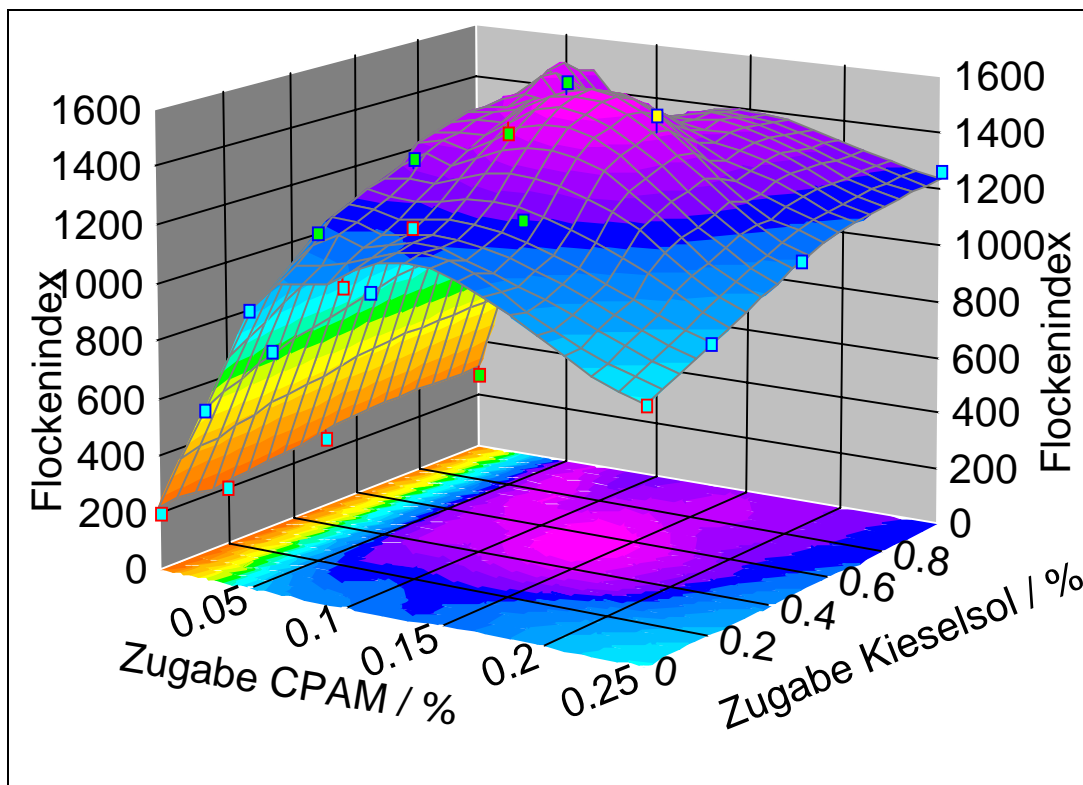


Abbildung 58: Verlauf des Flockenindex bei Variation der Zugabemenge an CPAM und Kieselsol bei TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, TMP 45 SR)

Die für ein Kisa-Stoffsystem erhaltenen Ergebnisse für die beiden Retentionssysteme sind vergleichbar mit den schon hier gezeigten, so dass sie nicht extra dargestellt und besprochen werden sollen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass man mit den beiden unterschiedlichen Methoden, optische Bildanalyse und Streuung von Laserlicht, in den meisten Fällen vergleichbare Ergebnisse erhalten kann. Da sie beide aber auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen, ist es nicht verwunderlich, dass sich Unterschiede zeigen. Diese Unterschiede können dann aber, wie im Falle des Systems CPAM-Kieselsol geschehen,

genutzt werden, um weitere Hinweise über die Art der Flockenbildung zu erhalten.

6.4.2 Untersuchungen zur Flockungskinetik

Neben den schon betrachteten Parametern ist es für die richtige Dosierung der Zusatzstoffe von entscheidender Bedeutung, mit welcher Geschwindigkeit sich die Flocken ausbilden können. Dies ist ein Gebiet, das bisher nur sehr wenig untersucht wurde. Darüber hinaus können durch diese Erkenntnisse weitere Vorstellungen über den Mechanismus abgeleitet werden.

Zum besseren Vergleich des Einflusses der Mikropartikelkomponente auf die Flockungskinetik werden in den folgenden Darstellungen auch jeweils die Werte bei alleiniger Verwendung von CPAM gezeigt.

Wie man deutlich erkennt (Abbildung 59, Abbildung 60), erfolgt die Adsorption des CPAMs und die Ausbildung der Flocken recht schnell. Innerhalb von 5 Sekunden ist der Vorgang praktisch abgeschlossen, wobei der reine Zahlenwert nicht von entscheidender Bedeutung ist, da dieser stark von Turbulenzen in der Strömung abhängt und diese bei den hier gezeigten Untersuchungen schwächer sind als auf der Papiermaschine.

In einer Publikation von Swerin und Ödberg wurde dargelegt, dass die Kinetik der Adsorption von kationischen Polymeren an negativ geladenen Oberflächen hauptsächlich von der Kollisionsfrequenz zwischen den Partnern bestimmt wird. Diese hängt stark von den Turbulenzen in der Strömung ab. Man findet, dass bei sehr hohen Schergrößen die Adsorption in weniger als einer Sekunde erfolgt. Als anderes Extrem kann die diffusionskontrollierte Adsorption betrachtet werden. Bei letzterem Mechanismus dauert es mehrere Stunden, bis die Adsorption der Polymeren abgeschlossen ist.¹¹⁶

Bei den Untersuchungen der Flockungskinetik an den Mikropartikelsystemen wurde zuerst das Polymere zugesetzt und anschließend nach 4 Sekunden die Mikropartikelkomponente hinzugefügt. Der zeitliche Abstand zwischen der Dosierung des CPAMs und der zweiten Komponente wurde für alle Untersuchungen konstant gehalten. Die in den folgenden Diagrammen gezeigte Zeitskala auf der Abszisse bezieht sich auf die Zeit ab Zugabe der zweiten Komponente.

In Abbildung 59 sind die Resultate für das System CPAM-Bentonit zu sehen. Zwei

Sachverhalte sind deutlich zu erkennen: Zum einen ist die Flockenbildung nicht innerhalb der ersten 5 Sekunden abgeschlossen. Sie erreicht auch in der gesamten betrachteten Zeitspanne kein Plateau, so dass es bei den hier angewandten Bedingungen länger als 30s dauert, bis die Flockenbildung abgeschlossen ist. Zum anderen liegen die Werte des Flockenindex für das Dualsystems höher als beim Einkomponentensystem.

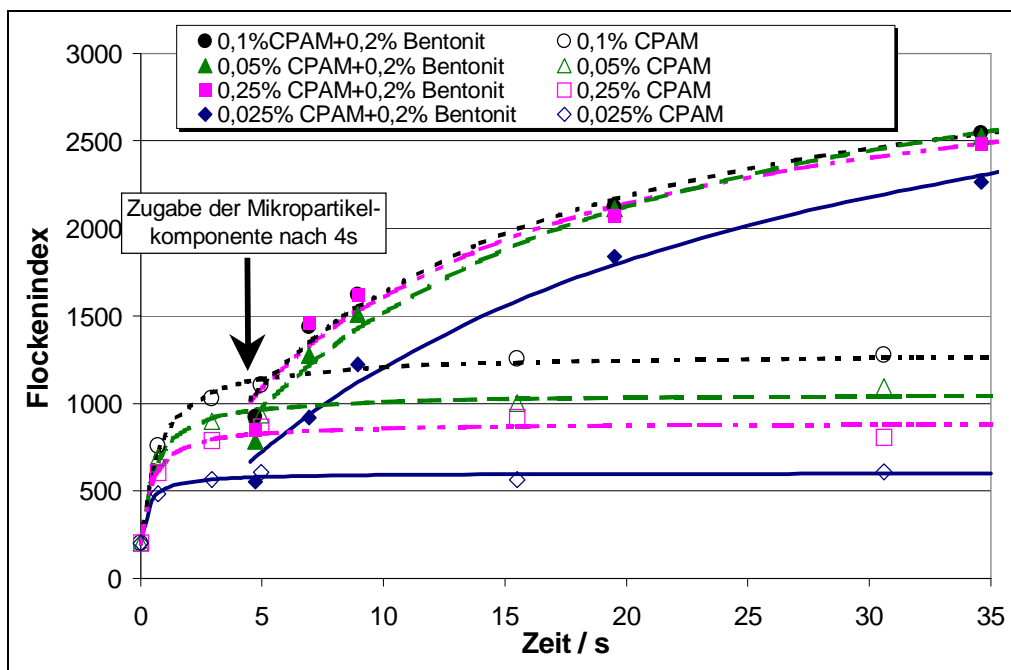


Abbildung 59: Abhängigkeit des Flockenindex von der Adsorptionszeit (Einwirkzeit) des CPAM und des Bentonits (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, TMP 45 SR)

Ein dem Bentonit-System ähnliches Verhalten findet man auch für das Kieselsol-System. An dem in Abbildung 60 gezeigten Verlauf erkennt man, dass auch hier die endgültige Ausbildung der Flockung länger dauert als bei dem Einkomponentensystem.

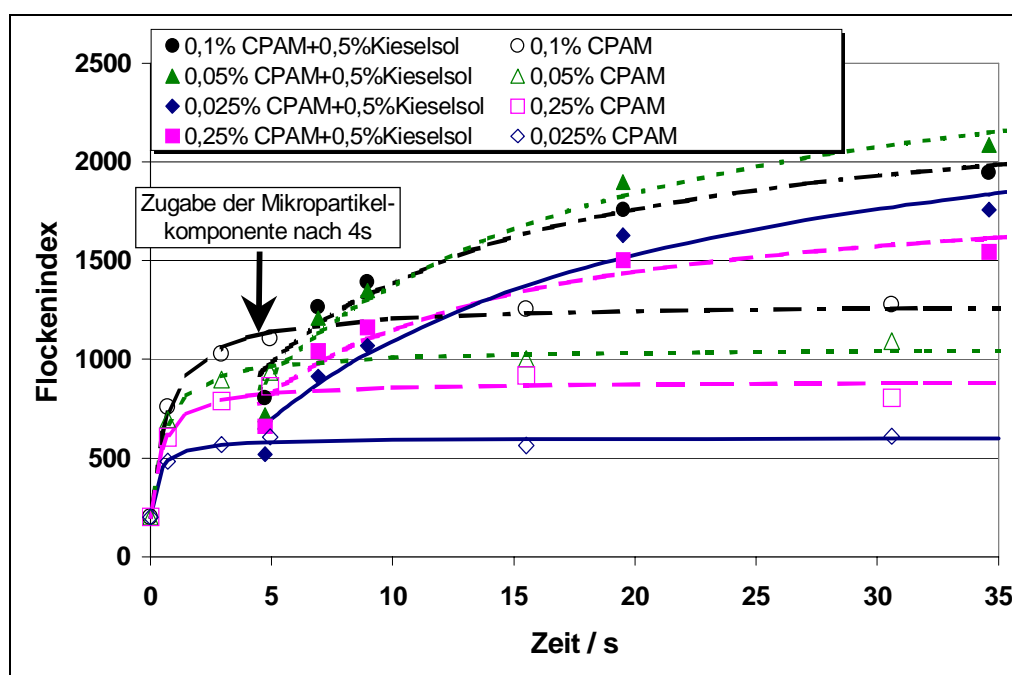


Abbildung 60: Abhängigkeit des Flockenindex von der Adsorptionszeit (Einwirkzeit) des CPAM und des Kieselsol (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, TMP 45 SR)

Die für die Flockungskinetik erhaltenen Ergebnisse für die einzelnen Systeme konnten gut mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$y = K_1 \frac{x K_3}{x K_2 + K_3 / K_2}$$

Gleichung 5: Formel zur Beschreibung der kinetischen Daten

Durch die mathematische Beschreibung der Messwerte ist es auch leichter möglich, die erhaltenen Resultate der einzelnen Systeme miteinander zu vergleichen. Besonders interessieren dabei Unterschiede in der Anfangsphase und nach längerer Zeit, wenn schon ein Plateau für den Flockenindex erreicht wurde.

Zuerst soll hier die Anfangsphase betrachtet werden. Die in Abbildung 61 betrachtete Anfangsgeschwindigkeit ist durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\text{Anfangsgeschwindigkeit (rate)} = K_1 * K_2$$

Gleichung 6: Formel zur Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit

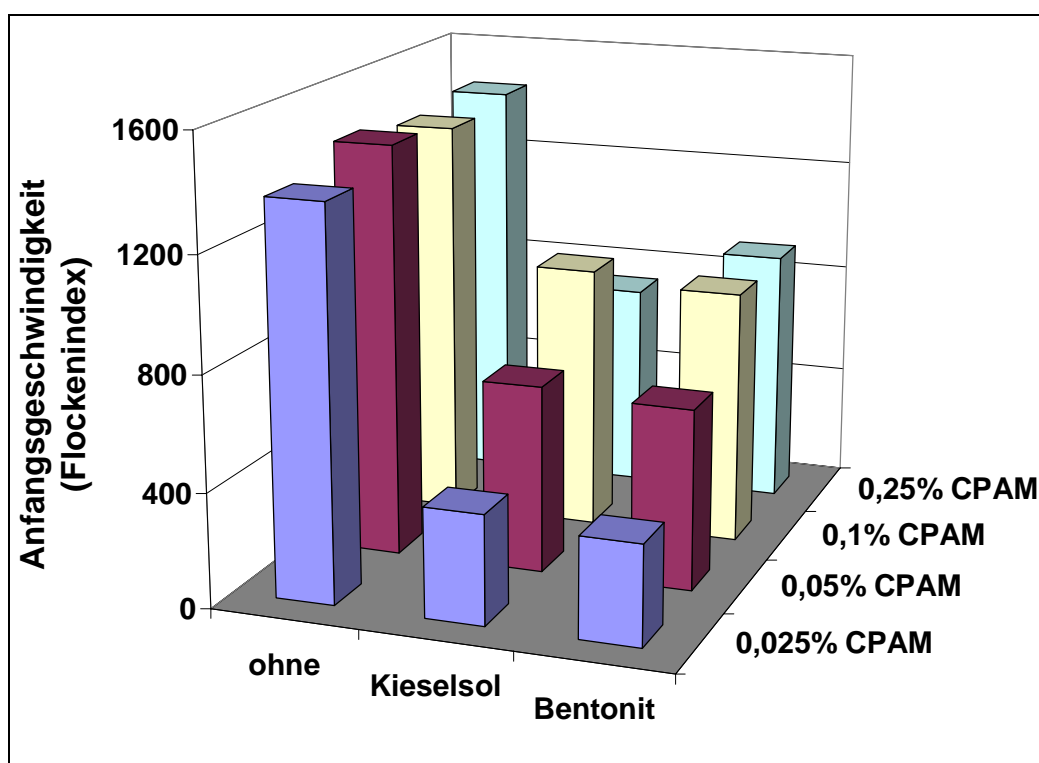


Abbildung 61: Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten der Flockenbildung für unterschiedliche Retentionssysteme

Man erkennt, dass die Anfangsgeschwindigkeit für CPAM allein am größten ist. Auch ist diese praktisch unabhängig von der Dosiermenge an CPAM. Dieses zeigt deutlich, dass hier die Flockenbildungsgeschwindigkeit praktisch nur von der Adsorption des CPAMs an den Fasern abhängt. Diese ist aber, da es sich dabei um eine Adsorption vom high-affinity-Typ handelt, sehr schnell und somit ist die Flockenbildung schnell abgeschlossen.

Anders ist die Situation bei den beiden Mikropartikelsystemen. Hier hängt die Anfangsgeschwindigkeit der Flockenbildung von der Zugabemenge an CPAM ab. Wenn also eine größere Menge an kationischer Ladung auf den Fasern aufgebracht wird, dann findet die Flockenbildung schneller statt. Aus diesem Grunde ist es aber auch verständlich, dass die Geschwindigkeit der Flockenbildung für Mikropartikelsysteme langsamer ist als bei alleiniger Verwendung von CPAM. Hier muss, bevor die Mikropartikelkomponente verbrückend wirken kann, zuerst das Polymere auf die Faser adsorbieren. Es handelt sich also dabei um einen zweistufigen Prozess, dessen Einzelschritte nur zeitversetzt ablaufen können und der somit insgesamt langsamer ist.

Der Sättigungswert (Endwert des Flocculationindex nach längerer Zeit) kann ebenfalls

bestimmt werden. Dieser wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\text{Sättigung} = K1 \cdot K3 / K2$$

Gleichung 7: Formel zur Ermittlung des Sättigungswertes

Die dadurch erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 62 dargestellt.

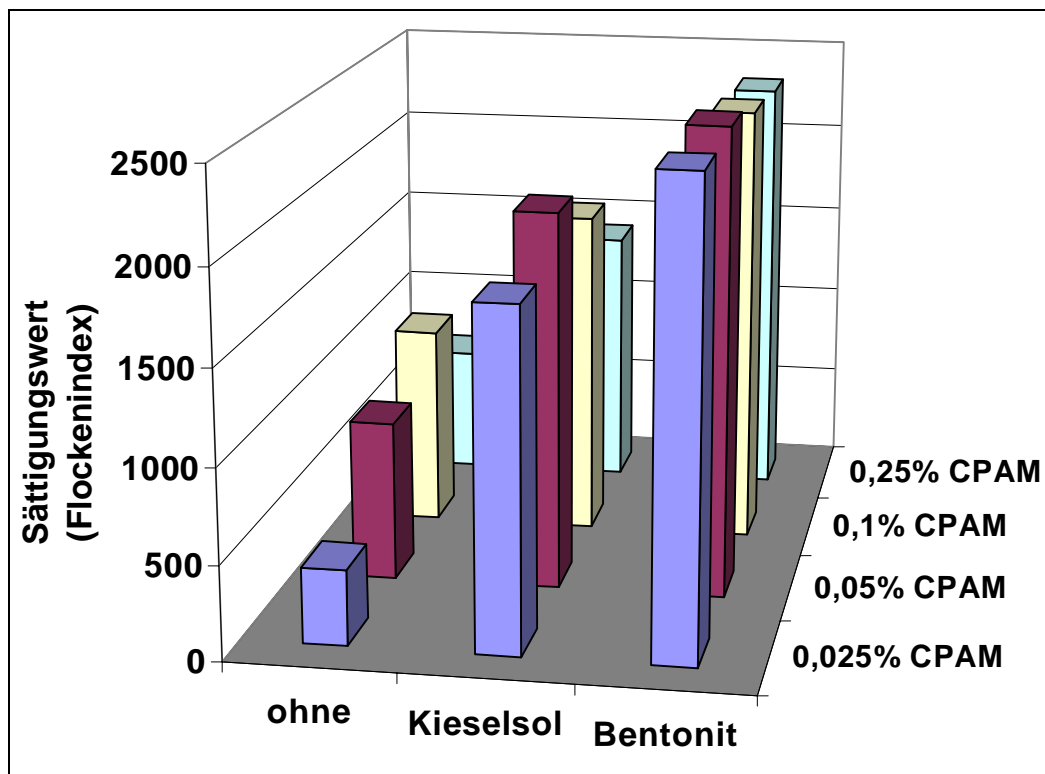


Abbildung 62: Vergleich des Endniveaus des Flockenindex bei der Flockenbildung für unterschiedliche Retentionssysteme

Die Endwerte nehmen in der Reihenfolge CPAM - CPAM-Kieselsol - CPAM-Bentonit zu. Dabei fällt auf, dass für den Sättigungswert der Einfluss der CPAM-Dosiermenge beim Einkomponentensystem am größten ist. Bei den Mikropartikelsystemen hat die CPAM-Dosierung einen geringeren Einfluss auf den erreichbaren Endwert. Dies trifft insbesondere auf das Bentonit-System zu.

Da es sich bei dem Sättigungswert um den Endwert nach relativ langer Zeit handelt, muss dieser den Einfluss des Ladungszustandes des Systems beschreiben. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, soll im folgenden Abschnitt der Einfluss des Zetapotenzials auf den Flockenindex betrachtet werden.

6.4.3 Einfluss des Zetapotenzials auf die Flockung

Da die meisten kommerziell erhältlichen Retentionssysteme, mit Ausnahme des Systems PEO-Cofaktor, auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den anionischen Bestandteilen der Stoffsuspension und kationischen Zusatzstoffen beruhen, ist natürlich auch die im System herrschende Ladungsbilanz von entscheidender Bedeutung. Im folgenden soll daher die Abhängigkeit der Flockenbildung vom Zetapotenzial betrachtet werden. Auch wenn die Bestimmung des Zetapotenzials, besonders durch Zugabe von Zusatzstoffen, mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist, soll diese Messgröße als Orientierung über die in den Systemen wirksamen Oberflächenladungen hier betrachtet werden.

In Abbildung 63 sind diese Ergebnisse für ein TMP-Stoffsystem und in Abbildung 64 für ein Kiefernulfatzellstoffsystem dargestellt. Die experimentell erhaltenen Werte wurden durch ein Polynom zweiter Ordnung angepasst, wobei man in den meisten Fällen in dem hier betrachteten Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten fand.

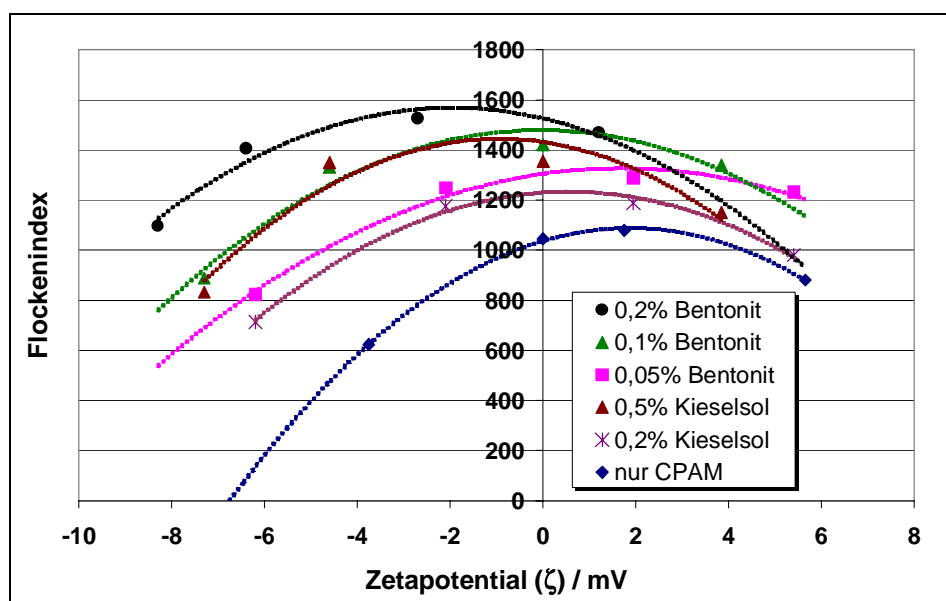


Abbildung 63: Flockenindex in Abhängigkeit vom Zetapotenzial bei unterschiedlichen Retentionssystemen mit TMP (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, TMP 45 SR)

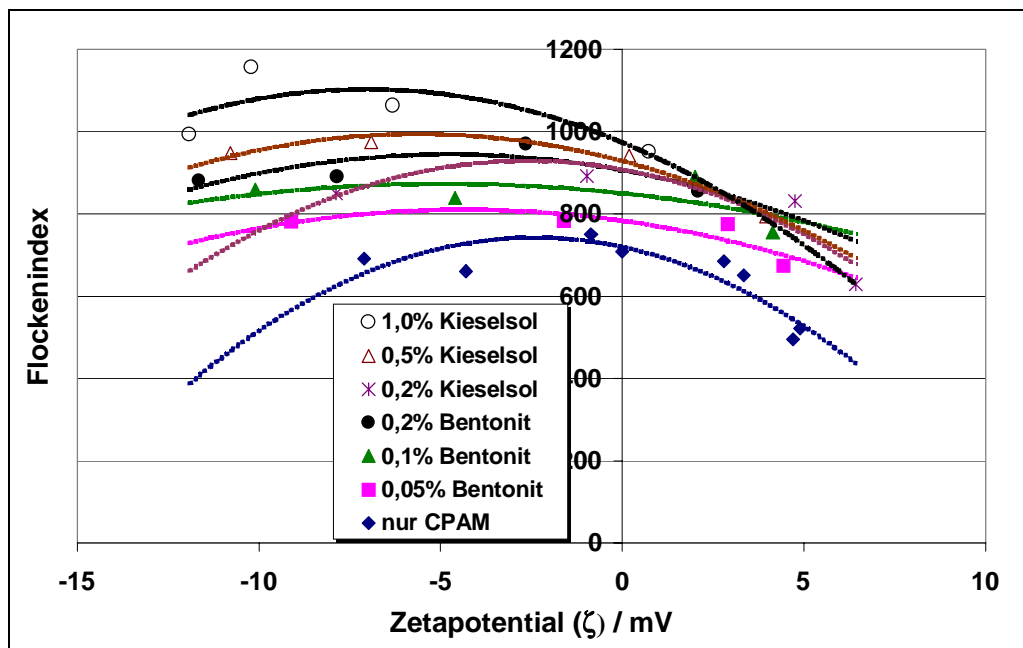


Abbildung 64: Flockenindex in Abhängigkeit vom Zetapotenzial bei unterschiedlichen Retentionssystemen mit Kiefernulfatzellstoff (Stoffdichte: 0,2 %, Fluss: 6,8 l/min, Kisa 23 SR)

Durch diese Anpassung mit der allgemeinen Formel

$$y = ax^2 + bx + c$$

Gleichung 8: Polynom zweiter Ordnung zur Beschreibung der Einflusses des Zetapotenzials

können die Ergebnisse besser miteinander verglichen werden. Der Wert a ist ein Maß für die Form der Kurve. Wenn der Absolutbetrag von a groß ist, dann ist die Kurve steiler und das Vorzeichen gibt an, ob die Kurve nach oben oder unten offen ist. Das Vorzeichen von b gibt an, ob der Scheitelpunkt bei positivem oder negativem Zetapotenzial liegt und der Wert für b gibt indirekt die Entfernung von der y-Achse an. C ist der Schnittpunkt mit der y-Achse bei x=0.

Mit Hilfe der oben gezeigten Gleichung kann man auch die Lage des Maximums der Kurven bestimmen. Dafür wird deren erste Ableitung gebildet, diese dann gleich Null gesetzt und als Lösung erhält man für die Beschreibung des Maximums die folgenden Gleichungen:

$$x_{\max} = -\frac{b}{2a}$$

Gleichung 9: Lage des Maximums der Kurve

$$y_{\max} = c - \frac{b^2}{4a}$$

Gleichung 10: Flockenindex beim Maximum

Wie man in Abbildung 63 und Abbildung 64 erkennt, liegt das Maximum der Flockenbildung immer in der Nähe von Zetapotenzial Null. Die Verschiebungen zu positivem oder negativem Zetapotenzial sind gering und lassen keine Systematik erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen die Kurvenformen ein charakteristisches Verhalten. Wenn man den Parameter a betrachtet, findet man, dass er beim System CPAM-Bentonit bei vergleichbarem Flockenindex bei niedrigeren Beträgen liegt als bei den Systemen CPAM-Kieselol bzw. CPAM. Das bedeutet, dass die Kurven für das Bentonit-System flacher als bei den anderen Systemen verlaufen und hiermit das System weniger anfällig gegen Änderungen des Zetapotenzials ist.

In der folgenden Abbildung 65 sind die Parameter a und y_{\max} für alle durchgeführten Untersuchungen mit TMP als Stoffsystem gegeneinander aufgetragen. Man erkennt, dass die Werte für a bei vergleichbarem c beim System CPAM-Kieselol, mit Ausnahme eines Wertes, immer niedriger liegen als bei CPAM-Bentonit, also bei höheren Absolutbeträgen. Zum besseren Vergleich sind auch die Werte für die alleinige Verwendung von CPAM gezeigt.

Es wird dabei deutlich, dass die Anfälligkeit der Retentionssysteme gegenüber Ladungsänderungen im Gesamtsystem in der Reihenfolge CPAM/Bentonit – CPAM/Kieselol – CPAM zunimmt.

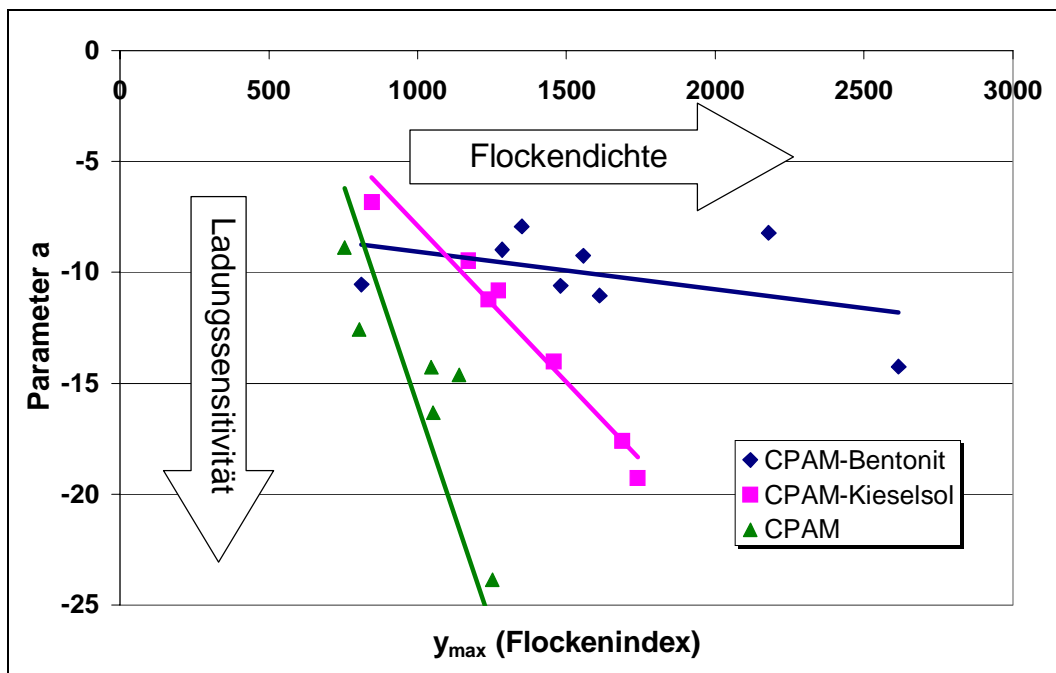


Abbildung 65: Auftragung des Parameters a gegen y_{max} für alle Messwerte mit TMP als Stoffsystem

Als Erklärung für diese geringere Beeinflussung des Systems durch Variationen des Zetapotenzials kann die ambivalente Ladungscharakteristik des Bentonits angeführt werden. Durch seine positiven Ladungen kann dieser schon bei stark negativen Zetapotenzialen zur Flockung führen. Die negativen Ladungen sorgen dafür, dass er auch bei positiven Zetapotenzialen gut verbrücken kann.

6.4.4 Flockenindex bei umgekehrter Zugabereihenfolge der Additive

Es ist natürlich auch von Interesse, ob man Unterschiede in der Wirksamkeit der Systeme feststellen kann, wenn man die Zugabereihenfolge ändert. Dadurch kann man dann Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Komponenten ziehen.

In Abbildung 66 ist dies für die beiden unterschiedlichen Systeme bei Verwendung von TMP als Faserstoff gezeigt. Hierbei wurde zuerst die Mikropartikelkomponente und anschließend die Polymerlösung zudosiert.

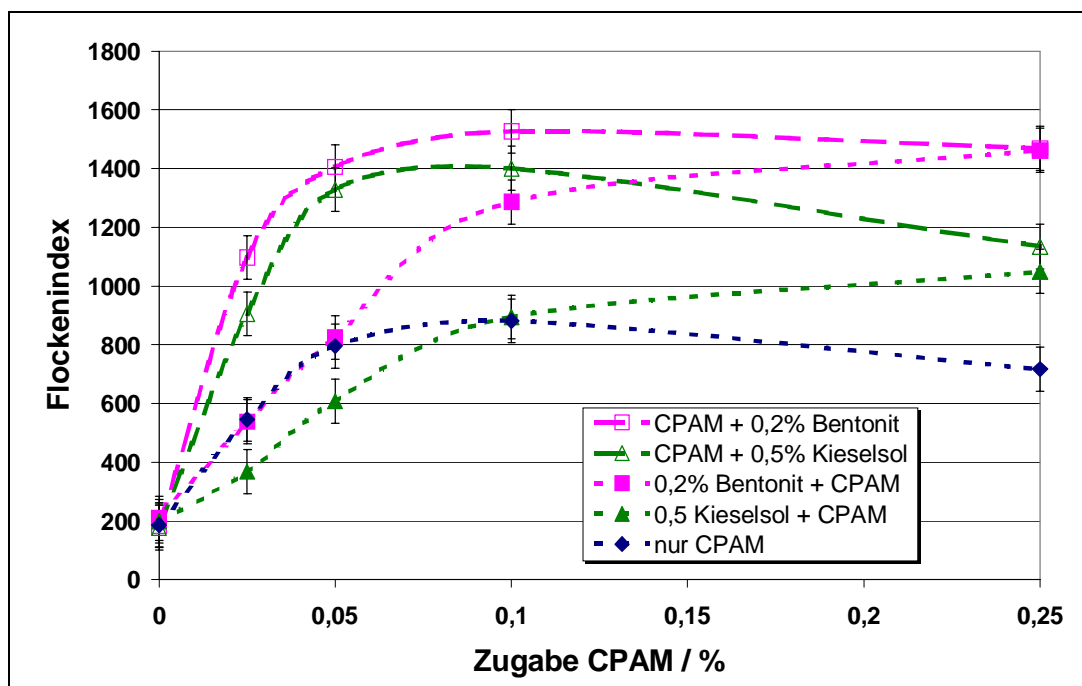


Abbildung 66: Verlauf des Flockenindex bei umgekehrter Zugabereihenfolge der Additive bei TMP 45 SR

Wie man in der Darstellung erkennen kann, unterscheidet sich der Verlauf der Kurven bei unterschiedlicher Reihenfolge der Additivzugabe. Ohne Zugabe einer Mikropartikelkomponente liegt das Maximum ungefähr bei einer CPAM-Dosierung von 0,1 %. Dies kann auch für die Mikropartikelsysteme bei üblicher Zugabereihenfolge der Komponenten gefunden werden. Wenn aber zuerst die Mikropartikelkomponente und dann die CPAM-Lösung zu der Faserstoffsuspension zugegeben wird, dann verschiebt sich dieses Maximum zu höheren CPAM-Dosierungen. Die einfachste Erklärung für dieses Ergebnis ist das Verhalten der Partikelkomponente als anionischer Störstoff. Wenn die Mikropartikelkomponente zugegeben wird nachdem das CPAM auf den Fasern adsorbiert ist, dann kann das Bentonit bzw. Kieselsol mit den adsorbierten kationischen Ladungen in Wechselwirkungen treten. Anders ist die Situation, wenn die CPAM-Lösung als zweites zugegeben wird. Die Bentonit-/ Kieselsol-Teilchen adsorbieren dann zunächst nicht auf den Fasern und bleiben suspendiert. Wenn dann anschließend das CPAM zudosiert wird, dann können sich direkt Wechselwirkungen zwischen CPAM und den Partikeln ausbilden. Das heißt, dass die kationische Komponente von den anionischen Partikeln abgefangen wird und nicht zur Flockenbildung zur Verfügung steht.

6.4.5 Flockenindex im System CPAM/ fragmentierte Stärke

Wie schon oben erwähnt ist auch ein neues System, bestehend aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke mit in die Untersuchungen einbezogen worden. In den Retentionsuntersuchungen konnte dieses System seine Wirksamkeit unter Beweis stellen. Deshalb wurde es auch in die Flockungsuntersuchungen mit einbezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 gezeigt.

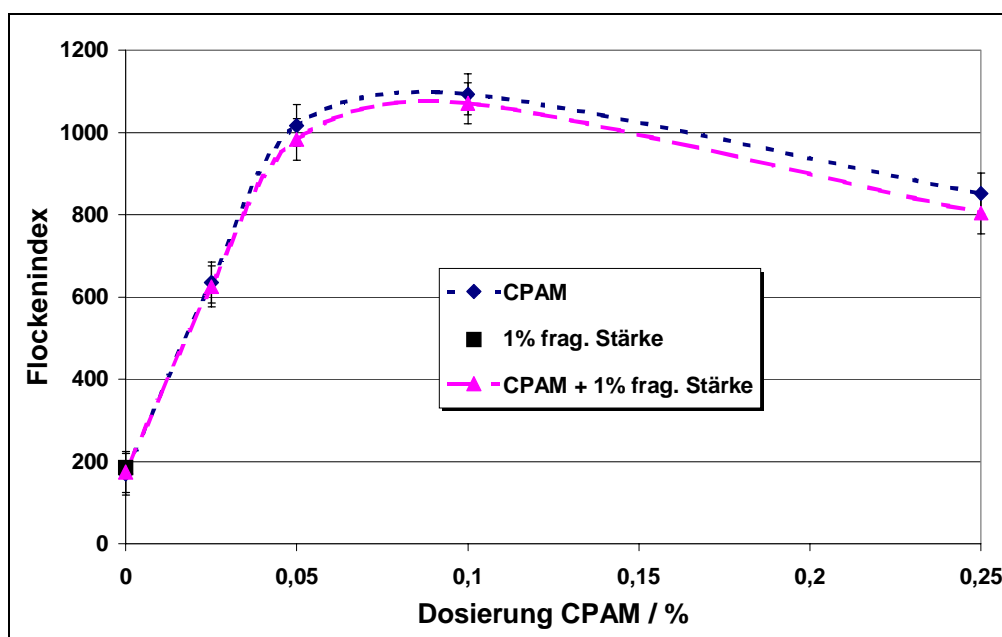


Abbildung 67: Einfluss der fragmentierten Stärke auf den Flockenindex

Man erkennt deutlich, dass es keinen signifikanten Unterschied im Flockenindex mit und ohne Zugabe von fragmentierter Stärke gibt. Ähnliche Ergebnisse sind auch für die mittlere Flockengröße bei der optischen Bildanalyse gefunden worden. Auch dort konnte kein Einfluss der Dosierung von fragmentierter Stärke auf die mittlere Flockengröße festgestellt werden. Eine einfache Erklärung für dieses Verhalten kann mit der hohen Affinität der fragmentierten Stärke zum Füllstoff Calciumcarbonat gegeben werden. Wie auch schon in den Arbeiten von Dintelmann^{92, 93} gezeigt wurde, löst die fragmentierte Stärke eine Homoflockung der Füllstoff-Teilchen aus, die sich dann an die Fasern anlagern. Ohne Anwesenheit des Calciumcarbonats können sich diese Flocken nicht ausbilden und somit keine Änderung des Flockenindex bzw. -größe hervorrufen.

6.5 Ergebnisse der Sedimentationsuntersuchungen

Eine weitere Möglichkeit, die Flockung zu charakterisieren, ist die Bestimmung des Sedimentationsvolumen einer Faserstoffsuspension. Wenn auch dieses wieder eine indirekte Methode ist, so kann man doch zumindest die gleichen Tendenzen wie bei den direkten Methode erwarten.

Die Messungen der Änderung des Sedimentationsvolumen wurden in einem 1000 ml Standzylinder durchgeführt. Dazu wurden 1000 ml einer Faserstoffsuspension mit den notwendigen Additiven versetzt und gerührt. Anschließend wurde die Veränderung des Sedimentationsvolumens über einen Zeitraum von mindestens 50 min betrachtet und notiert.

In Abbildung 68 sind exemplarisch einige Kurvenverläufe der Sedimentationsmessungen zusammengestellt.

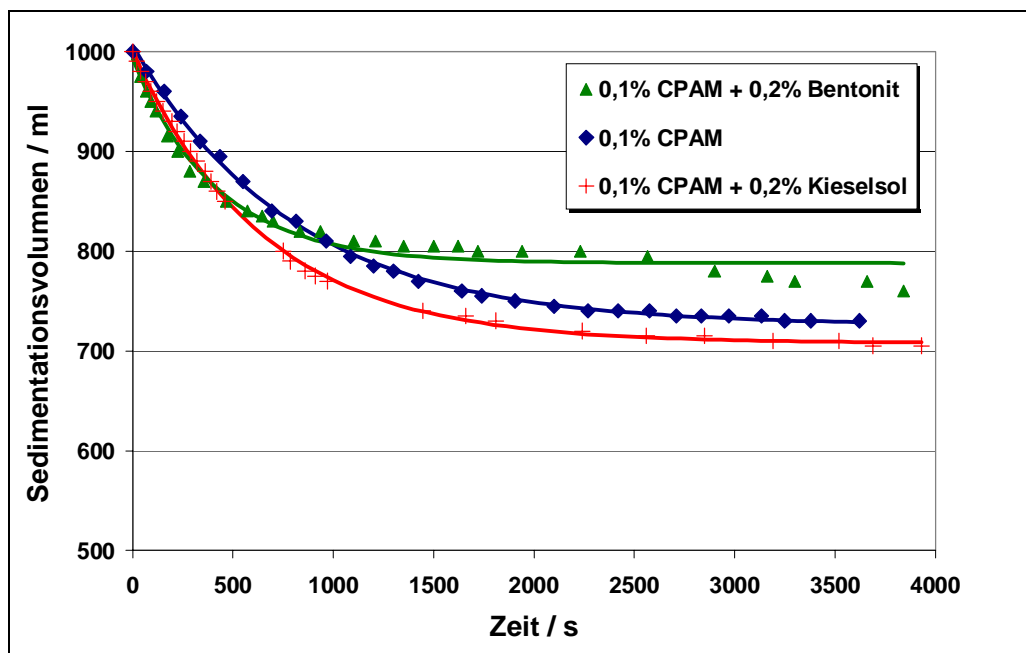


Abbildung 68: Darstellung der Messwerte der Sedimentationsmessungen (Kisazellstoff 23 SR)

Man erkennt deutlich die Abnahme des Sedimentationsvolumen, wobei nach etwa 2000–3000 s der Endwert erreicht wird. Wenn man die Systeme miteinander vergleicht, so findet man, dass der Endwert für das CPAM/ Kieselzol-System niedriger liegt als für das CPAM- und CPAM/ Bentonit-System.

Die in diesem Diagramm gezeigten Kurvenanpassungen wurden mit folgender Gleichung

chung erhalten:

$$y = y_0 + A \cdot e^{-\left(\frac{x}{t}\right)}$$

Gleichung 11: Gleichung zur Anpassung der Sedimentationsmesswerte

In dieser Gleichung bedeutet y_0 den Endwert nach langer Zeit, wenn sich an dem Sedimentationsvolumen praktisch nichts mehr verändert. t ist die Zerfallskonstante und A der Verstärkungsfaktor.

Diese Gleichung konnte auf alle Messungen angewandt werden, wobei der Korrelationsfaktor R^2 immer größer 0,96 war. Dadurch ist gewährleistet worden, dass die Ergebnisse gut miteinander vergleichbar sind.

Die Ergebnisse für das Sedimentationsendvolumen y_0 bei Verwendung verschiedener Retentionssysteme bei Kisa 23 SR sind in Abbildung 69 zusammengestellt.

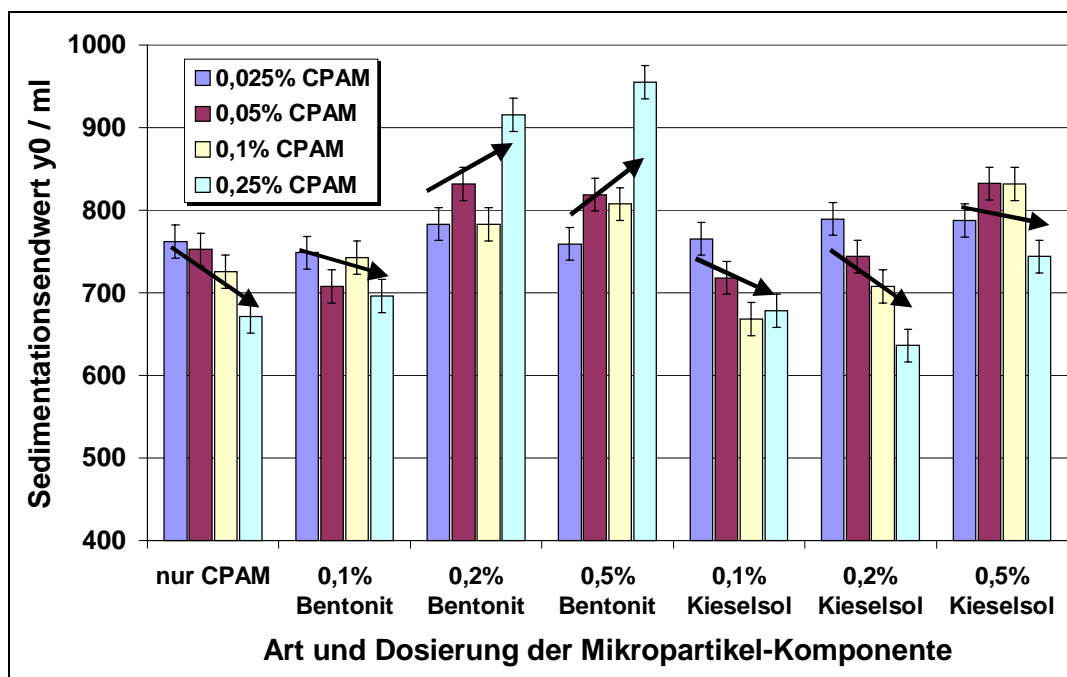


Abbildung 69: Zusammenstellung der Werte für das Sedimentationsendvolumen y_0 für unterschiedliche Retentionssysteme (Kisa-Zellstoff 23 SR)

Bei Verwendung von CPAM nimmt das Sedimentationsvolumen mit zunehmender CPAM-Dosierung ab. Ein ähnliches Verhalten kann man für die CPAM-Kieselsol-Systeme finden. Davon abweichend nimmt bei den Bentonit-Systemen das Volumen mit steigender CPAM-Dosierung zu. Dieses Ergebnis in Verbindung mit den Resulta-

ten, die bei den direkten Flockenmessungen erhalten wurden, bestätigen die Vermutung, dass bei den Kieselsol-Systemen Flocken mit einer größeren Dichte erhalten werden.

Die Ergebnisse bei gleichzeitiger Zugabe von 35 % Calciumcarbonat bei Verwendung von Kisa sind in Abbildung 70 gezeigt.

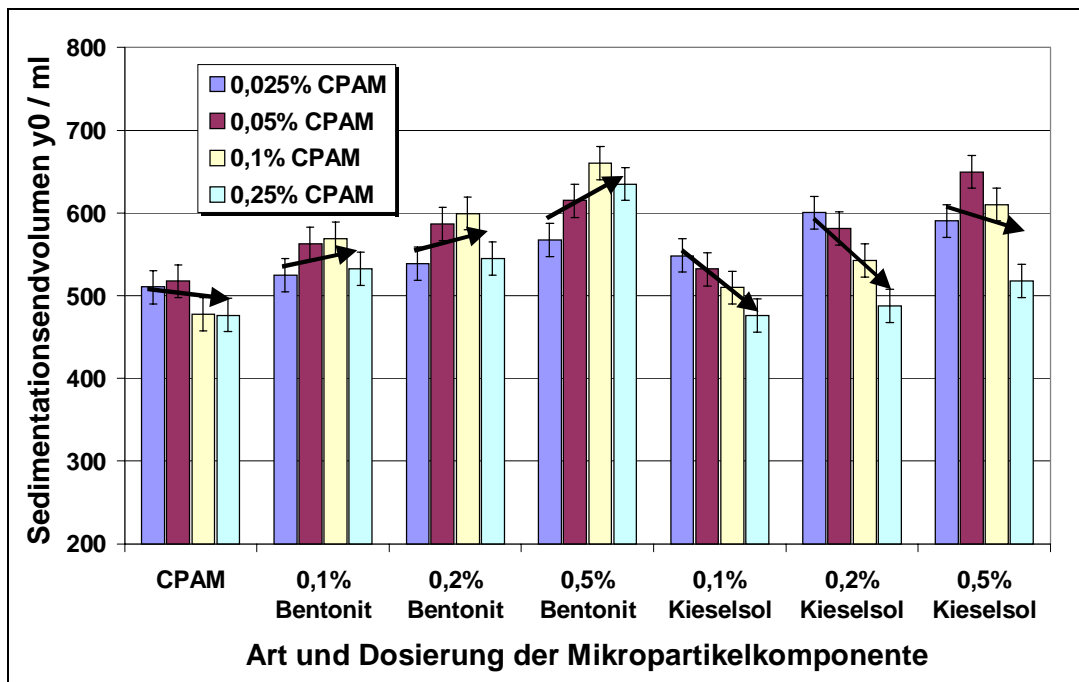


Abbildung 70: Zusammenstellung der Werte für das Sedimentationendvolumen y_0 für unterschiedliche Retentionssysteme (Kisa 23 SR, 35 % CaCO_3)

Zum einen fällt sofort auf, dass der erreichte Endwert bei Zugabe von Calciumcarbonat deutlich niedriger (450 ml-650 ml) liegt als ohne Zugabe von Füllstoff (650 ml-950 ml). Zum anderen findet man aber wieder die gleichen Tendenzen. Bei CPAM und CPAM/Kieselsol nimmt das Sedimentationsvolumen mit steigender CPAM-Dosierung ab. Bei dem Bentonit-System nimmt es in gleicher Richtung zu. Es ist also für die Entwicklung der Flockendichte offensichtlich gleichgültig, ob das System Füllstoff enthält oder nicht. Man befindet sich bei Zugabe von Calciumcarbonat nur auf einem niedrigeren Niveau. Eine einfache Erklärung hierfür ist die höhere spez. Dichte und die geringe Teilchengröße des Calciumcarbonats, so dass die Flocken besser verdichtet werden können, was sich in einem geringeren Sedimentationsvolumen äußert.

Interessant sind natürlich auch die Ergebnisse für die Kombination aus CPAM und

fragmentierter Stärke. Auch diese Untersuchungen sind mit und ohne Zusatz von Calciumcarbonat durchgeführt worden. Zuerst soll hier in Abbildung 71 die Situation ohne Zugabe des Füllstoffes gezeigt werden.

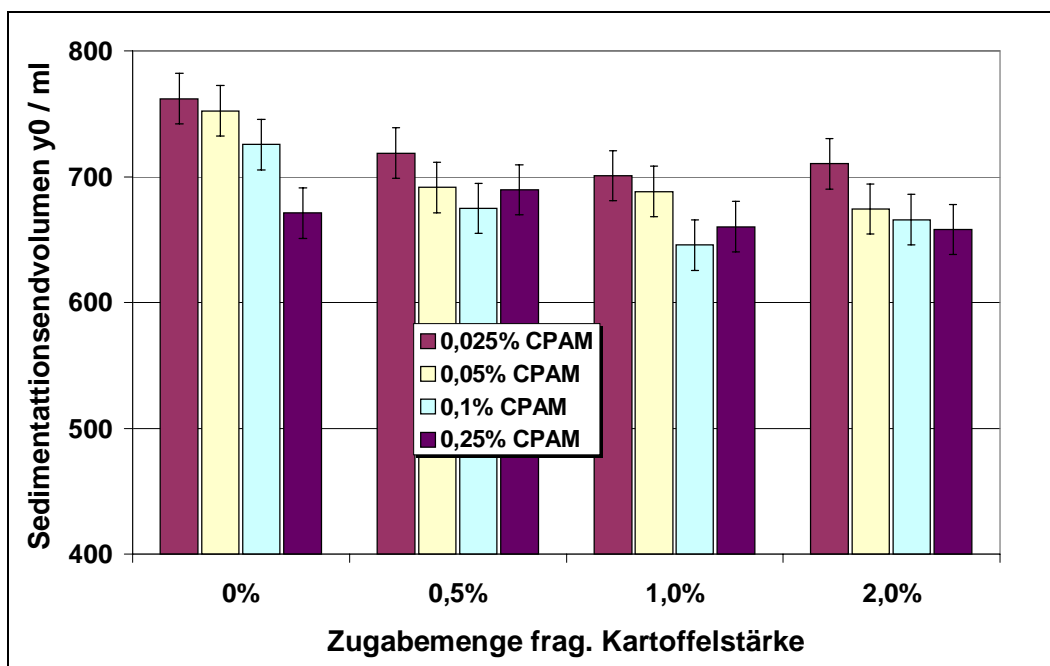


Abbildung 71: Sedimentationsendvolumen in Abhängigkeit von der Zugabemenge an CPAM und fragmentierter Stärke (Kisa-Zellstoff 23 SR)

Deutlich zu erkennen ist wieder die Abnahme des Endvolumens bei erhöhter CPAM-Dosierung. Darüber hinaus fällt auf, dass die Werte für die Kombination von CPAM und fragmentierter Stärke fast allesamt niedriger liegen als bei alleiniger Verwendung von CPAM. Dieses Ergebnis ist sehr erstaunlich, da bei den Flockungsuntersuchungen kein Einfluss der frag. Stärke auf die Flockung festgestellt wurde.

Die Ergebnisse für den Fall, dass Calciumcarbonat zu der Faserstoffsuspension hinzugefügt wird, unterscheiden sich von den hier gezeigten Resultaten und sind deshalb in Abbildung 72 dargestellt.

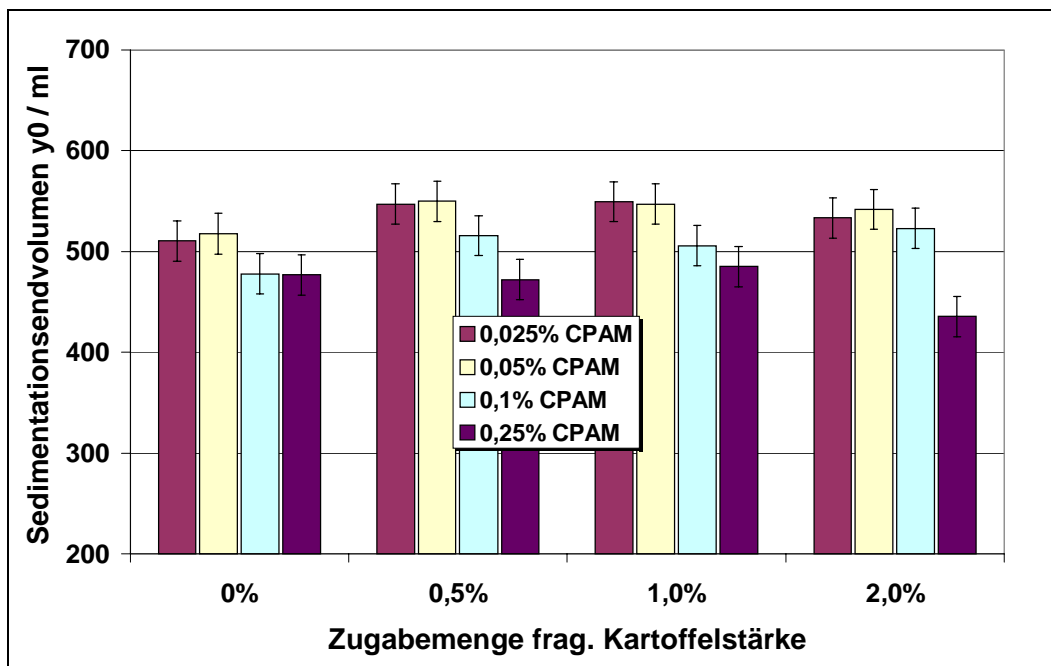


Abbildung 72: Sedimentationsendvolumen in Abhängigkeit von der Zugabemenge an CPAM und fragmentierter Stärke (Kisa-Zellstoff 23 SR, 35 % CaCO_3)

In Gegenwart von Calciumcarbonat liegen die Werte für das Sedimentationsendvolumen leicht höher als bei alleiniger Verwendung von CPAM. Dies kann man gut mit der größeren Affinität der Stärke zum Calciumcarbonat im Vergleich zum Zellstoff in Einklang bringen. Durch diese Affinität werden die Füllstoff-Teilchen in einer Homoflockulation durch die Stärke zusammengelagert. Dadurch werden diese Teilchen größer und können sich nicht mehr in die durch das CPAM gebildeten Faserflocken einlagern und diese verdichten.

7 Papiertechnische Eigenschaften

Wie schon in Kapitel 4 erläutert, ist eine weitere Möglichkeit, die Füllstoffretention zu bestimmen, die Bildung von Blättern und deren anschließende Veraschung. Darüber hinaus kann man an diesen Blättern weitere Untersuchungen zu papiertechnischen Eigenschaften durchführen, die mit der DDJ-Methode nicht möglich sind. Man kann also Informationen erhalten, die über die eigentlichen Retentionswerte hinausgehen und somit im Labormaßstab ein ganzheitliches Bild des Einflusses von Zusatzstoffen auf die Papiereigenschaften liefern.

Neben der Betrachtung der Papiereigenschaften soll in diesem Abschnitt auch untersucht werden, ob diese mit den Ergebnissen für die Flockung oder mit anderen nasschemischen Untersuchungen direkt korrelieren.

Bei den hier betrachteten Untersuchungen wurden als papiertechnische Eigenschaften die Festigkeit (Reißlänge, Bruchwiderstand), die Formation und die Porosität gewählt, da dies allesamt Größen sind, die von der Flockung beeinflusst werden.

Die Laborblätter wurden mit TMP und Kiefersulfatzellstoff mit und ohne Füllstoff hergestellt. Dabei kamen zum einen unterschiedliche Retentionssysteme zum Einsatz (CPAM, CPAM + Bentonit, CPAM + Kieselöl, CPAM + frag. Stärke), zum anderen wurden auch die Zugabemengen der einzelnen Zusatzstoffe variiert. Die Herstellung der Blätter erfolgte nach dem Rapid-Köthen-Verfahren.¹¹⁷

Um eine gute Vergleichbarkeit der Messwerte der Flockenbildung mit den Resultaten der Blätter zu gewährleisten, wurden die Zellstoffe in beiden Fällen identisch vorbereitet. Der Kiefersulfatzellstoff wurde in einem halbtechnischen Refiner auf einen Mahlgrad von 23 SR gebracht, der TMP wurde nicht weiter gemahlen, sondern nur desintegriert und mit einem Mahlgrad von 45 SR verwendet.

Die Bestimmung der Füllstoffretention erfolgt durch Veraschung der Blätter und Auswiegen des Glührückstandes. Die organischen Bestandteile des Papiers bilden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die anorganischen bleiben als Metalloxide zurück. Mit dieser gravimetrischen Methode kann man dann über Differenzwägung und Bestimmung des Glührückstandes des reinen Calciumcarbonats den Gesamtgehalt an Calciumcarbonat im Papier bestimmen.

Die Formation ist nach ISO 4046-1978 die Art und Weise, wie Fasern verteilt, ange-

ordnet und vermischt sind, um ein Papier zu bilden.¹¹⁸ Andere Autoren beschreiben die Formation als kleinflächige Verteilung von Fasern und anderen Papierbestandteilen in der Blattebene (partielle Massenschwankung). Diese ist demzufolge ein Maß für die Gleichmäßigkeit des erzeugten Papiers.¹¹⁹

Einen Überblick über die unterschiedlichen Methoden zur Messung der Formation gibt Abbildung 73.

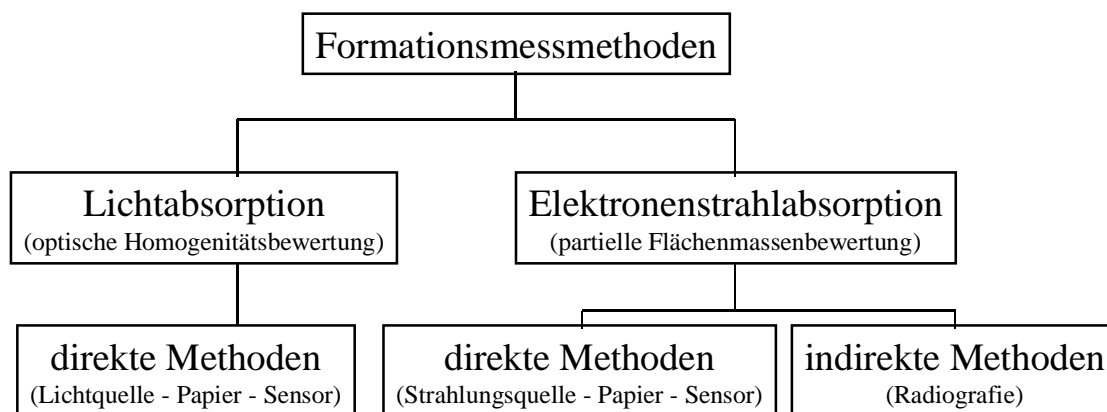


Abbildung 73: Überblick über Formationsmessmethoden¹¹⁹

Da bei den eigenen Untersuchungen die Lichtabsorption zum Einsatz kam, sollen hier die Methoden, die auf Elektronenstrahlabsorption basieren, nicht besprochen werden. Auch bei den Methoden, die auf dem Prinzip der Lichtabsorption basieren, gibt es unterschiedliche Mess- und Auswerteverfahren. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen Methoden und ihren Vor- und Nachteilen kann in Literaturstelle¹²⁰ gefunden werden und soll hier nicht weiter besprochen werden. Die hier verwendete Methode wird im experimentellen Teil genauer beschrieben.

Die Luftdurchlässigkeit von Papieren ist eine wichtige Kenngröße einiger Papiersorten, wobei sie z.B. für Verpackungen von Lebensmitteln niedrig sein soll und für Filter- und Sackpapiere hoch. Der Hintergrund der hier durchgeführten Untersuchungen war aber nicht der einer Optimierung von Papiereigenschaften für praktische Anwendung. Vielmehr war der Grundgedanke, dass die Porosität stark von der Art der Flockenbildung beeinflusst wird und es somit möglich sein sollte, prinzipielle Unterschiede der Flockenbildung der einzelnen Retentionssysteme zu bestimmen. Auch zur Bestimmung der Luftdurchlässigkeit gibt es mehrere Methoden, wovon einige genormt worden sind. Die unterschiedlichen Geräte sind in einer Veröffentlichung von Brecht et al. miteinander verglichen worden.¹²¹ Dort wird auch gezeigt, wie die

Messwerte der einen Methode in die einer anderen umgerechnet werden können. Die unterschiedlichen Methoden sollen auch hier wieder nicht weiter besprochen werden. Die eigenen Untersuchungen wurden mit einem Luftdurchlässigkeitstester nach Bendtsen durchgeführt. Diese Methode ist nach DIN 53120 Teil 1 genormt.¹²²

7.1 Einfluss der Flockung auf Papiereigenschaften

Neben der in den vorherigen Kapiteln gezeigten Charakterisierung der nasschemischen Eigenschaften wie Entwässerung und Flockung ist es auch notwendig, ein besseres Verständnis für den Einfluss der Retentionssysteme auf Papiereigenschaften zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurde der Einfluss der Flockung auf unterschiedliche papiertechnische Kenngrößen wie Füllstoffgehalt im Blatt, Formation, Porosität und Festigkeit betrachtet.

In der Abbildung 74 ist der Einfluss des Flockenindex auf die Füllstoffretention der Laborblätter gezeigt. Die Ergebnisse sind nach unterschiedlichen Retentionssystemen, sowohl bei Verwendung von TMP als auch Kisa-Zellstoff, aufgeschlüsselt.

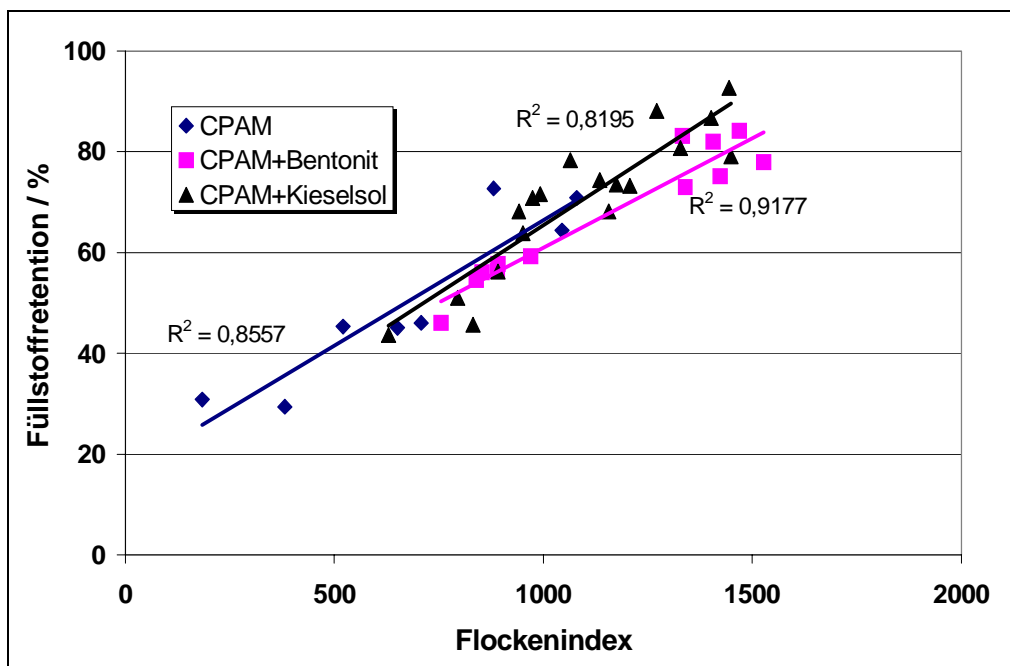


Abbildung 74: Zusammenhang zwischen Flockenindex und Füllstoffretention aufgeschlüsselt nach Retentionssystem bei Verwendung von TMP und Kisa-Zellstoff (Zugabe Füllstoff 33,3 % bezogen auf otro Faserstoff, d.h. 0,8 g Calciumcarbonat zu 2,4 g Faserstoff)

Man erkennt, dass die Füllstoffretention gut mit dem Flockenindex korreliert. Dieses Ergebnis passt sehr gut in das schon vorher entwickelte Gesamtbild, wonach ein wesentlicher Prozess zur Retention von Füllstoffen deren Flockung mitsamt der Fasern ist. Somit war zu erwarten, dass diese Parameter gut miteinander korrelieren. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen sind nur gering und wahrscheinlich nicht aussagekräftig. Es soll nur darauf hingewiesen werden, dass man für das CPAM/Bentonit- System scheinbar einen höheren Flockenindex für das Erreichen derselben Füllstoffretention benötigt. Dies lässt sich gut mit der zuvor entwickelten Modellvorstellung über die Wirkungsweise der Systeme erklären. Bei dem Kieselsol-System entstehen kleinere Flocken, die eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen. Dadurch kann bei vergleichbarem Flockenindex eine größere Menge an Calciumcarbonat angelagert werden. Eine andere Erklärung, die auch mit der Modellvorstellung übereinstimmt, wäre eine Erhöhung der Effektivität der Polymeren. Durch die Vergrößerung der Schichtdicke der Polymeren an der Faseroberfläche werden die Ladungen des kationischen Polyacrylamids besser zugänglich für die Füllstoffteilchen und diese können so leichter an die Flocken angelagert werden. Daraus resultieren auch Flocken höherer Dichte.

Des Weiteren wurde auch der Zusammenhang zwischen Flockenindex und der Formation der Blätter betrachtet (Abbildung 75). Zum besseren Verständnis der Darstellung soll hier noch erwähnt werden, dass ein hoher Wert des Formationsindex einer schlechten Formation entspricht und ein niedriger einer guten Formation.

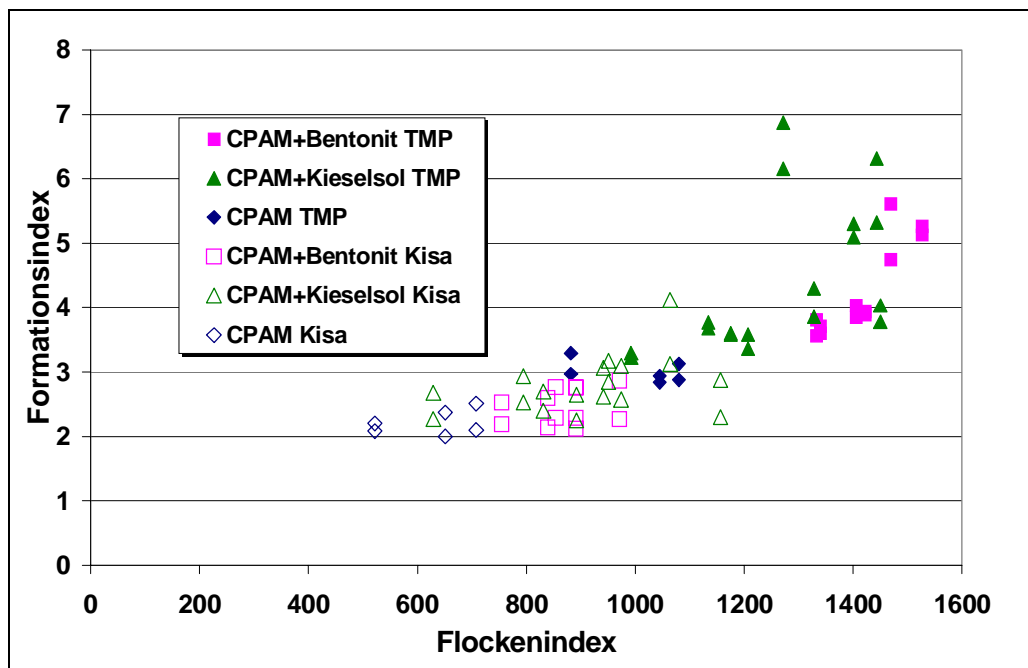


Abbildung 75: Zusammenhang zwischen Flockenindex und Formationsindex
aufgeschlüsselt nach Retentionssystem und Faserstoff

Im Bereich eines Flockenindex von 500 – 1100 ist ein leichter Anstieg des Formationsindex mit dem Flockenindex zu erkennen. Wenn man dann aber den Bereich oberhalb eines Flockenindex von ca. 1100 betrachtet, so sieht man, dass hier der Formationsindex stark mit zunehmendem Flockenindex ansteigt, wobei aber die Formation immer uneinheitlicher wird und der Index demzufolge stark streut.

Da eigentlich ein deutlicher Einfluss des Flockenindex auf die Formation zu erwarten wäre, stellt sich die Frage, warum diese Abhängigkeit nicht gefunden werden konnte. Wahrscheinlich liegt dies aber an der besonderen Herstellung der Laborblätter nach dem Rapid-Köthen-Verfahren, das wohl am stärksten verbreitet ist, aber nicht nahe genug an realistische Bedingungen herankommt. Bei dem Rapid-Köthen-Verfahren werden die Blätter bei einer Stoffdichte von 0,02 % gebildet. Das ist etwa um den Faktor 25 verdünnter als bei der industriellen Papierherstellung.^{123, 124} Dadurch erhält man normalerweise Blätter mit einer besseren Formation, aber geringeren Füllstoffgehalten. Ein anderer Aspekt sind die Scherbedingungen in der Faserstoffsuspension. Im Vergleich zur Papiermaschine sind diese bei der Laborblattbildung geringer. Dadurch können durch Retentionssysteme gebildete Flocken nicht wieder zerstört bzw. verkleinert werden, was dann aber zu einer schlechteren Formation führt.

Der Zusammenhang zwischen dem Flockenindex und dem Bruchwiderstand ist in Abbildung 76 gezeigt.

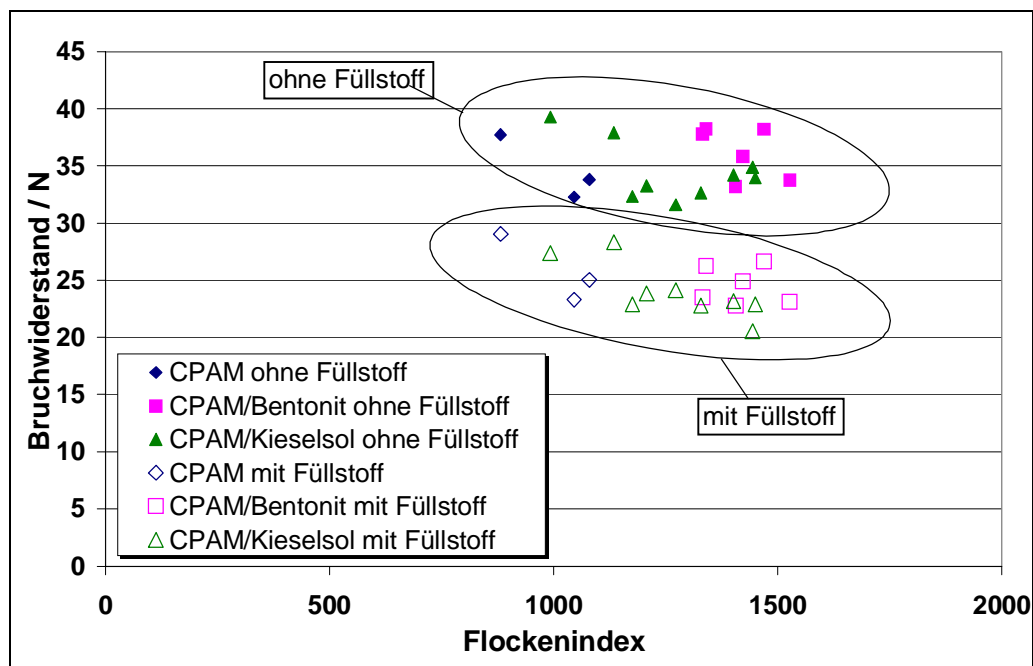


Abbildung 76: Zusammenhang zwischen Flockenindex und Bruchwiderstand aufgelöst nach Retentionssystemen und Füllstoffzugabe bei TMP

Man erkennt, dass der Bruchwiderstand mit steigendem Flockenindex abnimmt. Dieser Trend ist praktisch unabhängig vom betrachteten Retentionssystem. Es gibt aber Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen. So liegen die Werte für den Bruchwiderstand bei gegebenem Flockenindex beim CPAM/Bentonit-System höher als für das CPAM/Kieselsohl-System und diese wiederum höher als für das Einkomponentensystem. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur der Flocke einen Einfluss auf die Festigkeit des Systems hat. Die Abnahme der Festigkeit mit höherem Flockenindex ist leicht verständlich, wenn man sich überlegt, woher die Festigkeit von Papier resultiert. Die Festigkeiten (Bruchwiderstand, Reißlänge) werden durch eine Erhöhung der Anzahl der Faser-Faserbindungen erhöht. Diese Anzahl der Faser-Faserbindungen nimmt durch die Flockung innerhalb einer Flocke zu, weil dadurch die Anzahl der Fasern in einer Volumeneinheit erhöht wird. Anders verhält es sich mit der Gesamtfestigkeit des Papiers, was als dreidimensionales Netzwerk aus Fasern beschrieben werden kann. In diesem Netzwerk liegen die Flocken mit ihren Oberflächen aneinander und können sich nur teilweise durchdringen. Wenn man kleinere, kompaktere Flocken hat, wie beim Kieselsohl-System, dann können sie sich schlechter durchdringen und die Flo-

ckengrenzflächen sind eine Art Sollbruchstelle in dem Netzwerk. Bei den größeren Flocken des Bentonit-Systems ist eine Durchdringung leichter möglich, was sich in etwas höheren Werten für die Festigkeiten äußert.

Dieses Resultat wird durch die Abhängigkeit des Bruchwiderstandes von der Zugabemenge an Polymeren für verschiedene Systeme bestätigt, was in Abbildung 77 gezeigt wird. Dort liegen die Werte für die Mikropartikelsysteme meist höher als für das Einkomponentensystem.

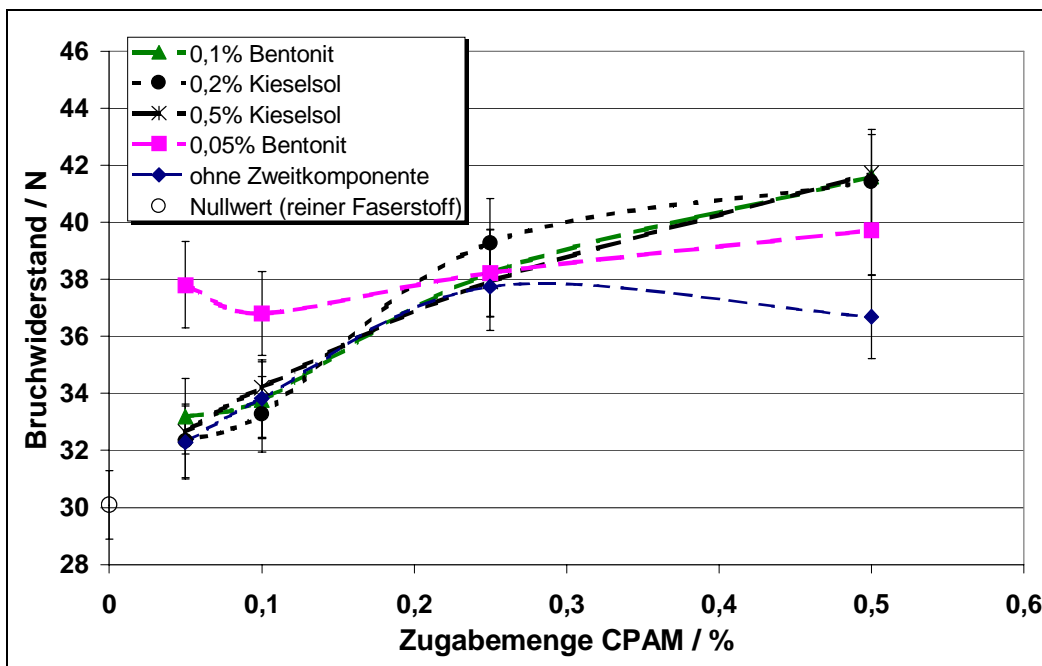


Abbildung 77: Einfluss der Zugabemenge an CPAM auf den Bruchwiderstand für verschiedene Retentionssysteme bei Verwendung von TMP ohne Füllstoff

In der folgenden Abbildung 78 ist der Zusammenhang zwischen dem Flockenindex und der Porosität der Blätter, bestimmt durch die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen, gezeigt.

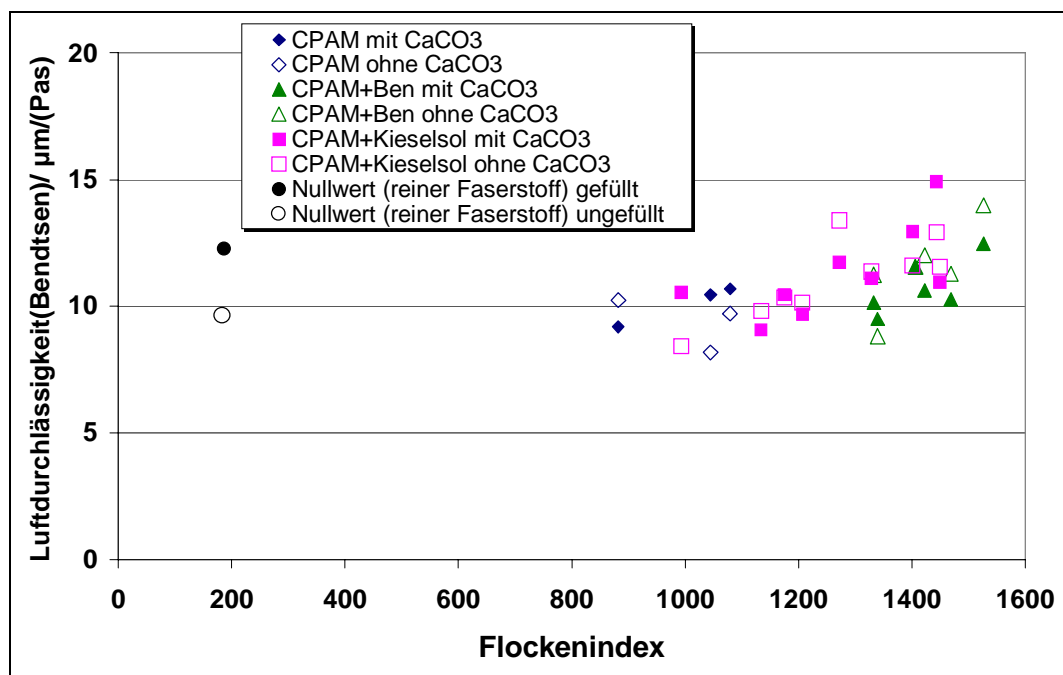


Abbildung 78: Zusammenhang zwischen Flockenindex und Luftdurchlässigkeit aufgeschlüsselt nach verschiedenen Retentionssystemen und Zugabe von Füllstoff für TMP mit 45 SR als Faserstoff

Man erkennt, dass die Porosität wohl tendenziell mit dem Flockenindex ansteigt, aber nur schwach davon abhängt.

Da bei diesen Untersuchungen immer derselbe Zellstoff eingesetzt wurde, kann dieses Verhalten nur durch eine unterschiedliche Flockenstruktur zwischen den einzelnen Systemen gedeutet werden. Es würde nämlich bedeuten, dass die Flocken beim Kieselzol-System dichter werden, was durch den Flockenindex gezeigt werden konnte, ohne dass sich diese zu größeren Aggregaten zusammenlagern und dabei die Poren stark vergrößern. Es ist ein weiteres Indiz für die Bildung von kleineren, kompakten Flocken für das Kieselzol-System, die sich nicht weiter zu größeren Flocken zusammenlagern und dadurch die Ausbildung von Kanälen zum Lufttransport verhindern.

7.2 Einfluss der Füllstoffretention auf Papiereigenschaften

Wie schon oben gezeigt wurde, korreliert der Flockenindex gut mit der Füllstoffretention. Für einige Papiereigenschaften wie z.B. der Formation war aber nur ein geringer Zusammenhang zwischen Flockenindex und Formation festzustellen. Es ist deshalb u.a. zu prüfen, ob die Füllstoffretention einen größeren Einfluss auf den Flockenindex hat. Dieses ist in Abbildung 79 gezeigt.

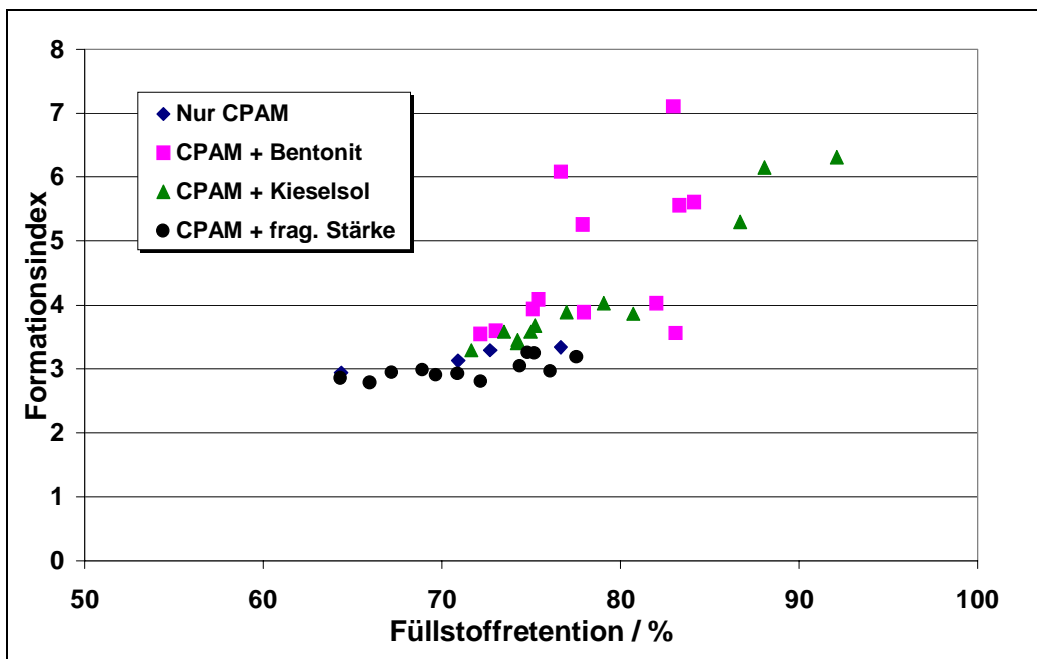


Abbildung 79: Einfluss der Füllstoffretention auf den Formationsindex aufgeschlüsselt nach verschiedenen Retentionssystemen für TMP mit 45 SR als Faserstoff (Zugabe Füllstoff 33,3 % bezogen auf otro Faserstoff, d.h. 0,8 g Calciumcarbonat zu 2,4 g Faserstoff)

Man sieht, dass bei Verwendung von CPAM alleine oder in Kombination mit fragmentierter Stärke kein Einfluss auf die Formation mit steigender Füllstoffretention festgestellt werden kann. Dies ist auch im Einklang mit den Ergebnissen, die für das CPAM-System bei Betrachtung des Flockenindex gefunden wurden. Der Einfluss der fragmentierten Stärke konnte anhand der Messgröße des Flockenindex nicht betrachtet werden, da dort kein Einfluss der Stärkezugabe auf den Flockenindex gefunden werden konnte.

Anders ist die Situation für die beiden klassischen Mikropartikelsysteme, da bei ihnen der Formationsindex stark mit der Füllstoffretention ansteigt. Auch dies ist wieder im Einklang mit den Resultaten für den Flockenindex, wobei der Formationsindex für das Bentonit-System immer leicht über den Werten für das Kieselzol-System liegt.

In der folgenden Abbildung 80 ist der Einfluss der Füllstoffretention auf die Reißlänge bei Verwendung von Kiefersulfatzellstoff gezeigt.

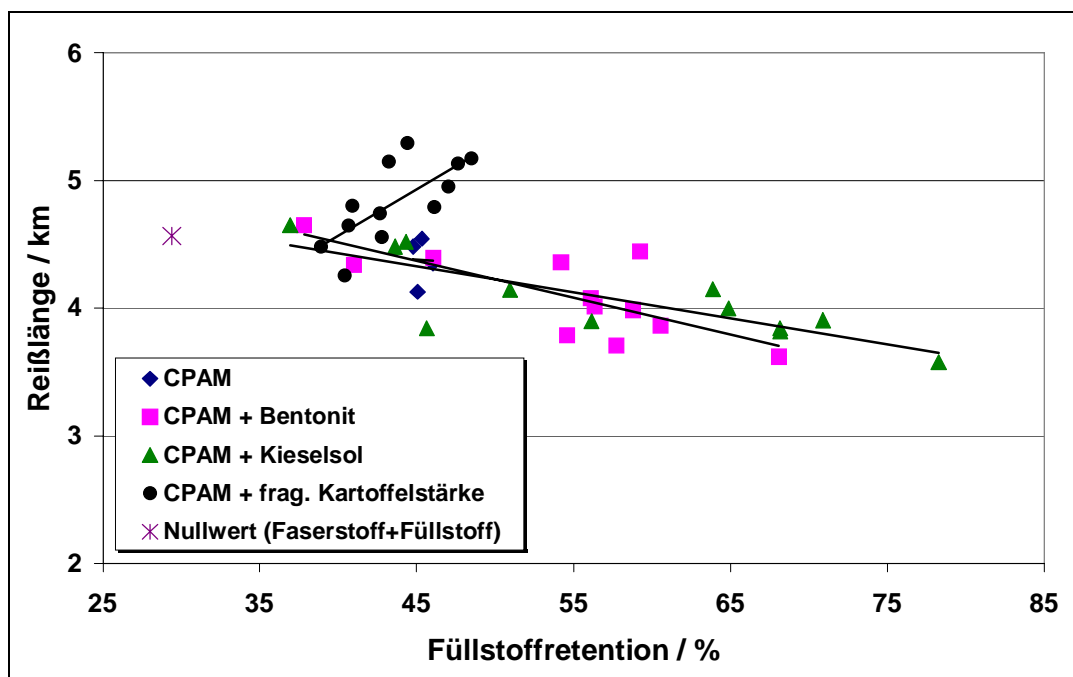


Abbildung 80: Zusammenhang zwischen Füllstoffretention und Reißlänge aufgeschlüsselt nach verschiedenen Retentionssystemen bei Verwendung von Kisa-Zellstoff mit 23 SR (Zugabe Füllstoff 33,3 % bezogen auf otro Faserstoff, d.h. 0,8 g Calciumcarbonat zu 2,4 g Faserstoff)

Es ist deutlich zu erkennen, dass für die meisten Systeme die Reißlänge mit steigender Füllstoffretention abnimmt. Nur bei dem System CPAM/ fragmentierte Stärke kann man ein davon abweichendes Verhalten finden. Dort steigt die Reißlänge mit zunehmender Füllstoffretention an. Auch wenn man mit diesem System keinen großen Bereich der Füllstoffretention abdecken kann (38 % - 48 %), so liegen doch die Festigkeitswerte in dem Bereich für dieses System höher als für die anderen Ein- bzw. Mehrkomponentensysteme. Die fragmentierte Stärke ist also auch in Kombination mit CPAM in der Lage, die Faser-Faserbindungsfläche zu erhöhen. Wahrscheinlich gelingt dies durch ihre teilverkleisterte Oberfläche. Wenn man nun noch die hohe Affinität der Stärke zum Füllstoff mitberücksichtigt, dann wird folgendes Verhalten wahrscheinlich. Die Stärke flockt den Füllstoff in einer Homoflockulation. Diese Füllstoff-Stärke-Cluster werden entweder direkt oder mit Hilfe von CPAM an die Fasern fixiert. Durch die verkleisterte Oberfläche der Stärke und dem geringeren Verbrauch an CPAM für die Füllstoffflockung können diese beiden Komponenten die Faser-Faserbindungsfläche erhöhen.

In der folgenden Abbildung 81 wird der Einfluss der Retentionssysteme auf die Luftdurchlässigkeit der Blätter betrachtet.

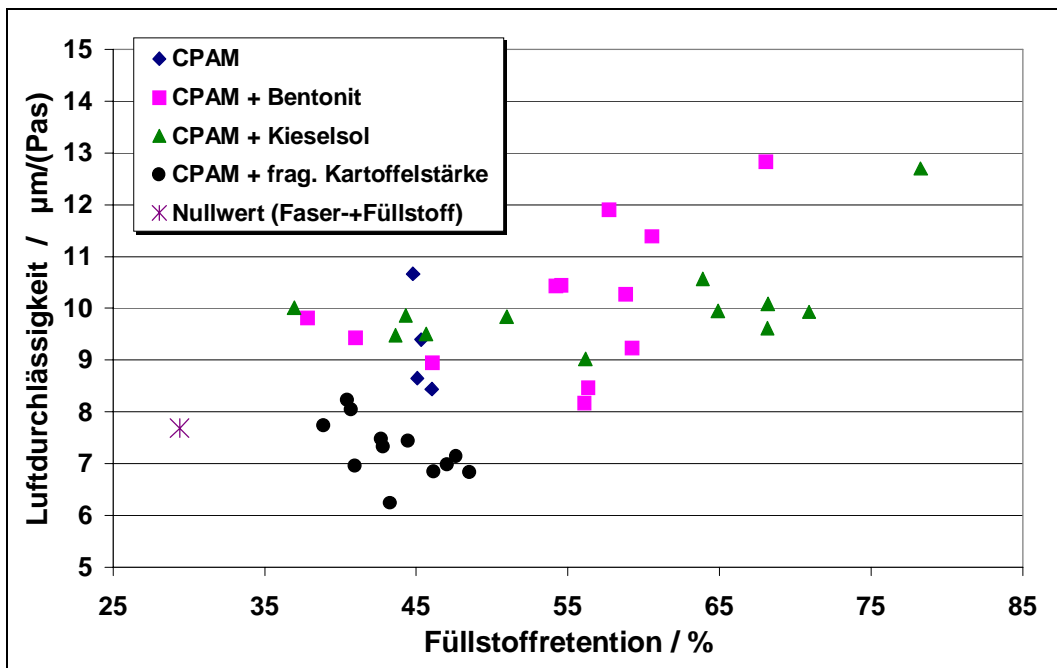


Abbildung 81: Zusammenhang zwischen Füllstoffretention und Luftdurchlässigkeit aufgeschlüsselt nach verschiedenen Retentionssystemen für Kiefersulfatzellstoff mit 23 SR (Zugabe Füllstoff 33,3 % bezogen auf otro Faserstoff, d.h. 0,8 g Calciumcarbonat zu 2,4 g Faserstoff)

Auch bei der Luftdurchlässigkeit fällt das System CPAM/ frag. Stärke aus dem Gesamtbild. Bei diesem System verringert sich die Luftdurchlässigkeit mit steigender Füllstoffretention. Bei den anderen hier betrachteten Systemen nimmt die Luftdurchlässigkeit mit steigender Füllstoffretention zu. Auch dies ist wieder ein Indiz dafür, dass die Flockenbildung bei dem System CPAM/ frag. Stärke anders als bei den üblichen Mikropartikelsystemen ist.

8 Diskussion der Ergebnisse

Bisher wurden die Ergebnisse geordnet nach den Untersuchungsmethoden präsentiert. Hier sollen nun die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Resultaten betrachtet werden.

Ausgehend von dem in Abbildung 13 vorgestellten Mechanismus für Mikropartikel-systeme soll hier ein abgewandeltes Modell entwickelt werden.

Nach der Zugabe der Polymeren zu der Faser- und Füllstoffsuspension adsorbieren die kationischen Polymere an den vorhandenen anionischen Oberflächen. Da gezeigt werden konnte, dass ohne Vorhandensein von Feinstoffen nur eine geringe Füllstoffretention erreicht werden konnte (Kapitel 4.2), ist es wahrscheinlich, dass die kationischen Polymere hauptsächlich an den Feinstoffen adsorbieren. Diese Argumentation wird auch dadurch gestützt, dass Kisa-Feinstoff mit 45,5 mmol/kg eine etwa achtfach höhere Ladung als der Kisa-Gesamtstoff mit einem Mahlgrad von 14 SR (5,8 mmol/kg) hat. Durch die Fixierung der Polymeren an die Feinstoffteilchen können jene ihren Wirkungsradius vergrößern. Bei einfachen Assoziaten stellt der Feinstoff den Kern eines Teilchens, das man als einen „hairy ball“ bezeichnen könnte. In dieser Modellvorstellung sind die loops und tails der Polymeren die „haarigen“ Bestandteile, die in die wässrige Phase hineinragen und mit den anderen Bestandteilen der Suspension in Wechselwirkung treten können. Diese Vorstellung wird u.a. durch die REM-Bilder gestützt, da diese zeigen, dass die Füllstoffe immer nur in Kombination mit Feinstoff an den Fasern anzutreffen sind (Abbildung 23, Abbildung 24). An den glatteren Langfasern lagern sich praktisch keine Füllstoffe an.

Nachdem die Polymeren an den Feinstoffen adsorbiert wurden, können sie mit Füllstoffen und den Langfasern Flocken ausbilden. Diese werden durch Scherung wieder zerstört, was sich in einer Verringerung der Füllstoffretention äußert. Dieser Vorgang ist bei dem Einkomponentensystem irreversibel, was sich durch zwei Effekte erklären lässt: zum einen werden die Polymerketten durch Scherung zerstört, zum anderen verändert sich aber unter Scherung und mit der Zeit die Polymerkonformation. Sie wird immer flacher und somit stehen weniger loops und tails zur Ausbildung der Brücken zur Verfügung. Diese Vorgänge konnten in Abbildung 26, Abbildung 27, Abbildung 28, Abbildung 32, Abbildung 33, und Abbildung 34 demonstriert werden. Dabei findet man, dass bei dem CPAM-System die Füllstoffretention mit der Zeit und bei Sche-

rung abnimmt. Anders verhält es sich bei Zugabe einer Mikropartikelkomponente. Selbst wenn das Polymer schon sehr lange mit der Faserstoffsuspension in Kontakt war und lange geschert wurde, können durch Zugabe von Bentonit oder Kieselöl wieder dieselben Werte für die Füllstoffretention erreicht werden wie bei kurzer Adsorptionszeit des CPAMs an den Fasern (Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 34). Dabei ist aber auch davon auszugehen, dass die Konformation der Makromoleküle nach dieser Zeit, vor Zugabe der Mikropartikelkomponente, sehr flach ist.

Für das Kieselöl-System konnte im Rahmen einer anderen Untersuchung gezeigt werden, dass durch Zugabe von Kieselöl zu einer Lösung, in der sich ein Feststoff mit adsorbierten Polymeren befindet, die Schichtdicke der Adsorptionsschicht stark vergrößert wird.⁹⁰ Dieser Vorgang ist auch ausreichend schnell, um bei den hier durchgeführten Messungen stattfinden zu können. Es ist also wahrscheinlich, dass die verbesserte Retentionsleistung durch diese Vergrößerung der Adsorptionsschicht bewirkt wird, die den Wirkungsradius der Polymeren erhöht. Dafür spricht auch, dass bei den Flockungsuntersuchungen gefunden wurde, dass die mit Kieselöl gebildeten Flocken nicht größer, aber dichter sind als die Flocken bei alleiniger Verwendung von CPAM (Kapitel 6.3 und Kapitel 6.4).

Für das Bentonit-System könnte man, wenn man nur die Ergebnisse für den Einfluss der Adsorptionszeit auf die Retention betrachtet, den selben Schluss ziehen. Wenn man aber die Resultate für die Flockungsuntersuchungen mit berücksichtigt, so ist ein anderes Modell wahrscheinlicher. Die Flocken werden durch Zugabe von Bentonit größer. Dies lässt vermuten, dass die Bentonit-Teilchen direkt an der Ausbildung von Brücken beteiligt sind und so kleinere Primärflocken, die aus Faser- und Füllstoff mit CPAM gebildet wurden, miteinander verbinden. Dieses Verhalten ist auch verständlich, wenn man die etwa um den Faktor 100 höhere mittlere Teilchengröße im Vergleich zum Kieselöl betrachtet. Bentonit kann alleine durch seine Größe besser verbückend wirken.

Für diese unterschiedlichen Modellvorstellungen spricht auch der Einfluss der Molmasse auf die Wirksamkeit der Systeme (Abbildung 30 und Abbildung 52). Bei dem Kieselöl ist kein Einfluss der Molmasse des CPAMs auf die Wirksamkeit der Systeme feststellbar, was durch den Mechanismus der Polymerschicht-Vergrößerung verständlich wird. Beim Bentonit-System findet man einen leichten Anstieg der Retentionswerte und Flockengrößen bei höherer Molmasse des CPAMs. Durch die längeren

Kettenabschnitte, die in die wässrige Phase hineinragen, können die Bentonit-Teilchen besser verbrückend wirken.

Eindeutig konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Wirkung der Mikropartikelsysteme auf Ladungswechselwirkungen der unterschiedlich geladenen Partner beruhen. Die Ergebnisse für die Retentionswerte und der Flockengrößen bei Verwendung von APAM und NPAM waren bedeutend geringer als bei Verwendung von CPAM (Abbildung 31, Abbildung 53). Darüber hinaus konnte eine Beeinflussung der Wirksamkeit dieser Systeme durch Neutralsalze gefunden werden (Abbildung 42 und Abbildung 43). Durch diese können die Ladungen teilweise abgeschirmt werden und somit nur in verringertem Maße zur Flockung zur Verfügung stehen. Ein weiteres Indiz dafür ist auch der Einfluss des Zetapotenzials auf den Flockenindex (Abbildung 63). Dabei erhält man ein Maximum in der Nähe von Zetapotenzial=0.

Die dabei gefundenen Unterschiede zwischen den Retentionssystemen können wieder befriedigend mit dem oben entwickelten Modell erklärt werden. Bentonit als Brückenbildner benötigt positive Ladungen auf der Oberfläche der Primärflocken. Durch eine Überdosierung der kationischen Komponente erfährt das gesamte System eine Überladung. Dies ist aber für die Verbrückung nicht störend, da Bentonit nur mit den kationischen Ladungsdomänen wechselwirkt. Durch Überdosierung von CPAM wird Bentonit von Polymeren in Lösung verbraucht, was sich in einer leichten Abnahme des Flockenindex äußert. Bei dem Kieselsol-System hängt die Vergrößerung der Polymerschicht sowohl von der Menge an adsorbiertem CPAM als auch von der Konzentration des Kieselsols ab. Die adsorbierte Menge CPAM nimmt vom negativen hin zum neutralen Zetapotenzial zu, was einen Anstieg des Flockenindex bedeutet. Bei Überdosierung von CPAM wird das Kieselsol von Polymeren in der Lösung abgefangen und die Konzentration an freiem Kieselsol verringert sich. Dadurch kann die Schicht nur weniger stark vergrößert werden.

Diese Modellvorstellungen konnten teilweise auch durch die Untersuchungen der papiertechnischen Eigenschaften untermauert werden. Der in Abbildung 74 gezeigte Zusammenhang zwischen Flockenindex und Füllstoffretention und die dabei festgestellten Unterschiede zwischen den beiden Dualsystemen können auch mit den verschiedenen Modellen erklärt werden. Durch die Verbesserung der Zugänglichkeit der Ladungen des CPAMs durch die Zugabe von Kieselsol kann dieses System dieselben Retentionswerte bei niedrigerem Flockenindex erreichen als das Bentonit-System. Die

anderen hier gezeigten Ergebnisse der papiertechnischen Eigenschaften liefern keinen Beitrag zur Bestätigung bzw. Entkräftung der vorgeschlagenen Modellvorstellung. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Retentionssystemen festgestellt werden. Vermutlich ist der Grund hierfür die Methodik der Blattbildung im Labor. Dabei werden die Blätter aus einer stark verdünnten Stoffsuspension (Stoffdichte $\sim 0,02$ %) hergestellt und somit von den Bedingungen bei den Flockungsuntersuchungen (Stoffdichte $\sim 0,2$ %) abweichen.

Das hier vorgestellte neue System, bestehend aus CPAM und fragmentierter Stärke, wirkt offensichtlich nach einem anderen Mechanismus. Im Rahmen der Bestimmung der Füllstoffretention mittels DDJ (Abbildung 36) und der Füllstoffretention an Laborblättern (Abbildung 80) konnte dieses System seine Wirksamkeit zeigen. Es zeigte sich aber deutlich, dass die Papiereigenschaften bei Verwendung dieses Retentionssystems sich von denen der anderen Systeme unterscheiden (Abbildung 80, Abbildung 81). Auch konnte bei den Flockungsuntersuchungen kein Einfluss der fragmentierten Stärke auf die Flockengröße oder den Flockenindex festgestellt werden. Dieses Ergebnis mit Berücksichtigung der Tatsache, dass die Stärke eine hohe Affinität zu Calciumcarbonat hat, macht eine Homoflockulation des Füllstoffes durch die Stärke wahrscheinlich. Anschließend werden diese Flocken durch das Polyacrylamid an die Fasern fixiert.

9 Experimenteller Teil

9.1 Materialien

9.1.1 Faserstoffe

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen kamen drei unterschiedliche Faserstoffe zum Einsatz.

Zum einen wurde ein Langfaserzellstoff der Modjo Paper AG (Modjo Kraft GT) verwendet, eine Mischung aus 50 % Kiefersulfat- und 50 % Fichtensulfatzellstoff, der mit einer ECF-Sequenz gebleicht wurde. Dieser Zellstoff wurde in Platten mit einem Trockengehalt von ~92 % geliefert.

Zum anderen wurde für die meisten Untersuchungen ein TMP von StoraEnso, Maxau, verwendet. Dabei handelte es sich um einen ungebleichten Faserstoff mit einem Trockengehalt von etwa 91 %.

Bei den Untersuchungen zur Flockung mittels Bildanalyse wurde ein TMP von UPM-Kymmene, Rauma, Finnland, eingesetzt. Dieser wurde nach einer Wasserstoffperoxid-Bleichstufe mit einem Trockengehalt von etwa 35 % entnommen.

9.1.2 Füllstoff

Als Füllstoff wurde ein Calciumcarbonat der Fa. Omya verwendet. Das Hydrocarb 50-GU wurde als Pulver mit einem Feststoffgehalt > 99 % geliefert. Die Korngrößenverteilung ist derart, dass 50 % der Teilchen kleiner als 2 µm und 98 % kleiner als 10 µm sind. Der Weißgrad nach ISO 2470 liegt bei 93 %. Die bei den Untersuchungen eingesetzte Pigmentsuspension wurde daraus durch Rühren mit dem Magnetrührer des Calciumcarbonats in deion. Wasser über Nacht hergestellt. Dazu wurden keine weiteren Hilfsstoffe verwendet.

9.1.3 Wasserlösliche Polymere

9.1.3.1 Polyacrylamide

Es wurden pulverförmige Polyacrylamide mit unterschiedlichen Ladungen und Molmassen eingesetzt. Sämtliche PAMs stammten von der Firma Ciba und sind unter dem Handelsnamen Percol[®] erhältlich. In Tabelle 2 sind die verschiedenen für die Unter-

suchungen verwendeten Polyacrylamide zusammengestellt incl. deren Ladungen und Molmassen. Die zugänglichen Ladungen wurden mittels Polyelektrolyttitration, wie in Kapitel 9.2.8 beschrieben, bestimmt

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten Polyacrylamide

Handelsname	Ladung	Molmasse
Percol 164	+1,9 moleq/kg	ca. 7 Millionen
Percol 292	+1,1 moleq/kg	ca. 2 Millionen
Percol 47	+1,1 moleq/kg	ca. 4 Millionen
Percol 175	+1,1 moleq/kg	ca. 4,5 Millionen
Percol 182	+1,1 moleq/kg	ca. 8 Millionen
Percol 351	0 moleq/kg	ca. 8 Millionen
Percol 156	-2,5 moleq/kg	ca. 8 Millionen

9.1.3.2 Polyethylenimin

Es wurde Polymin P[®] von der Firma BASF eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein reines Polyethylenimin. Das Handelsprodukte ist eine wässrige Lösung.

9.1.4 Mikropartikel-Komponenten

Der Bentonit (Opazil AO) wurde in Pulverform von der Fa. Südchemie zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um einen alkalisch aktivierten Bentonit. Aus dem Bentonitpulver wurde mit Hilfe von deionisiertem Wasser eine Stammsuspension angesetzt. Diese wurde mindestens 24 h stark gerührt, bevor sie weiterverwendet wurde. Ausgehend von dieser Stammsuspension sind alle weiteren Suspensionen hergestellt worden.

Das verwendete Kieselsol (BMA 780) wurde von der Firma Akzo Nobel bezogen. Es handelt sich hierbei um ein strukturiertes anionisches Kieselsol.

Die fragmentierte Stärke wurde von der Fa. Emsland Stärke zur Verfügung gestellt. Diese vernetzte und extrudierte Stärke (Emcol CK5Ks) wurde in Pulverform geliefert. Die Suspensionen wurden durch mindestens 12-stündige Quellung der Stärke in deionisiertem Wasser hergestellt. Bevor die Suspension verwendet wurde, wurde diese

10 min mit dem Ultra-Turrax bei 10000 min^{-1} geschert.

Die in dieser Arbeit gemachten Dosierangaben beziehen sich für Bentonit und frag. Stärke auf das Trockenprodukt, beim Kieselsol auf das Handelsprodukt mit etwa 9-10 % Wirksubstanz.

9.2 Methoden

9.2.1 Ansetzen der Additive

9.2.1.1 Ansetzen der Polymerlösungen

500 mg des Polymerpulvers werden langsam in 500 ml deion. Wasser bei starker Scherung auf dem Magnetrührer eingerührt. Anschließend wird diese Lösung 30 min unter starkem Rühren belassen und dann über Nacht leicht weiter gerührt. Nachdem optisch geprüft wurde, ob die Lösung einwandfrei ist, wird diese innerhalb von 12 h verarbeitet.

9.2.1.2 Ansetzen der Mikropartikel-Suspensionen

10 g Bentonit werden in 200 g deion. Wasser unter Rühren zugegeben. Diese Lösung wird solange stark gerührt, bis der gesamte Bentonit in der Suspension verteilt ist. Anschließend wird diese für weitere 24 h gerührt. Danach ist die Bentonit-Stammsuspension verwendbar. Wenn von dieser Suspension ausgehend eine Verdünnung durchgeführt werden soll, dann wird diese zuvor mindestens 10 min gerührt. 20 g dieser Stammsuspension werden entnommen und mit 80 g Wasser aufgefüllt. Nach 10 minütigen Rühren ist diese Suspension einsatzbereit.

Die BMA 780-Gebrauchssuspension wird direkt durch Einrühren von 4 ml Handelsprodukt in 496 ml deion. Wasser erhalten. Nach einer Stunde unter Rühren wurde diese Suspension verwendet.

9.2.2 Gewinnung der Faserstoff-Fraktionen

9.2.2.1 Langfaserfraktion

Die Fraktionierung von Zellstoffen im Labor erfolgt mit einer Kombination aus Haindl-Fraktionator und McNett-Gerät. Eine schematische Darstellung dieser Apparatur ist in Abbildung 82 gezeigt.

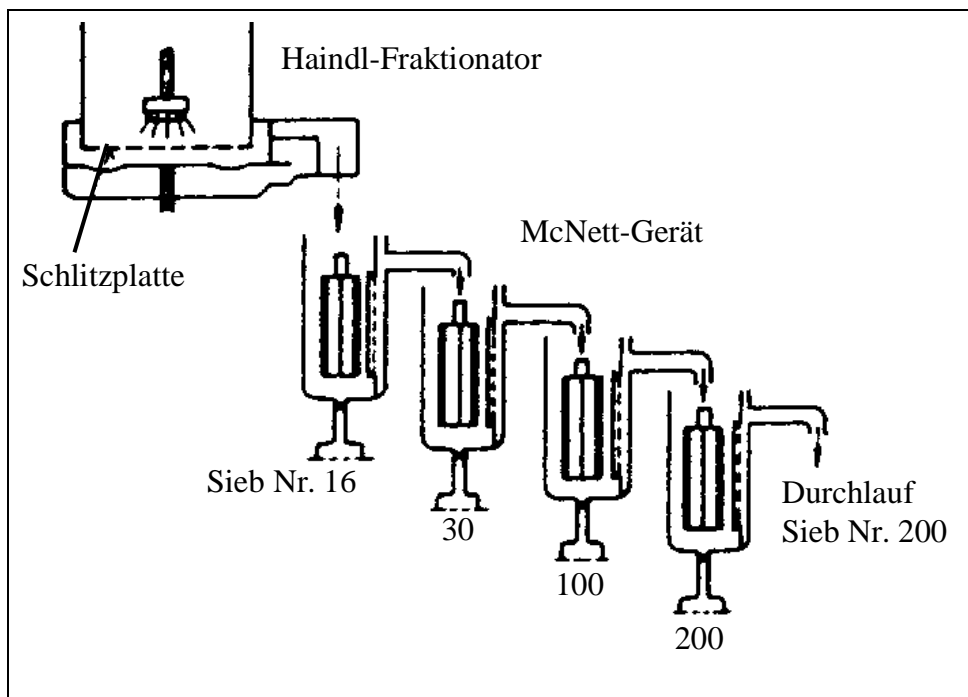


Abbildung 82: Schematische Darstellung der Haindl-McNett-Apparatur zur Fraktionierung von Faserstoffen¹²⁵

Die in der Abbildung gezeigten Siebnummern entsprechen den Lochgrößen in mesh. 32 g otro Zellstoff werden über Nacht in 520 g deion. Wasser eingeweicht. Anschließend wird die Faserstoffsuspension 10 min desintegriert und in den Haindl-Fraktionator gegeben, bei dem in einem ersten Schritt alle groben Verunreinigungen zurückgehalten werden. Durch die Strömung wird der restliche Faserstoff in die erste Mc-Nett-Zelle gespült und dort unter ständigem Rühren und weiterem Wasserzufluss durch das erste grobe Sieb geleitet. Dieser Vorgang wird dann in den anderen Zellen wiederholt, wobei der Lochdurchmesser der Siebe jeweils kleiner wird. Der Durchlauf nach dem letzten Sieb enthält nur noch Feinstoff und wird verworfen. Bei Untersuchungen, die nur mit der Langfaserfraktion durchgeführt werden sollten, sind die Rückstände auf den Sieben mit 16 und 30 mesh verwendet worden. Die restlichen Fraktionen wurden verworfen. Es wurde mit einer Flußrate von 10 l/min für 30 min gearbeitet.

9.2.2.2 Feinstoff

Als Feinstoff werden alle Bestandteile des Zellstoffs, die kleiner als 76 µm sind, betrachtet. 16 g otro Faserstoff werden über Nacht in 250 ml deion. Wasser eingeweicht. Anschließend wird er mit einer Jokro-Mühle auf einen Mahlgrad von 75 SR gemah-

len. Dieser wird dann in einen Verteiler gegeben und mit Wasser auf 6,67 l aufgefüllt. Jeweils 500 ml von dieser Suspension werden in den DDJ gegeben und über ein Sieb mit 200 mesh bei einer Umdrehung von 1000 min^{-1} entwässert. Die Filtrate werden gesammelt und vereinigt. Dieses feinstoffreiche Filtrat wird im Umlufttrockner bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingengt. Wenn das Volumen des Filtrats etwa 2000 ml beträgt, wird die Suspension durch ein Filterpapier (S&S 595) abfiltriert und das Filtrat verworfen. Der Filterkuchen besteht aus der Feinstofffraktion.

9.2.3 Bestimmung der Faserlängenverteilung

Die Bestimmung der Faserlängenverteilung erfolgte mit dem Kajaani FS-200. Dazu wurden etwa 0,3 g otro Faserstoff in 100 ml deion. Wasser eingeweicht und anschließend zerfasert. Diese Faserstoffsuspension wird mit deion. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 100 ml dieser Suspension werden in ein Becherglas gegeben und auf 500 ml mit deion. Wasser aufgefüllt. Anschließend wird die Faserlängenverteilung in dem Kajaani-Gerät bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass nicht weniger als 40 und nicht mehr als 80 Fasern pro Sekunde durch die Messzelle gepumpt werden. Eine schematische Darstellung der Messzelle ist in Abbildung 83 gezeigt.

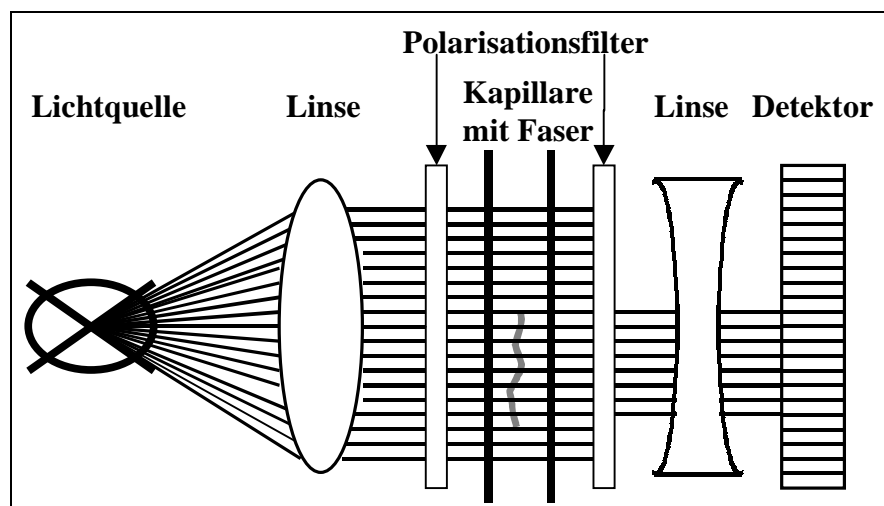


Abbildung 83: Schematische Darstellung der Messzelle des Kajaani FS-200

Es liegt folgendes Messprinzip zu Grunde: Eine Messzelle aus Glas wird senkrecht zur Durchflussrichtung mit polarisiertem Licht durchstrahlt. Befinden sich keine Fasern in der Kapillare, dann gelangt kein Licht durch den zweiten Polarisationsfilter und es wird kein Signal detektiert. Befindet sich aber eine Faser in der Kapillare, dann polarisiert sie das Licht derart, dass es durch den zweiten Polarisationsfilter treten und

mit dem Detektor gemessen werden kann.

9.2.4 Bestimmung der Füllstoffretention mittels Dynamic Drainage Jar (DDJ)

Die Fein- und Füllstoffretention wurde in Anlehnung an die Tappi Test Method T 261 cm-94¹²⁶ durchgeführt. Als Faserstoff wurde entweder Kiefernulfatzellstoff (Kisa) oder TMP und als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt. Von dem Faserstoff wurden dreimal 16 g otro Zellstoff in jeweils 267 ml deionisiertem Wasser über Nacht eingeweicht und danach in einen Desintegrator topf gegeben und mit deionisiertem Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Nach 10 min Desintegrieren wurde die Faserstoffsuspension in einen Verteiler gegeben und bis zu einer Stoffdichte von 0,5 % mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Das Calciumcarbonat wurde über Nacht in deionisiertem Wasser gerührt und als Suspension eingesetzt.

Aus dem Verteiler wurden 400 ml Zellstoffsuspension entnommen und in den DDJ gefüllt. Der Rührer wurde bei einer bestimmten Drehgeschwindigkeit (meist 1000 min^{-1}) eingeschaltet und 0,7 g suspendiertes Calciumcarbonat zugegeben.

In Abbildung 84 ist eine schematische Darstellung des verwendeten Gerätes zu sehen.

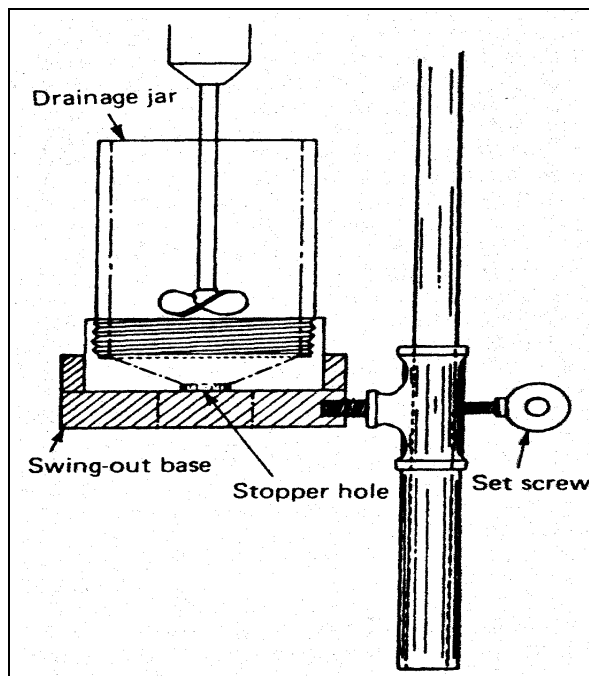


Abbildung 84: Schematische Darstellung des Dynamic Drainage Jars

Anschließend wurde die Polymerlösung zugegeben und 30 s danach die Mikropartikel-Suspension hinzugefügt, so dass insgesamt 500 ml Flüssigkeit im DDJ vorhanden sind. Nach weiteren 15 s wird die Suspension aus dem DDJ abgelassen. Die ersten 5 s sind Vorlauf und werden verworfen. Anschließend wird die ablaufende Flüssigkeit für 30 s gesammelt. Dabei ist darauf zu achten, dass 80-100 ml/30 s austreten, was durch einen Gummistopfen mit Glaskapillare geregelt werden kann. Das Becherglas wird gewogen und die Flüssigkeit im Trockenofen eingedampft. Der Rückstand wird bestimmt und die Fein- und Füllstoffretention berechnet.

9.2.5 Flockungsuntersuchungen

9.2.5.1 Optische Bildanalyse

Insgesamt 400 g otro Faserstoff wurden über Nacht eingeweicht. Der Faserstoff wurde mit einem Laborholländer (Valley-Beater) auf den gewünschten Mahlgrad gebracht.¹²⁷ Anschließend wurde der Faserstoff in Einklang mit SCAN-C18:65 desintegriert, wobei abweichend von der Norm jeweils 50 g otro eingewogen wurden.¹²⁸ Danach überführte man den Faserstoff in ein 250 l-Vorratsgefäß. Die Stoffdichte wurde durch Zugabe von Leitungswasser auf 0,2 % eingestellt und diese kontrolliert. Zur Vereinheitlichung des Stoffdichteprofiles wurde die Faserstoffsuspension mindestens 15 Minuten im Kreislauf gepumpt.

Das Ansetzen der chemischen Additive erfolgte jeweils am Vorabend. Für die Polymerlösung wurden 2,5 g Polymer in Pulverform langsam in 500 ml deion. Wasser gelöst und über Nacht rühren gelassen. Vor den Versuchen wurden dann 200 ml dieser Lösung entnommen und auf 5 l aufgefüllt, so dass eine Lösung mit einer Konzentration von 0,2 g/l entstand, die dann mit einer bestimmten Pumpengeschwindigkeit der Faserstoffsuspension hinzugefügt wurde. Von dem Bentonit wurde durch Zugabe von 10 g Bentonit in 200 ml deion. Wasser unter starker Scherung und anschließender 24-stündiger Quellung eine 5 %-ige Stammsuspension hergestellt. Von dieser Stammsuspension wurden 80 ml entnommen und mit 920 ml deion. Wasser aufgefüllt und diese Suspension über Nacht unter Rühren belassen. Davon wurden dann 500 ml entnommen und auf 5 l mit deion. Wasser aufgefüllt. Die Kieselsol-Suspension wurde direkt durch Zugabe von 4 ml BMA 780 zu 4996 ml deion. Wasser hergestellt und nach mind. 12-stündigem Rühren verwendet.

Die eigentliche Versuchsdurchführung erfolgte derart, dass die Hauptpumpe auf die

gewünschte Fließrate eingestellt und dann abgeschaltet wurde. Bei abgeschalteter Hauptpumpe wurden der Kreislauf und die Dosierleitungen der Additive geöffnet. Anschließend wurde zuerst die erste und zweite Hilfsmittelpumpe gestartet und dann die Hauptpumpe. Die Fließrate bei den Untersuchungen betrug jeweils 100 l/min. Nach ca. 15 s Laufzeit der Hauptpumpe wurde die erste Aufnahme getätigt und innerhalb der nächsten 30 s wurden mindestens 10 weitere Bilder aufgenommen. Jeweils 8 Bilder wurden dann zusammen ausgewertet.

9.2.5.2 Flockungsmessung durch Streuung von Laserlicht

500 g otro des Kiefernulfatzellstoffes wurden über Nacht in deion Wasser eingeweicht. Anschließend wurde dieser Zellstoff in den Pulper des Laborrefiners überführt und dort mit Wasser auf 12 l aufgefüllt. Nach fünfminütiger Desintegration wurde die Faserstoffsuspension in den Refiner abgelassen und mit 500 ml Wasser nachgespült. Der Refiner wurde entlüftet, anschließend angeschaltet und die Messer zusammengeführt. Parameter: Altpapiergarnitur; Umdrehungsgeschwindigkeit: 1500 min^{-1} ; Leistungsaufnahme: 2-2,2 kW.

Bei Verwendung von TMP wurde dieser über Nacht in Wasser eingeweicht und jeweils 50 g otro mit deion. Wasser auf 2 l aufgefüllt und anschließend 25 min desintegriert.

Die weitere Vorbereitung der Faserstoffe und chemischen Additive erfolgte wie bei der optischen Bildanalyse besprochen. Nur hier wurde bei der Versuchsdurchführung eine Flussrate von 6,8 l/min gewählt.

Die Messung der verschiedenen Signale erfolgte über einen Zeitraum von 120 s, wobei nur die letzten 90 s zur Bestimmung des Flockenindex herangezogen wurden, da sich dann stationäre Bedingungen eingestellt hatten.

9.2.6 Bestimmung der Entwässerung

16 g otro Zellstoff wird über Nacht in 250 ml deion. Wasser eingeweicht. Anschließend wird der Zellstoff mit der Jokro-Mühle gemahlen und 10 min (Kisa) bzw. 25 min (TMP) desintegriert. Der Inhalt von zwei Mahlbüchsen wird in den Verteiler überführt und auf 8 l mit deion. Wasser aufgefüllt. Die Stoffdichte wird bestimmt. Für jede Entwässerungsuntersuchung wird ein Kilogramm dieser Faserstoffsuspension entnommen. Anschließend wird die Polymerlösung zudosiert, mit dem Blitzmischer bei

Stufe 4 gerührt und nach 30 s die Suspension mit der Mikropartikelkomponente hinzugefügt. Nach weiteren 15 s unter Rühren wird die Suspension in das modifizierte Schopper-Riegler-Gerät (siehe Abbildung 85) überführt und sofort entwässert.

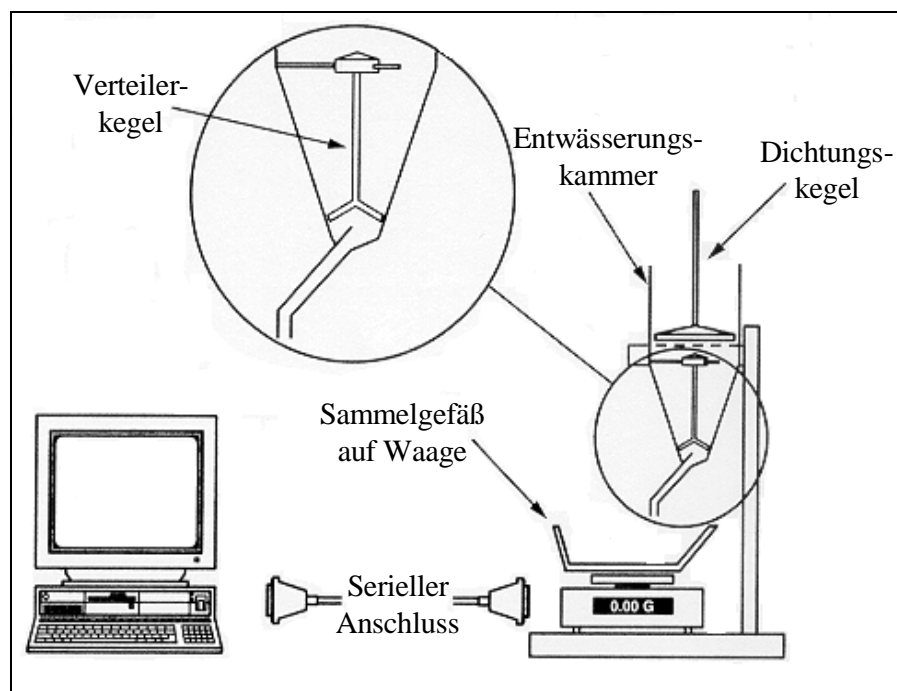


Abbildung 85: Modifizierte Schopper-Riegler-Apparatur mit registrierender Waage zur Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit⁹⁸

Der Vorgang der Messungen entspricht dem der herkömmlichen Bestimmung der Entwässerungszeit nach der Schopper-Riegler-Methode, bei der die kleine Abflussöffnung am unteren Ende der Apparatur mit einem Stopfen verschlossen wird und somit das gesamte Wasser durch die große Öffnung austritt. Das ablaufende Wasser wird hierbei mit einer registrierenden Waage (Sartorius QS 400) gewogen und die Messergebnisse alle 0,2 Sekunden über eine serielle Schnittstelle an einen Computer weitergegeben. Mit einer Software der Firma TAL Enterprises¹²⁹ und den üblichen Microsoft-Anwendungen werden die Daten direkt in Form von Grafen dargestellt.

9.2.7 Sedimentationsmessungen

20 g otro Faserstoff (TMP, Kisa) werden in 500 ml deion. Wasser über Nacht eingeweicht. Anschließend wird diese Suspension 20 min desintegriert, in einen Verteiler gefüllt, auf 10 l mit deion. Wasser aufgefüllt und die Stoffdichte bestimmt. Von der Faserstoffsuspension wird ein Liter entnommen und mit dem Blitzmischer auf Stufe 4 gemischt. Je nach Versuch werden dann die Hilfsmittel unter Rühren zugegeben, d.h.

CPAM-Lösung – 30 s rühren – Mikropartikel-Suspension – 15 s rühren. Danach wird die Stoffsuspension sofort in einen 1 l-Messkolben überführt und die Stoppuhr gestartet. Das sich einstellende Sedimentationsvolumen nach bestimmten Zeiten wird abgelesen und notiert.

9.2.8 Bestimmung der zugänglichen Nettoladung durch Polyelektrolyt-Titration

Eine ca. 0,6 g otro entsprechende Menge Zellstoff wird auf 0,001 g genau in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen. Zur Probe gibt man mittels Dosimat genau 200 ml deion. Wasser und schlägt 30 s lang bei 10000 U/min mit dem Ultra-Turrax auf. Mit genau 50 ml deion. Wasser in einem möglichst schlanken Becherglas wird der Ultra-Turrax nachgespült, und diese 50 ml werden zu den 200 ml Suspension im 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben. Dann werden der Probe unter Rühren auf dem Magnetprüher genau 30 ml einer 1 mM wässrigen PDADMAC-Lösung mit dem Dosimaten zudosiert. Genauso verfährt man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (250 ml deion. Wassers und 30 ml PDADMAC-Lösung im Erlenmeyer ohne Probeninhalt). Eine Stunde lang werden die Proben in den verschlossenen Erlenmeyerkolben gerührt, 30 min stehen gelassen und danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts (ca. 80 ml) 30 min lang bei 4000 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand werden genau 10 ml abpipettiert und in den Teflon-Zylinder des PCD überführt, wo diese mit 1 mM KPVS-Lösung bis zum Ladungsneutralitätspunkt titriert werden. Die maximale Dosiergeschwindigkeit sollte dabei 300 $\mu\text{mol}/\text{min}$ nicht überschreiten. Die Menge an anionischen Gruppen an der Faseroberfläche Δ_{PET} in [mmol/kg] lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta_{\text{PET}} = (n_{\text{PDADMAC}} - n_{\text{KPVS}} \cdot x) [\mu\text{mol}] \cdot 28 / \text{Einwaage}_{\text{otro}} [\text{g}]$$

Gleichung 12: Bestimmung der anionischen Ladung

mit:

n_{KPVS} = maximal mögliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen ((30 ml*1,000 $\mu\text{mol}/\text{ml}$)/280 ml*10 ml = 1,071 μmol)

n_{PDADMAC} = durch Titration festgestellte, tatsächliche Menge an in 10 ml des Überstandes befindlichen KPVS-Ladungen.

$x =$ Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [(280 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in der Probe}})\text{ml} / 280 \text{ ml}]$, kann bei Trockengehalt $> 70\%$ vernachlässigt, d.h. gleich 1 gesetzt werden.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden vom Überstand eines jeden Zentrifugenröhrchens zwei Titrationsen durchgeführt, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Abgesehen davon wurde von jeder Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der anion. Oberflächenladungen der Faserstoffe

Faserstoff	Anionische Oberflächenladung mmol/ kg
Modo Kraft GT (Kisa)	8,5
TMP, StoraEnso	15
TMP, UPM-Kymmene	55

Die zugänglichen kationischen Ladungen der Polymeren wurden mit derselben Methode erhalten. Nur wurde hier KPVS vorgelegt und dieses anschließend mit PDADMAC zurücktitriert.

9.2.9 Bestimmung des Zetapotenzials

Das Zetapotenzial wurde mit dem SZP 04 der Firma Müttek gemessen. Es handelt sich dabei um ein Gerät zur Bestimmung des Strömungspotenzials.

Dessen Bestimmung erfolgte in dieser Arbeit immer im Anschluss an die Flockenmessung. Dazu wurde die Faserstoffsuspension, deren Herstellung in Kapitel 9.2.5 beschrieben ist, nach Zugabe der Additive und der Flockungsmessung in einem 500 ml Becherglas aufgefangen und vermessen. Das Becherglas wurde unter das Steigrohr gestellt, das Vakuum angeschaltet und die Faserstoffsuspension in das Rohr gesaugt. Nach etwa einer Minute hatte sich an der Siebelektrode ein Faserpfropfen ausgebildet. Anschließend wurde die Messung gestartet und das Strömungspotenzial, die Leitfähigkeit und die Druckdifferenz ermittelt. Damit kann unter Verwendung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung das Zetapotenzial berechnet werden:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \chi \cdot U}{\varepsilon \cdot \Delta p} \cdot G$$

Gleichung 13: Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung

- mit: ζ = Zetapotenzial / V
 η = Viskosität der Probe / Pas
 χ = elektrische Leitfähigkeit / S/m
U = Strömungspotenzial / V
 ε = Dielektrizitätskonstante / F/m
 Δp = Druckdifferenz / Pa
G = Gerätefaktor

9.2.10 Papiertechnische Untersuchungen

9.2.10.1 Herstellung der Blätter

Die papiertechnischen Untersuchungen wurden anhand von Laborblättern durchgeführt, die nach dem Zellcheming-Merkblatt V/8/76 hergestellt wurden.¹¹⁷ Bei Bedarf wurden die Zellstoffe mit der Jokro-Mühle gemahlen^{130, 131}. Die gemahlene 16 g (otro) Zellstoff aus einer Mahlbüchse wurden mit 2 l deion. Wassers 2 min desintegriert und anschließend, ebenfalls mit deion. Wasser, im Verteiler zu einer 0,24%igen Suspension verdünnt (Auffüllen auf 6,67 l). Der Mahlgrad des Zellstoffes in der Einheit Schopper-Riegler (SR) wird nach DIN ISO 5267 Teil 1 bestimmt.¹³² Von dieser Suspension wurde für die Herstellung eines Blattes jeweils 1 l entnommen und mit dem Blitzmischer gemischt. Dabei wurde zunächst der Füllstoff (bei „gefüllten“ Blättern), dann das erste Polymer hinzugefügt und nach 30 s die Mikropartikelkomponente zudosiert. Nach Zugabe der zweiten Komponente wurde dann nochmals 15 s mit dem Blitzmischer bei Stufe 4 gerührt und dann die Stoffsuspension in den Blattbildner überführt. Aus technischen Gründen wurde der Blattbildner nicht mit deionisiertem Wasser betrieben, so dass die Stoffsuspension nach der oben beschriebenen Prozedur auch mit Leitungswasser in Kontakt kam. Abschließend wurden die Laborblätter in einem speziellen Blatttrockner unter Vakuum bei 95 °C getrocknet.

9.2.10.2 Bestimmung des Mahlgrades

Der Mahlgrad wurde nach dem Zellcheming-Merkblatt V/7/61¹³³ gemessen und wird in der Einheit SR („Schopper-Riegler“) angegeben.

In Abbildung 86 ist eine Skizze des Schopper-Riegler-Geräts zu sehen, mit dem vor der Herstellung von Laborblättern der Mahlgrad ermittelt wurde.

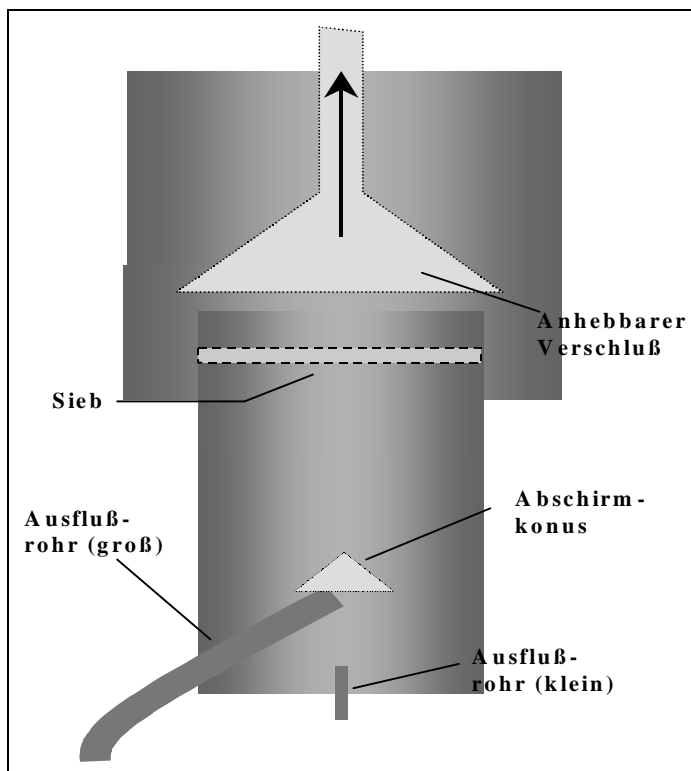


Abbildung 86: Schopper-Riegler-Gerät zur Messung des Mahlgrades von Zellstoffen

Gemäß normierter Vorschrift wird 1 Liter einer 0,2 %-igen Fasersuspension in die obere Öffnung des Geräts gegeben. Schlagartig öffnet man den anhebbaren Verschluss, woraufhin das Wasser der Suspension mehr oder weniger schnell durch das Sieb und das sich bildende Faservlies entweichen kann. Das aus dem großen Ausflusrohr fließende Wasser wird in einem Messbecher aufgefangen und seine Menge z in ml abgelesen. Sie steht mit dem SR-Wert in direkter Beziehung:

$$SR = \frac{1000 - z}{10}$$

Gleichung 14: Formel zur Bestimmung des SR-Wertes

Aufgrund der geometrischen Abmessungen des Geräts ist ein maximaler SR-Wert von 95 (Suspension wird sehr langsam entwässert) und ein minimaler SR-Wert von 5 (es

kommt nicht zur Bildung eines Faservlieses) möglich.

9.2.10.3 Klimatisierung der Blätter

Bevor an den Laborblättern die eigentlichen papiertechnischen Untersuchungen durchgeführt wurden, sind sie zuvor im Einklang mit EN 20187 mindestens 24 h bei einer Temperatur von 23 °C und einer Luftfeuchte von 50 % gelagert worden.¹³⁴

9.2.10.4 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse erfolgte im Einklang mit DIN EN ISO 536.¹³⁵ Dazu wurden insgesamt jeweils 5 Blätter mindestens 1 Tag bei Normklima (23°C, 50 % rel. Luftfeuchte) gelagert.¹³⁴ Die Blätter wurden auf 0,01 mg genau gewogen und die flächenbezogene Masse berechnet:

$$g = \frac{\langle m \rangle}{\langle A \rangle} \cdot 10000$$

Gleichung 15: Bestimmung der flächenbezogenen Masse

mit: g = flächenbezogene Masse

$\langle m \rangle$ = durchschnittliche Masse der Probe in g

$\langle A \rangle$ = durchschnittliche Fläche der Probe in cm²

9.2.10.5 Bestimmung der Füllstoffretention

Die Füllstoffretention wurde in Anlehnung an das Zellcheming-Merkblatt IV/40/77¹³⁶ bestimmt. Dazu wurde ein Laborblatt, dessen Trockengehalt vorher bestimmt wurde, lutro in einen Porzellantiegel eingewogen und in den Muffelofen gestellt und dieser langsam auf etwa 300 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für etwa eine Stunde gehalten und dann auf 900 °C hochgeheizt. Die Endtemperatur von 900 °C wurde 3 h gehalten und anschließend die Tiegel bei dieser Temperatur aus dem Muffelofen in einen Exsikkator gestellt. Nach dem Abkühlen werden die Tiegel auf 0,01 mg genau ausgewogen. Parallel zu jeder Charge wurde in einen Tiegel Calciumcarbonat eingewogen und im Muffelofen geglüht. Somit konnte der für die Berechnung der Füllstoffretention benötigte Korrekturfaktor f_{CaO} erhalten werden, der bei der Bildung von CaO durch das Entweichen von CO₂ zustande kommt. Dieser wurde mit sehr hoher Genauigkeit zu 0,5649 bestimmt. Die Füllstoffretention $R_{Füllstoff}$ (in Gew.-% vom pro

Blatt eingesetzten Füllstoff) wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$R_{\text{Füllstoff}} = 100 \cdot \frac{\text{Asche}_{\text{gef. Blätter}} [\text{g}] - \text{Asche}_{\text{ungef. Blätter}} [\text{g}]}{\text{Einwaage}_{\text{CaCO}_3} \cdot f_{\text{CaO}}}$$

Gleichung 16: Bestimmung der Füllstoffretention

wobei $\text{Asche}_{\text{gef. Blätter}}$ und $\text{Asche}_{\text{ungef. Blätter}}$ für die nach Verbrennung der gefüllten bzw. der ungefüllten Blätter erhaltenen Asche steht.

9.2.10.6 Bestimmung der Porosität

Die Bestimmung erfolgte nach der Bendtsen- Methode im Einklang mit DIN 53120.¹²² Dabei wird die Luftdurchlässigkeit des Papiers ermittelt, indem man den Luftstrom bestimmt, der bei einem Überdruck von 1,47 kPa eine Fläche von 10 cm² durchdringt. Die Messung erfolgte an nach DIN EN 20187 klimatisierten Proben. Es wurden jeweils 20 Proben vermessen und daraus der Mittelwert gebildet. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kam Rotameter Nr. 3 mit einem Messbereich von 300 bis 3000 ml/min zum Einsatz. Die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen (LD(Bendtsen)) wird in $\mu\text{m}/(\text{Pas})$ angegeben und nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\text{LD(Bendtsen)} = \frac{\dot{V}}{A \cdot \Delta p}$$

Gleichung 17: Bestimmung der Luftdurchlässigkeit

mit: \dot{V} = Luftstrom in ml/min
 A = kreisrunde Probenfläche = 10 cm²
 Δp = Überdruck auf die Kreisfläche = 1,47 kPa

9.2.10.7 Bestimmung der Formation

Die hier verwendete Methode zur Formationsmessung basiert auf der optischen Bildanalyse.¹³⁷ Bei diesem am Institut für Papierfabrikation der TU Darmstadt entwickelten Gerät wird die Papierprobe auf einen Lichttisch gelegt. In einem konstanten Abstand befindet sich eine Kamera und es werden Einzelbilder im Durchlicht aufgenommen. Dabei wird die Lampenspannung der Lichtquelle derart geregelt, dass die mittlere transmittierte Lichtintensität unabhängig von der flächenbezogenen Masse der

Papiere ist. Die Probenfläche beträgt 100 mm x 100 mm, wobei nur ein innerer Bereich von 74 mm x 74 mm für die Auswertung berücksichtigt wird. Diese erfolgt mittels Co-Occurrence Matrix und man erhält den Formationsindex FI nach

$$FI = V_k \cdot \sqrt{Cor}$$

Gleichung 18: Definition des Formationsindex

mit: V_k = Variationskoeffizient

Cor = Cor-Wert aus der Co-Occurrence Matrix

9.2.10.8 Bestimmung von Reißlänge und Bruchwiderstand

Die Reißlänge R ist diejenige Länge eines Streifens von beliebiger, aber an allen Stellen gleicher Breite und Dicke, bei der er, an einem Ende aufgehängt gedacht, infolge seines Eigengewichtes am Aufhängepunkt abreißen würde. Die Bruchkraft ist die im Zugversuch gemessene Kraft im Augenblick des Bruchs der Probe.¹³⁸

Sowohl Reißlänge als auch Bruchwiderstand wurden mit Hilfe desselben Gerätes (SE 063 der Fa. Lorentzen und Wettre) bestimmt. Hierzu wurden Laborblätter in 15 mm breite Streifen geschnitten, die mit einer Einspannlänge von 100 mm in das Gerät gelegt und dort vermessen wurden. Es wurden mindestens 10 Streifen je Blattprobe gemessen. Die Zeit bis zum Zerreißen des Streifens soll laut Norm $20 \text{ s} \pm 5 \text{ s}$ betragen, weshalb die Geschwindigkeit der Zugvorrichtung jeweils entsprechend eingestellt wurde.

9.2.11 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden allesamt an Laborblättern mit und ohne Füllstoff und mit unterschiedlichen Retentionssystemen durchgeführt. Die Proben wurden mittels Grafitklebestoff auf dem Objektträger befestigt. Anschließend wird der Objektträger in die Bedampfungsapparatur überführt und dort 2 Minuten bei einem Strom von 15 mA und einem Druck von 200 mTorr mit Gold bedampft. Danach wird der Probenhalter in das REM eingebracht und befestigt. Das Mikroskop wird evakuiert und die REM-Bilder werden aufgenommen. Bei allen Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 KV und ein Kathodenstrom von 150 μA gewählt.

10 Zusammenfassung

Bei der Papierherstellung werden den Faser- und Füllstoffsuspensionen polymere Additive zur Fixierung der Füllstoffe an den Fasern hinzugefügt. Für diesen Retention genannten Prozess werden unterschiedliche Polymere entweder alleine (Einkomponentensysteme) oder in Kombinationen miteinander (Dualsysteme) verwendet. Eine neuere Entwicklung sind Kombinationen aus kationischen Polymeren mit kleinen anionischen Teilchen (Mikropartikelsysteme). Obwohl diese Systeme schon erfolgreich auf einer Vielzahl von Papiermaschinen angewendet werden, fehlen noch grundlegende Erkenntnisse über ihre Wirkungsweise.

In dieser Arbeit wurden Wechselwirkungen von Mikropartikel-Retentionssystemen mit vereinfachten Faserstoffsuspensionen zur Papierherstellung untersucht. Als Mikropartikelsysteme wurden die etablierten Systeme aus kationischem Polyacrylamid in Kombination mit Bentonit oder Kieselsol und ein neues System aus kationischem Polyacrylamid mit fragmentierter Stärke untersucht. Als Faserstoffe wurden Thermomechanischer Holzstoff (TMP) und Kiefernulfatzellstoff verwendet. Die Untersuchungen wurden mit und ohne Zugabe von Calciumcarbonat als Füllstoff durchgeführt. Die Bestimmung von Retention und Entwässerung wurden als aussagekräftige prozesstechnische Messgrößen gewählt. Darüber hinaus wurde der Flockungszustand direkt mit zwei unterschiedlichen Methoden (optische Bildanalyse und Lichtstreuung) charakterisiert. Der Einfluss der Retentionssysteme auf papiertechnische Eigenschaften wurde an Laborblättern bestimmt und die Füllstoffverteilung in diesen elektronenmikroskopisch ermittelt.

Die Ergebnisse bestätigten, dass die Mikropartikelsysteme eine größere Wirksamkeit als Einkomponentensysteme aufweisen. Es konnte nachgewiesen werden, dass für die Entfaltung ihrer Wirkung aber die zusätzliche Anwesenheit von feinteiligen Bestandteilen des Faserstoffs (Feinstoff) notwendig ist. Die Polymeren können auf diesen gut adsorbieren und vergrößern so ihren Wirkungsradius. Dabei scheint es ohne Bedeutung zu sein, ob der Feinstoff ligninhaltig oder ligninfrei ist. Diese Ergebnisse konnten durch Retentionsuntersuchungen im Dynamic Drainage Jar und durch Beurteilung der Füllstoffverteilung anhand von REM-Untersuchungen bestätigt werden. Weitere Faktoren, die die Wirksamkeit beider hier untersuchter etablierter Mikropartikelsysteme beeinflussen sind:

- die Dosiermengen der Additive, wobei die optimale Dosierung so liegt, dass im gesamten System ungefähr Elektroneutralität erreicht wird (bei einem Zetapotenzial nahe null)
- die Zugabereihenfolge der Additive mit den besten Ergebnissen für die herkömmliche Zugabereihenfolge: CaCO₃, CPAM, Mikropartikelkomponente
- Art und Menge eines zugegebenen Neutralsalzes; mehrwertige Ionen haben einen größeren Einfluss als einwertige
- Ladung und Ladungsdichte der Polymeren; anionische und nichtionische Polymere zeigen eine geringere Wirksamkeit als kationische
- Scherung der Faserstoffsuspension

Die Molmassen der Polymeren haben nur für das System CPAM-Bentonit einen Einfluss auf dessen Wirksamkeit.

Deutliche Unterschiede zwischen den Mikropartikelsystemen konnten hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit auf Änderungen der Gesamtladungsbilanz des Stoffsystems und auf Störstoffe festgestellt werden. Das Kieselol-System wird stärker beeinflusst durch Änderungen der Ladungsbilanz als das Bentonit-System. Dieses reagiert auch weniger stark auf die Anwesenheit von Störstoffen, da Bentonit auch als Störstoffadsorber wirken kann.

Durch Variation des Scherprogrammes und durch Langzeitadsorption der Polymeren an den Faserstoffen gelang es nachzuweisen, dass die Flockenbildung bei Verwendung eines Mikropartikelsystems reversibel ist. Durch Scherung zerstörte Flocken können durch Zugabe der Mikropartikelkomponente erneut gebildet werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Messung der Flockung eine aussagekräftige Methode ist, um frühzeitig Informationen über relevante Prozessparameter zu erhalten. Durch die Anwendung der beiden o.g. unterschiedlichen Methoden wurde festgestellt, dass das Kieselol-System im Vergleich zum Bentonit-System dichtere, kompaktere Flocken bildet. Diese Ergebnisse wurden auch durch Sedimentationsuntersuchungen bestätigt. Mit der optischen Bildanalyse kann man wohl prinzipiell weitergehende Aussagen erzielen, für einen Routineinsatz an der Papiermaschine dürfte sich aber die unkomplizierte Flockenmessung durch Lichtstreuung besser eignen.

Die Korrelation der Eigenschaften der Laborblätter mit dem Flockenindex war nur für

die Füllstoffretention gut. Für die übrigen untersuchten papiertechnischen Eigenschaften wie Porosität, Reißlänge und Formation war kein signifikanter Zusammenhang damit festzustellen.

Durch die gefundenen, in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse war es möglich, einen Vorschlag für ein Wirkungsmodell der Mikropartikelsysteme zu formulieren.

Das im Rahmen der Arbeiten entwickelte und hier vorgestellte neue Mikropartikelsystem bestehend aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke konnte in nasschemischen Untersuchungen seine Wirksamkeit bezüglich Füllstoffretention zeigen. Zu einem genaueren Verständnis dieses Systems sollten allerdings noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

11 Literatur

- ¹ Göttsching, L.; Katz, C.: Papier-Lexikon, Band 3, 37
- ² Pelton, R. H.; Allen, L. H.; Nugent, H. M.: Novel dual-polymer aids for newsprint and groundwood specialities. *Tappi J.* **64** (1981), Nr. 11, 89-92
- ³ Rahman, L.; Tay, C. H.: Mechanism of fines retention by polyethylene oxide in newsprint furnishes- Effect of stock variation. *Tappi J.* **69** (1986), Nr. 4, 100-105
- ⁴ Carignan, A.; Garnier, G.; Van de Ven, T. G. M.: The of fines by PEO/Cofactor retention ais systems. *J. Pulp Paper Sci.* **24** (1998), Nr. 3, 94-99
- ⁵ Xiao, H.; Gibbons, S.; Ovensden, C.; Wiseman, N.: Clay retention induced by poly(ethylene oxide) with various cofactors. *Appita* **52** (1999), Nr. 2, 114-120
- ⁶ Litchfield, E.: Dewatering aids for paper applications. *Appita* **47** (1994), Nr. 1, 62-65
- ⁷ Lovell, D.: Produktinfo zum Compozil-System
- ⁸ Linhart, F.: Eine dimensionsanalytische Betrachtung über die Wirkungsweise von Retentionsmitteln. *Wochenbl. f. Papierf.* **117** (1989), Nr. 10, 405-412
- ⁹ Kahl, T.: Das Positek- Verfahren als Mittel zur Optimierung der Füllstoffretention. *Wochenbl. f. Papierf.* **125** (1997), Nr. 1, 8-11
- ¹⁰ Jaycock, M. J.; Swales, D. K.: The theory of retention. *Paper Technology* **35** (1994), Nr. 8, 26-33
- ¹¹ Farinato, R. S.; Dubin, P. L.: *Colloid-Polymer Interactions*. Wiley, 1999, 7-8
- ¹² Linhart, F.: Retention, PTS- Seminar „Grundlagen der Chemie für Papieringenieure, 1992, 7.1-7.38

- ¹³ Weigl, J.; Grenz, R.; Kästner, M.: Erfassung von Störstoffen mit dem Streaming- Current- Detector und Maßnahmen zur Störstoffverringerng. *Wochenbl. f. Papierf.* **118** (1990), Nr. 3, 109-118
- ¹⁴ Stratton, R.: Dependence of sheet properties on the location of adsorbed polymer. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **4** (1989), Nr. 2, 104-112
- ¹⁵ Linhart, F.; Auhorn, W.: Eine neue Klasse von Polymeren für die Papierherstellung mit umweltfreundlichem Eigenschaftsprofil. *Das Papier* **46** (1992), Nr. 10A, V38-V45
- ¹⁶ Linhart, F.; Horn, D.; Eisenlauer, J.; Hemel, R.: Überwachung der Blattbildung mit Hilfe eines faseroptischen Flockungssensors. *Wochenbl. f. Papierf.* **115** (1987), Nr. 8, 331-338
- ¹⁷ Gregory, J.: Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces* **31** (1988), 231-253
- ¹⁸ Horn, D.; Linhart, F.: Retention Aids, in: Roberts, J. C. (Hrsg): *Paper chemistry*, zweite Auflage, Blackie, Glasgow, 1996, 64-82
- ¹⁹ Brezesinski, G.; Mögel, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide- Physikalisch-chemische Grundlagen*. Spektrum, Heidelberg, 1993, 47-51
- ²⁰ De Gennes, P. G.: Polymers at an interface: A simplified view. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **27** (1989), 189-209
- ²¹ Ödberg, L.; Tanaka, H.; Swerin, A.: Kinetic aspects of the adsorption of polymers on cellulosic fibres. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **8** (1993), Nr. 1, 6-10
- ²² Stemme, S.; Ödberg, L.; Malmsten, M.: Effect of colloidal silica and electrolyte on the structure of an adsorbed cationic polyelectrolyte layer. *Coll. Surfaces A* **155** (1999), 145-154
- ²³ Wågberg, L.; Ödberg, L.: Polymer adsorption on cellulosic fibers. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **4** (1989), Nr. 2, 135-140

- 24 Eklund, D.; Lindström, T.: Paper chemistry- An introduction. DT Paperscience publications, Finnland, 1991, 145-179
- 25 Ödberg, L.; Wågberg, L.: Polymer Conformation and Flocculation. Das Papier **43** (1989), Nr. 10 A, V37-V38
- 26 Tanaka, H.; Swerin, A.; Ödberg, L.: Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chains under wet-end papermaking conditions. Tappi J. **76** (1993), Nr. 5, 157-163
- 27 Horn, A. F.; Merrill, E. W.: Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow. Nature **312** (1984), 140-141
- 28 Beck, U.; Müller, F.; Goossens, J. W. S.; Rohloff, E.; Tretter, H.: Theoretische und praktische Probleme zur Klärung von Retentionsproblemen. Wochenbl. f. Papierf. **105** (1977), Nr. 11/12, 391-398
- 29 Hollemann, Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, 1985, de Gruyter, Berlin, 877-880
- 30 Müller, P.; Gruber, E.; Schempp, W.: Untersuchungen zur Wirkungsweise von Zweikomponenten-Retentionssystemen. Wochenbl. f. Papierf. **127** (1999), Nr. 7, 460-465
- 31 Brezesinski, G.; Mögel, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide- Physikalisch-chemische Grundlagen. Spektrum, Heidelberg, 1993, 189-191
- 32 Dörfler, H.-D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim, 1994, 328-338
- 33 Arledter, H. F.; Mayer, A.: Synergistische Flockung stoffhaltiger Suspensionen der Papier- und Zellstoffindustrie. Das Papier **29** (1975), Nr. 10A, V32-V42
- 34 Günder, W.; Auhorn, W.: Gewollte und ungewollte Wechselwirkungen von Retentionsmitteln mit anderen Inhalts- und Zusatzstoffen in Papierstoffsuspensionen. Wochenbl. f. Papierf. **103** (1975), Nr. 16, 581-592

- 35 Glittenberg, D.; Hemmes, J.-L.; Bergh, N.-O.: Synergismen zwischen synthetischen Hilfsmitteln und kationischer Stärke. *Wochenbl. f. Papierf.* **121** (1993), Nr. 23/24, 1000-1007
- 36 Beck, U.; Müller, F.; Tretter, H.: Retention und Entwässerung bei der Papierherstellung. *Bayer Farben Revue* **31** (1980), 27-53
- 37 Müller, F.; Beck, U.: Dual- Produktsysteme zur Retention und Entwässerung in der Papierindustrie. *Das Papier* **32** (1978), Nr. 10 A, V25-V31
- 38 Ivanova, N.; Bencheva, S.; Mateva, R.: Synthesis and utilization of new copolymeres in paper production. *Cell. Chem. Technol.* **30** (1996), Nr. 3/4, 335-341
- 39 Carr, M. E.; Hammerstrand, G. E.; Hofreiter, B. T.; Russell, C. R.: A polysalt complex for wet-end addition. *Tappi J.* **60** (1977), Nr. 12, 148-149
- 40 Poppel, E.; Bobu, E.: Über den Mechanismus der Papierleimung mit Alkyldiketenen. *Cell. Chem. Technol.* **19** (1985), Nr. 6, 719-728
- 41 Poppel, E.; Bobu, E.: Neue Erkenntnisse zur Leimung und zum Füllen von Papier. *Zellstoff und Papier* **37** (1988), Nr. 3, 93-97
- 42 Espy, H. H.: Poly(aminoamide)-Epichlorhydrin resin - Carboxymethylcellulose combinations for wet and dry strength in paper. *Tappi Papermakers Conference 1983*, 191-195
- 43 Wolf, M.; Hübbe, T.: Masseinsatz von Stärke. PTS- Manuskript: Stärkeinsatz in der Papierindustrie 1996, 3.2-1 - 3.2-40
- 44 Glittenberg, D.; Hemmes, J.-L.; Bergh, N.-O.; Wahl, J. P.: Synergisms between synthetic agents and cationic starches in wood-containing systems. *Tappi Papermakers Conference 1994*, 87-93
- 45 Hagedorn, R. A.: The combination of highly charged polyelectrolytes with retention agents: retention in the presence of interfering substances. *Tappi J.* **71** (1988), Nr. 8, 131-134

- 46 Wågberg, L.; Winter, L.: Papermaking chemicals and their function. in: Au, C. O.; Thorn, I.: Applications of wet- end paper chemistry. Blackie, Glasgow, 1995, 1-12
- 47 Krogerus, B.: Dynamic flocculation studies on fibre fines and filler clay. Nordic Pulp Paper Res. J. **8** (1993), Nr. 1, 135-140
- 48 Gill, R. I. S.: Developments in retention aid technology. Paper Technology **32** (1991), Nr. 8, 34-41
- 49 Petzold, G.; Kramer, G.; Lunkwitz, K.: Quantitative Untersuchungen zur Flockung mit Dualsystemen. Das Papier **49** (1995), Nr. 6, 325-334
- 50 Miyanishi, T.; Shigeru, M.: Optimizing flocculation and drainage for microparticle systems by controlling zeta potential. Tappi J. **80** (1997), Nr. 1, 262-270
- 51 Miyanishi, T.: Effects of zeta potential on dynamic flocculation in microparticle systems. Tappi Papermakers Conference 1995, 499-504
- 52 Doiron, B. E.: The efficient use of retention aid systems in the paper industry- Current trends. Tappi Papermakers Conference 1994, 603-607
- 53 Mönch, D.; Lorencak, P.; Linhart, F.: Ein neues 2-Komponenten-Retentionssystem unter direkter Einbeziehung des Füllstoffes. Wochenbl. f. Papierf. **122** (1994), Nr. 17, 659-665
- 54 Lindström, T.; Glad- Nordmark, G.: Network Flocculation and Fractionation of Latex particles by means of a polyethylene oxide- Phenolformaldehyde Resin complex. J. Coll. Interf. Sci. **97** (1984), Nr. 1, 62-67
- 55 Lindström, T.: Did Moses invent dual retention aid systems. Paper **202** (1984), Nr. 3, 20-22
- 56 Tay, S. C. H.: New enhancers to improve polyethylene oxide retention performance on deinked news- print. Tappi J. **80** (1997), Nr. 9, 149-156
- 57 Andersson, K.; Larsson, H.: Nya kemikaliesystem för fyllda finpapper. Nordisk Cellulosa **1** (1984), Nr. 1, 55-59

- 58 Cauley, T. A.: The Hydrocol Microparticle System comes to standard news production. Tappi Papermakers Conference 2000, 545-556
- 59 Doiron, B. E.: Retention aid systems. In: Gess, J. M.: Retention of fines and fillers during papermaking, Tappi Press 1998
- 60 Swerin, A.; Sjödin, U.; Ödberg, L.: Flocculation of cellulosic fibre suspension by model microparticulate retention aid systems. Nordic Pulp Paper Res. J. **8** (1993), Nr. 4, 389-398
- 61 Carlson, U.: Some aspects of microparticle flocculation. EUCEPA Conference 1990, 161-171
- 62 Wågberg, L.; Lindström, T.: Some fundamental aspects on dual component retention aid systems. Nordic Pulp Paper Res. J. **2** (1987), Nr. 2, 49-55
- 63 Wågberg, L.; Zhao, X. P.; Fineman, I.; Li, F. N.: Effects on retention aids on retention and dewatering of wheat- straw pulp. Tappi J. **73** (1990), Nr. 4, 177-182
- 64 Swerin, A.; Glad- Nordmark, G.; Sjödin, U.: Silica based microparticulate aid systems. Paperi ja Puu **77** (1995), Nr. 4, 215-221
- 65 Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.): Tonminerale und Tone. Steinkopff, Darmstadt, 1993
- 66 Stockwell, J.: Bentonite in the paper industry. In: Use of minerals in papermaking, Pira 1997, 175-190
- 67 Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999
- 68 Weigl, J.; Völkel, H.-G.; Grenz, R.: Zusatz von Hilfsmitteln zu den Holzstoffkomponenten zur Reduzierung der Störstoff-Frachten in Papiermaschinen-Kreisläufen. Wochenbl. f. Papierf. **122** (1994), Nr. 23/24, 955-960

- 69 Ono, H.; Deng, Y.: Flocculation and retention of precipitated calcium carbonate by cationic polymeric microparticle flocculants. *J. Coll. Interface Sci.* **188** (1997), Nr. 1, 183-192
- 70 Ono, H.; Deng, Y.: Cationic microparticle retention aids: The mechanism study and laboratory evaluation. *Pira Fundamentals of papermaking materials- 11th fundamental research symposium 1997*, Nr. 2, 1097-1119
- 71 Honig, D. S.; Harris, E. W.: Charged organic polymer microbeads in paper making process. EP 0462365, 1998
- 72 Honig, D. S.; Harris, E. W.; Pawlowska, L. M.; O'Toole, M. P.; Jackson, L. A.: Formation improvements with water soluble micropolymer systems. *Tappi J.* **76** (1993), Nr. 9, 135-143
- 73 Honig, D. S.; Turnbull, R. J.; Wheeler, C.: Retention systems for highly filled paper. *Tappi Papermakers Conference 1999*, 1335-1343
- 74 Jokinen, O. J.; Petander, L.; Virta, P. J.: Papermaking method and a combination of ingredients to be used in it. US4756801, 1988
- 75 Rushmere, J.: Retention and drainage aid for papermaking. US4798653, 1989
- 76 Svending, P. J.: Process for the production of paper. US4946557, 1990
- 77 Ovenden, C.; Xiao, H.; Wiseman, N.: Laboratory and machine trial comparison of novel inorganic microparticle retention systems. *Tappi Papermakers Conference 1999*, 1531-1541
- 78 Ovenden, C.; Xiao, H.; Wiseman, N.: Retention aid systems of cationic microparticles and anionic polymer: Experiments and pilot machine trials. *Tappi J.* **83** (2000), Nr. 3, 80-85
- 79 Larsson, A.; Walldal, C.; Wall, S.: Flocculation of cationic polymers and nanosized particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **159** (1999), 65-76

- 80 Biddle, D.; Walldal, C.; Wall, S.: Characterisation of colloidal silica particles with respect to size and shape by means of viscosity and dynamic light scattering measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **118** (1996), 89-95
- 81 Rasmusson, M.; Wall, S.: Electrostatic characterisation of Al-modified, nanosized silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **122** (1997), 169-181
- 82 Walldal, C.; Wall, S.; Biddle, D.: A study of the interactions between cationic polymers and colloidal silic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **131** (1998), 203-213
- 83 Maeck, K.; Küchler, A.: Beurteilung des Entwässerungsverhaltens von Faserstoffen mittels Dynamic Drainage Analyser. *PTS-Analytik-Tage: Aktuelle Analysenverfahren für die Papiertechnik* (1998), 10.1 - 10.9
- 84 Britt, K. W.: Mechanisms of retention during paper formation. *Tappi J.* **56** (1973), Nr. 10, 46-50
- 85 Britt, K. W.; Unbehend, J. E.: New methods for monitoring retention. *Tappi J.* **59** (1976), Nr. 2, 67-70
- 86 Luukko, K.; Kemppainen-Kajola, P.; Paulapuro, H.: Characterization of mechanical pulp fines by image analysis. *Appita* **50** (1997), Nr. 5, 387-392
- 87 Brecht, W.; Süttinger, R.: Über die technologische Bedeutung des Formcharakters von Holzschliffen. *Wochenbl. f. Papierf.* (1943), Nr. 1, 3-27
- 88 Tam Doo, P. A.; Kerekes, R. J.; Pelton, R. H.: Estimates of maximum hydrodynamic shear stresses on fibre surfaces in papermaking. *J. Pulp Paper Sci.* **10** (1984), Nr. 7, J80-J88
- 89 Tanaka, H.; Swerin, A.; Ödberg, L.: Redistribution of adsorbed polyelectrolytes from cellulosic fibres to model filler particles in a papermaking suspension. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **10** (1995), Nr. 4, 261-268

- 90 Stemme, S.: Factors influencing polyelectrolyte conformation at a cellulose model surface and at a silica surface. Licentiate thesis, KTH Stockholm 1997
- 91 Gattermayer, J.: Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ausgewählter Störstoffe mit klebendem Potential an Komponenten der Papier- Faserstoffsuspension. Diplomarbeit TU Darmstadt 1997
- 92 Dintelmann, T.: Untersuchungen zum Einsatz von granulären Stärkeprodukten bei der Herstellung von Papier. Dissertation TU Graz 1999
- 93 Dintelmann, T.; Eichinger, R.; Gruber, E.: Neue granuläre Stärkeprodukte für den Einsatz in der Masse. Im Druck
- 94 Becker, H.; Zerler, D.: Papiermacherschule Gernsbach, Faserstoff-Prüfung im Naßlabor. Schriftenreihe der Papiermacherschule 1995, Band 15, 56-77
- 95 Britt, K. W.; Unbehend, J. E.: Water removal during paper formation. *Tappi J.* **68** (1985), Nr. 4, 104-107
- 96 Britt, K. W.; Unbehend, J. E.: Water removal during sheet formation. *Tappi J.* **63** (1980), Nr. 4, 67-70
- 97 Sampson, W. W.; Kropholler, H. W.: Batch-drainage curves for pulp characterization. Part 2: Modeling. *Tappi J.* **79** (1996), Nr. 1, 151-160
- 98 Sampson, W. W.; Kropholler, H. W.: Batch-drainage curves for pulp characterization, Part1: Experimental. *Tappi J.* **78** (1995), Nr. 12, 145-151
- 99 Gelbrich, M.: Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz enzymatischer und chemischer Entwässerungsmittel in der Papierindustrie. Diplomarbeit TU Darmstadt 1996
- 100 Persson, M.; Pal, A.; Wikstrom, O.: High cationic starch and microparticles for furnish systems with high levels of disturbing substances. 5th International Conference on new available techniques 1996, Nr. 2, 567-583
- 101 Carré, B.: Starch and alumina/ silica based compounds as a microparticle retention aid system. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **8** (1993), Nr. 1, 21-26

- 102 Hedborg, F.; Lindström, T.: Adsorption of cationic starch on a calcium-carbonate filler. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **8** (1993), Nr. 3, 319-325
- 103 Hedborg, F.; Lindström, T.: Adsorption of cationic starch on bleached softwood cellulosic fibres. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **8** (1993), Nr. 2, 258-263
- 104 Wahren, D.: Proposed definitions of some basic papermaking terms. *Svensk Papperstidning* **70** (1967), Nr. 21, 725-729
- 105 Wågberg, L.: A device for measuring the kinetics of flocculation following polymer addition in turbulent fiber suspensions. *Svensk Papperstidning* **88** (1985), Nr. 6, R48-R56
- 106 Wågberg, L.; Lindström, T.: . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **27** (1989), 29-42
- 107 Norman, B.; Wahren, D.: A comprehensive method for the description of mass distribution in sheets and flocculation and turbulence in suspensions. *Svensk Papperstidning* **75** (1972), Nr. 20, 807-818
- 108 Davydenko, E.; Unger, E.-W.: Neue Möglichkeiten zur Bewertung des Flockungsverhaltens von Papierstoffsuspensionen. *Das Papier* **49** (1995), Nr. 2, 51-57
- 109 Beghello, L.; Toivakka, M.; Eklund, D.; Lindström, T.: A device for measuring fiber floc sizes in highly turbulent fiber suspensions. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **11** (1996), Nr. 4, 249-253
- 110 Wågberg, L.; Nordqvist, T.: Detection of polymer induced flocculation of cellulosic fibres by image analysis. *Nordic Pulp Paper Res. J.* **14** (1999), Nr. 3, 247-255
- 111 Näsman, J.; Eklund, D.: Effect of highly cationic fixing agent and cationic starch on the flocculation and the paper properties of peroxide bleached TMP. *Proceedings Eucepa Conference 1998*, 355-368

- 112 Frölich, S.; Andersson, K.: Papperets egenskaper syns i malden. Svensk
Papperstidning/ Nordisk Cellulosa **98** (1995), Nr. 3, 28-30
- 113 Wijk, H.: Präsentationsunterlagen zum Monitrol-System, Fa. Chemtronics,
Schweden
- 114 Beghello, L.: The tendency of fibers to build flocs. Dissertation Åbo
Akademi, Finnland, 1998
- 115 Beghello, L.: Some factors that influence fiber flocculation. Nordic Pulp
Paper Res. J. **13** (1998), Nr. 4, 274-279
- 116 Swerin, A.; Ödberg, L.: Some aspects of retention aids. The fundamentals
of papermaking material 1997, 264-350
- 117 Zellcheming-Merkblatt V/8/76: Herstellung von Prüfblättern aus Halbstof-
fen mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes
- 118 ISO 4046: Definition of papermaking terms, 1978
- 119 Klein, R.: Bewertung der Blattformation. PTS-Analytik-Tage: Aktuelle
Analyseverfahren für die Papiertechnik 1998, 11.1-11.12
- 120 Praast, H.; Götsching, L.: Formation graphischer Papiere. Das Papier **45**
(1991), Nr. 7, 333-347
- 121 Brecht, W.; Hampel, I.: Vergleich verschiedener Geräte zur Luftdurchläs-
sigkeitsmessung von Papieren. Das Papier **17** (1963), Nr. 12, 687-696
- 122 DIN 53120 Teil 1: Bestimmung der Luftdurchlässigkeit, Verfahren für
mittlere Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen, 1979
- 123 Norman, B.: Overview of the physics of forming. Fundamentals of paper-
making Vol. 3, MEP, London, 1989, 73-111
- 124 Krogerus, B.: Impact of retention polymers on flocculation, retention,
drainage and sheet formation. A laboratory study. Tappi Papermakers
Conference 1994, 445-452

- 125 Zellcheming-Merkblatt V/1.4/86: Gleichzeitige Bestimmung des Gehaltes
an Splittern und Faserfraktionen
- 126 Tappi Test Method T 261: Fines fraction of paper stock by wet screening,
1994
- 127 SCAN-C 25:96: Laboratory beating – Valley beater
- 128 SCAN-C 18:65: Desintegration of chemical pulp for testing
- 129 TAL Enterprises: Software Wedge for Windows, Version 1.1, Standard
Edition
- 130 Zellcheming-Merkblatt V/5/60: Einheitsmethoden für die Festigkeitsprü-
fung von Zellstoffen, E. Mahlung des Zellstoffes
- 131 DIN EN 25264-3: Labormahlung Teil 3: Jokro-Mühle-Verfahren, 1994
- 132 DIN ISO 5267 Teil 1: Prüfung des Entwässerungsverhaltens- Schopper-
Riegler-Verfahren, 1990
- 133 Zellcheming-Merkblatt V/7/61: Einheitsmethode für die Festigkeitsprü-
fung von Zellstoffen, G. Prüfung des Entwässerungsverhaltens
- 134 DIN EN 20187: Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Ver-
fahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung, 1993
- 135 DIN EN ISO 536: Bestimmung der flächenbezogenen Masse, 1996
- 136 Zellcheming-Merkblatt IV/40/77: Prüfung von Zellstoff, Papier und Pap-
pe. Bestimmung des Glührückstandes
- 137 Praast, H.: Deterministische und stochastische Papierstrukturen – ihre
bildanalytische Quantifizierung. Dissertation TH Darmstadt 1990
- 138 DIN 53 112: Prüfung von Papier und Pappe: Zugversuch, 1985