

Titel

REDUZIERUNG DER ADDITIVKOSTEN BEI DER HERSTELLUNG VON MASSE-GELEIMTEN PAPIEREN DURCH IDENTIFIZIEREN, QUANTIFIZIEREN UND MINIMIEREN DER NEGATIVEN WECHSELWIRKUNGEN VON LEIMUNGSMITTELN MIT RETENTIONS-MITTELN UND OPTISCHEN AUFHELLERN

R. Grenz

Inhalt

	Seite
1 Zusammenfassung	2
2 Abstract	3
3 Einleitung	5
4 Versuchsdurchführung	7
5 Ergebnisse	17
5.1 Auswahl und Analytik der Papieradditive	17
5.2 Identifizierung von Wechselwirkungen im Labormaßstab.....	21
5.3 Chemische Analytik von Wechselwirkungsmechanismen	30
5.4 Nachweis von Wechselwirkungen im Technikumsmaßstab	41
5.5 Evaluierung der Wechselwirkungsmodelle.....	47
5.6 Optimierung im Betriebsmaßstab	49
5.7 Ableitung eines Vorgehens zur Prozessanalyse.....	54
6 Schlussfolgerungen	56
7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	57
8 Literaturverzeichnis	59

1 Zusammenfassung

Thema	Reduzierung der Additivkosten bei der Herstellung von massegeleimten Papieren durch Identifizieren, Quantifizieren und Minimieren der negativen Wechselwirkungen von Leimungsmitteln mit Retentionsmitteln und optischen Aufhellern
Ziel des Projekts	Das Ziel dieses Forschungsprojekts der PTS München war die Reduzierung der Additivkosten durch ein vertieftes Verständnis der bei der Wechselwirkung chemischer Additive zu Grunde liegenden Reaktions- und Adsorptionsmechanismen. Insgesamt sollte die Möglichkeit geschaffen werden, Relevanz und Ausmaß der Wechselwirkung von Additivkombinationen einzuschätzen. Abschließend sollte ein zielgerichtetes Standardvorgehen bei Prozessanalysen zur Aufklärung der Möglichkeit von Wechselwirkungen im konkreten Anwendungsfall vorgeschlagen werden.
Laborversuche	Im ersten Schritt der Forschungsarbeiten wurden für den Betriebseinsatz typische Leimungsmittel, Retentionsmittel und optische Aufheller ausgewählt und hinsichtlich relevanter chemischer und physikalisch-chemischer Parameter charakterisiert. Anschließend wurden systematische Untersuchungen zur Identifikation möglicher Wechselwirkungen durchgeführt. Um die Mechanismen der identifizierten Wechselwirkungen zwischen Leimungsmittel, Retentionsmittel und optischem Aufheller näher zu untersuchen, wurden die Reaktionen der chemischen Additive mittels moderner analytischer Verfahren untersucht.
Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine	Im Anschluss wurden umfangreiche Untersuchungen an der Versuchspapiermaschine durchgeführt, um die im Labormaßstab gefundenen Ergebnisse zu verifizieren. Bei den Versuchen konnten die Ergebnisse der Laborversuche bestätigt werden.
Validierung in der Praxis	<p>Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde eine Matrix zu erwartender Wechselwirkungen zwischen typischen Vertretern der betrachteten Additivgruppen erstellt, die Auskunft über Relevanz, Ausmaß und gegebenenfalls Mechanismus der Wechselwirkung von Additivkombinationen gibt.</p> <p>Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Praxis zu überprüfen, wurden Untersuchungen in einer Papierfabrik durchgeführt, die AKD-geleimte, holzfreie Papiere mit Retentionsmitteln und optischen Aufhellern produziert. Aufbauend auf den Ergebnissen wurde eine systematische Vorgehensweise bei Prozessanalysen zur Erkennung möglicher Additiv-Wechselwirkungen im konkreten Anwendungsfall erarbeitet. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, negative Wechselwirkungen chemischer Additive bereits im Vorfeld zu erkennen und durch geeignete Maßnahmen zu minimieren bzw. zu vermeiden.</p> <p>Insgesamt hat sich gezeigt, dass die gewünschten Produktqualitäten nur durch eine systematische Auswahl der Dosierorte und -reihenfolge der eingesetzten chemischen Additive erzielt werden können und diese Maßnahmen auch zur gezielten Verbesserung der Produkteigenschaften – z. B. des Weißgrads – genutzt werden können.</p>

Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

Der Nutzen der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen der Papierwirtschaft besteht in der Minderung negativer Wechselwirkungen zwischen Leimungsmitteln und anderen Additiven und damit in einer Steigerung der Effizienz des Leimungsmiteleinsatzes. Damit können die Additivkosten reduziert bzw. die Papiereigenschaften bei gleichem Preis verbessert werden. Bei speziellen Qualitäten können u. U. bestimmte geforderte Leimungsgrade durch die angestrebten Verbesserungen erst erzielt werden.

Davon profitieren vor allem die stark kmU-geprägten Branchen der Spezialpapierhersteller. Angesichts der geringen eigenen Forschungs- und Entwicklungskapazitäten von kmU in diesem Bereich, sind die Ergebnisse dieses Projektes von größter Bedeutung für deren Wettbewerbsfähigkeit. Durch die angestrebte Weiterentwicklung im Stand der Technik erschließt sich für kmU aus der Spezialpapierbranche ein neuer, attraktiver Absatzmarkt innerhalb der Papierindustrie.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 15172 N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.

2 Abstract**Theme**

Saving additive costs in the production of internally sized papers by identifying, quantifying and minimising negative interactions between sizing and retention aids as well as optical brighteners

Project objective

Aim of this research project of PTS Munich was the reduction of additive costs through a deeper understanding of the reaction and adsorption mechanisms chemical additive interactions are based on. A tool was to be created which makes it possible to estimate the relevance and extent of interactions among additive combinations. A systematic standard procedure was to be proposed to identify possible interactions during process analysis in concrete applications.

Laboratory tests

As a first step, sizing and retention aids as well as optical brighteners typically used in papermaking were selected and characterised in terms of relevant chemical and physical-chemical parameters. This was followed by systematic studies to identify possible interactions. To take a closer look at the mechanisms of interactions identified between the sizing and retention aids and optical brighteners, the reactions of these chemical additives were investigated by means of modern analytical methods.

Trials on a pilot paper machine

Extensive trials were performed on a pilot paper machine to verify the laboratory results. The laboratory results were confirmed by pilot trials.

Practical validation

The results of the investigations were used to compile a matrix of interactions to be expected among typical representatives of the additive groups considered, providing information about the relevance, extent and, if possible, mechanisms of interactions during combined additive use.

To verify the transferability of results into industrial practice, trials were done in a paper mill producing AKD-sized, wood-free papers with additions of retention aids and optical brighteners. The results of these mill trials were used to develop a systematic procedure for identifying possible additive interactions during process analyses in concrete applications. The procedure makes it possible to identify negative interactions between chemical additives beforehand, to derive suitable measures for prevention or minimisation.

All in all, the project results have shown that it is necessary to select the dosing points and sequences of chemical additives systematically to achieve the desired product quality, and that these measures can be used to specifically improve product characteristics such as brightness.

Economic relevance of this research subject for small and medium-sized enterprises (SME)

Small and medium sized companies of the paper industry benefit from the project results by an improved sizing aid efficiency owing to reduced negative interactions between sizing aids and other additives. This makes it possible to save additive costs or improve the paper quality without extra costs. For certain paper grades, the envisaged improvements can even make it possible to achieve the desired sizing degree in the first place.

This benefits especially manufacturers of specialty paper, a sector dominated by SME. The project results are of prime importance to their competitiveness because these SME tend to have little research and development capacity of their own. The envisaged improvement of state-of-the-art technology will open up new, highly attractive markets within the paper industry for SME of the specialty paper sector.

Acknowledgement

The IGF 15172 N research project of the research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

We would also like to thank the companies involved for supporting the project performance

3 Einleitung

Marktanteil chemischer Additive

Chemische Additive dienen bei der Papierherstellung der Einstellung spezifischer Produkteigenschaften und sichern einen effizienten, störungsfreien Herstellungsprozess [1]. Der weltweite Markt beträgt ca. 14 Mrd. €, wovon 6,5 Mrd. € auf Wet-End-Chemikalien entfallen. Die Gruppe der Leimungsmittel hat darin mit 1,4 Mrd. € den zweitgrößten Anteil [2]. Die synthetischen Leimungsmittel ASA und AKD verdrängen in dieser Gruppe zunehmend klassische Harzleime. Im europäischen Markt der Papierchemikalien beträgt der wertmäßige Anteil von Leimungsmitteln 23 %, an optischen Aufhellern 9 % und Retentionsmitteln 18 % [21]. Bei speziellen Papieren mit vergleichsweise hohen Einsatzquoten an Leimungsmitteln, Aufhellern und Retentionsmitteln stellt die Wirkungsminderung infolge unerwünschter Wechselwirkungen somit einen erheblichen ökonomischen Verlust dar.

Leimungsmittel

Für die neutrale Prozessfahrweise werden heute vorrangig folgende Leimungsmittel in der Masse eingesetzt:

- AKD-Dispersionen (**Alkyl-Keten-Dimer**, Dialkyldiketen)
- AIKD-Dispersionen (**Alkenyl-Keten-Dimer**), umgangssprachlich auch als „Flüssig-AKD“ bezeichnet
- ASA-Dispersionen (**Alkenyl Succinic Anhydride**, Alkenyl-Bernsteinsäure-Anhydrid)

Die Optimierung der Leimungsmittel und deren Einsatzverfahren war in der Vergangenheit Gegenstand intensiver Forschung [3, 4]. Als Hemmnis für eine nachhaltig optimale Effizienz verfügbarer Leimungsmittel stellen sich heute wirkungsmindernde Wechselwirkungen mit anderen zugesetzten oder nicht vermeidbaren Komponenten des Papierstoffs heraus. Dadurch kommt es zu Wirkungsverlusten sowohl der Leimungsmittel als auch der anderen involvierten Additive. Dies macht kostenintensive Höhererdosierungen notwendig. Im ungünstigsten Fall werden Agglomerate gebildet, die zu Qualitätsverlusten, z. B. zu Fleckenbildungen im Papier, und zu Produktionsproblemen durch Ablagerungen führen [5]. Das Erkennen von chemisch-physikalischen Wechselwirkungen chemischer Additive untereinander und die systematische Erfassung und Kontrolle der involvierten Teilprozesse ist damit ein Schlüssel für optimale Leimungsergebnissen und letztlich für die Optimierung der gesamten Papierchemie [6].

Die Wirkung der synthetischen Leimungsmittel AKD und ASA wird auf Veresterung mit Hydroxylgruppen der Cellulose zurückgeführt [7]. Die Reaktion findet vorrangig in der Trockenpartie der Papiermaschine statt. Mit Wasser entstehen sehr rasch leimungsunwirksame Hydrolyseprodukte, die einerseits die Effizienz mindern und andererseits produktionsstörende Ablagerungen verursachen können [8].

Da die Eigenretention der AKD- und ASA-Leimungsmittel sehr niedrig ist, muss sie durch retentionsfördernde Additive unterstützt werden, etwa durch kationische Stärke. Erst das Zusammenspiel des Leimungsmittels ASA oder AKD mit kationischer Stärke führt zur einer ausreichenden Retention des Leimungsmittels und damit zur Verbesserung der Leimungseffizienz [14, 15, 16].

Retentionsmittel

Polyacrylamide sind als Retentionsmittel für die Papierherstellung lange bekannt und weit verbreitet. Die Retentionswirkung moderner Polyacrylamide hängt sehr stark von ihrem Molekulargewicht und ihrer Ladung ab. Bei gegebener Ladung steigt sie mit zunehmendem Molekulargewicht [9]. Polyacrylamide werden auf dem Markt mit unterschiedlichen Ladungen und Molmassen angeboten. Polyethylenimine werden in der Papierindustrie zur Verbesserung der Füllstoffretention sowie zur Erzielung einer verbesserten Nassfestigkeit eingesetzt. Es werden reine und modifizierte Produkte auf dem Markt angeboten. Die Ladung der Polyethylenimine ist stark vom pH-Wert abhängig.

Optische Aufheller

Optische Aufheller wandeln UV-Strahlung aus dem Tageslicht in blaues Fluoreszenzlicht um. Ein Papier, das optischen Aufheller enthält, erscheint weißer und hat eine höhere Helligkeit. Die meisten in der Papierindustrie eingesetzten Stoffe basieren auf der Diaminostilbendisulfonsäure (Abbildung 1).

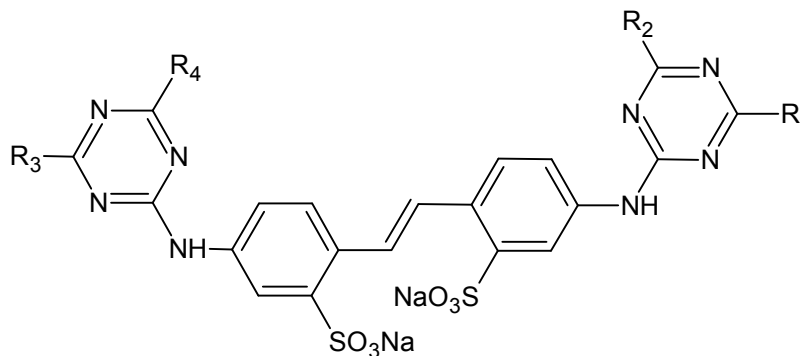


Abbildung 1: Stilben-Grundgerüst optischer Aufheller für die Papierindustrie (nach [10])

Die Endgruppen $R_1 - R_4$ können je nach Produkt stark variieren und beeinflussen spezielle Eigenschaften, wie Substantivität, Nuance oder Löslichkeit. Optische Aufheller lassen sich nach ihrer Anzahl an Sulfonsäuregruppen unterscheiden.

- Die Gruppe der Disulfo-Typen ist durch eine sehr hohe Faseraffinität (Substantivität) charakterisiert.
- Die Gruppe der Tetrasulfo-Typen stellt Universalauheller mit guter Faseraffinität und guter Verträglichkeit mit wasserlöslichen Cobindern.
- Die Hexsulfo-Typen zeichnen sich durch eine sehr niedrige Faseraffinität und eine sehr gute Löslichkeit aus. Mit diesem Typ können in einer Oberflächenapplikation höchste Weißgrade erreicht werden.

Alle optischen Aufheller sind aufgrund ihrer molekularen Struktur nur voll wirksam, wenn sie auf einem geeigneten Medium fixiert sind. Die Fixierung des optischen Aufhellers basiert auf seiner Substantivität zur Cellulosefaser.

Wirkungsminderung von optischen Aufhellern

Eine Reihe von Einflussfaktoren auf die Effizienz optischer Aufheller ist bekannt [11, 12, 13]. Säuren und Aluminiumsulfat beeinflussen den Aufhelleffekt vor allem dann, wenn der Aufheller noch nicht an der Cellulosefaser fixiert ist. Kationische Zusätze synthetischer Leimungsmittel können ebenfalls die Wirkung

des optischen Aufhellers reduzieren [14]. Weitere kationische Additive, wie Nassfestmittel und Retentionsmittel, haben ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Wirkung optischer Aufheller.

Forschungsbedarf

Obwohl sich synthetische Leimungsmittel in der papiertechnischen Praxis bereits seit Jahrzehnten etabliert haben, ist das Wissen zu Wechselwirkungen mit anderen chemischen Additiven oder Störstoffen bislang unzureichend. Empirisch ist eine Reihe von Effekten aus der Betriebspraxis und aus Studien bekannt.

Insgesamt sind damit der Umfang und die Auswirkungen chemischer wie auch sterischer Wechselwirkungen der Papieradditive untereinander bislang wenig erforscht worden [5, 17, 18]. Es fehlen eine breite stoffbezogene Wissensbasis zu Wechselwirkungen, die Kenntnis zu Grunde liegender Reaktionsmechanismen und letztlich ein Vorgehen zur Identifikation von Wechselwirkungen im einzelnen Anwendungsfall als Basis einer Optimierung.

Forschungsziel

Das Ziel des Forschungsprojekts war die Reduzierung der Additivkosten bei der Herstellung massegeleimter Papiere durch ein vertieftes Verständnis der bei der Wechselwirkung von Leimungsmitteln mit Retentionsmitteln und optischen Aufhellern zu Grunde liegenden Reaktions- und Adsorptionsmechanismen. Insgesamt sollte die Möglichkeit geschaffen werden, Relevanz und Ausmaß der Wechselwirkung von Additivkombinationen einzuschätzen. Abschließend sollte ein zielgerichtetes Standardvorgehen bei Prozessanalysen zur Aufklärung der Möglichkeit von Wechselwirkungen im konkreten Anwendungsfall vorgeschlagen werden.

4 Versuchsdurchführung

Identifizierung von Wechselwirkungen im Labormaßstab

Für die Untersuchungen wurden für den Betriebseinsatz typische Leimungsmittel, Retentionsmittel und optischen Aufheller ausgewählt und hinsichtlich ihrer relevanten physikalischen und chemischen Parameter charakterisiert.

Zunächst wurden Laborblätter unter Verwendung der ausgewählten Leimungsmittel, Retentionsmittel und optischen Aufheller hergestellt und untersucht. Dabei wurden die jeweiligen Einsatzmengen der Additive variiert. In Vorversuchen wurden die notwendigen Zusatzmengen der Additive für eine ausreichende Differenzierung ermittelt.

Die Blattbildung erfolgte mit einem standardisierten Faserstoff auf Basis gemahlener, gebleichter Zellstoffe und den ausgewählten chemischen Additiven unter Berücksichtigung der Zugabereihenfolge mittels Rapid-Köthen-Blattbildner. Als Verdünnungswasser kam Frischwasser (Trinkwasserqualität) mit einheitlich eingestellten Parametern zum Einsatz. Synthetische Leimungsmittel ziehen in der Suspension bevorzugt auf Partikel mit großer spezifischer Oberfläche wie Feinstoffe und Füllstoffe auf. Um den Füllstoffeinfluss, der nicht Gegenstand der Aufgabenstellung ist, auszuschließen, erfolgte die Herstellung der Prüfblätter füllstofffrei.

Die Leimungswirkung wurde mittels des dynamischen Ultraschallpenetrations-Verfahrens (Emtec PDA) untersucht. Dieses Verfahren hat gegenüber anderen, bekannten Messverfahren (z. B. Cobb) den Vorteil, dass die für Druckverfahren relevante Messwerterfassung im Millisekunden- und Sekundenbereich möglich ist.

Zur Bestimmung der Leimungsmittelretention (AKD-Gehalt) an Laborblättern wurde die Nahinfrarot-(NIR)-Messtechnik eingesetzt. Die Veränderung der Wirkung der optischen Aufheller wurde anhand von Weißgrad und Opazität der Laborblätter überprüft. Der Nachweis von Wechselwirkungen erfolgte durch Visualisierungen in Zugabemenge-Wirkungs-Diagrammen.

**Molekulare
Charakterisie-
rung ausgewähl-
ter Retentions-
mittel**

Es wurden folgende Materialien verwendet:

1. Ret_1: modifiziertes Polyethylenimin (PEI)
2. Ret_2: kationisches Emulsionspolymer auf Basis von Polyacrylamid (PAM)

Folgende Methoden wurden zur molekularen Charakterisierung eingesetzt:

- Wässrige Größenausschlußchromatographie (SEC)
- Lösungsviskosimetrie
- Dichtemessung
- Analytische Ultrazentrifugation

Aus den Messergebnissen wurde die Molmasse ermittelt.

**Wässrige
Größenaus-
schlußchromato-
graphie (SEC)**

Bei den Untersuchungen wurde eine wässrige Salzlösung aus 0,2 M Na₂SO₄ und 1 % Essigsäure als Eluent verwendet. Folgende Detektoren wurden eingesetzt: Refraktometer; UV-Detektor und Vielwinkellichtstreuung (MALLS). Als Trennsäulenmaterial wurden P-Glycidylmethacrylat und TSK eingesetzt (TSK-Gel 6000, 5000, 4000, 3000 PW). Der Fluss betrug 1 ml/min. Die Probenkonzentration lag bei 1 g/l (Probe 24 h im Eluenten gelöst). Das Injektionsvolumen war 100 µl.

**Lösungsviskosi-
metrie**

Ret_1 (in Wasser mit Ausgangskonzentration 13,25 % gelöst) wurde mit 0,5 M NaCl-Lösung auf 1% verdünnt und gegen 0,5 M NaCl-Lösung dialysiert (Trenngrenze (Molecular Weight Cut Off – MWCO): 14 kDa).

Ret_2 (in Ölphase) wurde durch Zentrifugation phasensepariert, das Sediment zum Entfernen der restlichen Ölphase mit Methanol gewaschen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde die Trockensubstanz als 0,6 % ige Lösung drei Tage in Wasser gelöst, dann 1 : 1 mit 1 M NaCl-Lösung gemischt und gegen 0,5 M NaCl-Lösung dialysiert (MWCO: 14 kDa).

Als Messgerät wurde ein automatisches Verdünnungsviskosimeter Typ SemaTech TI1 (Ubbelohde) eingesetzt. Durchmesser der Kapillare: 0,58 mm.

Als Lösemittel diente eine wässrige Kochsalzlösung (0,5 M NaCl). Die Messlösungen wurden ausgehend von 1 %iger (Ret_1) bzw. 0,1 %iger (Ret_2) Stammlösung angesetzt. Die Temperatur betrug 25 °C.

Dichtemessung Die Messung der Dichte wurde mit einem Biegeschwinger Typ DMA 60/602 der Firma Anton Paar KG durchgeführt.

Analytische Ultrazentrifugation Die Messungen wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge Typ Optima XL-I der Firma Beckman-Coulter durchgeführt. Die Drehzahl betrug – je nach Messreihe – 2.000 bis 60.000 U/min. Als Lösemittel wurde eine wässrige Kochsalzlösung (0,5 M NaCl) verwendet. Als Detektor wurde eine Interferenz-Optik (Absorption bei 220 nm) verwendet.

Blattbildungsversuche Folgende Materialien wurden für die Blattbildungsversuche eingesetzt:

- **Faserstoff:** Zellstoffmischung 80 % Eukalyptus/20 % Kiefer mit einem Feststoff-Gehalt von 29 %, Mahlung (Technikum Heidenau): Spezifische Mahlkantenbelastung 0,3 Ws/m, 60° Schnittwinkel, 75 kWh/t, Mahlgrad vor dem Eindicken: 31 SR.
- **Leimungsmittel:** Dialkyldiketen (AKD)-Dispersionen, hergestellt aus gesättigten Fettsäuren, stabilisiert mit kationischer Stärke als Schutzkolloid, C₁₆/C₁₈ ohne Promotor (AKD_1) und mit Promotor auf Basis Dicyandiamid (AKD_2).
- **Retentionsmittel:** Polyethylenimin (Ret_1) in wässriger Lösung und kationisches Polyacrylamid (Ret_2) in Ölphase.
- **Optische Aufheller (Optical Brightening Agent, OBA):** Sulfoierte Stilbenderivate ohne Zusatz weiterer Substanzen: OBA_1: Disulfotyp, OBA_2: Hexasulfotyp.

Die jeweilige Handelsware (HW) wurde mit entionisiertem Wasser vorverdünnt. Die verdünnten Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt und verwendet. Das Retentionsmittel Ret_2 wurde ca. 2 Stunden lang gerührt, um eine vollständige Lösung zu ermöglichen.

AKD_1: 0,4 % WS (HW : Wasser = 1 : 50)

AKD_2: 0,5 % WS ((HW : Wasser = 1 : 10)

Ret_1: 0,013 % WS (HW : Wasser = 1 : 1000)

Ret_2: 0,05 % WS (HW : Wasser = 1 : 1000)

OBA_1: 0,3 % WS (HW : Wasser = 1 : 100)

OBA_2: 0,33 % WS (HW : Wasser = 1 : 100)

Durchführung der Blattbildungsversuche Die Laborblätter wurden auf einer Blattbildungsanlage „System Rapid-Köthen“ Typ 20.12 MC der Firma Ernst Haage gebildet (Verfahren nach DIN EN ISO 5269-2). Für die Blattbildung wurde Münchner Leitungswasser verwendet, das mit Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt

wurde (entspricht ca. 0,5 g NaHCO₃/l).

Die Zusatzmengen der Leimungsmittel wurden so gewählt, dass eine gute Differenzierung der Leimungswirkung erzielt wird. Ziel: geringe, mittlere und vollständige Leimung. Einsatzmengen: 0,04 / 0,06 / 0,08 % AKD Wirksubstanz (WS).

Zugabereihenfolge:

1. Der gemahlene Faserstoff wurde in einer Vorratsmenge für mehrere Blätter auf eine SD von 0,5 % eingestellt und der vorverdünnte optische Aufheller hinzugegeben.
2. Im Rapid-Köthen (RK)-Blattbildner wurde Wasser zur Blattbildung vorgelegt. Wegen der besseren Retention wurden die Blätter mit 4 L Stoff-Wasser-Gemisch gebildet.
3. Je Prüfblatt wurden 500 ml der Stoffsuspension unter Rühren mit der gewünschten Menge an vorverdünntem AKD versetzt und 30 s gerührt. Danach wurde das vorverdünnte Retentionsmittel zugefügt und nach weiteren 5 s das Blatt gebildet.

Es wurden 2,5-g-Prüfblätter (ca. 80 g/m²) im RK hergestellt. Zur Erreichung einer vollständigen Wirksamkeit des Leimungsmittels wurden die Blätter 480 s lang bei 120 °C getrocknet.

Messverfahren zur Papier- und Stoff-/Wasser-analytik

Die folgenden Messverfahren wurden angewandt (Tabelle 1 und Tabelle 2):

Tabelle 1: Messverfahren für die Papieruntersuchung

Parameter	Messmethode
Weißgrad (Reflexionsfaktor) mit/ohne UV-Filter	DIN 53145, Teil 1 und 2
Opazität	DIN 53146
Leimungsgrad	Gerätevorschrift PDA-C (emtec)
AKD-Retention	PTS-Methode, NIR-basiert

Tabelle 2: Messmethoden für die Wasser- und Stoffanalytik

Parameter	Messmethode
Faser-Zetapotential	Gerätevorschrift SZP 06 (BTG Mütek)
Ladungsdichte	Gerätevorschrift PCD 03 (BTG Mütek)
Schopper-Riegler-Wert	DIN ISO 5267 Teil 1
Bestimmung optischer Aufheller	PTS-Methode, photometrisch

Ultraschall-penetrations-

Penetrationsvorgänge in und an Papieren lassen sich mittels Ultraschallmessung mit sehr hoher Zeitaufösung verfolgen [19]. Bei der Beurteilung des Ein- und

messung

Durchdringens von Flüssigkeiten im Papier spielen folgende Einzelvorgänge eine Rolle:

- Flüssigkeitspenetration in das Kapillarsystem des Papiers,
- durch Oberflächendiffusion auf die Fasern,
- durch Diffusion durch die Fasern,
- durch Dampfphasentransport.

Da Ultraschall durch ein trockenes Papier über das Fasergerüst übertragen wird (Luft absorbiert und reflektiert die Schallwellen), wirkt sich jede physikalische Änderung des Fasergerüsts auf die Transmission aus. Damit ist der Prozess der Wechselwirkung Faser/Flüssigkeit erfasst. Bei der Verwendung von Wasser findet bei der Aufnahme durch die Papierfasern eine Destabilisierung der Fasern statt. Die Transmission nimmt infolge dieser Zustandsänderung der Fasern dramatisch ab, d. h. die Dämpfung nimmt zu.

Durch die oben beschriebenen Vorgänge kommt es im Lauf der Messung zu einer Änderung der Ultraschall-Absorption. Ein typische Ultraschall-Penetrationskurve ist in der folgenden Abbildung dargestellt (Abbildung 2):

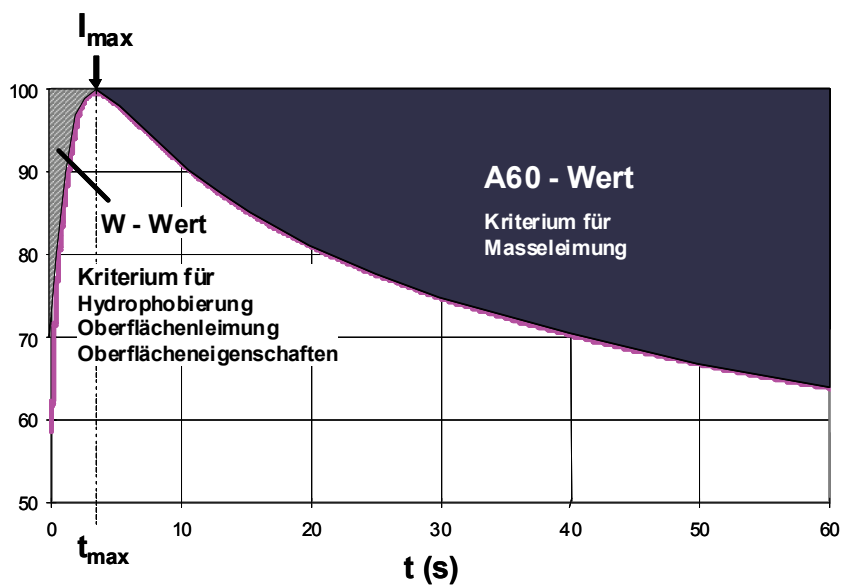


Abbildung 2: Ultraschall-Penetrationskurve

Aus den Penetrationskurven $I(t)$ lassen sich drei Parameter entnehmen:

A_{60} : beschreibt den Volumen-Penetrationswiderstand (für 60s Messzeit)

W : beschreibt die Barriereigenschaften der Papieroberfläche

t_{\max} : beschreibt die Oberflächenpenetrationszeit

Bestimmung von AKD mittels NIR-Spektrometrie

An der Forschungsstelle wurde in den letzten Jahren die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) als schnelle, zerstörungsfreie und zuverlässige Bestimmungsmethode für AKD etabliert [20]. Im nahen Infrarot können Spektren im Wellenlängenbereich zwischen 850 bis 2.500 nm aufgezeichnet und ausgewertet werden. In diesem Bereich liegt eine Vielzahl von Kombinations- und Oberschwingungen,

vor allem von CH-, OH- und CO-Gruppen, die intensive Grundschnwingungen im Infrarotbereich besitzen. Die NIR-Absorptionsbanden liefern Informationen sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Zusammensetzung von Stoffsystemen. Die Auswertung erfolgt über chemometrische (multivariate) Verfahren. Die Alkylreste und die Ketogruppen des AKD liefern einen charakteristischen Beitrag zum NIR-Signal und lassen somit eine Gehaltsbestimmung über Referenzspektren zu.

Die Messung der Proben erfolgte jeweils dreimal (Ober- und Unterseite). Die Berechnung des AKD-Gehalts mit Hilfe der quantitativen NIR-Methode erfolgte durch Mittelung dieser sechs NIR-Spektren.

**Chemische
Analytik von
Wechsel-
wirkungs-
mechanismen
ohne
Faserstoffzusatz**

In Laborexperimenten wurden Reaktionen der Papieradditive untereinander und in Gegenwart von Faserstoffen im Hinblick auf die zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen untersucht. Betrachtet wurden Wirkstoffkombinationen, bei denen die Ergebnisse der Blattbildungsversuche auf Wechselwirkungen schließen lassen. Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden wurden dabei an die einzusetzenden Wirkstoffe angepasst.

Die Charakterisierung der Art und des Umfangs der Reaktionen erfolgte mit chromatographischen und spektroskopischen Methoden unter definierten Bedingungen (konstante Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert) in wässrigem Reaktionsmedium. Die chromatographischen Verfahren erlauben die quantitative Verfolgung der Konzentrationsveränderungen der Papieradditive während eines Wechselwirkungsexperiments.

Die Charakterisierung der Wechselwirkungen der Papieradditive in Gegenwart von Faserstoffen erfolgte anhand der Konzentrationsveränderungen der Papieradditive in Gegenwart von Cellulose als Modell-Faserstoff und unter Berücksichtigung praxisrelevanter Dosierreihenfolgen. Die Konzentrationsveränderungen wurden mit chromatographischen Methoden ermittelt.

Materialien

Folgende Materialien wurden für die Untersuchungen eingesetzt:

- **Leimungsmittel:**
 - Dialkyldiketen (AKD)-Dispersionen, hergestellt aus gesättigten
 - Fettsäuren, stabilisiert mit kationischer Stärke als Schutzkolloid
- **Retentionsmittel PAM:**
PAM (Ret_2): kationisches Polyacrylamid
- **Optische Aufheller (Optical Brightening Agent, OBA):**
Sulfonierte Stilbenderivate
 - OBA_1: Disulfotyp
 - OBA_2: Hexasulfotyp

Folgende Messmethoden wurden angewendet:

- UV/VIS-Spektroskopie (Spektrometrie im sichtbaren/UV-Bereich)
 - Fluoreszenzspektrometrie
 - Analytische Ultrazentrifugation
-

UV/VIS-Spektroskopie

OBA_1 und OBA_2 wurden bei den Untersuchungen als wässrige Lösungen mit und ohne Zusatz von Leimungsmittel und Retentionsmittel Ret_2 eingesetzt.

Die UV-spektrometrischen Messungen wurden mit einem UV/VIS-NIR-Zweistrahlspektrometer Typ Lambda 19 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Fluoreszenzspektrometrie

OBA_1 wurde bei den Untersuchungen als wässrige Lösung mit und ohne Zusatz von Retentionsmittel PAM (Ret_2) eingesetzt.

Die Untersuchungen wurden mit einem Fluoreszenz-Spektralphotometer Typ LS50B der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Analytische Ultrazentrifugation

Die Untersuchungen wurden mit OBA_1 unter Zusatz von Retentionsmittel Ret_2 im Überschuss durchgeführt.

Die Messungen wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge Typ Optima XL-I der Firma Beckman-Coulter durchgeführt. Die Drehzahl betrug 30.000 und 45.000 U/min. Als Lösemittel wurde Wasser verwendet. Die Detektion wurde durch Messung der Absorption bei 270 nm durchgeführt.

Chemische Analytik von Wechselwirkungsmechanismen mit Faserstoffzusatz

Verwendeter Faserstoff: Zellstoffmischung 80 % Eukalytus/20 % Kiefer, gemahlen auf 31 °SR.

Die Herstellung von Blattmustern (je 2,5 g) erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

- Die gemahlene, eingedickte Zellstoffmischung wurde entsprechend DIN EN ISO 5263 mittels eines Desintegrators nass aufgeschlagen. Zum Aufschlagen wurde Münchner Leitungswasser mit einem Härtegrad von 2 verwendet.
- Die Stoffdichte (SD) wurde auf ca. 0,5 % eingestellt. Die Stoffdichte wurde gravimetrisch bestimmt (200 ml Faserstoff-Suspension wurden abgenutscht. Der verbleibende Feststoff wurde mit einem Rapid Dryer der Firma Lorentzen & Wettre bei 140 – 150 °C getrocknet und nachfolgend ausgewogen).
- Die Blätter für die weiteren Untersuchungen wurden mittels eines Drainage & Retention Analyzers (DRA) mit einer 0,2 % igen Faserstoffsuspension gebildet.

Die Dosierprozeduren und -mengen sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3: Dosierprozeduren für die Blattbildungsversuche

Stufe	Zeit	Rührgeschwindigkeit
Vorrühren	5 s	500 rpm
Dosierung Optischer Aufheller	10 s	600 rpm
Dosierung Leimungsmittel AKD	10 s	600 rpm
Dosierung Retentionsmittel PAM	5 s	800 rpm

Tabelle 4: Dosiermengen für die Blattbildungsversuche

Versuchs-Nr.	Bezeichnung	AKD-Menge (% HW)	Retentionsmittel	Retentionsmittelmenge (% HW)	Optischer Aufheller (OBA)	Menge optischer Aufheller (% WS)
1,2,3	AKD_1	0; 0,2; 0,4	Keines	0	Keiner	0
7,8,9	AKD_1_Ret_2	0; 0,2; 0,4	Ret_2	0,025	Keiner	0
10,11,12	AKD_1_OBA_1	0; 0,2; 0,4	Keines	0	OBA_1	0,2
13,14,15	AKD_1_OBA_2	0; 0,2; 0,4	Keines	0	OBA_2	0,2
19, 20, 21	AKD_1_Ret_2_OBA_1	0; 0,2; 0,4	Ret_2	0,025	OBA_1	0,2
25, 26, 27	AKD_1_Ret_2_OBA_2	0; 0,2; 0,4	Ret_2	0,025	OBA_2	0,2

HW –Handelsware bzw. WS-Wirksamkeit bezogen auf otro Faserstoff

Für das Retentionsmittel Ret_1 wurden entsprechende Blattbildungsversuche mit einer Dosierung von 0,2 % HW/otro Faserstoff durchgeführt. Das Siebwasser der jeweiligen Versuche (ca. 1,3 L) wurde zur weiteren Analyse (zur AKD- und OBA-Bestimmung) zurückgehalten. Nach jedem Versuch wurde die Apparatur mit Leitungswasser mehrfach gespült und das Sieb gereinigt.

Die hergestellten Musterblätter wurden im Trockner eines Rapid-Köthen-Blattbildners der Firma Fa. Frank 10 Minuten lang bei 98 °C getrocknet, gewogen und anschließend mindestens 2 Wochen im Vakuum-Trockenschrank bei Raumtemperatur aufbewahrt. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung des AKD-Gehaltes im Blatt und im Siebwasser mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).

AKD-Bestimmung mittels GC-MS

Die Dialkyldiketen-Gehalte (AKD) in den Papiermustern und den Siebwässern der Blattbildungsversuche wurden gaschromatographisch bestimmt. Definierte Mengen von AKD wurden mit Trifluoressigsäure 2 h am Rückfluss gekocht, am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedunstet und mit 1 ml Hexan aufgenommen, dem Hexadecan als interner Standard beigemischt war. Als Bestimmungsgrenze für hydrolysiertes AKD in Hexan wurde eine Konzentration von 20 ppm erhalten. Diese Konzentration entspricht ungefähr einer Konzentration von 0,2 mg/l AKD im Prozesswasser der Papierherstellung.

Zur Bestimmung der AKD-Gehalte wurde ein Kapillar-Gaschromatograph Typ GC HP 6890 plus mit Autosampler der Firma Agilent Technologies eingesetzt, gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor Typ MSD HP 5973 (Elektronenstoßionisierung). Die gaschromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: GC/MS-Messbedingungen

Trennsäule:	Kapillarsäule J & W DB-5MS (122-5522), Länge 25 m, I. D. 250 µm, Filmdicke 0,25 µm
GC-Ofentemperaturprogramm:	2 min isotherm bei 200 °C, Aufheizung auf 320 °C mit 15 K/min 4 min isotherm bei 320 °C
Injektor:	Splitless 325 °C
Injektionsvolumen:	5 µl
MS-Detektor:	Mass range 50 – 800 amu Threshold 500 Source 240 °C Quad 200 °C 325 °C
Trärgas:	Helium
mittlere Trärgasgeschwindigkeit:	51 cm/s
Nominal init pressure:	1,329 bar

Versuche an der Technikums-papiermaschine

Auf der Grundlage der vorausgegangenen Erkenntnisse an reinen Stoffen wurden Anwendungsexperimente an der Versuchspapiermaschine der PTS durchgeführt. Die Additive wurden als Handelsware eingesetzt, deren Reinheit und Zusammensetzung weitgehend definiert ist.

Mit verschiedenen Additivkonstellationen wurden hierzu Papiere erzeugt und anschließend charakterisiert. Die technischen Gegebenheiten an der Versuchspapiermaschine, wie Variabilität von Dosiermengen und Zugabestellen, gewährleisten umfangreiche Optimierungsmöglichkeiten.

Aufbau

Die beiden folgenden Abbildungen geben den Aufbau der Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle mit Dosierstellen und Mischtechnik vereinfacht wieder (Abbildung 3 und Abbildung 4):

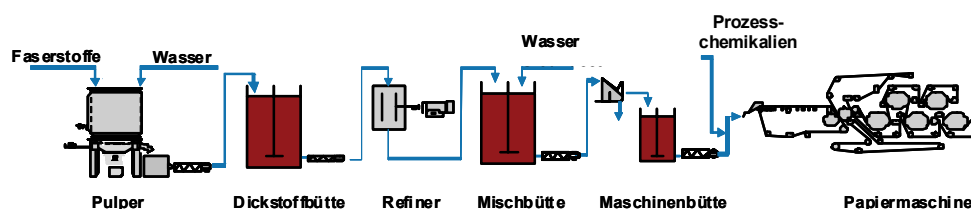


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Versuchspapiermaschine: Übersicht

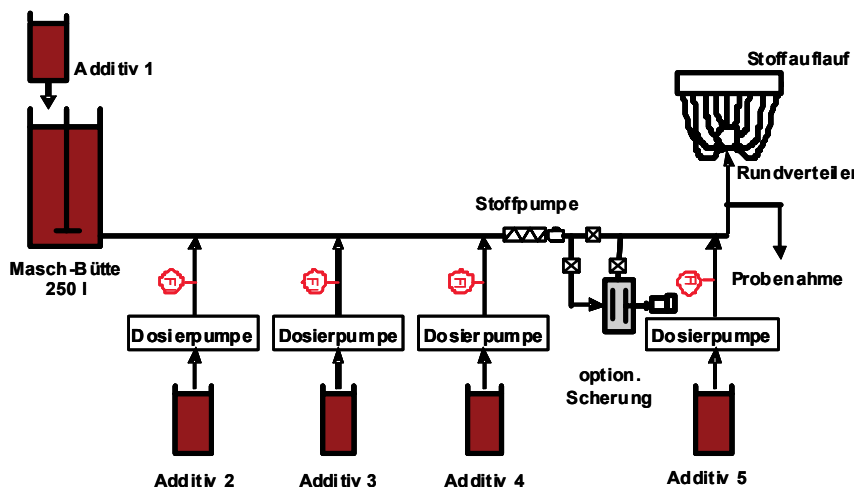


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Konstantteils der Versuchspapiermaschine und der Dosiermöglichkeiten

Die flächenbezogene Masse und die Dichte wurden vor der Aufrollung durch einen Sensor gemessen.

Faserstoffe

Es wurde eine Kurzfaser-/Langfaserzellstoffmischung (80 %/20 %) eingesetzt, die bei 5 % Stoffdichte zerkleinert und anschließend im Refiner auf 26 °SR gemahlen wurde.

Additive

Die bei den Technikumsversuchen eingesetzten Additive sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Bei den Technikumsversuchen eingesetzte chemische Additive

Retentionsmittel	Polyacrylamid
Optischer Aufheller	Disulfotyp
Leimungsmittel	AKD ohne Promotor
Kationische Stärke	

Versuchsdurchführung

Auf der Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle wurde eine Rezeptur für ein ungefülltes Papier gefahren.

Prozessablauf

Es wurden die folgenden Prozessschritte durchlaufen (Tabelle 7):

Tabelle 7: Bei den Technikumsversuchen durchlaufene Prozessschritte

Schritt	Vorgang	Ort
1	Stoffansatz	Dickstoffbütte
2	Einstellung der Stoffdichte	Mischbütte
3	Dosierung der kat. Stärke	Mischbütte
4	Dosierung des optischen Aufhellers	Mischbütte
5	Dosierung des Leimungsmittels	Konstantteil bzw. Mischbütte
6	Dosierung des Retentionsmittels	Konstantteil
7	Blattbildung	Langsieb

Aufbereitung des AKD vor Dosierung: Verdünnung mit Wasser unter Rühren mit Dispergierscheibe.

Aufbereitung des Retentionsmittels vor Dosierung: Verdünnung mit Wasser unter Rühren mit Laborrührer.

Gemessene Parameter

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- Reflexionsfaktor (Weißgrad) mit und ohne UV-Anteil
 - AKD-Gehalt im Papier (NIR-Methode)
 - Gehalt an optischem Aufheller im Siebwasser (photometrisch, Absorption bei 350,7 nm)
 - Faser-Zetapotential am Stoffauflauf (SZP 06 der Firma BTG Müttek)
-

Messungen in einer Papierfabrik

In einem konkreten Anwendungsfall einer Papierfabrik wurden Wechselwirkungen anhand der erarbeiteten Methoden belegt. Zur Ermittlung der Einflüsse auf die Leimungsmittel-Retention und das Leimungsergebnis in Abhängigkeit von Stoffcharakteristik, Additivzugaben und Prozessführung wurden zunächst relevante Prozessparameter untersucht. Durch Feststellen der Leimungswirkung im Papier in Bezug zum Leimungsmittel-Gehalt und zur Leimungsmittel-Dosierung wurde die Leimungseffizienz bestimmt. Optimierungsvorschläge wurden erarbeitet und mit dem verantwortlichen Anlagenpersonal abgestimmt. Die Umsetzung wurde initiiert.

Systematische Vorgehensweise

Die ermittelten gegenseitigen Beeinflussungen der im Forschungsvorhaben untersuchten Additive wurden in einer Matrix zusammengefasst, die die Relevanz, Ausmaß, Randbedingungen und die Mechanismen der Wechselwirkungen wiedergibt. Ein Prozessanalyse-Vorgehen zur Identifikation von Wechselwirkungen synthetischer Leimungsmittel wurde vorgeschlagen, um praxistauglich und zeit- und kosteneffizient mit hoher Aussagekraft Wechselwirkungen nachzuweisen und Optimierungspotenziale auszuweisen.

5 Ergebnisse

5.1 Auswahl und Analytik der Papieradditive

Auswahl der Additive

Zur Durchführung der Laborblattbildungsversuche wurden geeignete, handelsübliche Leimungsmittel, Retentionsmittel und optische Aufheller ausgewählt. Bei den ausgewählten Additiven handelte es sich um synthetische Leimungsmittel auf AKD-Basis mit und ohne Promotor, Retentionsmittel auf Basis von Polyethylenimin und Polyacrylamid sowie optische Aufheller auf Basis von sulfonierten Stilbenderivaten.

Zur Einstellung eines definierten pH-Werts bei der Laborblattbildung wurde Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

Die Additive wurden anhand der entsprechenden Datenblätter sowie durch analytische Untersuchungen charakterisiert. Da es sich bei den Retentionsmit-

teln um Polymere mit einer hohen Molmasse mit einer meist breiten Molmassenverteilung handelt und in diesen Additiven erfahrungsgemäß Nebenprodukte aus dem Polymerisationsprozess vorhanden sein können, wurden diese besonders eingehend untersucht.

Leimungsmittel

Bezeichnung	chemische Zusammensetzung	Wirkstoffgehalt, bez. auf HW
AKD_1	Alkylketendimer C ₁₆ /C ₁₈ ohne Promotor	20,0 %
AKD_2	Alkylketendimer C ₁₆ /C ₁₈ mit Promotor auf Basis eines Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensationsprodukts	5,0 %

Retentionsmittel

Bezeichnung	chemische Zusammensetzung	Wirkstoffgehalt, bez. auf HW
Ret_1	Polyethyleniminlösung in Wasser	13,0 %
Ret_2	Polyacrylamid-Emulsion in Ölphase	49,3 %

Optische Aufheller

Bezeichnung	chemische Zusammensetzung	Wirkstoffgehalt, bez. auf HW
OBA_1	Sulfoniertes Stilbenderivat, Disulfotyp	29,6 %
OBA_2	Sulfoniertes Stilbenderivat, Hexasulfotyp	32,9 %

Molekulare Charakterisierung der Retentionsmittel

Zur molekularen Charakterisierung der eingesetzten Retentionsmittel wurden folgende Untersuchungsmethoden angewendet:

- Wässrige Größenausschlusschromatographie (SEC)
- Lösungviskosimetrie
- Dichtemessung
- Analytische Ultrazentrifugation

Aus den Ergebnissen wurde die Molmassenverteilung errechnet.

Die im folgenden näher betrachteten Untersuchungen dienten als Grundlage zur Abschätzung des Einflusses relevanter Eigenschaften der Retentionsmittel (z. B. der Reinheit und der Molmasse) und zur Vorbereitung der Arbeiten zum chemischen Nachweis von Wechselwirkungen im Labormaßstab.

Wässrige Größenausschlusschromatographie (SEC)

Abbildung 5 zeigt die SEC-Elugramme der Retentionsmittel Ret_1 und Ret_2. Es wurde eine konventionelle Kalibrierung mit Pullulan als Polymerstandard durchgeführt. Daraus wurden die Molmassenmittelwerte (M_w , M_n) und der Polydispersitätsindex D ermittelt. Die absolute Molmassenbestimmung wurde mittels statischer Vielwinkel-Lichtstreuung (MALLS) durchgeführt. Die Ergebnisse dienten zur Berechnung von M_n und D . Die gelchromatographische Analyse (Abbildung 6) zeigte, dass das Produkt Ret_2 (auf Basis von PAM) hohe Molmassen mit moderater Verteilung ($D = 2,6$) aufweist, während Ret_1 (auf der Basis von PEI) eine sehr breite Molmassenverteilung ($D = 10,0$) besitzt.

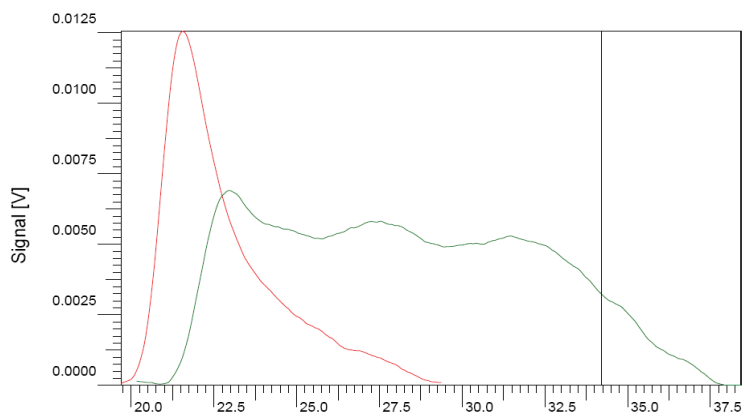


Abbildung 5: SEC-Elugramme der Retentionsmittel
Ret_1 (grün) und Ret_2 (rot)

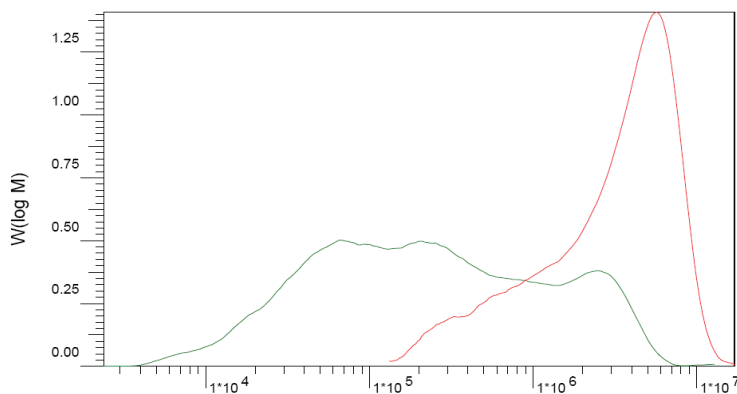


Abbildung 6: Differenzielle Molmassenverteilung der Retentionsmittel Ret_1 (grün) und Ret_2 (rot) bei Kalibrierung mit Pullulan-Standards

Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Molmassenbestimmung waren für Ret_2 weitgehend schlüssig – es wurden massengemittelte Molmassen M_w im Bereich von $2 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^6$ g/mol gefunden, die mit der ermittelten, hohen Grenzviskositätszahl von $[\eta] > 10^3$ ml/g korrelieren.

Für Ret_1 wurden dagegen abweichende Charakterisierungsergebnisse erhalten. In der lichtstreu gekoppelten Größenausschlusschromatographie (SEC-MALLS) wurden hohe Molmassen detektiert. Die Werte der Vergleichsmethoden sind um eine Größenordnung kleiner. Derartige Abweichungen können z. B. aus einer chemischen Unheitlichkeit der Probe resultieren. Im Besonderen wurden für Ret_1 deutlich geringere Grenzviskositätszahlen von $[\eta] < 10^2$ ml/g erhalten, die auf eine kompakte Struktur des Analyten hinweisen. Die gleiche Schlussfolgerung ergibt sich aus der schwach ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten im Falle von Ret_1.

Lösungsviskosimetrie

Die Messung der spezifischen Viskositäten η_{sp} der Retentionsmittel-Lösungen erfolgte in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration. Die Auswertung wurde nach Huggins und Schulz/Blaschke durchgeführt. Die Grenzviskositätszahl wurde aus dem Huggins-Plot $[\eta]_H$ bzw. Schulz-Blaschke-Plot $[\eta]_{SB}$ ermittelt.

Dichtemessung Die Dichtemessungen wurden bei 20 °C an einer Konzentrationsreihe in 0,5 M NaCl-Lösung durchgeführt. Zielgröße war das partielle spezifische Volumen \bar{v} der beiden Retentionsmittel.

Analytische Ultrazentrifugation Überschichtungsexperimente wurden bei niedriger Drehzahl (3.000 U/min) zur Bestimmung von Aggregatanteilen c_A und Brechungsinkrement dn/dc durchgeführt. Zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit wurden Messungen bei 45.000 U/min bei vier Konzentrationen durchgeführt (Extrapolation $c \rightarrow 0$).

Molmassenabschätzung Die Berechnung der Molmasse aus Sedimentationskonstante und Grenzviskositätszahl wurde nach Flory/Mandelkern/Sheraga/Linow durchgeführt. Die Untersuchung der Sedimentationsgleichgewichte wurde für Ret_1 bei 10.000 U/min und bei 5000 U/min für Ret_2 an jeweils 6 Konzentrationen durchgeführt.

Zusammenfassung der Messergebnisse der molekularen Charakterisierung In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der molekularen Charakterisierung der Retentionsmittel zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammenstellung der Charakterisierungsergebnisse der Retentionsmittel

Probenbezeichnung	Ret_1	Ret_2
Viskosimetrie (25 °C):		
Grenzviskositätszahl		
aus Huggins-Plot $[\eta]_H$ (ml/g)	70,2	1340
aus Schulz-Blaschke-Plot $[\eta]_{SB}$ (ml/g)	73,2	1360
Huggins-Konstante k_H	0,75	0,21
Schulz-Blaschke-Konstante k_{SB}	0,45	0,16
Dichtemessung:		
Auftriebsterm $(1 - \bar{v}\rho_0)$	0,1596	0,2235
ρ_0 (g/ml)	1,0187	1,0192
\bar{v} (ml/g)	0,825	0,762
Überschichtung:		
dn/dc (ml/g)	0,157	0,175
Aggregatanteil c_A (%)	-	< 9
Sedimentationsgeschwindigkeit:		
Sedimentationskonstante s_0 (Svedberg)	1,6	11,8
Konzentrationskoeffizient für Sedimentation k_s (ml/g)	-40	1210
Molmasse nach Flory/Mandelkern/Sheraga M_{s1} (g/mol)	137.000	4.240.000
Sedimentationsgleichgewicht:		
M_w (kg/mol)	270.000	2.440.000
M_z (kg/mol)	980.000	3.420.000
M_z / M_w	3,6	1,4
2. Virialkoeff. B (ml* mol/g^2)	$2,5 * 10^{-3}$	$0,74 * 10^{-3}$
Konventionelle SEC:		
M_w (kg/mol)	737.000	3.930.000
M_n (kg/mol)	73.000	1.510.000
M_w / M_n	10,0	2,6
SEC-MALLS:		
M_w (kg/mol)	2.518.000	4.630.000
$\langle R_g^z \rangle$ nm	86	150

5.2 Identifizierung von Wechselwirkungen im Labormaßstab

Rezepturen

In Tabelle 9 sind die Einzelvarianten der Laborblattbildungsversuche zusammengestellt.

Tabelle 9: Rezepturen für die Herstellung der Laborblätter (Konzentration AKD und Ret.-Mittel jeweils in % HW, OBA in % WS, bezogen auf otro Faserstoff)

Versuchsbezeichnung	AKD-Typ	AKD-Menge	Ret.-Mittel-Typ	Ret.-Mittel-Menge	OBA-Typ	OBA-Menge
AKD1	1	0/0,2/0,3	–	–	–	–
AKD1_OBA1	1	0/0,2/0,3	–	–	1	0/0,2
AKD1_OBA2	1	0/0,2/0,3	–	–	2	0/0,2
AKD1_Ret1	1	0/0,2/0,3	1	0/0,2	–	–
AKD1_Ret2	1	0/0,2/0,3	2	0/0,025	–	–
AKD1_Ret1_OBA1	1	0/0,2/0,3	1	0/0,2	1	0/0,2
AKD1_Ret1_OBA2	1	0/0,2/0,3	1	0/0,2	2	0/0,2
AKD1_Ret2_OBA1	1	0/0,2/0,3	2	0/0,025	1	0/0,2
AKD1_Ret2_OBA2	1	0/0,2/0,3	2	0/0,025	2	0/0,2
AKD2	2	0/1,0/2,0	–	–	–	–
AKD2_OBA1	2	0/1,0/2,0	–	–	1	0/0,2
AKD2_OBA2	2	0/1,0/2,0	–	–	2	0/0,2
AKD2_Ret1	2	0/1,0/2,0	1	0/0,2	–	–
AKD2_Ret2	2	0/1,0/2,0	2	0/0,025	–	–
AKD2_Ret1_OBA1	2	0/1,0/2,0	1	0/0,2	1	0/0,2
AKD2_Ret1_OBA2	2	0/1,0/2,0	1	0/0,2	2	0/0,2
AKD2_Ret2_OBA1	2	0/1,0/2,0	2	0/0,025	1	0/0,2
AKD2_Ret2_OBA2	2	0/1,0/2,0	2	0/0,025	2	0/0,2

Untersuchung der Laborblätter

Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen einige typische Ultraschall-Penetrationskurven für die Einflüsse von optischen Aufhellern und Retentionsmitteln auf die Leimungswirkung. Daraus wird deutlich:

- Retentionsmittel verbessern die Leimungswirkung,
- optische Aufheller verschlechtern die Leimungswirkung in Anwesenheit von kationischen Retentionsmitteln,
- der Leimungswirkungsverlust durch optische Aufheller ist größer als der Leimungswirkungsgewinn durch Retentionsmittel,
- der Leimungswirkungsverlust durch optische Aufheller kann/muss durch einen höheren Eintrag an Leimungsmittel kompensiert werden.

Die vergleichsweise große Differenzierung zwischen der Messung gegen die Blattoberseite bzw. Blattunterseite resultiert aus den Bedingungen der Laborblattbildung. Deshalb wurden in den folgenden Beurteilungen nur die Mittelwerte aus der Prüfung der Oberseite der Papiermuster herangezogen.

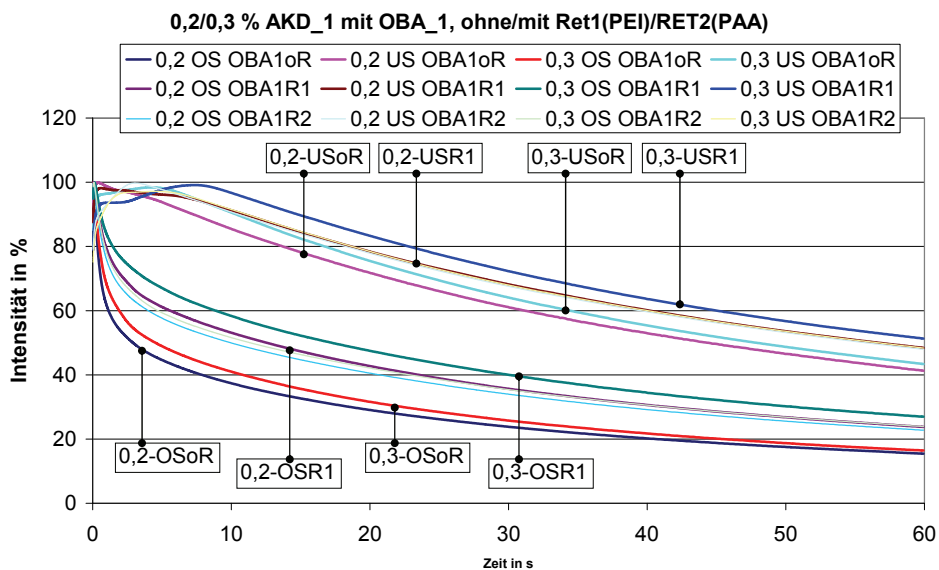


Abbildung 7: Leimungswirkung: AKD_1/OBA_1/Retentionsmittel

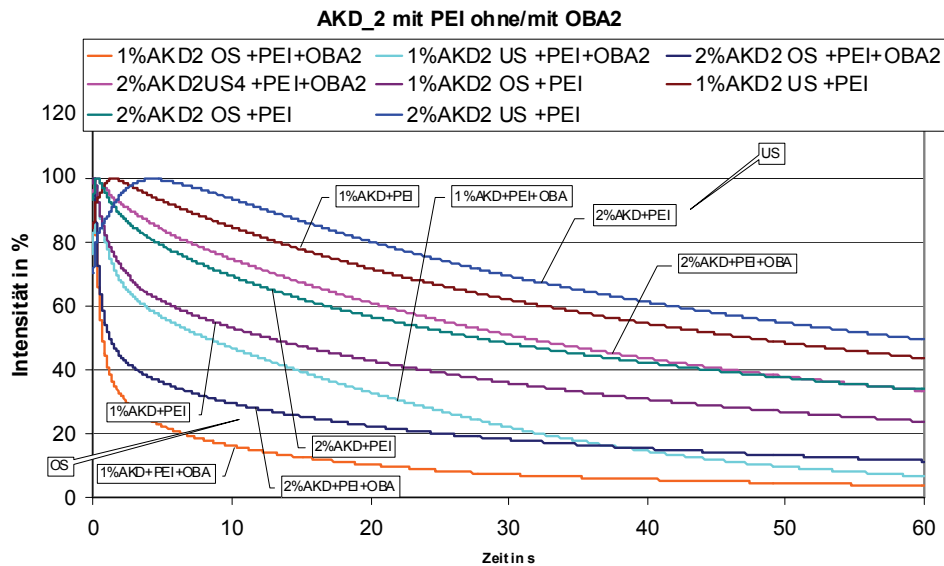


Abbildung 8: Leimungswirkung: AKD_2/Ret_1/OBA_2

Zur übersichtlicheren Darstellung und Beurteilung der Einflüsse wurden im folgenden die A60-Werte von der Oberseite der Papiermuster verwendet, die in etwa mit Cobb₆₀-Werten korrelieren. In Abbildung 9 bis Abbildung 12 sind ausgewählte Ergebnisse dargestellt.

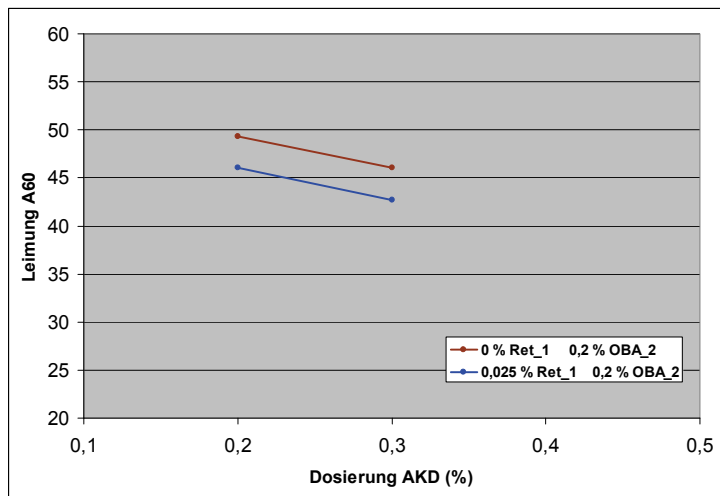


Abbildung 9: Leimungsgrad (A60), AKD_1, Ret_1, OBA_2

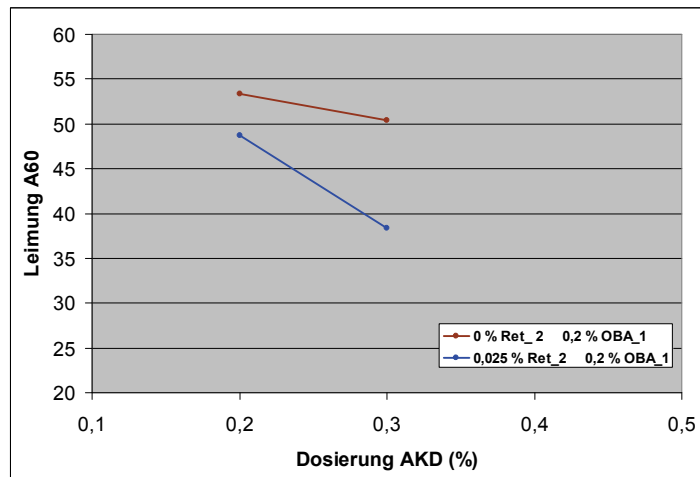


Abbildung 10: Leimungsgrad (A60), AKD_1, Ret_2, OBA_1

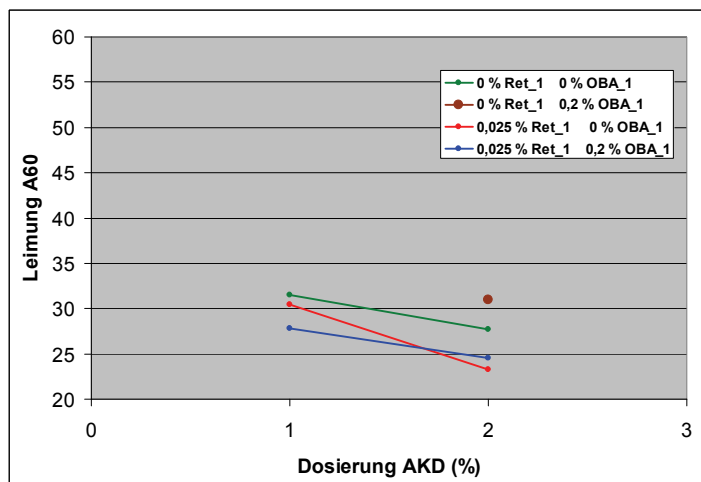


Abbildung 11: Leimungsgrad (A60), AKD_2, Ret_1, OBA_1

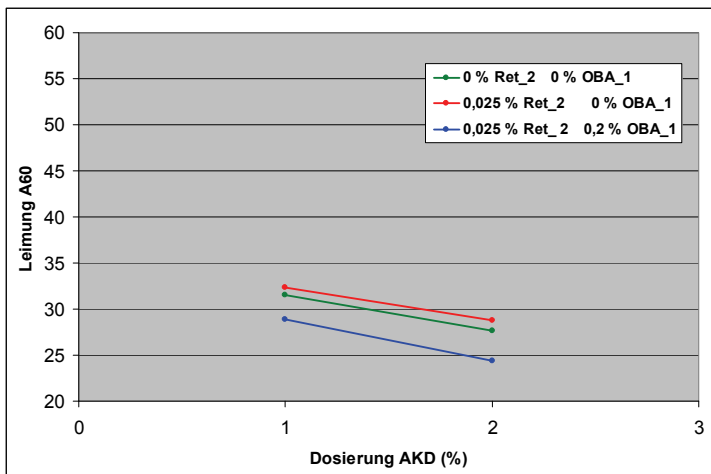


Abbildung 12: Leimungsgrad (A60), AKD_2, Ret_2, OBA_1

In den Untersuchungen wurde erwartungsgemäß gefunden, dass der Zusatz von Retentionsmittel zu einer Verbesserung der Leimungswirkung führt, erkennbar an der Abnahme des A60-Werts. Der Zusatz der optischen Aufheller hat eine deutliche Verminderung des Leimungsgrads zur Folge. Der optische Aufheller auf Hexasulfobasis vermindert die AKD-Leimungswirkung besonders deutlich. Dies kann mit dem Einfluss der negativ geladenen Aufheller auf die AKD-Retention erklärt werden (siehe auch Abbildung 13 – Abbildung 16).

AKD-Retention (NIR)

Bei der Untersuchung der AKD-Retention wurden zur Leimungswirkung analoge Ergebnisse gefunden, d.h. sowohl das Retentionsmittel als auch der optische Aufheller beeinflussen die AKD-Retention signifikant:

- Das Retentionsmittel verbessert die AKD-Retention,
- Zugabe von optischem Aufheller vermindert die Retention des Leimungsmittels (Abbildung 13 – Abbildung 16).

Dies kann mit der negativen Ladung des optischen Aufhellers bzw. der positiven Ladung des Retentionsmittels erklärt werden, die zu einer entsprechenden Wechselwirkung mit dem kationischen Leimungsmittel führen.

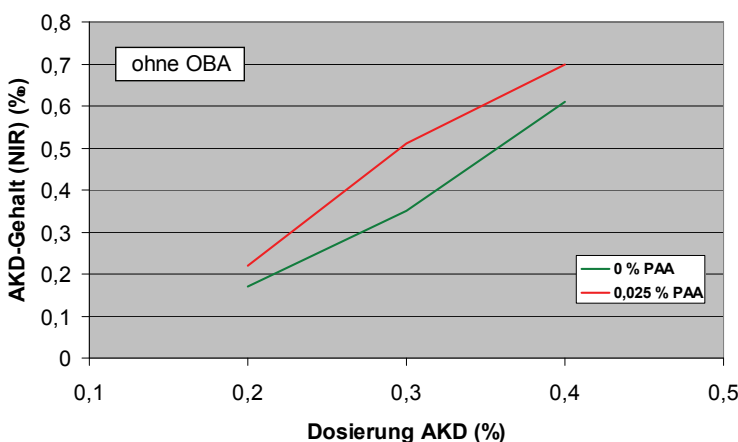


Abbildung 13: Einfluss des Retentionsmittels auf die AKD-Retention, ohne optischen Aufheller

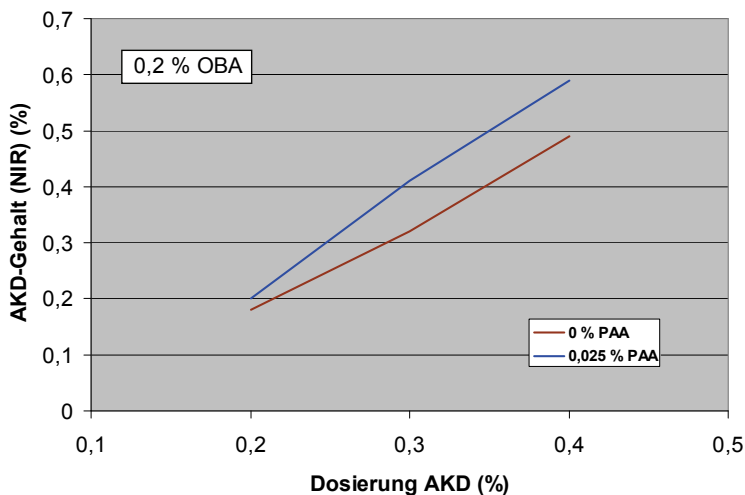


Abbildung 14: Einfluss des Retentionsmittels auf die AKD-Retention, 0,2 % OBA

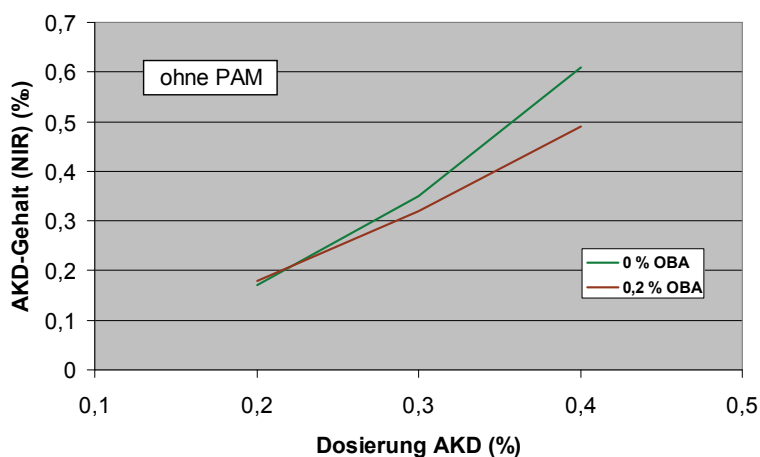


Abbildung 15: Einfluss des Retentionsmittels auf die AKD-Retention, ohne Retentionsmittel

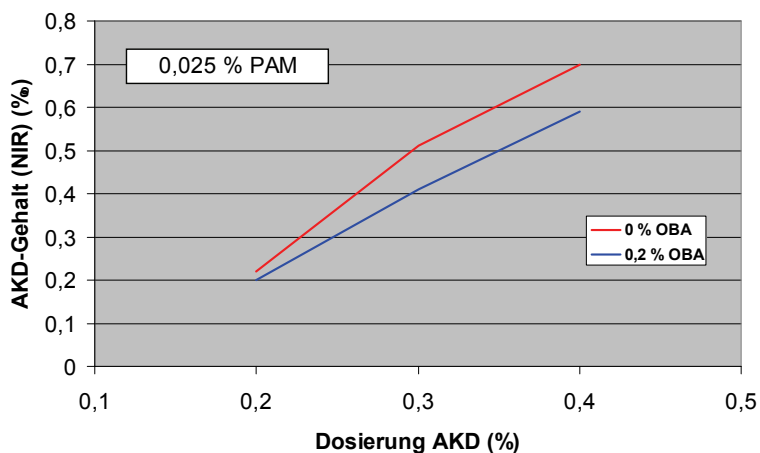


Abbildung 16: Einfluss des optischen Aufhellers auf die AKD-Retention, 0,025 % Ret_2

Weißgrad mit und ohne UV

Zur Beurteilung der Aufhellerwirkung wurde der Weißgrad mit UV-Anteil an den Laborblättern bestimmt. Der Weißgrad wurde gegen die AKD-Dosierung bei verschiedenen Mengen an den beiden Retentionsmitteln und den beiden optischen Aufhellern aufgetragen (Abbildung 17 – Abbildung 24). Die Abbildungen zeigen jeweils einen ähnlichen Verlauf.

Die Wirksamkeit des Aufhellers vom Disulfotyp war bei gleicher Dosierung deutlich höher als beim Hexasulfotyp. Generell wurde gefunden, dass die AKD-Dosiermenge bei beiden AKD-Typen keinen signifikanten Einfluß auf den Weißgrad besitzt.

Die Zugabe von Retentionsmittel 1 auf Basis von Polyethylenimin senkt (vor allem beim optischen Aufheller 1) den Weißgrad erwartungsgemäß signifikant ab (Abbildung 17, Abbildung 18, Abbildung 21 und Abbildung 22).

Bei der Zugabe des Retentionsmittels auf Polyacrylamidbasis (Ret_2) wurden unterschiedliche Einflüsse auf den Weißgrad bei den beiden AKD-Leimungsmitteln gefunden: bei AKD_1 wurde mit Ret_2 eine Erhöhung (Abbildung 19 und Abbildung 20), mit AKD_2 dagegen eine Verminderung des Weißgrads bei Zugabe des Retentionsmittels festgestellt (Abbildung 23 und Abbildung 24). Dies deutet auf das Vorliegen einer Carrierwirkung beim Retentionsmittel 2 hin. Die Optimierung der Dosierung des Retentionsmittels kann daher gegebenenfalls zu einer Erhöhung des Weißgradgewinns genutzt werden.

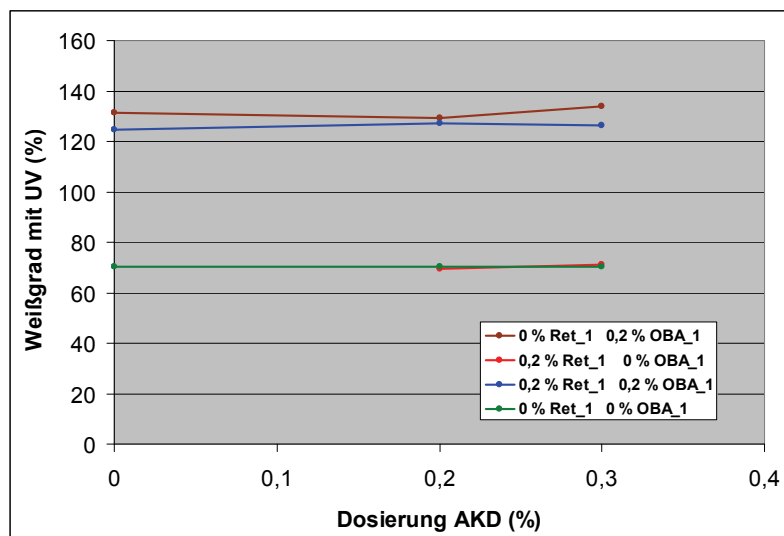


Abbildung 17: Weißgrad mit UV, AKD_1, Ret_1, OBA_1

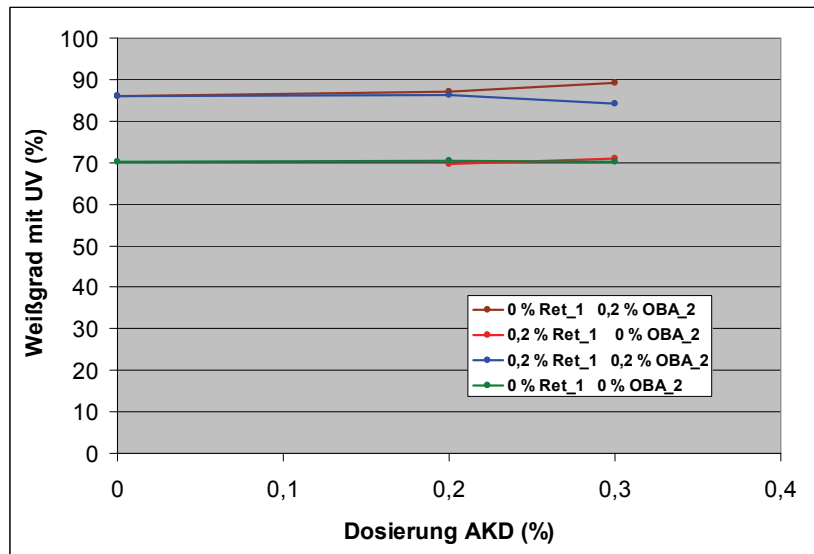


Abbildung 18: Weißgrad mit UV, AKD_1, Ret_1, OBA_2

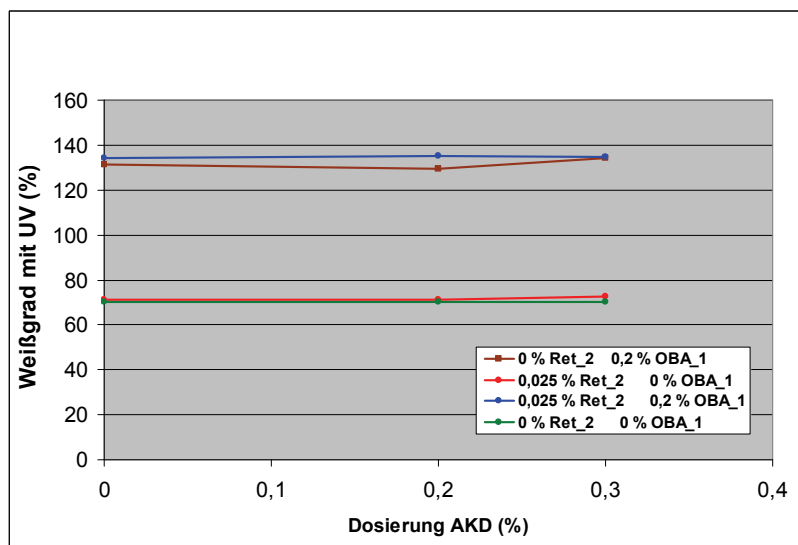


Abbildung 19: Weißgrad mit UV, AKD_1, Ret_2, OBA_1

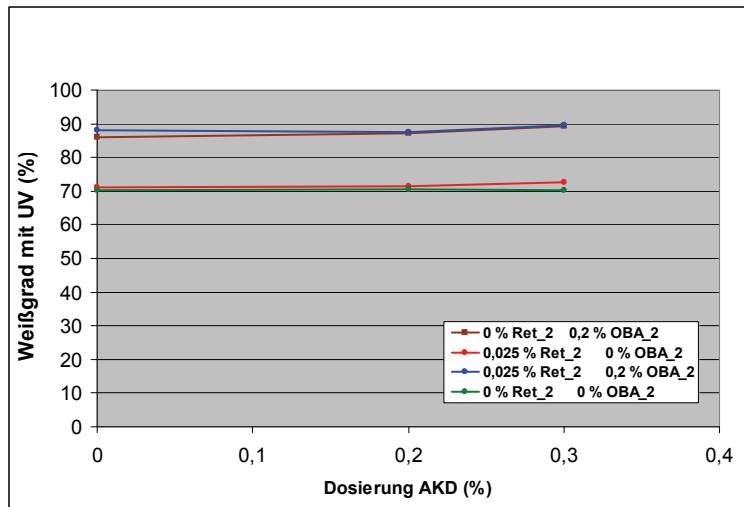


Abbildung 20: Weisßgrad mit UV, AKD_1, Ret_2, OBA_2

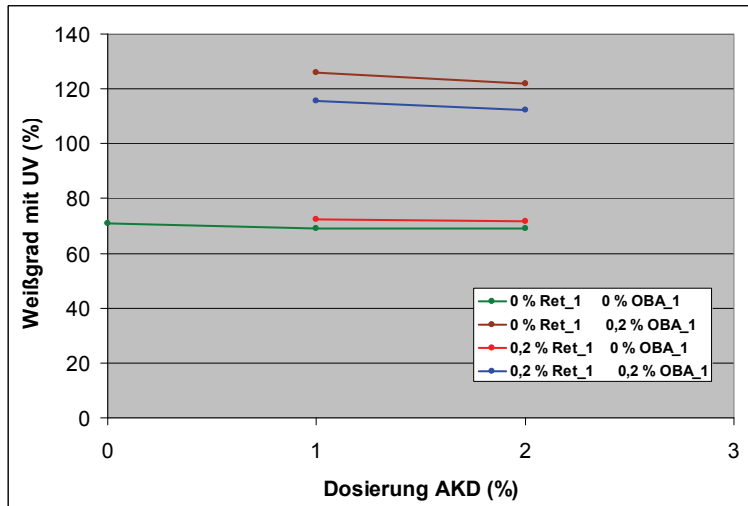


Abbildung 21: Weisßgrad mit UV, AKD_2, Ret_1, OBA_1

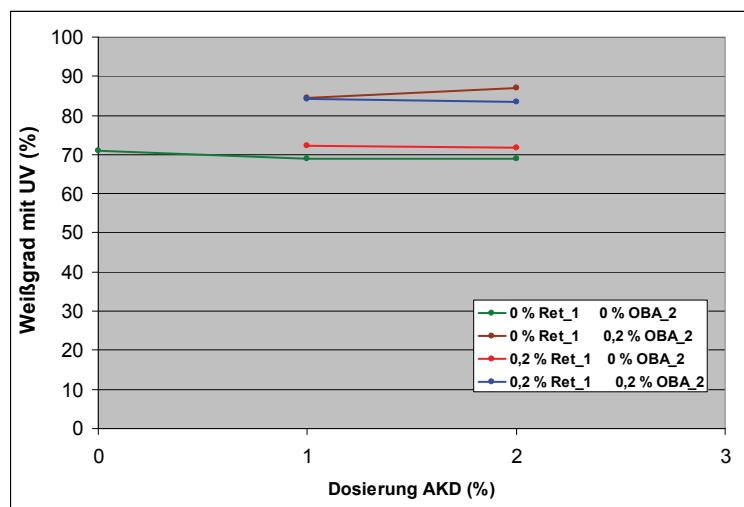


Abbildung 22: Weisßgrad mit UV, AKD_2, Ret_1, OBA_2

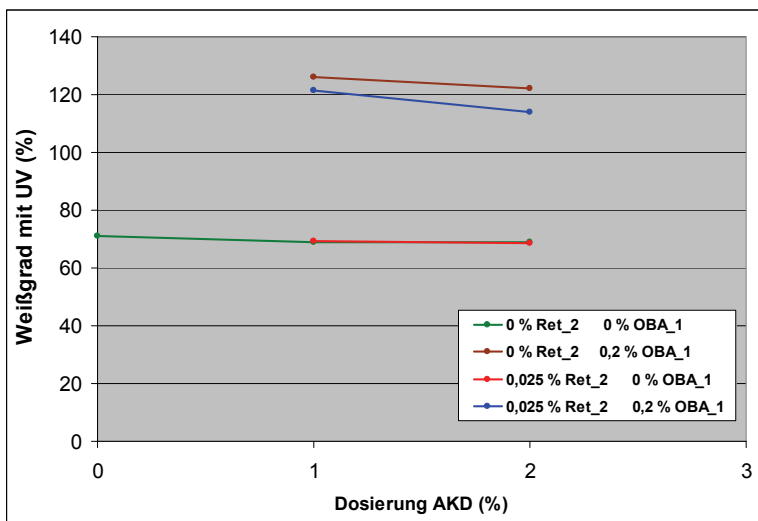


Abbildung 23: Weißgrad mit UV, AKD_2, Ret_2, OBA_1

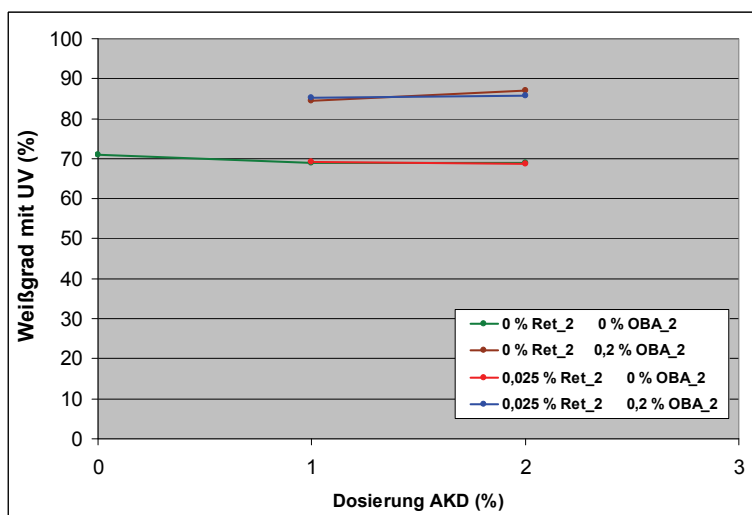


Abbildung 24: Weißgrad mit UV, AKD_2, Ret_2, OBA_2

Fazit der Blattbildungsversuche

Bei den Laborblattbildungsversuchen wurde festgestellt, dass die Leimungswirkung von den Retentionsmitteln verstärkt und von den optischen Aufhellern vermindert wurde. Dabei war die Wirkung der Aufheller vom Hexasulfotyp besonders stark ausgeprägt. Die AKD-Retention wurde in analoger Weise von den Retentionsmitteln verstärkt und von den optischen Aufhellern herabgesetzt.

Bei den Versuchen wurde außerdem festgestellt, dass die AKD-Dosierung den Weißgrad nicht signifikant beeinflusst. Das Retentionsmittel auf Polyethyleniminbasis reduzierte den Weißgrad signifikant. Bei Zusatz des Retentionsmittels auf Polyacrylamidbasis wurden Hinweise auf eine mögliche Wirkung als Carrier für den optischen Aufheller gefunden. Die drei Additivgruppen zeigten keinen signifikanten Einfluß auf die Opazität.

Aus den Versuchsergebnissen wurden die Randbedingungen (Additivtypen und Dosiermengen) für die chemischen Untersuchungen der Wechselwirkungsme-

chanismen und die Versuche auf der Versuchspapiermaschine abgeleitet. Speziell sollte die potentielle Carrierwirkung des Retentionsmittels auf Polyacrylamidbasis in den Versuchen verifiziert werden.

5.3 Chemische Analytik von Wechselwirkungsmechanismen

Allgemeines

Die Erfassung der Wechselwirkung von Papieradditiven umfasste im vorliegenden System die Quantifizierung der Wechselwirkung Retentionsmittel – Leimungsmittel, Retentionsmittel – Optischer Aufheller sowie Leimungsmittel – Optischer Aufheller (siehe Abbildung 25).

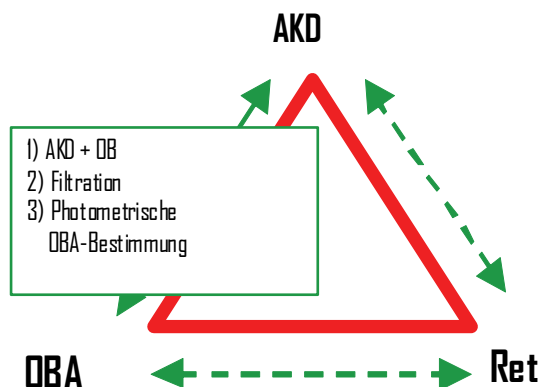


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Untersuchung einzelner Additiv-Wechselwirkungen im System Leimungsmittel (AKD) / Retentionsmittel (Ret) / optischer Aufheller (OBA)

Für die Untersuchung der einzelnen Wechselwirkungen wurde wie folgt vorgegangen:

1. Herstellen von wässrigen Lösungen mit zwei Additiv-Komponenten, z. B. von Leimungsmittel AKD und optischem Aufheller OBA_1
→ Adduktbildung
2. Abtrennen des Adduktes, z.B. durch Filtration oder Zentrifugation des AKD-OBA-Adduktes
3. Quantifizierung des verbleibenden freien Additivanteils in Lösung, z.B. durch photometrische Bestimmung von OBA_1 in Abhängigkeit von den eingesetzten Konzentrationsverhältnissen → Bindungsvermögen an AKD als Maß für die Wechselwirkung

Speziell die Abtrennung des Adduktes war nicht in allen Fällen erfolgreich. Im Falle des Ret_1, das eine sehr breite Molmassenverteilung aufweist, kann eine vollständige Abtrennung des Adduktes über Filtration oder Zentrifugation nicht erzielt werden. Die verbleibende Lösung enthält stets Polymeranteile, so dass die Bestimmung von freien Anteilen an optischen Aufhellern nicht erfolgen konnte. Im Weiteren wurden die Untersuchungen daher auf die Quantifizierung folgender Wechselwirkungen konzentriert:

- a. Leimungsmittel AKD – Optischer Aufheller OBA_1
- b. Retentionsmittel Ret_2 – Optischer Aufheller OBA

Reaktionen ohne Faserstoffzusatz

Das Ziel der Untersuchungen war zunächst die UV-VIS-spektroskopische Charakterisierung von wässrigen Lösungen an OBA_1 und OBA_2 sowie die Ermittlung der Lage und Intensität von Absorptionsbanden und deren Änderungen infolge chemisch-physikalischer Wechselwirkungen mit Leimungsmittel und Retentionsmittel. Dazu wurden wässrigen Lösungen an OBA unterschiedliche Konzentrationen an Leimungsmittel und Retentionsmittel zugesetzt. Die gebildeten Produkte wurden mittels Filtration (0,2 µm, GHP-Vorsatzfilter) abgetrennt, der in Lösung verbleibende Gehalt an OBA spektroskopisch bei 270 und 329 nm bestimmt und mit der ursprünglichen Einsatzkonzentration verglichen (Bindungsvermögen an Leimungs- und Retentionsmittel). Es wurden Transmissions- und Reflexionsspektren aufgenommen (siehe Abbildung 26 – Abbildung 29). Bei den Untersuchungen wurde eine Bindung von AKD an den optischen Aufheller gefunden (Abbildung 26 und Abbildung 27).

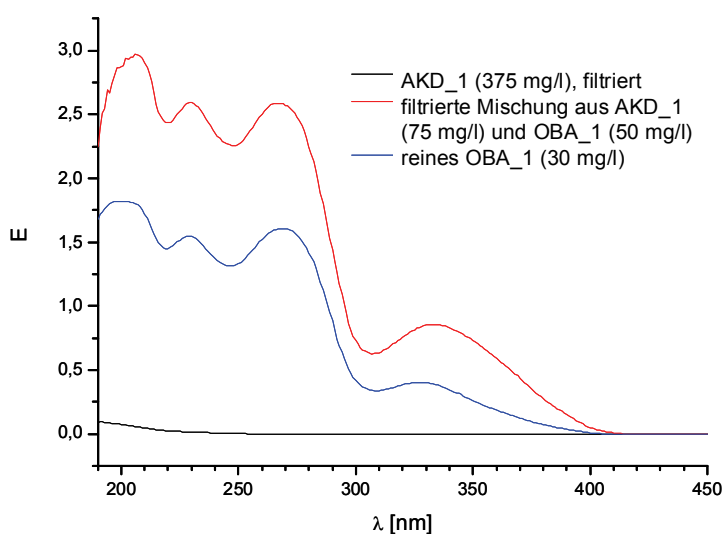


Abbildung 26: UV/VIS-Spektren von wässrigen Lösungen aus OBA_1 bzw. AKD sowie einer filtrierten Mischung aus OBA_1 bzw. AKD

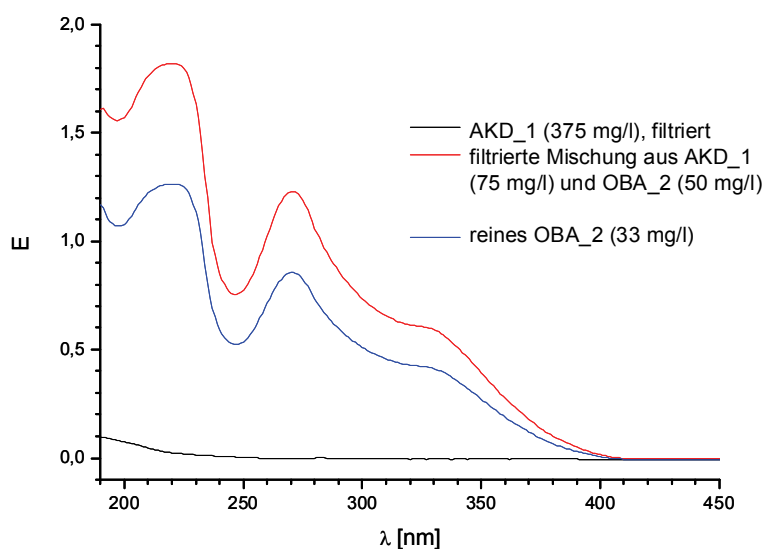


Abbildung 27: UV/VIS-Spektren von wässrigen Lösungen aus OBA_2 bzw. AKD sowie einer filtrierten Mischung aus OBA_2 bzw. AKD

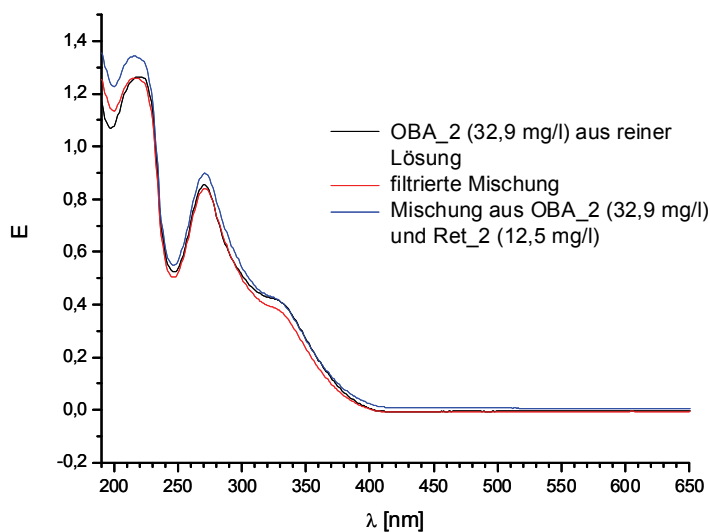


Abbildung 28: UV/VIS-Spektren von wässrigen Lösungen aus OBA_1 bzw. PAM sowie einer filtrierten Mischung aus OBA_1 bzw. PAM (Ret_2)

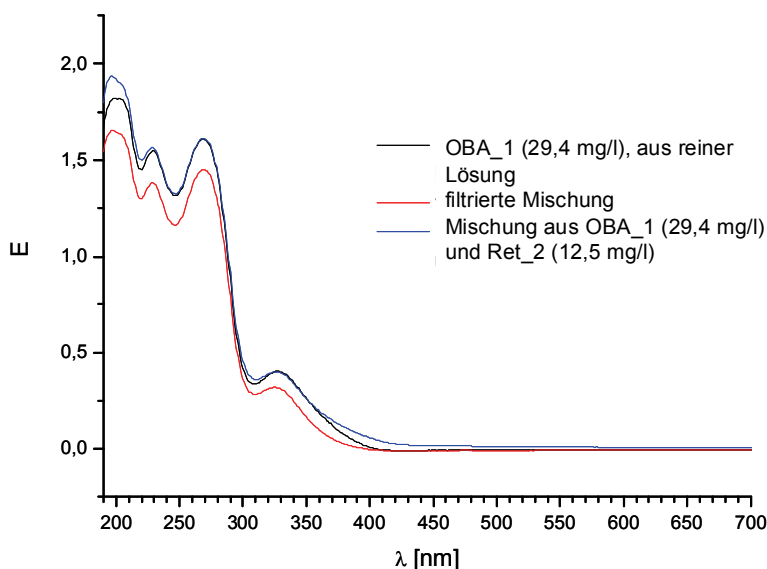


Abbildung 29: UV/VIS-Spektren von wässrigen Lösungen aus OBA_2 bzw. PAM sowie einer filtrierten Mischung aus OBA_2 bzw. Ret_2

Es wurde auch festgestellt, dass der optische Aufheller an das Retentionsmittel gebunden wird (Abbildung 28 und Abbildung 29). Der Einfluss der jeweiligen Konzentrationen wurde im folgenden näher untersucht (siehe Abbildung 33 bis Abbildung 38).

Ziel der fluoreszenzspektrometrischen Untersuchungen war die Ermittlung der Lage und Intensität von Fluoreszenzbanden von OBA_1 in wässriger Lösung und deren Änderungen infolge chemisch-physikalischer Wechselwirkung mit dem Retentionsmittel. Es wurden sowohl Fluoreszenzspektren (stationär) aufgenommen als auch eine Messung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit („time-drive“) durchgeführt.

Bei den Untersuchungen wurde eine deutliche Erhöhung der Fluoreszenzintensität (y-Achse) von OBA_1 durch die Zugabe von Ret_2 (PAM) festgestellt. Die Absorptionsverstärkung korreliert mit der Fluoreszenzverstärkung. Dies weist auf eine mögliche Carrier-Wirkung von PAM hin (siehe Abbildung 30 und Abbildung 31).

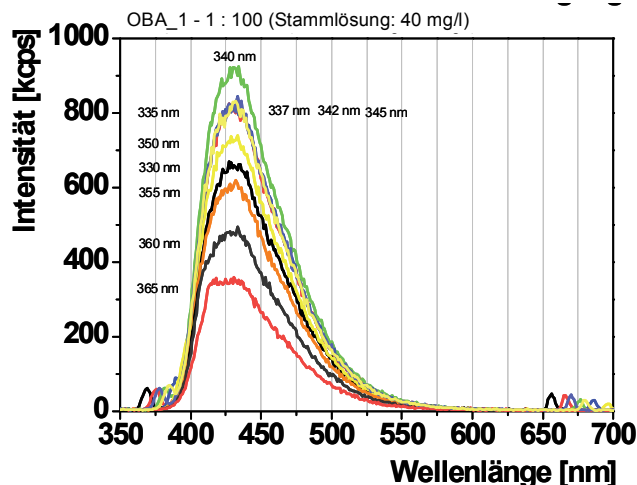


Abbildung 30: Emissionsspektren von OBA_1 in wässriger Lösung bei verschiedenen Anregungswellenlängen, ohne Zusatz von Retentionsmittel

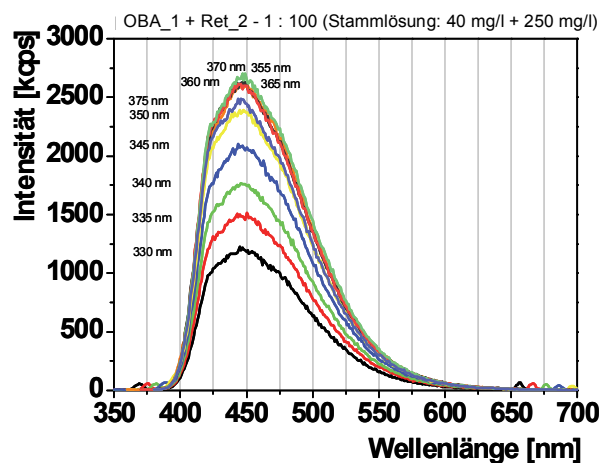


Abbildung 31: Emissionsspektren von OBA_1 in wässriger Lösung unter Zusatz eines Überschusses an Ret_2 bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Analytische Ultrazentrifugation

Die analytischen Ultrazentrifugations-Experimente wurden an Mischungen von OBA_1 und Retentionsmittel Ret_2 mit einem Konzentrationsverhältnis OBA_1 : Ret_2 = 20 : 250 mg/L durchgeführt.

Bei den Versuchen kam es zu einer zu Bindung von OBA_1-Molekülen an Ret_2 (Labelling) (Abbildung 32).

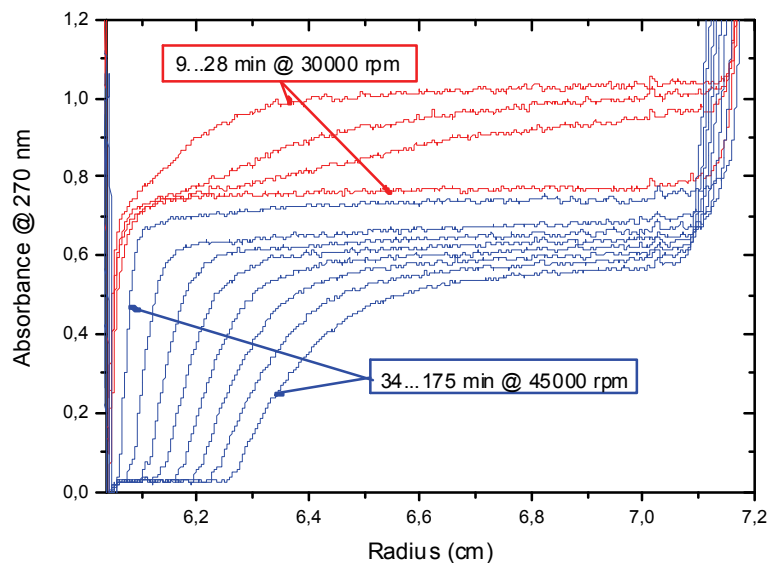


Abbildung 32: Absorption des OBA_1-gelabelten Retentionsmittels in Abhängigkeit vom Zellenradius bei unterschiedlichen Drehzahlen und Zeiten

Es wurden schnell sedimentierende Aggregatanteile (durch die Bildung von Symplexen aus Retentionsmittel und optischem Aufheller) (rote Kurven – ca. 30 % mit $s \approx 160$ Svedberg) neben langsam sedimentierenden, molekular gelösten Spezies (gelöste Additive) gefunden (blaue Kurven – ca. 70 % mit $s \approx 2,1$ Svedberg). Der Sedimentationskoeffizient s gibt an, mit welcher Geschwindigkeit sich große Moleküle oder kleine Teilchen im Beschleunigungsfeld der Ultrazentrifuge ablagern.

**Wechselwirkung:
Leimungsmittel
AKD – Optischer
Aufheller OBA_1**

In den Filtrationsexperimenten wurde die Absolutkonzentration von AKD im Bereich anwendungsnaher Dosiermengen variiert und das Mengenverhältnis zu den optischen Aufhellern konstant gehalten. Blindversuche zeigen, dass das verwendete Filtermaterial (GHP-Vorsatzfilter der Fa. Pall/Gelman) keine wesentliche Wechselwirkung mit den optischen Aufhellern eingeht und die Wiederfindungen bei Filtration von Lösungen, die ausschließlich Leukophor enthalten, nahezu 100% betragen.

Wie Abbildung 33 und Abbildung 34 veranschaulichen, ist der Bindungsgrad von OBA_1 bzw. OBA_2 an das Leimungsmittel von der Gesamtkonzentration bzw. Konzentration des Leimungsmittels abhängig. Mit abnehmender Konzentration steigt der an das AKD gebundene OBA-Anteil (von ca. 5 % bis auf ca. 20 %). Die Bindungsgrade von OBA_2 sind geringfügig höher als die Werte von OBA_1. Erniedrigt man das Konzentrationsverhältnis OBA_1 : AKD (um 1/3 d.h. von 1 : 1 auf 2 : 3 Massenanteile), so erhöht sich der Bindungsgrad um wenige Prozent.

Die Ergebnisse der Filtrationsversuche konnten durch Versuche in der Ultrazentrifuge (2,5 h bei 25 000 rpm) qualitativ bestätigt werden, die ermittelten Bindungsgrade sind generell niedriger als bei dem Filtrationsverfahren. Hierbei wird das Addukt durch Flotation abgetrennt (Abbildung 35 und Abbildung 36).

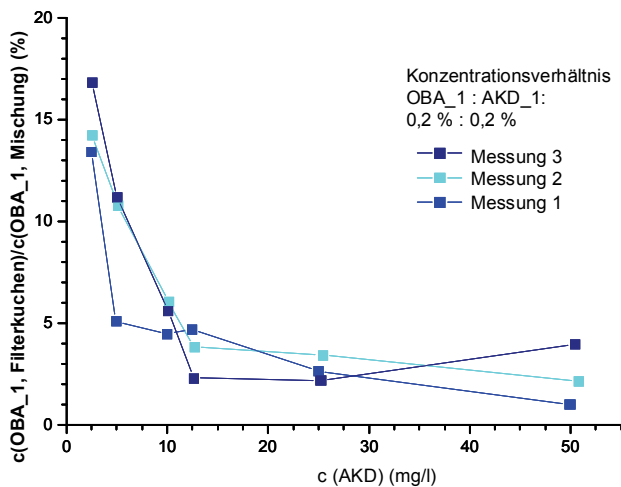


Abbildung 33: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_1 an AKD mit Hilfe des Filtrationsverfahrens, Reproduzierbarkeit der Filtrationsergebnisse

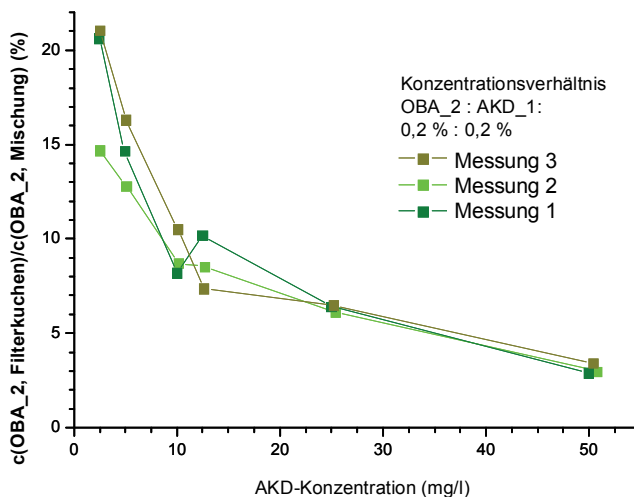


Abbildung 34: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_2 an AKD mit Hilfe des Filtrationsverfahrens, Reproduzierbarkeit der Filtrationsergebnisse

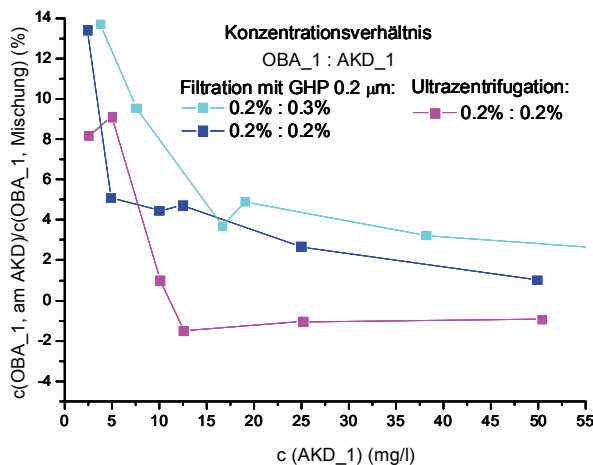


Abbildung 35: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_1 an AKD mit Hilfe des Filtrations- und Zentrifugationsverfahrens, Variation von OBA_1 : AKD

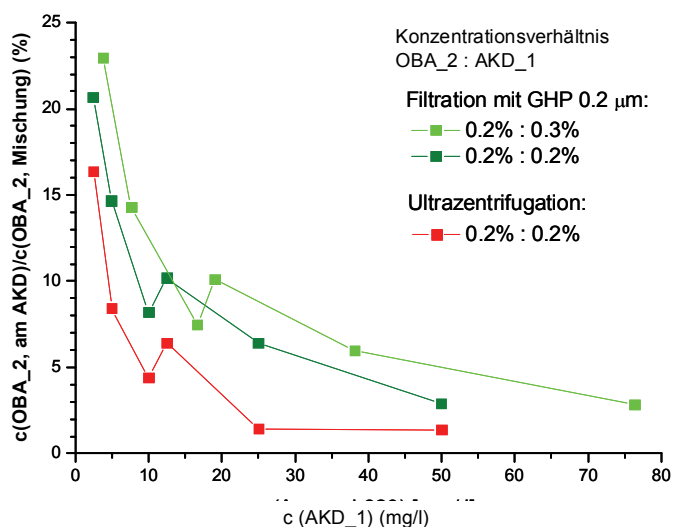


Abbildung 36: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_2 an AKD mit Hilfe des Filtrations- und Zentrifugationsverfahrens, Variation von OBA_2 : AKD

Wechselwirkung: Retentionsmittel Ret_2 – Optischer Aufheller OBA

Für die Quantifizierung der Wechselwirkung Retentionsmittel – Optischer Aufheller konnte entsprechend zu dem System Leimungsmittel – Optischer Aufheller das Filtrationsverfahren angewendet werden und die Bindungsgrade von OBA_1 bzw. OBA_2 an das Retentionsmittel photometrisch bestimmt werden. Für technisch relevante Konzentrationsverhältnisse, z. B. OBA_1 : Ret_2 = 0,2 % : 0,025 % liegen die Bindungsgrade des optischen Aufhellers an das Retentionsmittel im Bereich von 10 %, ohne eine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit aufzuweisen (siehe Abbildung 37 und Abbildung 38)) . Im Gegensatz zum System Leimungsmittel – Optischer Aufheller ist hier das Bindevormögen von OBA_1 an Ret_2 geringfügig höher als von OBA_2.

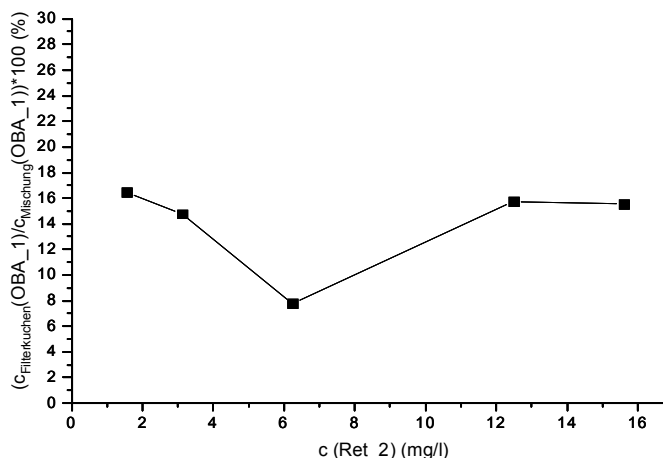


Abbildung 37: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_1 an Ret_2 mit Hilfe des Filtrationsverfahrens bei konstantem Konzentrationsverhältnis (OBA_1 : Ret_2 = 0,2 % : 0,025 %)

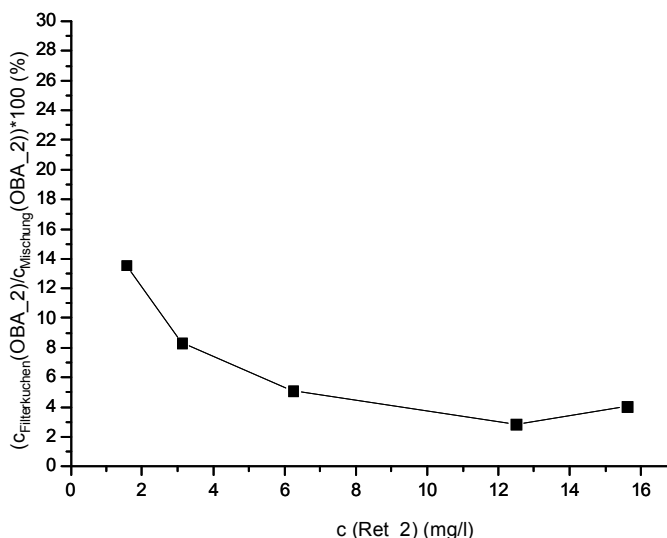


Abbildung 38: Photometrische Bestimmung des „Bindungsgrades“ von OBA_2 an Ret_2 mit Hilfe des Filtrationsverfahrens bei konstantem Konzentrationsverhältnis (OBA_2 : Ret_2 = 0,2 % : 0,025 %)

Wirkung bei Retentionsmittel-Überschuss

In weiterführenden Arbeiten wurde das o. g., anwendungsnahe Konzentrationsverhältnis nochmals geändert, so dass ein signifikanter Überschuss an Retentionsmittel in der wässrigen Lösung resultierte (Überdosierung an Ret_2). Wie UV/VIS-Messungen und Untersuchungen mit der analytischen Ultrazentrifuge belegen, führen derartige Bedingungen zu vermehrten Bildung von Aggregaten. Im UV/VIS-Spektrum beobachtet man eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 330 nm bzw. die Bildung einer zusätzlichen Bande, die mit einer deutlichen Absorptionsverstärkung einhergeht (Abbildung 39).

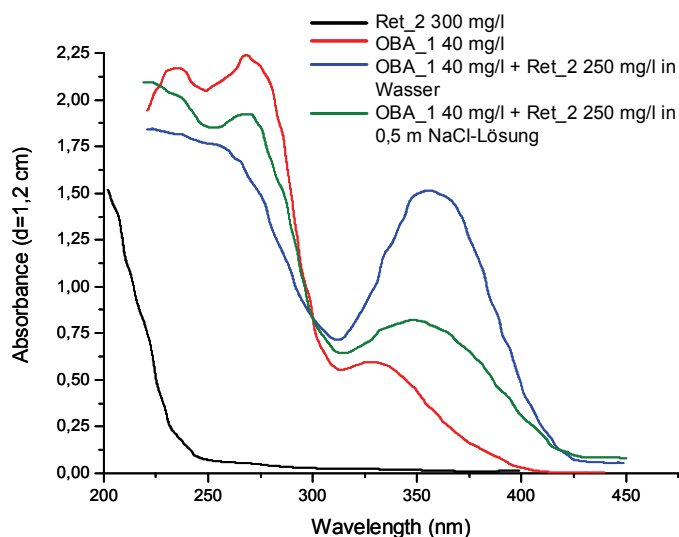


Abbildung 39: UV/VIS-Spektren der wässrigen Lösungen von Ret_2 und OBA_1 sowie einer Mischung ($C_{\text{OBA}_1} = 40 \text{ mg/L}$; $C_{\text{Ret}_2} = 0,2 \% : 0,025 \%$)

In gleicher Weise verändern sich die Fluoreszenzspektren der wässrigen Lösungen von optischen Aufhellern (siehe Abbildung 30 und Abbildung 31), wenn höhere Mengen an Ret_2 zugegeben werden. Hier wurde eine deutliche Verstärkung der Absorption und Fluoreszenz beobachtet. Dies deutet auf eine Wirkung von Ret_2 in höherer Dosierung als „Carrier“ hin. Die Fluoreszenzverstärkung durch Carrier kann gezielt im Papierherstellungsprozess genutzt werden, um die Effizienz von optischen Aufhellern zu verbessern.

Reaktionen mit Faserstoffzusatz

Die Quantifizierung der Wechselwirkung von Papieradditiven in Gegenwart von Modellfaserstoff basiert auf Blattbildungsversuchen (Tabelle 4), bei denen im Anschluss sowohl die Siebwässer als auch ergänzend die hergestellten Papiermuster analysiert wurden.

Untersuchung der Siebwasserproben

Zur Bestimmung der Restmenge an ungebundenem AKD (bezogen auf Handelsware) wurden die in den Blattbildungsversuchen angefallenen Siebwässer über eine Glasfritte filtriert. Dadurch sollten Restfaserstoffe, an denen AKD gebunden sein könnte, aus den Abwässern weitestgehend abgetrennt werden. Die so erhaltenen optisch klaren Wässer wurden dreimal mit Hexan extrahiert. Die Hexanextrakte wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Die erhaltenen Rückstände wurden anschließend mit 10 ml TFA 2 h am Rückfluss gekocht. Nach der Hydrolyse wurde erneut zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wurde mit 1 ml Hexan mit internem Standard aufgenommen und mittels GC untersucht. Analog der Kalibrierung wurden die entsprechenden Peakflächen ausgewertet und aufsummiert. Die Summen im Verhältnis zu den Peakflächen des internen Standards lieferten die Response-Faktoren, aus denen die entsprechende AKD-Restkonzentration berechnet wurde.

Die Ergebnisse der Siebwasser-Analysen aus den Blattbildungsversuchen

(siehe Tabelle 4) sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der AKD-Bestimmung aus den Blattbildungsversuchen

		Einsatzmenge AKD_1		Experimentell gefunden		
		mg	mg/kg Wasser	GC- Response	AKD_1- Konzentration mg/kg Wasser	Wieder- findung
2	AKD_12	5	3,93	0,815	1,24	31%
3	AKD_13	10	7,79	0,638	0,96	12%
8	AKD_1_RET_22	5	3,83	0,023	0,18	5%
9	AKD_1_RET_23	10	7,76	0,051	0,25	3%
11	AKD_1_OBA12	5	3,87	0,563	0,93	24%
12	AKD_1_OBA13	10	7,75	0,401	0,68	9%
14	AKD_1_OBA22	5	3,81	1,377	2,26	59%
15	AKD_1_OBA23	10	7,61	0,556	0,90	12%
20	AKD_1_RET_2_OBA12	5	3,82	0,105	0,39	10%
21	AKD_1_RET_2_OBA13	10	7,63	0,363	1,04	14%
26	AKD_1_RET_2_OBA22	5	3,81	0,175	0,56	15%
27	AKD_1_RET_2_OBA23	10	7,39	0,367	1,05	14%

Untersuchung der Papierblätter

Zur Bestimmung der Gesamtmengen an AKD in den Papierblättern wurden ca. 1 g Papier zerkleinert und mit 30 ml 6 N HCl und 10 ml iso-Octan 2 h am Rückfluss gekocht. Die erhaltene Lösung mit den Restfaserstoffen wurde durch Glasfritten filtrieren und dreimal mit 25 ml warmem (ca. 40 °C) Hexan gewaschen. Die wässrige und organische Phase wurde im Scheidetrichter getrennt und mehrmals mit frischem Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Trockene eingeeengt und anschließend mit 1 ml Hexan mit internem Standard aufgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der AKD-Bestimmung in den Papierblättern der Blattbildungsversuche

		Einsatzmenge			Experimentell gefunden		
		AKD_1 (HW)		AKD	GC- Res- ponse	m _{AKD} /g Papier	Wieder- findung
		mg	mg/g Papier	mg/g Papier		mg/g Papier	
2	AKD_12	5	2,01	0,32	0,051	0,037	11%
3	AKD_13	10	3,87	0,62	0,171	0,068	11%
8	AKD_1_RET_22	5	1,97	0,32	0,037	0,032	10%
9	AKD_1_RET_23	10	3,93	0,63	1,230	0,215	34%
11	AKD_1_OBA_12	5	1,97	0,31	0,030	0,029	9%
12	AKD_1_OBA_13	10	3,92	0,63	0,184	0,073	12%
14	AKD_1_OBA_22	5	1,95	0,31	0,052	0,039	12%
15	AKD_1_OBA_23	10	3,97	0,63	0,636	0,136	21%
20	AKD_1_RET_2_OBA_12	5	1,99	0,32	0,120	0,060	19%
21	AKD_1_RET_2_OBA_13	10	3,92	0,63	0,709	0,149	24%
26	AKD_1_RET_2_OBA_22	5	2,10	0,34	0,052	0,040	12%
27	AKD_1_RET_2_OBA_23	10	4,16	0,67	1,074	0,213	32%

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der AKD-Bestimmung in den Siebwässern und den Papierblättern nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 12: Vergleich der Ergebnisse der AKD-Bestimmung der Blattbildungsversuche

	Einsatzmenge AKD_1 (HW) [mg]	Experimentell gefundener Anteil der eingesetzten AKD-Menge [%]			
		Sieb- wasser	Papierblätter		
			Standard	Korri- giert	Hydro- lysate
2 AKD_12	5	31	10	11	2
3 AKD_13	10	12	9	11	4
8 AKD_1_RET_22	5	5	10	10	1
9 AKD_1_RET_23	10	3	25	34	35
11 AKD_1_OBA_12	5	24	9	9	1
12 AKD_1_OBA_13	10	9	10	12	4
14 AKD_1_OBA_22	5	59	11	12	2
15 AKD_1_OBA_23	10	12	16	21	15
20 AKD_1_RET_2_OBA_12	5	10	16	19	5
21 AKD_1_RET_2_OBA_13	10	14	18	24	18
26 AKD_1_RET_2_OBA_22	5	15	11	12	2
27 AKD_1_RET_2_OBA_23	10	14	23	32	30

Bei den Untersuchungen wurde generell festgestellt, dass die Summe der AKD-Mengen in den Siebwässern und den Papierblättern nicht der Einsatzmenge entspricht. Ein Teil des eingesetzten Leimungsmittels geht bei der Blattbildung verloren. Daher sind Schlussfolgerungen nur eingeschränkt möglich.

Fazit der chemischen Untersuchungen von Wechselwirkungen

Es wurde festgestellt, dass der Bindungsgrad von OBA_1 bzw. OBA_2 an das Leimungsmittel von der Gesamtkonzentration bzw. Konzentration des Leimungsmittels abhängig ist. Mit abnehmender Konzentration steigt der an das AKD gebundene OBA-Anteil an. Die Bindungsgrade von OBA_2 sind geringfügig höher als die Werte von OBA_1.

Für die Quantifizierung der Wechselwirkung Retentionsmittel – Optischer Aufheller wurde gefunden, dass die Bindungsgrade des optischen Aufhellers an das Retentionsmittel für technisch relevante Konzentrationsverhältnisse im Bereich von 10 % liegen, ohne eine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit aufzuweisen. Im Gegensatz zum System Leimungsmittel – Optischer Aufheller ist das Bindevormögen von OBA_1 an Ret_2 geringfügig höher als von OBA_2.

Ein Überschuss an Retentionsmittel in der wässrigen Lösung resultierte in einer vermehrten Bildung von Aggregaten aus optischem Aufheller und Retentionsmittel. Zusätzlich wurde im UV/VIS-Spektrum eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet, die mit einer deutlichen Absorptionsverstärkung einhergeht.

In gleicher Weise verändern sich die Fluoreszenzspektren der wässrigen Lösungen von optischen Aufhellern, wenn höhere Mengen an Ret_2 zugegeben werden. Hier wurde eine deutliche Verstärkung der Absorption und

Fluoreszenz beobachtet. Dies deutet auf eine Wirkung von Ret_2 in höherer Dosierung als „Carrier“ hin. Die Fluoreszenzverstärkung durch Carrier kann gegebenenfalls gezielt im Papierherstellungsprozess genutzt werden, um die Effizienz optischer Aufheller zu verbessern.

Tendenziell konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von Retentionsmittel den AKD-Gehalt im Papier erhöht und eine Abnahme der AKD-Konzentration im Prozesswasser verursacht. Eine Erhöhung der Einsatzmenge an Leimungsmittel bewirkt erwartungsgemäß eine deutliche Erhöhung des AKD-Gehaltes im Papier.

Für die optischen Aufheller konnte anhand der Siebwasseranalyse gezeigt werden, dass diese unabhängig von variabel eingesetzten Leimungs- bzw. Retentionsmittelmengen stets in hohem Maße auf dem Zellstoff zurückgehalten wurden.

Die Zugabe optischer Aufheller zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den AKD-Gehalt im Papier.

5.4 Nachweis von Wechselwirkungen im Technikumsmaßstab

Allgemeines

Bei den Laborblattbildungsversuchen wurde festgestellt, dass die Leimungswirkung durch Retentionsmittel verstärkt und von den optischen Aufhellern vermindert wurde. Die AKD-Retention wurde in analoger Weise mit Retentionsmitteln verstärkt und von optischen Aufhellern herabgesetzt.

Bei den Versuchen wurde außerdem festgestellt, dass die AKD-Dosierung den Weißgrad nicht signifikant beeinflusst. Das Retentionsmittel auf Polyethyleniminbasis reduzierte den Weißgrad signifikant. Bei Zusatz des Retentionsmittels auf Polyacrylamidbasis wurden Hinweise auf eine mögliche Wirkung als Carrier für den optischen Aufheller gefunden.

In der Folge wurden Versuche auf der Versuchspapiermaschine durchgeführt, um die Ergebnisse der Laborversuche zu validieren. Die sowohl bei den Blattbildungsversuchen als auch den Versuchen zum chemischen Nachweis von Wechselwirkungen beobachtete potentielle Carrierwirkung des Retentionsmittels auf Polyacrylamidbasis sollte in den Technikumsversuchen verifiziert werden.

Versuchsvarianten

In Tabelle 13 sind die Varianten der Technikumsversuche zusammengestellt (Angaben in % HW, bezogen auf otro Faserstoff, KT: Dosierung im Konstantteil, MB: Dosierung in der Mischbütte).

Tabelle 13: Varianten der Technikumsversuche

Versuch	AKD-Menge	Ret.-Mittel-	OBA-Menge	Kat. Stärke
1_1	2 (KT)	0,05	0	0,7
1_2	2 (KT)	0,1	0	0,7
1_3	4 (KT)	0,05	0	0,7
1_4	4 (KT)	0,1	0	0,7
1_5	6 (KT)	0,05	0	0,7

Versuch	AKD-Menge	Ret.-Mittel-	OBA-Menge	Kat. Stärke
2_1_2	2 (KT)	0,05	0,6	0,7
2_2	2 (KT)	0,1	0,6	0,7
2_3	4 (KT)	0,05	0,6	0,7
2_4	4 (KT)	0,1	0,6	0,7
2_5	6 (KT)	0,05	0,6	0,7
2_6	6 (KT)	0,1	0,6	0,7
3_1	2 (KT)	0,05	0,9	0,7
3_2	2 (KT)	0,1	0,9	0,7
3_3	4 (KT)	0,05	0,9	0,7
3_4	4 (KT)	0,1	0,9	0,7
3_5	6 (KT)	0,05	0,9	0,7
3_6	6 (KT)	0,1	0,9	0,7
4_1	2 (KT)	0,05	1,2	0,7
4_2	2 (KT)	0,1	1,2	0,7
4_3	4 (KT)	0,05	1,2	0,7
4_4	4 (KT)	0,1	1,2	0,7
4_5	6 (KT)	0,05	1,2	0,7
4_6	6 (KT)	0,1	1,2	0,7
5_1	2 (KT)	0,05	0	0
5_2	2 (KT)	0,05	0,6	0
5_3	2 (KT)	0,05	0,9	0
5_4	2 (KT)	0,05	1,2	0
5_5	2 (KT)	0	1,2	0
6_1	2 (MB)	0,05	0	0
6_2	2 (MB)	0,05	0,6	0
6_3	2 (MB)	0,05	0,9	0
6_4	2 (MB)	0,05	1,2	0
6_5	2 (MB)	0	1,2	0
7_1	2 (MB)	0,05	0	0,7
7_2	2 (MB)	0,05	0,6	0,7
7_3	2 (MB)	0,05	0,9	0,7
7_4	2 (MB)	0,05	1,2	0,7
7_5	2 (MB)	0	1,2	0,7

Weißgrad

Bei höherer AKD-Dosierung und bei höherer Retentionsmittelmenge wurde ein geringerer Weißgrad gefunden (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41).

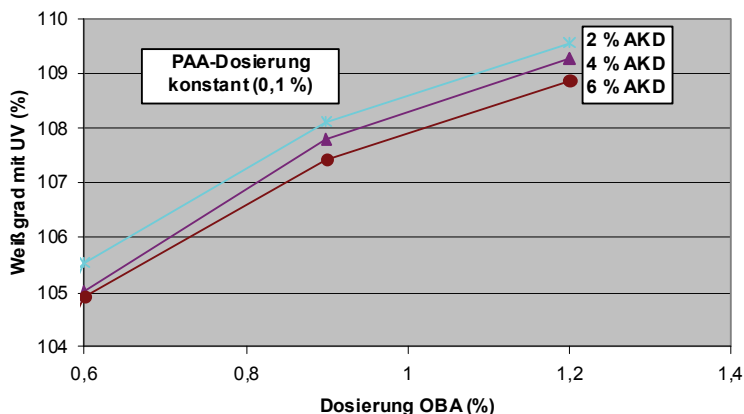


Abbildung 40: Einfluß von Retentionsmittel und AKD auf den Weißgrad

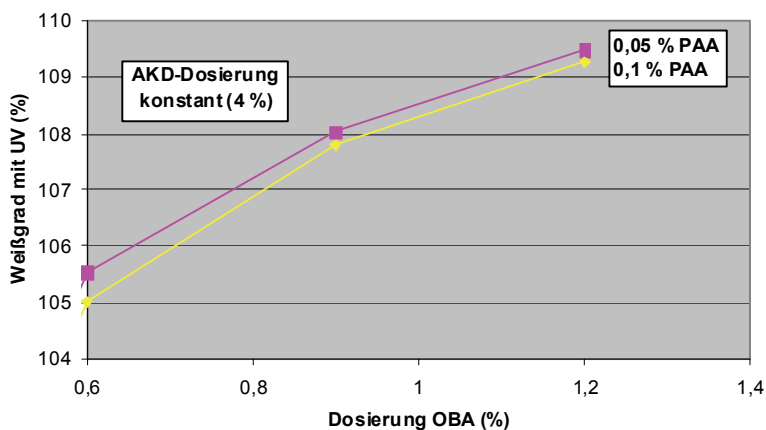


Abbildung 41: Einfluß von Retentionsmittel und AKD auf den Weißgrad

Kationische Stärke zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Weißgrad (siehe Abbildung 42).

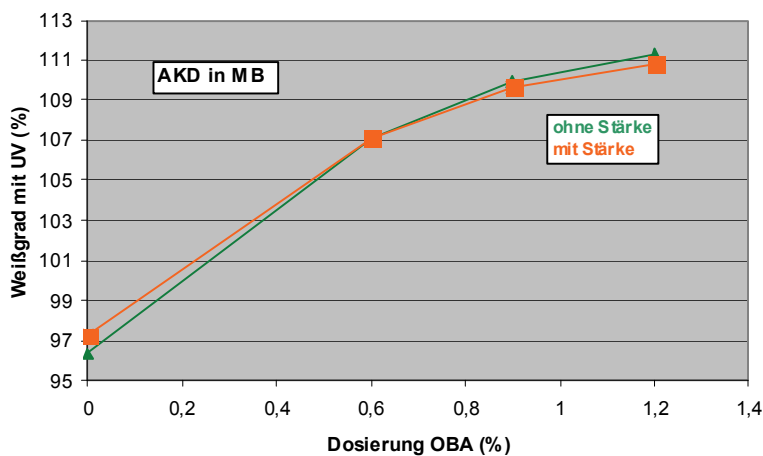


Abbildung 42: Einfluß der AKD-Dosierstelle und von der Stärkedosierung auf den Weißgrad

Der Dosierort des AKD zeigte ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf den Weißgrad (siehe Abbildung 43).

Die bei den Laborversuchen gefundene Carrierwirkung von Ret₂ konnte bei den Technikumsversuchen bestätigt werden (Abbildung 44): der Weißgrad steigerte sich bei einer Dosierung des AKD-Leimungsmittels in der Mischbütte im Vergleich zu den Versuchen ohne Einsatz von Retentionsmittel um einen Prozentpunkt. Zugleich wurde beobachtet, dass der Einsatz von AKD im Konstantteil zu einer (erwarteten) Reduzierung des Weißgrads führte.

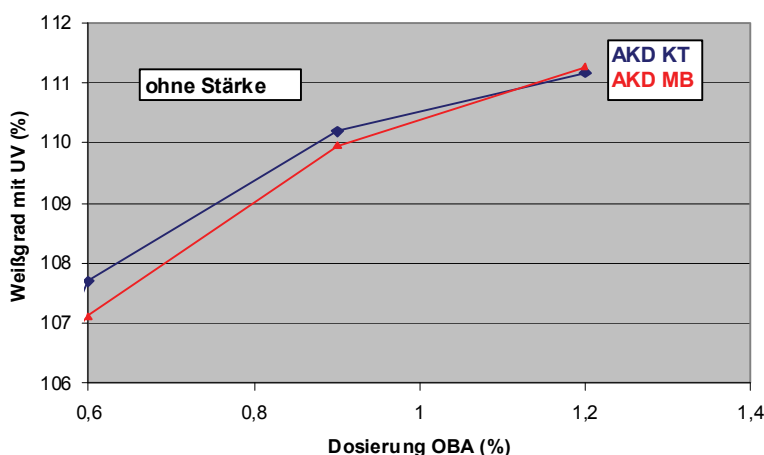


Abbildung 43: Einfluß der AKD-Dosierstelle auf den Weißgrad

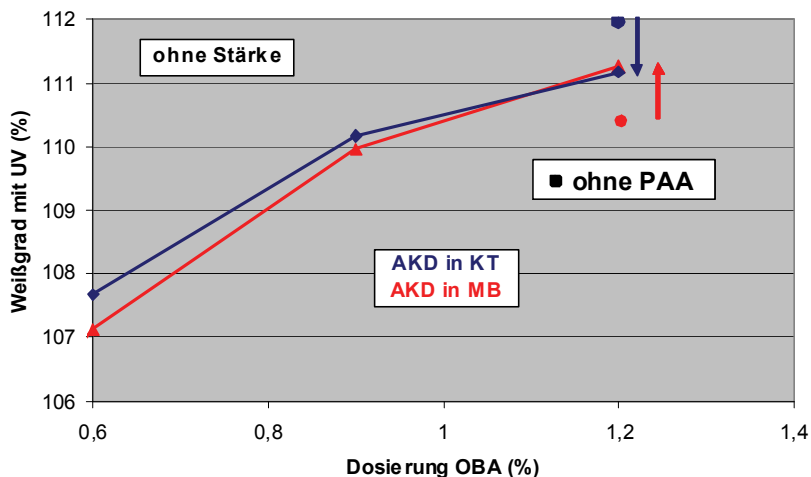


Abbildung 44: Carrierwirkung von Polyacrylamid

OBA-Gehalt im Siebwasser

AKD führte zu einer Verminderung der Retention des optischen Aufhellers, d. h. zu einer Erhöhung der OBA-Konzentration im Siebwasser (Abbildung 45). Dagegen hatte die Dosierung des Retentionsmittels keinen signifikanten Einfluss auf die OBA-Retention (Abbildung 46).

Beim Einsatz kationischer Stärke wurde eine geringere Retention des optischen Aufhellers gefunden (Abbildung 47). Bei einer Dosierung des Leimungsmittels im Konstantteil wurde eine bessere Retention des optischen Aufhellers festgestellt. Dies kann zum Carrier-Effekt beitragen (Abbildung 48).

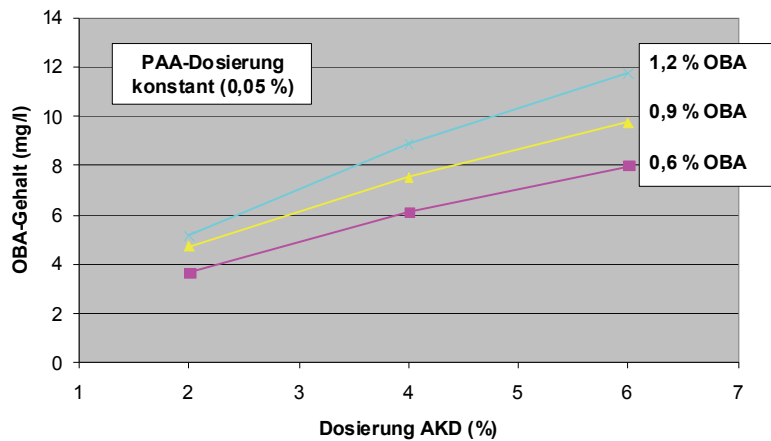


Abbildung 45: Einfluß der AKD-Menge auf die OBA-Retention

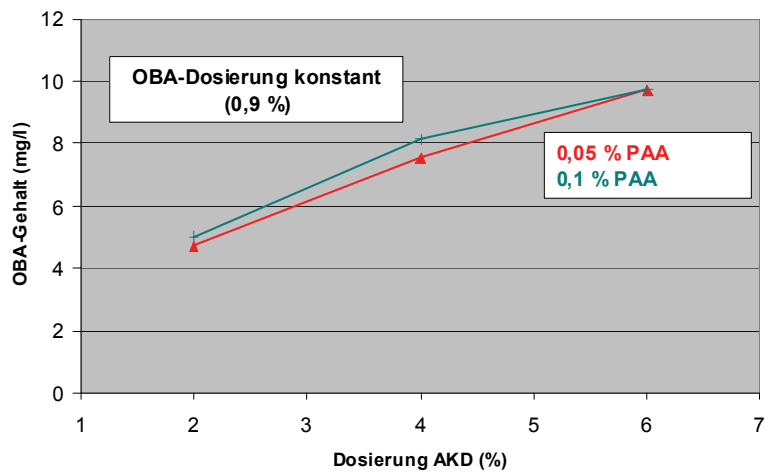


Abbildung 46: Einfluß der AKD-Menge und des Retentionsmittels auf die OBA-Retention

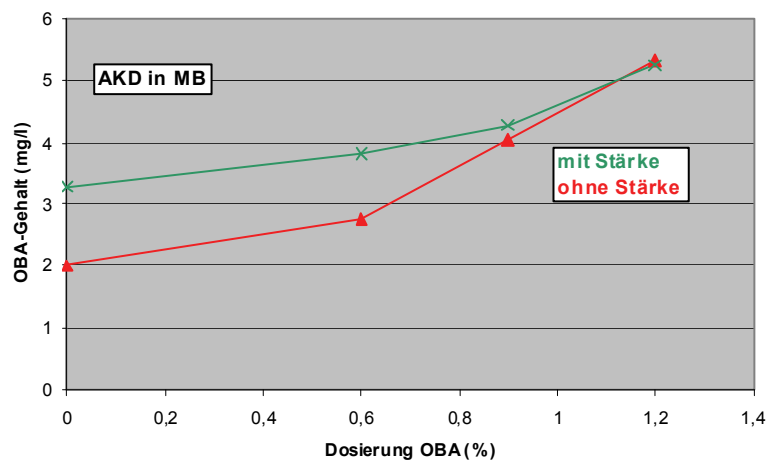


Abbildung 47: Einfluß von Stärke auf die OBA-Retention

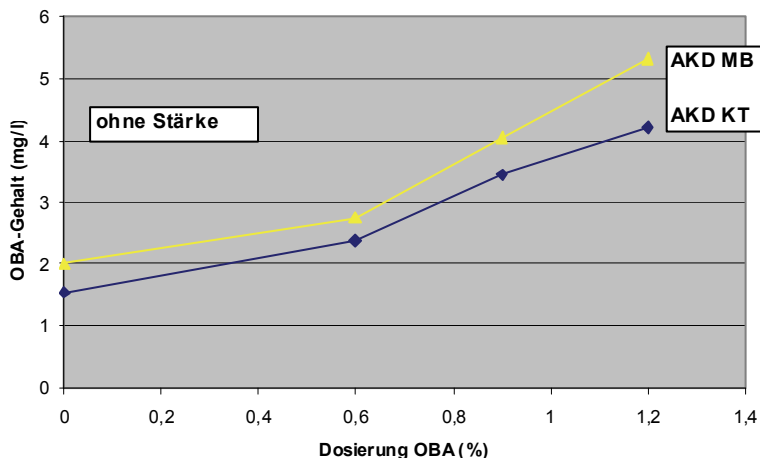


Abbildung 48: Einfluß der AKD-Dosierstelle auf die OBA-Retention

Faserzeta-potential

Die Dosierung des optischen Aufhellers verschiebt das Faser-Zetapotential erwartungsgemäß in Richtung zu negativen Werten. Entsprechend wird das Zetapotential bei Dosierung kationischer Stärke naturgemäß positiver (Abbildung 49).

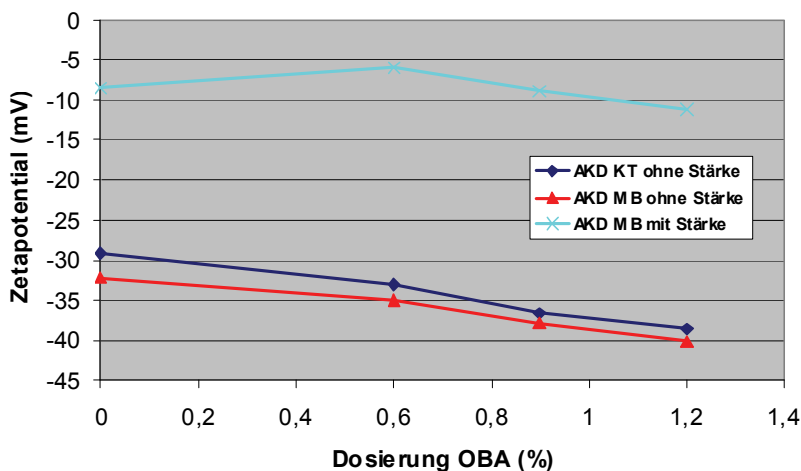


Abbildung 49: Einfluss des optischen Aufhellers auf das Zetapotential

AKD-Retention

Die Dosierung des optischen Aufhellers besitzt keinen signifikanten Einfluß auf die AKD-Retention. Bei einer Dosierung des Leimungsmittels im Konstantteil wurde eine höhere AKD-Retention gefunden (Abbildung 50).

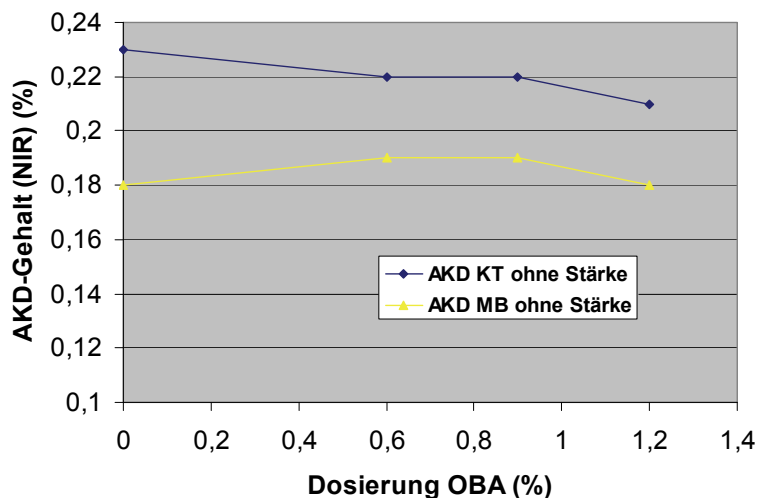


Abbildung 50: Einfluß von OBA und AKD-Dosierstelle auf die AKD-Retention (2 % AKD, 0,05 % Ret_2)

Fazit der Technikumsversuche

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Weißgradzuwachs (Aufhellerwirkung) meist durch kationische Additive (AKD, kat. Stärke und PAA) beeinträchtigt wird. Dabei war ein Einfluss der Dosierstelle erkennbar: bei einer Dosierung des AKD in der Mischbütte wurde eine Carrierwirkung des PAA und damit eine Verstärkung der Aufhellerwirkung gefunden.

Bei der Leimung war ein geringer Einfluss des Retentionsmittels und des optischen Aufhellers erkennbar: mit höherer Menge des Polyacrylamids wurde eine Zunahme der AKD-Retention und mit höheren Mengen des optischen Aufhellers eine Abnahme der AKD-Retention gefunden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Blattbildungsversuche. Bei der Dosierstelle wurde kein eindeutiger Einfluss festgestellt.

Ohne kationische Stärke wurde ein stark negatives Zetapotential gefunden. Je höher die OBA-Menge ist, desto negativer ist das Zetapotential. Mit kationischer Stärke verringert sich der Einfluss des OBA, es zeigt sich jedoch die gleiche Tendenz wie ohne kationische Stärke.

Mit höherer AKD-Dosierung nimmt die OBA-Retention ab. Es wurde kein signifikanter Einfluss von PAA auf die OBA-Retention gefunden.

5.5 Evaluierung der Wechselwirkungsmodelle

Wechselwirkungsmodelle

Die Abbildung 51 zeigt die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen den chemischen Additiven und von Additiven mit Füllstoff. Positive Einflüsse sind in grüner Farbe, negative Einflüsse in roter Farbe dargestellt. Die Einflüsse sind jedoch sehr komplex und in ihrer Wirkung nur schwer zu differenzieren.

Polyacrylamid beeinflusst die Retention des optischen Aufhellers nicht signifikant. Der optische Aufheller kann (in unerwünschter Weise) als anionischer „Störstoff“ wirken, mit Polyethylenimin und AKD Agglomerate bilden und so die Retention und die AKD-Retention negativ beeinflussen. Kationische Additive

setzen meist die Wirkung der optischen Aufheller durch die Wechselwirkung mit den π -Elektronen herab und beeinflussen daher den Weißgrad negativ. Wie erwartet, steigern kationische Additive dagegen die Retention. Bei den Untersuchungen wurde sowohl bei der Untersuchung von Wechselwirkungen im Labormaßstab als auch bei den Technikumsversuchen eine signifikante Verstärkung der Wirkung optischer Aufheller durch das Retentionsmittel Polyacrylamid beobachtet. Füllstoff kann durch seine große Oberfläche einen Teil des optischen Aufhellers binden und dadurch die Aufhellerwirkung vermindern.

Die negative Auswirkung kationischer Additive auf den Weißgrad kann mit der Behinderung der freien Bewegung von delokalisierten π -Elektronen über das konjugierte Doppelbindungssystem des optischen Aufhellers erklärt werden. Können sich die π -Elektronen frei über das gesamte Doppelbindungssystem bewegen, führt eine Einstrahlung von UV-Licht zur Anregung des Moleküls und damit zu einer Fluoreszenz. werden die π -Elektronen dagegen durch die Einwirkung kationischer Additive in ihrer Bewegung gehindert, findet diese Anregung nicht mehr oder nur noch eingeschränkt statt. In der Folge kommt es zu einer Verminderung des Weißgradgewinns.

Die Retention von Faserfeinstoff, Füllstoffen und Additiven kann durch die optischen Aufheller vermindert werden, die als „anionische Störstoffe“ wirken und die kationischen Retentionsmittel durch die Bildung von Simplexen binden und so in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigen.

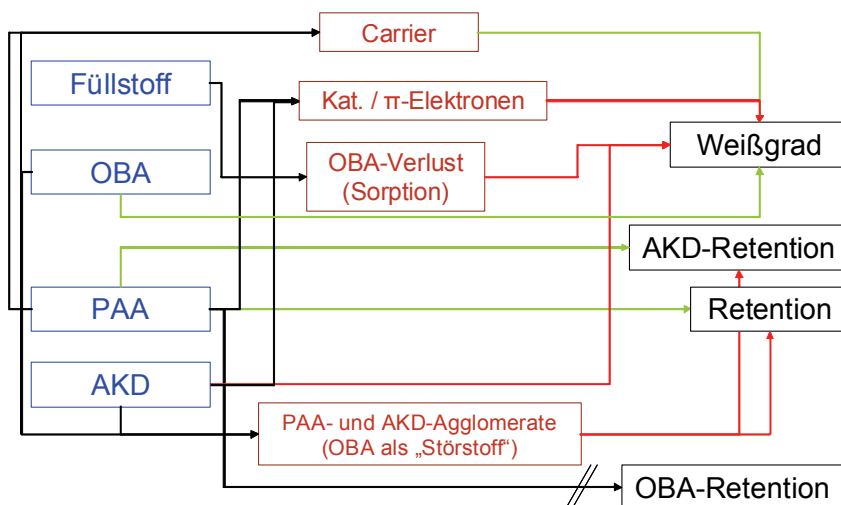


Abbildung 51: Mögliche Additiv-Wechselwirkungen und ihre Mechanismen

Füllstoffe können Additive durch ihre hohe spezifische Oberfläche adsorbieren und so ihre Reaktion mit dem Faserstoff verhindern. So kann z. B. die AKD-Retention verstärkt, die Leimungswirkung jedoch verringert werden. Erst der zusätzliche Einsatz von Retentionsmitteln kann durch die Retention der AKD-haltigen Füllstoffe zu einer Zunahme der Leimungswirkung führen. Auch optische Aufheller können durch Adsorption an der Oberfläche von Füllstoffen in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt werden.

Optische Aufheller werden sehr gut durch ihre Substantivität an die Faseroberfläche gebunden. Die Retention optischer Aufheller kann durch den Zusatz von kationischen Additiven nicht signifikant verbessert werden.

Durch den Einsatz sogenannter Carrier kann die Wirksamkeit optischer Aufheller infolge einer verbesserten Bindung an das Substrat verbessert werden.

Auf der Basis der Ergebnisse wurde eine Wechselwirkungsmatrix der Additive erstellt (siehe Abbildung 52). Diese zeigt die möglichen Einflüsse der verschiedenen Additivgruppen auf den Weißgrad, die Faserladung und die Leimungsmittelretention, die bei Optimierungsmaßnahmen berücksichtigt werden müssen.

	Weißgrad (UV)	Faser- Zetapotential*	AKD- Retention
PAA	↓(↑)	↑	↑
Kat. Ret.-M.	↓	↑	↑
Füllstoff	↓↑	↓	↓**
AKD	↓	↑	
OBA	↑	↓	↓

*↑: Zetapotential weniger negativ **: AKD-Retention am Faserstoff

Abbildung 52: Wechselwirkungs-Matrix der Rohstoffe und chemischen Additive

5.6 Optimierung im Betriebsmaßstab

Untersuchungen im Betriebs- maßstab

Um die gefundenen Einflüsse im Betriebsmaßstab zu validieren, wurden entsprechende Untersuchungen in einer Papierfabrik durchgeführt.

Versuchs- beschreibung

Auf der Papiermaschine wird optisch aufgehelltes Kopierpapier auf Zellstoff-Basis erzeugt. Es erfolgt Masseeintrag von Füllstoff (GCC), kationischer Stärke, optischem Aufheller und AKD. Die flächenbezogene Masse beträgt 85 g/m². Die Gesamtretention liegt im Bereich um 79 %, die Ascheretention bei etwa 49 %. Der Glührückstand des Papiers beträgt ca. 20 %.

Die Abbildung 53 zeigt im vereinfachten Fließbild die Zugabestellen der Additive.

Im ersten Schritt der Betriebsuntersuchung wurden vorhandene Daten, wie Schaltpläne und Produktionsdaten eingesehen und grundlegende Betriebsabläufe erfragt. Die im Wet-End eingesetzten Additive wurden hinsichtlich Einsatzzweck, Dosiermengen und Dosierort charakterisiert.

Während eines kurzen Zeitraums war es im Abfahrbetrieb der PM möglich, die folgend aufgeführten Versuchsvarianten durchzuführen. Es wurden Mengenänderungen der Additive Aufheller, Stärke und Leimungsmittel vorgenommen, wobei das Papier mit und ohne Füllstoff gefertigt wurde. Als wesentlicher Prozesskennwert wurde das Faser-Zetapotenzial nach den jeweiligen Additivzugaben verfolgt.

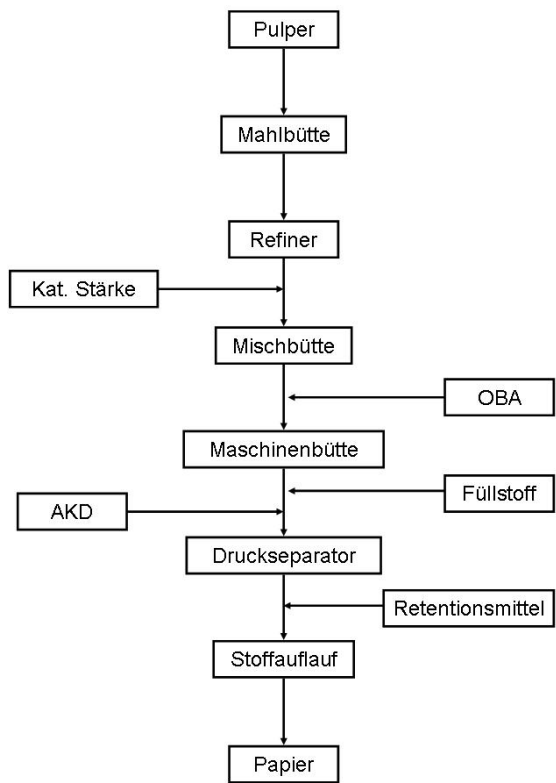


Abbildung 53: Vereinfachtes Fließdiagramm

Eingesetzte Rohstoffe und Additive

Faserstoff: Zellstoffmischung Langfaser/Kurzfaser

Füllstoff: GCC / Versuche mit und ohne Füllstoff

Die Eigenschaften der chemischen Additive sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Eigenschaften der chemischen Additive

Additiv	Wirksubstanzgehalt	Ladungsdichte meq/g (verd. HW)	Zugabemenge (Handelsware)
Kationische Massestärke	2,7 % WS	0,01	0,7 / 1 %
Optischer Aufheller Disulfotyp	26 % WS	-1,02	0 / 0,5 / 1 %
Leimungsmittel AKD C16/18	15 % WS	0,02	2,5 / 3,5 / 5,5 %
Retentionsmittel Polyacrylamid	44 % WS	0,64	0,15 / 0,22 %

(Einsatzmengen in % Handelsware bezogen auf Faserstoff (Stärke und OBA) bzw. auf Füll- und Faserstoff (AKD und Retentionsmittel)).

Weißgrad

Es wurde festgestellt, dass eine Dosierung von Füllstoff den durch die optischen Aufheller verursachten Helligkeitszuwachs vermindert (Abbildung 54 und Abbildung 55). Dies ist vermutlich auf die Adsorption des optischen Aufhellers am Füllstoff zurückzuführen.

Eine Steigerung der Menge des optischen Aufhellers von 0,5 auf 1 % verbesserte den Weißgrad nur gering. Die Veränderung der Mengen an AKD und Stärke hatten keinen signifikanten Einfluss auf den Weißgrad.

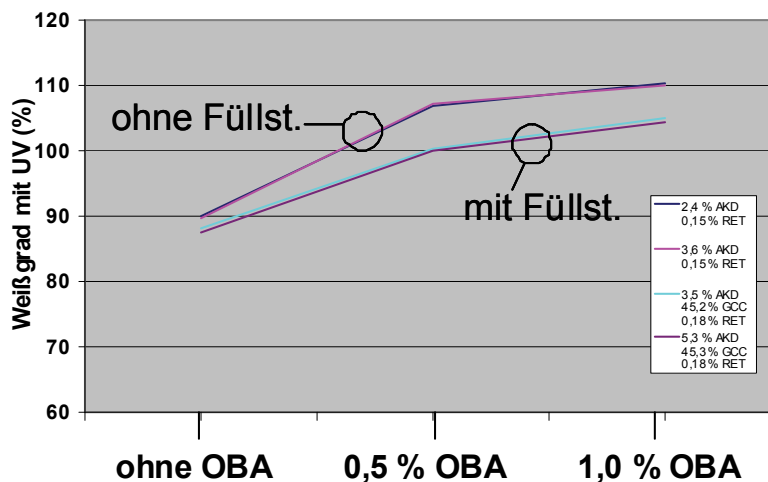


Abbildung 54: Einfluss von OBA-Dosierung, Stärkeinsatz und Füllstoff auf den Weißgrad (mit UV), 0,7 % kationische Massestärke

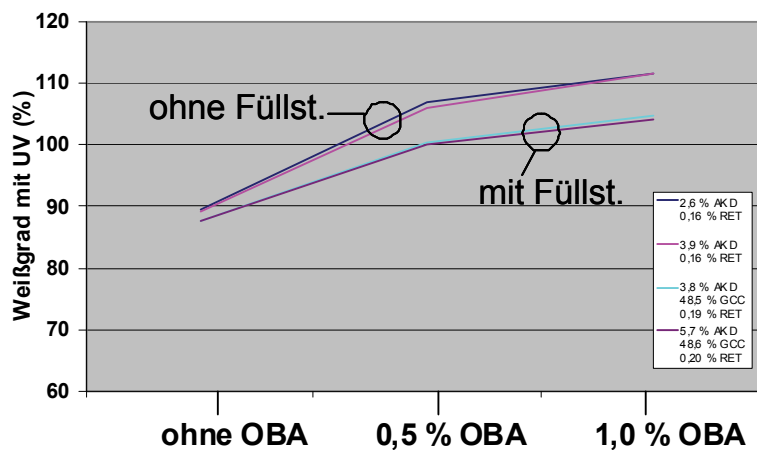


Abbildung 55: Einfluss von OBA-Dosierung, Stärkeinsatz und Füllstoff auf den Weißgrad (mit UV), 1 % kationische Massestärke

AKD-Retention

Der optische Aufheller reduzierte die AKD-Retention tendenziell (Abbildung 56).

Der Einsatz von Füllstoff erhöhte zwar die AKD-Retention, verschlechterte jedoch die Leimungswirkung. Ein erhöhter Anteil von Massestärke verbesserte die AKD-Retention geringfügig (Abbildung 56 und Abbildung 57).

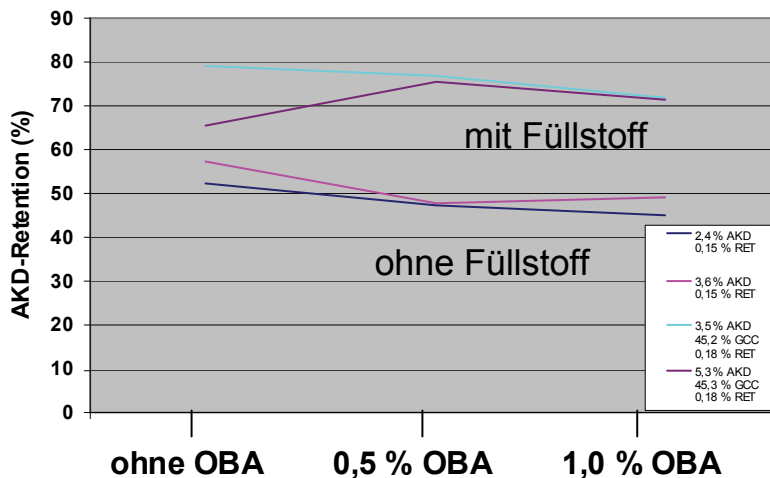


Abbildung 56: Einfluss von OBA-Dosierung, Stärkeinsatz und Füllstoff auf die AKD-Retention, 0,7 % kationische Massestärke

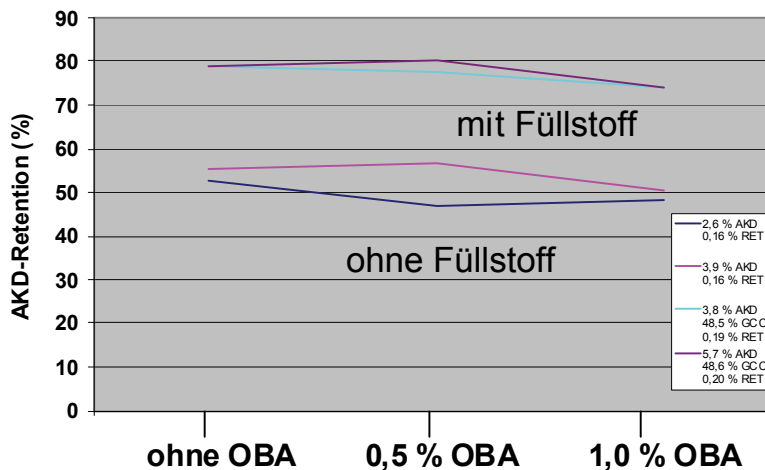


Abbildung 57: Einfluss von OBA-Dosierung, Stärkeinsatz und Füllstoff auf die AKD-Retention, 1 % kationische Massestärke

Füllstoffretention

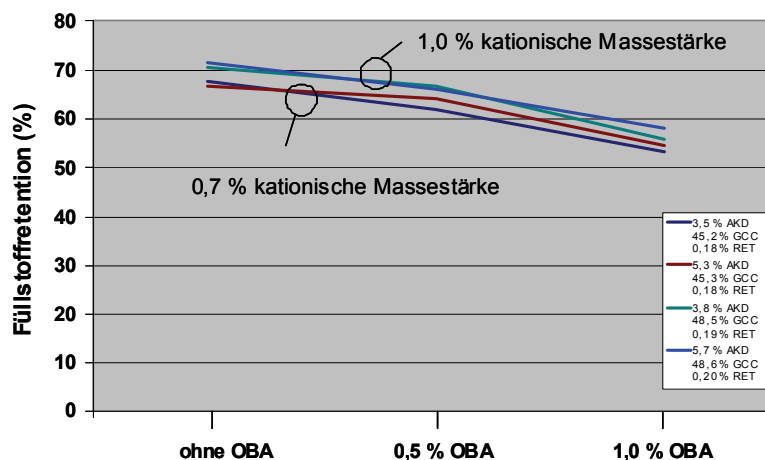


Abbildung 58: Einfluss von OBA und Stärke auf die Füllstoffretention

Der optische Aufheller reduzierte die Füllstoffretention signifikant (Abbildung 58). Dies kann mit einer Reaktion des Retentionsmittels mit optischem Aufheller erklärt werden, der hier als „anionischer Störstoff“ wirken kann. Entsprechend verbessert eine erhöhte Menge an kationischer Stärke die Füllstoffretention geringfügig.

**Ergebnisse:
Leimungs-
wirkung**

Die AKD-Leimung wurde durch den Einsatz optischer Aufheller nicht signifikant beeinflusst (Abbildung 59). Das Leimungsergebnis wurde vorrangig durch den Füllstoff bestimmt. Dieser erhöht die AKD-Retention, verschlechtert jedoch das Leimungsergebnis.

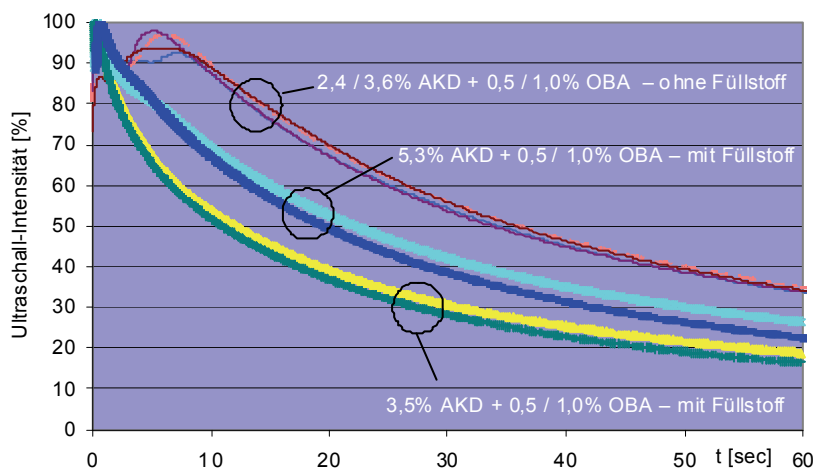


Abbildung 59: Einfluss von AKD und OBA auf die Leimungswirkung, mit 0,7 % kationischer Massestärke

**Ergebnisse:
Zetapotential**

Der optische Aufheller senkte das Faser-Zetapotential signifikant ab. In Abbildung 60 ist der Verlauf des Zetapotentials über den Prozessverlauf dargestellt. Der Einfluss der Dosierung des optischen Aufhellers ist deutlich erkennbar.

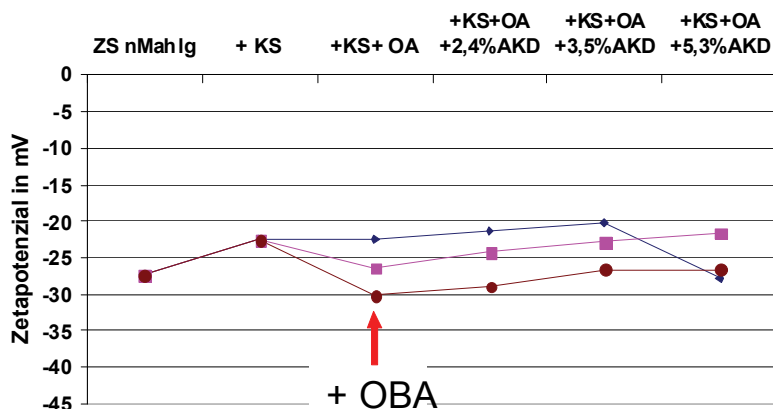


Abbildung 60: Verlauf des Zetapotentials über die verschiedenen Prozessstufen, mit 0,7 % kationischer Massestärke, ohne Füllstoff

Auch Füllstoff senkte das Faser-Zetapotential signifikant ab. In Abbildung 61 ist der Effekt der Füllstoffdosierung deutlich erkennbar.

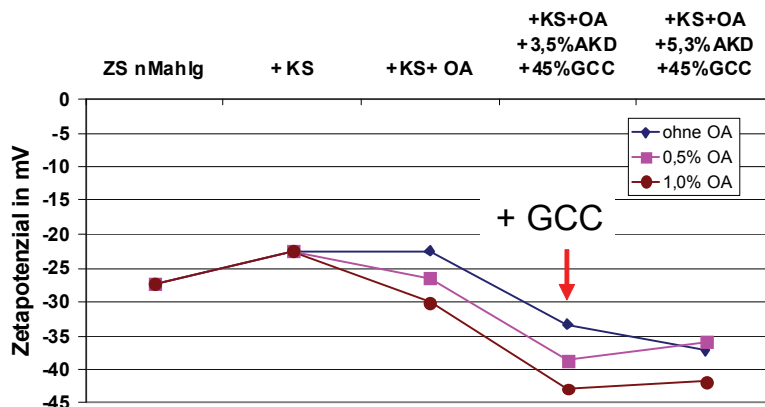


Abbildung 61: Verlauf des Zetapotentials über die verschiedenen Prozessstufen, mit 0,7 % kationischer Massestärke, mit Füllstoff

Fazit der Betriebsuntersuchungen

Es wurde bei den Untersuchungen festgestellt, dass eine über ein Optimum hinausgehende Dosierung des optischen Aufhellers nur eine geringe Weißgradsteigerung zur Folge hat. Füllstoffe vermindern den durch die optischen Aufheller verursachten Helligkeitszuwachs durch Adsorptionsvorgänge. Die Einsatzmengen von AKD und kationischer Stärke hatten keinen signifikanten Einfluss auf den Weißgrad.

Der optische Aufheller reduzierte die AKD-Retention und die Füllstoffretention. Dies kann mit einer Reaktion der kationischen Additive mit dem optischen Aufheller erklärt werden, der hier als „anionischer Störstoff“ wirkt. Dies ist an der signifikanten Senkung des Faser-Zetapotentials durch den Aufheller erkennbar. Eine erhöhte Menge an kationischer Stärke kann daher die Füllstoffretention verbessern.

Auch Füllstoff senkt das Faser-Zetapotential signifikant ab. Die Zugabe von Füllstoff kann die AKD-Retention verbessern, hat jedoch einen negativen Einfluss auf die Leimungswirkung, da nur an die Fasern gebundenes AKD leimungswirksam ist.

Insgesamt konnten die Ergebnisse der Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab bestätigt werden.

5.7 Ableitung eines Vorgehens zur Prozessanalyse

Allgemeines

Aus den Ergebnissen wurde eine allgemeine Vorgehensweise für die Prozessanalyse entwickelt (siehe Abbildung 62).

Zunächst wird eine Bestandsaufnahme der Papierfabrik durchgeführt. Dazu sind alle Produktions- und Prozessdaten (z. B. mittels eines geeigneten Fragebogens) zu erfassen. Speziell müssen folgende Daten erhoben werden:

- Eingesetzte Rohstoffe (Faser- und Füllstoffe)
- Rohstoffaufbereitung (Faserstoffmahlung, Füllstoffdispergierung etc.)
- Eingesetzte chemische Additive (Art, physikalisch-chemische Eigenschaften, Einsatzkonzentration, Aufbereitung, Dosierort, Dosiermenge)
- Herstellungstechnologie
- Stoff- und Wasser-Kreislaufführung
- Hergestellte Papierprodukte
- Spezifikationen der Papierprodukte (Weißgrad, Retention, Leimungsgrad etc.)

Im nächsten Schritt wird ein Fließdiagramm der Papierfabrik mit allen Dosierstellen der chemischen Additive erstellt. Aus diesem Diagramm muss auch der Verlauf der Stoff-/Wasserkreisläufe hervorgehen.

Anschließend werden die eingesetzten Rohstoffe und Additive anhand ihrer Datenblätter und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften charakterisiert.

Aus dem Fließdiagramm und den Eigenschaften der chemischen Additive wird das Wechselwirkungspotential anhand folgender Kriterien ermittelt: #

- Ist prinzipiell eine Wechselwirkung möglich ?
- Art der Wechselwirkung ?
- Sind für Wechselwirkungen anfällige Dosierstellen vorhanden ?
- Wird Wasser in die Produktion zurückgeführt, das Additive oder Störstoffe enthält ?

Zugleich werden die für Prozessuntersuchungen geeigneten Mess- bzw. Probenahmestellen und die durchzuführenden Messungen (Stoff-, Wasser- und Papieruntersuchungen) festgelegt.

Um die ladungsbasierten Wechselwirkungen erfassen zu können, sollte zusätzlich eine Ladungsbilanzierung über den gesamten Prozessverlauf durchgeführt werden. Dazu werden zunächst die Ladungsbeiträge der Rohstoffe und Additive erfasst und an relevanten Messstellen (vor und nach Dosierstellen, vor und nach Schereinwirkung durch Mahlaggregate etc.) sowohl das Faserzetapotential als auch der kationische Bedarf gemessen.

Im nächsten Schritt werden die vorzunehmenden Änderungen (Additivtyp, Menge, Dosierort etc.) definiert und mit dem Personal der Papierfabrik abgestimmt.

Während der geänderten Produktion werden sowohl die Papiereigenschaften/Papierqualität als auch die Prozessparameter auf Abweichungen von den Spezifikationen hin überwacht.

Abschließend werden die endgültigen Maßnahmen zur Optimierung der Additivdosierung (Erreichung der maximalen Papierqualität/Prozessbedingungen) festgelegt.

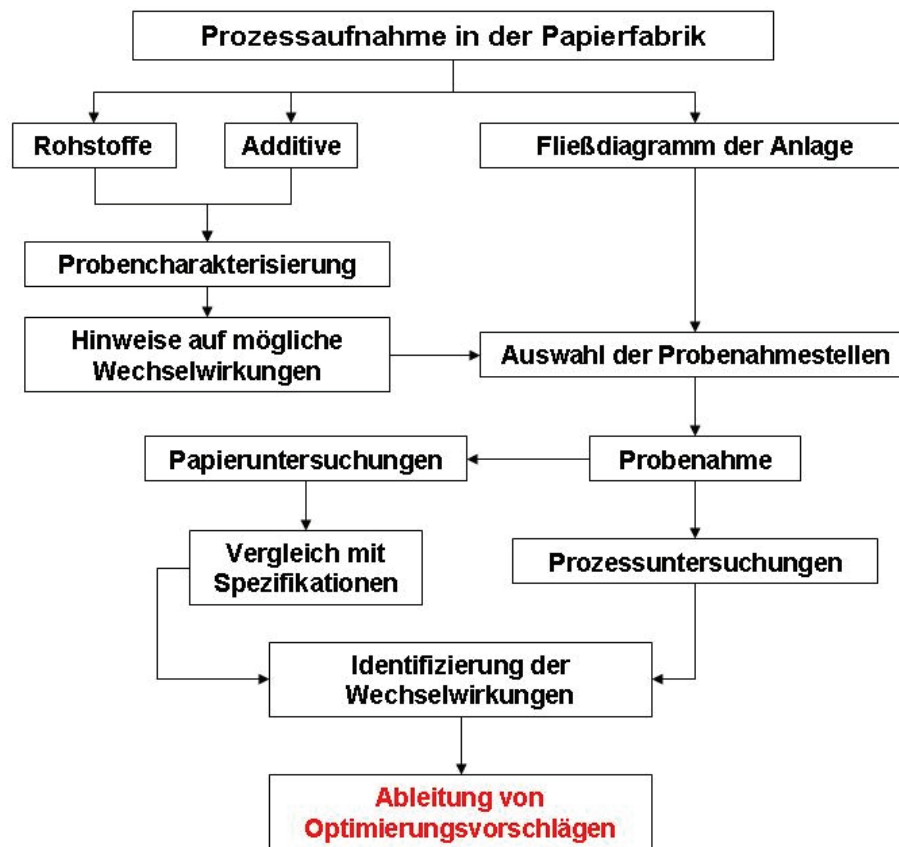


Abbildung 62: Fließdiagramm: Vorgehensweise bei Prozessanalysen

6 Schlussfolgerungen

Fazit

Bei den Untersuchungen wurden Wechselwirkungen der eingesetzten chemischen Additive identifiziert und quantifiziert. Durch die analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde ein vertieftes Verständnis der zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen erarbeitet. Der Nutzen für die Papierwirtschaft besteht in der Möglichkeit, mögliche negative Wechselwirkungen chemischer Additive bereits im Vorfeld zu erkennen und durch geeignete Maßnahmen (z. B. der Änderung von Dosierstellen und -reihenfolge) zu minimieren bzw. zu vermeiden. Damit steigt u. a. die Effizienz des Leimungsmiteleinsatzes. Die Additivkosten können reduziert bzw. die Papiereigenschaften bei gleichem Preis verbessert werden. Bei speziellen Qualitäten können u. U. bestimmte geforderte Leimungsgrade durch die angestrebten Verbesserungen erst erzielt werden.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse konnte eine Wechselwirkungsmatrix für die untersuchten Additive erstellt werden. In den Forschungsarbeiten wurden Parameter herausgestellt, die beim Einsatz von synthetischen Leimungsmitteln, optischen Aufhellern und Retentionsmitteln auf die Papierqualität Einfluss nehmen.

Die Forschungsergebnisse erweitern insgesamt die Kenntnisse zu Wirkungsweisen von Additivsystemen in Realanlagen. Zu den zu Grunde liegenden Wirkmechanismen konnten wesentliche Aussagen getroffen werden. In weiteren Fällen wurden Hypothesen formuliert, die in fortführenden Forschungsarbeiten zu verifizieren sind, um das Potential zu weiteren Optimierungsmaßnahmen in der Praxis der Papierherstellung nutzen zu können.

7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Kostenbeispiele Durch eine Minderung negativer Wechselwirkungen zwischen Leimungsmitteln und anderen Additiven steigt die Effizienz des Leimungsmittelleinsatzes. Additivkosten können reduziert werden. Allein eine Einsparung von 5 % des Leimungsmittels führt bei einem Einsatz von z. B. 14 kg Handelsware (2,50 €/kg) pro Tonne Papier oder Pappe in einem mittleren Unternehmen, das 50.000 t/a produziert, zu einer Einsparung von 88.000 €/a. Bei speziellen Qualitäten können bestimmte geforderte Leimungsgrade durch die angestrebten Verbesserungen erst erzielt werden.

Können auf Grundlage der Forschungserkenntnisse Ablagerungen bereits durch bewusste Additivauswahl ausgeschlossen werden, hat dies entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Papiererzeugungsanlage und die Qualität des produzierten Papiers. Kann etwa die Produktivität (Zeit mit Gutproduktion im Verhältnis zu möglicher Produktionszeit), die üblicherweise im Bereich 85 – 92 % liegt, um 0,5 % erhöht werden, entspricht dies bei 50.000 t/a und einem Deckungsbeitrag von 200 €/t einer Umsatzsteigerung von 50.000 €/a.

Nutzenaspekte Kleine und mittlere Unternehmen der Papierindustrie verfügen über sehr begrenzte eigene Forschungs- und Entwicklungskapazitäten und überantworten das komplexe Thema der Additivauswahl häufig zu großen Teilen auf die Additivlieferanten. Allgemein gültige Erkenntnisse zur Verträglichkeit und Effizienz von Additiven und die damit einhergehende Transparenz ermöglichen den KMU der Papierindustrie, das Additivregime verstärkt selbst zu übernehmen und effiziente Lösungen zu identifizieren. Angesichts des Anteils der Wet-End-Additive an den Herstellungskosten ist dies von erheblicher Bedeutung für ihre Wettbewerbsfähigkeit.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen kann zudem der von kmU geprägte Sektor Analytik-Dienstleister profitieren. Hierdurch können Routine-Analysenmethoden zur Bestimmung von spezifischen Wechselwirkungsproblemen von Papieradditiven erarbeitet werden. Folglich können die in der Papierindustrie anfallenden Probenmaterialien schnell und kostengünstig durch diese kleinen und mittleren Unternehmen analysiert werden.

Vernachlässigte Zusammenhänge Verpackungspapiere, speziell Pappe und Karton, sind in der deutschen Papierindustrie ein Segment, das stark durch kleine und mittelständische Unternehmen repräsentiert ist. Der Leimungsgrad ist für diese Papiere häufig ein zentrales Qualitätsmerkmal. Ein weiteres typisch klein- und mittelständiges Segment ist die Herstellung von Spezialpapieren. Auch diese Produkte sind zumeist geleimt. Oft werden sie zusätzlich optisch aufgehellt. Sortenbezogen werden hohe

Anforderungen an das Zusammenspiel der Wet-End-Additive gestellt, um spezielle Produkteigenschaften zu erzielen.

Die Erfahrungen aus den Industriekontakten in vorliegendem Forschungsvorhaben zeigen, dass der Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Additiven derzeit oft vernachlässigt wird. Dadurch können die Produktqualität beeinträchtigt sein und Mindererlöse resultieren. Bereits durch die Transparenz der Zusammenhänge schaffen die Forschungserkenntnisse einen Nutzen für betroffene kleine und mittlere Unternehmen.

Effizienzsteigerung kleinerer Papierfabriken

Gerade für kleine und mittlere Unternehmen ist die erarbeitete Transparenz im Optimierungsfeld Leimung – Retention – Optischer Aufheller von großer Bedeutung. Kleine und mittelständische Unternehmen verkaufen ihre Produkte häufig über ganz spezielle aufwändige Qualitäten und sind zu ständigen Produktivitätsverbesserungen und Kosteneinsparungen gezwungen. Die Forschungsergebnisse tragen zur wirtschaftlichen Stärkung dieser kmU bei. Die umfassende Kenntnis der für die Papiererzeugung grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den Additiven und die vorgelegte Systematik zur Optimierung kommen der Effizienz auch kleinerer Papiermaschinen zugute.

Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt für die kleinen und mittleren Unternehmen ist die Vermeidung von Ablagerungen, die durch unerwünschte Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Trotz Produktverbesserungen in den letzten Jahren führen die synthetischen Leimungsmittel ASA und AKD immer wieder zu Ablagerungen, und damit zu Anlagenausfällen, zeitaufwändigen Bahnabrissen, Reinigungsaufwand und zu mangelhafter Produktqualität.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Reinhard Grenz
Tel. 089/12146-272
Reinhard.Grenz@ptspaper.de

Frank Brüning
Tel. 089/12146-497
Frank.Bruening@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

8 Literaturverzeichnis

- 1 KLEEMANN S.G.
Chemical additives: Functionally essential and ecologically beneficial (part III): Introduction and systematic approach
Professional Papermaking = (2007), 6 – 9
- 2 WEIGL J.
Stand und Perspektiven des Einsatzes von Leimungsmitteln in der Papier-, Karton- und Pappenerzeugung
Vortrag beim PTS-Seminar „Wet End-Prozesse, Modul 3: Optimierung der Leimung“,
03.05. – 04.05.2004
- 3 NICHOLASS J.
Wet end interactions and effect on synthetic size response
PIRA International Conference Proceedings (2003), 295 – 303
- 4 VARNELL D., HOFFMAN J. und VAN DE KUIL L.
Enhancing AKD sizing
PIRA International Conference Proceedings (2003), 255 – 294
- 5 WIPUTRI Y., MODGI S. und ENGLEZOS P.
Evaluating interactions of different additives in a papermaking system using statistical design of experiments
Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC) (2007),
C49 – C53
- 6 KOTILA P. und MATULA J.
Immediate and efficient mixing of wet end additives close to PM headbox
Asian Paper: New Applied Technology Conference 2006 – Conference Proceedings, S. 7
- 7 PETERSEN D.
Hydrophobierung durch Harzleim, Paraffine und synthetische Leimungsmittel
Vortrag beim PTS-Seminar „Einführung in die Papiererzeugung, Modul 3: Wirkung und optimaler Einsatz chemischer Additive“, 08.10. – 09.10.2008
- 8 CHAMP S. und Ettl R.
The dynamics of alkyl ketene dimer (AKD) retention
5th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Montreal (2003)
- 9 MOORMANN-SCHMITZ A.
Retentionssysteme
Vortrag beim PTS-Seminar „Einführung in die Papiererzeugung, Modul 3: Wirkung und optimaler Einsatz chemischer Additive“, 08.10. – 09.10.2008
- 10 KREUTZER K.P.
Farbstoffe und optische Aufheller
Vortrag beim PTS-Seminar „Einführung in die Papiererzeugung, Modul 3: Wirkung und optimaler Einsatz chemischer Additive“, 08.10. – 09.10.2008
- 11 BACKFOLK K., EKLUND D. UND ROSENHOLM J.B.
Determinating the interactions between FWA and water-soluble polymers
Vortrag beim PTS Symposium „Grenzflächenchemie“ (2001)

- 12 HEADRICK G. und COVARRUBIAS R.M.
New proprietary organic coagulant for high bright OBA applications
2007 TAPPI Papermakers and PIMA International Leadership Conference, S. 43
- 13 COVARRUBIAS R.M. und HEADRICK G.A.
New advances in wet end chemistry for high bright OBA applications
Annual Meeting of the Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC) (2007),
A89 – A93
- 14 PETERSEN D. und STELLINGWERF B.
Einfluss der Stärkemedifizierung auf die Wirkung von synthetischen Leimungsmitteln
Vortrag beim PTS-Symposium „Einsatz von Stärke bei der Papiererzeugung“, 09. – 10.11.2000
- 15 KING K.
Synergistic Effects from Performance Chemicals
Solutions (2004), 45 – 47
- 16 HOFFMANN J.
Wechselwirkung von Leimungssystemen mit anderen Papieradditiven
Vortrag beim PTS-Seminar „Wet End-Prozesse, Modul 3: Optimierung der Leimung“,
03.05. – 04.05.2004
- 17 GLIESE T.
Wechselwirkungen
Wochenblatt für Papierfabrikation 131 (2003), 337 – 340
- 18 KÖTH M.
Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung
eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen
Dissertation TU Darmstadt, Fachbereich Chemie (2001)
- 19 WANG Y.-L., CAO Z.-L. und WANG Y.-Z.
Study on dynamic interaction between liquid and paper by ultrasonic transmission
Chung-kuo Tsao Chih/China Pulp and Paper 26 (2007), 7 – 10
- 20 PLEW P.
Nachweis synthetischer Leimungsmittel im Papiererzeugungsprozess mittels NIR-Technik
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 17/2001
- 21 N.N.
European Market Statistics for Paper Chemicals
European Paper Chemicals Group (EPCG) , 2007