

» NEUE WERKSTOFFE / » VERPACKUNGEN / » PRINTPRODUKTE / » RESSOURCENEFFIZIENZ

## PTS-FORSCHUNGSBERICHT IK-MF10046

ENTWICKLUNG EINES STÄRKE-CELLULOSE-VERBUNDES ZUR NUTZUNG  
DER SYNERGIEEFFEKTE BEI DER PAPIERERZEUGUNG

## Titel

# Entwicklung eines Stärke-Cellulose-Verbundes zur Nutzung der Synergieeffekte bei der Papiererzeugung

Dipl.-Ing. B. Kießler, MSc. T. Arndt

## Inhalt

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Zusammenfassung.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Abstract .....</b>	<b>5</b>
<b>3 Einleitung.....</b>	<b>7</b>
<b>4 Material und Methoden .....</b>	<b>9</b>
<b>5 Auswahl und Herstellung von MFC-Produkten in Eigenentwicklung und Charakterisierung.....</b>	<b>13</b>
<b>6 Einsatz von armierten Stärke-Verbunden in der Masse.....</b>	<b>15</b>
6.1 Laborblattbildung für den Einsatz der armierten Stärke-Verbunde in der Masse und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften .....	15
6.2 Pilot-Papiermaschinenversuche mit optimierten Masse-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften.....	19
<b>7 Einsatz von armierten Stärke-Verbunden auf der Oberfläche.....</b>	<b>21</b>
7.1 Laborversuche für den Einsatz der armierten Stärke-Verbunde auf der Oberfläche/ Strich und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften .....	21
7.2 Technikums-Leimpresenversuche mit optimierten Oberflächen-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften.....	23
7.3 Labor/Technikums-Streichversuche mit optimierten Oberflächen-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften .....	27
<b>8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....</b>	<b>28</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>30</b>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>Bedeutung</b>
APS	Ammoniumperoxodisulfat
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
FG	Faserstoffgemisch
GCC	natürliches Calciumcarbonat
GE-Rechte	Gemeinsame Erfinder-Rechte
KS	Kartoffelstärke
MD	Mittelwert
MFC	Mikrofibrilläre Cellulose
modMS	modifizierte Maisstärke
MS	Maisstärke
MW	Mikrowelle
PTS	Papiertechnische Stiftung
SC	superkalandriert
SCT	Streifenstauchwiderstand
SR	Schopper Riegler
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TG	Trockengehalt
TZ	Trockenzylinder
WS	Weizenstärke
1T	ein Teil
10T	zehn Teile

## 1 Zusammenfassung

---

**Thema** Entwicklung eines Stärke-Cellulose-Verbundes zur Nutzung der Synergieeffekte bei der Papiererzeugung

---

**Ziel des Projektes** Ziel des Forschungsvorhabens war die Armierung von Stärke mittels mikrofibrillärer Cellulose (MFC), um das Potenzial zur Festigkeitssteigerung im Masseinsatz und in der Oberfläche zu erhöhen. Es sollte untersucht werden, wie die zu erwartenden Synergieeffekte von Stärke und MFC zur Reduzierung der Flächenmassen und zur Erhöhung des Füllstoffanteils in grafischen Papieren und Verpackungspapieren genutzt werden können.

---

**Ergebnisse zum Einsatz in der Masse** Innerhalb des Forschungsvorhabens konnte für den Einsatz von armierten Stärke-Verbunden in der Masse gezeigt werden, dass die Armierung der Stärke in füllstoffhaltigen Faserstoffsystemen zu deutlich höheren Spaltfestigkeiten führen kann. Der Grund hierfür wird in der besseren strukturellen und ladungsinduzierten Verankerung vorrangig der Kaolinpartikel mit MFC gesehen. Für den Einsatz in der Masse sind MFC-Produkte mit geringer anionischer Ladung als Verbundkomponente von Vorteil, da die anionische Ladung der MFC im Verbund mit kationischer Stärke zu elektrostatischer Wirkungsminderung und zur Verschlechterung der Retention führt.

---

**Ergebnisse zum Einsatz in der Oberfläche** Die Untersuchungen zum Einsatz von armierten Stärke-Verbunden auf der Oberfläche zeigten einen Einfluss der angewendeten Aufbereitungstechnologie auf das zu erreichende Festigkeitspotenzial im Papier. Die gemeinsame Jetkochung und der gemeinsame Abbau der Stärke unter Anwesenheit von MFC konnten zu leichten Festigkeitssteigerungen der mit hoch abgebauten Stärke-MFC-Leimen oberflächenbehandelten Papieren führen. Beim Zusatz von MFC zu Stärkestreichformulierungen wurden bei den damit gestrichenen Papieren höhere Biegesteifigkeiten erreicht als bei den Papieren mit ausschließlichem Stärkestreich.

Die armierten Stärkeleime wiesen bei gleicher Feststoffkonzentration deutlich höhere Viskositäten auf. Sie unterschieden sich im Vergleich zu reinen Stärkeleimen mit gleichem molekularem Abbau aber nicht in ihrem Penetrationsverhalten und somit nicht im Stärkeauftrag aufs Papier. Aufgrund der relativ geringen Feststoffkonzentration der hergestellten MFC-Produkte ergaben sich bezogen auf das Mischungsverhältnis zur Stärke für den Oberflächeneinsatz und bezüglich des zu erreichenden Feststoffgehaltes in der Streichfarbenrezeptur gewisse Einsatzgrenzen.

---

---

**Schlussfolgerungen**

Die durchgeführten Untersuchungen zum Wirkmechanismus und zu den Synergieeffekten von Stärke-MFC-Verbunden dienten dem besseren Verständnis der bestehenden Wechselwirkungen zwischen Stärke und MFC im Verbund und deren Auswirkungen auf das Festigkeitspotenzial im Papier. Es wurde gezeigt, dass für die verschiedenen Einsatzgebiete der Stärke bei der Papierherstellung die MFC-Armierung durchaus Vorteile bringen kann.

---

**Danksagung**

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens MF 100046 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung und Entwicklung bei Wachstumsträgern in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm Gesellschaft für Qualitätssicherung und Technologie mbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

---

## 2 Abstract

---

**Theme** Development of a starch cellulose composite for utilizing synergy effects in the papermaking process

---

**Project objective** The objective of the research project was to reinforce starch by means of microfibrillated cellulose (MFC) to enhance the potential for strength improvement when used as internal sizing and as surface sizing. Work will be carried out with a view to determining how the synergistic effects of starch and MFC can be utilised to reduce grammages and increase the share of filler in graphic paper and packaging paper.

The use of the newly developed product, i.e. a “reinforced starch composite”, is seen as both internal sizing and surface sizing in the field of paper production.

---

**Wet-end results** Within the scope of the research project, it was possible to demonstrate that starch reinforcement in filler-containing pulp systems can produce significantly higher ply bond strength when reinforced starch composites are used in internal sizing. The reason for this is seen in the improved structural and charge-induced anchoring of primarily the kaolin particles with MFC. As far as internal sizing is concerned, MFC products with a low anionic charge are advantageous as composite components, since the anionic charge of the MFC when combined with the cationic starch brings about a reduction in electrostatic action and deterioration in retention.

---

**Surface results** Studies on the use of reinforced starch composites in surface sizing reveal that the technology used to prepare the composites has an impact on the strength potential to be achieved in the paper. Jointly jet-cooking and jointly degrading the starch in the presence of MFC can result in slight increases in the strength of the paper that is surface-sized with highly degraded starch-MFC glues. When MFC was added to coating starch formulations, higher bending stiffness values were achieved with the paper that was coated with these formulations than with paper that had been coated with a starch coating only.

The reinforced starch glues exhibit significantly higher viscosities at the same solids concentration. When compared to pure starch glues with the same molecular degradation, however, they do not differ in their penetration behaviour nor do they differ in the application of starch to the paper. Based on the relatively low solids concentration of the MFC products produced, there are certain limitations, depending on the mixing ratio compared to the starch, to their use as surface sizing as well as in the coating colour formulation with respect to the strength values to be achieved.

---

---

**Conclusions**

The studies that were conducted on the mechanism of action and on the synergistic effects of starch-MFC composites served for a better understanding of the existing interactions between starch and MFC in the composite and their impacts on the strength potential in the paper. It was demonstrated that MFC reinforcement is quite capable of bringing about advantages for the various fields of starch application in papermaking.

---

**Acknowledgement**

The research project MF 100046 was funded by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" based on the decision of the German Parliament and carried out under the umbrella of Euro-Norm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

We would also like to express our thanks to the paper mill and supplier companies for supporting project performance.

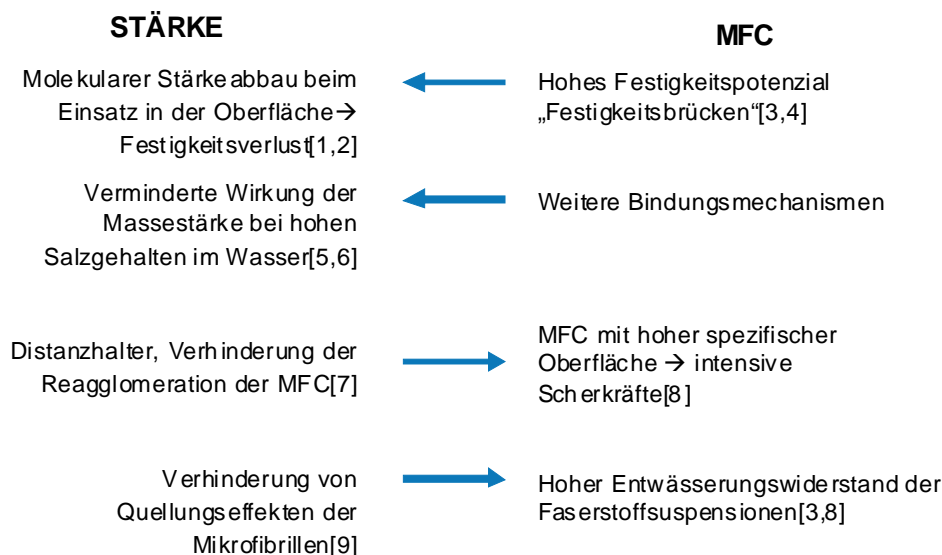
---

### 3 Einleitung

#### Innovation durch Nutzung der Synergieeffekte

Stärke als Einzelkomponente dient in vielen Einsatzgebieten bei der Herstellung und Verarbeitung von Papier als preiswertes und wirkungsvolles Additiv. Sie wird daher in der Papierindustrie in hoher Vielfalt an Modifizierungsformen angeboten und eingesetzt. Unzweifelhaft ist auch die Möglichkeit der Steigerung von Festigkeit und Steifigkeit durch den Zusatz mikrofibrillierter Cellulose-Produkte. Die Innovation liegt in der Nutzung der Synergieeffekte der beiden Komponenten Stärke und mikrofibrillierte Cellulose (MFC) durch ihre Wirkung im Verbund. Durch die Armierung der Stärke wurden folgende Synergieeffekte angenommen, d.h. die Kompensation der negativen Effekte der Einzelkomponenten:

Abb. 1 Zu erwartende Synergieeffekte der Stärke und MFC im Verbund



Die Quellen sind in der Abb.1 beispielhaft angegeben.

#### Herstellung von MFC

Bei der Erzeugung von MFC sind in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt worden, wie zum Beispiel die Entwicklung eines Produktionsverfahrens für Nano-Cellulosepulver am schweizerischen Forschungsinstitut Empa [10]. Weiterhin haben die Firmen BASF, Ludwigshafen, und Zelfo Technology GmbH, Frankfurt, ein Abkommen zur Übertragung von GE-Rechten für die neueste Zelfo-Verfahrenstechnologie zur effizienten und kostengünstigen Herstellung mikrofibrillierter Cellulose unterzeichnet [11]. Die Erzeugung von MFC wird derzeit realisiert durch eine Prozessführung in 3 Stufen:

1. Erhöhung der Zugänglichkeit der Faserwand mittels konventioneller Zellstoffmahlung
2. Hydrolytischer Abbau amorpher Bereiche (sauer, alkalisch-oxidativ oder enzymatisch)
3. Auflösen der Faserwandstruktur in Fibrillen durch Energieeintrag, wie intensive Scherung durch Grinder, Homogenisatoren, Mikrofluidizer, Rotor-Stator



---

<b>Herstellung von MFC</b>	Im Ergebnis dieser Behandlung entstehen wässrige, fibrilläre Celluloseassoziate hoher Viskosität, z.B. in Form eines pastösen Gels. Besonders die Gestaltung des dritten Prozessschrittes beeinflusst die Qualität der MFC bezüglich fibrillärer Struktur und Reaktivität. Er ist allerdings mit einem hohen Energieeintrag verbunden, der durch eine gezielte Vorbehandlung (2. Prozessschritt) verringert werden kann. Eine neue Vorbehandlungsmethode [12 ] zeigt Wege auf, um den Energiebedarf und die Anzahl der Durchläufe im dritten Prozessschritt noch weiter zu senken, was allerdings einem höheren Einsatz von Chemikalien entgegensteht.
<b>MFC in Eigenherstellung</b>	Diese Aktivitäten zeigen die hohe Erwartungshaltung in Bezug auf den Einsatz von MFC u.a. auch bei der Herstellung von Papier-, Karton- und Hygieneprodukten. Derzeit ist das Angebot an marktfähigen MFC-Erzeugnissen aber noch relativ gering. Deshalb lag ein Schwerpunkt dieses Vorhabens in der Eigenherstellung und Charakterisierung von MFC-Produkten mit unterschiedlichem Eigenschaftsspektrum. Durch Variation der Schritte 2. Vorbehandlung und 3. Intensive Scherung wurden für dieses Vorhaben MFC-Erzeugnisse hergestellt, die sich in Struktur und spezifischer Ladungsmenge deutlich voneinander unterscheiden.
<b>Entwicklung einer Mischtechnologie für den Einsatz von Stärke und MFC im Verbund</b>	Die Aufbereitung von Stärke erfolgt in den Papierfabriken meistens mittels Jetkochung. Für die Entwicklung einer spezifischen Mischtechnologie zur Herstellung von geeigneten Stärke-MFC-Verbunden muss auch der wirtschaftliche Aspekt in Betracht gezogen werden. Es standen somit die Fragen: Inwieweit kann die herkömmliche Stärkeaufbereitungstechnologie für die Herstellung von Armierter Stärke genutzt werden? Welche zusätzlichen Mischaggregate sind eventuell notwendig, um Armierter Stärke-Verbunde mit hoher Dispersität herzustellen? Welcher MFC-Zugabeort ist sinnvoll?
<b>Forschungsziel</b>	Ziel des beantragten Forschungsprojektes war somit <ul style="list-style-type: none"><li>➤ die Entwicklung eines innovativen Stärkeverbundes durch Armierung mit mikrofibrillierter Cellulose (MFC) für die Herstellung von grafischen und Spezialpapieren sowie Verpackungspapieren</li><li>➤ das Schaffen eines hohen Einsparpotenzials bezüglich des Faserrohstoffeinsatzes bzw. Ersatz von wertvollem Faserrohstoff durch einen höheren Anteil an Füllstoffen ohne Festigkeitsverlust</li></ul> Die Anwendung für das neu entwickelte Produkt „Armierter Stärke-Verbund“ wird bei der Papiererzeugung in der Masse und auf der Oberfläche gesehen.

---

## 4 Material und Methoden

### Eingesetzte Rohstoffe für die Herstellung der Stärke-MFC-Verbunde

Die *Tab. 1* und *Tab. 2* geben einen Überblick über die eingesetzten Rohstoffe zur Herstellung von Stärke-MFC-Verbunde. In der *Tab. 1* sind die verwendeten MFC-Sorten mit der Art der Vorbehandlung und Homogenisierung aufgeführt. Den größten Teil an MFC-Sorten (*kursiv* gekennzeichnet) bilden die in der PTS hergestellten Produkte. Die *Tab. 2* zeigt die für dieses Forschungsvorhaben verwendeten Stärken, die sich je nach Einsatzzweck in Sorte und Derivatisierungsgrad unterscheiden.

*Tab. 1 Überblick über die verwendeten MFC-Produkte*

Bezeichnung	Vorbehandlung	Homogenisierung
<i>MFC 1</i>	<i>TEMPO-Oxidation ohne Mahlung</i>	<i>Rotor/Stator</i>
<i>MFC 2</i>	<i>Endoglucanase + Mahlung</i>	<i>Rotor/Stator</i>
<i>MFC 3</i>	<i>Endoglucanase + Mahlung</i>	<i>Grinder</i>
<i>MFC 4</i>	<i>Mahlung</i>	<i>unbekannt</i>
<i>MFC 5</i>	<i>Endoglucanase + Mahlung</i>	<i>Homogenisator</i>
<i>MFC 6</i>	<i>Endoglucanase + Mahlung</i>	<i>Rotor/Stator + Microfluidizer</i>

*Tab. 2 Überblick über die eingesetzten Stärken*

Bezeichnung	Bemerkung	Derivatisierungsgrad
KS	native Kartoffelstärke	
WS	native Weizenstärke	
MS	native Maisstärke	
KS 0,03	kationische Kartoffelstärke	0,03
KS 0,048	kationische Kartoffelstärke	0,048
MS 0,03	kationische Maisstärke	0,03
modMS	modifizierte Maisstärke CFilm TCF 07311	unbekannt

**Charakterisierung der Stärke, Faserstoffe, MFC-Sorten und Stärke-MFC-Verbunde**

Die Methoden zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Stärke-MFC-Verbunde sind in der *Tab. 3* aufgeführt.

*Tab. 3 Charakterisierung der Stärke, Faserstoffe, MFC-Produkte und Verbunde*

<b>Merkmal</b>	<b>Prüfvorschrift / Messgerät</b>
Faserlängenverteilung	Gerätevorschrift FIBERLAB 3.0
Fibrillenmorphologie	RasterElektronenMikroskopie REM
Fibrillenmorphologie	KEYENCE-Digital-Lichtmikroskop
spezifische Ladungsmenge	Polyelektrolyttitration mittels Müttek PCD-03
Grenzviskositätszahl (GVZ)	ISO 5351
Gesamtladung	TAPPI T 237
Oszillationrheometrie	Gerätevorschrift Bohlin Instruments
Brookfield-Viskosität	Gerätevorschrift Brookfield DV-I+
Verkleisterungsverhalten	Gerätevorschrift Brabender
Molmassenverteilung	SEC-MALLS (Dritteistung)
pH	pH-Meter WTW
Leitfähigkeit	Messgerät WTW Tetra Con

**Faserstoffe, Wasser und Füllstoffe für den Einsatz in der Masse**

Die Laborblattbildungen und der Technikumsversuch an der Pilotpapiermaschine für den Einsatz der Armierten Stärke in der Masse wurden mit unterschiedlichen Faserstoffen durchgeführt. Sie sind in der *Tab. 4* aufgelistet. Für die Untersuchungen zum Einfluss der Leitfähigkeit des Wassers auf die Wirksamkeit der Armierten Stärke wurde zum Vergleich mit Leitungswasser ein Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  hergestellt. Für die Labor- und Technikumsversuche im Füllstoff haltigen Faserstoffsystem dienten die in der *Tab. 4* aufgeführten Füllstoffe.

*Tab. 4 Überblick über verwendete Faserstoffe, Wasser und Füllstoffe*

<b>Faserstoff- Bez.</b>	<b>Herkunft / Bemerkung</b>
HW21	Eukalyptus-Sulfatzellstoff / Kurzfaser, SR 21
HW39	Eukalyptus-Sulfatzellstoff / Kurzfaser, SR 39
SW22	Kiefer/Fichte-Sulfatzellstoff / Langfaser, SR 22
SW26	Kiefer/Fichte-Sulfatzellstoff / Langfaser, SR 26
FG30	Faserstoffgemisch aus 85%Kurzfaser+15%Langfaser; SR 30 (TEC)
<b>Wasser- Bez.</b>	<b>Bemerkung</b>
LW	Leitungswasser
MW 3000	Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (eingestellt mit $\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{CaCl}_2$ )
<b>Füllstoff- Bez.</b>	<b>Bemerkung</b>
GCC	Kalziumkarbonat Hydrocarb 60
Kaolin	Kaolin CF 78 R

---

**Aufbereitung der Stärke und Stärke-MFC-Verbunde für den Einsatz in der Masse**

Die Aufbereitung der Stärken bzw. Stärke-MFC-Verbunde für den labortechnischen Einsatz in der Masse erfolgte in der Mikrowelle (MW). Dabei wurden zwei Varianten näher untersucht.

- Variante 1: Kochung von Stärke und mikrofibrillärer Cellulose in einer Mikrowelle; anschließend 1 min Homogenisierung mittels Ultra-Turrax
- Variante 2: Kochung der Stärke in einer Mikrowelle; Zugabe der mikrofibrillärer Cellulose in die heiße Stärkelösung und anschließend 1 min. Homogenisierung mittels Ultra-Turrax

Die gemeinsame Aufbereitung der Stärken bzw. Stärke-MFC-Verbunde für die Pilotpapiermaschinenversuche erfolgte in der Jetkochanlage im Technikum der PTS-Heidenau.

---

**Laborblattbildung**

Die Laborblattbildung erfolgte im Rapid-Köthen gemäß DIN EN ISO 5269-2.

---

**Kleintechnische Papiererzeugung für den Einsatz in der Masse**

Die kleintechnische Papiererzeugung mit dem Einsatz von Armierter Stärke in der Masse erfolgte im Technikum auf der Pilotpapiermaschine der PTS Heidenau.

---

**Suspensions-eigenschaften zum Einsatz in der Masse**

In den *Tab. 5* und *Tab. 6* sind die Suspensions- und Papiereigenschaften für den Einsatz in der Masse aufgelistet.

*Tab. 5 Suspensionseigenschaften zum Einsatz in der Masse*

Merkmale	Prüfvorschrift
Entwässerungswiderstand SR	DIN EN ISO 5267 - 1
Entwässerungswiderstand DFS	Gerätevorschrift Müttek DFS-03
Zetapotenzial	Gerätevorschrift Müttek SZP-06
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DEV H 41 DIN 38 409 T 41

---

**Papiereigenschaften zum Einsatz in der Masse**

*Tab. 6 Papiereigenschaften zum Einsatz in der Masse*

Merkmale	Prüfvorschrift
Flächenbezogene Masse	DIN EN ISO 536
spezifisches Volumen	DIN EN ISO 534
Bruchkraft	DIN EN ISO 1942-2
Berstfestigkeit für Papier	DIN EN ISO 2758
Spaltarbeit (Scott-Bond)	TAPPI T 569
Glührückstand	DIN 54 370
Stärkegehalt im Papier	PTS-Methode RH 23/09

---

### Verwendete Rohpapiere für den Einsatz auf der Oberfläche / Strich

Die für den Oberflächenauftrag verwendeten Rohpapiere sind der *Tab. 7* zu entnehmen.

*Tab. 7 Rohpapiere für den Einsatz auf der Oberfläche/ Strich*

Bezeichnung	Bemerkung
WST	Wellenstoff-Rohpapier; 100 g/m <sup>2</sup>
WD	Werkdruck-Rohpapier; 90 g/m <sup>2</sup>
SP	Silk-Rohpapier; 83 g/m <sup>2</sup>

### Aufbereitung der Stärke und Stärke-MFC-Verbunde für den Einsatz in der Oberfläche / Strich

Die Aufbereitung der Stärke und Stärke-MFC-Verbunde erfolgte für den Oberflächenauftrag in der Jetkochanlage im Technikum der PTS Heidenau. Diese Anlage lässt eine nahezu 100%ige Übertragbarkeit auf Bedingungen, wie sie in Papierfabriken vorzufinden sind, zu. Als Abbaureagenz zur Einstellung unterschiedlicher Molmassen der Stärke wurde Ammoniumperoxodisulfat (APS) verwendet. Es wurden Ultra-Turrax und Rotor-Stator-Maschine als weitere Misch-Aggregate zur Herstellung von armierten Stärkelösungen eingesetzt.

Die Aufbereitung der Stärke und Stärke-MFC-Verbunde für die Anwendung im Strich erfolgte direkt im Brabender.

### Oberflächen-auftrag mittels Handrakel und Leimpresse

Laborversuche zum Oberflächenauftrag erfolgten mittels Handrakel. Die behandelten Papiere wurden anschließend 2 min bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

Die Stärke-MFC-Streichversuche wurden am Labor-Curtain-Coater durchgeführt.

Die Technikumsversuche mit optimierten Oberflächenvarianten wurden auf der Technikums-Leimpresse durchgeführt. In der *Abb. 2* sind die wichtigsten Daten der Leimpresenversuche zusammengefasst.

*Abb. 2 Maschinenparameter der Leimpresse und des Trockenzylinders*

#### Oberflächenauftrag mittels Tec-Leimpresse im Bogenbetrieb

Temp. Leimlösung: 50°C  
Geschwindigkeit: 60 m/min  
Anpressdruck: 3,5 bar

#### Trocknung auf dem Trockenzylinder

Temperatur: 130°C  
Geschwindigkeit: 5 m/min  
Anz. Trockendurchl.: 3x; davon 1x mit zylinderseitig aufgelegtem Silikonpapier

#### Rohpapier

24h vorklimatisiert bei rel. Feuchte von 80% bei Temperatur von 30°C



**Herstellung von Stärke-MFC-Folien**

Um weitere Aussagen zur Steifigkeit bzw. zum E-Modul von Stärke-MFC-Verbunden zu erhalten wurden aus Stärke mit unterschiedlichem MFC-Armierungsgrad mittels Blade Folien hergestellt. Diese Folien wurden bezüglich Dicke vermessen und mittels einer dynamisch-mechanischer Analyse(DMA) analysiert, um den Armierungseffekt der MFC in der Stärke zu bewerten.

**Papiereigenschaften zum Einsatz in der Oberfläche / Strich**

Die Papiereigenschaften zum Einsatz von Armierter Stärke in der Oberfläche / Strich sind in der *Tab. 8* aufgelistet.

*Tab. 8 Papiereigenschaften für den Einsatz auf der Oberfläche/ Strich*

<b>Merkmal</b>	<b>Prüfvorschrift</b>
Flächenbezogene Masse	DIN EN ISO 536
Bruchkraft	DIN EN ISO 1942-2
Berstfestigkeit für Papier	DIN ISO 2758
Streifenstauchwiderstand (SCT)	DIN 54 518
Biegesteifigkeit nach Resonanzlängenverfahren	DIN 53 123-1
Rupffestigkeit	Prüfbau-Probendruckgerät
Bruchkraft vor und nach Falzung/ Falzfestigkeit	Methode nach Bansa-Hofer
Elastizitätsmodul	DMA
Stärkegehalt im Papier/ Stärkeauftrag	PTS-Methode RH 23/09
Stärkeverteilung in z-Richtung	Mikrotomschnitt+Jodanfärbung
Penetrationsverhalten mittels Ultraschall	Gerätevorschrift emtec-PDA

## 5 Auswahl und Herstellung von MFC-Produkten in Eigenentwicklung und Charakterisierung

**Herstellung und Charakterisierung von MFC-Produkten**

Ziel der Herstellung PTS eigener MFC-Produkte war die Erweiterung des Anwendungsspektrums. Voraussetzung für eine effektive Herstellung von MFC ist die Vorbehandlung des Ausgangszellstoffes. Der Chemiezellstoff wurde zum einen enzymatisch und mechanisch vorbehandelt (FST2) und zum anderen wurde das Verfahren der TEMPO-Oxidation (FST1) für die Vorbehandlung genutzt. Es wurden dabei Dosiermenge und Reaktionszeit variiert. Wie aus der *Tab. 9* ersichtlich, unterscheiden sich die beiden behandelten Faserstoffe in der Gesamtladung deutlich voneinander. Diese vorbehandelten Faserstoffe wurden im dritten Prozessschritt mit verschiedenen Werkzeugen zu MFC-Produkten mit unterschiedlichem Eigenschaftsspektrum verarbeitet. In der *Tab. 9* sind sowohl von PTS eigener Herstellung (*kursiv*) als auch von den beiden handelsüblichen Produkten die spezifischen Ladungsmengen mittels Polyelektrolyttitration aufgeführt.

**Gesamtladung und spezifische Ladungsmenge**

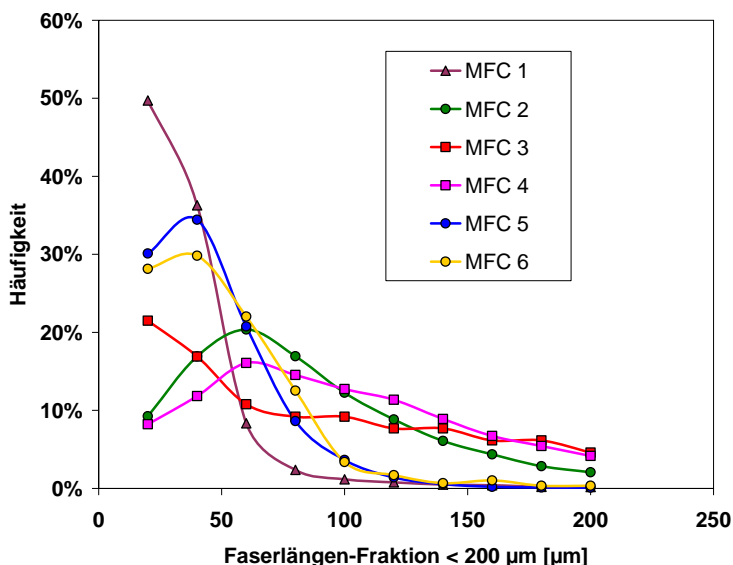
Tab. 9 Charakterisierung der Faserstoffe und MFC-Produkte anhand der Gesamtladung und der spezifischen Ladungsmenge

Bezeichnung	Vorbehandlung	Homogenisierung	Gesamtladung COOH [mmol/kg]	spez. Ladungsmenge [mmol/kg]
FST 1 (nach TEMPO-Oxidation) FST 2 (nach Endoglucanase)	Refiner		1267 18	
MFC 1	TEMPO-Oxidation ohne Mahlung	Rotor/Stator		150
MFC 2	Endoglucanase + Mahlung	Rotor/Stator		12
MFC 3	Endoglucanase + Mahlung	Grinder		30
MFC 4	unbekannt	unbekannt		14
MFC 5	Endoglucanase + Mahlung	Homogenisator		16
MFC 6	Endoglucanase + Mahlung	Rotor/Stator + Microfluidizer		6

**Fasercharakterisierung mittels FiberLab**

Das breite Eigenschaftsspektrum wird ebenfalls aus der Faserfeindiagnostik in der Abb. 3 ersichtlich. Die Darstellung zeigt die prozentuale Häufigkeit in Abhängigkeit von den Faserlängenfraktionen < 200µm von allen hergestellten bzw. eingesetzten MFC-Produkten.

Abb. 3 Faserfeindiagnostik aller verwendeten MFC-Produkte

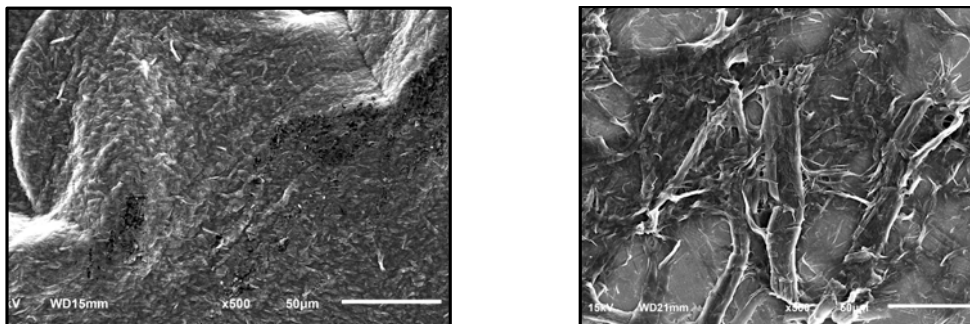


**Mikroskopische Fasercharakterisierung**

Grundsätzlich ist zu sagen, dass die TEMPO-Oxidation als Vorbehandlungsstufe zu molekular stark abgebauten Produkten führt, die nach der Homogenisierung mittels Rotor/ Stator-Maschine (MFC1) in Form von sehr homogenen und feinen Einzelstrukturen vorliegen, die hoch anionisch geladen sind. Im Gegensatz dazu ist das Größenspektrum nach einer enzymatischen und mechanischen Vorbehandlung deutlich heterogener mit netzwerkartigen Fibrillen (MFC2). Die mikroskopischen Aufnahmen der beiden MFC-Produkte in Abb. 4 verdeutlichen diese Aussagen. In beiden Fällen ist die Suspension aber nicht gelartig, wie es typisch ist für Produkte nach einer Hochdruckhomogenisierung.

### Optimierung der Herstellung von MFC-Produkten

Abb. 4 Mikroskopische Aufnahmen von unterschiedlich vorbehandelter MFC (links MFC1 und rechts MFC2) nach 87 Rotor-Stator-Durchläufen



Anhand der Faserfeindiagnostik und Mikroskopie wurde die Anzahl an Rotor/Stator-Durchläufen, die für die MFC-Herstellung notwendig sind, ermittelt. Die TEMPO-oxidierte MFC zeigte schon nach 20 Durchläufen keine wesentliche Veränderung in der Fibrillenmorphologie wohingegen bei der enzymatisch vorbehandelten MFC auch noch nach 87 Durchläufen Faserrestbestandteile im MFC-Produkt erkennbar waren.

## 6 Einsatz von armierten Stärke-Verbunden in der Masse

### 6.1 Laborblattbildung für den Einsatz der armierten Stärke-Verbunde in der Masse und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften

#### Synergieeffekt Entwässerung

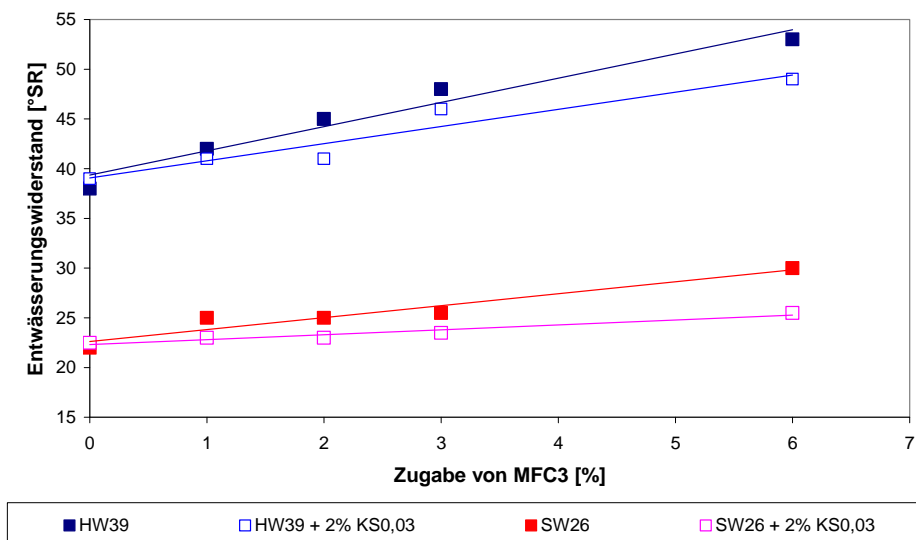
Kationische Stärke dient beim Einsatz in der Masse nicht allein als Trockenverfestigungsmittel sondern unterstützt außerdem Retention und Entwässerungsverhalten im Papierherstellungsprozess. Es ist zu erwarten, dass der Einsatz von Stärke und MFC im Verbund die negative Wirkung auf den Entwässerungswiderstand, die bei alleiniger Zugabe von MFC zur Faserstoffsuspension auftritt, kompensiert.

Die nachfolgende Abb. 5 bestätigt diesen Synergieeffekt der verbesserten Entwässerung. Am Beispiel zweier verschiedener Faserstoffgrundlagen wurde der Entwässerungswiderstand in Abhängigkeit von der MFC-Zugabe sowohl einzeln als auch im Verbund mit kationischer Kartoffelstärke dargestellt.



### Entwässerungsverhalten durch Armierung

Abb. 5 Entwässerungswiderstand in Abhängigkeit von der MFC-Zugabe



### Einfluss der spez. Ladungsmenge der MFC auf Stärkeretention und Festigkeit

Abhängig von den angewandten Vorbehandlungs- und Homogenisierungsstufen besitzen die in diesem Forschungsvorhaben eingesetzten MFC-Produkte unterschiedlich hohen anionischen Ladungscharakter. Für die Anwendung in der Masse werden hauptsächlich kationische Stärken zur Festigkeitssteigerung eingesetzt. Die aus beiden Komponenten hergestellten Verbunde haben somit je nach MFC-Sorte und Mischungsverhältnis ein geringeres kationisches Ladungspotenzial bis hin zur Umladung. Die Abb. 6 zeigt den Vergleich der sich einstellenden Ladungsmengen bei steigendem Mischungsverhältnis von Stärke zu der TEMPO-oxidativ vorbehandelten MFC1 und der enzymatisch-mechanisch vorbehandelten MFC2. Die dadurch verringerte Adsorption der Stärke an die Faser durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingt negative Auswirkungen auf die Gesamtretention und die Festigkeitsentwicklung im Papier. In der Abb.7 sind Bruchkraft und Stärkeretention in Abhängigkeit von dem Stärke-MFC-Mischungsverhältnis unter Verwendung von den zwei unterschiedlich anionisch geladenen MFC-Produkten dargestellt.

**Einfluss der spez. Ladungsmenge der MFC auf Stärkeretention und Festigkeit**

Abb. 6 Spezifische Ladungsmenge der Verbunde in Abhängigkeit von MFC-Sorte und Mischungsverhältnis

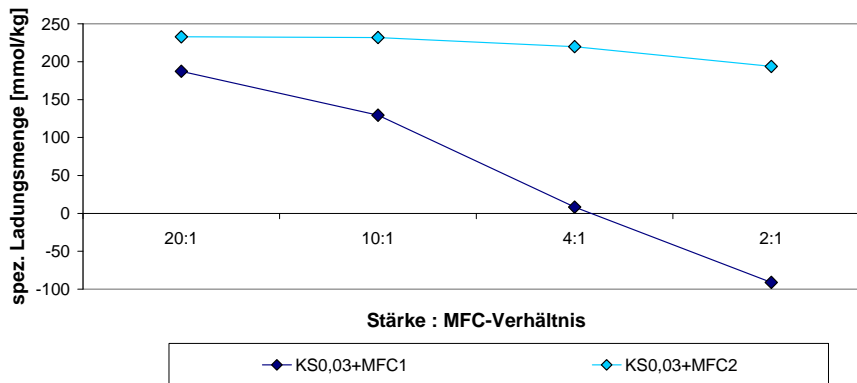
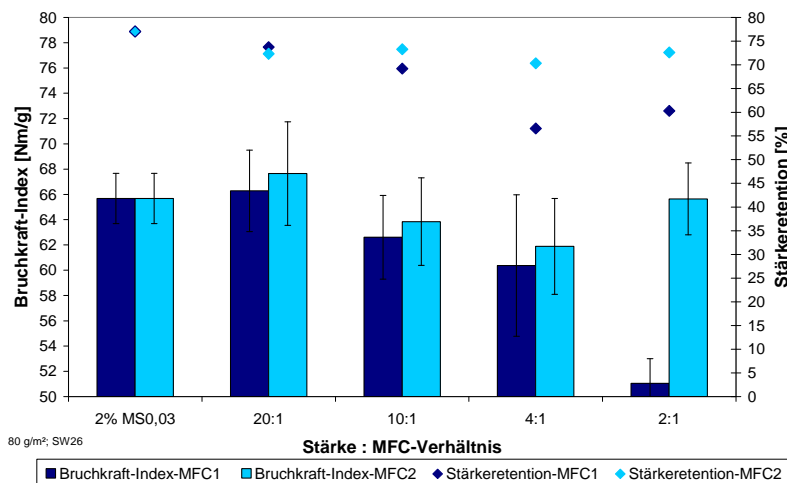


Abb. 7 Bruchkraft und Stärkeretention in Abhängigkeit von MFC-Sorte und Mischungsverhältnis



Die hoch anionisch geladene MFC1 bewirkt mit steigendem Zugabemengenverhältnis eine deutliche Verschlechterung der Stärkeretention, was sich auch in den Festigkeiten im Laborblatt widerspiegelt. In der Abb.7 ist der Bruchkraft-Index beispielhaft als Festigkeitseigenschaft dargestellt. Die steigende Armierung der Stärke mit MFC2 hingegen zeigt nur einen geringfügigen Rückgang der Stärkeretention unabhängig vom Mischungsverhältnis.

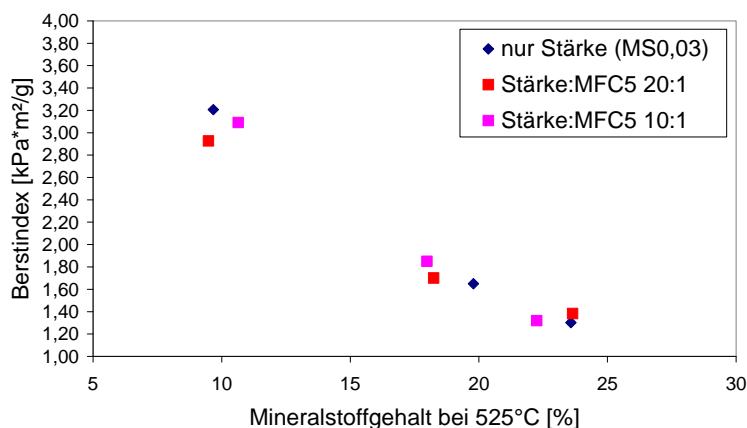
Eine hohe anionische Ladung der MFC führt im Verbund mit kationischer Stärke zu elektrostatischer Wirkungsminderung. Für den Einsatz in der Masse sind MFC-Produkte mit geringer anionischer Ladung als Verbundkomponente von Vorteil.

### Festigkeits- entwicklung im Füllstoff haltigen Faserstoff- system

Eine Zielstellung dieses Vorhabens war die Schaffung eines hohen Einsparpotenzials durch Ersatz von wertvollem Faserrohstoff durch einen höheren Anteil an Füllstoffen ohne Festigkeitsverlust.

Es wurden zahlreiche Laborblattbildungsversuche unter Variation von Faserstoffgrundlage, MFC-Sorte und Mischungsverhältnis Stärke zu MFC in Zusammenhang mit unterschiedlich hohem Füllstoffeintrag durchgeführt. Angelehnt an SC-Papieren dienten als Füllstoffe eine Mischung aus 60% GCC und 40% Kaolin. Die Zugabe der Stärke bzw. Stärke-MFC-Verbunde erfolgte im Dickstoff. Das Füllstoffgemisch wurde blattweise im Dünnstoff kurz vor der Blattbildung zugegeben. In der Abb. 8 ist der Berstindex in Abhängigkeit vom Mineralstoffgehalt der Papiere dargestellt. Mit steigendem Mineralstoffgehalt nimmt der Berstindex unabhängig vom Mischungsverhältnis ab.

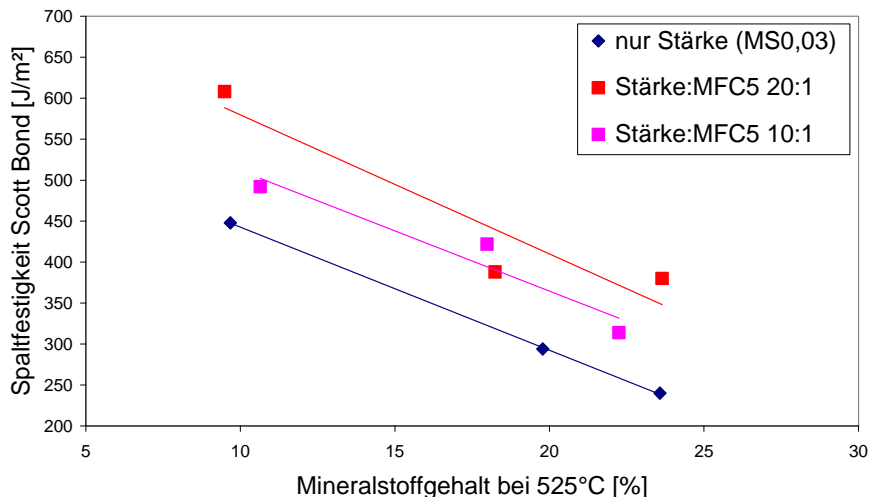
Abb. 8 Berstindex in Abhängigkeit vom Mineralstoffgehalt beim Einsatz von Stärke und Stärke-MFC-Verbunden



Anders verhält sich die dynamische Festigkeit in z-Richtung. In der Abb. 9 zeigt sich eine deutliche Verbesserung der Spaltfestigkeit Scott Bond beim Einsatz von armierter Stärke im Vergleich zum alleinigen Stärkeinsatz. Die bessere Verankerung der Füllstoffe im Fasernetzwerk durch armierte Stärke kommt hier zum tragen. Damit wären durch den relativ hohen Spaltfestigkeitsgewinn ein Ersatz von mindestens 5% Faserrohstoff durch Füllstoff bei gleichem Scott Bond möglich.

**Festigkeits-  
entwicklung im  
Füllstoff haltigen  
Faserstoff-  
system**

Abb. 9 Spaltfestigkeit in Abhängigkeit vom Mineralstoffgehalt beim Einsatz von Stärke und Stärke-MFC-Verbunden



**6.2 Pilot-Papiermaschinenversuche mit optimierten Masse-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften**

**Versuchsplanung**

Die Tab. 10 gibt einen Überblick über eingesetzte Rohstoffe, Dosiermenge und Stärke-MFC-Mischungsverhältnis des Pilot-Papiermaschinenversuchs zum Einsatz von armerter Stärke in der Masse. Zur Nachstellung einer Papiersorte aus dem grafischen Sektor diente ein Faserstoffgemisch aus 85% Kurzfasern und 15% Langfasern mit einem SR-Wert von 30° (FG30). Die drei Füllstoffgehalte wurden mit GCC eingestellt. Alle Varianten wurden mit Zugabe von 0,015% Retentionsmittel durchgeführt. Es wurde eine Grammaturn von 80 g/m² angestrebt. Versuchs begleitend fand die Bestimmung der relevanten Wet-end-Parameter statt. Von den auf der Pilot-Papiermaschine gefertigten Papieren wurden die sortenspezifischen Festigkeitseigenschaften bestimmt.

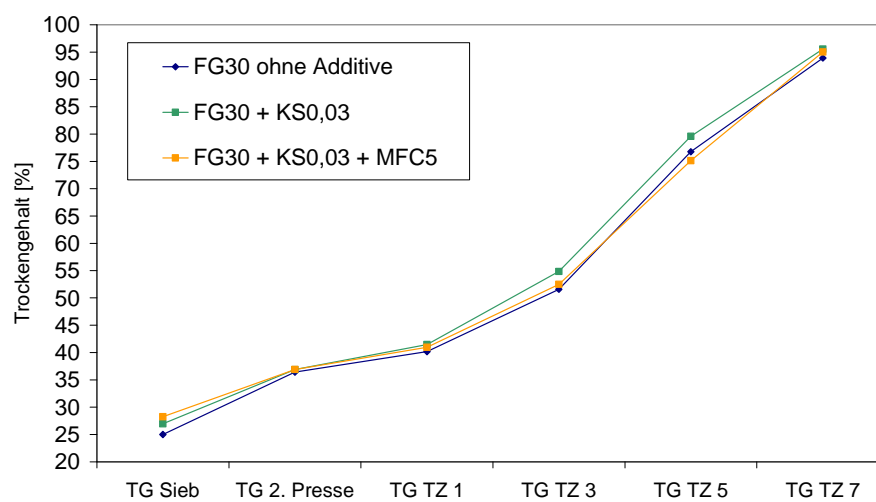
Tab. 10 Eingesetzte Rohstoffe, Dosiermenge und Stärke-MFC-Mischungsverhältnis des Pilot-Papiermaschinenversuchs

Stärke	MFC	Dosierung zum FG30 [%]	Stärke:MFC-Verhältnis	Soll-Füllstoff-Gehalt [%]
nur Faserstoff				10
nur Faserstoff				20
nur Faserstoff				30
KS 0,03		1,5	nur Stärke	10
KS 0,03		1,5	nur Stärke	20
KS 0,03		1,5	nur Stärke	30
KS 0,03	MFC5	1,5	15:1	10
KS 0,03	MFC5	1,5	15:1	20
KS 0,03	MFC5	1,5	15:1	30

### Entwässerungsverhalten

Anhand der in der Abb. 10 dargestellten Trockenkurven, angefangen am Sieb bis zum Trockenzyylinder 7 (TZ 7), lassen sich Aussagen zum Entwässerungsverhalten der einzelnen Faserstoffsuspensions-Varianten treffen. Aus der Abb. 10 ist ersichtlich, dass die alleinige Zugabe von kationischer Kartoffelstärke im Vergleich zum Faserstoffgemisch mit Stärke-MFC-Zugabe und dem reinen Faserstoffgemisch ein geringfügig schnelleres Entwässerungsverhalten zeigt.

Abb. 10 Trockengehalt in Abhängigkeit von dem Trocknungselement der verschiedenen Varianten

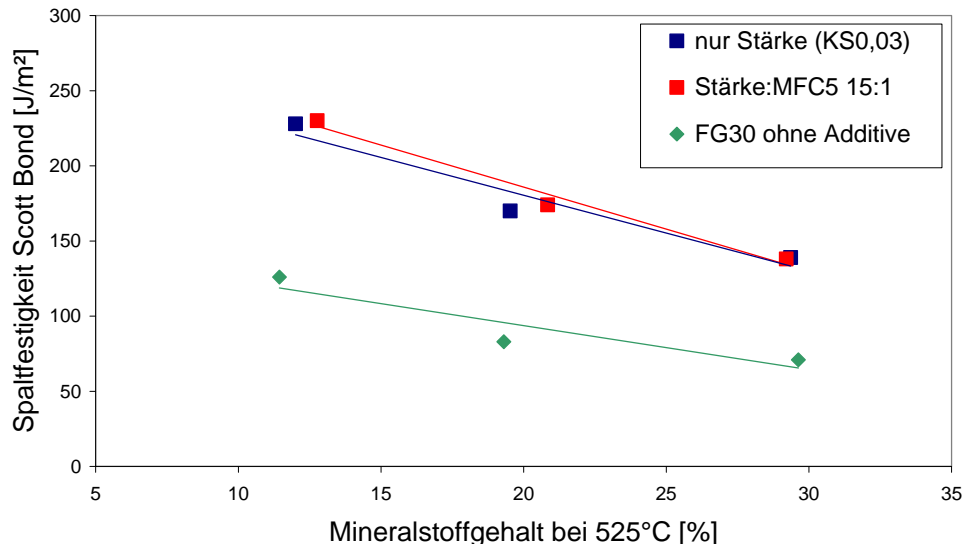


### Festigkeitsentwicklung im Papier

Aus der Abb. 11 ist ersichtlich, dass die mit MFC-Zusatz in den Laborversuchen erzielten Festigkeitssteigerungen des Parameters Scott Bond bei den Pilot-Papiermaschinenversuchen nicht bestätigt werden können. Es lassen sich keine Unterschiede zwischen alleiniger Stärkezugabe und Stärke-MFC-Zugabe zur Faserstoffsuspension erkennen. Für die verbesserte Verankerung des Füllstoffes im Fasergefüge durch armierte Stärke spielt wahrscheinlich auch die Art und Ladung des Füllstoffes eine Rolle. Die Technikumsversuche wurden mit 100% Kalziumkarbonat als Füllstoffzusatz durchgeführt, in den Laborversuchen wurde eine Mischung aus Kaolin und Kalziumkarbonat verwendet.

### Scott Bond in Abhängigkeit vom Mineralstoffgehalt

Abb. 11 Spaltfestigkeit in Abhängigkeit vom Mineralstoffgehalt der Pilot-Papiermaschinenversuche



## 7 Einsatz von armierten Stärke-Verbunden auf der Oberfläche

### 7.1 Laborversuche für den Einsatz der armierten Stärke-Verbunde auf der Oberfläche/ Strich und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften

#### Wirkmechanismus armierter Stärke auf der Oberfläche

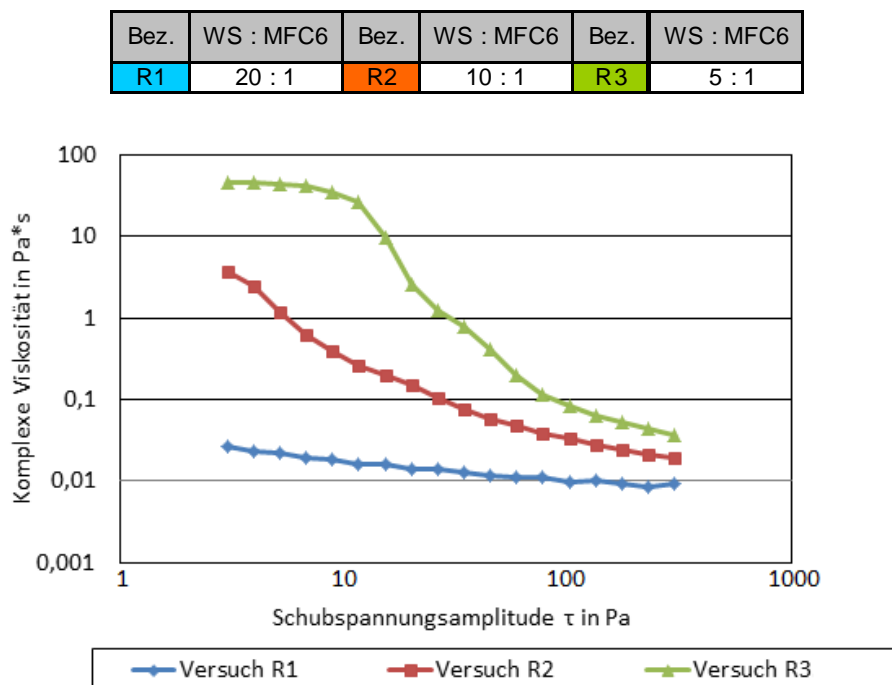
Für den Einsatz der Stärke auf der Oberfläche muss diese aufgeschlossen und zu einer Lösung mit verarbeitbarer Viskosität abgebaut werden. Dieser molekulare Abbau ist immer mit einem Bindekraftverlust verbunden. Die Armierung der Stärke mit MFC soll diesen damit verbundenen Festigkeitsverlust im Papier ausgleichen. Ziel dieses Forschungsvorhabens war u.a. Erkenntnisse zum Wirkmechanismus des armierten Stärke-Verbundes für den Einsatz auf der Oberfläche zu gewinnen und Rückschlüsse zur Entwicklung einer spezifischen Mischtechnologie zu ziehen.

#### Einfluss Mischungsverhältnis auf Viskosität

Der Aufschluss und molekulare Abbau der Stärke bzw. der armierten Stärke erfolgte im Jetkocher. Als Abbaureagenz wurde Ammoniumperoxodisulfat (APS) verwendet. In der Abb. 12 ist die komplexe Viskosität in Abhängigkeit der Schubspannungsamplitude der Stärke-MFC-Verbunde dargestellt. Dabei wurde die MFC nach der Jetkochung mit relativ hohem oxidativem Abbau in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mittels Rotor-Stator-Maschine in die Stärkelösung eingemischt und auf eine Verarbeitungskonzentration von 6,5% verdünnt und charakterisiert. Die Viskositäts-Schubspannungs-Kurven zeigen mit Zunahme des MFC-Anteils zur Stärke ein deutlich höheres Viskositätsniveau.

### Einfluss Schereinwirkung auf komplexe Viskosität

Abb. 12 Komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Schubspannungsamplitude der hergestellten Stärke-MFC-Verbunde



In der Tab. 11 sind die charakteristischen Parameter für die Stärkeanalytik dargestellt. Das hochviskose Verhalten bei Zumischung von MFC6 zur Weizenstärke zeigt sich hier anhand der Brookfield-Viskosität. Der Vergleich der mittleren Molmassen zeigt, dass die zur Einmischung der MFC zusätzliche Rotor-Stator-Behandlung der gekochten Stärke im geringen Maße zum weiteren molekularen Abbau führt. Die Charakterisierung der Stärke-MFC-Verbundlösungen, die durch nachträgliche Ultra-Turrax-Behandlung hergestellt wurden, weist im Vergleich dazu keinen Abbau der Stärke durch mechanische Scherkräfte auf. Mit beiden Herstellungsvarianten wurden stabile Stärke-MFC-Verbunde hergestellt.

Tab. 11 Charakterisierung der Stärke- bzw. armierten Stärkelösungen

Bezeichn.	Mischungsverhältnis WS : MFC6	Feststoffgehalt [%]	Viskosität bei 50°C [mPas]	Mittlere Molmasse [10 <sup>6</sup> g/mol]
R0	nur Stärke	6,73	23	2,2
R1	20 : 1	6,31	172	1,7
R2	10 : 1	6,45	330	2,1
R3	5 : 1	6,78	904	1,7

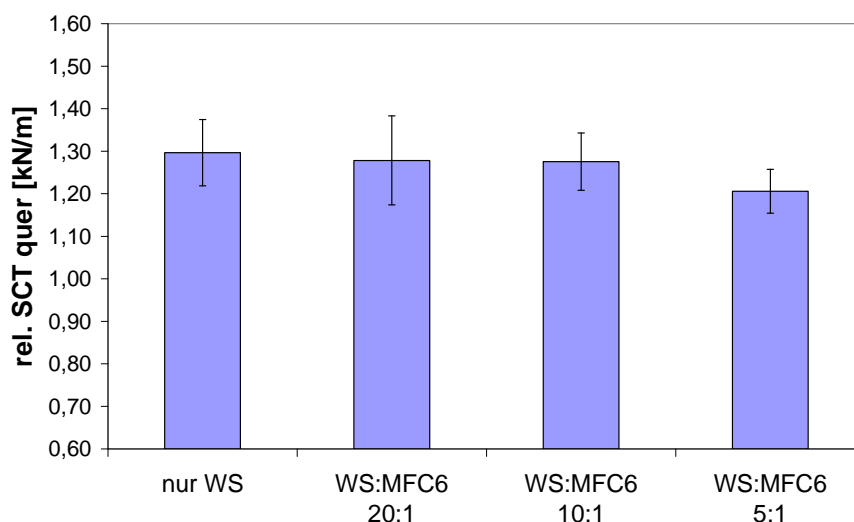
### Festigkeitsentwicklung im Papier

Die durch Rotor-Stator-Behandlung erhaltenen Stärke-MFC-Verbunde wurden mittels Rakel auf Werkdruckrohpapier aufgetragen, getrocknet und der Papierprüfung unterzogen. Am Festigkeitsparameter SCT ist in Abb. 13 der Einfluss des Mischungsverhältnisses Weizenstärke : MFC6 dargestellt. Anhand enzymatischer Hydrolyse wurde von den beleimten Papier-Varianten der aufgetragene Stärkegehalt bestimmt und mittels damit korrigiertem Flächengewicht der SCT-Wert relativiert.

### SCT von Stärke-MFC beleimten Papieren

Aus der Abb. 13 wird ersichtlich, dass sich mit zunehmender Armierung der Stärke keine höheren Festigkeiten einstellen. Ein leichter Trend zur Festigkeitsverringern mit steigendem MFC-Gehalt ist zu beobachten.

Abb. 13 Relative SCT quer in Abhängigkeit der Stärke-MFC-Verbunde mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis



## 7.2 Technikums-Leimpresenversuche mit optimierten Oberflächen-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften

### Gemeinsame Aufbereitung von Stärke und MFC im Jetkocher

Für die Verarbeitung der Stärke-MFC-Verbunde auf der Technikums-Leimpresse wurde die MFC sowohl gemeinsam mit der Stärke im Jetkocher aufgeschlossen und abgebaut (L7 – L10) als auch nachträglich mittels Ultra-Turrax in die heiße abgebaute Stärkelösung (L13 – L14) eingemischt.

Bei der gemeinsamen Aufbereitung stand die Frage, inwieweit das Vorhandensein der MFC sich auf den oxidativen Abbau auswirkt. Für die Untersuchungen wurde die 15%ige Weizenstärke-Slurry zum einen stark und zum anderen nur leicht mit APS abgebaut. In der Tab. 12 sind Viskosität und mittlere Molmasse der verschiedenen Varianten dargestellt. Die farbliche Kennzeichnung bezieht sich auf die Zuordnung der in Abb. 14 dargestellten Molmassenverteilungskurven.



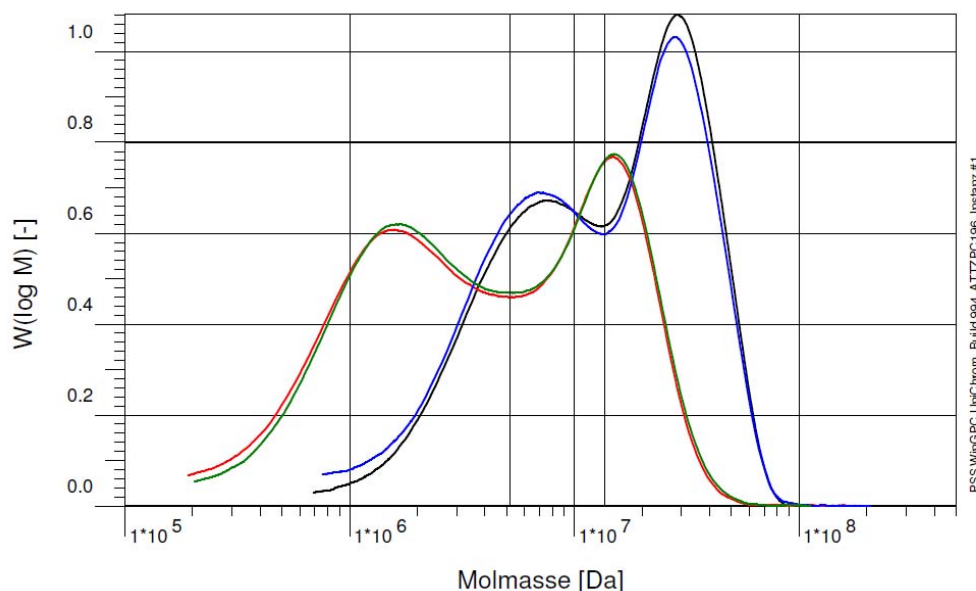
**Molekulare Charakterisierung**

Der Zusatz von MFC hat keine Auswirkung auf die mittlere Molmasse der oxidativ abgebauten Stärkeleime. Die Molmassenverteilungen von der Stärke- als auch der Stärke-MFC-Kochung sind bei gleicher APS-Zugabemenge identisch. Des Weiteren verdeutlicht die Abb. 14 die zwei unterschiedlich eingestellten Abbaugrade.

Tab. 12 Viskosität und mittlere Molmasse der Stärke- und Stärke-MFC-Leime mit unterschiedlichem Abbaugrad

Bezeichn.	Mischungsverhältnis WS : MFC5	Abbaugrad	Viskosität bei 8% und 50°C [mPas]	Mittlere Molmasse [10 <sup>6</sup> g/mol]
L7	nur Stärke	gering	89	18,7
L8	nur Stärke	hoch	43	8,2
L9	20 : 1	gering	211	18,3
L10	20 : 1	hoch	84	8,2

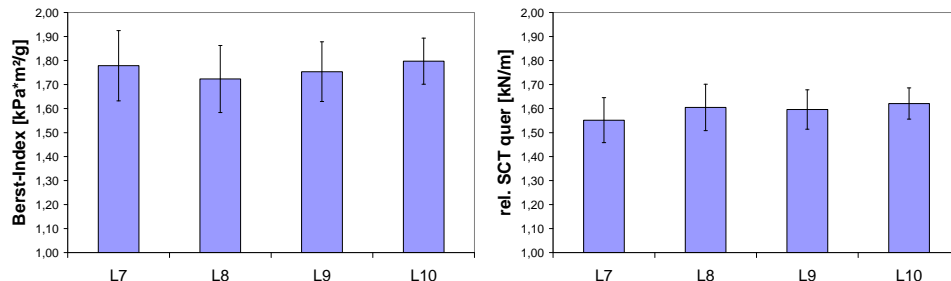
Abb. 14 Molmassenverteilungen der Stärke- und Stärke-MFC-Leime mit unterschiedlichem Abbaugrad



**Festigkeitsentwicklung der Stärke-MFC-Verbunde im Papier**

In der Abb. 15 sind die Festigkeiten Berst-Index und relativer SCT der mit den unterschiedlich abgebauten Stärke- bzw. Stärke-Verbund-Varianten beleimten Papiere dargestellt. Es lässt sich kein deutlicher Festigkeitsanstieg bei Verwendung von armierter Stärke erkennen. Es zeichnet sich allerdings ein Trend zur Festigkeitsverbesserung mit MFC verstärkten Leimlösungen ab, die einen hohen Abbaugrad aufweisen.

Abb. 15 Links: Berst-Index, rechts: relativer SCT in Abhängigkeit der aufs Papier aufgetragenen Leimlösungsvarianten



**Vergleich der beiden Aufbereitungsvarianten**

Für die Aufbereitungsvariante mit nachträglicher Zumischung der MFC wurde eine 25%ige Kartoffelstärke-Slurry mit relativ hoher APS-Zugabe im Jetkocher aufgeschlossen und abgebaut. In diese heiße Stärkelösung wurde in einem Mischungsverhältnis Stärke : MFC von 10:1 die MFC5 2min mittels Ultra-Turrax eingemischt. Vergleicht man den Einfluss der MFC anhand der beiden Aufbereitungsvarianten „gemeinsame Jetkochung (L7 – L10)“ und „nachträgliche MFC-Einmischung (L13 – L14)“ in Bezug auf die Festigkeitsentwicklung im Papier miteinander, stellt sich die gemeinsame Aufbereitungsvariante als die Günstigere heraus. Die Tab. 13 gibt einen Überblick über die mit den beiden Aufbereitungsvarianten erzielten Festigkeits- und Lösungsparameter. Grund hierfür könnte sein, dass die nachträgliche MFC-Dosierung zu weniger stabilen Verbunden durch Reagglomerieren der MFC während des Verarbeitungsprozesses auf der Leimpresse führt.

Tab. 13 Festigkeits- und Lösungsparameter der beiden Aufbereitungsvarianten zur Herstellung der Stärke-MFC-Verbunde

Bezeichn.	Aufbereitungsvariante	Mischungsverhältnis Stärke : MFC5	Abbaugrad	Viskosität bei 8% und 50°C [mPas]	Mittlere Molmasse [10 <sup>6</sup> g/mol]	Berst-Index [kPa·m²/g]	rel. SCT quer [kN/m]
L7	gemeinsame Jetkochung	nur WS	gering	89	18,7	1,78	1,55
L8		nur WS	hoch	43	8,2	1,72	1,60
L9		20 : 1	gering	211	18,3	1,75	1,60
L10		20 : 1	hoch	84	8,2	1,80	1,62
L13	nachträgl. Einmischung mittels Ultra-Turrax	nur KS	hoch	66	6,0	2,58	2,05
L14		10 : 1	hoch	236	6,0	2,47	1,95

**Einsatzgrenzen bei gemeinsamer Aufbereitung anhand des Feststoffgehaltes von MFC**

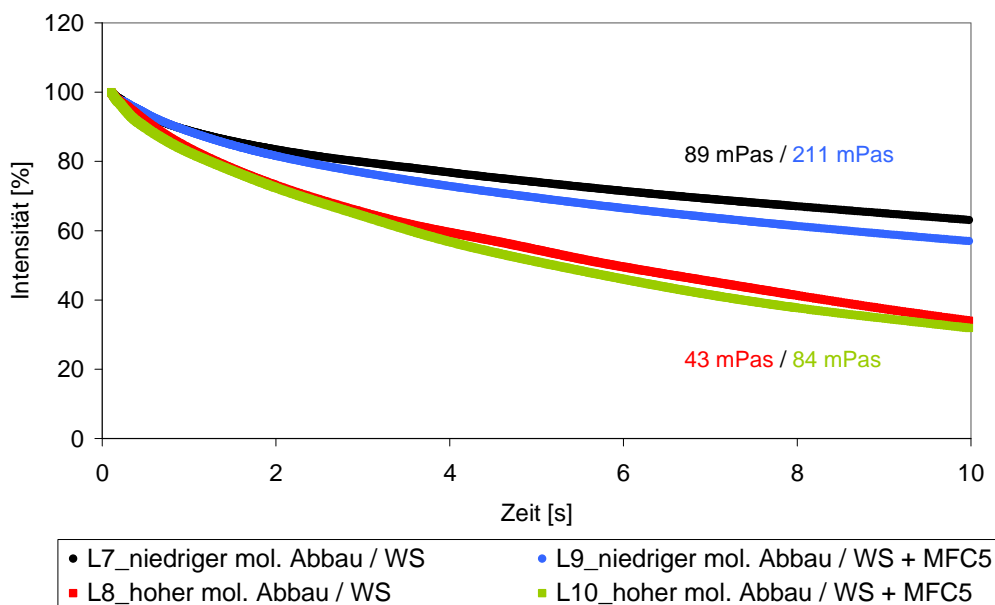
Der gemeinsamen Aufbereitung von Stärke und MFC im Jetkocher sind aufgrund der relativ niedrigen Feststoffgehalte der zur Verfügung stehenden MFC-Produkte (2% - 4,5%) dem einstellbaren Mischungsverhältnis Grenzen gesetzt. Für den Einsatz von 2%iger MFC ergibt sich bei einem 15%igen Stärkeslurry-Ansatz ein maximal mögliches Mischungsverhältnis von Stärke : MFC von 8:1 und bei einem 25%igem Stärkeslurry-Ansatz von 13:1.

**Viskositätseinfluss der Stärke-MFC-Verbunde auf das Penetrationsverhalten ins Papier**

Während für den Einsatz von armierter Stärke in der Masse die Viskosität der Stärke-MFC-Verbunde eher eine untergeordnete Rolle spielt, stellt sie für den Oberflächeneinsatz im Zusammenhang mit der mittleren Molmasse eine hauptsächliche Größe zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit auf Leim- bzw. Filmpresse dar. In der Abb. 16 ist anhand des Intensitäts-Zeit-Diagramms das dynamische Penetrationsverhalten mit den dazugehörigen Viskositäten der einzelnen Stärke- bzw. Stärke-MFC-Leime bei einer Temperatur von 50°C ins Papier dargestellt. Trotzdem die Stärke-MFC-Leime deutlich höhere Viskositäten aufweisen, zeigen sie bei gleichem molekularem Abbau annähernd das gleiche Penetrationsverhalten. Man kann davon ausgehen, dass die anionisch geladene MFC die Penetrationsfähigkeit der Stärke noch weiter unterstützt. Die relativ hohe Viskosität der Stärkeleime mit MFC-Armierung hat somit keinen negativen Einfluss auf die Penetration ins Papier. Es sind keine Probleme bei der Verarbeitung auf den Oberflächenaggregaten zu erwarten.

**Penetrationsverhalten**

Abb. 16 Penetrationsverhalten der Stärke- und Stärke-MFC-Leime mit unterschiedlichem Abbaugrad



### 7.3 Labor/Technikums-Streichversuche mit optimierten Oberflächen-Varianten und Bestimmung sortenspezifischer Eigenschaften

**Armierter Stärke als ein Bestandteil der Streichfarbe**

Eine Streichfarbenrezeptur besteht zu einem hohen Prozentsatz aus Pigmenten, die mit Hilfe von Bindern und Cobindern/ Verdicker auf der Papieroberfläche fixiert werden. Dabei wird heutzutage wieder verstärkt auf den Einsatz von Stärke als Binder bzw. Cobinder gesetzt. Für die Untersuchungen zum Einsatz von armierter Stärke im Strich wurde auf die vollständige Rezeptur handelsüblicher Streichfarben verzichtet und sich allein auf die Wirkungsweise der armierten Stärke auf sortenspezifische Eigenschaften der damit gestrichenen Papiere konzentriert. Lediglich bei der Berechnung der erreichbaren Feststoffgehalte mit armierter Stärke als Binder diente die Gesamtrezeptur für Streichfarben als Grundlage.

**Biegesteifigkeit der Stärke-MFC-Verbunde**

Für die Streichversuche auf dem Labor-Curtain-Coater wurde eine für Streichfarben handelsübliche modifizierte Maisstärke verwendet und diese mit unterschiedlichen Anteilen an MFC6 ersetzt. Die gemeinsame Aufbereitung der 30%igen Stärkeslurry mit MFC erfolgte, zusammen mit den rheologischen Untersuchungen, im Brabender. Es wurde Silk-Rohpapier mit der aufbereiteten Streichformulierung bestrichen, getrocknet und davon die relevanten Festigkeitseigenschaften bestimmt. Aus der Tab. 14 sind die Biegesteifigkeiten nach dem Resonanzlängenverfahren der einzelnen Varianten ersichtlich. Der Ersatz der Stärke durch unterschiedliche Anteile an MFC6 bewirkt eine leichte Verbesserung der Biegesteifigkeit der Papiere. Die höhere Biegesteifigkeit konnte dabei schon mit einem geringen MFC-Anteil erreicht werden.

Tab. 14 Biegesteifigkeiten der verschiedenen Streichvarianten

Biegesteifigkeit in Nmm berechnet, MD			
Rohpapier	modMS 5g	modMS+ 1T MFC6 5g	modMS + 10T MFC6 5g
0,350	0,383	0,451	0,437

**Rupffestigkeit und Falzbruchkraft der mit Stärke-MFC-Formulierungen gestrichenen Papiere**

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung der Bedruckbarkeit der gestrichenen Papiere ist die Rupffestigkeit. Mittels Prüfbau-Probedruckgerät wurden unter Variation der Druckgeschwindigkeit von den einzelnen gestrichenen Papiermustern Bedruckbarkeitstests durchgeführt. Der Zusatz von MFC zur Stärke führte zu keiner negativen Beeinflussung der Rupffestigkeit im Vergleich zu den Papieren mit ausschließlichem Stärkestrich.

Aus der Tab. 15 wird ersichtlich, dass die Armierung der Streichformulierungen mit MFC ebenfalls keinen negativen Einfluss auf die Falzbruchkraft längs und quer haben. Dabei gilt, je niedriger der Faktor für die Falzbruchkraft desto schlechter ist die Bruchkrafteigenschaft nach Falzbeanspruchung.

**Falzbruchkraft  
der mit Stärke-  
MFC-Formulierungen  
gestrichenen  
Papiere**

Tab. 15 Faktor für die Falzbruchkraft von den mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis gestrichenen Papiere

Falzbruchkraft-Faktor			
	<i>modMS 5g</i>	<i>modMS+ 1T MFC6 5g</i>	<i>modMS + 10T MFC6 5g</i>
Längs	0,81	0,79	0,79
Quer	0,96	0,96	0,93

**Erreichbare  
Feststoffgehalte  
der Streichfarben  
mit Armierung**

Hauptsächlich aus energetischen Gründen werden heutzutage Streichfarben mit hohen Feststoffgehalten bis zu 70% beispielsweise für den Offsetdruck eingesetzt. Der Einsatz von MFC armierter Stärke als Binder wirkt sich aufgrund der geringen Feststoffgehalte der MFC-Produkte nachteilig auf den Gesamtfeststoffgehalt der Streichfarbenformulierungen aus. Durch den MFC-Anteil in der Stärke werden generell niedrigere Feststoffgehalte erreicht, was einen höheren Trocknungsaufwand bedeutet.

## 8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

**MFC-Erzeugung**

Ein Gegenstand dieses Forschungsvorhabens war die Herstellung von eigenen MFC-Produkten zur Erweiterung des Anwendungsspektrums für den Einsatz der Stärke-MFC-Verbunde bei der Papierherstellung. Die wirtschaftliche Betrachtung zur Erzeugung von MFC mittels Rotor-Stator-Behandlung wurde in [13 ] ausführlich dargestellt.

**Mischtechnologie**

Für die Herstellung stabiler Stärke-MFC-Verbunde hat sich die gemeinsame Aufbereitung im Jetkocher als günstig erwiesen. Die MFC wird vor der Kochung mittels Dispermatscheibe der Stärkeslurry zugegeben. Bis auf das eventuelle Austauschen des Rühraggregates zum Einmischen der MFC entstehen den Papierfabriken keine zusätzlichen apparatetechnischen Kosten. Beim Einsatz von armierter Stärke in der Oberfläche sind der gemeinsamen Aufbereitung bezogen auf das zu erreichende Mischungsverhältnis Grenzen gesetzt. Der Abbauprozess der Stärke wird durch die Anwesenheit der MFC nicht beeinflusst.

**Anwendung der  
armierten Stärke-  
Verbunde**

Die Laborversuche zum Einsatz von Stärke-MFC-Verbunden in der Masse haben gezeigt, dass schon mit relativ geringer Armierung der Stärke in Füllstoff haltigen Faserstoffsystemen Papiere mit hohen Festigkeiten erzeugt werden können. Durch diesen Festigkeitsgewinn wäre ein Ersatz von mindestens 5% Faserrohstoff durch Füllstoff (Füllstoffmischung aus Kalziumkarbonat und Kaolin) bei gleichen Festigkeiten möglich.

Stärke-MFC-Verbundleime weisen bei gleichem Feststoffgehalt generell höhere Viskositäten auf als reine Stärkeleime. Bei der Verarbeitung der Stärke-MFC-Verbundleime auf der Leim- bzw. Filmpresse sind trotz der höheren Viskositäts-

ausbildung keine Probleme zu erwarten, da die anionisch geladene MFC die Penetrationsfähigkeit der Stärke noch weiter unterstützt. Die umfangreichen Untersuchungen zum Einsatz von armierter Stärke auf der Oberfläche zur Herstellung von Wellpappenrohpaper ergaben trotz dieses positiven Synergieeffektes keine eindeutigen Ergebnisse bezogen auf höhere Festigkeiten der damit beleimten Papiere im Vergleich zum alleinigen Stärkeauftrag. Die zum Einsatz auf der Oberfläche erhaltenen Ergebnisse lassen somit keine wirtschaftliche Betrachtung zu.

Anders sieht es beim Einsatz von armierter Stärke in Streichformulierungen aus. Schon mit relativ geringer MFC-Zugabe zur Stärkestreichfarbe konnten an den gestrichenen Papieren höhere Biegesteifigkeiten nachgewiesen werden. Der Anteil an MFC führte zu keiner Verschlechterung der Bedruckbarkeitsparameter. Betrachtet man die Ergebnisse von der wirtschaftlichen Seite, könnte dieser Effekt ausgenutzt werden, indem man durch die Herstellung von Rohpapieren mit geringeren Flächenmassen Rohstoffkosten einspart. Somit wäre auch ein höherer Strichauftrag möglich. Dem gegenüber stehen die Kosten für die zusätzliche Aufwendung an Trocknungsenergie, bedingt durch den relativ geringen Feststoffgehalt der MFC-Produkte, also derzeit noch eine Nullsummenrechnung. Durch den Einsatz von MFC-Produkten mit höherem Feststoffgehalt lassen sich bessere wirtschaftliche Ergebnisse erzielen. Die Anwendung von armierter Stärke im Pigmentstrich besitzt noch ein hohes Entwicklungspotenzial.

---

#### **Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dipl.-Ing. Birgit Kießler  
Tel. 03529 / 551-625  
[birgit.kiessler@ptspaper.de](mailto:birgit.kiessler@ptspaper.de)

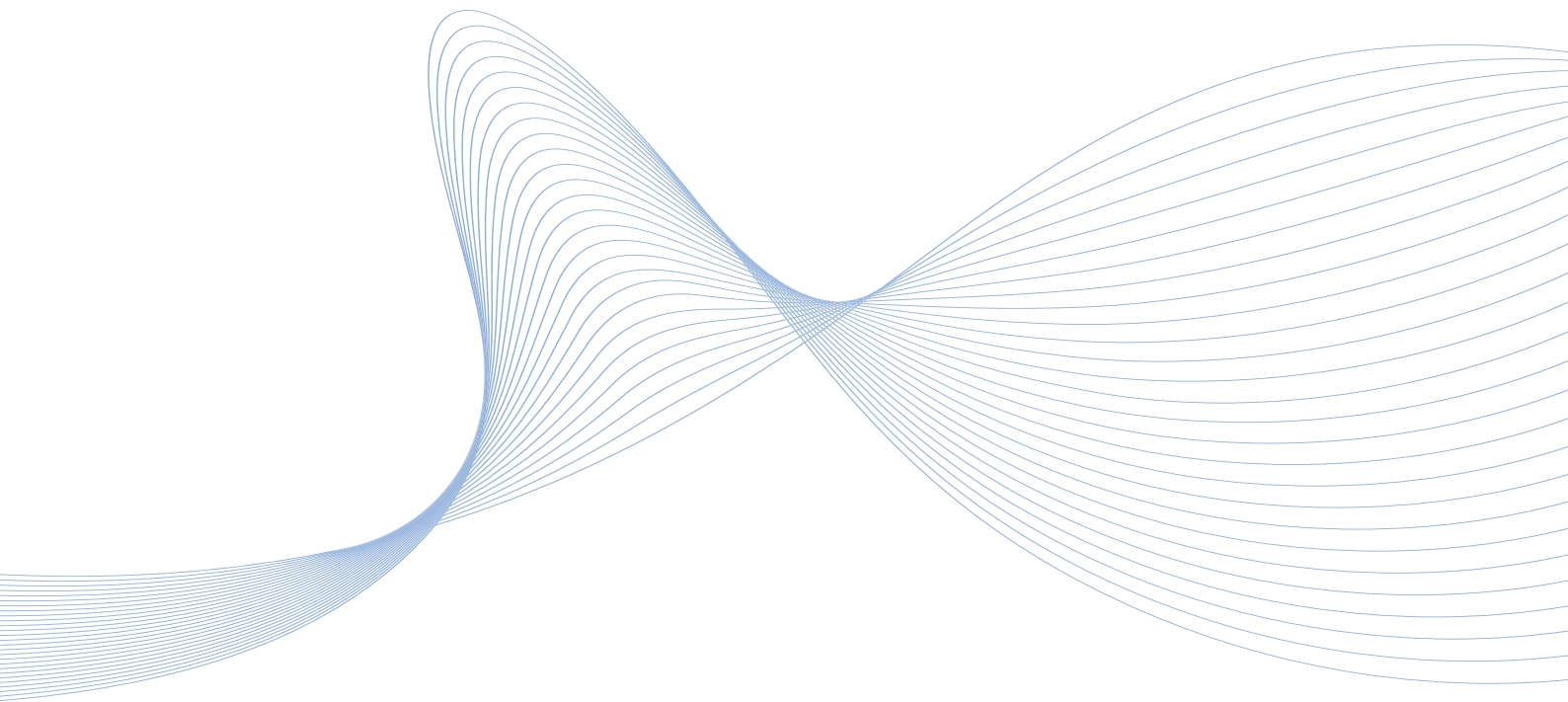
Papiertechnische Stiftung PTS  
Pirnaer Straße 37  
01809 Heidenau  
Tel. 03529 / 551-60  
Fax 03529 / 551-899  
e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)  
[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

## Literaturverzeichnis

- [1] BLECHSCHMIDT, J.  
Taschenbuch der Papiertechnik; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag; 2010; pp.409-464
- [2] RADOSTA, S.; KIEßLER, B.  
Einfluss produktimmanenter und verfahrenstechnischer Parameter beim Aufschluss und bei der Verarbeitung von Stärke für die Herstellung von oberflächengeleimtem Papier und Karton unter besonderer Berücksichtigung der Faktoren Lagerstabilität/ Retrogradation und Penetrationsverhalten; FNR FKZ 22000202; 2007
- [3] ARNDT, T.; ERHARD, K.; FIEDLER, M.; PETZOLD-WELCKE, K.; KÖTTERITZSCH, M.; HEINZE, T.  
Properties of cellulose nano-fibers and their impact on paper strength; Zellcheming Hauptversammlung 2010; Präsentation Session Zellcheming Science and Innovation 2010; Wiesbaden
- [4] SVAGAN, A.  
Bio-inspired cellulose nanocomposites and foams based on starch matrix; Doctoral Thesis; 2008; Stockholm, Schweden;
- [5] FLEER, G.J.; COHEN-STUART, M.A.; SCHEUTJENS, J.M.H.M.; COSGROVE, T.; VINCENT, B. (Eds.)  
Polymers at interfaces; Chapman & Hall, London; 1993; ISBN 0412581604; pp. 343 – 375
- [6] ULBRICH, M.; RADOSTA, S.; KIEßLER, B.; VORWERG, W.  
Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation; Starch/Stärke 2012, 64 pp. 972 - 983
- [7] ARNDT, T.; PETZOLD-WELCKE, K.  
Verbesserung der Festigkeit und Steifigkeit von Papier durch Anwendung von mikrofibrillären Cellulosestrukturen; IGF FKZ 15707BR; 2010
- [8] ARNDT, T.; MEINL, G.; ERHARD, K.  
Behaviour of cellulose fine structures in papermaking tests; Papiripar – Special issue for the COST E54 Characterisation of the fine structure and properties of papermaking fibres using new technologies 53, 2009; pp. 265 – 269
- [9] HUBBE, M.A.; HEITMANN, J.A:  
Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture; BioResources 2, No. 3; 2007; pp. 500 – 533
- [10] Neues Herstellungsverfahren für Nano-Cellulose; APR KW 45; 11.11.2011
- [11] BASF und Zelfo Technology arbeiten zusammen an mikrofibrillierter Cellulose; APR KW 07; 15.02.2013

- [12] LIIMATAINEN, H.; VISANKO, M.; SIRVIÖ, A.J.; HORMI, O.E.O.; NIINIMAKI, J.  
Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation; *BioMACROMOLECULES*; 2012, 13, pp. 1592 – 1597
- [13] ARNDT, T.; GERICKE, R.  
Kostensenkung und Eigenschaftsverbesserungen von Streichfarben durch Anwendung mikrofibrillärer Cellulosestrukturen als Streichfarben-Cobindemittel; IGF FKZ 15705; 2010





[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

**Papiertechnische Stiftung**

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899