

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

PTS-FORSCHUNGSBERICHT IK_MF 100047

POLYELEKTROLYTE ALS VISKOELASTISCHE BINDUNGSSCHICHTEN AN DER FASERWAND ALS INNOVATIVES KONZEPT ZUR ROHSTOFF- UND ENERGIEEINSPARUNG IN DER PAPIERERZEUGUNG

Titel

Polyelektrolyte als viskoelastische Bindungsschichten an der Faserwand als innovatives Konzept zur Rohstoff- und Energieeinsparung in der Papierherzeugung

M. Fiedler, N. Polikarpov, K. Erhard

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	2
2	Abstract	3
3	Einleitung.....	5
4	Versuchsdurchführung im Labormaßstab	7
5	PEM-Beschichtung im Labormaßstab	11
6	PEC-Beschichtungen im Labormaßstab.....	14
7	Konzeption der Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab.....	17
8	Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab mit anschließender Laborblattbildung ..	18
9	Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab mit anschließender Bahnbildung mit und ohne Füllstoffen auf der VPM	19
10	Verhalten beim Recycling.....	23
11	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	24

1 Zusammenfassung

Thema	Polyelektrolyte als viskoelastische Bindungsschichten an der Faserwand als innovatives Konzept zur Rohstoff- und Energieeinsparung in der Papiererzeugung
Ziel des Projektes	Ziel des Forschungsprojektes war es, die Faser-Faser-Bindung in Papier ohne die mechanische Mahlung sondern durch eine Polyelektrolytbeschichtung der Fasern zu steuern. Dazu sollten optimale Prozessbedingungen zur technischen Umsetzung vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab erarbeitet werden.
Ergebnisse	<p>Es wurden zwei Konzepte zur Fasermodifizierung durch die Polyelektrolytbeschichtung entwickelt und im kleintechnischen Maßstab getestet, die Fasermodifizierung durch der Polyelektrolyt-Multilayer- (PEM) und Polyelektrolyt-Komplex- (PEC) Anlagerung auf der Faseroberfläche. Drei Polyelektrolyt-Kombinationen wurden jeweils untersucht: kationische + anionische Stärken, Polyallylamin-Hydrochlorid + Polyacrylsäure sowie Polyamidoamin-Epichlorhydrin-(PAAE)-Nassfestharz + Carboxymethylcellulose. In Versuchen auf der Versuchspapiermaschine der PTS wurden nachfolgend PEM- und PEC-modifizierte Papiere auf Zellstoffbasis gefertigt.</p> <p>Dabei konnte die Festigkeitseigenschaften (Tensile-Index, E-Modul, Arbeitsaufnahmevermögen, Biegesteifigkeit) von Papier ohne die mechanische Mahlung und ohne deren negativen Einfluss auf der Rohdichte, das Wasserrückhaltevermögen, die Luftdurchlässigkeit sowie optische Eigenschaften gezielt erhöht werden. Durch die Reduzierung des Mahlungsprozesses lässt sich ein Einsparpotenzial bis zum 390 kWh/t elektrischer Gesamtenergie realisieren.</p>
Schlussfolgerung	<p>Das Fazit der Untersuchungen ergab, dass die Papierfabriken durch die Fasermodifizierung statt die Mahlung ihre Erzeugungskosten durch den geringeren Energieverbrauch dank der Verminderung der Mahlungskosten, Leerlaufleistung und Trocknungskosten bei gleichen Festigkeitseigenschaften senken können. In Abhängigkeit von der Art des Faserstoffes besteht ein Potenzial für die Kosteneinsparung um etwa 10 bis 20%.</p> <p>Besonders interessant sind diese Ergebnisse für kmU in den neuen Bundesländern, die keine oder geringe technologische Möglichkeiten der Mahlung haben und die die verbesserte Papiereigenschaften nur mit der PEC/PEM-Fasermodifizierung gewinnen können. Dadurch können sie ihre Wettbewerbsfähigkeit steigern und neue Marktfelder erobern.</p>

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens IK-MF 100047 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**

Polyelectrolytes as viscoelastic bonding layers on fiber walls as an innovative concept to raw material and energy saving for paper manufacture

Project objective

The objective of the research project was to control the strength of fiber-fiber interactions in paper using polyelectrolyte coating instead of mechanical refining. Optimal process conditions for the technical transfer from lab to pilot plant had to be elaborated.

Results

Two concepts of the fiber modification by polyelectrolyte coating were developed and tested in pilot plant scale, namely polyelectrolyte multilayer (PEM) and polyelectrolyte complex (PEC) coatings. Three polyelectrolyte combinations were tested, namely cationic + anionic starch, poly(allylamine hydrochloride) + poly(acrylic acid), and polyamidoamine-epichlorhydrin (PAAE) resin (wet strength agent) + carboxymethylcellulose. PEM- and PEC-modified pulp was used to manufacture papers on a pilot paper machine.

PEC/PEM-coatings provide improvement of paper mechanical properties (tensile index, E-modulus, energy absorption capacity, bending stiffness) without negative influence on bulk density, water retention, air permeability, and optical properties typical for the mechanical refining process. Besides that, the lack of the refining process leads to possible savings of up to 390 kWh/t total energy.

Conclusions

The study reveals that the application of PEM/PEC-coatings instead of mechanic refining should enable paper manufactures to reduce their production costs due to the reduced energy consumption because of declined refining, no-load power, and drying costs. Depending on the pulp type, possible savings can be as much as 10 to 20% of the total refining costs. The results should be especially interesting for small and medium enterprises which have small or no possibilities to mechanical refining and which can improve paper properties by PEC/PEM fiber modification therefore improving their competitiveness and opening new markets.

Acknowledgement

The research project IK-MF 100047 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:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

We would also like to express our thank to the involved German, French and Scandinavian companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

3 Einleitung

Papierfestigkeitsverbesserung

Die maximale Papierfestigkeit kann durch die Kombination von Einzelfaserfestigkeit mit einer Bindungsfestigkeit der Fasern untereinander erreicht werden. Die Festigkeit der Einzelfaser ist vom Rohstoff vorgegeben und kann normalerweise nicht weiter gesteigert werden. Somit liegt das Potenzial zur Festigkeitserhöhung im Papierblatt vor allem in einer Erhöhung der Bindungsanzahl und spezifischen Bindungsintensität (Bindungsstärke) der Fasern untereinander. Dazu sind entsprechend des Standes der Technik folgende Strategien möglich:

- Mahlung des Faserstoffes
- Trockenfestmittelszugabe (Stärke, synthetische Polymere, CMC)

Die Faserstoffmahlung ist ein energieintensiver Prozessschritt. Deswegen ist es hochrelevant, diese Prozessstufe durch die Anwendung von Polyelektrolyt-Beschichtungen bei der Papiererzeugung auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Polyelektrolyte-Beschichtungen

Laut der Gleichung von Langmuir, die auch grundsätzlich auf Fasern übertragbar ist, kann die Anlagerung eines Polyelektrolytes an die Faseroberfläche bis maximal zur sogenannten Sättigungskonzentration erfolgen [1]:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{c}{b + c}$$

a - Gewichtsverhältnis adsorbierte Teilchen zur Masse an Adsorbens, a_{∞} - Sättigungskonzentration, c - Konzentration, b - Stoffkonstante

Um diese Einschränkung zu überwinden, und deshalb durch eine größere Faser-Faser-Kontaktfläche bessere Festigkeitseigenschaften der gebildeten Blätter zu erreichen, sollten andere Methoden zur Fasermodifizierung weiterentwickelt werden:

- Polyelektrolyte-Multilayer-Beschichtung (PEM)
- Polyelektrolyte-Komplex-Anlagerung (PEC)

Durch mehrfache, wechselnde Anlagerung von kationischen und anionischen Polyelektrolyten an der geladenen Oberfläche von cellulosischen Fasern gelingt es diese so zu beschichten, dass ohne zu mahlen, erhebliche Papierfestigkeiten im Labor erzeugbar waren [2]. Durch die Beschichtung von Holzfasern mit Multilayern aus PAH und PAA konnten die Festigkeitseigenschaften der gebildeten Papiere erhöht werden. Mit steigender Layer-Zahl wurde der Tensile-Index sowie die Bruchdehnung erheblich erhöht [3, 4]. Ähnliche Ergebnisse in der Festigkeitssteigerung von Papieren (Steigerung des Tensile-Indexes, der Bruchdehnung und der Spaltfestigkeit) wurden auch durch die Anlagerung von kationischen und anionischen Kartoffelstärken beobachtet [5]. Arbeiten in einem Ende 2009 abgeschlossenen Vorlauforschungsprojekt der PTS bestätigten den positiven Einfluss von Poly-DADMAC und Polyesterensulfonat bzw. kationischer und anionischer Stärke auf die Papiereigenschaften [6]. Damit könnte theoretisch eine Mahlenergie von 50 - 100 kWh/t eingespart werden.

Entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte können in Wasser unlösliche kolloidale Partikeln bilden – Polyelektrolytkomplexe (PEC). Zur Beschichtung von Papierfaserstoffen können PEC grundsätzlich eingesetzt werden. Durch die Anwendung von CMC/kationisches Chitosan PEC konnte der Tensile-Index um 40% gesteigert werden [7]. Durch die Anlagerung von PAH/PAA-Komplexe auf der Oberfläche von Zellstofffasern konnte der Tensile-Index von 20 auf 40 Nm/g und die Bruchdehnung von 2 auf 4% erhöht werden [8].

Produkte im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Die im Forschungsprojekt entwickelnde PEM- und PEC-Kombinationen sind derzeit auf dem Markt nicht verfügbar. Seit 2009 wurden einige Patente, die die Anwendung von PEM bzw. PEC für die Festigkeitssteigerung beschreiben, veröffentlicht.

Anmelder	Polyelektrolyt-Komposition	
Hercules Inc	Vinylamin-haltiger Polymer + amphoter Acrylamid-haltiger Polymer	[9]
Kemira Oyj	anionischer und/oder amphoterer Polyacrylamide + kationische Stärke	[10]
Upm Kymmene Corp	Carboxymethylcellulose + kationische Stärke	[11]

Aktuelle Arbeiten an anderen Forschungsstellen [2-8] zeigen den hohen Forschungsbedarf zu dieser Thematik.

Technische Lösungen im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Die Anwendung von der PEM-, und der PEC-Anlagerung ist in den Papierfabriken noch nicht verbreitet. Alle bisher veröffentlichten Publikationen haben ein wesentliches Defizit: Es wurde kein Verfahren zur PEM-Beschichtung von Papierfasern vorgestellt, das im kleintechnischer oder industriellen Maßstab anwendbar ist. Deshalb sollten im Rahmen dieses Projektes Lösungen zur Umsetzung vorgestellt werden.

Forschungsziel	<p>Ziel des beantragten Projektes war die Erarbeitung von optimalen Prozessbedingungen zur technischen Umsetzung der Polyelektrolytbeschichtung von Papierfasern. Damit sollte nur die Faseroberfläche - und nicht der Faserquerschnitt - in ihren viskoelastischen Eigenschaften selektiv so verändert werden, dass Grenzflächenwechselwirkungen von Fasern verstärkt werden und so eine verbesserte Faser-Faser-Bindung erreicht wird. Es sollte eine Entkopplung der Festigkeitssteuerung im Papier von der mechanischen Mahlung und deren negativen Einflüssen auf E-Modul der Faser und Trocknung realisiert werden.</p> <p>Durch die Implementierung dieses energiesparenden Prozesses sollte eine Reduzierung der Herstellungskosten von Papier erreicht werden, da zukünftig auf den Prozessschritt der Mahlung zumindest teilweise verzichtet werden kann.</p> <p>Neben dem Effekt der Einsparung von Strom für Mahlung und Trocknung stand auch die zielgerichtete Eigenschaftssteuerung des Papierproduktes über Polyelektrolyt-induzierte Grenzflächeneffekte unter Erhaltung der Einzelfaserfestigkeit im Vordergrund. Das Verfahren soll die in der Mahlung unvorteilhaft beeinflussten Papiereigenschaften wie Durchreißfestigkeit, Steifigkeit, Dimensionsstabilität und spezifisches Volumen zielgerichtet einstellbar machen. Damit sollte eine Entkopplung von statischen und dynamischen Festigkeiten erreicht werden.</p>
-----------------------	--

4 Versuchsdurchführung im Labormaßstab

Faserstoffauswahl und -eigenschaften	<p>Um den Einfluss der Oberflächenladung auf die alternierende Anlagerung von Polyelektrolyten untersuchen zu können, wurden drei verschiedene gemahlene und ungemahlene Faserstoffe (Tabelle 1), die sich in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich unterschieden, für die Beschichtungsversuche herangezogen. Es wurden je ein Vertreter von Nadelholzsulfatzellstoff (NBSK), Laubholzsulfatzellstoff (BEKP) und gebleichten Hochausbeutefaserstoff (BCTMP) verwendet. Im Laufe des Projektes wurde es notwendig drei Chargen des Kurzfasierzellstoffs (KF 01, KF02 und KF03) zu verwenden. Um den Erfolg der Mehrfachbeschichtungsversuche im Vergleich zur Mahlung der Zellstoffe beurteilen zu können, wurden außerdem jeweils zwei verschiedene Mahlgrade (25 SR und 34 SR) untersucht. Der BCTMP wurde nicht gemahlen. Außerdem erfolgte zur industriellen Vergleichbarkeit mittels kationische Stärkezugabe eine Verfestigung in der Masse. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ergebnisse der Faserstoffcharakterisierung zusammengestellt.</p>
---	---

Eigenschaften von Faserstoffen

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Faserstoffe je nach Faserart deutlich. Mit zunehmender Mahlung der Zellstoffe steigt durch Fasernkürzung, Fibrillierung und Feinstoffbildung der WRV und OFL an. Die größte OFL besitzt der BCTMP aufgrund seiner Herstellungsbedingungen, ein hoher Feinstoffanteil vorhanden ist und funktionelle Gruppen am Lignin zur Ladung beitragen.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Faserstoffe

Faserstoff	Faserlänge	Durchmesser	Wandstärke	Gesamtladung	SR-Wert	OFL	WRV
	[mm]	[μm]	[μm]	[$\mu\text{eq/g}$]	[SR]	[$\mu\text{eq/g}$]	[%]
KF01	0,58	16,5	3,6	-76,7	18	-33	116
KF02	n.b.	n.b.	n.b.	-61,9	20	-27	145
KF03	n.b.	n.b.	n.b.	-	19	-27	134
KF1	0,56	16,4	3,5	-	26	-42	177
KF2	0,52	16,5	3,4	-	34	-49	192
LF0	1,03	25,4	6,7	-38,1	13	-22	115
LF1	0,98	26,1	6,8	-	24	-30	185
LF2	0,91	26,1	6,8	-	35	-40	208
BCTMP1	0,43	25,0	6,6	-143,1	28	-77	186
BCTMP2	n.b.	n.b.	n.b.	-	44	-55,5	162

Polyelektrolyt-, Faserstoff- und Suspensions-Eigenschaften

Die mittels PEM oder PEC beschichteten Fasern wurden hinsichtlich ihrer Faserstoff- und Suspensions-eigenschaften gemäß der folgenden Tabelle 2 untersucht. Nach Blattbildung erfolgte die Ermittlung der Papiereigenschaften nach Tabelle 3.

Tabelle 2: Methoden zur Charakterisierung der Additiven-, Faserstoff- und Suspensions-Eigenschaften

Eigenschaften	Methode
Polyelektrolyt-, PEM- und PEC-Eigenschaften	
Ladungsart und Ladungsdichte von Hilfsstoffen in Abhängigkeit vom pH-Wert und Salzgehalt	PTS-RH:015/93
Partikelanzahl und -größenverteilung	Dynamische Lichtstreuung (Zetasizer Nano), Trübungsmessung (UV-VIS Spektralphotometer)
pH-Wert / Leitfähigkeit	ISO 6588 / ISO 6587
Fasereigenschaften	
Ladungseigenschaften	TAPPI T 237 om-88 mit konduktometrischer Endpunktbestimmung /Adsorptionsverhalten gegenüber Poly-DADMAC
Entwässerungswiderstand (SR)	DIN ISO 5267/1
Wasserrückhaltevermögen (WRV)	ZM IV/33/57

Tabelle 3: Methoden zur Charakterisierung der Papiereigenschaften

Eigenschaften	Methode
Stickstoffgehalt von Laborblättern nach Kjeldahl	Zellcheming IV/54/73 – 1
Flächenmasse	DIN EN ISO 536
Dicke, scheinbare Dichte	DIN EN 20 534
Zugversuch (E-Modul, Tensile-Index und TEA)	DIN EN ISO 1924-2
Spaltarbeit (Scott-Bond-Tester)	TAPPI T 833 pm-94
Durchreißwiderstand (Elmendorf), Tear-Index	DIN EN 21 974
Luftdurchlässigkeit (Gurley)	ISO 5636-5
Biegesteifigkeit	DIN 53 121
Weißgrad / Opazität	DIN 53 146 / DIN 53 147
Formation	PTS-Methode (DOMAS-Bildanalyse)

Auswahl und Eigenschaften der Polyelektrolyten

Für die PEM oder PEC Beschichtung der Faserstoffe wurden starke Polyelektrolyte kationische Stärke (KS) und anionische Stärke (AS) und schwache Polyelektrolyte Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH), Nassfestmittel auf Basis eines Polyamidamin-Epichlorhydrinharzes (NFM), Polyacrylsäure (PAA) und Carboxymethylcellulose (CMC) verwendet. Die Literaturrecherche zeigt, dass durch die Beschichtung von Fasern mit PAH und PAA sowie mit kationischer und anionischer Stärke die Festigkeitseigenschaften der gebildeten Papiere erhöht werden konnten [3,4,5,6].

In der folgenden Tabelle 4 sind die eingesetzten Polyelektrolytkombinationen für PEM und PEC aufgeführt.

Tabelle 4: Eingesetzte Polyelektrolyte von PEM und PEC

Abkürzung	kation. PE	anion. PE
PEM1 / PEC1	KS	AS
PEM2 / PEC2	PAH	PAA
PEM3 / PEC3	NFM	CMC

Fasermodifizierung mit Polyelektrolyten

Die Fasermodifikation mit Polyelektrolyten erfolgte im Labormaßstab bei einer Stoffdichte von 1,5 % bzw. 10 % nach folgendem Schema (Abbildung 1):

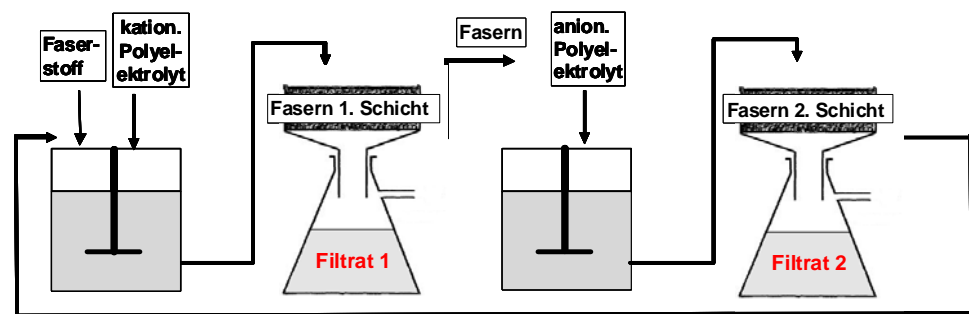


Abbildung 1. PEM-Verfahren

Im Technikum erfolgte die Modifizierung bei einer Stoffdichte von 10 % in einem Knetaggregat. Da die Ansatzgröße sich gegenüber der Labormodifizierung deutlich erhöhte (10 kg Ansatz) und die Durchmischung des Aggregates deutlich besser war, mussten erneut über eine Adsorptionsisotherme die

optimale Menge an anionischen und kationischem PE ermittelt werden, damit es nicht zur Ausfällung von Komplexen kommt.

Herstellung von Polyelektrolytkomplexen

Die Herstellung von Polyelektrolytkomplexen im Labormaßstab erfolgte in einer Rührapparatur oder in einem Dispergier, wo zwei wässrige Polyelektrolyt-Stammlösungen mit hoher Geschwindigkeit gemischt wurden.

Fasermodifizierung durch Beschichtung mit Polyelektrolytkomplexen

Die Fasermodifizierung mit Polyelektrolytkomplexen wurde in einer Rührapparatur bei einer Stoffdichte von 1,5 % durchgeführt (Abbildung 2).

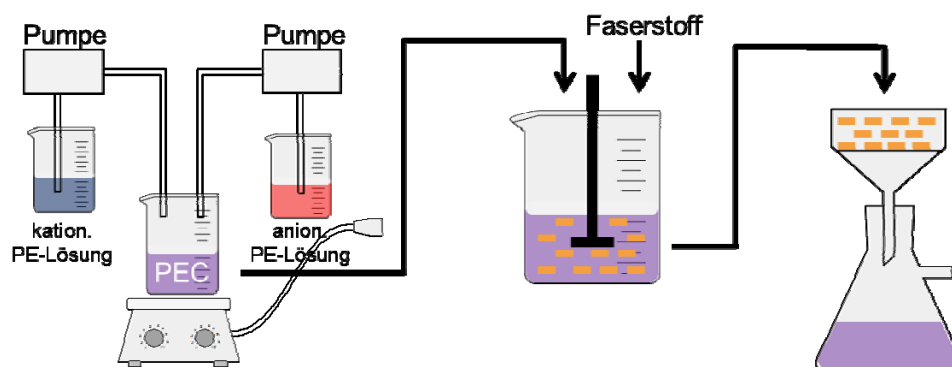


Abbildung 2. PEC-Verfahren

Im Technikummaßstab erfolgte die Modifizierung in einer 320 l Bütte unter zur Hilfenahme eines Rührers zur Einmischung.

Bewertung der Polyelektrolyt-Beschichtung

Um den Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit der Polyelektrolyte und den Anlagerungsbedingungen zu vertiefen, wurden das Anlagerungsverhalten, die adsorbierte Menge sowie die viskoelastischen Eigenschaften der Faser messtechnisch erfasst.

Rücktitration

Zur Bestimmung der optimalen Dosiermengen der jeweiligen Polyelektrolyte wurde überschüssiger Polyelektrolyt im Filtrat rücktitriert. Durch die Ermittlung der Ladungsdichte der Polyelektrolyte wurde die retendierte Menge über die zugegebene und im Filtrat gemessene Ladungsmenge berechnet.

Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung

Um die Ergebnisse der adsorbierten Polyelektrolytmenge mit der Polyelektrolyttitration zu überprüfen, wurden die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Laborblättern nach Kjeldahl (Zellcheming IV/54/73 – 1) durchgeführt. Durch die Ermittlung der Stickstoffmenge konnte die retendierte Menge der Polyelektrolyte in Laborblättern berechnet werden. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde nur von Blättern, die mit NFC bzw PAH beschichtet wurden, durchgeführt, da die kationischen Stärke sich durch die geringe Substitutionsgrad (laut Herstellerangaben mit 0,176) charakterisiert.

Durch Kjeldahl-Bestimmung werden die Ergebnisse der Rücktitrationsanalyse bestätigt.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Laborblätter mit den PEM- und PEC-modifizierten Kurz- und Langfaserstoffen wurden mittel dynamisch-mechanische Analyse (DMA) untersucht. Der linear viskoelastische Verformungsbereich wurde zuvor mittels eines sog. Amplitudensweeps ermittelt. Um die Schubmodule bei unterschiedlichen Beanspruchungsgeschwindigkeiten zu ermitteln wurde innerhalb des LVE-Bereichs ein sog. Frequenzsweep durchgeführt. Für die Bewertung von PEM bzw. PEC beschichteten Faserstoffen wurden die Werte des Speichermoduls bei der Frequenz von 10 bzw. 20 Hz und das Verlustmodul bei einer Wegamplitude von 5,5 μm herangezogen.

5 PEM-Beschichtung im Labormaßstab**Einfluss Versuchsmedien Polyelektrolyte**

Im Labor wurden die Faserstoffe mit kationischen und anionischen Polyelektrolyten modifiziert. Um Rückschlüsse auf den Einfluss der Leitfähigkeit des Prozesswassers auf die Anlagerung der Polyelektrolyte zu untersuchen, kamen verschiedene Modellwässer zum Einsatz.

Tabelle 5: Eingesetzte Wasserqualitäten

Versuchsmedium	Leitfähigkeit
	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]
LW 7°dH	240
LW 14°dH	525
LW 0,01 M NaCl	1277
LW 0,01 M $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$	1500

Die Salzlösungen wurden alle in Leitungswasser (LW) angesetzt, um das PEM-Verfahren im Hinblick auf den Einsatz im kleintechnischen Maßstab praktikabler zu gestalten.

Optimale Zugabemengen Polyelektrolyte

Zuerst erfolgte die Variation der Zugabemenge in Leitungswasser, um die optimale Polyelektrolyt-Konzentration für die nachfolgenden Versuche festzulegen. Die Abbildung 3 zeigt beispielhaft die prozentuale Abnahme der Stärkere-tention. Der BCTMP kann aufgrund seiner höheren negativen Oberflächenladung deutlich mehr kationische Stärke adsorbieren als der Langfaser- und Kurzfasierzellstoff. Entgegen der Ladungseigenschaften der Zellstoffe adsorbiert der Langfasierzellstoff etwas mehr kationische Stärke im ersten Beschichtungsschritt als der Kurzfasierzellstoff.

Bei der Retention der anionischen Schicht zeigte sich ein ähnlicher Trend wie bei der kationischen Schicht. Der BCTMP nimmt auch entsprechend mehr anionische Stärke als die Zellstoffe auf.

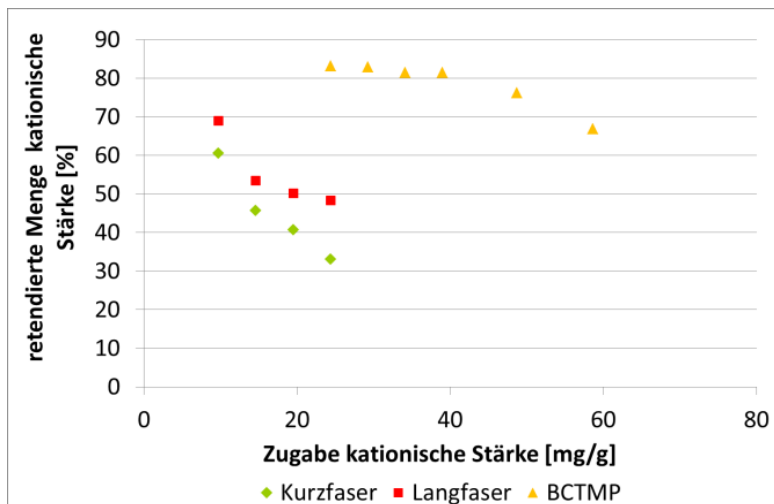


Abbildung 3. Retention der kationischen Stärke in Abhängigkeit der Zugabemenge

Aufgrund dieser Ergebnisse konnten die optimalen Zugabemengen für die Polyelektrolyte festgelegt werden.

Tabelle 6: Optimale Zugabemengen für Versuche in Leitungswasser

Faserstoff	Masse Polyelektrolyt / Schichte					
	[mg/g Faserstoff]					
	KS	AS	PAH	PAA	NFM	CMC
KF	14,6	27,6	35,0	35,0	20,0	5,0
LF	9,7	18,4	30,0	25,0	20,0	5,0
BCTMP	48,7	91,9	70,0	50,0	40,0	7,0

Nach Festlegung der optimalen Zugabemenge wurde die optimale Schichtanzahl für die verschiedenen Polyelektrolyte und Faserstoffe (KF, LF: 3 Schichten, BCTMP: 1 Schicht) ermittelt.

Einfluss Stoffdichte

Neben dem Einfluss der Elektrolyte im Umgebungsmedium und Zugabemenge wurde die Polyelektrolyt-Adsorption bei verschiedenen Faserstoffdichten untersucht (SD 1,5% und 10%).

Die Beschichtung der Fasern mit kationischer, anionischer Stärke sowie NFM und CMC erfolgte bei Stoffdichten von 1,5 % und 10 %. Für die pH-abhängigen Polyelektrolyte PAH und PAA wurden umfassende Untersuchung zum Einflusses des pH-Wertes auf die Retention durchgeführt. Aus Kostengründen wurden hier nur Beschichtungen bei einer Stoffdichte von 1,5 % untersucht. Für alle Beschichtungsversuche wurden nur die ungemahlene Faserstoffe verwendet.

Aus der Abbildung 4 wird ersichtlich, dass bei einer höheren Stoffdichte von 10% deutlich mehr Polyelektrolyt retendiert werden kann. Deshalb wurden die Beschichtungsversuche bei 10% Stoffdichte durchgeführt.

Neben den Mehrfachbeschichtungsversuchen mit kationischer/anionischer Stärke, NFM/CMC und PAH/PAA erfolgte als Vergleichsbasis die Bildung von Laborblättern aus Fasern die mit kationischer Stärke in der Masse erzeugt wurden. Anschließend wurden die physikalischen Eigenschaften der gebildeten Laborblätter ermittelt.

Abbildung 4

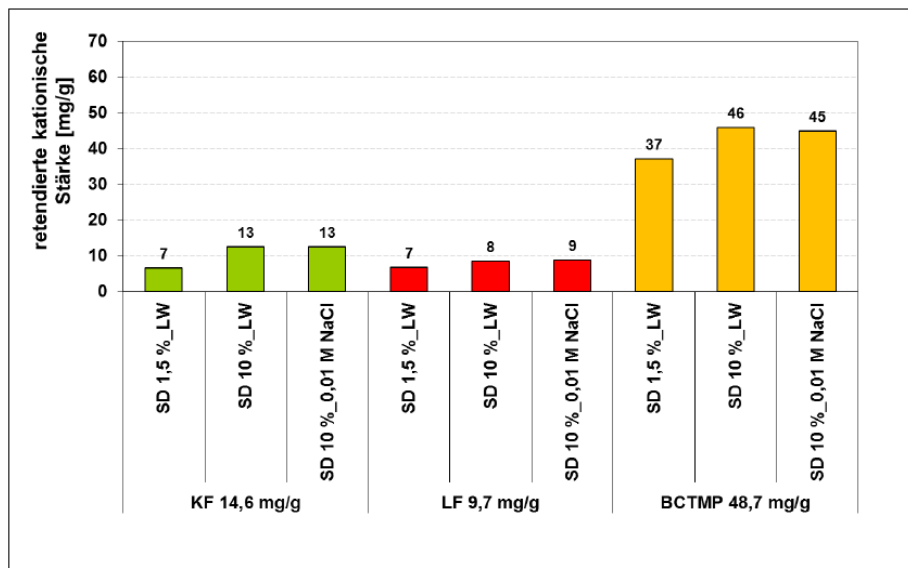


Abbildung 4. Retention der kationischen Stärke in Abhängigkeit der Stoffdichte

Modifizierung vs. Mahlung

Vergleicht man die modifizierten Faserstoffe mit den gemahlten Faserstoffen so wird ersichtlich, dass die Papiere aus modifizierte Fasern ähnliche Festigkeiten wie die aus gemahlten Faserstoffe aber mit deutlich niedriger Rohdichte erreichen (Abbildung 5). Prozentual konnte mit KF-Zellstoff die höchste Steigerung erzielt werden. Der Entwässerungswiderstand und das WRV werden durch Modifizierung nicht nachteilig beeinflusst. Im Gegensatz zur Mahlung werden durch Modifizierung alle Fasern erreicht.

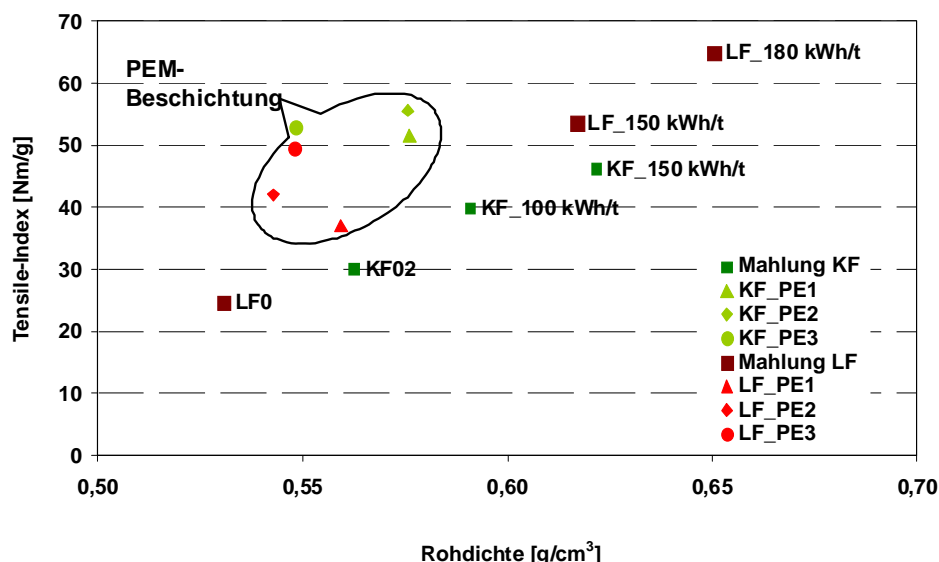


Abbildung 5. Tensile-Index in Abhängigkeit der Rohdichte von gemahlten und modifizierten Faserstoffen

6 PEC-Beschichtungen im Labormaßstab

Durchgeführte Arbeiten

Im Labor wurden Polyelektrolyt-Komplexe hergestellt, deren Größe und Lösungsstabilität je nach Typ des Polyelektrolyts und seiner Lösungs-, Ladungs- sowie Herstellungseigenschaften variiert wurden. Die Reaktionsbedingungen zur PEC-Herstellung wurden dabei so ausgewählt, dass die PEC-Lösungen mindestens 24 Stunden stabil gegenüber Koagulationseffekten blieben.

Die Faserstoffe wurden danach mit PEC modifiziert, und der Einfluss des PEC-Typs, Polyelektrolyt-Verhältnisses, PEC-Konzentration, pH-Wert und Salzzugabe auf die Papiereigenschaften ermittelt.

Stabilität von PEC-Lösungen

- Typ des Polyelektrolyts

PEC1-Lösungen zeigten anhand von Messungen zur Partikelgröße mittels Nanosizer eine höhere Stabilität als PEC2- und PEC3-Lösungen. Die PEC1-Lösungen waren auch noch nach 24 Stunden stabil.

- Polyelektrolyt-Massenverhältnis

Die Stabilität von PEC-Lösungen sinkt mit zunehmendem Polyelektrolyt-Massenverhältnis aufgrund der einsetzenden Ladungsneutralisation.

- Anwendung des Dispergiers

Die Anwendung des Dispergers ist für die Mischung von PEC2 und PEC3 nicht realisierbar. Bei Mischung erzeugt der Disperger Wärme, die die Lösung der Mischung deutlich erhitzt. Dadurch kommt es zu chemische Kondensationsreaktion zwischen Polyelektrolyt-Ketten von PEC2 und PEC3 die zu Verklebung des Dispergers führen.

- Lösungsmitelegenschaften

Wegen der pH-abhängigen Ladungsdichte von Polyelektrolyt-Makromolekülen steigt die Stabilität von PEC2- und PEC3-Lösungen mit abnehmendem pH-Wert. Die PEC2- und PEC3-Lösungen sind nur beim pH-Wert unter 4 stabil.

- Polyelektrolyt-Konzentration

In der Regel wurden stabile PEC-Lösungen nur im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,2 wt% erreicht.

Retention von PEC

Anhand eines Regressionsmodells, welches mit einer DoE-Software erarbeitet wurde, konnte eine Vorhersage der Einflussfaktoren in Bezug auf die retendierten PEC vorgenommen. Die Abbildung 6 verdeutlicht dies für verschiedene Reaktionsbedingungen. Wie bei der PEM-Modifizierung kann vor allem der BCTMP-Faserstoff deutlich höhere Mengen von PEC anlagern, da BCTMP-Fasern wesentlich höhere Oberflächenladungen als KF- und LF-Fasern haben. Das Polyelektrolyt-Massenverhältnis fördert die Retention von PEC-Partikeln, da die Ladungsdichte der Polyelektrolyt-Komplexen mit zunehmendem Polyelektrolyt-Massenverhältnis sinkt.

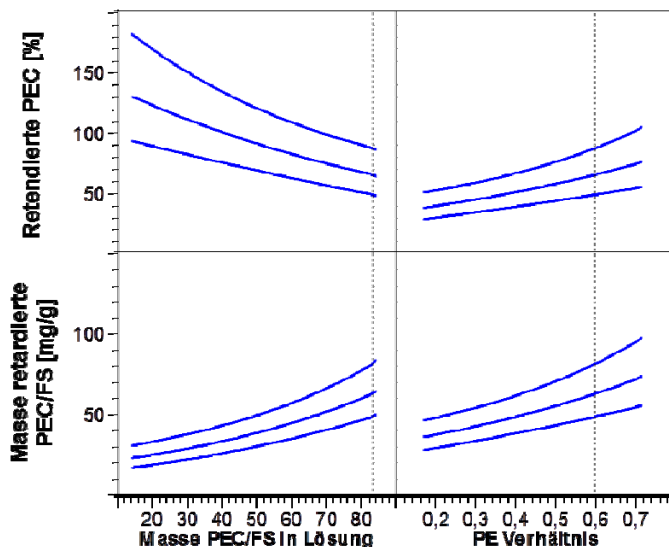


Abbildung 6. Darstellung von Prognose und Vertrauensbereich, die sich durch die Reaktionsparameter Masse von PEC in Lösung pro Faser und Polyelektrolyt-Massenverhältnis von PEC für den Teil und die Masse des retardierten PEC ergeben (beispielhaft am Langfaserstoff und PEC3)

Fasereigenschaften von PEC-modifizierten Faserstoffen

Ein Regressionsmodell wurde erstellt, um den Einfluss auf die Oberflächenladung und das Wasserrückhaltevermögen der mit PEC modifizierten Fasern zu evaluieren (Abbildung 7). Die Faseroberflächenladung nimmt mit zunehmendem Polyelektrolyt-Verhältnis und abnehmender retardierter Masse von PEC durch zunehmende Konzentration von kationischen Polyelektrolyt-Makromolekülen auf der Faseroberfläche ab. Das Wasserrückhaltevermögen wird sehr gering durch die PEC-Anlagerung beeinflusst.

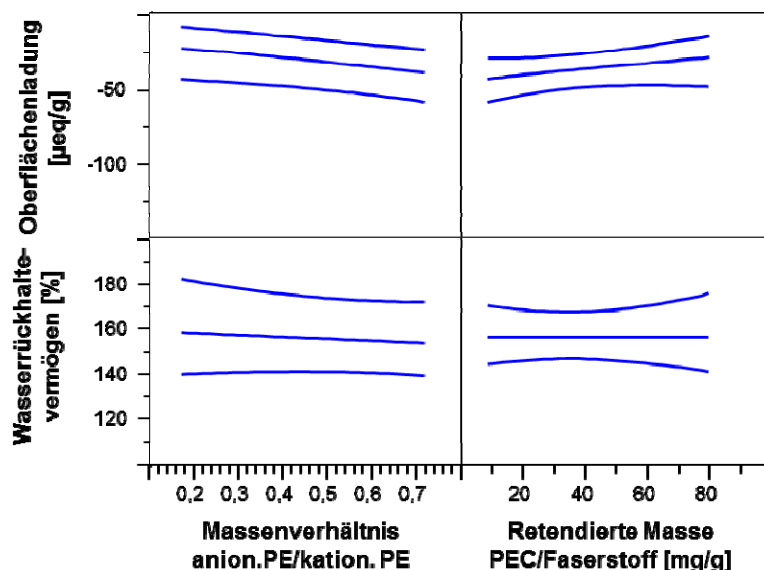


Abbildung 7. Darstellung von Prognose- und Vertrauensbereich, die sich durch die Reaktionsparameter Polyelektrolyt-Massenverhältnis von PEC sowie Masse von PEC pro Faser auf das Wasserrückhaltevermögen und die

Oberflächenladung ergeben (beispielhaft am BCTMP-Faserstoff und PEC1)

Einfluss von PEC auf Papiereigenschaften

Für die Regressionsanalyse der Papiereigenschaften wurden die gleichen Einflussgrößen, wie in der Fasereigenschaften gewählt. Als Zielgrößen wurden Tensile-Index, E-Modul und Arbeitsaufnahmevermögen gewählt.

Die Versuche der PEC1-Modifizierung wurden am Kurzfasierzellstoff der Charge 2 (KF 02) durchgeführt und alle anderen, folgenden PEC2- und PEC3-Beschichtungsversuche des Kurzfasierzellstoffes erfolgten mit der Charge 3 (KF 03). Deshalb wurden im Folgenden die beobachtete Entwicklung der Papiereigenschaft in Prozent dargestellt.

Wie in Abbildung 8 zu erkennen, hatte die Art des Polyelektrolyt-Komplexes und deren Eigenschaften fast keinen Einfluss auf die Rohdichte, wobei sich das Polyelektrolyt-Verhältnis im PEC und die Konzentration von PEC positiv auf die Entwicklung der Festigkeitseigenschaften auswirken. Es muss darauf hingewiesen werden, dass der Einfluss von PEC stark von der Art des Faserstoffes abhängig ist.

Abbildung 8

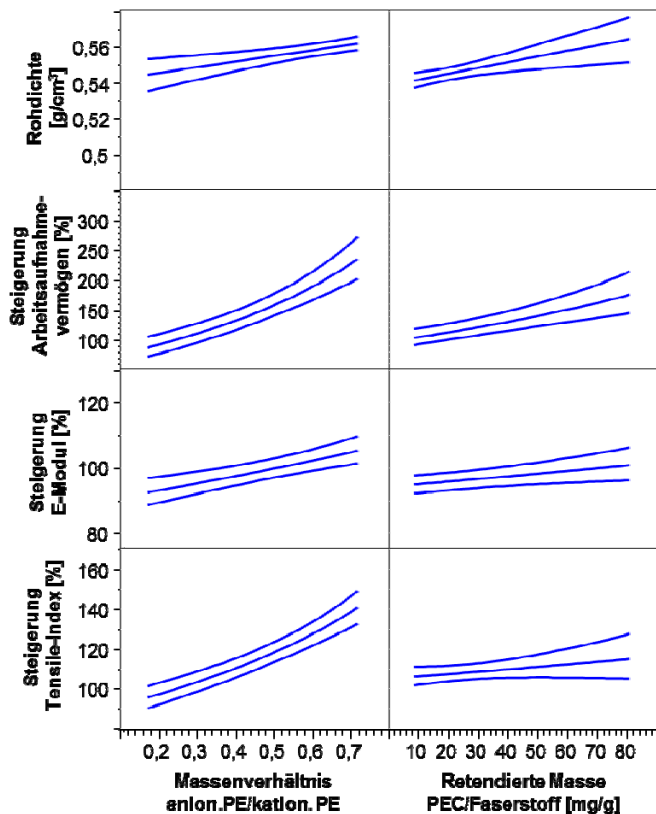


Abbildung 8. Darstellung von Prognose- und Vertrauensbereich, die sich durch die Reaktionsparameter Polyelektrolyt-Massenverhältnis von PEC sowie retendierte Masse von PEC pro Faser auf die Rohdichte und die Steigerung von Arbeitsaufnahmevermögen, E-Modul sowie Tensile-Index ergeben (beispielhaft am Kurzfaserstoff und PEC1)

7 Konzeption der Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab

Vergleich PEM und PEC Durch das PEM- und PEC-Verfahren ist es möglich die Festigkeitseigenschaften deutlich zu erhöhen, ohne andere Parameter, wie die Rohdichte und die Entwässerungseigenschaften, negativ zu beeinflussen, da im Gegensatz zur Mahlung die Fasermorphologie nicht verändert wird. Es zeigte sich, dass mit PEM-Beschichtungen bessere Ergebnisse als die PEC-Beschichtungen erreicht wurden. Die Abbildung 9 verdeutlicht dies für die Festigkeitseigenschaften von gemahlene und mit PEM- oder PEC-modifizierten Faserstoffen. Auf der anderen Seite ist das PEM-Verfahren, dessen Aufwendigkeit mit zunehmender Zahl von Layers ansteigt, verfahrenstechnisch viel aufwendigere als die PEC-Technologie. Da beide PEM- und PEC-Verfahren wesentliche Vorteile und Nachteile haben, wurde entschieden, beiden Technologien im kleintechnischen Maßstab zu verifizieren.

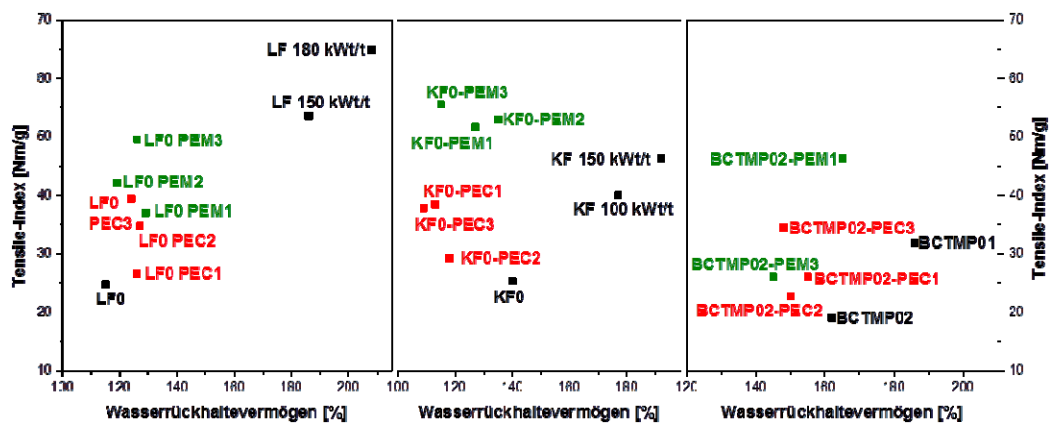


Abbildung 9. Vergleich von gemahlene und im Labor modifizierten Faserstoffe

Anlagenkonzeption

Die benötigte Anlagentechnik zur Beschichtung der Fasern mit Polyelektrolyten wurden definiert und als Fließ-Schema in der Abbildung 10 dargestellt.

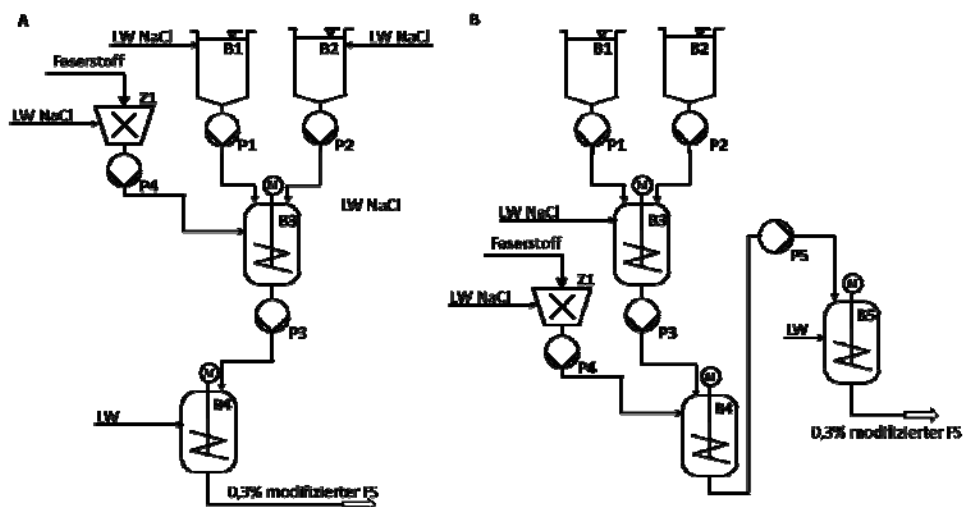


Abbildung 10. Fließ-Schema zu (A) PEM- und (B) PEC-Anlagerung an die Fasern im kleintechnischen Maßstab

8 Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab mit anschließender Laborblattbildung

PEM- Beschichtung TEC

Die Beschichtung mit Polyelektrolyten erfolgte im Technikum unter anderen Bedingungen als im Labormaßstab. Für die Einmischung der Polyelektrolyte wurde ein Knetaggregat verwendet, welches eine bessere Durchmischung bei 10 % SD als unter Laborbedingungen ermöglichte. In einem ersten Versuch wurde deutlich, dass die Durchmischung mit dem eingesetzten Aggregat deutlich besser vonstatten ging, denn im wässrigen Medium wurde ein deutlicher Überschuss an Polyelektrolyt ermittelt. Um eine Komplexbildung zwischen kationischen und anionischen Polyelektrolyten zu vermeiden wurden die Menge der Polyelektrolyten reduziert, d.h. die spezifische Einsatzmenge an Polyelektrolyt, bezogen auf die FS-Masse war geringer als bei den Laborversuchen. Durch die optimierte Einsatzmenge war die Polyelektrolyt-Konzentration nach der Modifizierung sehr gering. Dadurch wurde es ermöglicht, auf den Filtrations-schritt zu verzichten und den verfahrenstechnischen Aufwand geringer als in den Laborversuchen zu halten.

Tabelle 7: Optimale Zugabemengen für Versuche im Technikumsmaßstab

Faserstoff	Masse Polyelektrolyt / Schichte			
	[mg/g Faserstoff]			
	KS	AS	NFM	CMC
KF	11,2	21,2	12,5	5,2
LF	8,5	16,1	7,5	5,2
BCTMP	34	-	25	-

Einfluss von TEC-Bedingungen auf die PEM und PEC-modifizierten Faserstoffen

Anhand des Regressionsmodells wurde bestimmt, welche Konsequenzen die Technologieübertragung aus dem Labor in den Pilotmaßstab zeigt. Die Abbildung 11 verdeutlicht dies für Papiereigenschaften (beispielhaft am Langfaserstoff). Die im Technikum PEM- und PEC-modifizierte Faserstoffe zeigten marginal höhere Oberflächenladungen und WRV-Werte bei deutlich höheren Festigkeitseigenschaften der daraus gefertigten Papiere.

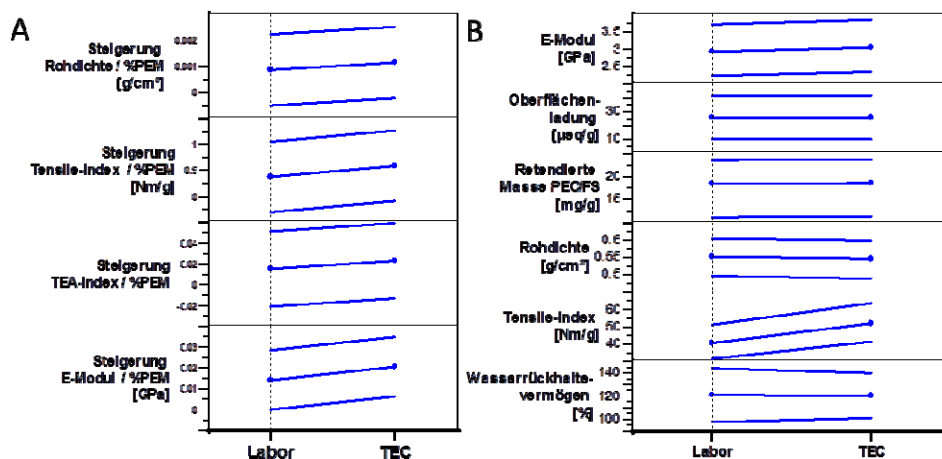


Abbildung 11. Darstellung von Prognose und Vertrauensbereich, die sich durch die Art der Herstellung (Labor oder Technikum) für einige Suspensions- und Papiereigenschaften von (A) PEM-modifizierten bzw. (B) PEC-modifizierten Faserstoffen ergeben

9 Polyelektrolytbeschichtung im Pilotmaßstab mit anschließender Bahnbildung mit und ohne Füllstoffen auf der VPM

Referenzpapier

Der Einsatz kationischer Stärke in der Masse ist eine gängige Methode zur Festigkeitserhöhung von Papier und zur Verbesserung des Retentionsvermögens für Pigmente und Füllstoffe, die als Referenz zur Polyelektrolyt-Modifizierung genommen wurde.

Mit der Anlagerung von PEM und PEC erzielten wir deutliche Festigkeitserhöhungen im Papier mit ungemahlenem Faserstoff, konnten aber nicht die Festigkeiten wie bei Stärkezugabe in der Masse des gemahlene Zellstoffs erreichen.

Füllstoffretention und Füllstoffeinfluss auf die Papiereigenschaften

Die Polyelektrolyt-modifizierten Kurz- und Langfaserzellstoffe retendierten 10 bzw. 40% weniger Füllstoff als die gemahlene Faserstoffe nach Zugabe von Massestärke (Abbildung 12).

In Anwesenheit von Füllstoff halbieren sich sowohl die Festigkeitseigenschaften der Papiere aus gemahlene Zellstoff mit Stärkezugabe als auch von ungemahlenem PEC/PEM-modifizierten Fasern (Abbildung 13-14). Die Rohdichte sowie die optische Eigenschaften (Opazität, Reflexions-Faktor sowie Streu- und Adsorption-Koeffizient) ändern sich nicht wesentlich.

Abbildung 12

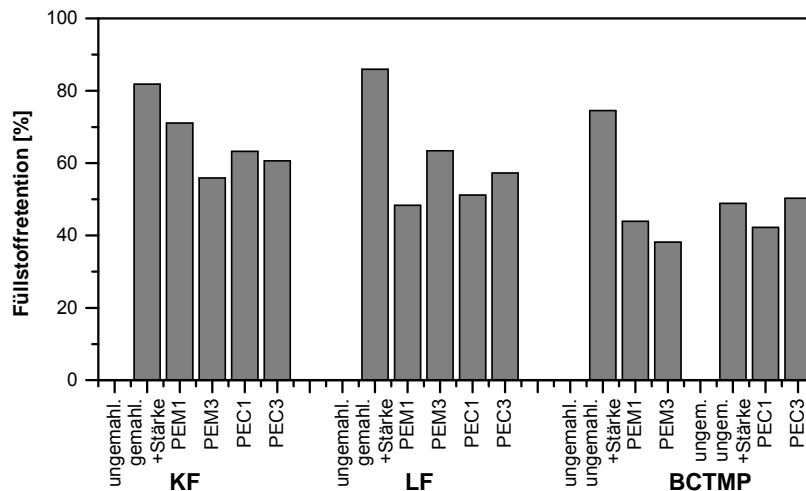


Abbildung 12. Füllstoffretention bei Anwendung von von gemahlene bzw. Polyelektrolyt-modifizierten Faserstoffen

Tear-Index

Der Tear-Index nimmt mit der Mahlung der Fasern durch Faserkürzung beim Langfaserzellstoff ab. Dieser Effekt kann beim Kurzfasierzellstoff aufgrund des geringeren Einflusses der Faserkürzung der initial kurzen Fasern nicht beobachtet werden. Die Polyelektrolyt-Beschichtung zeigt einen neutralen oder positiven Einfluss auf den Tear-Index der Zellstoffe. Die Durchreißfestigkeit kann durch die PEC3-Modifizierung von Kurzfasierzellstoff und die PEC1-Modifizierung von BCTMP-Faserstoff im Vergleich zu gemahlene Fasern um das ~1,5-fach bzw. ~4,5-fach erhöht werden (Abbildung 13).

Abbildung 13

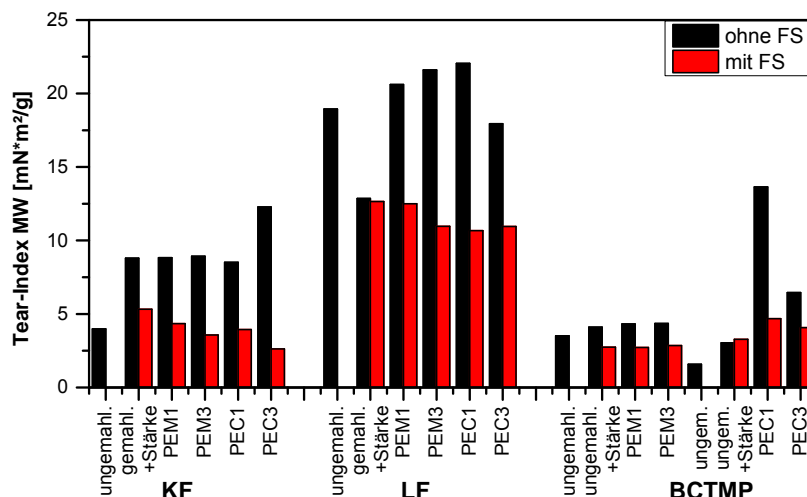


Abbildung 13. Tear-Index von Papieren aus ungemahlene, gemahlene bzw. Polyelektrolyt-modifizierten Faserstoffen

Biegesteifigkeit Durch PEM- und PEC-Beschichtung der ungemahlene Fasern konnte die Biegesteifigkeit im Vergleich zur Stärkezugabe und Mahlung insbesondere des Langfaserzellstoffes erhöht werden. Die besten Ergebnisse wurden bei PEC3 gezeigt (Abbildung 14).

Abbildung 14

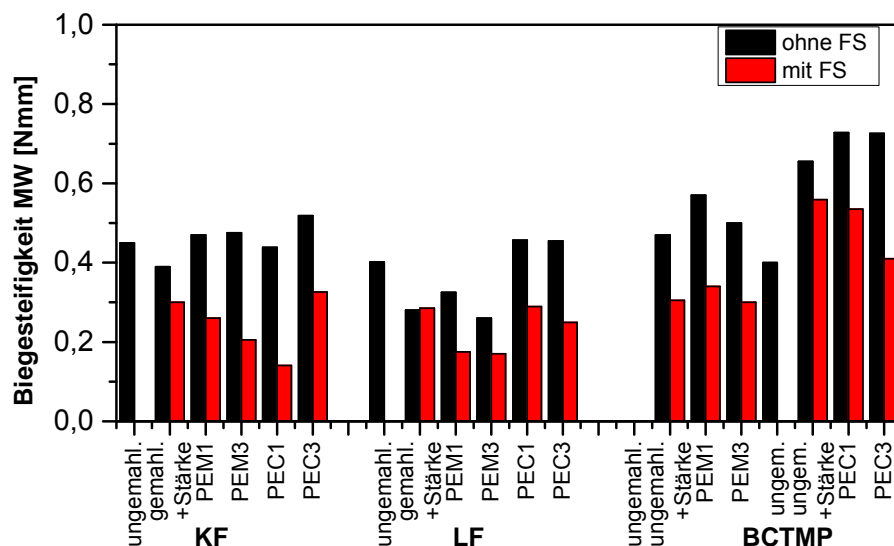


Abbildung 14. Biegesteifigkeit von Papieren aus ungemahlene, gemahlene bzw. Polyelektrolyt-modifizierten Faserstoffen

Luftdurchlässigkeit Da die PEM- und PEC-Anlagerung die Fasermorphologie im Gegensatz zur Mahlung nicht beeinflusst, ändern sich die Luftdurchlässigkeit (Abbildung 15) sowie die optische Eigenschaften (Weißgrad und Opazität) von Papier nicht.

Abbildung 15

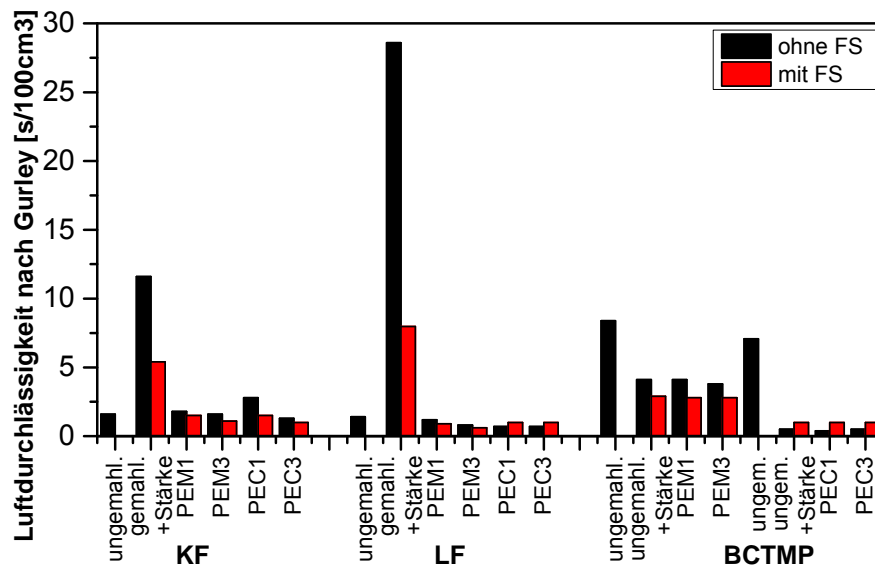


Abbildung 15. Luftdurchlässigkeit von Papieren aus ungemahlenen, gemahlenen bzw. Polyelektrolyt-modifizierten Faserstoffen

Formation

Papiere aus Langfaserzellstoffen weisen eine schlechtere Formation als die aus Kurzfaserzellstoffen auf. Die Art der Modifizierung der Faserstoffe (PEM oder PEC) hat keinen Einfluss auf die Formation (Abbildung 16).

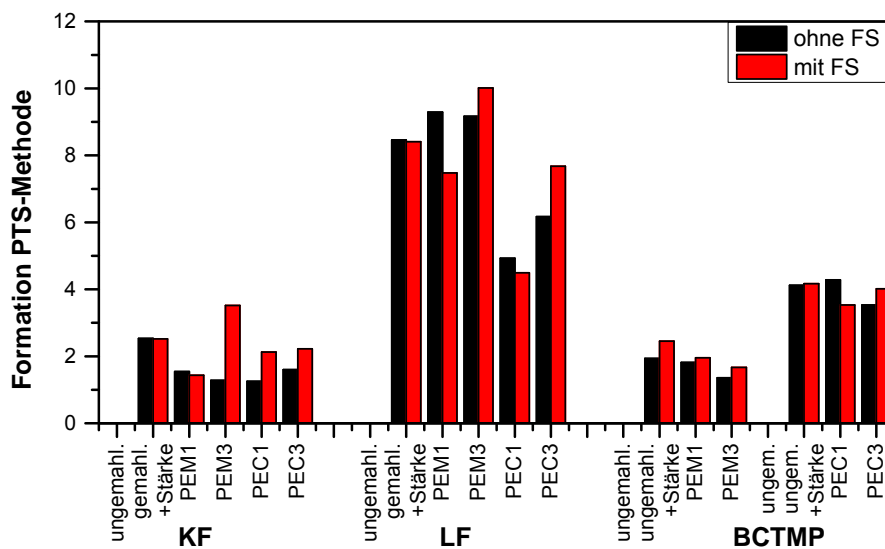


Abbildung 16. Formation von Papieren aus gemahlenen bzw. Polyelektrolyt-modifizierten Faserstoffen

10 Verhalten beim Recycling

Zerfaserung des Papiers im Labor

Papiere aus dem AP 7 wurde erneut zerfasert, um das Verhalten im Recyclingkreislauf zu simulieren. Um eine Abscherung der Polyelektrolyte von den Faserstoffen bewerten zu können wurde das Papier in LW 25 min (Stoffdichte 1,2%) bzw. bei 40 °C und einem pH-Wert von 9 (Stoffdichte 2,5%, nach der PTS-Methode PTS-RH 021/97) zerfasert und anschließend charakterisiert.

Bewertung Übergang ins Auflösewasser

Die Ergebnisse zeigten, dass beim Wiederauflösen der erzeugten Papiere aus PEM- und PEC-modifizierten Faserstoffen keine Abscherung der Polyelektrolyte stattfindet. Papiere die mit PEM3 und PEC3 modifiziert wurden lassen sich nur bedingt wieder auflösen, da durch den Einsatz von NFM eine Nassverfestigung der Papiere erfolgt. Aus diesem Grund wurde von diesen Proben der Stippengehalt nach Brecht-Holl ermittelt. Es zeigte sich, dass die Papiere die mit Füllstoff erzeugt wurden einen deutlich niedrigeren Stippengehalt aufweisen (Abbildung 17).

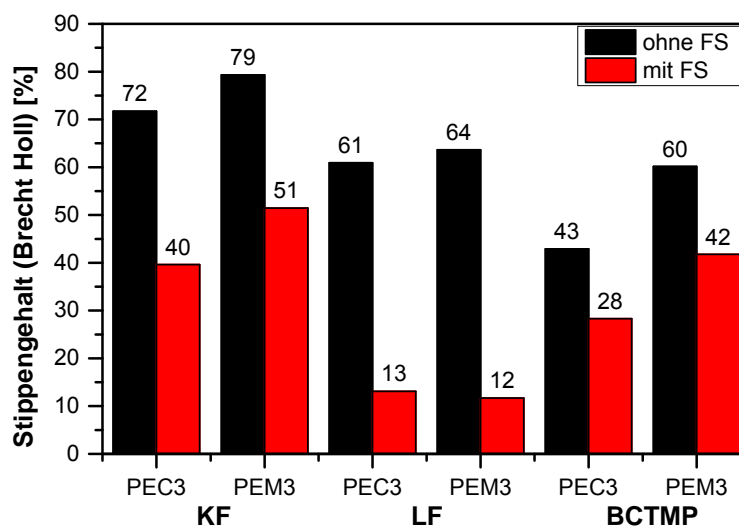


Abbildung 17. Stippengehalt (Brecht-Holl) der rezyklierte Papiere

Papiereigenschaften nach erneuter Blattbildung

Von den zerfaserten Papieren wurden erneut Laborblätter gebildet und die Festigkeitseigenschaften ermittelt. In der Abbildung 18 wurden anhand der Tensile-Indizes die im Labor oder im Technikum erzeugten Papier mit den rezyklierten Papieren (beispielhaft am Kurzfasierzellstoff) verglichen. Erwartungsgemäß sinkt der Tensile-Index um ca. 25 % bei den aus rezykliertem PEM bzw. PEC-Faserstoff erzeugten Papieren. Im Vergleich dazu wurde der Tensile Index um ca. 60 % für die Papiere, die aus dem rezyklierten, gemahlene Faserstoff erzeugt wurden, reduziert. Auch der WRV und die OFL werden herabgesetzt, was durch den schon einmal durchlaufenen Trocknungszyklus und die nicht mehr so zugänglichen Faser Oberfläche durch Verhornung erklärbar ist.

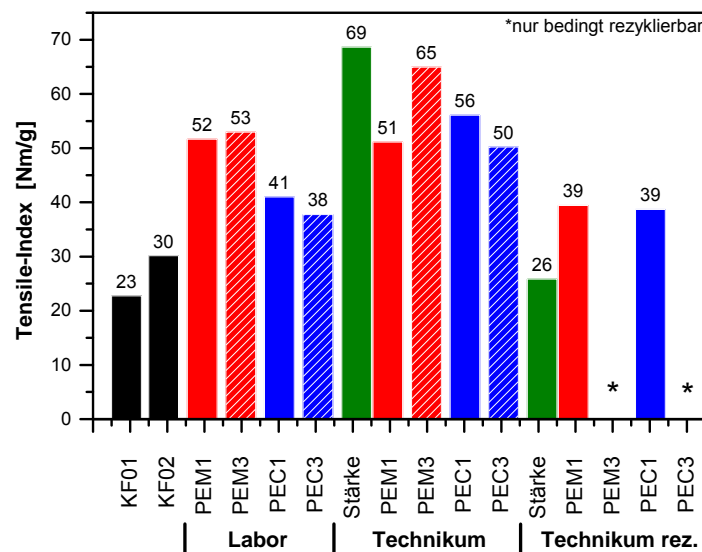


Abbildung 18. Tensile-Index der im Labor und im Technikum erzeugten Papiere im Vergleich zu den Papieren, die aus rezykliertem Faserstoff erzeugt wurden

11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Energieeinsparung durch PEM/PEC-Verfahren

Durch das PEM- und PEC-Verfahren ist es möglich die Festigkeitseigenschaften deutlich zu steigern, ohne andere Parameter, wie die Rohdichte und die Entwässerungseigenschaften, negativ zu beeinflussen. Für den Kurz- und Langfasierzellstoff kann die Papierfestigkeit durch PEM- und PEC-Beschichtung stärker angehoben werden als durch Mahlung der Fasern mit einer spezifischen Mahlergie von 150 bzw. 180 kWh/t (Abbildung 19). Die Beschichtung mit PEC3 wurde für die Kostenkalkulation zugrunde gelegt, da die hier notwendige spezifische Polymermenge im Falle von Kurzfasierzellstoff deutlich geringer ist als bei den anderen untersuchten Beschichtungen. Im Falle der Langfasierzellstoff-Beschichtung zeigt nur PEM3 eine zur Mahlung Steigerung der Festigkeit.

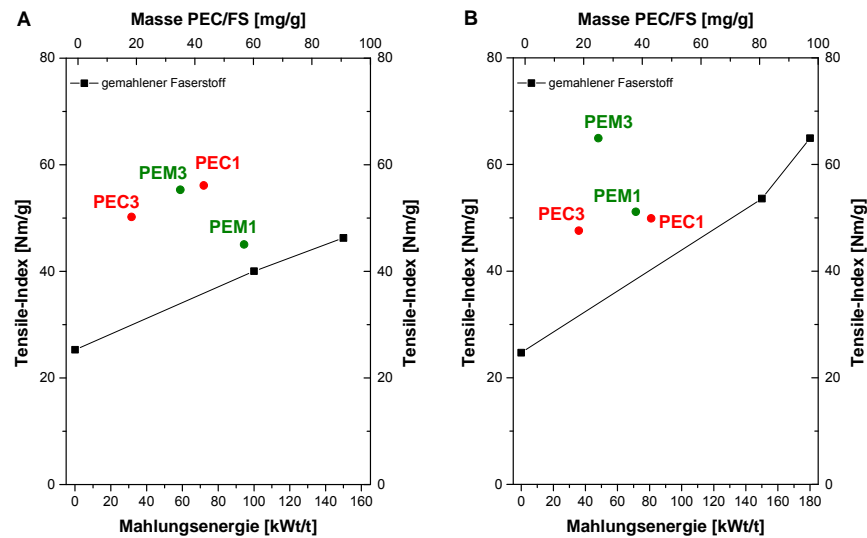


Abbildung 19. Festigkeitsgewinn durch die PEM- und PEC-Beschichtung von Kurzfaserschlack (A) und Langfaserschlack (B) im Vergleich zur Mahlung (TEC-modifizierte Laborblätter).

Wirtschaftlichkeit

Die Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsberechnung für die PEC- und PEM-Modifizierung von Kurz- und Langfaserschlacken wurden in Tabelle 8 dargestellt.

Der wirtschaftliche Nutzen ergibt sich aus dem geringeren Energieverbrauch durch Wegfall der Mahlenergie (Einsparung von spezifischer Mahlenergie und Leerlaufleistung) und reduzierten Trocknungskosten bei gleichen Festigkeitseigenschaften. Die Einsparung der Trocknungskosten ergibt sich aus der Differenz des Wasserrückhaltevermögens von gemahlenen oder PEM bzw. PEC-modifizierten Fasern. Durch die Mahlung des Langfaserschlackes mit einem Energieeintrag von 180 kWh/t bzw. die Mahlung des Kurzfaserschlackes mit einem Energieeintrag von 150 kWh/t müssen mindestens 1,3 t bzw. 1,0 Wasser je t Papier zusätzlich verdampft werden.

Die für die Herstellung von PEC-Lösungen und die PEM/PEC-Fasermodifizierung notwendigen Energiekosten ergeben sich aus dem Energiebedarf, der für die intensive Vermischung sowie für den Antrieb der Aggregate in der PEM/PEC-Modifizierung notwendig ist.

Bei der Anwendung von PEC/PEM-Beschichtungen fallen geringere Investitionskosten an, da die bereits vorhandene Pumpen und Rührer für die Herstellung von PEC-Lösungen und Polyelektrolyt-Beschichtung verwendet werden können. Dadurch konnten unter Einbeziehung der Energie- und Additivkosten die Kosten gegenüber der Mahlung um etwa 10 bis 20% gesenkt werden.

Tabelle 8: Kostenrechnung Fasermodifizierung mit PEC3 und PEM3

	Kurzfaserstoff		Langfaserstoff	
	Mahlung 150 kWh/t	PEC3	Mahlung 180 kWh/t	PEM3
Energiekosten				
Spezifische Mahlenergie [€/t]	21		25,2	
Leerlaufleistung [€/t]	33,6		25,76	
Trocknungsenergie [€/t]	19,2		23,4	
Spezifischer Stromverbrauch [€/t]		3,2		3,1
Additivkosten [€/t]		63,6		51,9
Gesamtkosten [€/t]	73,8	66,8	74,4	55,0
Kostenvorteil durch die Modifizierung [€/t]	7,0		19,4	
	Produktion von 300 kt Inkjet-Papier/a mit 100% Anteil von Kurzfaserstoff		Produktion von 300 kt SC- Papier/a mit einem Anteil von 45 kt Langfaserzestoff	
Kostenvorteil für ein Papierfabrik durch die Modifizierung [Mio. €/Jahr]	2,1		0,9	

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dipl.-Ing. Manuela Fiedler
Tel. 03529 / 551-620
manuela.fiedler@ptspaper.de

Dr. Nikita Polikarpov
Tel. 03529 / 551-640
nikita.polikarpov@ptspaper.de

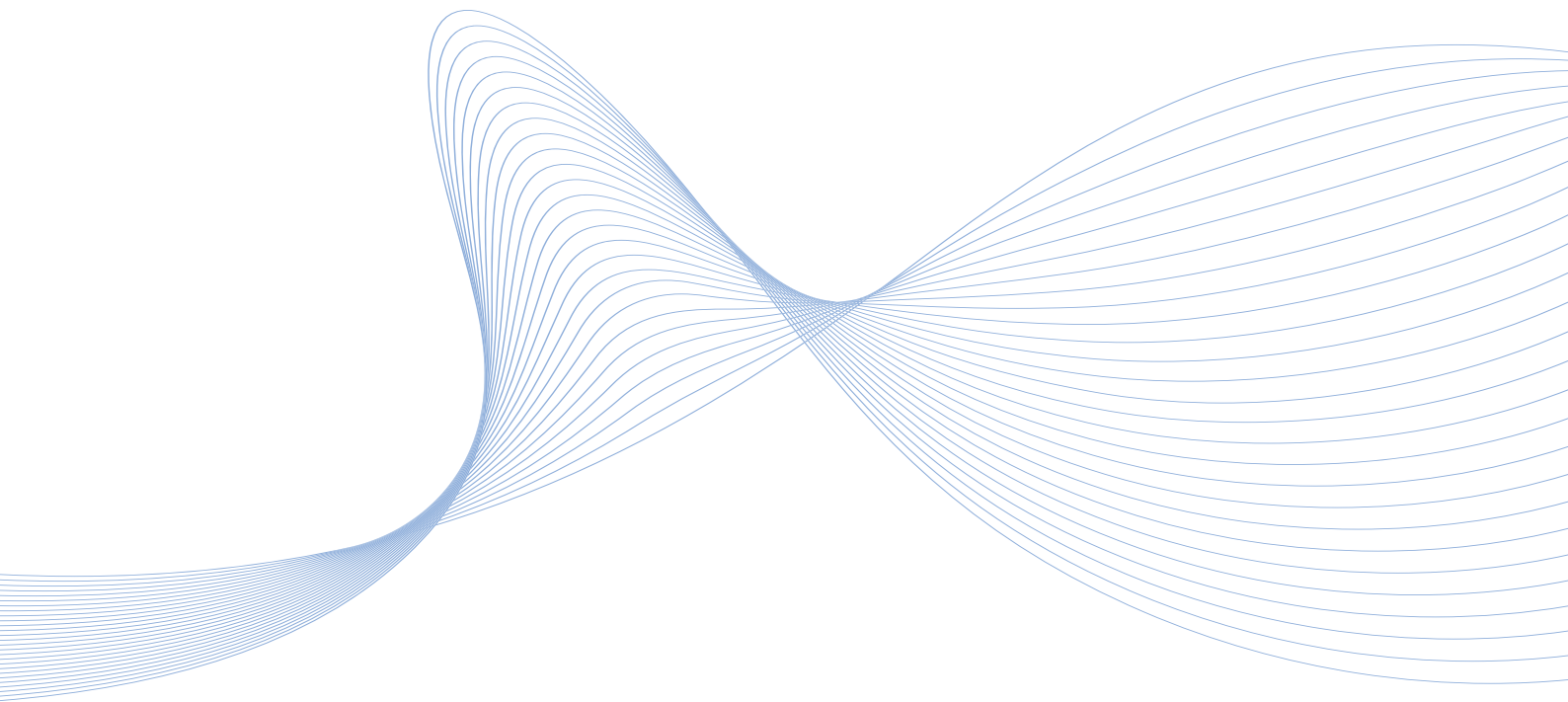
Dr. Klaus Erhard
Tel. 03529 / 551-627
klaus.erhard@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-60
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 Ribitsch, V.
Textile Fasermodifikation- Physikalisch-chemische Charakterisierung von Viskosefasern zur Entwicklung eines umweltschonenden Verarbeitungsprozesses
Berichte aus Energie- und Umweltforschung, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien 2002
- 2 Eriksson, M.
The Influence of Molecular Adhesion on Paper strength
Dissertation KTH Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm 2006
- 3 Eriksson, M. Torgnydotter, A.; Wågberg, L.
Surface Modification of Wood Fibers Using the Polyelectrolyte Multilayer-Technique: Effects of Fiber Joint and Paper strength Properties. In: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006, 45, 5279-5286
- 4 Eriksson, M. Notley, S. M.; Wågberg, L.
The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres. In: Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292, 38–45
- 5 Eriksson, M; Pettersson, G.; Wågberg, L.
Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper. Nordic Pulp and Paper Research Journal. Vol. 20 no. 3/2006
- 6 Erhard, K., Fiedler, M., Arndt, T., Gantze, B. und Berger, H.
Modification instead of refining, Nano technological pulp treatment as an alternative
PTS Faserstoffsymposium, Dresden 2009
- 7 Fatehi P, Kitirerakun R., Ni Y., Xiao H.
Synergy of CMC and modified chitosan on strength properties of cellulosic fiber network.
Carbohydrate Polymers. 2010. 208-214.
- 8 Ankenfors C., Lingström R., Wågberg L., Ödberg L.
A comparison of polyelectrolyte complexes and multilayers: Their adsorption behaviour and use for enhancing tensile strength of paper. Nordic Pulp and Paper Research Journal. Vol. 24 no. 1/2009
- 9 N.N.
Hercules Inc. Process to enhancing dry strength of paper by treatment with vinylamine-containing polymers and acrylamide containing polymers. WO 2011090672. Angemeldet 22.12.2010. Veröffentlicht 28.07.2011.
- 10 N.N.
Kemira Oyj. Composition and process for increasing the dry strength of a paper product. WO 2012067877. Angemeldet 07.11.2011 Veröffentlicht 24.05.2012
- 11 N.N.
Upm Kymmene Corp. Method for manufacturing a web, and the web. WO 2011042604. Angemeldet 06.10.2010. Veröffentlicht 14.04.2011.



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