

## **Verbesserung der initialen Nassfestigkeit (INF) von deinkten Altpapierstoffen durch Fasermodifizierung mittels festigkeitssteigernder Additive**

### **Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives**

Dipl.-Ing. Martina Klein

#### **Inhalt**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangssituation</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Stand des Wissens und der Technik</b>	<b>6</b>
4.1	Allgemeine Aspekte	6
4.2	Beeinflussung der initialen Nassfestigkeit durch Einsatz von festigkeitssteigernden Additiven	8
<b>5</b>	<b>Detaillierte Bewertung der erzielten Ergebnisse</b>	<b>10</b>
5.1	Auswahl und Optimierung der Methodik zur Messung der INF	10
5.1.1	Ergebnisse des Methodenvergleichs	11
5.2	Analyse von DIP aus der industriellen Praxis	11
5.2.1	Initiale Nassfestigkeit der untersuchten Faserstoffe und Einflussgrößen	12
5.2.2	Einfluss des Füllstoffes	17
5.2.3	Einfluss der Mahlung	18
5.3	Systematische Untersuchungen zur Entwicklung der INF durch Modifizierung von DIP mittels festigkeitssteigernder Additive	19
5.3.1	Erzeugung CMC-modifizierter Faserstoffe	19
5.3.2	Einsatz von Carboxymethylxylan (CMX)	23
5.3.3	Einsatz von Chitosan	23
5.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	26
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>28</b>

#### **Ansprechpartner / contact:**

Dipl.-Ing. Martina Klein  
Tel. 03529 / 551-661  
[martina.klein@ptspaper.de](mailto:martina.klein@ptspaper.de)

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

## 1 Zusammenfassung

**Zielstellung** Das Projekt zielte auf die Steigerung der initialen Nassfestigkeit (INF) von Papier durch Einsatz chemischer Additive und Modifizierung der Fasern unter besonderer Berücksichtigung von deinktem Altpapierstoff (DIP) ab. Voraussetzung hierfür war die erfolgreiche Einführung einer exakten Messmethode.

---

**Ergebnisse** Unter Nutzung der Erfahrungen mit den bestehenden Methoden zur Bestimmung der INF wurde eine Methode zur reproduzierbaren, quantitativen Messung etabliert. Des Weiteren wurde eine Berechnungsvorschrift für die INF in Abhängigkeit vom Trockengehalt erarbeitet. Sie dient einerseits der Normierung der INF-Werte auf einen vergleichbaren Trockengehalt und andererseits der Abschätzung der INF für beliebige Trockengehalte.

Die INF wird wesentlich durch die Faserstoffart, die Fasermorphologie, den Quellzustand der Fasern, dem Aschegehalt und besonders stark vom Trockengehalt des Fasergefüges bestimmt. Bei der Untersuchung der Praxis-DIP-Stoffe zeigte sich, dass diese eine große Spannbreite bezüglich der INF aufwiesen. Die Ursachen hierfür liegen in der Faserstoffzusammensetzung und Fasermorphologie begründet, insbesondere dem Feinstoffanteil und dem Anteil mineralischer Bestandteile. Feinstoffreiche und füllstoffarme DIP-Stoffe verfügen über eine höhere initiale Nassfestigkeit.

Einen eindeutig negativen Einfluss auf die INF hat der Füllstoff. Hier wurde eine lineare Abnahme mit zunehmendem Aschegehalt ermittelt.

Die mechanische Aufbereitung der DIP-Stoffe im Hochkonsistenzbereich im Labormaßstab führte zu einer signifikanten Erhöhung der INF. Bezogen auf dieses Niveau erbrachte die Modifikation mit verschiedenen festigkeitssteigernden Additiven (CMC und CMX) nur eine geringfügige Steigerung. Die besten Ergebnisse wurden mit hochmolekularer CMC erzielt. Bei Verwendung von Chitosan, welches direkt dem Faserstoff zudosiert werden kann, konnte die INF gegenüber dem unbehandelten DIP deutlich angehoben werden. Der Einsatz von Chitosan ist gegenwärtig aufgrund des hohen Preises von bis zu 20.000 €/t sowie dem Fehlen von anwenderfreundlichen Formulierungen noch nicht weit verbreitet. Voraussetzung für einen weiteren industriellen Einsatz ist ein Flüssigprodukt, das problemlos gelteilchenfrei mit Wasser verdünnbar ist und eine Preissenkung erwarten lässt.

Mit den erarbeiteten Erkenntnissen und der entwickelten Vorgehensweise steht neben einer Methode zur reproduzierbaren Messung der initialen Nassfestigkeit ein Dienstleistungsprodukt für die Beratung von Faserstoff- und Papiererzeugern zur Verfügung. Es wurde die notwendige Expertise erarbeitet, um die INF insbesondere von DIP zu verbessern.

Das Forschungsziel wurde erreicht.

---

---

<b>Danksagung</b>	Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens IW 050271 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung, Entwicklung und Innovation in kleinen und mittleren Unternehmen und externen Industrieforschungseinrichtungen in den neuen Bundesländern" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm GmbH gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.
<b>Objective</b>	The project aimed to increase the initial web wet strength (IWWS) of paper by means of chemical additives and fibre modification, taking into account especially the use of deinked recycled fibre pulps (DIP). Prerequisite for achieving this objective was the successful introduction of a highly accurate measuring method.
<b>Results</b>	<p>Using the experiences of existing methods for IWWS determination, a measuring method could be established which produces reproducible quantitative results. An algorithm for calculating the IWWS as a function of dry content has been elaborated. It may be used to normalize different IWWS values to comparable dry contents, and to estimate the IWWS for any desired dry content.</p> <p>The IWWS is significantly influenced by pulp type, fibre morphology, fibre swelling, ash and, very strongly, by the dry content of fibre structures. Studies of industrial DIP's revealed considerable variations in IWWS values. These are attributable to pulp composition and fibre morphology, especially to fines and mineral contents. DIP's high in fines and low in filler content show higher IWWS levels.</p> <p>Fillers had a clearly negative effect on IWWS. IWWS levels decreased linearly with increasing ash contents.</p> <p>Mechanical DIP treatment in the HC range in the laboratory resulted in significant IWWS gains. As compared to these results, modifications by means of several strength-enhancing additives (CMC and CMX) yielded only minor improvements. The best results were achieved by means of high-molecular CMC. Chitosan added directly to the pulp was also found to produce significant IWWS gains over untreated DIP. Chitosan is rarely used today, however, due to its high price (up to 20,000 €/t) and the lack of user-friendly formulations. To be used more widely in industrial processes, it must be available as a liquid product which can be diluted with water easily and without gel particles, and at a more reasonable price.</p> <p>The findings and method elaborated in the project may be used for both reproducible measurements of initial wet strength and consulting services offered to pulp and paper producers. The project has produced the necessary expert knowledge to improve the IWWS of DIP's.</p> <p>Its research objective has been achieved.</p>

---

**Acknowledgement**

The results presented in this report were obtained within the scope of research project No. IW 050271 funded by the Federal Ministry of Economics and Technology – under the umbrella of EuroNorm – in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in Small and Medium-sized Enterprises and External Industrial Research Institutions in the New German Countries". We would like to express our gratitude for this funding and support.

## 2 Ausgangssituation

**Altpapierverwertung in Deutschland**

Altpapier ist der wichtigste Rohstoff für die deutsche Papierindustrie. Im Jahre 2004 wurden in der Bundesrepublik Deutschland ca. 79,5 % der gebrauchten grafischen Papierprodukte erfasst und einer stofflichen Verwertung zugeführt, wobei der größte Anteil zur Herstellung von Deinkingstoff eingesetzt wurde<sup>[1]</sup>.

Die Motivation für die Steigerung des Altpapierensatzes auf das heutige hohe Niveau resultierte aus den wirtschaftlichen Vorteilen, die mit der Altpapiernutzung im Vergleich zum Einsatz von Holzstoff (hohe Energiekosten) oder teurem Zellstoff verbunden war und ist. Des Weiteren trägt der Altpapierensatz zur Reduzierung der Abfall-Entsorgungsprobleme in Deutschland bei und erfüllt die Forderung des Gesetzgebers nach einer möglichst hohen Verwertungsquote von Altmaterialien.

**Gründe für INF-Erhöhung**

Das heute erreichte hohe Niveau der Altpapierfassung ging einher mit einer zunehmenden Verschlechterung der zur Verfügung stehenden Altpapierqualitäten bei gleichzeitigem Anstieg des Anteils der störenden Bestandteile im Altpapier. Die Folgen sind:

- höherer Aufwand bei der Altpapieraufbereitung bei steigender Rejectmenge,
- Produktivitätsprobleme bei der Papiererzeugung in der Papiermaschine (Papiermaschinengeschwindigkeit),
- erhöhte Aufwendungen zur Gewährleistung einer hohen Qualität der altpapierhaltigen Papiere.

Neben den optischen Eigenschaften haben die Festigkeitseigenschaften des Altpapierstoffes einen hohen Stellenwert, insbesondere unter Berücksichtigung des Trends zur Verringerung der flächenbezogenen Masse der Papiere. Letzterer bedingt höhere absolute Festigkeiten der altpapierhaltigen Papiere.

Wesentliche Ursachen für die Beeinträchtigung der Altpapierstoffqualität hinsichtlich des Festigkeitspotenzials sind:

- die Zunahme der Recyclingzyklen,
- die Erhöhung des Ascheanteils durch Anstieg der Menge der gestrichenen grafischen Papiere (Kosten- und Qualitätsgründe).

Die Festigkeitseinbußen müssen natürlich über die Auswahl des Altpapiers, dessen Aufbereitung sowie die Zugabe chemischer Hilfsmittel kompensiert werden, um Produktionsstörungen und Qualitätsverluste zu vermeiden. Die bisherigen Betrachtungen und auch die Mehrzahl der Forschungsarbeiten beziehen sich ausschließlich auf das Festigkeitspotenzial der trockenen Papiere und Möglichkeiten zu deren Steigerung.

---

Wesentlich weniger Kenntnisse liegen zur Festigkeit des altpapierhaltigen Faserzuges – auch als initiale Nass(zug)-festigkeit (INF) bezeichnet -vor. Diese Festigkeit bestimmt die stoffbedingte maximale Papiermaschinengeschwindigkeit bei gegebenem Trockengehalt des ersten freien Zuges unter der Randbedingung minimaler Abrisshäufigkeit. Sie steht somit in direktem Zusammenhang mit der Papiermaschinenproduktivität.

---

#### **Bedeutung der INF für die Papierherstellung**

Die Optimierung vorhandener, wie die Auslegung neuer Papiermaschinen geht im Allgemeinen mit einer Steigerung der Betriebsgeschwindigkeit einher, wobei der Trend der Verringerung der flächenbezogenen Masse auch bezüglich dieser Festigkeit in vollem Maße zutrifft. Aus diesem Grunde wurden von den Maschinenbauern in den letzten Jahren technische Veränderungen an den kritischen Stellen der Papiermaschine vorgenommen, an denen lokale Defekte an der Papierbahn bzw. Abrisse auftreten können. So wurden bei der Überführung der Papierbahn von der Pressen- in die Trockenpartie große Fortschritte erreicht. Diese maschinenbautechnischen Veränderungen tragen dazu bei, dass bei konstantem Festigkeitspotenzial höhere Betriebsgeschwindigkeiten gefahren werden können. Zur Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen sind jedoch genaue Kenntnisse zum Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die initiale Nassfestigkeit erforderlich.

---

### **3 Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens**

#### **Ziel**

Der Trend zur Effektivitätssteigerung bei Minimierung der Kosten ist in der Papierindustrie ungebrochen. Wege dazu sind einerseits:

- der Einsatz kostengünstiger Faserstoffe, wie z. B. Altpapierstoffe,
- die Steigerung des Füllstoffgehaltes,
- die Reduzierung der flächenbezogenen Masse

und andererseits die Erhöhung der Geschwindigkeit der Papiermaschinen (PM). Unter der Randbedingung, dass die Papiermaschine eine Geschwindigkeitsreserve besitzt, kann diese bei gegebenen konstruktiven Bedingungen aufgrund eines zu geringen Festigkeitspotenzials der nassen Papierbahn nicht immer genutzt werden. Eine zu geringe INF der Bahn kann zu Abrissen im ersten freien Zug der Papiermaschine führen und sich somit geschwindigkeitslimitierend auswirken.

Die Erhöhung des Festigkeitspotenzials der nassen Papierbahn erfordert Kenntnisse bezüglich dieser Eigenschaft und bedingt deren exakte, quantitative, messtechnische Erfassung. Für die Optimierung der initialen Nassfestigkeit sind darüber hinaus umfangreiches Wissen:

- zum Potenzial der einzelnen Faserstoffe unter Berücksichtigung deren aufbereitungsbedingten Zustandes,
- zum Verhalten bei Faserstoffmischungen,
- zum Einfluss von Füllstoffen und
- zur Wirkung von chemischen Additiven

erforderlich. Eine Abschätzung der initialen Nassfestigkeit einer Papierbahn auf der Basis der statischen und dynamischen Trockenfestigkeiten der Faserstoffe bzw. des Papiers ist nicht möglich. Im Wissen um dieses Defizit zielte das Pro-

---

jekt einerseits auf die exakte messtechnische Erfassung der initialen Nassfestigkeit und andererseits auf ihre Steigerung, insbesondere bei Einsatz von deinktem Altpapierstoff (DIP), durch Zugabe von festigkeitssteigernden Additiven bzw. Fasermodifizierung mittels dieser Additive, ab.

---

## 4 Stand des Wissens und der Technik

### 4.1 Allgemeine Aspekte

#### **Festigkeit des nassen und trockenen Blattes**

Das nasse Papier ist ein Vlies aus weitgehend geschichteten Fasern, die sich nicht berühren, sondern über einen mehr oder weniger dicken Wasserfilm miteinander verbunden sind. Während die kleinen Poren des Vlieses vollständig mit Wasser gefüllt sind, sind es die größeren oft nur teilweise. Zugbeanspruchungen, denen das Papier ausgesetzt ist, können in diesem Zustand nicht über mechanische Vernetzungspunkte der Fasern aufgenommen werden; sie werden vielmehr über die Kapillarkräfte der Wasserfilme realisiert. Diese wiederum sind abhängig von den Benetzungseigenschaften der Faserwände und der Oberflächenspannung des Wassers. In diesem Zustand wird die Papierbahn durch Siebe und Filze unterstützend geführt<sup>2</sup>.

Mit zunehmendem Wasserentzug (Pressung und Trocknung) werden auch die kleineren Poren entleert und es verbleiben lediglich Wasserfilme in den Faserkreuzungspunkten. Nun beginnen die van der Waals-Bindungskräfte die Festigkeit des nassen Blattes zu erhöhen<sup>2</sup>.

Infolge der hohen Affinität des Wassers zur Faserwand kommt es beim Trocknen nicht zur Verkleinerung der wasserbedeckten Fläche in den Faserkreuzungspunkten, sondern bei konstanter Bedeckungsfläche zur Verringerung der Filmdicke. Diese verläuft bis zu Filmdicken molekularer Größenordnung. Die Kräfte, die zum Aufziehen von Faserkreuzungen nötig sind, sind umgekehrt proportional zum Quadrat der Filmdicke. Mit zunehmendem Trockengehalt wachsen diese Kräfte also stark an. Hierin ist die Voraussetzung für die Annäherung von Fasern in den Faserkreuzungen zu sehen, die trotz eventuell vorhandener Spannungszustände in den Fasern stattfindet. Diese Annäherung der Faserwände erfolgt bis das Kräftegleichgewicht zwischen den Fasern hergestellt ist und die potenzielle Energie ihr Minimum erreicht.

Bei trockenen Fasern kommen als Bindungsart in erster Linie Wasserstoffbrückenbindungen in Frage, die zwischen OH-Gruppen von Cellulosemolekülen in den Faserwänden aufgebaut werden können. Wasserstoffbrücken (12 – 30 kJ/Mol) sind van der Waals'sche-Bindungen, die auf den Dipolcharakter des Wassers, der daraus abgeleiteten OH-Gruppe, zurückgeführt werden können<sup>3</sup>. Am Beispiel der Faser-Faser-Bindung werden die Kräfte zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulosemoleküle wirksam. Wasserstoffbrückenbindungen erfordern die Annäherung der Oberflächen auf etwa 280 pm.

---

**Initiale Nassfestigkeit (INF)**

Unter initialer Nasszugfestigkeit wird die Gefügefestigkeit einer initial feuchten Papierprobe gegenüber Zugbeanspruchung in der Ebene der Probe verstanden. Bestimmt wird die INF durch die Faserstoffart, die Fasermorphologie, den Quellzustand der Fasern sowie den Aschegehalt<sup>1</sup>. Darüber hinaus ist die INF sehr stark vom Trockengehalt des Fasergefüges abhängig.

Die höchste Anforderung an die Nasszugfestigkeit erfährt die feuchte Papierbahn in der Regel im ersten freien Zug der Papiermaschine. Wird die initiale Nassfestigkeit des Faservlieses dabei überschritten, kommt es zu Abrissen. In der Vergangenheit lag der erste freie Zug beim Übergang von der Siebsaugwalze zur 1. Presse, wo die Papierbahn Trockengehalte von ca. 18 bis 23 % aufweist. Mit der Weiterentwicklung der Papiermaschinen wurde dieser immer weiter in Richtung höherer Trockengehalte verlegt. An modernen Papiermaschinen findet die erste freie Überführung der Papierbahn heute zwischen Pressen- und Trockenpartie bzw. innerhalb der Trockenpartie zwischen den Trockengruppen bei wesentlich höheren Trockengehalten statt. Diese Verlagerung ist die Voraussetzung zur Erzielung höherer Papiermaschinengeschwindigkeiten, da die Zugspannung, der die Papierbahn ausgesetzt ist, mit der Papiermaschinengeschwindigkeit über eine Polynomfunktion mit quadratischen Anteilen gekoppelt ist.

**Bewertung der initialen Nassfestigkeit**

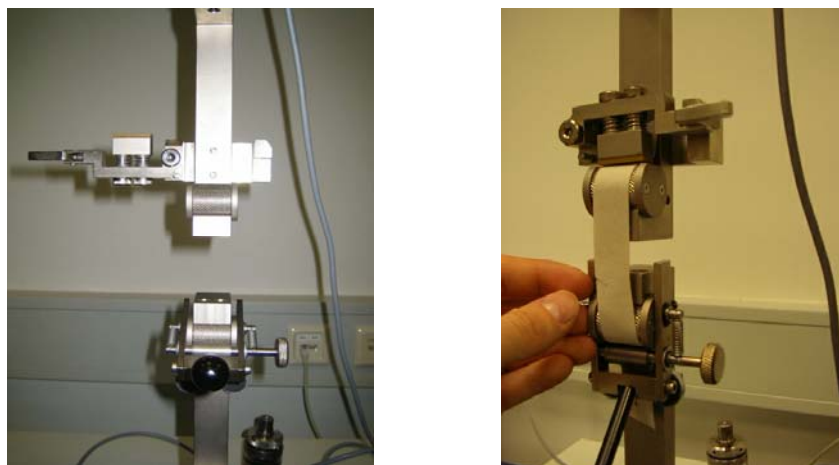
Die initiale Nassfestigkeit kann mit den dynamischen und statischen Festigkeitsprüfungen zur Bewertung der Trockenfestigkeit von Papier nicht quantifiziert werden. Zu ihrer Bestimmung sind Festigkeitsmessungen am nassen Blatt bei definierten Trockengehalten erforderlich.

In der Vergangenheit wurde der initialen Nassfestigkeit wenig Bedeutung zugesprochen. Bisher verfügbare Methoden zu ihrer Bestimmung, wie:

- Durchführung nach ZM-Merkblatt VI/6<sup>4</sup>,
- Durchführung nach SCAN-M11<sup>5</sup> und SCAN-M 12<sup>6</sup>,
- Messung des Energieverlustes, den eine frei fallende Stahlkugel beim Durchschlagen einer nassen Papierprobe hervorruft<sup>7</sup>

sind relativ kompliziert in der Probenvorbereitung und weisen eine geringe Reproduzierbarkeit auf. Des Weiteren werden sie den heutigen Anforderungen zur Messung der initialen Nassfestigkeit bei hohen Trockengehalten nicht gerecht, woraus die Notwendigkeit der Entwicklung einer modernen, reproduzierbaren Methode resultiert<sup>8,9</sup>. Gute Ansätze hierfür bietet die von Voith erarbeitete und in der Literatur beschriebene Messtechnik<sup>9</sup>.

Zur Bestimmung der INF nach VOITH<sup>9</sup> werden im RK-Blattbildner Laborblätter mit einer flächenbezogenen Masse von 100 g/m<sup>2</sup> gebildet. Diese werden vom Siebrahmen auf eine Kunststoffunterlage abgeschlagen und auf eine Schneidunterlage übertragen. Anschließend werden Probestreifen mit einer definierten Länge und Breite aus dem Blatt geschnitten. Unter konstantem Druck werden diese solange gepresst, bis der gewünschte Trockengehalt erreicht ist. Die eigentliche Messung der INF erfolgt an einer vertikalen Zugprüfmaschine mit einer speziellen Klemmeinrichtung.



**Abb. 1:** Detailaufnahme Zugprüfmaschine mit Spezialklammern

Die Arretierung der nassen Streifen erfolgt hierbei nicht unmittelbar über und unter der freien Einspannklemme, wodurch das überschüssige Wasser gut ablaufen kann und die Probe nicht vorgeschädigt wird. Die Zugbelastung wird mit konstantem Vorschub bis zum Bruch durchgeführt. Als Ergebnis werden die Einzelfestigkeitswerte über dem Trockengehalt aufgetragen. Meist werden die Ergebnisse als Index dargestellt, der unabhängig von der flächenbezogenen Masse des Prüfblattes ist.

---

## 4.2 Beeinflussung der initialen Nassfestigkeit durch Einsatz von festigkeitssteigernden Additiven

### Allgemeines

Untersuchungen zum Einfluss der Papierchemie auf die initiale Nassfestigkeit zeigen, dass die Mehrzahl der chemischen Additive, einschließlich Nassfestmittel die INF verringern<sup>10,11,12</sup>. Nur für Chitosan und kationische Aldehydstärke (bei Synthesefasern) konnte bisher eine INF-Verbesserung nachgewiesen werden.

LALEG<sup>11</sup> ermittelte den Einfluss von konventioneller Stärke auf die Retention und das Festigkeitspotenzial von Papieren. Die Ergebnisse belegen, dass die Trockenfestigkeiten erhöht wurden, während sich die initiale Nassfestigkeit verringerte. Bei Verwendung von kationischen Stärken mit Aldehydgruppen wurde die INF geringfügig gesteigert. Ursache dafür soll die Bildung von Halbacetalen zwischen der modifizierten Stärke und der Cellulose sein.

Weitere Untersuchungen von LALEG zeigen, dass durch Zusatz von Chitosan die INF gesteigert werden kann. Diese Erkenntnisse werden von BORCHERS<sup>13</sup> bestätigt.

Im Rahmen eines FuE-Projektes wurden Untersuchungen zur Verbesserung der Spaltfestigkeit von Papier bei Einsatz Carboxymethylcellulose-(CMC)-modifizierter Faserstoffe durchgeführt<sup>14</sup>. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde bei Anwendung geeigneter CMC-Typen und bei optimaler Anlagerung der CMC an die Fasern eine Erhöhung der INF erwartet.



**Carboxymethylcellulose (CMC)**

CMC, ein Cellulosederivat, wird bei der Papiererzeugung unter anderem zur Steuerung der anionischen Ladungsverhältnisse und vor allem als Trockenfestigungsmittel eingesetzt. CMC besitzt aufgrund seiner Molekülstruktur substantive Eigenschaften, d. h. es kann sich an die Cellulose anlagern, wobei diese in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen irreversiblen Charakter aufweisen kann. Eine erfolgreiche Anlagerung und Rekristallisation des CMC-Moleküls auf der Faseroberfläche wird durch den Elektrolytgehalt, insbesondere den Anteil an zweiwertigen Kationen, den pH-Wert, die Faserstoffkonsistenz, den Faserstofftyp und die Eigenschaften der verwendeten Carboxymethylcellulose beeinflusst<sup>15,16,17,18</sup>. Die mit der CMC-Anlagerung einhergehende Steigerung des Gehaltes an Carboxylgruppen erhöht die anionische Ladung, fördert die Quellung und ist befähigt durch elektrostatische Wechselwirkungen die Faser-Faser-Bindung zu stärken und somit die Festigkeit von Papier und Karton zu verbessern<sup>19</sup>. Durch Anlagerung von CMC an die Faseroberfläche wird ihre Benetzbarkeit verbessert und die Bindungsfläche zwischen Fasern vergrößert. Bedingt durch die CMC-Struktur sind direkte Verbindungen zwischen den Fasern denkbar.

Wird CMC an die Faser adsorbiert, so entscheidet die mittlere Molmasse über den Ort der Anlagerung und damit die Faserflexibilität. Während CMC mit geringerer Molmasse im Inneren der Faserwand angelagert werden kann, wird CMC mit einer höheren Molmasse vorwiegend auf der Faseroberfläche fixiert, da sie nicht in die Poren der Faserwand penetrieren kann. Diese topochemische Modifikation verändert die Fasereigenschaften. Beim Einsatz von CMC mit einer niedrigen Molmasse werden die Quellung und damit die Faserflexibilität verbessert. Dagegen führt die Anlagerung von hochmolekularer CMC vorrangig zu Steigerung des Bindungspotenzials durch Generierung von Bindungsfläche. Über den Substitutionsgrad der CMC dagegen wird die Ladung festgelegt. Durch sie werden die schwachen elektrostatischen Bindungskräfte zu den OH-Gruppen der Cellulose und den Dipolen des Wassers beeinflusst und somit die Festigkeit im initial feuchten Zustand nach der Pressenpartie mitbestimmt.

Durch Modifikation der Faseroberfläche durch CMC wird die Faserflockung vermindert und die rheologischen Eigenschaften der Suspension verändern sich<sup>15</sup>. Dies führt zu einer Verbesserung der Gleichmäßigkeit des Faservlieses und der der Papierformation. Natürlich ist dieser Effekt von der Ladungsdichte abhängig und wirkt vor allem in der verdünnten Suspension. Bei weiterer Annäherung der cellulosischen Oberflächen in der Pressenpartie mit der an- und zwischengelagerten CMC beginnen die schwachen van der Waals-Bindungskräfte zu wirken, sobald der Wasserfilm in diesen Bereich abgesenkt wird. Hierbei belegen erreichte Trockengehalte im Bereich von 45 % bis 50 %, dass praktisch kein frei verfügbares Wasser mehr vorhanden ist, da diese Trockengehalte bereits nahe dem Wasserrückhaltevermögen (WRV) des DIP liegen, berücksichtigt man dessen Füllstoffgehalt.

**Carboxymethylxylan**

Ganz ähnlich wie bei CMC ist die Wirkung von Carboxymethylxylan einzuschätzen, wobei nicht das breite Spektrum an Handelsprodukten zur Steuerung der Molmasse sowie des Substitutionsgrades und damit der Ladungseigenschaften zur Verfügung steht.

---

**Chitosan**

Bei Chitosan handelt es sich um das deacetylierte Produkt von Chitin. Chitin ist die strukturelle Hauptkomponente des Außenskeletts von Krabben, Hummern und Krustentieren, Insekten und Pilzen (mit unterschiedlicher Struktur, Molmasse und Acetylierungsgrad). Strukturell stellt Chitin eine Poly(N-acetyl-2-amino-2-deoxy)- $\beta$ -D-glucopyranose dar, die große Ähnlichkeit mit Cellulose besitzt.

Chitosan ist bei pH-Werten kleiner 5 wasserlöslich und daher besser handhabbar als Chitin. Aus zahlreichen Publikationen über Chitosan und seine Derivate<sup>20,21,22</sup> ist bekannt, dass es für viele Anwendungen in verschiedenen Bereichen verwendbar ist. Es ist:

- gut löslich in verdünnten Säuren und bei pH-Werten über 8 unlöslich,
- in Abhängigkeit vom Acetylierungsgrad quellfähig,
- biologisch abbaubar, nicht toxisch,
- filmbildend, hydrophil,
- ein stark kationischer Polyelektrolyt,
- ein hervorragendes Flockungsmittel (für anionische Substanzen),
- Komplexbildner für Schwermetallionen.

Laboruntersuchungen an gebleichtem Sulfatzellstoff von LALEG und PIKULIK<sup>23</sup> zeigen, dass beim Zusatz dieses Stoffes sowohl die initiale Nassfestigkeit als auch die Trockenfestigkeit von Papier erhöht werden konnten. Chitosan knüpft hierbei Bindungen zwischen den Aminogruppen und den Carboxylgruppen der Fasern.

---

## 5 Detaillierte Bewertung der erzielten Ergebnisse

### 5.1 Auswahl und Optimierung der Methodik zur Messung der INF

**Aufgabenstellung**

Im ersten Arbeitsschritt erfolgten die Auswahl und die Optimierung der Methoden zur Bestimmung der INF. Es wurden die z. Z. verfügbaren Methoden bezüglich ihrer Eignung detailliert untersucht. Schwerpunkte waren die exakte Einstellung von praxisrelevanten Trockengehalten (45-55 %), die bei der Überführung von der Pressen- und Trockenpartie vorherrschen und die reproduzierbare Festigkeitsbestimmung.

---

**Angewendete Methoden**

Folgende Methoden zur Bestimmung der INF wurden eingesetzt:

- Bewertung der INF nach ZM-Merkblatt VI/6<sup>4</sup>,
- Ermittlung der INF nach SCAN-M11 und SCAN-M 12 und
- Messverfahren nach „Voith“<sup>9</sup>.

Als Modell-Rohstoff wurde ein DIP, bestehend aus einem Gemisch aus Zeitungen und Zeitschriften (Probenbezeichnung DIP1) genutzt.

---

### 5.1.1 Ergebnisse des Methodenvergleichs

---

**Methode 1**ZM-Merkblatt  
VI/6

Für den Trockengehaltsbereich von ca. 10 % bis etwa 25 % ergab sich eine fast lineare Abhängigkeit der INF und die Messwerte waren reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit nahm jedoch oberhalb von 30 % Trockengehalt stark ab und die Messzeit stieg stark an. Es wird geschlussfolgert, dass diese Methode für die in der heutigen Praxis relevanten Trockengehalte oberhalb von 30 % nicht geeignet ist.

---

**Methode 2**SCAN-M11<sup>l</sup> und  
SCAN-M 12

Die initialen Nassfestigkeitskenngrößen schwankten innerhalb der untersuchten Probe stark. Ein Grund dafür war, dass das Wasser aus der Klemmstelle in die freie Messstrecke gedrückt wurde und es zu lokal niedrigen Trockengehalten an den Einspannstellen kam. Weitere Nachteile der Methodik sind, dass das Einspannen der nassen Streifen relativ schwierig ist und Vorschädigungen am Streifen nicht ganz auszuschalten sind. Fazit der Untersuchungen ist, dass für die Ermittlung der initialen Nassfestigkeit nicht die gleichen Klemmen verwendet werden sollten wie für die Zugprüfung von trockenem Papier.

---

**Methode 3**

Methode VOITH

Mit diesem Verfahren können die breitenbezogene Bruchkraft, die Bruchdehnung sowie das Arbeitsaufnahmevermögen bei Zugbelastung von initial feuchten Papieren gemessen werden. Das verwendete Zugprüfgerät mit einer speziellen Probeneinspannvorrichtung arbeitet mit konstanter Dehngeschwindigkeit. Weiterhin können mit diesem Verfahren der Bruchkraftindex, der Arbeitsaufnahmevermögens-Index und der Elastizitätsmodul berechnet werden. Die Einzelwerte werden über den Trockengehalt aufgetragen und dann wird über sämtliche Punkte die Trendlinie bestimmt. Vorteilhaft ist die Umrechnung auf den masseunabhängigen INF-Index. Darüber hinaus können an einer gemeinsamen Darstellung des INF-Index mit dem Tensile-Index die Festigkeitsunterschiede zwischen dem nassen und dem trockenen Muster visuell verdeutlicht werden. Das Verfahren ist anwendbar für alle Faserstoffe und wird entweder am feuchten Laborblatt oder an orientierten Proben aus der Papiermaschine bestimmt. Die Reproduzierbarkeit gegenüber den bisher angewandten Messverfahren ist hoch. Wichtig ist eine sorgfältige Probenpräparation zur Einstellung praxisrelevanter Trockengehalte. Dazu eignen sich besonders gut pneumatische Pressen.

---

### 5.2 Analyse von DIP aus der industriellen Praxis

**Aufgabenstellung**

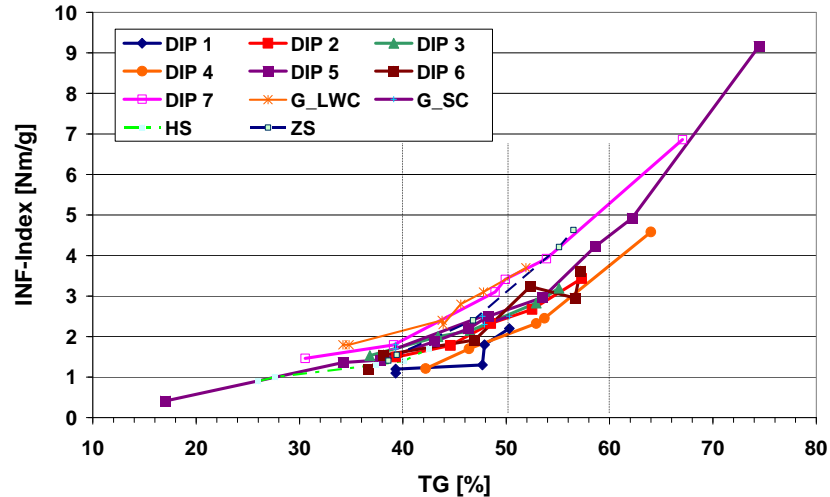
Zur Analyse der stofflichen Einflüsse von DIP auf die INF in Relation zu den Trockengehalten nach dem Nasspressen wurden 7 DIP-Stoffe, 2 Ganzstoffe (SC-Papier bzw. LWC-Papier), ein Zellstoff und ein Holzstoff aus der industriellen Praxis untersucht. Zur chemisch-morphologisch und Festigkeitscharakterisierung wurden Laborblätter gebildet und ausgeprüft. Der Einfluss der Faserstoffzusammensetzung auf die initiale Nassfestigkeit wurde ermittelt. Die Messung der INF erfolgte mit der Messmethodik 3.

---

### 5.2.1 Initiale Nassfestigkeit der untersuchten Faserstoffe und Einflussgrößen

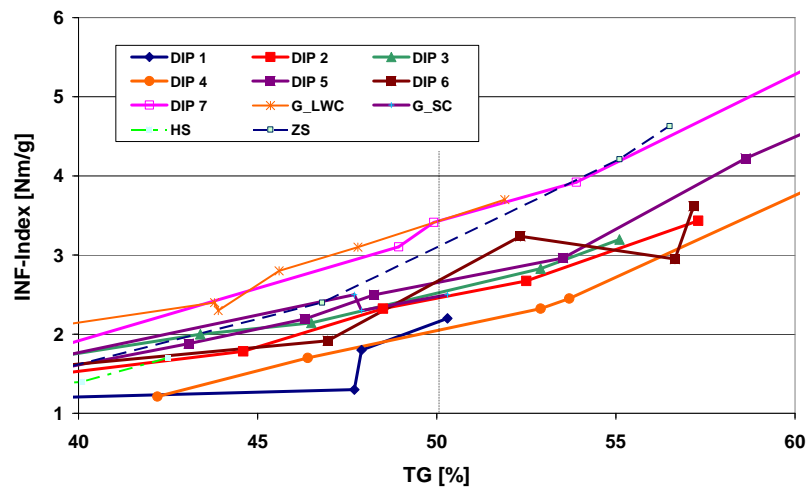
#### INF der Faserstoffe und Stoffsysteme

In **Abb. 2** sind INF-Indexwerte der betrachteten Faserstoffe sowie Gesamtstoffe in Abhängigkeit vom Trockengehalt des Faservlieses aufgetragen. Erkennbar ist ein breiter Korridor des Indexes.



**Abb. 2:** Abhängigkeit der INF-Werte der Komponenten und Gesamtstoffe vom Trockengehalt

Zur besseren Verdeutlichung der Spannbreite der INF für die gemessenen Stoffe über dem Trockengehalt wurde der interessierende Trockengehaltsbereich von 40 % bis 60 % in **Abb. 3** als Ausschnitt von **Abb. 2** dargestellt.



**Abb. 3:** Abhängigkeit der INF-Werte der Komponenten und Gesamtstoffe vom Trockengehalt – Trockengehaltsbereich 40 %-60 %

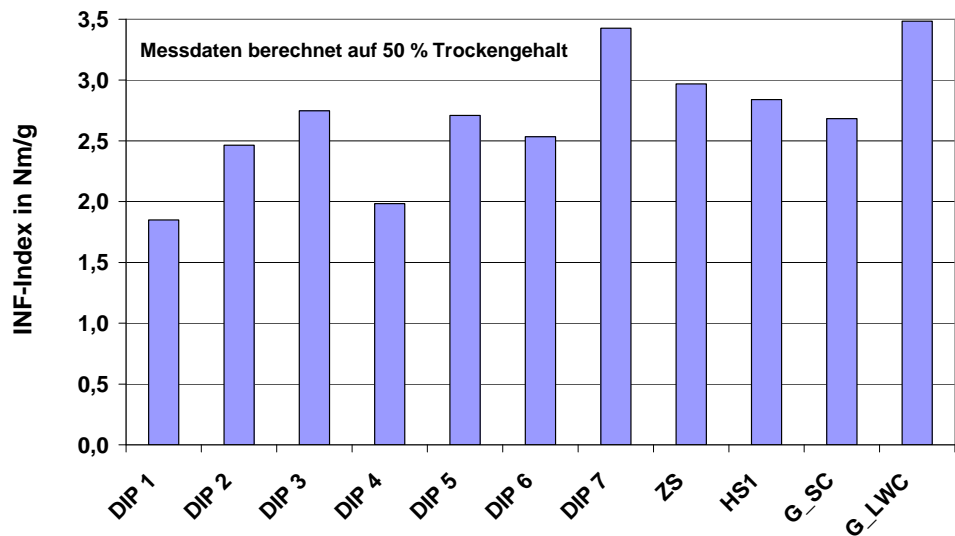
Die Breite des INF-Korridors ist weitgehend trockenengehaltsunabhängig und liegt für die betrachteten Stoffe bei 1,5 Nm/g. Des Weiteren ist erkennbar, dass der Gradient der INF-Zunahme mit steigendem Trockengehalt größer wird, d.h. mit höherem Trockengehalt ist das nasse Vlies stärker bei Zug belastbar.

#### INF der Faserstoffe und Stoffsysteme

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit wurde zunächst eine Normierung des INF-Indexes auf 50 % Trockengehalt vorgenommen (**Abb. 4**). Dazu wurde auf der Basis von umfangreichen Messwerten eine Berechnungsformel erarbei-

---

tet.



**Abb. 4:** Zusammenstellung der INF-Werte der Einzelkomponenten und Gesamtstoffe bei einem Trockengehalt von 50 %

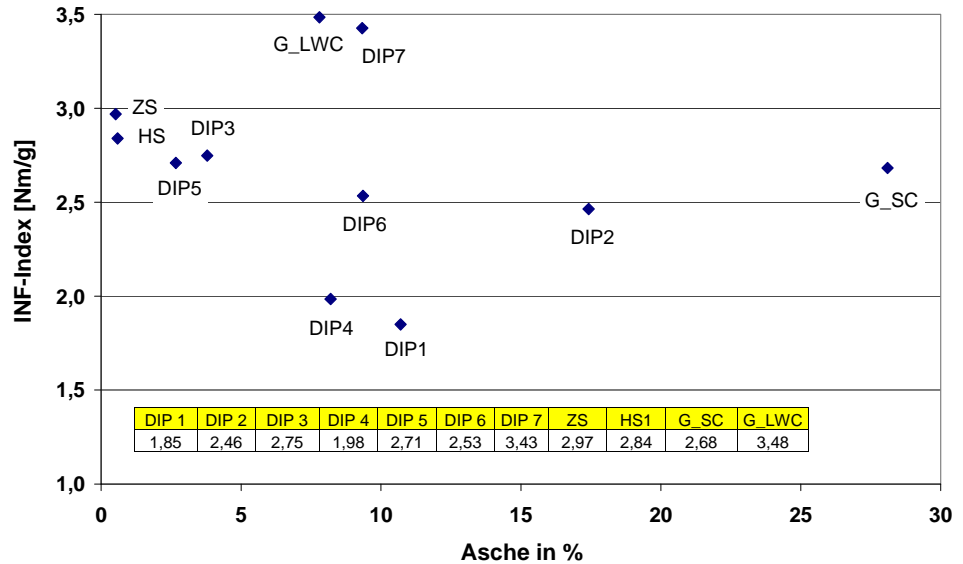
Dem Diagramm kann entnommen werden, dass zwei DIP-Stoffe einen INF-Index kleiner 2 Nm/g besitzen. Für die Mehrzahl der DIP-Stoffe wurden INF-Werte um 2,5-2,7 Nm/g gemessen. Der gemahlene DIP 7 besaß mit 3,4 Nm/g die höchste initiale Nassfestigkeit.

Im Weiteren wird auf die Abhängigkeit der INF von verschiedenen Einflussgrößen näher eingegangen. Diese Betrachtungen beziehen sich immer auf einen Trockengehalt von 50 %.

---

**INF und Aschegehalt**

**Abb. 5** zeigt den Zusammenhang zwischen Aschegehalt und initialer Nassfestigkeit. Erkennbar ist, dass die INF mit steigendem Asche- bzw. Füllstoffgehalt abnimmt.

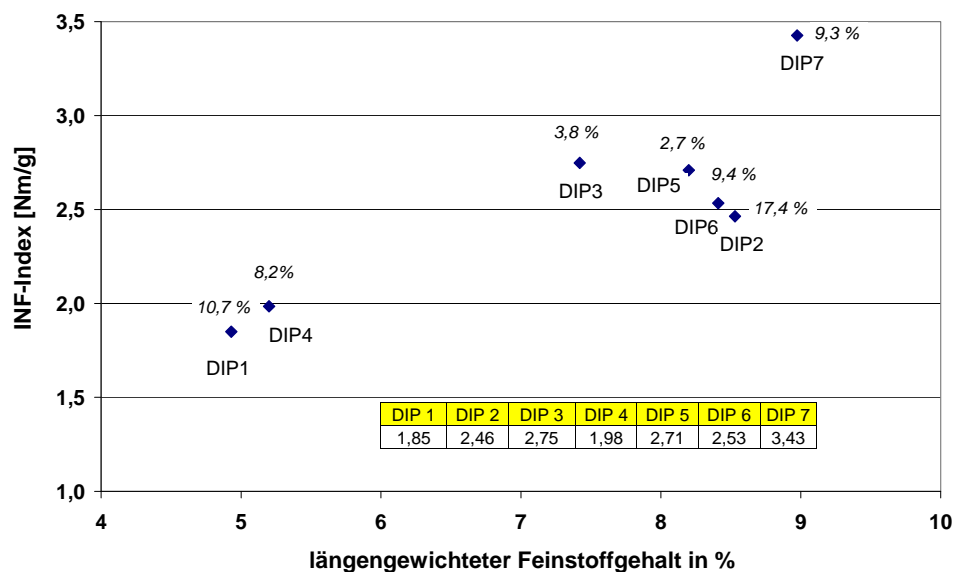


**Abb. 5:** INF-Index in Abhängigkeit vom Aschegehalt der Stoffe

Die Streuung der INF über dem Aschegehalt für die sieben DIP-Stoffe, die Primär- und Gesamtstoffe bringt zum Ausdruck, dass nicht nur der Füllstoffgehalt für das absolute Nassfestigkeitsniveau verantwortlich ist. Hier sind weitere Parameter, insbesondere ausgewählte Faserstoffkennwerte, von Bedeutung.

**INF und Feinstoffgehalt**

In **Abb. 6** kommt zum Ausdruck, dass der längengewichtete Feinstoffgehalt (FiberLab) einen direkten Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit hat, wobei dieses Ergebnis, wie bereits dokumentiert, vom Füllstoffgehalt beeinträchtigt wird.



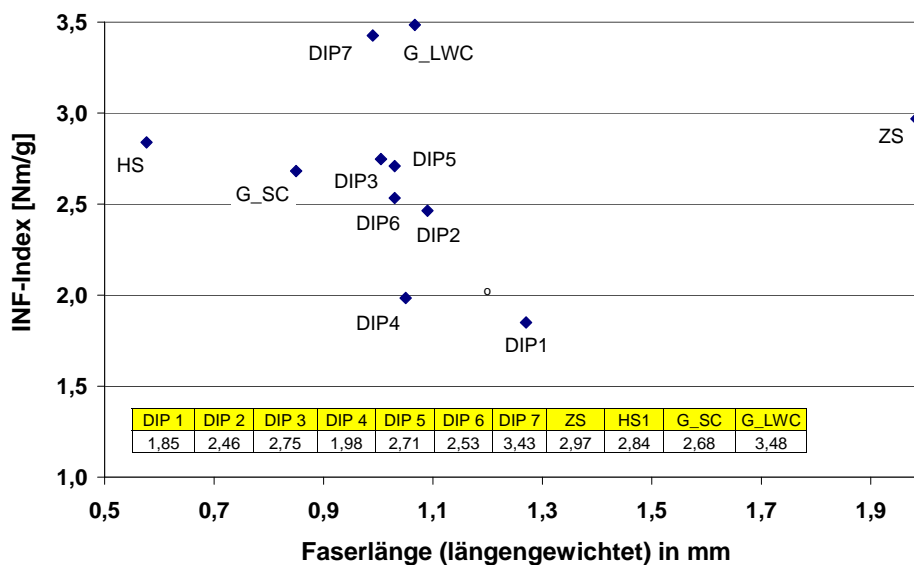
**Abb. 6:** INF-Index, Aschegehalt und Feinstoffgehalt (längengewichtet)

Diese Aussage wird auch bei der Faserstoffbewertung mittels Fraktionierung erhalten, wobei jedoch eine leicht veränderte Stufung der DIP-Stoffe erhalten wird.

### INF und Coarseness, Faserlänge

Für die INF wurde nur ein sehr schwacher Trend der Zunahme mit steigender Coarseness ermittelt (Ausnahme DIP 2).

Die Betrachtung der Abhängigkeit der INF von der längengewichteten Faserlänge der Faserkomponenten und Gesamtstoffe beinhaltet **Abb. 7**.

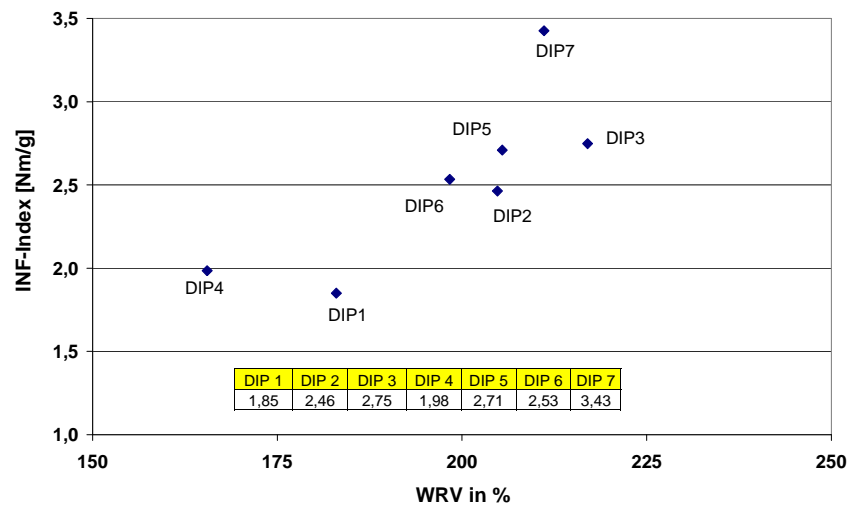


**Abb. 7:** INF-Index und längengewichtete Faserlänge der Faserstoffe

Der **Abb. 7** kann entnommen werden, dass bei Berücksichtigung aller Datenpunkte keine Abhängigkeit der INF von der Faserlänge erkennbar ist. Werden jedoch nur die sieben DIP-Stoffe einbezogen, ergibt sich ein Trend der Abnahme der INF mit dem Anwachsen der längengewichteten Faserlänge. Der Korrelationskoeffizient liegt bei 73 %.

### INF und WRV, SR-Wert

Wie aus **Abb. 8** ersichtlich ist, besteht ein prinzipieller Zusammenhang zwischen INF und WRV für die betrachteten DIP-Stoffe, d. h. mit steigendem WRV geht eine Zunahme der INF einher. Der Korrelationskoeffizient betrug 80 %, was bei der heterogenen Zusammensetzung der Altpapierstoffe, insbesondere unter Berücksichtigung des Aschegehaltes, als gut eingeschätzt wird.



**Abb. 8:** INF-Index und Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe

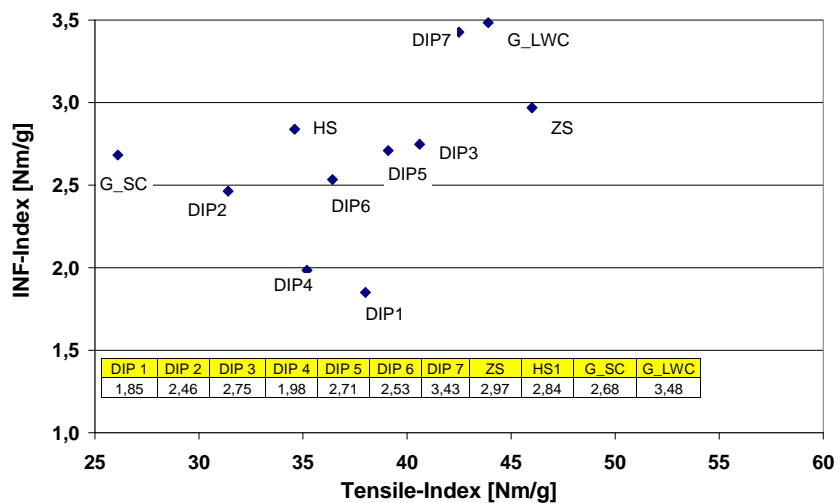
Für den Entwässerungswiderstand (Schopper-Riegler-Wert) und die INF konnte keine funktionelle Abhängigkeit für die DIP-Stoffe ermittelt werden. Dies kann damit erklärt werden, dass beim Entwässerungswiderstand keine Aussagen zur Bindungsaktivität der Faserstoffe bzw. -komponenten möglich sind.

**INF und Holzstoffanteil, Ligninanteil**

Die Analyse von Holzstoffanteils der Faserstoffe bzw. Gesamtstoffe und INF bringt zum Ausdruck, dass kein mathematischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht. Auch innerhalb der DIP-Stoffe war keine Abhängigkeit nachweisbar. Eine adäquate Aussage kann für den Ligningehalt und die INF getroffen werden.

**INF und Tensile Index der Faserstoffe**

Wie bereits in der Literatur<sup>9</sup> vermerkt, konnte auch bei den vorliegenden Untersuchungen keine Abhängigkeit der Nassfestigkeit (INF) von der Trockenfestigkeit – in **Abb. 9** als Tensile-Index dargestellt – festgestellt werden.



**Abb. 9:** INF-Index und Tensile-Index der Faserstoffe



**Fazit**

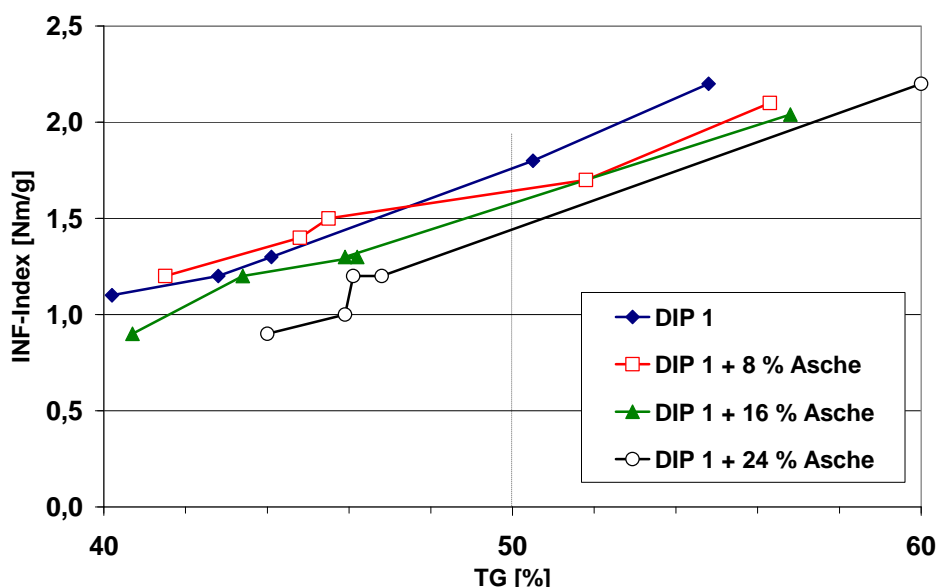
Die Ergebnisse zeigen, dass sich die untersuchten Faserstoffe bezüglich der Trockenfestigkeit und der initialen Nassfestigkeit deutlich unterscheiden. Das bedeutet, dass von der Trockenfestigkeit nicht auf die INF geschlossen werden kann, was die aufwendige messtechnische Bestimmung der INF erforderlich macht. Des Weiteren wird deutlich, dass die INF stark von der Faserstoffzusammensetzung und von der Fasermorphologie, insbesondere von der Struktur der Einzelfaser und vom bindungsaktiven Feinstoff abhängt.

Die Anwesenheit von Füllstoffen setzte sowohl die Trocken- als auch die Nassfestigkeit herab. Stoffe mit einem größeren WRV weisen eine höhere INF auf. Daraus kann geschlossen werden, dass der Grad der Faserquellung für die INF eine wichtige Einflussgröße darstellt.

Des Weiteren wurde das Potenzial von handelsüblichen DIP-Stoffen, Primärfaserstoffen sowie von Ganzstoffmischungen herausgearbeitet. Bedeutungsvoll ist in diese Zusammenhang auch der Einfluss wesentlicher Stoffaufbereitungsbedingungen auf die INF-Änderung, wie u. a. der Mahlung.

**5.2.2 Einfluss des Füllstoffes****Variation des Füllstoffanteils**

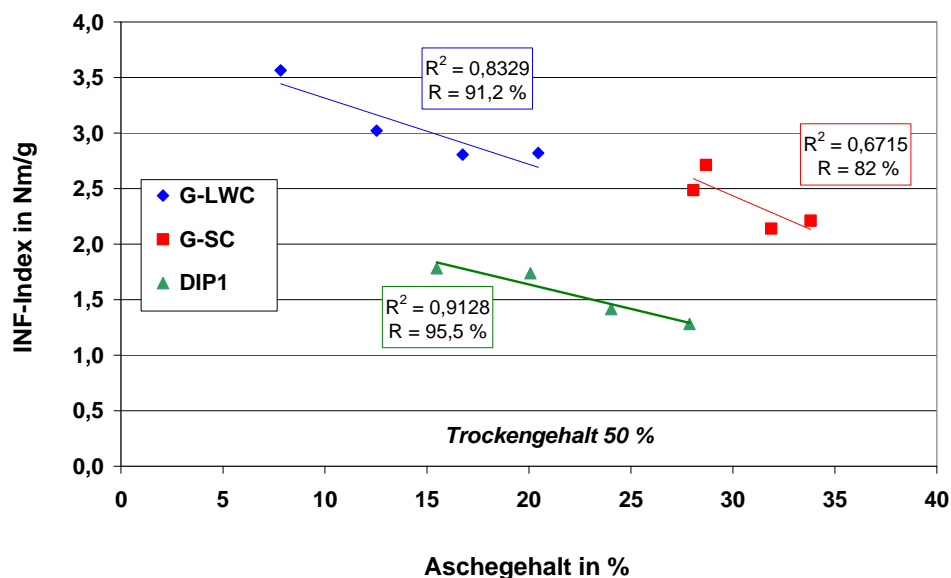
Durch Einlagerung anorganischer Bestandteile wird die Ausbildung der Gefügesteifigkeit während des Trocknungsprozesses in der Papiermaschine behindert. Das führt zu geringeren Festigkeiten und geringerer Steifigkeit des Papiers. In den betrachteten DIP-Stoffen war der Füllstoffanteil deutlich unterschiedlich. Zur Ermittlung des Einflusses der Füllstoffmenge auf die Festigkeiten, insbesondere auf die INF wurden 3 Modellstoffe - DIP1 und die beiden Ganzstoffe - mit unterschiedlichen Anteilen an natürlichem Calciumcarbonat in definierten Mengen versetzt. Exemplarisch ist das Ergebnis der Füllstoffzugabe auf die Entwicklung der INF in **Abb. 10** für den DIP 1 dargestellt.



**Abb. 10:** INF über Trockengehalt bei variierendem Aschegehalt – DIP 1

**Fazit**

Eine vergleichende Zusammenfassung des Füllstoffeinflusses auf die INF ist **Abb. 11** zu entnehmen. Es erfolgte eine Normierung der Messdaten auf einen Trockengehalt von 50 %.



**Abb. 11:** Zusammenhang INF und Aschegehalt

In **Abb. 11** wird deutlich, dass die INF für alle untersuchten Stoffe weitgehend linear mit dem Aschegehalt abnimmt. Es ergaben sich Korrelationskoeffizienten zwischen 82 % und 95 %. Selbst der Gradient der Absenkung lag für alle drei Stoffe mit Koeffizienten von -0,06 (G-LWC), -0,08 (G-SC) und -0,04 (DIP1) in einer ähnlichen Größenordnung. Das unterschiedliche Ausgangsniveau liegt in den unterschiedlichen Stoffrezepturen begründet.

### 5.2.3 Einfluss der Mahlung

**Mahlung**

Der Einfluss der Mahlung auf die INF wurde an einem Praxis-DIP betrachtet. Es wurden Stoffproben vor und nach der Mahlung entnommen und untersucht. Der INF-Index bei einem Trockengehalt von 50 % konnte durch die Mahlung von 2,5 Nm/g auf 3,3 Nm/g erhöht werden. Ursache dafür ist, dass die spezifische Oberfläche und das spezifische Volumen durch die Mahlung verändert werden. Es entstehen neue Oberflächen auf den Fasern und der Feinstoffanteil wird erhöht. Dies konnte durch die FiberLab-Messung bestätigt werden.

### 5.3 Systematische Untersuchungen zur Entwicklung der INF durch Modifizierung von DIP mittels festigkeitssteigernder Additive

#### Allgemeine Aspekte

Um den angestrebten Effekt der:

- Steigerung der lokalen Faserflexibilität durch Einführen von Carboxylgruppen in die Faserwand sowie
- Intensivierung der Bindungsfläche

zu erreichen, wurde der DIP 1 mit verschiedenen CMC-Sorten behandelt. Dabei wurden die Erfahrungen und Erkenntnisse aus dem Projekt „CMC-modifizierte Faserstoffe“<sup>14</sup> genutzt. In die Untersuchungen wurden drei verschiedene CMC-Typen einbezogen, die sich hinsichtlich Molmasse und Substitutionsgrad unterschieden. In Vergleichsuntersuchungen wurden die erzielbaren Effekte von Carboxymethylxylan und Chitosan auf die initiale Nassfestigkeit ermittelt, um die Wirkung von CMC einzuordnen.

Die anzuwendenden Dosiermengen betragen in der Regel 0,5 %, um die Kostenbelastung durch den Einsatz von CMC zu begrenzen.

Herausgearbeitet wurde der Einfluss des CMC-Typs und der Zugabebedingungen auf die Entwicklung der INF. Dabei wurde versucht, optimale technologische Bedingungen für die CMC-Anlagerung zu ermitteln. Hierzu wurden Untersuchungen im Laborkneter, im Hobartpulper und im Reaktionsgefäß des Bleichreaktors bei Variation der CMC-Menge, der Stoffdichte und der Temperatur vorgenommen. Die CMC wurde nach der Eindickung zudosiert.

Bei den modifizierten Stoffen wurden die Effekte auf die initiale Nassfestigkeit und die Trockenfestigkeit untersucht.

#### 5.3.1 Erzeugung CMC-modifizierter Faserstoffe

#### Eingesetzte CMC-Sorten

In **Tabelle 1** sind in die in die Untersuchungen einbezogenen CMC-Typen aufgeführt, die mit den CMC-Herstellern ausgewählt wurden. Bei den 3 Typen variieren Molmasse und Substitutionsgrad. Die Molmasse lag in einem Bereich zwischen ca.  $10^5$  bis  $10^8$  g/mol, der Substitutionsgrad (DS) schwankte zwischen 0,4 und 0,8. Bei CMC 1 und CMC 3 ist aufgrund der höheren Molekülmasse eine Anlagerung auf der Faseroberfläche zu erwarten. Im Gegensatz dazu wird sich das CMC 2 aufgrund der kleineren Molekülgröße und seiner niedrigen Viskosität vermutlich im Faserrinneren einbringen.

**Tabelle 1:** Eigenschaften der eingesetzten CMC-Typen

Produkt	Substitutionsgrad	Viskosität in mPa*s	Molmasse
CMC 1	0,74	44 (bei 6 %)	hoch
CMC 2	0,65-0,75	320 (bei 2 %)	niedrig
CMC 3	0,52	715 (bei 2 %)	hoch

#### Grundsätzliche Vorgehensweise

Durch Vorversuche wurden die Prozessbedingungen für die Anlagerung der CMC-Typen festgelegt. Bei konstanter CMC-Einsatzmenge von 0,5 % wurden die Temperatur und die Einwirkzeit variiert.

### Anlagerung von CMC im Knetzer

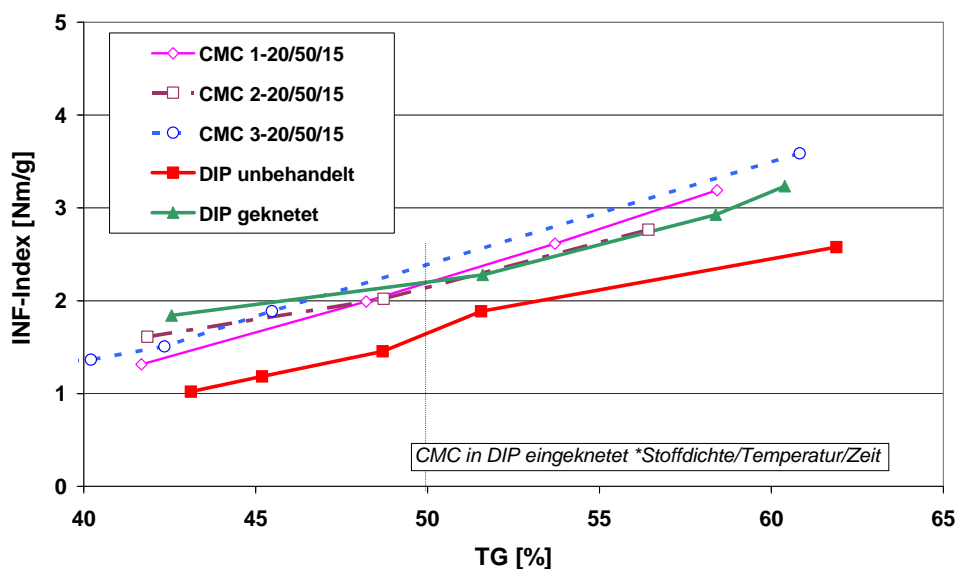
Im Knetzer erfolgten die Untersuchungen im HC-Bereich bei 20 % Stoffdichte. Die CMC-Konzentration betrug in der Regel 0,5 %. In ausgewählten Versuchen wurde die CMC-Konzentration auf 1 % erhöht. **Tabelle 2** gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen.

**Tabelle 2:** Bedingungen beim Einmischen von CMC im Knetzer

Probe	CMC 1				CMC 2		CMC 3					
Probe	A	B	C	D	A	B	A	B	C	D		
Knettemperatur	50 °C				80 °C		50 °C		50 °C			
Knetzeit [min]	15	30	15	30	15	30	15	30	15	30		
SD im Knetzer [%]	20								30			
CMC-Zugabe [%]	0,5											

### Auswertung der Knetversuche

In **Abb. 12** ist die Entwicklung der INF über dem Trockengehalt in Abhängigkeit vom CMC-Typ und der Knetbehandlung, wobei die CMC durch Einkneten in das Stoffsystem (DIP 1) eingebracht wurde, im Vergleich zum unbehandelten Stoff bildlich dargestellt. Es wird deutlich, dass sowohl durch Kneten als auch durch Kneten bei gleichzeitiger CMC-Zugabe eine Steigerung der INF erreichbar ist. Bei einem Trockengehalt von 50 % betrug die Zunahme etwa 20 % bezogen auf den unbehandelten Stoff. Die CMC-Zugabe brachte bis zu einem Trockengehalt von ca. 50 % keine INF-Erhöhung. Erst oberhalb dieses Trockengehaltes waren die INF-Werte des gekneteten und mit CMC behandelten Stoffes geringfügig höher.

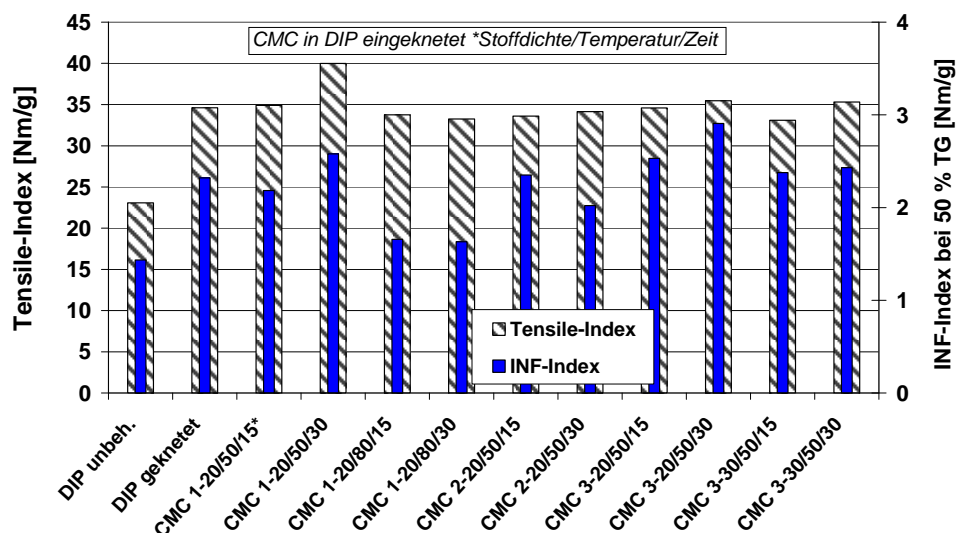


**Abb. 12:** INF in Abhängigkeit vom Trockengehalt, der Knetbehandlung und der CMC-Zugabe

Des Weiteren ist ablesbar, dass der CMC-Einfluss auf die INF unterhalb von 50 % Trockengehalt ein anderes Ranking ergab als bei 50 % sowie darüber. In den höheren Trockengehaltsbereichen wurden die besten Ergebnisse mit den höhermolekularen Produkten 1 und 3 und im niedrigeren Bereich mit dem niedermolekularen Produkt 2 erzielt.

### Vergleich von INF und Trockenfestigkeit hinsichtlich des CMC-Typs und der Aufbereitung

In **Abb. 13** sind sowohl die Nass- als auch die Trockenfestigkeit bei einem Trockengehalt von 50 % für den unbehandelten, den gekneteten und den CMC-behandelten, gekneteten Stoff dargestellt.



**Abb. 13:** Einfluss der CMC-Zugabe und der Aufbereitungsbedingungen auf die INF und den Tensile Index

Es ist feststellbar, dass bei diesem Trockengehalt INF- und Tensile Index für die betrachteten Varianten dieselbe Tendenz aufweisen. Ebenfalls ersichtlich ist, dass die Knetdauer einen positiven Effekt auf die Festigkeiten ausübt. Dagegen geht mit einer Temperaturerhöhung von 50 °C (Praxisbedingungen) auf 80 °C eine Absenkung der INF einher. Vermutlich wird mit steigender Temperatur die Faserkräuslung ausgeprägter, da die Fasern erweichen und leichter verformbar sind. Bei Erhöhung der Stoffdichte um 10 % sind bzgl. der INF-Werte beim TG von 50 % keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Weitere Untersuchungen erfolgten bei einer Stoffdichte von 20 %.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sowohl durch Kneten als auch durch Kneten bei gleichzeitiger CMC-Zugabe eine Steigerung der INF erreichbar ist. Die CMC-Zugabe brachte bis zu einem Trockengehalt von ca. 50 % keine INF-Erhöhung. Erst ab diesem Trockengehalt waren die INF-Werte des gekneteten und mit CMC behandelten Stoffe geringfügig höher.

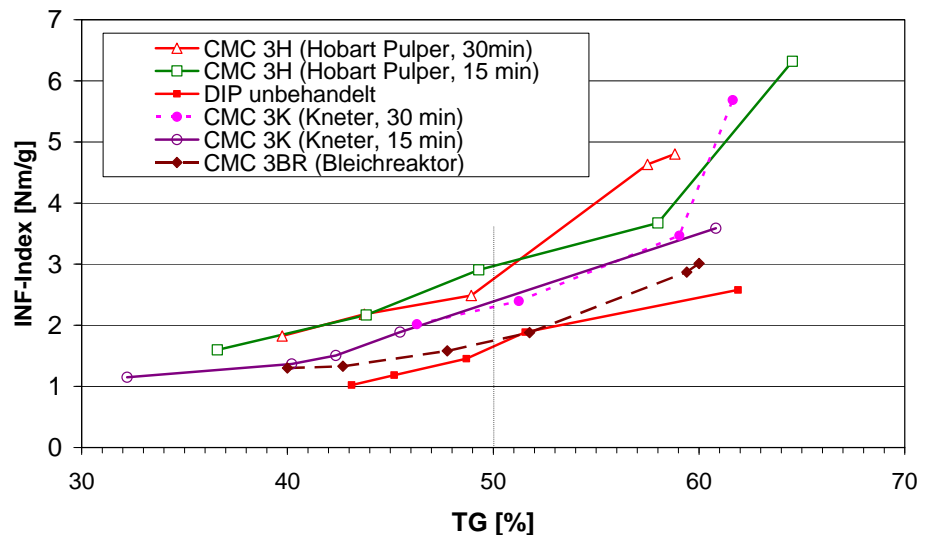
Die INF-Verbesserung ist von der Molmasse der eingesetzten CMC-Sorte und den Knetbedingungen abhängig. Die höhermolekularen CMC-Sorten führen zu besserer initialer Nassfestigkeit. Ebenfalls ersichtlich ist, dass die Knetdauer einen positiven Effekt auf die Festigkeiten ausübt. Dagegen geht mit einer Temperaturerhöhung von 50 °C auf 80 °C eine deutliche Absenkung der INF einher. Um diesen Festigkeitsverlust auszugleichen, muss demzufolge der Trockengehalt entsprechend erhöht werden.

### Anlagerung von CMC im Hobart-Pulper

Im Hobart-Pulper erfolgte die Anlagerung von CMC im HC-Bereich. Der DIP 1 wurde dazu auf über 30 % Stoffdichte eingedickt und durch die Zugabe der jeweiligen CMC-Lösung und von Leitungswasser auf 20 % verdünnt. Die CMC-Konzentration betrug 0,5 %. Nach der 15 bzw. 30 min. CMC-Behandlung im Hobart-Pulper wurde der Faserstoff bewertet.

### Ergebnisse zur Fasermodifizierung mit CMC im Hobart-Pulper

In **Abb. 14** ist der INF-Index der Knet-, Hobart-Pulper- und High-Shear-Mixerbehandlung für das CMC-Produkt 3 abgebildet.



**Abb. 14:** Vergleich der INF-Indices der mittels Knetter, Hobart-Pulper und Shear-Mixer des Bleichreaktors modifizierten DIP-Stoffe

Die Entwicklung der INF über dem Trockengehalt zeigt sowohl für die Knet- als auch die Pulperbehandlung eine identische Tendenz des Anstiegs. Dieser erfolgt jedoch für den im Hobart-Pulper modifizierten Stoff auf einem durchschnittlich 20 % höheren Niveau. Ursachen dafür liegen in den unterschiedlichen apparativen Ausrüstungen und im Wirkprinzip.

Eine Verlängerung der Mischzeit bewirkt auch beim Hobart-Pulper eine INF-Verbesserung.

### Anlagerung von CMC im High-Shear-Mixer

Die Untersuchungen wurden bei einer Stoffdichte von 12 % durchgeführt. Vergleichsweise erfolgte eine Behandlung des Faserstoffs ohne CMC-Zugabe.

### Ergebnisse zur Fasermodifizierung mittels CMC 3 im Mixer

Die höchste INF wird bei Anwendung des Hobart-Pulpers die niedrigste beim Mixer erhalten.

Der High-Shear-Mixer zeigte gegenüber den untersuchten HC-Knetter bzw. Hobart-Pulper Nachteile und wird als Reaktionsaggregat nicht empfohlen. Die INF wurde durch Anwendung dieses Mixers in dem interessierenden Trockengehalt nur geringfügig gesteigert.

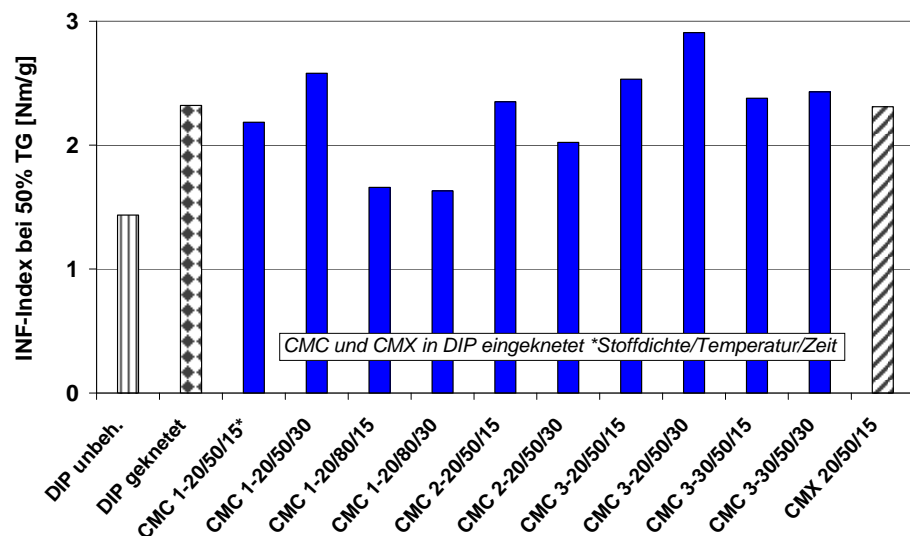
### 5.3.2 Einsatz von Carboxymethylxylan (CMX)

**Durchführung der Untersuchungen**

Zur Einordnung der Wirkung von CMC auf die INF wurden vergleichende Untersuchungen mit einem CMX durchgeführt. Das CMX wurde in einer Konzentration von 0,5 % bezogen auf atro Stoff im Knetter bei einer Temperatur von 50 °C und einer Stoffdichte von 20 % eingemischt. Die Knetgeschwindigkeit betrug 30 min<sup>-1</sup> und die Zeit wurde auf 30 min festgesetzt.

**Ergebnisse zur Fasermodifizierung mittels CMX im Vergleich zur CMC-Zugabe**

Der Vergleich der mittels CMC und CMX modifizierten Faserstoffe (**Abb. 15**) zeigt, dass mit CMX ähnliche Effekte wie beim Einsatz von CMC erreicht werden. Es muss aber beachtet werden, dass CMC vom Preis wesentlich günstiger ist und als Handelsprodukt in einer größeren Bandbreite zur Verfügung steht.



**Abb. 15:** Vergleich der INF-Indices der mittels CMX und CMC modifizierten Faserstoffe

### 5.3.3 Einsatz von Chitosan

**Aufgabenstellung, eingesetzte Rohstoffe**

Es wurden dem DIP verschiedene Chitosansorten zugesetzt, die sich bezüglich ihrer Viskosität und des Deacetylierungsgrades unterscheiden und die Auswirkung auf die INF studiert (**Tabelle 3**).

**Tabelle 3:** Eingesetzte Chitosansorten

Produkt/Bezeichn.	Viskosität in mPa*s	Deacetylierungsgrad in %
Chitosan1/Chi1	2000	75
Chitosan2/Chi2	8000	85
Chitosan3/Chi3	1000	85

### Durchführung der Untersuchungen mit Chitosan

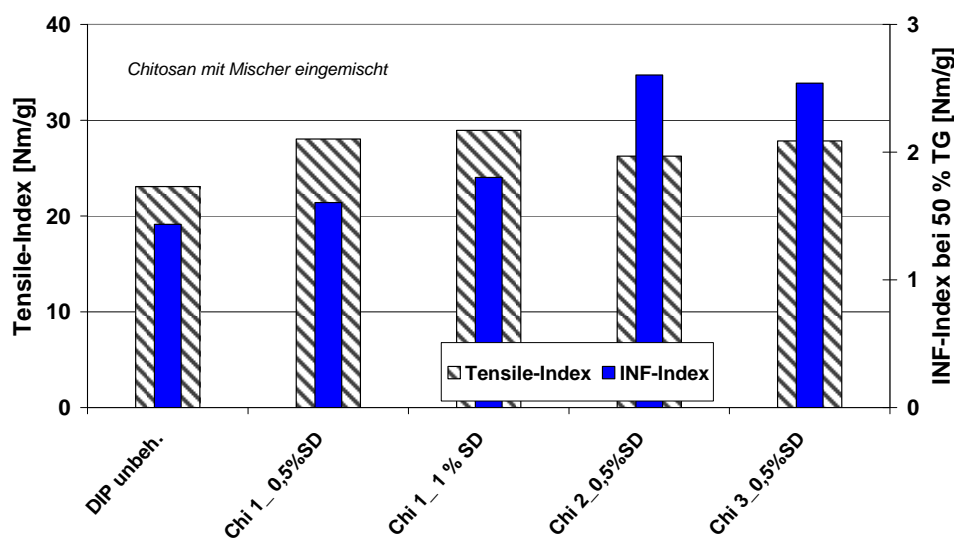
Aufgrund der Wasserunlöslichkeit des Chitosans wurden die Chitosanlösungen mit Essigsäure gefertigt und dann dem DIP direkt beigemischt.

**Tabelle 4:** Eingesetzte Chitosansorten und Versuchsbedingungen

Produkt/Bezeichnung	Chi 1		Chi 2	Chi 3
	A	B		
Arbeitstemperatur in °C	25			
Stoffdichte in %	20			
Zugabemenge in %	0,5	1,0	0,5	0,5

### Ergebnisse zur Fasermodifizierung mittels Chitosan

Die Fasermodifizierung mittels Chitosan (**Abb. 16**) führte in Abhängigkeit von der Chitosansorte zur Einstellung unterschiedlicher INF-Niveaus. Die Sorten Chi 2 und Chi 3 mit dem etwas höheren Deacetylierungsgrad bewirkten die höchsten INF-Steigerungen. Eine Anhebung der Zugabemenge an Chitosan verbesserte die Wirkung nicht signifikant. Chitosan und Cellulose weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf. Beide besitzen 1,4-glycosidische Bindungen, dadurch wird das hohe Adsorptionspotenzial hervorgerufen. Diese Eigenschaft macht Chitosan interessant für den Papierherstellungsprozess. Bei Voruntersuchungen zur Auswahl geeigneter Chitosansorten zur Erhöhung der INF zeigte sich, dass das Adsorptionsverhalten und damit das Aufziehvermögen des Chitosans auf den Faserstoff in entscheidendem Maße von den pH-Wert Bedingungen in der Suspension beeinflusst wurden. Ein höherer pH-Wert führt zu einer Deaktivierung des kationischen Ladungszentrums im Molekül. Ursache dafür ist der Verlust des Protons an der Aminogruppe.



**Abb. 16:** Einfluss der Chitosanzugabe auf die INF und den Tensile Index



---

**Einflüsse der Faserstoffmodifizierung mittels unterschiedlicher Chitosan-Typen auf die Trockenfestigkeiten und die INF**

Die statische Trockenfestigkeit im Vergleich zur INF ist in **Abb. 16** wiedergegeben. Bei Zugabe der 3 Chitosansorten erhöhten sich der Tensile-Index und der INF-Index. Der Gradient der Festigkeitszunahme ist jedoch abhängig von der eingesetzten Chitosansorte. Während mit Chi 2 und Chi 3 höhere Nassfestigkeiten erreicht wurden, lag das Maximum in der Trockenzugfestigkeit bei Chi 1. Eine Erhöhung der Einsatzmenge um 0,5 % bei Chi 1 brachte keine deutliche INF-Index-Steigerung mit sich.

Beim Tear-Index war keine signifikante Differenzierung zwischen den drei Sorten erkennbar. Jedoch wurde der Tear-Index bei Zugabe aller 3 Chitosansorten erhöht.

---

**Fazit der Untersuchungen zur Erhöhung der INF mittels festigkeitssteigernden Additive**

Die Ergebnisse im Labormaßstab zeigten, dass beim Einsatz aller Additive im Vergleich zum unbehandelten DIP die INF deutlich erhöht wurde. Die INF-Steigerung gegenüber dem gekneteten DIP erwies sich als weniger signifikant. Teilweise lagen die INF-Werte der modifizierten Faserstoffe sogar niedriger.

Das höhermolekulare CMC3 hat sich, speziell für die Erhöhung der INF, als am besten geeignet erwiesen. Optimal angelagerte CMC ist im weiteren Prozess nicht auswaschbar, erhöht die anionische Ladung des so modifizierten Faserstoffs sowie dessen spezifische Faseroberfläche und schafft damit Voraussetzungen für die angestrebte Festigkeitserhöhung. Diese erfolgt sowohl bei der INF als auch bei den dynamischen und statischen Festigkeitsparametern (Tear- und Tensile-Index). Die Festigkeitserhöhung durch CMC-Modifizierung lässt sich durch Zusatz mehrwertiger Kationen steigern, da diese die zwischen CMC und Faserstoff wirkenden elektrostatischen Abstoßungskräfte überwinden bzw. vermindern können.

Hinter all diesen Festigkeitssteigerungen steht ein Behandlungsmehraufwand, der dem erzielbaren Nutzen bei einer praktischen Realisierung gegenüber gestellt werden muss. Die optimalen Behandlungsparameter und -aggregate wurden ermittelt, wobei sich eine Temperatur von 50 °C im Hobart-Pulper bzw. Knetter als ausreichend und günstig erwies. Der High-Shear-Mixer zeigte gegenüber den untersuchten HC-Knetter bzw. Hobart-Pulper Nachteile und wird als Reaktionsaggregat nicht empfohlen.

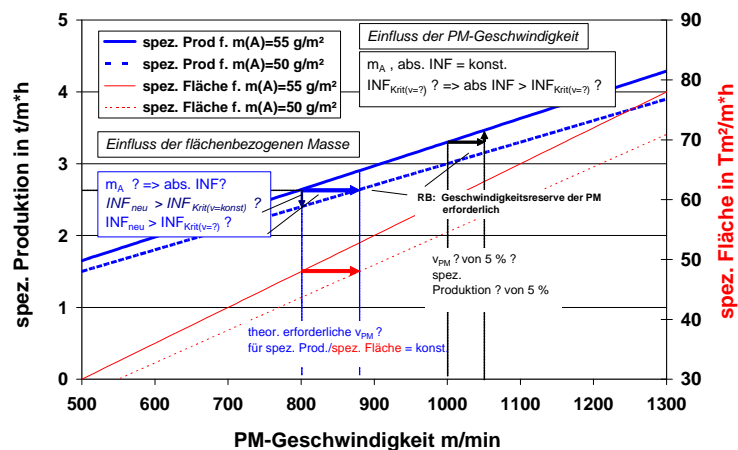
Die Untersuchungen zum Einsatz von Chitosan zeigten, dass dieses Produkt geeignet ist, die INF zu erhöhen. Chitosan kann über seine Aminogruppen bereits im nassen Vlies beständige Verbindungen mit den Aldehydgruppen der Cellulose, den Hemicellulosen und dem Restlignin eingehen und so die INF deutlich erhöhen. Neben der Verbesserung der INF wurden auch die Trockenfestigkeiten angehoben. Die Bereitstellung von standardisierten Chitosanprodukten zu wirtschaftlich vertretbaren Preisen ist z. Z. jedoch noch nicht gegeben. Die rasanten Fortschritte bei der Aufbereitungstechnologie von Chitin lassen jedoch drastische Preissenkungen erwarten, die die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes verbessern werden. Somit kann Chitosan in der Zukunft eine bedeutende Rolle bei der alkalischen Papiererzeugung spielen. Bei niedrigen pH-Werten sollte dieses Additiv aufgrund seiner geringen Wirksamkeit jedoch nicht eingesetzt werden.

---

### 5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

**Wirtschaftlichkeitsbetrachtung**

In **Abb. 17** sind die Ergebnisse einer Modellbetrachtung zur Entwicklung der spezifischen Produktion in Abhängigkeit von der PM-Geschwindigkeit unter Berücksichtigung von flächenbezogener Masse und INF grafisch aufgetragen.



**Abb. 17:** Einfluss der PM-Geschwindigkeit auf die spezifische Papierproduktion unter Berücksichtigung der flächenbezogenen Masse und der INF

Es ist ersichtlich, dass die Absenkung der flächenbezogenen Masse um  $5 \text{ g/m}^2$  mit einer Reduzierung der absoluten INF des nassen Papiers verbunden ist. Entscheidend für eine problemlose Produktion ist, dass die absolute INF des  $50 \text{ g/m}^2$ -Papiers ( $INF_{\text{neu}}$ ) größer ist als die kritische INF ( $INF_{\text{Krit}}$ ) für die gegebene Papiermaschinengeschwindigkeit. Unter der Randbedingung, dass die Papiermaschine Geschwindigkeitsreserven aufweist, werden diese in der Regel durch den Papiertechniker ausgenutzt. Hierbei ergeben sich jedoch in zweierlei Hinsicht erhöhte Anforderungen an die INF des nassen Papiers, da einerseits die massensenkungsbedingte INF-Abnahme kompensiert und andererseits der aus der Zunahme der PM-Geschwindigkeit resultierende höhere INF-Bedarf gedeckt werden muss. Eine Geschwindigkeitserhöhung ist nur dann möglich, wenn das nasse Papier hinsichtlich der INF über Reserven verfügt oder wenn eine INF-Steigerung realisiert wird.

Die im Projekt erzielten Effektivitätssteigerungen wurden durch Veränderung der Faserstoffzusammensetzung (Faserstoffmischungen, Füllstoffreduzierung), durch Veränderung der Prozessbedingungen (Kneten, Mahlen) und durch Stoffmodifizierung mittels CMC, CMX und Chitosan im Labormaßstab erreicht. Eine Umrechnung in wirtschaftliche Kennzahlen ist schwierig, zumal den INF-Steigerungen die Aufwendungen zur INF-Steigerung gegengerechnet werden müssen (u. a. Energieeinsatz bei der Mahlung und Dispergierung und Additivkosten). Der Preis für CMC schwankt je nach Sorte zwischen  $2 \text{ bis } 6 \text{ €/kg}$  und für Chitosan von  $8 \text{ bis } 25 \text{ €/kg}$ . Die Fortschritte bei der Aufbereitungstechnologie von Chitosan lassen jedoch weitere Preissenkungen erwarten und somit dürfte der Einsatz dieses Additivs mittelfristig durchaus wirtschaftlich attraktiv werden. Zusätzliche Energiekosten sind beim Einsatz dieses Additivs nicht zu erwarten.

Das Kostenoptimum zum Erreichen einer hohen initialen Nassfestigkeit hängt im starken Maße von den prozesstechnischen Möglichkeiten und der Rohstoffgrundlage jedes einzelnen Papiererzeugers ab. Es gibt daher keinen allgemein gültigen Weg für die kostenoptimale Einstellung der initialen Nassfestigkeit. Durch die genaue Kenntnis der Einflussfaktoren auf die INF, der Wirkung von Additiven und der Zusammenhänge zwischen Trocken- und Nassfestigkeit kann

---

der Halbstoffeinsatz in Abstimmung mit der jeweils in der Papierfabrik vorhandenen Faserstoffaufbereitungs- und Papierherstellungstechnologie abgestimmt werden. Teuere Primärfaserstoffe können so z. T. durch preisgünstigere DIP-Stoffe ersetzt werden. Außerdem können durch die Erhöhung der INF Maschinenstillstände durch Abrisse verhindert werden.

---

## 6 Literaturverzeichnis

- 1 N.N.  
Papier 02, Ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie  
Verband Deutscher Papierfabriken e.V., Bonn (2002)
- 2 GOEDSCHE, F.  
Papiermaschine - Trockenpartie und Endgruppe  
Papierherstellung für Quereinsteiger und Nichttechniker  
München: PTS – Manuskript: PTS-MS 497 2004
- 3 CORTE, H. u. H. SCHASCHEK  
Physikalische Natur der Papierfestigkeit  
Das Papier 9, S. 519-530 (1955) Nr. 21/22
- 4 ZELLCHEMING-Merkblatt VI/1/66  
Prüfung von Holzstoffen S. 6 (1966)
- 5 SCAN-M 11:77 (1977)  
Pulps, Initial Wet Web Tensile Strength, Stretch and Tensile Energy Absorption;  
25 per cent dry matter content
- 6 SCAN-M 12:77 (1981)  
Initial Wet Web Tensile Strength, Stretch and Tensile Energy Absorption after Wet Pressing;  
35 per cent dry matter content
- 7 RODEN G.A., HODGINS W.O: u. P.C. YELT  
A rapid wet web tester  
Pulp and Paper Canada 83; S. 106-110, (1982) Nr. 6
- 8 PIKULIK I. I.  
Wet-web properties and their effect on picking and machine runnability  
83rd Annual Meeting, Book B; Montreal, Quebec S. B23-30
- 9 SCHWARZ M. u. K. BECHTEL  
Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung  
Wochenblatt für Papierfabrikation 131, S. 3-9 (2003) Nr. 16
- 10 PIKULIK I.I.  
The effect of papermaking chemistry on the initial sheet strength and machine runnability  
Pira International, Barcelona; Pira Leatherhead S.1-21 (2000)
- 11 LALEG L.  
Unkonventionell methods for strengthening filled papers  
Pira Conference 02.09.-02.10.1999 Stockholm, S. 1-20; Pira Leatherhead
- 12 LALEG M u. I.I. PIKULIK  
Modified starches for increasing paper strength  
Journal of Pulp and Paper Science 19; S. J248-255 (1993); Nr. 6
- 13 BORCHERS B.  
Abschlussbericht des Projekts AiF 13479 BR  
Chitosan als innovatives Additiv für den Masseinsatz zur Ausbildung spezieller  
Eigenschaften von Spezial- und Hygienepapieren  
München, 2004

- 14 ERHARD K. u. T. GÖTZE  
Abschlussbericht des Projekts BMWA FhS Nr. 408/03  
Verbesserung der Spaltfestigkeit von Papier durch CMC-modifizierte Faserstoffe  
Heidenau, 2004
- 15 LAINE J., NORDMARK G. G. u. T. LINDSTRÖM  
Studies on topochemical modification of cellulosic fibres (1) – Chemical conditions for the attachment of carboxymethylcellulose onto fibres  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 15, 520 – 526 (2000), Nr. 5
- 16 FORS C.  
The effect of fibre charge on web consolidation in papermaking  
Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology  
Division of Paper Technology - Licentiate thesis, Stockholm 2000
- 17 LAINE J., NORDMARK G. G. u. T. LINDSTRÖM  
Studies on topochemical modification of cellulosic fibres (2) The effect of carboxymethylcellulose attachment on fibre swelling and paper strength  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 17, 50 – 56 (2002), Nr. 1
- 18 BEGHELLO L. u. T. LINDSTRÖM  
The influence of carboxymethylation on the fibre flocculation process  
Nordic Pulp and Paper Research 13, 269 – 273 (1998), 4
- 19 LAINE J. u. T. LINDSTRÖM  
Topochemical modification of cellulosic fibres with bipolar activators – An overview of some technical applications  
IPW - Das Papier -, 40 – 45 (2001), Nr. 1
- 20 WACHTER, R., HOFMANN, M., PANZER C. u. E. STENBERG  
Kosmetische Verwendung von Chitosan  
Henkel Referate 32, 1996
- 21 MUZZARELLI R. A. A.  
Amphoteric Derivatives of Chitosan and their Biological Significance in:  
Chitin and Chitosan, Hrsg.: SKJAK-BRAEK G., ANTHONSEN T., SANDFORD u.  
P.ELSEVIER  
Appl. Science, London, 1991, S. 87-99
- 22 MAYER J., WILEY B., HENDERSON K. u. D. KAPLAN  
Physical Properties of Films Produced from the Biopolymers Pullulan and Chitosan  
Abstr. Ann. Meet., Am. Soc. Microbiol. (1989) S. 0-68
- 23 LALEG M. u. I.I. PIKULIK  
Wet-web strength increase by chitosan  
Nordic Pulp & Paper Research Journal 6; S. 99-107 (1991)