

Wechselwirkungen zwischen kationischen Stärken und anderen Polyelektrolyten in Faserstoffsuspensionen und deren Einfluss auf die Papiereigenschaften

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur (FH)
Henrik Petersen
aus Winsen (Luhe)

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr.-Ing. C. Fleck

Berichter: Prof. Dr.-Ing. M. Wagner

Berichter: Prof. Dr. H.-P. Fink

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Februar 2012

Berlin 2012

D 83

Danksagung

Die Arbeiten zu dieser Promotion wurden am Fraunhofer IAP in Potsdam-Golm im Forschungsbereich Biopolymere durchgeführt.

Ich möchte mich sehr bedanken bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner (TU Berlin) und Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Fink (Fraunhofer IAP) für das fördernde Interesse und für die Bereitschaft zur wissenschaftlichen Betreuung in Kooperation zwischen der TU Berlin und dem Fraunhofer IAP.

Ganz besonders danken möchte ich Frau Dr. Sylvia Radosta und Frau Dr. Waltraud Vorwerg für die außergewöhnlich engagierte Betreuung dieser Arbeit und ausdrücklich für die fachliche Unterstützung beim Themengebiet Stärke.

Ebenso möchte ich den Kollegen der Abteilung 1.2 des Fraunhofer IAP für die schöne Zusammenarbeit und die Unterstützung bei praktischen Arbeiten ganz herzlich danken. Für die Unterstützung bei der Durchführung von chromatographischen Analysen möchte ich insbesondere Frau Gabriela Reimer danken.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Hendrik Wetzel für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und die Hilfsbereitschaft bei der Durchführung von analytischen Charakterisierungen bedanken. Danken möchte ich Frau Dipl.-Ing. Monika Jobmann und Frau Dipl.-Ing. Marlies Walter, dass ich Partikelgrößenmessungen mittels Laserlichtbeugung in ihrer Abteilung eigenständig durchführen konnte.

Mein Dank gilt zudem Herrn Dr. Andreas Ebert für die NMR-Untersuchungen und Herrn Dr. Manfred Pinnow für die REM-Untersuchungen.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an Herrn Dr. Klaus Tauer dafür aussprechen, dass ich Untersuchungen mit dem Digitalmikroskop am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung durchführen durfte.

Bei Frau Dipl.-Ing. Birgit Kießler und Herrn Dr. Eckehard Möller von der PTS Heidenau möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere für die Bereitstellung von Faserstoffen, die gemeinsame Planung und Durchführung der Laborblatt- und Technikumsversuche sowie für die durchgeführten Papierprüfungen. Diese umfangreichen Arbeiten wären ohne die Unterstützung von Frau Dipl.-Ing. Birgit Kießler und Herrn Dr. Eckehard Möller nicht möglich gewesen. Außerdem möchte ich allen beteiligten Mitarbeitern der PTS Heidenau für die freundliche und hilfsbereite Unterstützung bei der Umsetzung der Laborblatt- und Technikumsversuche danken.

Kurzfassung

Die Vielseitigkeit von Papierprodukten gründet sich darauf, dass bei der Herstellung eine große Variation an Rohstoffen und polymeren Additiven verwendet wird. Additive auf Stärkebasis spielen dabei als Trockenverfestiger und Retentionsmittel eine wichtige Rolle. Durch die Verringerung des Frischwasserverbrauchs und die ansteigende Verwendung von Altpapierfaserstoffen im Papierherstellungsprozess reichern sich Störstoffe im Prozesswasser an und das häufige Recyclen führt zu einer Verschlechterung des Festigkeitspotentials der Faserstoffe. Der Einsatz kationischer Stärke muss daher auf die verwendeten Rohstoffe, die Wasserqualität und die Prozessführung abgestimmt werden, um die angestrebten Papierfestigkeiten zu erreichen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den wechselseitigen Beeinflussungen von kationischen Stärkederivaten und synthetischen Polykationen bei der Adsorption an Faserstoffen. Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkungen zwischen kationischen Stärken und anionischen Störstoffen sind ebenfalls Gegenstand der Arbeit. Der Einfluss von Stärkeparametern (Stärkeart, DS-Wert und Amylosegehalt), der Konstitution des synthetischen Polykations, von Prozessparametern (Adsorptionszeit und Dosierreihenfolge) sowie von Faserstoffart und Elektrolytgehalt des Prozesswassers wurden untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Adsorption von kationischen Stärken an Füllstoffen trotz erhöhtem Elektrolytgehalt im Wasser anstieg. Synthetische Polykationen hatten einen negativen Einfluss auf die Stärkeadsorption und auf die Papierfestigkeit. Je höher die Ladungsdichte des synthetischen Polykations war, desto niedriger waren die adsorbierten Stärkemengen. Die Dosierreihenfolge der Additive beeinflusste die Stärkeadsorption ebenfalls signifikant. Die Zugabe der Stärke vor den synthetischen Polykationen reduzierte den negativen Einfluss auf die Stärkeadsorption und Papierfestigkeit. Beim Vergleich des Adsorptionsverhaltens der verwendeten Stärken wurde deutlich, dass mit Kartoffelstärke ($DS=0.065$) höhere Adsorptionsmengen erreicht wurden als mit allen anderen kationischen Stärken. Dieses Verhalten war unabhängig vom synthetischen Polykation, vom Faserstoff und von der Wasserqualität zu beobachten.

Eine Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Papierfestigkeit konnte nur begrenzt hergestellt werden. Die Zugabe von synthetischen Polykationen hatte jedoch einen signifikanten Einfluss auf die Füllstoffretention, den Formationsindex und die Entwässerung.

Mittels Transmissionsmessungen, Partikelgrößenanalytik und mikroskopischen Aufnahmen wurde die Polyelektrolytkomplexbildung sowie die Aggregation zu makroskopischen Flocken infolge der Wechselwirkungen zwischen kationischen Stärken und anionischen Modellstörstoffen untersucht. Die Entwicklung der Trübung war zeitabhängig und wurde signifikant vom anwesenden Störstoff beeinflusst. Der Trübungswert der Lösung korrelierte mit der Größe, Menge und Ladung der gebildeten Flocken. Der maximale Trübungswert wurde bei neutralen Polyelektrolytkomplexen erreicht. Die Anwesenheit von anionischen Störstoffen steigerte den Aschegehalt und die Festigkeiten von Laborblättern. Die Praxisrelevanz der ermittelten Zusammenhänge konnte an ausgewählten Dosierempfehlungen im Technikumsversuch größtenteils bestätigt werden.

Abstract

The versatility of paper products is due to the usage of various raw materials and polymeric additives. Additives based on modified starches play an important role as a dry strength or retention aid. The decrease of fresh water wastage and the increasing usage of recycled paper in the paper production cause an enrichment of impurities and every recycling step results in a degradation of paper strength. The dosage of cationic starch has to be fine tuned relating to the used fiber, the water quality and the production process in order to achieve the desired paper properties.

This work deals with the interaction between cationic starches and synthetic polycations regarding to their adsorption behaviour on cellulosic fibers. Investigations about the interaction between cationic starches and anionic trash impurities are also included. The influences of starch parameters (starch origin, degree of substitution and amylose content), the constitution of synthetic polycation, the process parameters (adsorption time and dosage order), the fiber origin and water quality were also investigated.

It has been found out, that the adsorbed amounts of cationic starch onto fillers increased although the amount of electrolytes in the water rose. Synthetic polycations had a negative influence on the starch adsorption and the paper strength. The higher cationic charge of the synthetic polycation the less starch adsorption was found. The dosage order also impacted the starch adsorption significantly. The application of cationic starch before the synthetic polycation reduced the negative influence on the starch adsorption and paper strength. Comparing all the used starches it has been found out, that cationic potato starch ($DS=0.065$) was less influenced by synthetic polycations than all other cationic starches. This dependency was discovered independent to the used synthetic polycation, the fiber type and the water quality.

A Correlation between adsorbed starch amount and resulting paper strength could not be established in all experiments. The application of synthetic polycation had a significant influence on the filler retention, the formation of the paper and the drainage rate.

With transmission measurements, particle analysis and microscopic viewing it was possible to characterize the PEC and floc formation because of the interaction of cationic starches and anionic trash impurities. The development of the turbidity in solution was time dependent and was controlled by the trash compound. The value of turbidity correlated with the size, the amount and the charge of the flocs. The maximum of turbidity was achieved with neutral polyelectrolyte complexes. The attendance of anionic trash compounds increased the filler retention and paper strength of laboratory sheets. The relevancy for practice of the results was tested and mostly confirmed on a pilot plant paper machine.

Abkürzungsverzeichnis

°dH	Deutsche Wasserhärte
AGU	Anhydroglukoseeinheit
APKS	Amylopektinreiche Kartoffelstärke
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CMC	Carboxymethylcellulose
DIN	Deutsche Industrienorm
DLS	Dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering)
DLVO	Theorie nach B. Derjaquin, L. Landau, E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek
DP	Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)
DRI	differentieller Brechungsindex (differential refractive index)
DS	Substitutionsgrad (degree of substitution)
dw/d(logM)	differentieller Massenanteil (W=Masse Stärke; logM=Molmasse)
ECF	Elementar chlorfreier gebleichter Zellstoff
ELS	Elektrophoretische Lichtstreuung (electrophoretic light scattering)
FS	Füllstoffe
GPC-MALLS	GPC: Gelpermeationschromatographie MALLS: Vielwinkel-Lichtstreuung (multi angle laser light scattering)
katKS	kationische Kartoffelstärken
katSt	kationische Stärken
KS	Kartoffelstärke
LS	Ligninsulfonat
MS	Maisstärke
PA	Polyacrylat
PAM	Polyacrylamid
PCD	Partikelladungsdetektion (particle charge detection)
PDADMAC	Poly-(Diallyldimethylammoniumchlorid)
PEC	Polyelektrolytkomplex
PEI	Polyethylenimin
PES-Na	Natrium-Polyethylensulfonat
PET	Polyelektrolyttitration
PG	Partikelgrößen
PIDS	polarization intensity differential scattering
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVAm	Polyvinylamin
QCM-D	Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring
R _h	Hydrodynamischer Radius
SD	Stoffdichte

SEK	Sekundärfaserstoff
SFZ	Sulfatzellstoff
SR	Schopper-Riegler-Wert
synthPK	synthetische Polykationen
T _{vorF}	Transmission vor Filtration
T _{nachF}	Transmission nach Filtration
TAPPI	Technical association of the pulp and paper industry
TCF	Total chlorfreier gebleichter Zellstoff
TMP	Thermomechanischer Faserstoff (thermo mechanical pulp)
TS	Trockensubstanz
UV-VIS	ultraviolet-visible spectroscopy
WF	Wiederfindung an der GPC-MALLS in %
WS	Wirksubstanz
ZS	Zellstoff
ZP	Zetapotential

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Abkürzungsverzeichnis	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Einführung in die Papierherstellung	3
2.1.1. „Wet End“-Bereich	3
2.1.2. Papierfaserstoffe	5
2.1.3. Stärke und kationische Derivate	8
2.1.4. Synthetische Polykationen als Additive	13
2.1.5. Störstoffe im „Wet End“	16
2.1.6. Füllstoffe	18
2.2. Stand des Wissens zu den kolloidalen Wechselwirkungen im „Wet End“	19
2.2.1. Polyelektrolyte und Adsorption an Grenzflächen	19
2.2.1.1. Polyelektrolyte in wässrigen Systemen	19
2.2.1.2. Adsorptionstheorie der Polyelektrolyte	20
2.2.1.3. Polyelektrolytadsorption an Cellulosefasern	21
2.2.1.4. Polyelektrolytadsorption an Füllstoffen und induzierte Flockenbildung	24
2.2.2. Wechselwirkungen zwischen strukturell verschiedenen Polyelektrolyten	25
2.2.2.1. Elektrochemische Doppelschicht und DLVO-Theorie	25
2.2.2.2. Polyelektrolytkomplexe und Bildung von Aggregaten	27
2.3. Theorie zu den physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden	29
2.3.1. GPC-MALLS	29
2.3.2. Dynamische- und elektrophoretische Lichtstreuung (DLS und ELS)	30
2.3.3. Laserlichtbeugungsmethoden	32
2.3.4. Turbidimetrie	33
3. Arbeitskonzeption	35
4. Experimenteller Teil	37
4.1. Chemikalien	37
4.2. Verwendete Materialien	37
4.2.1. Stärkederivate	37
4.2.2. Polymere Additive	39
4.2.3. Faser- und Füllstoffe	40

4.2.4.	Wasserqualität.....	42
4.2.5.	Störstoffe	42
4.3.	Herstellung der Stärkelösungen	43
4.4.	Herstellung der Lösungen der synthetischen Polykationen und Störstoffe.....	44
4.5.	Vorbehandlung der Faserstoffe	45
4.6.	Polymercharakterisierungen.....	45
4.7.	Bestimmung der adsorbierten Polymermengen	48
4.7.1.	Versuchsbeschreibung	48
4.7.2.	Fehleranalyse.....	50
4.8.	Untersuchungen bezüglich der Flockenbildungen	50
4.9.	Blattbildung	52
4.9.1.	Blattbildungsversuche	52
4.9.2.	Papierprüfmethoden	53
5.	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1.	Adsorption der kationischen Stärken und resultierende Papiereigenschaften	55
5.1.1.	Adsorptionsverhalten an Füll- und Faserstoffen	55
5.1.2.	Kartoffel- und Maisstärke	57
5.1.3.	Einfluss des DS-Wertes bei Kartoffelstärken	59
5.1.4.	Einfluss des Amylopektingehaltes der Kartoffelstärken	61
5.2.	Adsorption der synthetischen Polykationen und resultierende Papiereigenschaften	62
5.3.	Einfluss von synthetischen Polykationen auf die Stärkeadsorption und die Papiereigenschaften	64
5.3.1.	Variation der Molmasse und der Zugabemenge des PolyDADMAC	64
5.3.2.	Variation der Dosierreihenfolge	65
5.3.3.	Adsorptionsverhalten von kationischer Stärke in Abhängigkeit zur Verweilzeit des synthetischen Polykations.....	67
5.3.4.	Adsorptionsverhalten und Papiereigenschaften bei unterschiedlichen Stärke/Additiv-Kombinationen	69
5.3.4.1.	Einfluss der synthetischen Polykationen auf Kartoffel- und Maisstärke	70
5.3.4.2.	Einfluss der synthetischen Polykationen unter Berücksichtigung des DS-Wertes der Kartoffelstärken	73
5.3.4.3.	Einfluss der synthetischen Polykationen unter Berücksichtigung des Amylopektingehaltes der Kartoffelstärken	75
5.4.	Wechselwirkungen zwischen kationischer Stärke und anionischen Störstoffen und die Auswirkungen auf die Papiereigenschaften	76
5.4.1.	Kinetik der Flockenbildung	77
5.4.2.	Flockenbildung der kationischen Stärken	79

5.4.3.	Einfluss von synthetischen Polykationen auf die Flockenbildung	84
5.4.4.	Auswirkungen auf die Papierqualität durch die Anwesenheit von anionischen Störstoffen	86
5.5.	Übertragung von Dosierempfehlungen auf den Technikumsmaßstab	89
6.	Zusammenfassung	92
7.	Ausblick	96
	Literatur	98
	Abbildungsverzeichnis	110
	Tabellenverzeichnis	119
	Formelverzeichnis	120
	Anhang	121
I.	Chromatogramme aus der GPC-MALLS	121
II.	Molmassenverteilungen aus der GPC-MALLS	122
III.	Tabellen zu den Ergebnissen aus der DLS	124
IV.	Tabellen zu den Ergebnissen aus der Laserlichtbeugung	125
V.	Weitere Abbildungen zu den Ergebnissen	125

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Papier ist in unserer Gesellschaft als ein günstiges und vielseitiges Produkt etabliert, denn es bedient den Verbraucher und die Industrie mit maßgeschneiderten Lösungen für die unterschiedlichsten Anwendungen. Mit einer Gesamtproduktion von ca. 23 Millionen Tonnen pro Jahr ist die deutsche Papierindustrie europäischer Spitzenreiter. Papier ist leicht, bietet hohe Trockenfestigkeiten und beispielsweise wie bei Küchenkrepppapier, eine gute Nassfestigkeit mit hohen Wasseraufnahmekapazitäten [1][2].

Um diese speziellen Eigenschaften zu realisieren, wird eine breite Palette an Faserstoffen, Füllstoffen und Additiven in der Herstellung von Papier verwendet. Der Anteil an polymeren Additiven im fertigen Papier kann bis zu 3 Gew.-% betragen. Der Einsatz von funktionalen Polymeren, wie z.B. kationischen Stärkederivaten, dient der Verbesserung der Trockenfestigkeit und Retention. Kationische Polyamidoaminharze werden stattdessen verwendet, um die gewünschte Nassfestigkeit zu erreichen [1][3]. Zusätzlich ermöglicht der Gebrauch von Prozesshilfsmitteln die Produktion effizient und infolgedessen kostengünstiger zu gestalten. Diese Additive verbessern beispielsweise die Entwässerung der Faserstoffsuspension oder die Retention von Fasern und Füllstoffen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Verhindern von negativen Einflüssen durch gelöste und dispergierte Störsubstanzen [3][4].

Der optimale Einsatz der Additive hängt stark von den technologischen Bedingungen in der Papiermaschine und von den eingesetzten Rohstoffen ab. Je nach angestrebter Papiersorte werden unterschiedliche Mengen und Arten an Faserstoffen (aus chemischen bzw. mechanischen Aufschlussverfahren), Füllstoffen und recycelten Altpapierfasern verwendet. Zusätzlich beeinträchtigen gelöste anorganische Salze und Störstoffe, bedingt durch eine zunehmende Kreislaufwasserschließung, die Wirkung der Additive [5]. Ökologische sowie ökonomische Aspekte forcierten in den vergangenen Jahren zunehmend die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs und die Verwendung von Sekundärfaserstoffen aus Altpapier [6]. Über Qualitätsbeeinträchtigungen durch häufiges Recyceln des Altpapiers wird immer häufiger berichtet [7].

Kosteneffizienterer Additiv- und Rohstoffeinsatz ist notwendig, um die Wettbewerbsfähigkeit einer Papierfabrik zu erhalten. Optimierungen können bisweilen jedoch nur empirisch durchgeführt werden, beruhen auf Erfahrungswerten und können verbunden sein mit Produktionsausfällen aufgrund von Qualitätseinbußen. Deshalb ist das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Rohstoffen, den Additiven und den Störsubstanzen von großer Bedeutung. In Abb. 1 ist die Komplexität der wechselseitigen Einflussfaktoren im „Wet End“-Bereich der Papierherstellung schematisch dargestellt.

Kationische Polymere interagieren aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen mit der anionisch geladenen Faser. Sie bilden Verbrückungen, die zur Faserflockenbildung führen und das Fasernetzwerk des getrockneten Papiers stabilisieren. Das Adsorptionsverhalten kationischer Stärkederivate hängt maßgeblich von der Stärkeart, dem Derivatisierungsverfahren, der Menge und der Verteilung der Substituenten ab [8].

Die parallele Anwendung einer Vielzahl von Additiven führt zu einer gegenseitigen Beeinflussung ihrer Wirksamkeit bezüglich des Adsorptionsverhaltens an der Faser und des resultierenden Flockungsmechanismus. Deshalb kann es bei der Anwendung von kationischen Multikomponentensystemen sowohl zu Synergismen als auch zu Antagonismen bezüglich der verschiedenen Papiereigenschaften und Prozessparameter kommen [9][10][11][12]. Bisher existieren keine Arbeiten darüber, inwiefern sich das Adsorptionsverhalten von kationischen Stärken mit der Anwesenheit von synthetischen Polymeren verändert. Deshalb besteht ein Bedarf an spezifischen Untersuchungen hinsichtlich der Interaktion zwischen kationischen Additiven bei der Adsorption an Faserstoffen unter Labor- sowie praxisnahen Bedingungen.

Treffen anionische Störsubstanzen auf die Additive, kommt es zur Bildung von löslichen und aggregierten Polyelektrolytkomplexen (PEC) [13]. Das Adsorptionsverhalten und die resultierenden Papiereigenschaften dieser PEC unterscheiden sich erheblich im Vergleich zur alleinigen Anwendung der Additive [14][15][16]. Bislang fehlen spezifische Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkungen zwischen anionischen Störstoffen und kationischen Stärken, so dass neue Erkenntnisse in diesem Bereich einen Wissenszuwachs für den Einsatz von kationischen Stärken in stark belasteten Prozesswässern bringen.

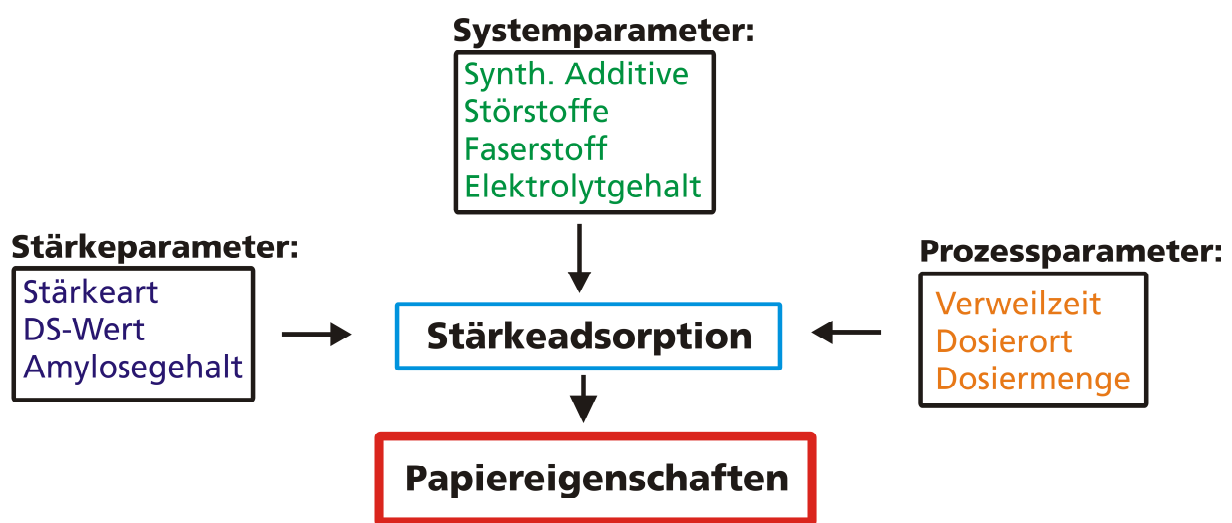


Abb. 1 Ausgewählte Beispiele an Einflussfaktoren auf die Stärkeadsorption und die resultierenden Papiereigenschaften

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand darin, die Wechselwirkungen zwischen kationischer Stärke, synthetischen Polykationen und cellulosischen Faserstoffen untereinander zu untersuchen. Die Interaktion von kationischen Stärken mit anionischen Modellstörstoffen hinsichtlich Komplex- und Flockenbildung war ebenfalls Inhalt dieser Arbeit. Einflussnehmende Parameter wie z.B. der Substitutionsgrad der kationischen Stärke, die Stärkeart und die Konstitution des synthetischen Polykations sollten mit einbezogen werden. Dabei sollten bei den Prozessbedingungen sowohl die Verweilzeiten und Dosierreihenfolgen der kationischen Additive als auch der Faserstoff und die Wasserqualität variiert werden. Die Wirkung unterschiedlicher Additivkombinationen sollte anhand von Versuchen zur Papierherstellung im Labor- und Technikumsmaßstab getestet werden.

2. Grundlagen

2.1. Einführung in die Papierherstellung

Die Papierherstellung ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem je nach Papiersorte 7-11 Prozessabschnitte durchlaufen werden (Abb. 2). Die Produktionsgeschwindigkeit kann bis zu 2000 m/min betragen, so dass an die Verfahrenstechnik der Papierherstellung hohe Anforderungen gestellt werden. Zu Beginn werden die Faserrohstoffe im Stoffaufbereitungsprozess sortiert, gemahlen und suspendiert [7]. Anschließend gelangt die Fasersuspension in den sogenannten konstanten Teil, der das Stoffzufuhrsystem darstellt. Von dort wird die Suspension mit konstantem Volumenstrom, gleichbleibender Stoffdichte und –zusammensetzung zum Stoffauflauf befördert. Das Stoffzufuhrsystem beginnt mit den Maschinenbütten, durchläuft die Dosier- und Mischvorrichtungen für die Additive sowie Drucksortier- und Cleanerstellen. Die Stoffdichte beträgt in diesem Teil zwischen ca. 0,03 und 1,5 % [17]. Darauf folgen der Stoffauflauf und die homogene Verteilung der Suspension auf das Papiersieb. In der Siebpartie beginnt sofort die Entwässerung und über Filtration und Eindickung die Bildung der Papierbahn. Der Trockengehalt beträgt beim Übergang zur Pressenpartie ca. 24 % [17]. Der Oberbegriff „Wet End“ beschreibt die Prozessschritte ab dem Stoffzufuhrsystem bis zum Ende der Siebpartie.

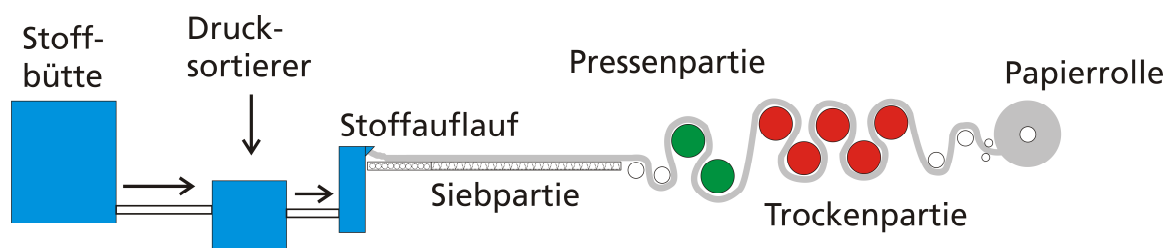


Abb. 2 Skizze einer Papiermaschine

In der Pressenpartie wird die Papierbahn gleichmäßig zwischen Filzpressen oder Presswalzen auf mechanischem Wege bis zu einem Trockengehalt von 50 % entwässert. Den Endtrockengehalt erreicht die Papierbahn anschließend beim Durchlaufen der Trockenpartie mittels Kontakt-, Konvektions- oder Infrarottrocknung. Da die thermische und mechanische Trocknung hohe Energiekosten verursacht, ist eine optimierte Entwässerung in der Siebpartie von großer ökonomischer Bedeutung. Mittels Leimpresen, Streichanlagen, Kalanders und Glättwerken werden die angestrebten Papiersorten nach der Trockenpartie individuell veredelt.

2.1.1. „Wet End“-Bereich

In Abb. 3 ist in einer schematischen Darstellung das Stoffzufuhrsystem des „Wet End“-Bereiches abgebildet. Nach der Stoffaufbereitung werden im „Wet End“-Bereich die Komponenten des

Dickstoffs in die Maschinenbütte dosiert. Der Dickstoff besteht aus dem Zellstoff der Stoffaufbereitung, aus Komponenten der Faserstoffrückgewinnung und dem Ausschussstrang. Die Zugabe von Füllstoffen geschieht ebenfalls zu diesem Zeitpunkt. Danach kommen Mischrohre und Maschinenbütten, in denen die Dosierung der Prozess- und Funktionschemikalien erfolgt und die Stoffsuspension verdünnt wird. Die Performance der Additive hängt dabei maßgeblich von der Dosierstelle und der damit verbundenen Scherung und Verweilzeit in der Suspension ab [18]. Fixiermittel werden vor der Dosierung weiterer Additive zugegeben, damit sie die negativen Einflüsse von Störstoffen frühzeitig minimieren können. Je länger die Verweilzeit von Retentions- und Festigkeitsmitteln ist, desto mehr kann auf die Fasern und Füllstoffe adsorbieren. Nachteilig ist jedoch, dass mit längerer Verweilzeit deutlich mehr Scherkräfte auf die gebildeten Flocken wirken und irreversible Schäden entstehen können [19].

Cleaneranlagen werden in den Ablauf integriert, um Sand, Splitter und andere schwere Partikel abzuscheiden, damit diese keine Schäden an den Maschinenteilen verursachen können [7]. Ein großes Problem stellen Lufteinschlüsse und auch die damit verbundene Schaumbildung dar. Diese verringern die Entwässerungsgeschwindigkeit, verursachen Abrisse der Papierbahn und eine Verschlechterung der Pumpenleistung [7]. Deshalb setzt man Stoffentlüfter und chemische Additive (Polyethylenglycol) zum Entschäumen ein [20]. Drucksortierer sind in der Regel kurz vor dem Stoffauflauf für die Sicherstellung einer homogenen und definierten Flockengrößenverteilung verantwortlich und filtern zusätzlich letzte Verschmutzungen aus der Suspension [7][19]. Beim Stoffauflauf muss die Suspension mit optimalem Strahlwinkel und -geschwindigkeit auf die gesamte Breite des Siebes aufgebracht werden, damit eine homogene und stabile Papierbahn gewährleistet werden kann.

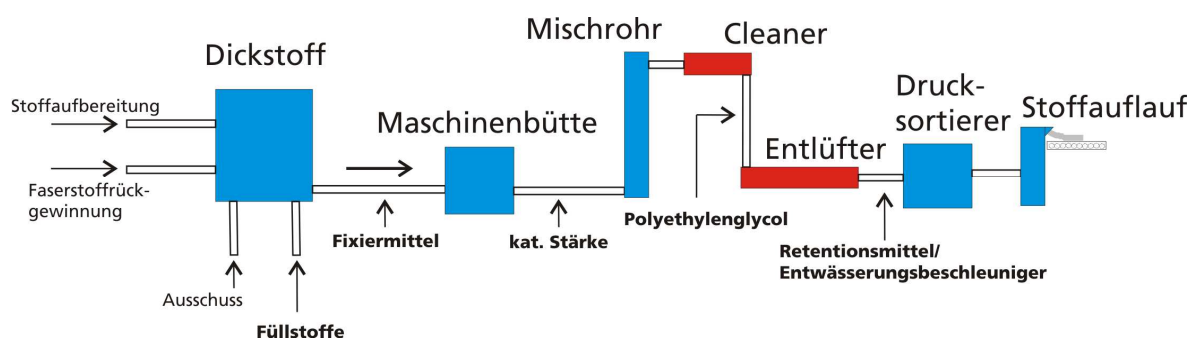


Abb. 3 Schema eines Stoffzufuhrsystems

Mit Beginn der Siebpartie wirken Schwerkraft, mechanische und hydrodynamische Kräfte auf die Papierbahn und beeinflussen die Entwässerung, Retention, Formation und Symmetrie des Papiers [7]. Im Folgenden sollen einige wichtige Begriffe des „Wet End“ kurz erläutert werden: Die Retention gibt im Allgemeinen den prozentualen Anteil der im Papier zurückgebliebenen Feststoffe an. Sie kann aber auch spezifisch auf die Fasern, Füllstoffe und Additive bezogen werden. Die Entwässerung beschreibt die Verringerung des Wassergehalts der entsprechenden Papierbahn in Laufrichtung der Siebpartie. Die Formation („Wolkigkeit“) beschreibt die Verteilung/Homogenität der Flocken im Papier [21]. Bhardwaj et al. [6] fanden heraus, dass eine La-

dungsneutralisation der Fasersuspension mittels Additivzugabe die besten Retentions- und Entwässerungswerte bei Sekundärfaserstoffen bringt.

2.1.2. Papierfaserstoffe

Die Basisrohstoffe von Papier sind Cellulosefaserstoffe, die unterteilt werden in Primär- und Sekundärfaserstoffe. 90 % der Primärfaserstoffe werden aus Holz, über chemische Aufschlussverfahren (Zellstoff) oder über mechanische Behandlungen (Holzstoff, Holzschliff), gewonnen [7]. Als Vorteil mechanisch gewonnener Faserstoffe sind die hohe Ausbeute und eine geringere Abwasserbelastung zu nennen, allerdings sind die Festigkeitseigenschaften schlechter. Aus Altpapier gewonnene Sekundärfaserstoffe sind kostengünstiger als Primärfaserstoffe und in der CO₂-Bilanz deutlich im Vorteil, haben aber schlechtere papierphysikalische Eigenschaften. Die Qualität dieser Faserstoffe hängt maßgeblich von der verwendeten Altpapiersorte ab. Der welt- und deutschlandweite Verbrauch der genannten Faserstoffklassen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Verbrauch an Papierfaserstoffen in der Welt und in Deutschland im Jahre 2010 [7][22]

Region	Altpapier	Zellstoff	Holzstoff/-schliff
	[%]	[%]	[%]
Weltweit	44	46	10
Deutschland	73	21	6

Die zwei wichtigsten Gewinnungsverfahren für Zellstoff sind das Sulfit- und Sulfatverfahren. Bei beiden Verfahren steht im Vordergrund, das Lignin und die Hemicellulosen zu hydrolysieren und aus dem Faserstoff zu entfernen. Beim Sulfitverfahren werden die Hackschnitzel in einer, zumeist sauren, sulfithaltigen Lösung gekocht und dabei das Lignin und die Hemicellulosen hydrolysiert. Die entstehende Ablauge kann eingedampft, verbrannt und zur erneuten Kochsäureherstellung verwendet werden. Durch Sulfonierungsreaktionen am Lignin entsteht bei diesem Verfahren Ligninsulfonat. Beim Sulfatverfahren wird Natriumhydroxid und Natriumsulfid in einem alkalischen Aufschluss verwendet, um den Faserstoff aus den Hackschnitzeln zu erhalten.

Das Sulfatverfahren ist weltweit dominierend, da alle Holzarten verwendbar sind und mit diesen Zellstoffen höhere Festigkeiten erreicht werden [7]. Die Faserstoffausbeute ist beim Sulfitverfahren allerdings höher als beim Sulfatverfahren. Trotz optimierter Aufschluss- und Waschbedingungen bleiben nach beiden Verfahren weiterhin geringe Mengen der Abbauprodukte von Lignin, den Hemicellulosen etc. im Faserstoff zurück.

Bei den mechanischen Verfahren zur Aufarbeitung von Holzschnitzeln gibt es das Stein- und Refinerverfahren. Das Steinverfahren löst die Faserstoffe durch mechanische Druckwechselbeanspruchungen an einem rotierenden Schleifstein heraus. Die Beanspruchung stört die intermole-

kularen Bindungen der Fasern und bewirkt das Herauslösen aus dem Verbund. Das Refinerverfahren vereinzelt die Fasern über mechanische Beanspruchung der Holzschnitzel in Scheiben-, Kegel- oder Zylindermühlen. Beide Verfahren können unter zusätzlicher Druck bzw. Temperaturbehandlung erfolgen oder werden durch zusätzliche chemische Vorbehandlung mittels Natriumsulfit und Natriumhydroxid unterstützt. Der mit dem Steinverfahren gewonnene Faserstoff wird Holzschliff genannt, der aus dem Refinerverfahren bezeichnet man als Holzstoff. Thermo-mechanisch hergestellter Holzstoff (TMP) wird mengenmäßig am meisten verwendet. Der Vorteil von Holzstoff gegenüber Holzschliff ist ein höherer Langfaseranteil mit guten Festigkeitseigenschaften, und er behält seine Qualität über einen längeren Zeitraum konstant [7]. Neben den Festigkeitseigenschaften sind auch optische Eigenschaften wichtige Beurteilungskriterien für die Verwendbarkeit von Faserstoffen. Die makroskopischen Eigenschaften leiten sich im Wesentlichen ab von der Faserlänge und -dicke, dem Restgehalt an Polyosen und Ligninen, sowie der Anzahl an Carboxyl-, Carbonyl- und Sulfonsäuregruppen, die für die anionische Oberflächenladung des Faserstoffes verantwortlich sind. Ein ansteigender pH-Wert sorgt für eine Deprotonierung der Säuregruppen und die Ladungsdichte steigt an. Papierfaserstoffe besitzen zwischen 20-300 mmol/kg anionische Carboxylgruppen [23]. Außerdem spielt die Flexibilität und die Beschaffenheit der Fasern eine wichtige Rolle für die Papierfestigkeiten.

Papierfaserstoffe aus Nadelhölzern weisen mit ca. 3000-3200 μm deutlich größere Faserlängen auf als Faserstoffe aus Laubhölzern mit ca. 850-1200 μm . Die Dicke der Fasern liegt bei Nadelhölzern zwischen ca. 25-31 μm und bei Laubhölzern zwischen ca. 20-21 μm [24].

Die Wiedergewinnung von Sekundärfaserstoffen aus Altpapier kann sehr aufwendig sein und ist abhängig von der gewünschten Reinheit und der eingesetzten Altpapiersorte. Mechanische Prozesse wie z.B. Mahlungen und Zerfaserungen von Altpapier sorgen für die Wiedergewinnung von Fasern, die eine ausreichende Festigkeit und Permeabilität für die Papierherstellung aufweisen. Über chemische Bleichung mit Wasserstoffperoxid erhält man die gewünschte Helligkeit. Deinking-Flotationsverfahren werden eingesetzt, um von grafischen Papieren die Druckfarben zu entfernen. Dabei werden Natronlauge für die Faserquellung und Tenside für die Hydrophobierung der Druckfarbenpartikel verwendet. Nachteile von Sekundärfaserstoffen können, neben den schlechteren statischen und dynamischen Festigkeiten, geringere Helligkeiten und optische Inhomogenitäten sein. Auch der Eintrag von schwer retendierbaren Feinstoffen, kolloidal löslichen Störstoffen und klebenden Verunreinigungen ist ein Problem. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass durch den Trocknungsprozess bei der Papierherstellung irreversible „Verhornungen“ bei den Fasern hervorgerufen werden und diese zu Rupturen im Fasergefüge führen. Mit jedem Recyclingzyklus entstehen erneute Schädigungen an der Faser, bis das Festigkeitspotential ein kritisches Maß unterschreitet [7].

Chemischer Aufbau und übermolekulare Struktur der Cellulose

Cellulose ist ein Homopolymer aus Anhydroglucoseeinheiten (AGU) mit β -(1-4)-glycosidischen Bindungen und mit einer linear und syndiotaktisch aufgebauten Polymerkette. Die AGU sind

alternierend um 180° gedreht im Molekül angeordnet, wobei diese als Cellobiose bezeichneten Einheiten wiederum ein isotaktisches Polymer bilden. An der reduzierenden Endgruppe entsteht durch Umlagerung am C-1 eine Aldehydgruppe, wohingegen beim nichtreduzierenden Ende am C-4 eine OH-Gruppe sitzt (Abb. 4) [23].

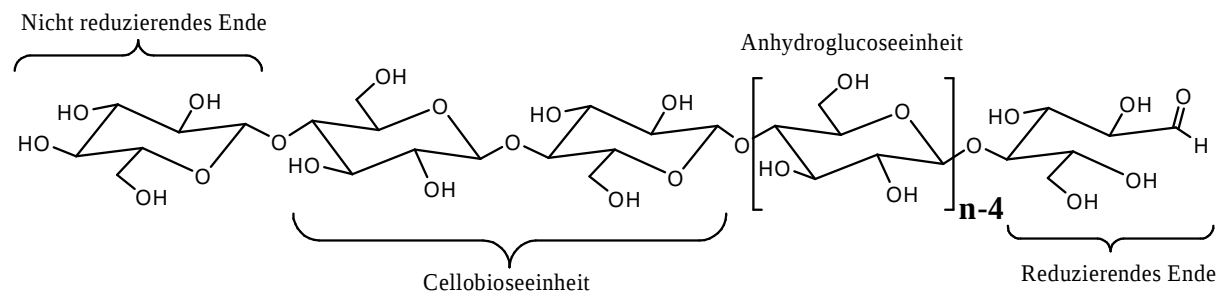


Abb. 4 Molekularer Aufbau einer Cellulosepolymerkette, angelehnt an [23]

Wie alle nativen Polymere ist auch die Cellulose polydispers. Der Polymerisationsgrad (DP) von Cellulose ist abhängig von genetischen und biotischen Faktoren und wird außerdem stark vom Verfahren der Zellstoffgewinnung beeinflusst. Bei Holzfaserstoffen ist er meistens größer als 1000 [23]. Das lang gestreckte Cellulosemolekül ist lateral gepackt und kommt in teilkristalliner Form vor. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, ebenso wie die β -(1-4)-glycosidischen Bindungen, sind verantwortlich für die Steifigkeit von Celluloseketten, die Wasserunlöslichkeit und dafür, dass Cellulose in unterschiedlichen übermolekularen Strukturen vorliegt [23][25]. Dabei besteht eine Cellulosefaser aus ungeordneten, amorphen und kristallinen Bereichen.

Die wichtigsten Cellulosemodifikationen sind Cellulose I und II, aus denen in Folge von chemischer und thermischer Behandlungen Cellulose III und IV hergestellt werden können [26]. Cellulose II ist keine natürliche Modifikation, sondern entsteht nach einer Behandlung der metastabilen, nativen Cellulose I mit mehr als 10 %-iger NaOH-Lösung und anschließender Ausfällung (Regenerierung) [27][28]. Native Cellulose I-Strukturen kommen in einer Mischung aus I_α und I_β -Modifikationen vor, deren Anteile von der Herkunft der Cellulose abhängen. In Cellulosefasern aus Holz dominiert die I_β -Modifikation und der Kristallinitätsgrad liegt bei ca. 53 % [23][29]. Mit dem Fransenfibrillarmodell wurde 1958 von Hearle [30] die Anordnung der kristallinen und amorphen Anteile beschrieben und 1985 von Fink et al. [28] schematisch dargestellt (Abb. 5, links). Andere Modelle gehen von einheitlichen Elementarfibrillen aus, die sich zu Mikro- und Makrofibrillen zusammenfassen [31].

Von Außen nach Innen existieren bei der Holzfaser mehrere Schichten, bei denen sich die Anordnung der Fibrillen und die Schichtdicken unterscheiden (Abb. 5, rechts). Die Primärwand (P) bildet die Oberflächenschicht (Dicke ca. 50 nm) und enthält kreuzweise angeordnete Fibrillen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm. Es folgt die mittlere Sekundärwand, die aufgebaut ist aus der schmalen S1 Schicht (Dicke ca. 100-300 nm) und der dickeren S2-Schicht, welche den größten Anteil an Cellulosemasse enthält und deshalb Schichtdicken von mehreren μm aufweist. In der Sekundärwand sind die Fibrillen parallel und dicht gepackt in einer flachen Helix angeord-

net. Im Kern der Faser befindet sich das Faserlumen bzw. die tertiäre Schicht, mit flach angeordneten Helices und einer dünnen Schichtdicke [23].

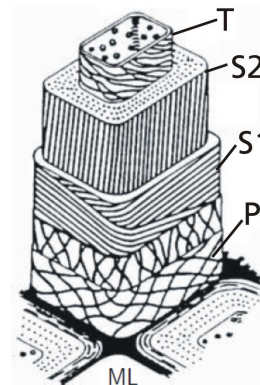
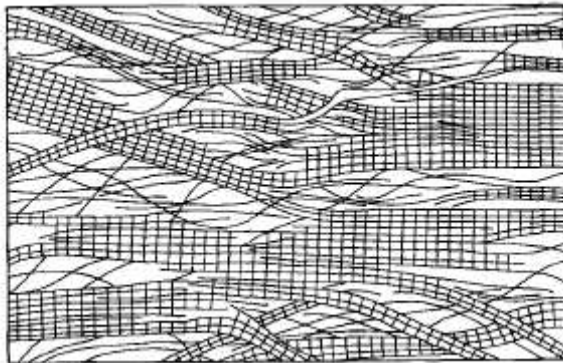


Abb. 5 (links) Fransenfibrillarmodell [28] und (rechts) Architektur einer Fichtenholzfaser [31]

Die Faserzellwand ist kein nach außen abgeschlossenes System, sondern beinhaltet eine Vielzahl polydispers vorkommender Mikro- und Makroporen. Die inneren Schichten sind zudem von Kapillaren und Hohlräumen durchzogen. Die Poren können in einer wässrigen Suspension quellen und ihr Volumen vergrößern, welches auch nach einer anschließenden Gefriertrocknung erhalten bleibt. Die mittlere Porengröße von Sulfatzellstoffen liegt bei 13 nm und die von Sulfitzellstoffen zwischen 10 und 25 nm, gemessen mittels Kleinwinkel-Röntgenuntersuchung [32][33]. Andere Quellen sprechen von 40-65 nm, indirekt ermittelt anhand von Untersuchungen bezüglich der Polyelektrolytpenetration in Celluloseporen [34].

2.1.3. Stärke und kationische Derivate

Stärkepolysaccharide sind Makromoleküle natürlichen Ursprungs, werden von Pflanzen enzymatisch polymerisiert und in Form von Stärkekörnern in Samen und Knollen angereichert. Je nach botanischer Herkunft und Wachstumsbedingungen variieren deren chemische Zusammensetzung, Stärkekornmorphologie und Menge an Minorkomponenten. Kartoffelstärke enthält beispielsweise ca. 0,05 % Fettsäuren und bis zu 0,14 % an Proteinen [35][36].

Molekularer Aufbau von Stärkepolymeren

Stärke besteht im Wesentlichen aus zwei Polymeren: die hauptsächlich linear aufgebaute Amylose (Abb. 7) und das verzweigte Amylopektin (Abb. 8) [37][38]. Die Monomerbausteine sind α -D-Glucopyranose-Einheiten, die über α -1-4-Bindungen lineare Ketten und über α -1-6-Bindungen Verzweigungen bilden. Die industriell am häufigsten verwendeten Stärken wie Kartoffel-, Mais- oder Reisstärken weisen einen Amylopektingehalt von ca. 70-80 % auf. Mittels Gentechnik und Züchtungsverfahren ist es möglich Stärken mit einem Amylosegehalt oberhalb von 80 % und unterhalb von 1 % zu erhalten. Nach folgender Bruttoreaktionsgleichung (Abb. 6) werden die

Glucosemoleküle zu Stärke polymerisiert. Dabei wird bei jeder Halbacetalisierung ein Wassermolekül frei und die Molmasse jeder AGU im Stärkemolekül beträgt 162 g/mol [37].

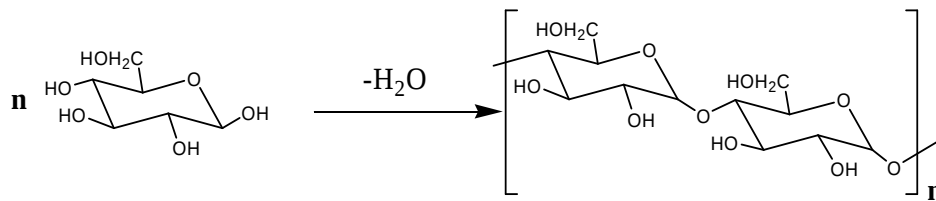


Abb. 6 Bruttoreaktionsgleichung der Stärkesynthese

In Abb. 7 ist ein Molekülausschnitt von Amylose und in Abb. 8 vom Amylopektin dargestellt. Der DP von Kartoffelamylose ist etwa 4890 und entspricht einer Molmasse von $8,7 \cdot 10^5$ g/mol. Der Verzweigungsgrad beträgt bei Kartoffelamylose 7,3 und bei Reisamylose zwischen 3,4 und 7,6 Verzweigungen pro Makromolekül [38][39].

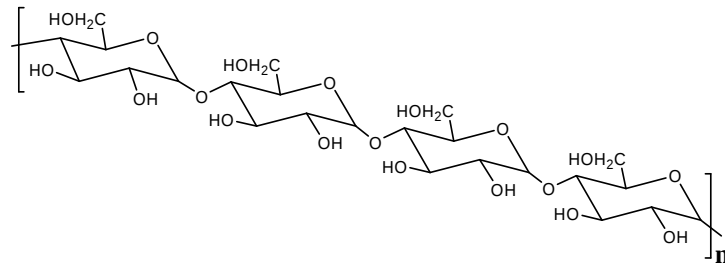


Abb. 7 Darstellung der linearen Amylosestruktur

Die mittlere Molmasse des Amylopektins ist deutlich größer als die der Amylose und beträgt bei Kartoffelamylopektin etwa $1,7 \cdot 10^8$ g/mol [40]. Allerdings sind aufgrund der verzweigten Struktur die äußeren Ketten kürzer, so dass Amylopektin eine deutlich geringere Iodfärbung entwickelt als die Amylose [41].

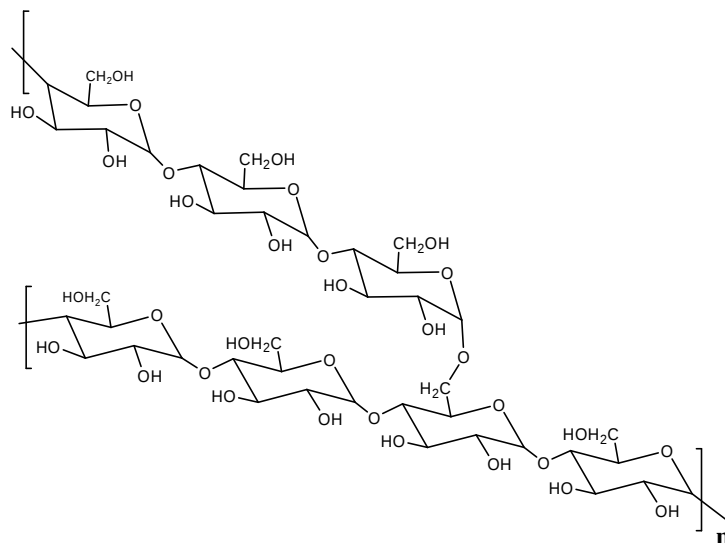


Abb. 8 Darstellung der verzweigten Amylopektinstruktur

Kristalline Strukturen und Stärkekornstruktur

Moderne Strukturvorstellungen gehen von einer Clusterstruktur des Amylopektins aus [42][43][44]. In diesem Clustermodell (Abb. 9, links) gibt es drei verschiedene Kettentypen: A-Ketten sind die äußeren Ketten, weisen die geringsten Längen auf (DP 6-12) und zweigen von den B-Ketten ab (DP 25-37) [45]. Diese können entweder an eine weitere B-Kette geknüpft sein oder an die Hauptkette, welche als C-Kette bezeichnet wird und das reduzierende Ende trägt. Ein Cluster besteht aus einer B-Kette, von der mehrere A-Ketten büschelartig abzweigen, wobei eine B-Kette mehrere Cluster tragen kann [37][46][47]. Stärkekörner sind semi-kristallin, deren Größe, Form, Kristallinitätsgrad und Polymorphietyp von der Pflanzengattung bestimmt wird.

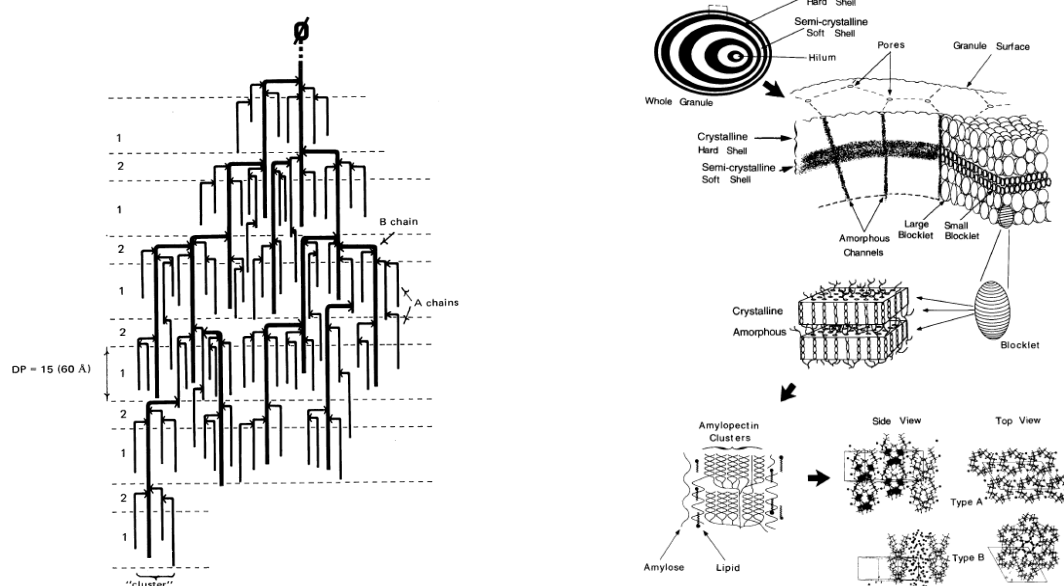


Abb. 9 (links) Clustermodell des Amylopektins nach Robin et al. [44] und (rechts) Aufbau vom Stärkekorn und Ausbildung von kristallinen Bereichen im Stärkekorn, entnommen aus [48]

Es gibt drei polymorphe Modifikationen: Typ-A (Cerealien), Typ-B (Wurzeln) und Typ-C (Leguminosen). Bei den A-Stärken ist eine Doppelhelix mit einer weiteren ausgefüllt, so dass aufgrund der dichten Packung nur 4 Wassermoleküle in einer Doppelhelixeinheit (12 AGU) gebunden werden. Im Vergleich dazu sind beim B-Typ die Doppelhelices parallel angeordnet und größere Mengen an Wassermolekülen können eingelagert werden (36 Wassermoleküle pro Doppelhelixeinheit) [37][49]. Die mittleren Kettenlängen von B-Typ-Stärken mit einem $DP > 12$ sind länger als von A-Typ-Stärken mit einem DP zwischen 10 und 12 [50]. Je nach Stärkeart liegt der Kristallinitätsgrad zwischen 15-45 %, wobei die kristallinen Bereiche hauptsächlich vom Amylopektin gebildet werden. In den amorphen Bereichen lokalisiert sich partiell die Amylose, welche dort unter anderem komplexiert mit Lipiden vorliegen kann [37][51].

Im Stärkekorn bilden die Amylopektincluster die Basis für die tangential angeordneten kristallinen Lamellen der ellipsoiden Blocklets (Abb. 9, rechts). Zwischen den kristallinen Lamellen befinden sich die amorphen Bereiche. Kleinere Blocklets reichern sich in semi-kristallinen weichen Schalen und größere in kristallinen harten Schalen an. Die Ausbildung von Wachstumsringen ist

charakteristisch für das Stärkekorn. Ebenfalls charakteristisch ist die im polarisierten Licht auftretende Doppelbrechung aufgrund der regelmäßigen und radialen Strukturen im Stärkekorn. An der Stärkekornoberfläche befinden sich Poren, die über amorphe Kanäle im Inneren des Stärkekorns die semi-kristallinen Bereiche zugänglich machen [48]. Kartoffelstärkekörner haben einen Durchmesser zwischen 15 und 75 μm , Maisstärkekörner zwischen 5 und 20 μm [37].

Phosphatanteil in Stärkekörnern

Im Amylopektin der Kartoffel- und Reisstärken existieren Monophosphatgruppen, überwiegend am O-6 (80 %) und am O-3 (20 %). In der Amylose existieren nur geringe Mengen an Phosphatgruppen. Kartoffelstärken haben den größten Monophosphatgruppenanteil, mit einem Phosphormassenanteil an der Gesamtmasse bis zu 0,09 % [37]. Maisstärken haben nur einen sehr geringen Anteil an Phosphatgruppen, so dass kationische Maisstärkederivate keinen amphoteren Charakter besitzen wie z.B. kationische Kartoffelstärkederivate [20].

Physikalische Eigenschaften der Stärke

Die molekulare Zusammensetzung und die Stärkekornmorphologie bestimmen die physikalischen Eigenschaften der Stärken. Dazu gehören Quellungs- und Verkleisterungsverhalten, Stabilität sowie die Löslichkeit in organischen und wässrigen Lösemitteln. In kaltem Wasser sind die Stärkekörner unlöslich und quellen reversibel mit einer Volumenzunahme von bis zu 28 % [38][52]. Mittels Druckkochung im Autoklaven oder Jetkocher (120 bis 170°C) ist es möglich, die Stärkekornstruktur zu zerstören und Amylose und Amylopektin vollständig in Lösung zu bringen. Ab einer stärkekornspezifischen Verkleisterungstemperatur T_A (Kartoffel: 56-66°C und Mais: 75-80°C) beginnt die Auflösung der semi-kristallinen Bereiche der Stärkekörner, charakterisiert durch eine Erhöhung der Viskosität und der optischen Transparenz. Am Ende der Quellung (unterhalb von 100°C) ist die Kristallinität bereits vollständig verschwunden. Knollenstärken (B-Typ) können prinzipiell bei geringeren Temperaturen als Getreidestärken (A-Typ) in Lösung gebracht werden. Mit steigender Temperatur werden immer mehr intra- und intermolekulare Wechselwirkungen aufgebrochen und Hydroxylgruppen hydratisiert. Die Amylose und das Amylopektin liegen am Ende molekular dispers gelöst vor. Bei der Retrogradation assoziieren die Stärkepolysaccharide unter Freisetzung von Hydratationswasser, wenn sich die Polymerketten annähern und Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Dies geschieht bei Amylose erheblich schneller als bei Amylopektin und hängt von der Stärkeart und den Lagerungsbedingungen (Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel) ab. Die Verdünnung der hergestellten Stärkelösung oberhalb von 80°C auf eine Lösungskonzentration von < 0,5 % ist notwendig, um die sofortige Retrogradation nach Lösungsherstellung zu verhindern [8][37][38][53].

Kationische Stärkederivate als Additiv bei der Papierherstellung

Stärke wird bei der Papierherstellung in vier verschiedenen Bereichen appliziert: Im „Wet End“ (21 %), in der Oberflächenleimung (64 %), in der Streicherei (12 %) und als Sprühstärke (3 %) [54]. Für den „Non-Food“-Sektor wurde z.B. 2008 etwa 44 % aller produzierten Stärke verwen-

det, davon ca. 34 % für die Herstellung von Papier- und Wellpappenprodukte [55]. Im „Wet End“ werden nicht abgebaute kationische Stärkederivate zur Festigkeitssteigerung eingesetzt. Diese werden unter alkalischen Bedingungen in einer elektrophilen Additionsreaktion mit dem Epoxid Glycidyltrimethylammoniumchlorid dargestellt (Abb. 10).

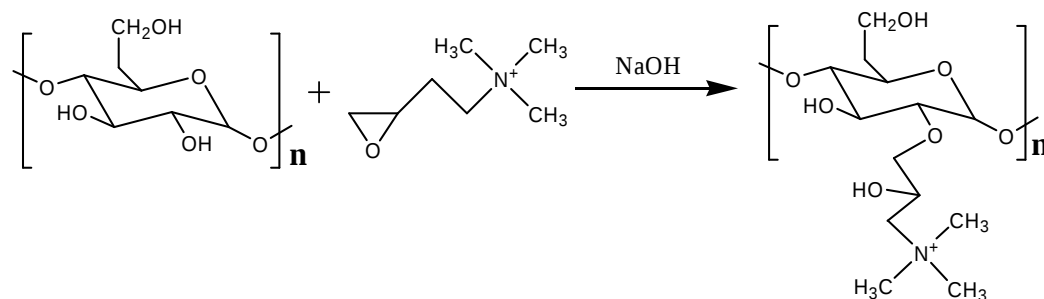


Abb. 10 Kationisierung der Stärke mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Die Derivatisierung wird in der Stärkeindustrie mit dem Slurry- oder Trockenverfahren durchgeführt. Kleister- und Extruderverfahren werden nicht angewandt, da es bei diesen Verfahren zu einer starken Stärkekornschädigung und insbesondere beim Extruderverfahren zu einem molekularen Abbau der Stärke kommt [56].

Beim Slurryverfahren wird eine Stärkesuspension mit dem kationischen Reagenz und Natriumhydroxid über mehrere Stunden behandelt. Die Stärkekornquellung wird durch Zugabe von Natriumsulfat verhindert. Beim Trockenverfahren wird die Stärke in einer trockenen Mixtur aus Stärke, Natriumhydroxid und dem Kationisierungsmittel ebenfalls mehrere Stunden zur Reaktion gebracht [56]. Die Reaktionstemperatur muss unterhalb der Verkleisterungstemperatur der verwendeten Stärke liegen ($<60^{\circ}\text{C}$). Eine nahezu vollständige Umsetzung des Epoxides kann bis zu 2-3 Tage in Anspruch nehmen [57].

Im Gegensatz zu Trockenderivaten müssen Slurryderivate nach der Derivatisierung getrocknet werden, so dass die Derivatisierung nach dem Trockenverfahren kostengünstiger ist. Allerdings können Restmengen an Derivatisierungsmittel beim Trockenverfahren zu einer teilweisen Vernetzung der Stärkepolysaccharide führen [58].

Verfahrensabhängig kann sich die Substituentenverteilung im Stärkekorn deutlich unterscheiden. Mit dem Slurryverfahren lassen sich homogenere Verteilungen im gesamten Korn und beim Trockenverfahren eine Konzentration der Substituenten an der Stärkekornoberfläche realisieren [59]. Dies ist bedingt durch die bessere Penetration des Derivatisierungsmittels in das Stärkekorn beim Slurryverfahren.

Bei DS-Werten bis zu 0,03 wird bei beiden Verfahren das Amylopektin bevorzugt substituiert und erst bei höheren DS-Werten eine homogene Substituentenverteilung beider Fraktionen erreicht [8][60][61]. Mit steigendem DS-Wert ist beim Trockenverfahren mit einer Zerstörung des Stärkekorns zu rechnen, die beim Slurryverfahren geringer ausfällt. Die Schädigung der Stärkekornstruktur durch die Derivatisierung konnte unabhängig von der Stärkeart auch bei Mais- und Waxy-Kartoffelstärken beobachtet werden [8][62]. Beide Derivatisierungsverfahren bewirken

keinen Molmassenabbau, die mittleren Molmassen liegen bei $3,0\text{--}3,5 \cdot 10^7$ g/mol und der Lösungszustand nach Autoklavkochung ist bei beiden Derivaten mit dem einer nativen Stärke vergleichbar [8][56]. Vor der Anwendung im „Wet End“-Bereich wird die kationische Stärke (Konzentration: ca. 7-14 %) im Jetkocher in Lösung gebracht, danach im Vorratsbehälter stark verdünnt (Konzentration: ca. 0,2 %) und anschließend in der Mischbütte der Faserstoffsuspension zugegeben [63][64]. Übliche Dosiermengen bezogen auf TS Faserstoff liegen bei 1 bis 2 % [65].

2.1.4. Synthetische Polykationen als Additive

Synthetische polymere Additive werden aus Monomeren fossilen Ursprungs polymerisiert. Tragen die Monomere anionische bzw. kationische Gruppen, bezeichnet man die synthetisierten Polymere als Polyelektrolyte. Ebenfalls möglich sind Copolymere, bestehend aus nichtionischen und ionischen Monomeren oder aus zwei unterschiedlich geladenen Monomeren (z.B. amphotere Polyelektrolyte). Die Molmassen und Ladungsdichten können variiert und an den Einsatzbereich bei der Papierherstellung bzw. anderer Applikationen angepasst werden. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Polymerklassen mit ihren strukturellen Merkmalen aufgelistet.

Tabelle 2 Überblick zu den wichtigsten Polymerklassen der synthetischen Additive in der Papierherstellung

Polymerklasse	Art der Amin- verbindung	Molmasse [10^6g/mol]	Ladungsdichte [mmol/g]	Struktur
Polyacrylamid (PAM)	quaternär	0,5-7	0,75-3,5	linear
Polyethylenimin (PEI)	primär, sekundär und tertiär	>0,5	1,7-11	verzweigt/ vernetzt
Polyvinylamin (PVAm)	primär	1-6	2-6	linear
Poly-Diallyldimethyl- ammoniumchlorid (PDADMAC)	quaternär	<0,35	8	linear

Polyacrylamid (PAM)

Kationische Polyacrylamide (PAM) verbessern die Retention von Fein- und Füllstoffen, da sie aufgrund ihrer hohen Molmassen und geringen kationischen Ladung verbrückend zwischen den Komponenten wechselwirken. Dadurch entstehen ausreichend große Aggregate, die im Fasergefüge filtrativ hängenbleiben. Daneben gibt es auch kationische PAM, die mit höheren Ladungsdichten und geringeren Molmassen zum Fixieren von Störstoffen dienen [4].

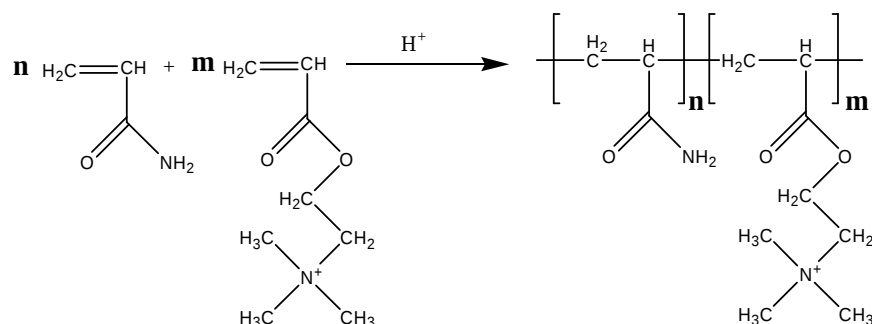


Abb. 11 Reaktionsschema zur Darstellung von kationischen Polyacrylamiden

Die Darstellung dieser linearen Polyelektrolyte erfolgt zumeist über eine Copolymerisation von Acrylamid und einem kationischen Vinylmonomer wie z.B. Dimethylaminoethylmethacrylat.

Die Kationizität wird von der quaternären Ammoniumverbindung ausgebildet (Abb. 11). Bei gleichbleibender Ladungsdichte steigt die Wirkung als Retentionsmittel, wenn die Molmasse zunimmt. Kationische PAM als Papieradditive variieren hinsichtlich ihrer Ladungsdichte zwischen 0,75 und 3,5 mmol/g und einer Molmasse zwischen $5 \cdot 10^5$ und $7 \cdot 10^6$ g/mol.

Da es sich bei den in der Papierherstellung hauptsächlich verwendeten Polyacrylamiden um schwache Polyelektrolyte handelt, ist die Ladungsdichte abhängig vom pH-Wert. Die Handelsform ist entweder ein Granulat oder eine Wasser/Öl-Emulsion (Feststoffgehalt ca. 45 %). Der Vorteil der Wasser/Öl-Emulsion ist die schnellere Verfügbarkeit, Nachteile sind höhere Transportkosten und der Eintrag von Paraffinkomponenten ins Wasser. Oft wird das kationische PAM kurz vor dem Drucksortierer eingesetzt, um eine optimale Einmischung und Verteilung zu erreichen [4]. Die gleichzeitige Anwendung von kationischem PAM und kationischer Stärke resultiert in einer erhöhten Füllstoffretention, verbunden mit einer verminderten Trockenfestigkeit [9]. Kationische PAM bewirken auch in Mikropartikelsystemen, kombiniert mit Silikat- oder Bentonitmikropartikeln, eine gute Entwässerung, Füllstoffretention und Papierfestigkeit [7][66].

Polyethylenimin (PEI)

Polyethylenimine (PEI) werden eingesetzt, um die Retention und Entwässerung der Faserstoffsuspension zu verbessern. Die kationischen Ladungen sind beim PEI als sekundäre und tertiäre Aminogruppen kovalent an der Hauptkette gebunden. Von dieser ausgehend zweigen zusätzliche Seitenketten ab, an denen endständig auch primäre Aminogruppen sitzen. Die verzweigte Struktur ist verantwortlich für eine sphärische Konformation in Lösung und eine breite Molmassenverteilung [7]. Das Verhältnis von primären, sekundären und tertiären Aminogruppen beträgt in etwa 1:2:1 [20]. Beim PEI ist die Ladungsdichte pH-Wert abhängig und kann zwischen 1,7 und 11 mmol/g betragen [11][67]. Dargestellt wird PEI z.B. durch eine sauer katalysierte Ringöffnungspolymerisation von Ethylenimin (Abb. 12).

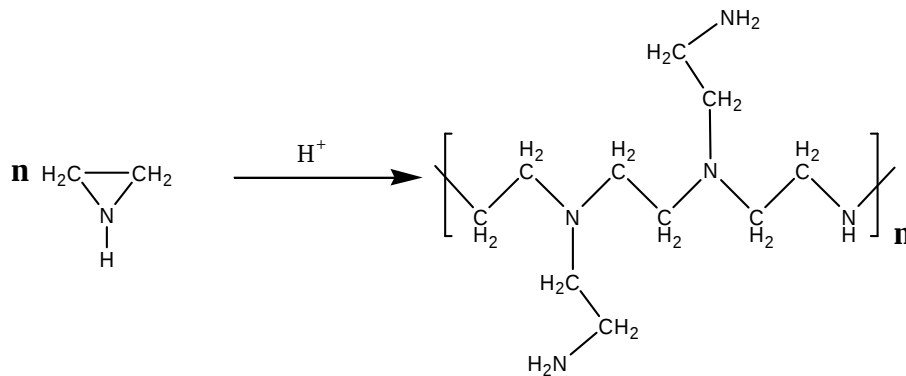


Abb. 12 Reaktionsschema zur Darstellung von Polyethylenimin

Auch bei Anwendung des PEI wird eine Verbesserung der Retentionsmittelwirkung mit der Vergrößerung des Polymerisationsgrades erreicht. PEI bildet aufgrund der verzweigten Struktur bei zu hohen Molmassen ein unlösliches Gel, so dass Produkte mit hohen Molmassen über eine Vernetzung mit Polyethylen-glycol-bis-chlorhydrinether realisiert werden [20]. Die Molmassen von PEI-Produkten für die Papierherstellung liegen üblicherweise oberhalb von $5 \cdot 10^5$ g/mol [68]. Die typische Handelsform ist eine alkalische, wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25-50 %.

Polyvinylamin (PVAm)

Als Additiv eingesetzte Polyvinylamine (PVAm) können je nach Synthesebedingungen Molmassen zwischen 10^3 - 10^6 g/mol und geringe bis hohe Ladungsdichten besitzen. Dementsprechend bietet diese Polymerklasse ein multifunktionales Eigenschaftsprofil und ermöglicht einen maßgeschneiderten Einsatz hinsichtlich der Retentions- bzw. Festigkeitsverbesserung sowie bei der Störstoffbekämpfung [3]. Im ersten Schritt wird der DP durch die Polymerisation eines Vinylformamides zu Polyvinylformamid eingestellt. Der zweite Schritt beinhaltet eine sauer- oder basisch katalysierte Hydrolyse der Carbonylgruppen (Abb. 13). Je höher der Hydrolysegrad gewählt wird, desto mehr Vinylamingruppen sind an der Polymerkette und desto höher ist die kationische Ladung. PVAm als Retentionsmittel haben in der Regel Molmassen zwischen 1 - $5 \cdot 10^6$ g/mol und Ladungsdichten zwischen 2 und 6 mmol/g [3]. Ökotoxikologisch sind die PVAm unbedenklich.

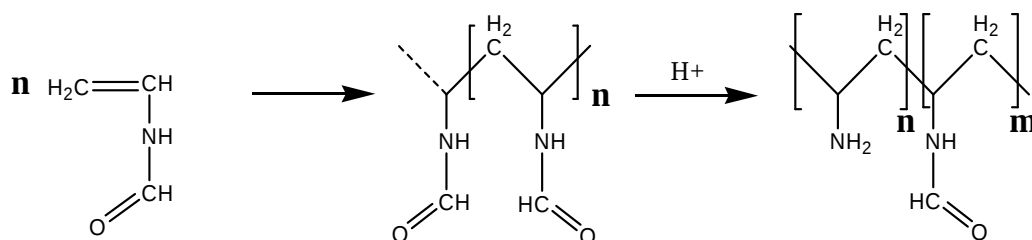


Abb. 13 Reaktionsschema zur Darstellung von Polyvinylamin

Beim Handelsprodukt Luredur® wird direkt nach der Maschinenbütte ein kationisches PVAm zugegeben und wenig später ein anionisches PVAm. Diese Kombination verdoppelt die Papierfestigkeiten im Vergleich zur alleinigen Zugabe von kationischem PVAm [69].

Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC)

Das Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) wird als Fixiermittel eingesetzt, um negative Einflüsse anionischer Störstoffe zu reduzieren [7]. Es ist ein Kondensationsprodukt aus dem Monomer Diallyldimethylammoniumchlorid und kann in Molmassen bis zu $3 \cdot 10^5$ g/mol polymerisiert werden (Abb. 14) [20]. Da jede Monomereinheit eine quaternäre Ammoniumgruppe enthält, ist es ein stark kationischer Polyelektrolyt mit einer pH-Wert unabhängigen Ladungsdichte. PDADMAC kommt als wässrige Lösung mit Trockengehalten zwischen 20 und 50 % in den Handel.

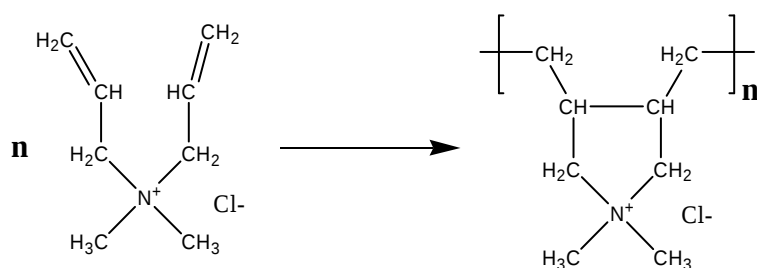


Abb. 14 Reaktionsschema zur Darstellung von PolyDADMAC

2.1.5. Störstoffe im „Wet End“

Gelöste und kolloidale Störstoffe im „Wet End“ sind anorganische oder organische Verbindungen und kommen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vor. Jede Papierfabrik hat ihr eigenes Wasser- und Faseraufbereitungskonzept und verwendet verschiedene Faserstoffmischungen. Deshalb ist es unmöglich, eine allgemeingültige Aussage über die Störstoffbelastung von Papierfabriken im „Wet End“ zu machen. Es können sich im Kreislaufwasser bis zu 100 verschiedene Substanzen befinden [13].

Den Produktionsablauf erheblich stören zudem die aus dem Altpapier eingetragenen „Stickys“, die klebrige Ablagerungen an den Maschinenteilen verursachen. „Stickys“ sind Aggregate aus Resten von Klebstoffen, Strichbindemitteln und Druckfarben, die beim Recyclingprozess nicht vollständig entfernt werden konnten. Diese partikulären Störstoffe haben Teilchengrößen zwischen 1 und 50 μm [3][70]. Die gelösten und kolloidalen Störstoffe bilden unter Umständen sekundäre „Stickys“ und führen ebenfalls zu Ablagerungen [70][71].

Aufbereitete Sekundärfaserstoffe sind eine Eintragsquelle für nichtionische und anionische Additive ins Kreislaufwasser. Beim Streichen von Papier und Karton werden als Bindemittel bzw. Cobinder für die Latexdispersionen oxidativ oder enzymatisch abgebaute Stärken, Polyvinylalkohol und Carboxymethylcellulose (Abb. 15) verwendet [7]. Des Weiteren stellen nicht retendierte und vom Altpapier eingetragene kationische Additive im Kreislaufwasser eine Konkurrenz für die frisch eingesetzten Additive dar. In Tabelle 3 sind ausgewählte Störstoffe nach ihrer Herkunft mit Angabe der Ladung aufgelistet.

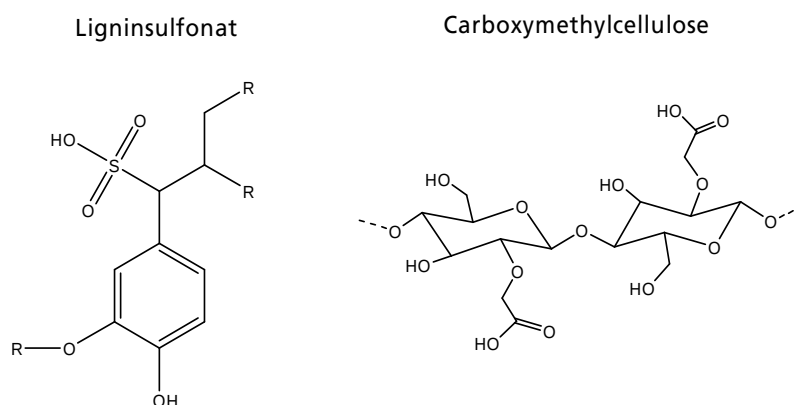


Abb. 15 Strukturformel von Ligninsulfonat und Carboxymethylcellulose (beide als Säureform)

Tabelle 3 Ausgewählte gelöste und kolloidale Störstoffe mit Angaben zur Herkunft und Ladung

Störstoff	Herkunft	Ladung
Lignin		
Ligninsulfonat	Sulfitverfahren	anionisch
Kraftlignin	TMP/Sulfatverfahren	anionisch
oxidierte Hemicellulosen		
	Alle Verfahren	anionisch
Lipophile Stoffe		
Harze	Alle Verfahren	neutral
Fette		neutral
Additive		
PAM	Altpapier	kationisch
PEI	Kreislaufwasser	kationisch
Streichfarben		
Modifizierte Stärke	Altpapier	neutral/ anionisch
Polyvinylalkohol		neutral
Carboxymethylcellulose		anionisch

Die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs in der Papierherstellung bewirkt eine Anreicherung der Störstoffe, der man nur über chemische und verfahrenstechnische Methoden entgegenwirken kann. Insbesondere bei thermomechanisch aufgeschlossenen Faserstoffen (TMP) kommt es aufgrund der geringen Reinigung der Faserstoffe zu einer Anreicherung von anionischen Hemicellulosen, oxidiertem Lignin und lipophilen Extraktstoffen wie z.B. Harzen oder Fettsäuren [14][15][16][72][73]. Unabhängig von der Salzfracht im Kreislaufwasser bleiben diese Substanzen bei einer mittleren Partikelgröße kleiner als 1 µm weitestgehend stabil und können nur mit Hilfe von kationischen Flockungsmitteln destabilisiert und ausgeflockt werden [70][74]. Das Zetapotential von anionischen Substanzen aus TMP-Holzstoff ist pH-abhängig und ist im neutralen pH-Bereich am größten [74]. Die intensive Waschung der Zellstoffe nach dem Sulfit- bzw. Sulfatverfahren verringert die Menge an Störstoffen in den Faserstoffen. Absolut reine Faserstoffe wer-

den aufgrund ökonomischer Aspekte nicht für die Papierherstellung verwendet, so dass der Eintrag von Störstoffen in das Kreislaufwasser weiterhin zu erwarten ist. Beim Sulfitverfahren entstehen Ligninsulfonate (Abb. 15) und beim Sulfatverfahren sind es anionische Ligninmoleküle (Kraftlignin), deren Ladung von Carboxylgruppen herrühren [7][75].

Daneben sind auch Abbauprodukte von Hemicellulosen und lipophilen Extraktstoffen enthalten. Prinzipiell wird davon ausgegangen, dass anionische Störsubstanzen die Wirkungsweise von kationischen Additiven mindern, da sie gemeinsam Polyelektrolytkomplexe (PEC) bilden und somit die Adsorption an die Cellulosefaser teilweise beeinträchtigen [16]. Einige Publikationen berichten allerdings von positiven Effekten anionischer Störsubstanzen auf die Papiereigenschaften [75][76]. So kann die Dosierung von Kraftlignin eine Erhöhung der adsorbierten Stärkemenge bewirken. Ein Dualsystem mit Ligninsulfonat und Polyethylenoxid verbessert die Retention ohne eine Verschlechterung des Weißgrades hervorzurufen.

2.1.6. Füllstoffe

Bei der Herstellung von Papierprodukten werden Füllstoffe hauptsächlich aus Kostengründen eingesetzt. Durch ihren Einsatz lassen sich aber auch die Opazität und Druckeigenschaften verbessern. Eine erhöhte Füllstoffzugabe kann allerdings auch eine Festigkeitsverschlechterung bewirken, weil sie ins Fasernetzwerk eingebettet werden und die „Verschlingung“ der Cellulosefasern behindern [20].

Der „Einbau“ in das Fasernetzwerk findet statt, indem mit Hilfe von Retentionsmitteln eine gezielte Flockung der Füll- und Faserstoffe erreicht wird. Voraussetzung für diesen Vorgang ist, dass die Retentionsmittel an deren Oberflächen adsorbieren und verbrückend zwischen beiden Komponenten agieren. Häufig verwendete Füllstoffe sind Mineralien wie z.B. Kaolin, Calciumcarbonat oder Talkum. Für Spezialpapiere kommen Titandioxid und Silicate zum Einsatz, die aber wesentlich teurer sind und deshalb in geringeren Mengen zugesetzt werden. Das Flockungsverhalten der Füllstoffe und damit auch die Verteilung im Papier hängen maßgeblich von der Oberflächenladung sowie der Partikelform und -größe ab. Die Retention steigt mit der Partikelgröße der Füllstoffe und ist bei plättchenförmigen Füllstoffen größer als bei kugelförmigen. Außerdem ist die Füllstoffretention bei geringen Scherraten und beim Einsatz von Faserstoffen mit niedrigerem Mahlgrad am höchsten [20].

Scheiben- und stäbchenförmige Füllstoffe haben bei gleicher Dichte und gleicher Partikelgröße eine deutlich größere Oberfläche als kugelförmige [20]. Die spezifische Dichte, Brechungsindex und Weißgrad beeinflussen die Qualität des Papiers bei den Kriterien Optik und Masse direkt. Polyelektrolyte aller Ladungstypen werden an Füllstoffen adsorbiert, da diese in den meisten Fällen sowohl anionische als auch kationische Ladungszentren besitzen [20][77]. Das nach außen wirksame Zetapotential ist hierbei abhängig vom pH-Wert und dem Elektrolytgehalt des Mediums. Der isoelektrische Punkt von Kaolin liegt bei pH=2 und der von Calciumcarbonat (CaCO_3) bei pH=8.3 [20]. Mit steigendem pH-Wert steigt die Adsorption von Na^+ -Ionen an Kaolin, wohin-

gegen die Adsorption von Cl^- -Ionen mit steigendem pH-Wert abnimmt [78]. Der Einsatz von Kaolin und CaCO_3 kann die Trocknung des Papiers begünstigen und damit zur Reduzierung der Energiekosten beitragen [79].

2.2. Stand des Wissens zu den kolloidalen Wechselwirkungen im „Wet End“

Die Wirkprinzipien polymerer Additive im „Wet End“ beruhen auf Wechselwirkungen strukturell verschiedener Polyelektrolyte untereinander und an den Grenzflächen (Cellulosefaser und Füllstoffe) im wässrigen Milieu. Der Stand des Wissens zu diesen Wechselwirkungen wird im folgenden Kapitel erläutert und mit Beispielen belegt.

2.2.1. Polyelektrolyte und Adsorption an Grenzflächen

2.2.1.1. Polyelektrolyte in wässrigen Systemen

Polyelektrolyte verhalten sich grundlegend anders als ungeladene Polymere oder niedermolekulare Elektrolyte, weil die Kombination von langer Polymerkette und Ladungsinteraktion besondere Eigenschaften hervorruft [80]. Nichtionische Polymere bilden in guten Lösemitteln ein statistisches Knäuel aus, dessen Gyrationsradius vom Molekulargewicht und dem Lösemittel abhängig ist [20][81]. Bei Polyelektrolyten ist die Konformation in Lösungen zusätzlich von der Menge und Art der gelösten Salze abhängig. Dies ist in Abb. 16 modellhaft dargestellt. In salzfreien Lösungen bewirken die inneren Coulomb-Wechselwirkungen der geladenen Gruppen eine steife oder ausgeweitete Konformation. Je mehr Salze die Lösung enthält, desto mehr Ionen lagern sich an die ionischen Gruppen an. Die innere Repulsion der geladenen Gruppen wird geringer und die Polyelektrolytkette bildet zunehmend eine Knäuelkonformation. Der hydrodynamische Radius (R_h) verkleinert sich, die diffuse Schicht wird komprimiert und das Zetapotential sinkt.

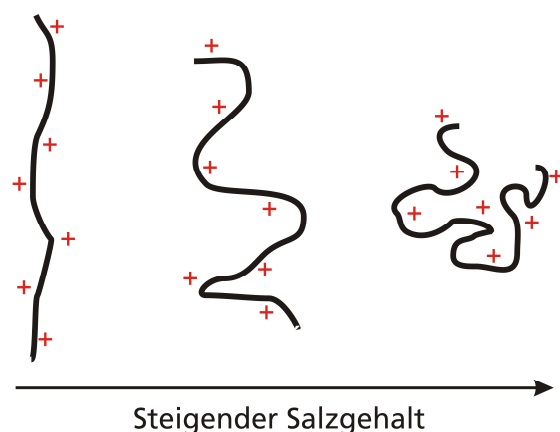


Abb. 16 Polyelektrolytkonformation in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Die Anlagerung von Ionen an Polyelektrolyte bezeichnet man als Gegenionenkonsolidation. Davon wird der osmotische Druck von Polyelektrolytlösungen direkt beeinflusst, so dass die Bestimmung von Molekulargewichten mittels Lichtstreuungsmethoden immer bei optimaler Salzkonzentration durchgeführt werden muss. Die Änderung des osmotischen Druckes in Polyelektrolytlösungen wird auch als Donnan-Effekt bezeichnet [82][83]. Schwach geladene Polyelektrolyte zeigen zudem eine pH-Wert-Abhängigkeit bezüglich ihrer Ladungsdichte, so dass dies als weiterer Einflussfaktor auf die Molekülgestalt zu berücksichtigen ist [84]. Die Steifheit von Polyelektrolyten in Lösungen wird mit der Persistenzlänge L_p beschrieben [20][85].

2.2.1.2. Adsorptionstheorie der Polyelektrolyte

Die Anlagerung und Aufkonzentrierung eines Polymers bzw. Polyelektrolyts an einem Substrat nennt man Adsorption. Der umgekehrte Schritt wird als Desorption bezeichnet [85]. Die Adsorption von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladenen Substraten geschieht aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen. Ausgehend von monomolekularen Adsorptionsschichten auf homogenen Adsorbentien und unter Berücksichtigung des Eigenplatzbedarfs der Polyelektrolyte sind die Adsorptionsisothermen dem Verlauf einer Langmuir-Isotherme zuzuordnen.

Dem pH-Wert, der Salzkonzentration und -wertigkeit kommt aufgrund ihres unmittelbaren Einflusses auf die Ladungsdichten eine große Bedeutung bei den Adsorptionsvorgängen zu. Ein geringer Salzgehalt kann in den meisten Fällen die Adsorption von Polyelektrolyten im Vergleich zur Adsorption in salzfreien Lösungen begünstigen [86]. Dies lässt sich mit der starren und ausgeweiteten Polymerkettenkonformation, und dem gestiegenen Platzbedarfs jedes einzelnen Polymers, im salzfreien Medium gegenüber der leicht geknäuelten und flexiblen Konformation bei geringem Salzgehalt erklären (siehe Abb. 16 im Abschnitt 2.2.1.1). Dadurch können im salzfreien Medium insgesamt weniger Polymerketten an der Oberfläche des Substrats adsorbieren. Mit steigendem Salzgehalt nehmen die adsorbierten Polyelektrolytmengen jedoch wieder ab, da sich die elektrostatischen Wechselwirkungen aufgrund von Abschirmungseffekten verringern. Die Adsorption eines Polyelektrolyts ist immer verbunden mit einer Änderung der Konformation. Man unterscheidet zwischen: 1) „trains“, alle Polymersegmente haben Kontakt zum Substrat, 2) „loops“, zwei „trains“ sind verbunden mit nicht adsorbierten Polymersegmenten, 3) „tails“, frei in das Medium hinausragende, nicht adsorbierte Polymersegmente (Abb. 17) [85][86].

Wie viele Polymerketten am Substrat adsorbieren hängt außerdem von den zugänglichen Adsorptionsflächen und von der molekularen Zusammensetzung eines Polyelektrolyts ab. Bei ausreichend vorhandenen freien Flächen gibt es keine Bevorzugung bezüglich des Molekulargewichts. Sind die freien Plätze auf der Substratoberfläche begrenzt, adsorbieren bevorzugt die Moleküle mit großem Molekulargewicht [85].

* Verschlingung von Polymerketten

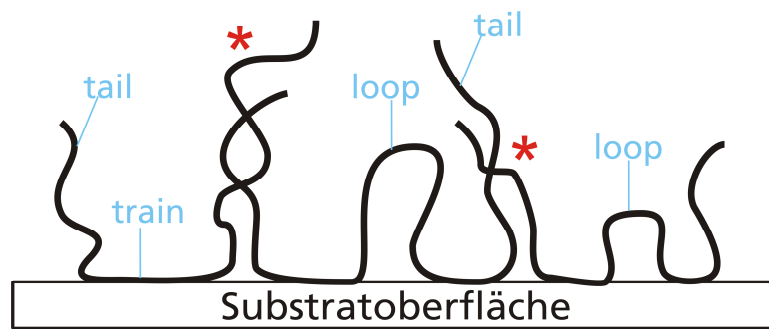


Abb. 17 Konformationsmöglichkeiten von adsorbierten Polymeren an einer Substratoberfläche

Bei der Ausbildung der Adsorptionsschicht überlappen die Polymerknäuel bereits bei sehr kleinen Konzentrationen [81], so dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymeren einen Einfluss auf die adsorbierte Schicht haben können. Die Diffusion des Polyelektrolyts an die Substratoberfläche und die dortige Konformationsänderung bestimmt die Adsorptionskinetik, die in erster Linie von der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung abhängt. Das Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts kann bei Polymeren mehrere Minuten bis Stunden dauern und erfolgt wesentlich langsamer als bei kleinen Molekülen [81]. Die Polydispersität des Polyelektrolyts, die Anwesenheit von anderen Polyelektrolyten und die Scherung sind weitere Einflussfaktoren. Im Falle einer Konkurrenzsituation zwischen unterschiedlichen Polyelektrolyten ist eine Desorption der strukturell benachteiligten Komponente denkbar [85].

2.2.1.3. Polyelektrolytadsorption an Cellulosefasern

Die Polyelektrolytadsorption an Cellulosefasern ist nicht so eindeutig zu beschreiben wie bei einer homogenen Substratoberfläche. Die poröse Struktur und das Vorhandensein von polydispers verteilten Poren zwischen 10 und 25 nm erschwert die Vorhersage. Die anionischen Ladungen befinden sich bei der Cellulose sowohl auf der Faseroberfläche als auch in den Faserporen, so dass zwischen der zugänglichen und der tatsächlich vorhandenen Ladungsmenge unterschieden wird. Deshalb spielt neben der Ladungsdichte des Polyelektrolyts auch das Molekulargewicht, die Konformation und Polydispersität eine wichtige Rolle bei der Adsorption an Cellulosefasern [87].

Winter et al. [88] beschrieben die Adsorption von hoch kationischen Oligokationen an Cellulosefasern in salzfreiem Medium mit einer 1:1 Stöchiometrie. Die Heterogenität der Polyelektrolytadsorption lässt diese Aussage aber nicht als allgemeingültig für länger-kettige Polyelektrolyte erscheinen. Prinzipiell steigt die Adsorption eines Polyelektrolyts, unabhängig von dessen Konstitution und Ladungsdichte, mit zunehmender Adsorptionsdauer bis zum Erreichen eines Maximums an [89]. Der größte Anteil ist jedoch bereits nach wenigen Sekunden adsorbiert. Bedeutender sind die Konformationsänderungen in diesem Zeitraum. Mit zunehmender Dauer bilden die Po-

lyelektrolyte eine flache Konformation aus, die stark an der Cellulosefaser fixiert ist und nicht so leicht desorbierbar ist wie zu Beginn der Adsorption. Polyelektrolyte mit geringem Molekulargewicht benötigen wenige Sekunden, um die flache Konformation auszubilden. Größere Polyelektrolyte hingegen können bis zu einigen Minuten oder Stunden benötigen [34][90].

Van de Ven [87] beschrieb die Polyelektrolytadsorption an Cellulose unter Berücksichtigung der porösen Struktur mit dem „sticky sieve“-Modell, dargestellt in Abb. 18. Unterhalb einer kritischen Molekülgröße diffundieren die Polyelektrolyte in die Poren und adsorbieren dort. Oberhalb einer kritischen Molekülgröße adsorbieren die Polyelektrolyte blockierend am Eingang zu den Poren oder an der Faseroberfläche.

Porendiffusion Porenblockierung

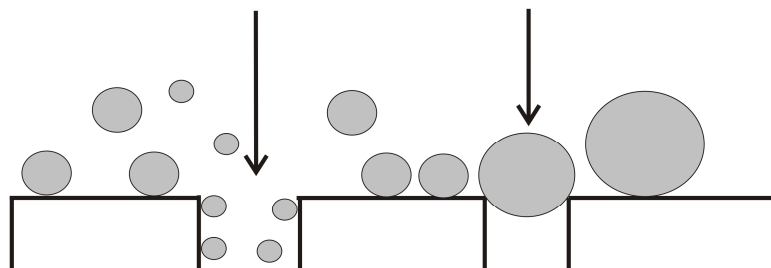


Abb. 18 „Sticky sieve“-Modell zur Beschreibung der Polyelektrolytadsorption an Cellulose

Die Polydispersität des PEI bewirkt, dass die kürzeren Polymerketten in die Poren penetrieren und die Belegung der Oberfläche von den Längerkettigen erfolgt [91]. Dabei hängt es aber mehr von der Konformation als vom Molekulargewicht bzw. der Kettenlänge ab, ob ein Polymer in die Poren diffundieren kann. Hochmolekulares, lineares und schwach kationisches PAM, sowie die Amylose einer kationischen Stärke, können neben der Adsorption auf der Oberfläche auch in die Mikroporen der Fasern penetrieren [92]. Swerin et al. [93] zeigten, dass PolyDADMAC auf alle zugänglichen Ladungen der Faser adsorbieren kann und hochmolekulares PolyDADMAC aufgrund der verringerten Porenadsorption bis zu 10 % geringere Adsorptionsmengen erreichte als niedermolekulares.

Die Adsorption in die Mikroporen ist allerdings kinetisch langsam, weshalb diese bei den kurzen Verweilzeiten der Additive in der Papierherstellung eine untergeordnete Rolle spielt [87]. Die Adsorptionsisothermen von Polyelektrolyten an Cellulosefasern werden durch das Langmuirverhalten beschrieben [86][91][94].

Wie für die Adsorptionstheorie beschrieben, sind zusätzliche Einflussfaktoren der pH-Wert und Elektrolytgehalt der Polymerlösung [34][90][95]. Mit dem „sticky sieve“-Modell konnte erklärt werden, dass die geringeren Adsorptionsmengen von PEI bei pH=6 (großer R_h) im Gegensatz zu einer Lösung mit pH=10 (kleiner R_h) auf die Konformation zurückzuführen ist. Bei pH=10 ist die Ladungsdichte von PEI geringer, die interne Repulsion der Ladungen reduziert und folglich die Porendiffusion erhöht bzw. die Blockierung der Poren verhindert [87]. Eine leichte Erhöhung der Adsorptionsmengen von Polyelektrolyten bei geringen Salzmengen im Vergleich zu salzfreien Lösungen wurde bei der Adsorption an Cellulosefasern mehrfach beschrieben [8][86][96]. Die

Adsorptionsmengen verringern sich jedoch mit steigendem Salzgehalt aufgrund der stärkeren Abschirmung der geladenen Gruppen. Divalente Ionen verringern die Polyelektrolytadsorption in größerem Ausmaße als monovalente, was am Beispiel von kationischer Stärke ebenfalls mehrfach gezeigt wurde [8][92][97].

Shirazi et al. [94] beschrieben, dass kationische Stärke zunächst als große Amylose-Amylopektin-Cluster an die Cellulose adsorbieren und nach einigen Minuten kleinere Cluster desorbieren und die restlichen Stärkopolysaccharide individuell auf der Faser Oberfläche bzw. in den Poren adsorbiert bleiben. Kationische Stärkederivate mit 20 % Amylosegehalt adsorbieren signifikant in größeren Mengen als kationische hochamylose Stärken oder Waxystärken [8].

Das spezifische Adsorptionsverhalten von Amylose- und Amylopektin einer kationischen Stärke, in Abhängigkeit zur initialen Stärkekonzentration und dem Salzgehalt, stellte Ulbrich [8] fest. Die Amylosefraktion adsorbiert bei hohen Salzgehalten kaum, weshalb in Wässern mit hoher Salzfracht vorrangig die Adsorption des Amylopektins stattfindet. Ab einer initialen Stärkekonzentration oberhalb von 200 µg/ml wurde in Wässern mit hoher Salzfracht kein bedeutsamer Anstieg der Adsorptionsmenge beobachtet [8]. Die Adsorptionsmengen von Stärkederivaten mit geringem DS-Wert (0,015 bis 0,03) waren bei hohen Salzgehalten geringer als bei DS-Werten oberhalb von 0,06.

Das Adsorptionsverhalten in Mehrkomponentensystemen, bestehend aus zwei oder mehr kationischen Additiven, wurde bislang nicht untersucht. Einige Arbeiten konnten jedoch zeigen, dass die Anwendung von verschiedenen kationischen Polymerkombinationen zu Synergismen bzw. Antagonismen beispielsweise bei der Füllstoffretention oder Papierfestigkeit führen kann [9][10][11][12]. Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten der Einzelkomponenten konnten bislang nicht abgeleitet werden. Adsorptionsuntersuchungen mit mehr als einem Polyelektrolyten bezogen sich bisher auf die Multischichtausbildung von anionischen und kationischen Polymeren auf den Cellulosefasern, bzw. es wurde das Adsorptionsverhalten von Komplexen gegennamig geladener Polyelektrolyte untersucht [98][99][100].

Bei der Quantifizierung von adsorbierten Mengen gibt es die Möglichkeiten der direkten und indirekten Bestimmung. Direkte Methoden sind z.B. die Ellipsometrie [34][101] oder die Quartzkristall-Mikrogravimetrie (QCM-D) [100][102][103][104]. Mittels QCM-D ist es zusätzlich möglich, den Adsorptionsvorgang und die Ausbildung von Multischichten online zu verfolgen. Aussagen über die Dicke der Adsorptionsschicht sind ebenfalls möglich. Indirekte Bestimmung bedeutet, dass nach der Adsorption die verbliebene Menge an Polyelektrolyt in Lösung quantifiziert und aus der Differenz zur initialen Konzentration die adsorbierte Menge rechnerisch ermittelt wird. Dazu eignen sich z.B. die Polyelektrolyttitration oder die Gelpermeationschromatographie mit Vielwinkellichtstreuung (GPC-MALLS) [60]. Der Vorteil der GPC-MALLS ist, dass Veränderungen der molekularen Zusammensetzung des Polymers in der Lösung analysierbar sind. Mit der Polyelektrolyttitration ermittelt man hingegen unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers die verfügbare Ladung in der Lösung. Zudem muss vorher überprüft werden, welche Stöchiometrie bei der Titration gegeben ist, damit korrekte Werte bestimmt werden.

2.2.1.4. Polyelektrolytadsorption an Füllstoffen und induzierte Flockenbildung

Die geladene Oberfläche der Füllstoffe stellt ein Substrat für die Polyelektrolytadsorption dar. Häufig besitzen Füllstoffe anionische und kationische Ladungsbereiche, das Zetapotential ist pH-Wert abhängig und wird beeinflusst von der Menge und Art der gelösten Salze. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an Füllstoffen sind Adsorptionsisotherme, -kinetik und Einflussfaktoren vergleichbar mit der Adsorption an Cellulosefasern.

Je höher die adsorbierten Mengen eines Polyelektrolyts, desto höher ist die Flockungseffizienz [105][106]. Nach Besra et al. [107] sind für eine optimale Flockenbildung nicht nur die adsorbierten Mengen entscheidend, sondern auch die Konstitution des Polyelektrolyts und die Konformation auf der Füllstoffoberfläche. Hinzu kommen die füllstoffspezifischen Eigenschaften wie z.B. die Partikelgrößenverteilung und Partikelform [108]. Hochmolekulare, schwach kationische Polyelektrolyte adsorbieren vorwiegend in „loop“ bzw. „tail“ Konformation und können gleichzeitig mit dem freien Ende der Kette zwischen Füllstoff-Füllstoff oder Füllstoff-Faser verbrückend wirken (Brückenmechanismus). Niedermolekulare, stark kationische Polyelektrolyte adsorbieren komplett fixiert auf dem Füllstoff und bilden kationische Ladungszentren aus. Wechselwirkungen mit anderen Füllstoffen oder dem Faserstoff erfolgen über elektrostatische Anziehung der unterschiedlich geladenen Bereiche (Mosaikmechanismus). Zusätzlich existiert die Möglichkeit, dass die Polyelektrolyte nach der Adsorption eine Ladungsneutralisation hervorrufen und aufgrund des gesunkenen Zetapotentials eine Destabilisierung der suspendierten Füll- und Faserstoffe verursachen. Dieser Mechanismus führt anschließend zur Bildung von Assoziaten. Die theoretische Grundlage hierfür beschreibt die DLVO-Theorie, die in Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben wird. Die genannten Flockungsmechanismen sind in Abb. 19 dargestellt.

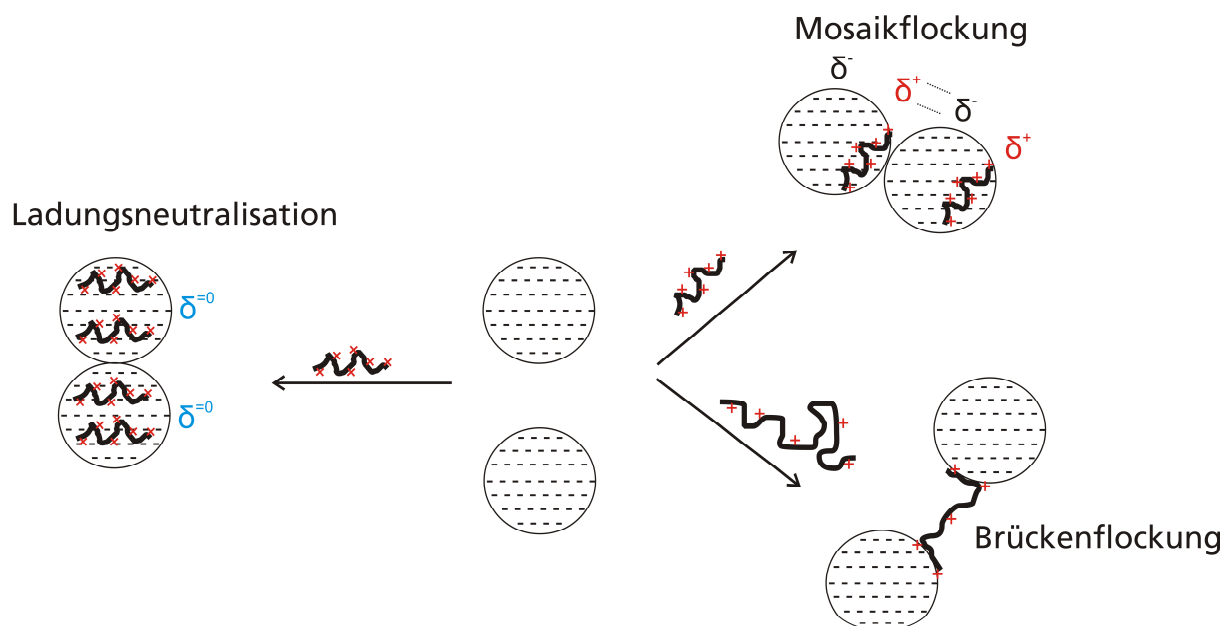


Abb. 19 Adsorptionskonformation und daraus folgende Flockenbildung

Die Konformation des Polyelektrolyten an der Oberfläche entwickelt sich zeitabhängig, so dass die Adsorptionskinetik eine wichtige Rolle spielt und bei der Auswahl der Dosierstelle im „Wet End“ Berücksichtigung finden sollte. Erschwerend kommt hinzu, dass gebildete Flocken durch Scherung irreversibel zerstört werden können. Polyelektrolyte in einer anfänglich lockeren, in die Lösung hinausragenden Konformation, lagern sich nach der Scherung flach an die Oberfläche an. Die Effektivität der Flockenbildung hängt vom Mechanismus, der Kollisionsrate, der hydrodynamischen Schichtdicke und der Oberflächenbedeckung ab. Je häufiger die Partikel in einer bestimmten Zeit aufeinandertreffen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Aggregatbildung [108][109]. In der Praxis laufen alle Mechanismen gleichzeitig ab. Die optimale Dosiermenge eines Polyelektrolyts ist im Allgemeinen bei Ladungsneutralisation erreicht [109][110].

Mehrkomponentensysteme werden eingesetzt, um die Flockenbildung gezielt zu steuern [109]. Kationische und anionische Polyelektrolyte, aber auch nichtionische Flockungsmittel kommen dabei zum Einsatz. Ob eine komplexinduzierte oder brückenbildende Flockung eintritt, hängt hierbei vom Verhältnis zwischen anionischem und kationischem Polyelektrolyt ab. Am Beispiel von Polyacrylat (PA) und kationischer Stärke konnte gezeigt werden, dass nur bei hohem PA-Anteil die komplexinduzierte Flockung dominiert und bei geringem Anteil vermehrt die Brückenbildung [111]. Die beschriebenen Flockungsmodelle können sowohl für die Erklärung der Faser-Füllstoff-Flockung, als auch für die Faser-Faser-Flockung herangezogen werden. Die Flockengröße steigt mit zunehmender Dauer bis zum Erreichen eines Maximums an [110][112].

Außerdem konnten Yu et al. [110] mikroskopisch nachweisen, dass die Flocken mit PolyDADMAC (hohe Ladungsdichte, geringes Molekulargewicht) eine kompaktere Struktur aufweisen als mit einem Polyacrylamid (geringe Ladungsdichte, hohes Molekulargewicht). Die Konformation kationischer Stärke auf Kaolin ist bei geringer Oberflächenbeladung flach und die Flockung fällt geringer aus. Eine hohe Beladung mit einer ausgeweiteten Konformation geht mit einer stärkeren Flockung einher [108]. Der Flockungsmechanismus von kationischen Stärken ist eine Kombination von Brücken- und Mosaikmechanismus, bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit von Amylose und Amylopektin. Ein hoher Amylosegehalt verkleinert den konzentrationsabhängigen Flockungsbereich, jedoch ohne einen Einfluss auf die maximale Trübung auszuüben. Je höher die mittlere Molmasse der kationischen Stärke ist, desto größer sind die Flocken. Grundsätzlich können kationische Stärken die Flockungseffizienz von synthetischen Polykationen nur erreichen, wenn sie mit entsprechend hohen DS-Werten eine ähnliche Ladungsdichte besitzen [113].

2.2.2. Wechselwirkungen zwischen strukturell verschiedenen Polyelektrolyten

2.2.2.1. Elektrochemische Doppelschicht und DLVO-Theorie

In salzhaltigen Lösungen lagern sich gelöste Ionen an die geladenen Gruppen der Polyelektrolyte. Die erste Schicht besteht aus identisch geladenen dehydratisierten Ionen. Anschließend kommt es zur Anlagerung von entgegengesetzt geladenen hydratisierten Ionen. Diese fixierten

Schichten werden als innere und äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet und bilden gemeinsam die Sternschicht mit dem an der Grenzfläche zur diffusen Schicht liegenden Sternpotential. Der diffuse Bereich beinhaltet nicht fixierte hydratisierte Ionen und das Potential fällt mit der Entfernung zur Ladungsoberfläche exponentiell ab. Das Zetapotential liegt knapp unter dem Sternpotential in der diffusen Schicht, wodurch man von der Annahme ausgeht, dass beide nahezu identisch sind. Das beschriebene Modell wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet und ist in Abb. 20 dargestellt [114].

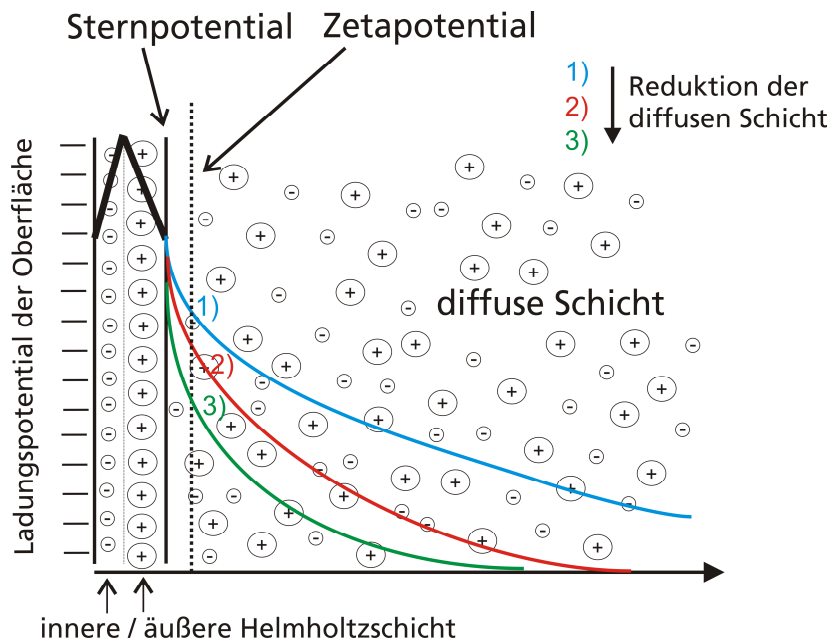


Abb. 20 Potentialverlauf an einem geladenen Partikel und Veränderung der Schichtdicke durch Elektrolyte in der Lösung, in Anlehnung an [114]

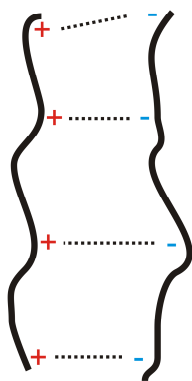
Die Dicke der diffusen Schicht ist von der Konzentration und der Ladungszahl der Ionen abhängig und kann mit dem reziproken Wert des Debye-Hückel-Parameters ($1/k$) beschrieben werden. Je höher die Konzentration und je höher die Wertigkeit der Ionen, desto stärker ist der Abfall des Potentials und die Verringerung der Schichtdicke (Abb. 20). Ein stärkeres Abfallen der Potentialkurve bewirkt ein niedrigeres Zetapotential, so dass eine Korrelation zwischen Zetapotential und der Dicke der diffusen Schicht besteht [114].

Auf diesen Grundlagen basiert die DLVO-Theorie, welche die Stabilität von dispergierten Teilchen in Form einer Energie-Abstandsfunktion beschreibt. Die Gesamtenergie E_t entsteht aus der Summe von der Abstoßungsenergie E_R und der Anziehungsenergie E_A . Bei einer stabilen Dispersi- on überlappen lediglich die diffusen Schichten und die Abstoßungsenergie dominiert, aufgrund der großen diffusen Schicht und demzufolge großen Zetapotentials. Bei niedrigem Zetapotential und kleiner diffusen Schicht ist eine Annäherung der beiden Partikel leichter und die Anziehungsenergie infolge von Van-der-Vaals-Wechselwirkungen dominiert. Folglich kommt es zur Bildung von Aggregaten und Flocken in der Lösung [114][115].

2.2.2.2. Polyelektrolytkomplexe und Bildung von Aggregaten

Polyelektrolytkomplexe (PEC) entstehen aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Ladungen der Polyelektrolyte. Dabei werden die Gegenionen freigesetzt und ein Anstieg der Entropie bewirkt. Zwei allgemeine Strukturvorstellungen der PEC wurden bisher beschrieben: das Leitermodell und das Röhreimodell (Abb. 21) [116][117][118]. Zusätzlich gibt es Modelle mit der weiterreichenden Betrachtung einer anschließenden Aggregation der PEC (Abb. 22) [13][119].

Leitermodell



Röhreimodell

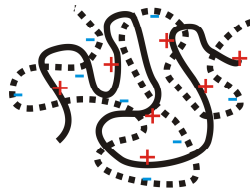


Abb. 21 Schematische Darstellung des Leiter- und Röhreimodells von PEC [116][117][118]

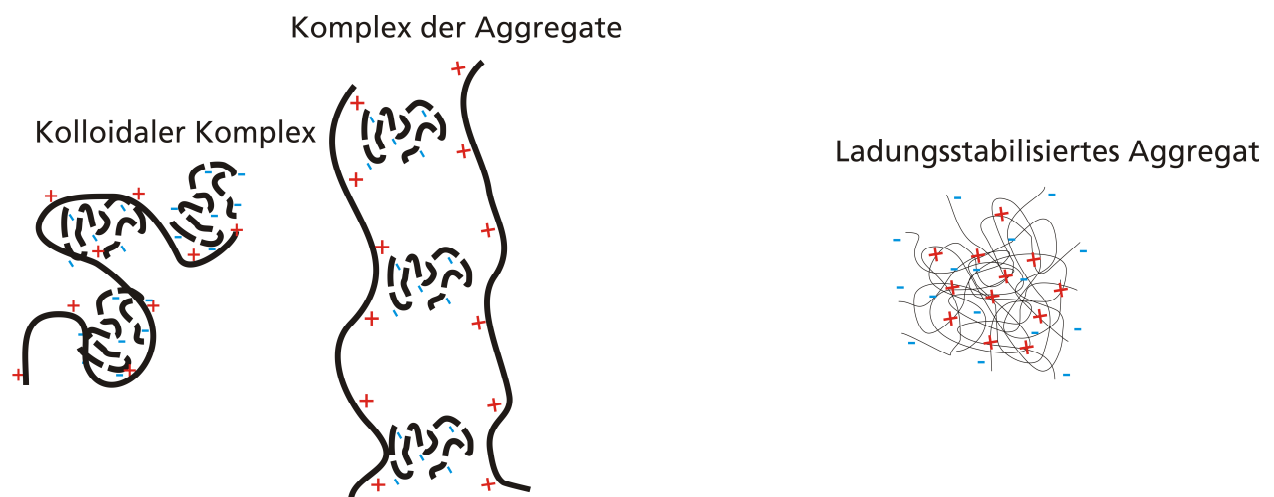


Abb. 22 (links) Komplexbildung von anionischem Ligninsulfonat mit kationischem PAM [13] und (rechts) Komplexbildung in Form von einem ladungsstabilisierten primären Aggregat [119]

Bislang existiert aber noch keine genaue Kenntnis über die präzisen Mechanismen bei der PEC-Formation, weil diese innerhalb von Millisekunden entstehen und schwer zu untersuchen sind. Unterschieden werden muss zudem zwischen gelösten, kolloidalen und aggregierten PEC, die nebeneinander in Lösung auftreten können [13].

Die Stöchiometrie bei der Reaktion von Polykation und Polyanion ist abhängig von der Polymerkettenflexibilität, vom Verzweigungsgrad und der Ladungsdichte der beteiligten Polyelektrolyte.

Unflexible Polyelektrolyte können sich dem Gegenpol nicht anpassen und bei verzweigten Polyelektrolyten werden Ladungen im inneren Teil des Moleküls unzugänglich. Beide Faktoren bewirken, dass die PEC-Formation von der 1:1 Stöchiometrie abweicht. Bei PEC von hochgeladenen Polyelektrolyten mit flexibler Polymerkette wurde häufig eine 1:1 Stöchiometrie gefunden. Der pH-Wert und Salzgehalt sind als unmittelbare Einflussfaktoren auf die Stöchiometrie sowie auf die Partikeleigenschaften der PEC zu nennen [13][118][119][120]. Grundsätzlich begünstigen höhere Salzgehalte die sekundäre Aggregation der PEC und die damit verbundene Ausflockung in der Lösung. Je höher die Wertigkeit und je kleiner die Hydratationshülle der Ionen, desto stärker ist die Affinität zum Polyelektrolyt und eine Aggregation wird begünstigt. Die maximale Trübung sinkt mit steigender Konzentration und Wertigkeit der Ionen [82][121]. Polyelektrolytkomplexe spielen bei der Papierherstellung eine wichtige Rolle. Sie kommen entweder beabsichtigt in der Multikomponentenanwendung zu Stande oder treten bei ungewollten Wechselwirkungen zwischen anionischen Störstoffen und kationischen Additiven auf. Vanerek et al. [13] beschrieben die PEC-Formation zwischen kationischem PAM und anionischem Ligninsulfonat in einer 1:1-Stöchiometrie. Die Menge an ausgeflockten Aggregaten war unabhängig von der Ladungsdichte, stieg jedoch mit dem Molekulargewicht des PAM an. Die Clusterbildungskinetik wurde durch hochmolekulares PAM begünstigt, wohingegen die Polymerrekonformationskinetik mit niedermolekularem PAM dominierte (Abb. 22).

Maximova et al. [75] untersuchten das Adsorptionsverhalten von PEC aus Kraftlignin und kationischer Stärke und zeigten die positiven Effekte auf die Papiereigenschaften. Bei konstanter Konzentration der kationischen Stärke und steigendem Ligningehalt wurde eine anfängliche Steigerung des adsorbierten Lignins festgestellt, die bei höheren Ligningehalten aber stark abnahm. Bei höherem Ligningehalt verschlechterte sich der Weißgrad signifikant. Die Zugfestigkeit des Papiers stieg bei geringen Ligningehalten und verschlechterte sich ab einer Ligninkonzentration von 100 mg/l (bei DS-Wert der Stärke <0,75). In einer Vielzahl weiterer Publikationen wurden synergistische Effekte von PEC in Bezug auf die Papierfestigkeit beschrieben [98][99][100][122].

Als Flockungsfenster bezeichnet man den Bereich, in dem die maximale Flockung bzw. Trübung in Abhängigkeit zum Verhältnis der Polyelektrolyte ermittelt wird. Am einfachsten und schnellsten lässt sich dieses über turbidimetrische Messungen bestimmen. Die turbidimetrischen Daten korrelieren häufig gut mit dem Zetapotential (elektrophoretische Lichtstreuung) und den Partikelgrößen (Lichtstreuungs- und Beugungsmethoden) der Komplexe bzw. Aggregate. Je höher die Trübung, desto größer die Partikel und am Trübungsmaximum ist das Zetapotential meist am Ladungsnullpunkt [119][121][123]. Es wird vermutet, dass bei den gelösten Komplexen und den ausgeflockten Aggregaten das Zetapotential identisch ist [13]. Die genannten Methoden werden neben der Charakterisierung von PEC-Flocken auch bei der Untersuchung von Füllstoffflocken verwendet [20][107][108][110][111]. Mittels mikrokalorimetrischer Titration können die Enthalpieänderungen während der Komplexbildung bestimmt werden [123].

2.3. Theorie zu den physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden

Nachfolgend sollen die wichtigsten physikalischen Grundlagen und die Messprinzipien der verwendeten analytischen Methoden für die Untersuchungen kolloidaler Wechselwirkungen erläutert werden. Ergänzend kommen Informationen zu wichtigen methodischen Voraussetzungen dazu, die für eine erfolgreiche und fehlerfreie Messung notwendig sind.

2.3.1. GPC-MALLS

Um mittlere Molmassen und Molmassenverteilungen von Polymeren zu bestimmen ist die Gel-permeationschromatographie die am häufigsten verwendete Methode. Diese Flüssigchromatographie trennt die Polymermoleküle auf einer stationären Phase, bestehend aus einem porösen Polymergel, nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Thermodynamisch erfolgt diese Trennung über entropische Wechselwirkungen, denn enthalpische Wechselwirkungen wie z.B. Adsorptionsvorgänge sind idealerweise nicht vorhanden [124].

Einfach betrachtet diffundieren die Polymerknäuel in die Poren und verweilen demnach abhängig vom hydrodynamischen Volumen unterschiedlich lang auf der stationären Phase. Große Polymermoleküle diffundieren in geringerem Ausmaße oder gar nicht in die Poren und eluieren dementsprechend als Erstes von der Trennsäule. Bei der wässrigen Gelpermeationschromatographie von Polyelektrolyten ist es notwendig, dem Eluenten definierte Mengen an Salzen und organischen Säuren zuzugeben, um die enthalpischen Wechselwirkungen zu unterdrücken.

Die Detektion mit einem Vielwinkellichtstreu-Detektor (MALLS) und gekoppeltem Differentialrefraktometer (DRI) ermöglicht die Ermittlung der Molmassenmittelwerte (M_n , M_w , M_z) und des Gyrationsradius für jeden Punkt im Chromatogramm. Dabei wird die Streuintensität in Abhängigkeit vom Detektionswinkel zusammen mit dem Konzentrationssignal aus dem DRI verwendet, um nach den Modellen von Zimm- oder Berry die Molmassen zu bestimmen. Die Grundlagen zu dieser Absolutmethode wurden von Wyatt [125] beschrieben. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die Kenntnis des Brechungsindex (n_0) des Eluenten, des Brechungsindexinkrements (dn/dc) der Polymerlösung und der Wellenlänge (λ_0) des Laserlichtes. Daraus ergibt sich nach Formel (1) die optische Konstante, welche in Formel (2) für die Bestimmung der Molmasse benötigt wird. Das Gewichtsmittel der Molmasse eines Peaks im Chromatogramm wird über Formel (3) bestimmt.

Die Kenntnis des Brechungsindexinkrements gestattet die Quantifizierung des Polymers in Lösung, ohne die Verwendung einer Kalibrationsreihe mit definierten Stammlösungen. Zusätzlich lässt sich so die Wiederfindung (WF) der injizierten Probenmenge ermitteln und die Güte der chromatographischen Trennung bewerten.

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (1)$$

K	[(mL ² ·mol)/(g ² ·nm ⁴)]	Optische Konstante
n ₀	[rel. Einheit]	Brechungsindex des reinen Eluenten
dn/dc	[ml/g]	Brechungsindexinkrement
λ ₀	[nm]	Wellenlänge des Laserlichtes
N _A	[1/mol]	Avogadro-Konstante

$$M_i = \frac{R_\theta}{K \cdot c_i} \quad (2)$$

R _θ	[(ml·mg)/(g·nm ⁴)]	Rayleigh-Konstante
M _i	[g/mol]	Molmasse eines i-ten Chromatogrammstreifens
c _i	[mg/ml]	Konzentration eines i-ten Chromatogrammstreifens

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad (3)$$

M _w	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmasse eines Peaks
----------------	---------	---

2.3.2. Dynamische- und elektrophoretische Lichtstreuung (DLS und ELS)

Mit der statischen Lichtstreuung ermittelt man den Gyrationradius eines Polymers in Lösung unter der Annahme, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Da die Polymersegmente permanent in Bewegung sind, lässt sich nur ein Mittelwert über die möglichen Konformationen des Makromoleküls erfassen [115].

Dynamische Lichtstreuung

Die 1827 von Robert Brown entdeckte „Brownsche Molekularbewegung“ bietet eine zusätzliche Möglichkeit, die Konformation von Makromolekülen in Lösungen zu untersuchen.

Die Stokes-Einstein-Gleichung (4) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit [D_s] und den hydrodynamischen Radius [R_h] eines kugelförmigen Kolloids bzw. Polymerknäuels. Nach dem Dopplerprinzip können Frequenzverschiebungen der gestreuten Lichtwelle zur Geschwindigkeitsbestimmung des Polymerknäuels genutzt werden und folglich über Gleichung (4) die Partikelgrößen bzw. der hydrodynamische Radius ermittelt werden.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_s} \quad (4)$$

R _h	[nm]	hydrodynamischer Radius
----------------	------	-------------------------

k	[J/K]	Boltzmann-Konstante
η	[mPa·s]	dynamische Viskosität
D_s	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient

Messtechnisch genauer ist nicht die Aufnahme eines Doppler-Frequenz-Spektrums, sondern die Ermittlung einer Autokorrelationsfunktion (5) in der Zeitdomäne. Über das Wiener-Khinchine-Theorem besteht der Zusammenhang zum Streufaktor [q] (6).

$$g_1(t) = P_{0,0}(X) \cdot e^{(-q^2 D_s t)} \quad (5)$$

g_1	[$g_n(x)$]	Autokorrelationsfunktion
$P_{0,0}$	[rel. Einheit]	Formfaktor bei reiner Translationsdiffusion
q	[rel. Einheit]	Streuvektor
x	[rel. Einheit]	mathematische Variable
t	[s]	Zeit

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \vartheta / 2 \quad (6)$$

n	[rel. Einheit]	Brechungsindex
φ	[grad]	Winkel
λ_0	[nm]	Wellenlänge des Laserlichtes

Aufgrund der Uneinheitlichkeit von Polymeren bestimmt man bei der Auswertung eine Summe an Autokorrelationsfunktionen und erhält am Ende eine Intensitätsverteilung der Partikelgrößen. Mathematisch errechnen lässt sich aus dieser Intensitätsverteilung die Volumen- und Zahlenverteilung.

Bei der Messung durchdringt ein hochkohärenter Laserstrahl, häufig eine He-Ne-Quelle, die Probe in einer Küvette und die gestreuten Photonen werden bei einem definierten Winkel detektiert. Entscheidend für eine erfolgreiche Messung ist, dass die Probenkonzentration im optimalen Bereich liegt, also keine Mehrfachstreuung entsteht (zu hoch konzentriert) und trotzdem genügend Streuintensität vorhanden ist. Außerdem sollten alle strukturbezogenen Untersuchungsmethoden nur unterhalb der polymerspezifischen Überlappungskonzentration durchgeführt werden [126]. Aus den Gleichungen (4) und (6) folgt, dass für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten [D_s] die Temperatur [T], die dynamische Viskosität [η] und der Brechungsindex [n] bekannt sein müssen. Generell lassen sich mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) Partikelgrößen im Bereich von 1 bis ca. 3000 nm bestimmen. Dies gilt aber nur für hochverdünnte Systeme [115].

Elektrophoretische Lichtstreuung

Die elektrophoretische Lichtstreuung (ELS) bestimmt die Geschwindigkeit geladener Kolloide bzw. Polyelektrolyte im elektrischen Feld mittels Laser-Doppler-Anemometrie. Daraus ergibt sich die elektrophoretische Mobilität $[\mu_m]$ (8), welche über die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (7) in das Zetapotential $[\zeta]$ in mV umgerechnet werden kann [114].

$$\zeta = \frac{v}{\eta \cdot \varepsilon \cdot E} \quad (7)$$

ζ	[mV]	Zetapotential
v	[m/s]	Geschwindigkeit im elektrischen Feld
ε	[(A·s)/(V·m)]	Dielektrizitätskonstante
E	[V/m]	Elektrische Feldstärke
η	[mPa·s]	dynamische Viskosität

$$\mu_m = \frac{v}{E} \quad (8)$$

μ_m	[m ² /V·s]	Elektrophoretische Mobilität
---------	-----------------------	------------------------------

Befindet sich ein geladener Polyelektrolyt im elektrischen Feld, wird er beschleunigt bis er eine konstante Geschwindigkeit erreicht. In diesem Zustand ist die Beschleunigungskraft $[F_E]$ gleich der Reibungskraft $[F_R]$ und die diffuse Schicht wurde fast vollständig entfernt [114].

Messtechnisch wird die Polyelektrolytlösung mit zwei Laserstrahlen gleicher Intensität beleuchtet und es entsteht ein Interferenzstreifenmuster. Die Interferenzstreifen werden von einem Photomultiplier zeitabhängig detektiert und über einen Korrelator ausgewertet.

Durch Überlagerung des frequenzverschobenen Streulichts mit dem an der Elektrodenoberfläche reflektierten Originallicht wird die Schiebefrequenz gemessen und daraus die Teilchenladung ermittelt [115]. Wie in Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben, hängt das Zetapotential von der Ionenkonzentration, Ionenwertigkeit und vom pH-Wert der Lösung ab. Die Berechnung des Zetapotentials über die elektrophoretische Mobilität setzt die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante und der Viskosität des Lösemittels voraus. Da es sich um eine Lichtstreuungsmethode handelt, ist auch hier ein optimaler Konzentrationsbereich auszuwählen.

2.3.3. Laserlichtbeugungsmethoden

Trifft Licht auf ein kugelförmiges Teilchen, entsteht hinter diesem Objekt eine neue Wellenfront, die gekennzeichnet ist durch die Interferenz zahlreicher Elementarwellen. Diese „Ablenkung“ der elektromagnetischen Wellen wird als Beugung oder Diffraktion bezeichnet und folgt dem Huygens-Fresnelschen Prinzip. Jedes Teilchen erzeugt dabei ein für seine Größe und Form charakteristisches Beugungsbild [127].

Da nur kugelförmige Teilchen ein radialsymmetrisches Beugungsbild verursachen, ist die Analyse von unregelmäßig geformten Teilchen fehlerbehaftet [127]. Die Auswertung eines Beugungsbildes erfolgt mit Hilfe des Fraunhoferschen Beugungsintegrals (9) und ermittelt den Radius der Beugungsringe anhand der Intensitätsmaxima und -minima. Aus der Beziehung der umgekehrten Proportionalität zwischen Teilchenradius und Beugungsringradius bzw. -winkel lassen sich die Partikelgrößen ermitteln (10). Die Beugungswinkel kleiner Teilchen sind groß, die größer Teilchen hingegen klein [127].

$$I = I_0 \cdot \left[\frac{2 \cdot J_1(x)}{x} \right]^2 \quad (9)$$

I	[rel. Einheit]	Intensität des Beugungsringes
I ₀	[rel. Einheit]	Intensität des einfallenden Lichtstrahls
J ₁	[J _n (x)]	Besselfunktion erster Art und erster Ordnung
x	[rel. Einheit]	mathematische Variable

$$x = \frac{2 \cdot \pi \cdot r \cdot s}{\lambda \cdot f} \quad (10)$$

x	[nm] bzw. [grad]	Radius bzw. Winkel des Beugungsringes
r	[µm]	Teilchenradius
s	[m]	radialer Abstand zur optischen Achse
f	[m]	Brennweite der Linse

Messtechnisch wird ein aufgeweiteter Laserstrahl auf die Probe gelenkt und das gebeugte Licht mit einer Fourierlinse auf den Detektor fokussiert. Kombiniert man dieses Messprinzip mit der PIDS-Technologie (Polarization Intensity Differential Scattering-Technology) lässt sich der untere Messbereich von 0,4 µm auf 0,04 bis 2000 µm verbessern. Bei der PIDS-Technologie wird parallel die Streuung von polarisiertem Licht detektiert, um kleinere Teilchen im nm-Bereich analysieren zu können, die in der Regel kaum sichtbare Beugungsbilder hervorrufen.

2.3.4. Turbidimetrie

Bei der Turbidimetrie werden teilchengrößenabhängige Veränderungen der optischen Dichte (Trübung) messtechnisch genutzt [127]. Dies lässt sich mit einem einfachen Photometer realisieren, indem die Transmission (Durchlässigkeit) einer trüben Suspension bei einer festen Wellenlänge gemessen wird. Die Trübung ist abhängig von der Anzahl und der Größe der suspendierten Teilchen und erfolgt aufgrund der Abschwächung des Lichts durch Lichtstreuungs- und Absorptionsphänomene. Es gilt das Lambert-Beersche-Gesetz (11), so dass die Turbidimetrie auch von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist.

Bei Teilchen größer als 12 µm besteht die Möglichkeit, von der Trübung einer Suspension auf die Teilchengröße zu schließen, da sich die Trübung umgekehrt proportional zur Teilchengröße verhält [128][129].

$$E = \log \frac{1}{T} = -\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} * c * d \quad (11)$$

E	[rel. Einheit]	Extinktion
T	[%]	Transmission (Durchlässigkeit)
I ₀	[rel. Einheit]	Eingestrahktes Licht
I	[rel. Einheit]	Durchgegangenes Licht
ε _λ	[l/mol·cm]	molarer Extinktionskoeffizient
c	[mol/l]	Konzentration der Suspension
d	[cm]	Schichtdicke der Küvette

3. Arbeitskonzeption

Bislang sind keine Arbeiten bekannt, die den Einfluss von synthetischen Polykationen (synthPK) auf das Adsorptionsverhalten von kationischen Stärken (katSt) an Faserstoffen spezifisch untersuchten. Grundlegende Erkenntnisse über die Bildung von PEC und Aggregaten zwischen anionischen Störstoffen und kationischen Stärken wurden bisher nicht veröffentlicht. Es existieren ebenso keinerlei Erkenntnisse darüber, wie sich Stärkeparameter (Stärkeart, DS-Wert, Amylosegehalt) und Konstitution des synthetischen Polykations auf die Wechselwirkungen im „Wet End“ auswirken. Das Ziel dieser Arbeit war es, Zusammenhänge zu ermitteln und eine Korrelation dieser Erkenntnisse zu den resultierenden Papiereigenschaften herzuleiten. Unter Berücksichtigung praxisrelevanter Parameter (Elektrolytgehalt, Faserstoffart und Prozessführung) sollten die Untersuchungen Grundlagen- und Industrieforschung miteinander verknüpfen.

Die Arbeitsinhalte umfassten fünf Hauptgebiete (Abb. 23): die Untersuchung der Stärkeadsorptionen (Arbeitspaket 1), die Wechselwirkungen zwischen kationischer Stärke und anionischen Störstoffen (Arbeitspaket 2) und die Korrelation der ermittelten Zusammenhänge mit den Papiereigenschaften (Arbeitspaket 3). Die Basis dieser Arbeitspakete stellten die Charakterisierungen der verwendeten Materialien (Arbeitspaket C) und die Entwicklung von geeigneten analytischen Methoden für die Untersuchungen dar (Arbeitspaket M).

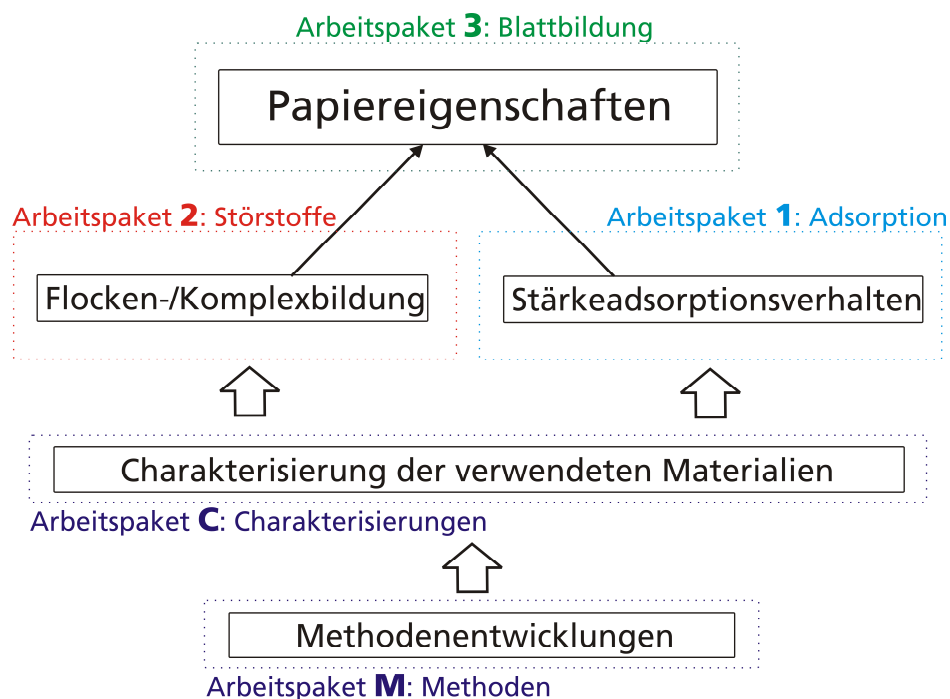


Abb. 23 Schematische Darstellung der Arbeitspakete

Die Kriterien für die Auswahl der Polymere, Faserstoffe und Versuchsbedingungen bestanden darin, möglichst praxisnahe Bedingungen und Einflussfaktoren bei den Versuchsreihen zu untersuchen. Die Einflussfaktoren wie Stärkeart, Amylopektingehalt und DS-Wert sollten bei den Un-

tersuchungen berücksichtigt werden. Stärkeart und Amylopektingehalt wurde mit den kationischen Derivaten aus Mais, Kartoffel und Waxy-Kartoffel (MS 0.07, KS 0.065, APKS 0.06) in die Versuche einbezogen. Der Einfluss des DS-Wertes wurde mit drei Kartoffelstärken und den DS-Abstufungen KS 0.03, KS 0.065 und KS 0.09 untersucht. Übliche Dosiermengen kationischer Stärken im „Wet End“ liegen zwischen 1-2 % bezogen auf TS Faserstoff, so dass bei den Untersuchungen diese initialen Stärkekonzentrationen verwendet wurden.

Eine Vielzahl an synthetischen Additiven ist auf dem Markt erhältlich, weshalb eine praxisrelevante Auswahl getroffen werden musste. PDADMAC mit drei Molmassenabstufungen (PDADMAC-1, PDADMAC-2, PDADMAC-3) wurden verwendet um den Molmasseneinfluss anhand einer Polymerklasse zu untersuchen. Außerdem erfolgte die Auswahl im Hinblick auf die unterschiedlichen Einsatzbereiche der polymeren Additive. Ein Polyvinylamin (PVAm) mit hoher Ladungsdichte und ein PDADMAC standen stellvertretend für die Fixiermittel zur Verfügung. Polyethylenimin (PEI) ist ein typischer Entwässerungsbeschleuniger und gilt ebenso wie das verwendete Polyacrylamid (PAM) auch als Retentionsmittel. Die Konzentrationen der synthetischen Polykationen wurden zwischen 0,1 und 0,3 % Wirksubstanz (WS) bezogen auf TS Faserstoff gewählt und lagen damit etwas über den gewöhnlichen Konzentrationsbereichen (0,02 – 0,1 % WS) bei der Papierproduktion. Es musste jedoch sichergestellt werden, dass ein gut dokumentierbarer Einfluss bei den Laboruntersuchungen sichtbar wurde, so dass die höheren Einsatzmengen notwendig waren.

Bei der Untersuchung des Elektrolyteinflusses wurde auf salzfreie Wässer bzw. Modellwässer mit Natriumchlorid verzichtet, da diese keine Praxisrelevanz besitzen. Zum Einsatz kamen bei den Versuchen zwei Modellwässer mit unterschiedlicher Wasserhärte und Elektrolytzusammensetzung: Modellwasser 18°dH (Wasser 18°dH) und Modellkreislaufwasser (Wasser 55°dH). Zwei Faserstoffe kamen bei den Adsorptionsuntersuchungen zur Anwendung: ein Sulfatzellstoff (SFZ) und ein imitierter Sekundärfaserstoff (SEK). Die Blattbildungsversuche erfolgten mit dem imitierten Sekundärfaserstoff.

Im Arbeitspaket 2 lag der Fokus auf den anionischen Störsubstanzen, so dass zwei Modellsubstanzen ausgewählt wurden: Ligninsulfonat (LS) als anionische Extraktsubstanz aus dem Zellstoffverfahren und Carboxymethylcellulose (CMC) als anionischer Vertreter aus der Gruppe der Strichbindemittel, die mit dem Altpapier eingetragen werden.

Technologische Parameter der Papierherstellung, wie beispielsweise der Scherrateneinfluss wurden nicht einbezogen. Basierend auf den ermittelten Erkenntnissen aus den Laboruntersuchungen wurden unter möglichst vergleichbaren Versuchsbedingungen Laborblattbildungen durchgeführt. Ausgesuchte Dosierempfehlungen und die damit verbundenen Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen, wurden auf eine Papiermaschine im Technikumsmaßstab übertragen und damit auf Praxistauglichkeit getestet.

4. Experimenteller Teil

4.1. Chemikalien

Calciumchlorid Dihydrat	99 % p.a. ACS, Fa. Roth
Carboxymethylcellulose Natriumsalz	99 %, Fa. Sigma Aldrich
Deuteriertes Wasser (D ₂ O)	Deuterierungsgrad 99,9 %, Fa. Merck
Eisessig	99-100 % zur Synthese, Fa. Merck
Ligninsulfonsäure Natriumsalz	93 %, Fa. Roth
Magnesiumchlorid Hexahydrat	99 % p.a. ACS, Fa. Roth
Natrium-Azid	99 % p.a., Fa. Roth
Natriumchlorid	99,5 % p.a. ACS, Fa. Roth
Natriumhydroxid	0,1 mol/l, Fa. Th.Geyer
Natriumsulfat	wasserfrei 99 %, Fa. Roth
Natriumsulfat Decahydrat	99 % p.a. ACS, Fa. Roth
Natrium-Polyethylensulfonat	99,5 %, Bezug über Fa. Müttek
PolyDADMAC Natriumsalz	20 %ige Lösung, Bezug über Fa. Polyscience Inc.
Pullulan-Standards	Molmassenbereich: 342-710000 g/mol, Fa. PSS
Millipore® Wasser	MilliQ®-Plus Anlage mit 0,22 µm MilliPak® Express Filter
Salzsäure	0,1 mol/l, Fa. Th.Geyer
Trifluoressigsäure (TFA)	zur Synthese, Fa. Merck

4.2. Verwendete Materialien

Nachfolgend sind die verwendeten Materialien und die Ergebnisse aus den analytischen Charakterisierungen dargestellt. Die experimentellen Details zu den Polymercharakterisierungen sind in Abschnitt 4.6 beschrieben.

4.2.1. Stärkederivate

Die kationischen Kartoffelstärkederivate (katKS) wurden von der BASF im Slurryverfahren mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid hergestellt. Die Darstellung der Maisstärkederivate erfolgte mit demselben Kationisierungsmittel im Semi-Trockenverfahren und wurde von der Syral AG durchgeführt. In Tabelle 4 ist eine Übersicht zu den kationischen Stärken und den Angaben zum DS-Wert, mittlere Molmasse [M_w], Ladungsdichte [δ] und Zetapotential [ζ] aufgelistet. Die Molmassenverteilungen der kationischen Stärken befinden sich in Abb. 24. Die ermittelten Werte aus den Partikelgrößenanalysen mittels DLS (Contin- und Cumulantenmethode) sind in Tabelle 5 dargestellt. Die dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen befinden sich in Abb. 130 und Abb.

131 im Anhang V. Erwartungsgemäß waren Ladungsdichte und Zetapotential höher im Wasser mit geringerer Leitfähigkeit und mit steigendem DS-Wert. Die kationische Maisstärke hatte eine geringere mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung zeigte eine stärkere Bimodalität als die der kationischen Kartoffelstärken (Abb. 24). Bei den Partikelgrößen zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Aus den Partikelgrößenverteilungen lässt sich entnehmen, dass der Lösungszustand der kationischen Stärken sehr gut war. Denn es waren keine Gelstrukturen bzw. ungelöste Stärkepartikel erkennbar.

Tabelle 4 Übersicht zu den verwendeten Stärkederivaten mit DS-Wert, $[M_w]$, Ladungsdichte $[\delta]$ und Zetapotential $[\zeta]$

Stärken	DS $^{13}\text{C-NMR}$	M_w $[10^6 \text{ g/mol}]$	δ $[\text{mmol/g}]$	ζ (18°dH) $[\text{mV}]$	ζ (55°dH) $[\text{mV}]$
KS 0.03	0,032	27,5	0,30	+12,5	+4,4
KS 0.065	0,065	28,8	0,60	+18,0	+6,5
KS 0.09	0,090	25,2	0,90	+22,4	+8,7
APKS 0.065	0,065	28,2	0,60	+18,5	+7,4
MS 0.07	0,070	20,4	0,65	+18,2	+7,3

Tabelle 5 Partikelgrößen mittels DLS der kationischen Stärken nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode

Stärken	Partikelgrößen [nm]					
	18°dH			55°dH		
	Contin		Cumulant	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen		Intensität	Volumen	
KS 0.03	215	82	152	243	67	160
KS 0.065	272	85	175	232	81	157
KS 0.09	298	68	174	251	76	160
APKS 0.065	301	85	185	243	86	168
MS 0.07	330	76	198	242	88	166

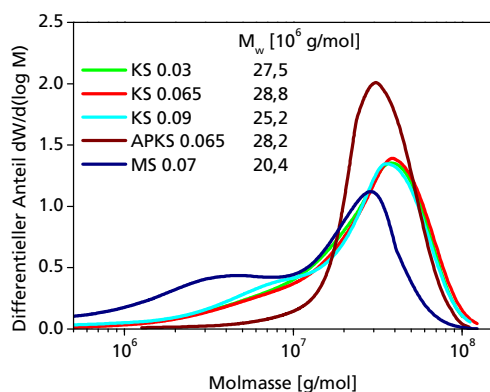


Abb. 24 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten kationischen Stärken

4.2.2. Polymere Additive

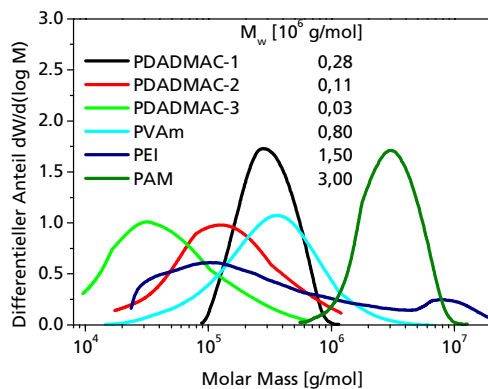
Die PDADMAC Additive wurden von der Katpol GmbH zur Verfügung gestellt und die Additive PVAm, PEI und PAM wurden von der BASF Deutschland GmbH als Muster für Forschungszwecke bezogen. Alle synthetischen Polykationen lagen als hochkonzentrierte Lösungen bzw. als Emulsion (PAM-Muster) vor. Die Übersicht zu den Additiven und den ermittelten Werten bezüglich der mittleren Molmasse, Ladungsdichte und Zetapotential befindet sich in Tabelle 6 und die Molmassenverteilungen sind in Abb. 25 dargestellt. Die Ergebnisse aus den Partikelgrößenanalysen mittels DLS nach Contin- bzw. Cumulantenmethode sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen befinden sich in Abb. 132 und Abb. 133 im Anhang V. Je höher die Ladungsdichte des Polykations, desto höher war auch das Zetapotential. Je höher die Molmasse des Polykations, desto größer waren die Partikelgrößen.

Tabelle 6 Übersicht zu den verwendeten synthetischen Polykationen mit $[M_w]$, Ladungsdichte $[\delta]$ und Zetapotential $[\zeta]$

Synthetisches Polykation	M_w [10^6 g/mol]	δ [mmol/g]	ζ	ζ
			18°dH [mV]	55°dH [mV]
PDADMAC-1	0,28	8,0	+52,0	+31,0
PDADMAC-2	0,11	8,0	+51,0	+30,0
PDADMAC-3	0,03	8,0	+50,5	+32,0
PVAm	0,80	6,0	+45,0	+25,0
PEI	1,50	3,0	+40,0	+19,0
PAM	3,00	1,4	+21,0	+12,6

Tabelle 7 Partikelgrößen mittels DLS der synthetischen Polykationen nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode

Synthetisches Polykation	Partikelgrößen [nm]					
	18°dH			55°dH		
	Contin		Cumulant	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen		Intensität	Volumen	
PDADMAC-1	25	7	20	26	7	21
PDADMAC-2	9	3	8	9	3	8
PDADMAC-3	6	2	7	5	2	6
PVAm	35	9	28	32	9	37
PEI	180	17	97	183	41	98
PAM	462	68	235	458	66	239

Abb. 25 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten synthetischen Polykationen

4.2.3. Faser- und Füllstoffe

Bei den Adsorptionsuntersuchungen wurden zwei unterschiedliche Faserstoffe verwendet: ein Sulfatzellstoff (SFZ, Fichte:Kiefer im Verhältnis 80:20) der Fa. ZPR Blankenstein und ein imitierter Sekundärfaserstoff (SEK) von der PTS Heidenau. Der imitierte Sekundärfaserstoff wurde, ausgehend von der statistischen Zusammensetzung von haushaltsnahe Altpapier, aus 6 praxisrelevanten Primärfaserstoffen zusammengestellt. Zusätzlich beinhaltete der SEK die Füllstoffe CaCO_3 (12 Gew.-%) und Kaolin (6 Gew.-%). Im Gegensatz zu realem Altpapier enthielt der imitierte SEK keine zusätzlichen Additive. In Tabelle 8 sind die Anteile der 6 Primärfaserstoffe am Gesamtfaserstoffanteil im SEK dargestellt. Die Primärfaserstoffe wurden im Pulper zerfasert, gemahlen und anschließend auf einer Technikumpilotpapiermaschine der PTS Heidenau für die Papierproduktion verwendet. Die Zugabe der Füllstoffe erfolgte kurz vor dem Stoffauflauf. Die Stoffcharakteristiken der Füllstoffe befinden sich in Tabelle 9.

Bis auf die Aufnahmen mit dem REM-Mikroskop wurden alle Charakterisierungen der verwendeten Faserstoffkomponenten bei der PTS Heidenau durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 10 dargestellt. Die mittlere Faserlänge war vom SEK mit 0,91 mm etwa die Hälfte kleiner als vom SFZ (1,86 mm). Die Gesamtladung war vom SEK deutlich größer als vom SFZ. Die Abb. 128 zeigt die REM-Aufnahme des SFZ und die Abb. 129 zeigt die des SEK (beide im Anhang V). Die REM-Aufnahmen wurden mit einem JSM 6330 F (Fa. Jeol/Japan) mit digitaler Bildaufzeichnung am Fraunhofer IAP bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV durchgeführt. Die Fasern vom SFZ waren weitestgehend intakt und es wurden die durch die Gefrier-trocknung bedingten verhornten Bereiche sichtbar. Beim SEK waren die Fasern dünner, kürzer und lagen teilweise beschädigt vor, so dass von einem geringeren Festigkeitspotential ausgegangen werden musste.

Tabelle 8 Zusammensetzung des SEK und Anteile der Primärfasern in % an der Gesamtmenge an Fasern

Faserstoff/ Handelsname	Anteil in Gew.-%
ZS-Kurzfaser	33,8
Eukalyptus, Südamerika/ Aracruz	23,6
Eukalyptus, Europa/ Cacia	10,2
ZS-Langfaser	11,3
ECF gebleicht/ Aspa	6,8
TCF gebleicht/ ZPR ECF	4,5
Sulfatzellstoff ungebleicht/ Solombala	7,5
Holzschliff getrocknet/ Mochenwangen	47,1

Tabelle 9 Stoffcharakteristiken (Herstellerangaben) der verwendeten Füllstoffe CaCO_3 und Kaolin und Anteile in % an der Gesamtmenge vom SEK

Füllstoff	Firma	Produkt- name	Anteil in Gew.-% [%]	Mittlere Par- tikelgröße [μm]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
CaCO_3	Omya	Hydrocarb 60	12	1,4	7
Kaolin	Amberger Kaolinwerke	CF 78	6	2,0	18

Tabelle 10 Fasereigenschaften, Feinstoffanteil, SR-Wert, Gesamtladung und Aschegehalt der verwendeten Faserstoffe

Faserstoff	Durch- messer [μm]	Wand- stärke [μm]	Faser- länge [mm]	Feinstoff- anteil [%]	SR [SR]	Gesamt- ladung [$\mu\text{mol/g}$]	Asche 525°C [%]
SFZ	23,9	5,9	1,86	3,56	39	25	-
SEK	18,1	4,5	0,91	5,00	37	78	18,5

Die Fasereigenschaften (Durchmesser, Wandstärke, Faserlänge und Feinstoffanteil) wurden am Fiberlab 800 (Fa. M2 Optics) gemäß Gerätevorschrift Fiberlab 3.0 ermittelt. Die Bestimmung des Entwässerungswiderstandes (SR-Wert) erfolgte nach DIN ISO 5267-1 und die Gesamtladung nach TAPPI Standard (T 494 om-88). Die Aschgehaltsbestimmung wurde nach der Vorschrift DIN 54 370 ZM IV/40/77 mit dem Gerät TGA 701 (Fa. Leco) durchgeführt.

4.2.4. Wasserqualität

Verwendet wurden zwei Modellwässer: Wasser 18°dH und Wasser 55°dH. Diese unterschieden sich in ihrer Leitfähigkeit, deutschen Wasserhärte und Elektrolytzusammensetzung. Für das Modellwasser mit 18°dH wurden 0,47 g/l Calciumchlorid-Dihydrat und 0,66 g/l Magnesiumchlorid-Hexahydrat gelöst. Im Gegensatz dazu befand sich im Modellwasser mit 55°dH die gelöste Menge von 1,10 g/l Calciumchlorid-Dihydrat und 3,68 g/l Natriumsulfat-Decahydrat. Für beide Modellwässer wurde Millipore®-Wasser verwendet. Zusätzlich erfolgte die Zugabe von 0,02 % Natriumazid. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem Metrohm 660 Conductometer bei 25°C und die der deutschen Wasserhärte mit einem Hach Lange Spektralphotometer DR 3900 und dem Küvettentest LCK 327 (PTS Heidenau).

Tabelle 11 Übersicht zu den verwendeten Modellwässern und Angaben zur Leitfähigkeit, deutschen Wasserhärte und der berechneten Elektrolytzusammensetzung

	Leitfähigkeit	Deutsche	Na⁺	Cl⁻	Ca²⁺	Mg²⁺	SO₄²⁻
Modellwasser		Wasserhärte					
	[μS/cm]	[°dH]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Wasser 18°dH	880	18	0,7	254,5	87,4	37,0	-
Wasser 55°dH	2900	55	347,5	505,7	297,5	-	346,8

4.2.5. Störstoffe

Das Ligninsulfonat wurde von Fa. Roth und die Carboxymethylcellulose von Fa. Sigma Aldrich bezogen. Beide lagen als Natriumsalz und in Pulverform vor. In Tabelle 12 sind zu den jeweiligen Substanzen die mittlere Molmasse, Ladungsdichte und das Zetapotential aufgelistet und in Tabelle 13 befinden sich die Partikelgrößenergebnisse mittels DLS nach Contin- und Cumulantenmethode. Die mittlere Molmasse und die anionische Ladung von CMC war deutlich größer als von LS. Insbesondere beim Zetapotential in Wasser 55°dH zeigte sich der Unterschied der Ladungsdichte. Beide Substanzen bildeten geringe Mengen an Aggregaten in Lösung, so dass die Partikelgrößen aus der Intensitätsverteilung und aus der Cumulantenmethode größer waren als es bei den ermittelten Molmassen zu erwarten war (Abb. 134 im Anhang V). Aus der Volumen-

verteilung wird außerdem deutlich (Abb. 135 im Anhang V), dass die isolierten Polymerketten Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich besaßen.

Tabelle 12 Übersicht zu den verwendeten Modellstörfstoffen und Angaben zur mittleren Molmasse $[M_w]$, Ladungsdichte und Zetapotential

Störfstoff	M_w	δ	ζ	ζ
	$[10^6 \text{ g/mol}]$	$[\text{mmol/g}]$	18°dH $[\text{mV}]$	55°dH $[\text{mV}]$
LS	0,017	1,8	-20	-9,2
CMC	0,2	2,4	-28	-22

Tabelle 13 Partikelgrößen mittels DLS der Störfstoffen nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode

Störfstoff	Partikelgrößen [nm]					
	18°dH			55°dH		
	Contin		Cumulant	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen		Intensität	Volumen	
LS	255	9	186	250	7	176
CMC	320	12	144	270	10	137

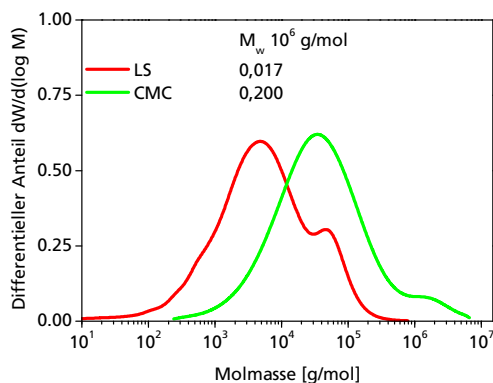


Abb. 26 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten anionischen Störfstoffe

4.3. Herstellung der Stärkelösungen

Die Stärkelösungen wurden 5 %ig mittels Druckkochung im Autoklaven hergestellt. Dazu wurde die Stärkesuspension in Millipore®-Wasser angesetzt und mit Zugabe von NaOH (0,1 mol/l) bzw. HCl (0,1 mol/l) ein pH-Wert von 7,0 eingestellt, damit während der Kochung keine saure bzw. alkalische Verseifung der Ester oder Hydrolyse der Stärke eintrat. Der Stärkeaufschluss erfolgte in

einem Druckautoklaven der Firma Parr (Parr 4843, Julabo FP50 Thermostat). Die Versuchsparameter des Stärkeaufschlusses im Autoklaven waren folgende:

- Durchspülung der Stärkesuspension mit Stickstoff (5 min)
- Rührgeschwindigkeit während des gesamten Stärkeaufschlusses: 300 U/min
- Aufheizen auf 120°C und halten der Temperatur für 1 Stunde
- Aufheizen auf 140°C (KS 0.065 und KS 0.09) bzw. 145°C (KS 0.03, APKS 0.065 und MS 0.07) und halten der Temperatur für 20 Minuten
- Abkühlung der Lösung auf 80°C und anschließende Ultra-Turrax-Behandlung (2 min bei 24000 U/min)
- 1:10 Verdünnung der warmen Lösung im entsprechenden Modellwasser
- Filtration mit einer 5 µm Membran

Nach der Verdünnung wurde in den 0,5 %igen Stärkelösungen eine Natriumazid-Konzentration von 0,02 % eingestellt um einen mikrobiologisch bedingten Stärkeabbau zu hemmen. Der Lösungszustand der Stärkelösungen wurde anschließend mittels GPC-MALLS untersucht. Die Division der ermittelten Stärkekonzentration aus der GPC-MALLS und dem Gesamttrockengehalt der Lösung ergab die Wiederfindungsrate (WF). Je mehr Stärkesubstanz in Lösung gegangen war, desto höher war WF. Die Wiederfindungsraten der Stärkelösungen lagen zwischen 73 und 80 %. Die verdünnten Stärkelösungen hatten eine Haltbarkeit von mindestens einer Woche.

4.4. Herstellung der Lösungen der synthetischen Polykationen und Störstoffe

Die hochkonzentrierten Polymerlösungen wurden 1:100 in den entsprechenden Modellwässern verdünnt und für 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren vollständig gelöst. Die Haltbarkeit der Polymerlösungen betrug ca. 1 Woche.

Die PAM-Emulsion wurde unter starkem Rühren in das auf der Magnetrührerplatte vorgelegte Modellwasser zugegeben (Verdünnung 1:1000) und für 5 Minuten weitergerührt. Die hergestellte PAM-Lösung hatte eine Haltbarkeit von ca. 12 Stunden.

Die LS- und CMC-Lösungen wurden zu jedem Versuchstag frisch hergestellt. Dazu wurden die Pulver eingewogen (1 mg/ml), anschließend das jeweilige Modellwasser zugegeben und unter Rühren eine Stunde bei Raumtemperatur gelöst.

Die Untersuchung der hergestellten Polykation- und Störstofflösungen erfolgte ebenfalls mittels GPC-MALLS bzw. GPC-UV (LS) und die Wiederfindungsraten lagen bei über 90 %.

4.5. Vorbehandlung der Faserstoffe

Zur Aufbereitung des Sulfatzellstoffes wurde im ersten Schritt eine 2 %ige Suspension (Millipore®-Wasser mit 0,02 % Natriumazid) im Aufschlaggerät (Fa. PTI) bei 3000 U/min für 20 Minuten desintegriert. Anschließend erfolgte die Abtrennung der wässrigen Phase über einen Saugtrichter mit Filterpapier (Macherey-Nagel Typ 615, Rückhaltebereich 4 µm). Dieser Schritt wurde zweimal wiederholt (in Millipore®-Wasser ohne Natriumazid) und danach wurde die Fasersuspension gefriergetrocknet. Der Trockengehalt nach Gefriertrocknung lag zwischen 93–98 %. Um einen gut portionierbaren Faserstoff zu erhalten wurde dieser für 5 Sekunden mit einer IKA Labormühle (Typ A11 basic) zerfasert. Der Sekundärfaserstoff wurde unaufbereitet mit der gleichen IKA Labormühle für 30 Sekunden zerfasert. Beide Faserstoffe lagen anschließend homogen zerfasert und gut portionierbar vor.

Für die Adsorptionsuntersuchungen an den Füllstoffmischungen wurden jeweils das Calciumcarbonat und das Kaolin in den entsprechenden Modellwässern suspendiert, für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und vor der Benutzung 1 Minute im Ultraschallbad behandelt. Die Konzentration beider Suspensionen betrug 0,01 g/ml.

4.6. Polymercharakterisierungen

Die Charakterisierungen der kationischen Stärken, synthetischen Polykationen und anionischen Störstoffe erfolgten, vorausgesetzt es war analytisch durchführbar, in beiden Modellwässern.

Ermittlung des DS-Wertes der kationischen Stärken

Der DS-Wert der kationischen Stärken wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie an einem Varian AS 500 (Fraunhofer IAP) bestimmt. Das Stärkederivat wurde zunächst mit Trifluoressigsäure totalhydrolysiert und anschliessend in deuteriertem Wasser (D_2O) analysiert.

Als Bezugswert zur Ermittlung der Anzahl von C-Atomen diente die integrierte Fläche des C-1-Singulets. Die Bestimmung des Substitutionsgrades erfolgte nach Nehls et al. [131], indem die Anzahl an C-Atomen von $-\text{N}-(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}_2-\text{N}$ bzw. $-\text{CHOH}-\text{Ammonium}$ im Verhältnis zum Bezugswert bestimmt wurde.

Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum [131]:

C-1	95-105 ppm
$-\text{CH}_2-\text{N}$	70-68 ppm
$\text{CHOH}-\text{Ammonium}$	64-66 ppm
$-\text{N}-(\text{CH}_3)_3$	53-59 ppm

Mittlere Molmasse und Molmassenverteilungen

Die mittlere Molmasse und Molmassenverteilungen der Stärke- und Polykationlösungen wurden mittels GPC-MALLS mit folgenden Geräten und Versuchsparametern durchgeführt:

GPC-Anlage:

- Alliance 2695 (Fa. Waters)
- DRI-Detektor (Fa. Waters)
- MALLS-Detektor Dawn-HELEOS (Fa. Wyatt); Wellenlänge $\lambda=658$ nm
- Säulen: SUPREMA Säulensatz mit Vorsäule (Fa. PSS); (S30000, S1000, S100)
- Software: Astra Software 5.3.4.14

Versuchsparameter:

- Laufmittel: 0,2 M NaSO₄ + 1 % Essigsäure
- Flußrate: 0,8 ml/min
- Temperatur: 30°C

Die verwendete GPC-Anlage und die Versuchsparameter bei der Analyse der Carboxymethylcellulose waren folgende:

GPC-Anlage:

- Autosampler 717 (Fa. Waters)
- DRI-Detektor 410 (Fa. Waters)
- MALLS-Detektor Dawn-DSP (Fa. Wyatt); Wellenlänge $\lambda=658$ nm
- Säulen: SUPREMA Säulensatz mit Vorsäule (Fa. PSS); (S30000, S1000, S100)
- Software: Astra Software 4.90.08

Versuchsparameter:

- Laufmittel: 0,2 M NaNO₃ + 0,02 % Natriumazid
- Flußrate: 0,8 ml/min
- Temperatur: 35°C

Das Ligninsulfonat wurde für die chromatographische Analyse in DMSO gelöst und eine universelle Kalibration mit Pullulan-Standards (Fa. PSS) für die Bestimmung der mittleren Molmasse verwendet.

GPC-Anlage:

- Autosampler 717 (Fa. Waters)
- DRI-Detektor 2414 (Fa. Waters)
- UV Dual Absorbance Detector 2487 (Fa. Waters), Detektion bei $\lambda=280$ nm

- Säulen: SUPREMA Säulensatz mit Vorsäule (Fa. PSS); (S1000, S100)
- Software: Empower Software 2154

Versuchsparameter:

- Laufmittel: DMSO + 0,1 M Lithiumbromid
- Flußrate: 1 ml/min
- Temperatur: 80°C

Partikelgrößenverteilungen und Zetapotential

Alle Lösungen wurden vor der Überführung in die PMMA-Küvetten (Plastibrand®, 4 ml Makro, Schichtdicke $d=1$ cm) bzw. in die Durchflussküvette (Zetapotentialmessung) mit einem Spritzenvorsatzfilter (5 μ m Ausschlussgrenze) filtriert. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen bei den Stärkelösungen 0,5 mg/ml, bei den synthetischen Polykationen zwischen 0,5 -1,0 mg/ml und bei den Störstoffen 1 mg/ml.

Die Bestimmung von Partikelgrößen und Zetapotential wurde in Doppelbestimmung durchgeführt. Die Zellkonstante der Durchflussküvette wurde vor jeder Messreihe mit einer 0,01 Molaren Natriumchlorid-Lösung neu bestimmt.

Partikelanalysengerät:

- Delsa Nano-C (Fa. Beckman Coulter)
- Software: Delsa Nano (Version 2.31)

Versuchsparameter:

- Detektionswinkel: 165°
- Laser: 30 mW Laserdiode bei $\lambda=658$ nm
- Equilibrierungszeit: 120 Sekunden
- Temperatur: 25°C
- Akkumulierte Messungen: 250 (PG) / 10 (ZP)
- Refraktionsindex: 1,33
- Viskosität: 0,89 mPa·s
- Dielektrizitätskonstante: 78,3 F/m

Die Bestimmung des Zetapotentials von Kaolin (0,06 %) bzw. CaCO_3 (0,12 %) erfolgte mit derselben Methode.

Bestimmung der massenspezifischen Ladungsdichte mittels PET-PCD

Um die massenspezifischen Ladungsdichten von gelösten Polyelektrolyten bestimmen zu können, mussten diese zunächst dialysiert und anschließend weiter verdünnt werden (1:100 bzw. 1:1000). Außerdem war es nötig, die Konzentration nach der Dialyse mittels GPC zu ermitteln.

Die Bestimmung der Ladungsdichte erfolgte in Dreifachbestimmung nach Zugabe von 10 ml Probevolumen in die Messzelle. Die Titration wurde bei den kationischen Polymeren mit PES-Na Stammlösung (0,001 mol/l) und bei den anionischen Störstoffen mit PDADMAC Stammlösung (0,001 mol/l) durchgeführt. Die Berechnung der Ladungsdichte erfolgte nach Formel (12).

$$\delta = \frac{V_{\text{VerbrauchTitrationslösung}} \cdot C_{\text{Titrationslösung}}}{V_{\text{Polymerlösung}} \cdot C_{\text{Polymerlösung}}} \quad (12)$$

δ	[mmol/g]	Massenspezifische Ladungsdichte des Polymers
V	[ml]	Volumen
$C_{\text{Titrationslösung}}$	[mol/l]	Konzentration der Titrationslösung
$C_{\text{Polymerlösung}}$	[mg/ml]	Konzentration der Polymerlösung

Geräteparameter:

- Titrator: Müttek PCD-T3 (Fa. BTG)
- Detektor: Müttek PCD-03pH (Fa. BTG)
- Software: PCD LabX Version 1.0

Versuchsparameter:

- Temperatur: 25°C
- pH-Wert: 7,0
- Messart: adaptiv
- Titriermittelzugabe: dynamisch
- Detektionseinheit: [mV]

4.7. Bestimmung der adsorbierten Polymermengen

Bei der Methode zur Bestimmung der adsorbierten Stärkemengen handelte es sich um eine indirekte Quantifizierung. Dabei wurde die von Ulbrich et. al [60] entwickelte Methode zur Bestimmung von adsorbierten Stärkepolysacchariden an Papierfaserstoffen verwendet. Durch die Anwesenheit der synthetischen Polykationen musste diese weiterentwickelt und auf ihre Richtigkeit überprüft werden.

4.7.1. Versuchsbeschreibung

Zunächst wurde der Faserstoff im Modellwasser vorlegt und für eine Stunde equilibriert. Eine Natriumazid-Konzentration von 0,02 % wurde eingestellt um den mikrobiellen Abbau der Stärke

zu verhindern. Je nach Adsorptionsexperiment erfolgte anschließend die Zugabe der kationischen Stärke bzw. des synthetischen Polykations. Die Stärkekonzentrationen waren 1 bzw. 2 % bezogen auf TS Faserstoff (dies entsprach 100 bzw. 200 µg/ml) und lagen somit im praxisrelevanten Konzentrationsbereich. Der Konzentrationsbereich der synthetischen Polykationen lag zwischen 0,1 und 0,3 % bezogen auf TS Faserstoff (dies entsprach 10 bzw. 30 µg/ml). Zugabemenge, Dosierreihenfolge und Adsorptionszeit wurden je nach Adsorptionsexperiment variiert und die Angaben dazu sind bei den entsprechenden Abschnitten im Kapitel 5 aufgeführt. Die Adsorptionsexperimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach dem Ende der Adsorptionszeit wurde der Faserstoff mittels Filtration (1,2 µm Celluloseacetatmembran) abgetrennt und das Filtrat in die Probenfläschchen für die GPC-MALLS überführt. Die ermittelte Stärkekonzentration (c_E - Equilibriumkonzentration [µg/ml]) kennzeichnete die Menge an Stärke, die zu dem jeweiligen Adsorptionsgleichgewicht nicht adsorbierte. Es wurden die gleichen Chromatographiebedingungen gewählt wie unter Abschnitt 4.6 bei den Polymercharakterisierungen.

Die Adsorptionsmethode bestimmte die adsorbierte Stärkemenge indirekt, so dass die initiale Stärkekonzentration vor der Adsorption (c_0) bekannt sein musste. Dazu wurde eine Lösung simultan zu den Adsorptionslösungen, allerdings ohne Faserstoff und der Zugabe von synthetischen Polykationen, angesetzt und die Konzentration mittels GPC-MALLS bestimmt. Die Bestimmung der adsorbierten Stärkemenge [Γ] erfolgte aus der Differenz von c_0 und c_E unter Berücksichtigung der Wasseraufnahme nach der Faserquellung. Die dadurch bedingte geringe Aufkonzentrierung wurde durch die Einbeziehung eines Faktors beachtet. Der Faktor (F) wurde wie in [60] bestimmt und war von beiden Faserstoffen identisch ($F = 0,98$). Die Berücksichtigung der Konzentration löslicher Polysaccharide aus dem Papierfaserstoff wurde vernachlässigt, weil diese in nicht quantifizierbaren Mengen vorkamen und deshalb keinen Einfluss auf das Ergebnis hatten. Formel (13) beschreibt die Berechnung der adsorbierten Stärkemenge. Die Adsorptionsmengen werden fortwährend in der Einheit [mg/g] angegeben.

$$\Gamma = \frac{[c_0 - (c_E * F)] * V}{m} \quad (13)$$

Γ	[mg/g]	adsorbierte Stärkemenge
c_0	[µg/ml]	initiale Stärkekonzentration
c_E	[µg/ml]	Equilibriumkonzentration
m	[g]	Masse des Faserstoff
V	[l]	Volumen der Adsorptionslösung

4.7.2. Fehleranalyse

Mit der Anwesenheit von synthetischen Polykationen gab es das Problem, dass nicht adsorbierte und in Lösung verbliebene Polykationen einen undefinierbaren Fehler bei der Bestimmung der Stärkekonzentration nach dem Adsorptionsgleichgewicht darstellen könnten. Die GPC trennt nach hydrodynamischem Volumen und nicht nach chemischer Heterogenität, so dass einige Fraktionen der Stärkepolysaccharide mit den synthetischen Polykationen bei gleicher Retentionszeit eluieren und keine differenzierbare Quantifizierung möglich ist.

Auf Grundlage der beschriebenen Adsorptionstheorie wurde angenommen, dass die synthetischen Polykationen vollständig adsorbierten und demnach in der Lösung nach Adsorption nur die verbliebene Stärke enthalten war. In Abschnitt 5.2 konnte diese Annahme bestätigt werden, denn die synthetischen Polykationen (initiale Konzentration: 30 µg/ml) adsorbierten unabhängig von der Wasserqualität vollständig. Trotz der Anwesenheit der kationischen Stärke konnte damit gerechnet werden, dass die synthetischen Polykationen nahezu komplett adsorbierten, weil diese in deutlich geringeren Mengen als die Stärke eingesetzt wurden und die wesentlich höhere kationische Ladung die Adsorption an die Faser begünstigte.

4.8. Untersuchungen bezüglich der Flockenbildungen

Bei allen Untersuchungen wurden zunächst die Additive (kationische Stärke bzw. synthetisches Polykation) im Modellwasser vorgelegt und danach erfolgte die Zugabe von der entsprechenden Menge an LS bzw. CMC. Anschließend wurde die Lösung kurz geschüttelt und mit der aus Abschnitt 5.4.1 bestimmten Wartezeit (15 Minuten nach LS-Zugabe und 3 Minuten nach CMC-Zugabe) equilibriert. Nach dieser Wartezeit erfolgten die Messungen, die nachfolgend hinsichtlich der verwendeten Gerätschaften und Versuchsparameter erläutert werden. Die Zugabereihenfolge der drei Komponenten hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Transmissionsphotometrie

Die Transmission erfolgte in 2,5 ml Mikroküvetten (PMMA, Plastibrand®, Schichtdicke d=1 cm) bei 650 nm im UV-VIS-Spektrometer (Referenz: Modellwasser). Bei den Kinetikmessungen wurde die Transmission über einen Zeitraum von 30 Minuten verfolgt. Verwendet wurden folgende Geräte und Versuchsparameter:

UV-VIS Spektrometer:

- Specord 210 (Fa. Analytik Jena)
- Software: WinAspect 2.3.1.0
- 15-Fach Küvettenwechsler

Versuchsparameter:

- Temperatur: 25°C
- Spalt: 2 nm
- Wellenlänge: 650 nm
- Referenz: Wasser 18°dH bzw. 55°dH

Flockengrößenbestimmung mittels Laserlichtbeugung

Die Lösungen wurden in einem Volumen von 25 ml hergestellt und nach der definierten Wartezeit mit einer Pipette in die Messkammer überführt. Es wurde so viel Lösung injiziert bis eine ausreichende Signalintensität (PIDS > 39 %) erreicht wurde. Je größer die Trübung der Lösung war, desto weniger Probevolumen wurde benötigt. Anschließend erfolgte die Messung der Partikelgrößen in Doppelbestimmung. Verwendet wurden folgende Geräte und Versuchsparameter:

Laserlichtbeugungsgerät:

- LS 13 320 (Fa. Beckman Coulter)
- Universelles Flüssigkeitsmodul und PIDS-Technologie
- Software: LS 13 320 Version 6.1

Versuchsparameter:

- Temperatur: 25°C
- Refraktionsindex: 1,33
- Optisches Modell: Fraunhofer

Bestimmung des hydrodynamischen Radius und Zetapotentials

Um hauptsächlich die Partikelgrößen und das Zetapotential der kolloidalen Komplexe bestimmen zu können, mussten die gebildeten Flocken mit einem Membranfilter (Ausschlussgrenze 1,2 µm) abgetrennt werden. Anschließend erfolgte die Messung der Partikelgrößen in PMMA-Küvetten und die des Zetapotentials in der Durchflussküvette. Geräte- und Versuchsparameter wurden bereits in Abschnitt 4.6 erläutert.

Mikroskopische Aufnahmen

Die Lösungen wurden unfiltriert nach der definierten Wartezeit auf einen Glasobjektträger getropft und mit einem digitalen Lichtmikroskop (Fa. Kyence, VHZ-100) untersucht. Die Anwendung eines Weitbereichs-Zoom-Objektivs (16-Bit) ermöglichte eine gute visuelle Betrachtung der Flocken im µm-Bereich. Die aufgenommenen Bilder wurden mit Hilfe der Bildbearbeitungssoftware Corel Draw Graphics Suite 12 nachträglich bezüglich Kontrast, Helligkeit und Farbintensität optimiert.

4.9. Blattbildung

Die Laborblattbildung erfolgte auf einem Blattbildner der Firma Haage bei der PTS Heidenau. Das Rapid-Köthen-Verfahren gemäß der Vorschrift DIN 54 358 kam zur Anwendung. Das Volumen der Faserstoffsuspension und die Stoffdichte wurden soweit angepasst, dass Blätter mit einer ungefähren Masse von 80 g/m^2 hergestellt wurden. Nahezu alle Blattbildungsversuche wurden mit dem Sekundärfaserstoff durchgeführt um praxisrelevante Bedingungen in die Untersuchungen einzubinden. Die Blattbildung erfolgte in beiden Modellwässern und die Störstoffe wurden direkt im Modellwasser gelöst.

Die Technikumpapiermaschine wurde mit einem Langsieb betrieben und die Maschinengeschwindigkeit lag bei $3,7 \text{ m/min}$. Nach der Siebpartie erfolgte die Trocknung mit zwei Pick-up-Saugpressen und 8 Trockenzylindern mit Ölheizung. Anschließend wurde die getrocknete Papierbahn mit zwei Walzen geglättet. Es kam ausschließlich der Sekundärfaserstoff bei den Technikumsversuchen zur Anwendung.

4.9.1. Blattbildungsversuche

Laborblattbildung

Der Sekundärfaserstoff wurde mit einer Stoffdichte (SD) von 2 % im Aufschlaggerät der Firma PTI desintegriert und anschließend im Dickstoffbehälter leicht gerührt. Danach erfolgte die Verdünnung im Verhältnis 1:10 im Vorratsbehälter (Dünnstoff SD=0,2 %). Aus dem Vorratsbehälter wurde das benötigte Suspensionsvolumen je Blatt abgefüllt und dem Blattbildner hinzugefügt. Der Dosierort der Additive war abhängig von der verwendeten Dosierreihenfolge. Die genaue Beschreibung der Dosierabläufe ist in Tabelle 14 aufgelistet. Die Bezeichnungen der Dosierreihenfolgen (D1-D5) sind analog zu denen in Abschnitt 5.3.2. Die Adsorptionszeit der Stärke betrug immer 10 Minuten und bei den synthetischen Additiven 3 Minuten (Ausnahme D2: ebenfalls 10 Minuten und D4: 5 Sekunden).

Tabelle 14 Detaillierte Auflistung der Dosierreihenfolgen aus den Blattbildungsversuchen

Dosierreihenfolge	1. Zugabe	Dosierstelle	2. Zugabe	Dosierstelle
D1	katSt	Dickstoff	-	-
D2	Gleichzeitige Zugabe katSt / synthPK			Dickstoff
D3	synthPK	Dickstoff	katSt	Dickstoff
D4	katSt	Dickstoff	synthPK	Dünnstoff
D5	katSt	Dickstoff	synthPK	Dünnstoff

Insgesamt wurden je Variante 5 Blätter erzeugt und diese über Nacht im Klimaraum für die Papierprüfungen equilibriert. Leitfähigkeit (Metrohm 660 Conductometer) und pH-Wert (wTw pH 539) waren im jeweiligen Modellwasser während der gesamten Blattbildung konstant.

Technikumsversuch

Die Stärkelösungen wurden mittels Jetkochung im Technikum bei 120°C (Kartoffelstärken) bzw. 130°C (Maisstärke) hergestellt. Bei den Blattbildungsversuchen ohne Ligninsulfonat im Prozesswasser wurde die kationische Stärke in der 2. Mischbütte der Faserstoffsuspension zudosiert und das synthetische Polykation nach dem Drucksortierer kurz vor dem Stoffauflauf. Bei den Versuchsreihen mit Ligninsulfonat-haltigem Prozesswasser erfolgte die Zugabe vom synthetischen Polykation in der 2. Mischbütte und die der kationischen Stärke in der Stoffleitung zwischen 2. Mischbütte und Drucksortierer. Die Stoffdichte der Faserstoffsuspension betrug 0,35 %. Die Proben für die Entwässerungsuntersuchungen mussten kurz vor dem Stoffauflauf entnommen werden.

4.9.2. Papierprüfmethoden

Alle Papierprüfungen erfolgten bei der PTS Heidenau. Die Bestimmungen der Papierfestigkeiten wurden anhand von zwei Prüfmethoden durchgeführt: dem Zugversuch und der Berstdruckprüfung. Bei beiden Prüfmethoden ist es notwendig, Proben mit definierter Abmessung von Laborblättern mit annähernd gleichem Flächengewicht zu verwenden. In Tabelle 15 sind die verwendeten Geräte für die Papierprüfmethoden aufgelistet. Bis auf die Aschegehaltsbestimmungen und die Entwässerungsversuche wurden alle Prüfmethoden in 5-Fachbestimmung durchgeführt.

Tabelle 15 Verwendete Arbeitsvorschriften und Geräte für die durchgeführten Papierprüfmethoden

Papierprüfwert	Arbeitsvorschrift	Verwendetes Gerät
Bruchkraft	DIN EN ISO 1924-2	Tensile Tester (Fa. Lorentzen & Wettre)
Berstdfestigkeit	DIN ISO 27 58	„Burst-o-Matic“ (Fa. Lorentzen & Wettre)
Aschegehalt	DIN 54 370 ZM IV/40/77	TGA 701 (Fa. Leco)
Formationsindex	PTS Methode	UMAX 1120 (Fa. UMAX)
Weißgrad	DIN 53 145	Elrepho (Fa. Lorentzen & Wettre)
Entwässerung	Gerätevorschrift Mutek DFS 04	Mütek DFS 04 (Fa. BTG)

Beim Zugversuch wurde die Probe an den Enden eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit bis zum Bruch gestreckt. Die breitenbezogene Bruchkraft (kN/m) ist dabei die Zugkraft im Moment des Bruchs, die oft auch als Bruchkraftindex (Nm/g) angegeben wird [7].

Die Berstfestigkeit (kPa) wurde ermittelt, indem die Probe kreisförmig über eine elastische Membran gespannt wurde und durch eine hydraulische Flüssigkeit die Auswölbung dieser Membran das Bersten der Probe erzeugte [7]. Eine häufige Angabe bezüglich der Berststabilität von Papieren ist der Berstindex [$\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$].

Mit dem Formationsindex [rel. Einheit] konnte die Gleichmäßigkeit des gebildeten Papiers bewertet werden. Je höher der Formationsindex, desto ungleichmäßiger war das Papier. Der Formationsindex eines Blattes wurde mittels optischer Grauwertanalyse der Papieroberfläche bestimmt. Die Software ermittelte anhand der Anzahl und Größe der Überschreitungen von definierten minimalen und maximalen Grauwerteniveaus den Formationsindex.

Zur Bestimmung der Entwässerung von Faserstoffsuspensionen wurde eine Probe aus dem Dünnstoff (Laborblattbildung) bzw. vom Stoffauflauf (Technikumsversuch) in die Rührkammer gefüllt und unter konstanter Scherung filtriert. Die gravimetrische Erfassung des Filtratgewichts in Abhängigkeit zur Entwässerungszeit ergab durch graphische Auswertung das dynamische Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspension. Je mehr Filtrat in einer definierten Zeit bestimmt wurde, desto schneller wurde die Faserstoffsuspension entwässert.

Der Weißgrad [%] (Reflektionsfaktor) ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen dem reflektierten Lichtwert vom Papier und von einem mattweißen Referenzkörper. Die Reflektionswerte wurden in einem Messbereich von 400-700 nm (Lichtquelle: Xenonlampe, Messintervall 20 nm) bestimmt.

Der Aschegehalt [%] wurde thermogravimetrisch bei 525°C in Einzelbestimmung ermittelt. Bei dieser Temperatur konnte von einem vollständigen thermischen Abbau der Kohlenstoffverbindungen ausgegangen werden. Die Zersetzungstemperatur von CaCO_3 liegt bei 825°C, so dass der Aschegehalt sowohl die Menge an Kaolin als auch die des CaCO_3 widerspiegelte.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Adsorption der kationischen Stärken und resultierende Papiereigenschaften

Zunächst wurde das Adsorptionsverhalten der kationischen Stärken ohne Einwirkung von synthetischen Polykationen betrachtet, um die grundsätzlichen Unterschiede zwischen den Derivaten aufzuzeigen. Die Einflussfaktoren Faserstoffsystem und Elektrolytgehalt des Modellwassers wurden in die Untersuchungen miteinbezogen. Die Darstellung von Adsorptionsisothermen erfolgte, in beiden Faserstoffsuspensionen und Modellwässern, anhand von vier initialen Stärkekonzentrationen (100, 200, 400, 600 µg/ml) und die Adsorptionsdauer betrug eine Stunde.

5.1.1. Adsorptionsverhalten an Füll- und Faserstoffen

Bei der Untersuchung des Einflusses von Faserqualität und Füllstoffen in Abhängigkeit von der Wasserqualität wurden der imitierte Sekundärfaserstoff (SEK) und der Sulfatzellstoff (SFZ) verglichen. Dabei wurde die kationische Kartoffelstärke mit mittlerem DS (KS 0.065) mit einer initialen Stärkekonzentration von 200 µg/ml verwendet.

In Abb. 27 sind die Adsorptionsmengen von KS 0.065 an SFZ und SEK in Wasser mit 18°dH und 55°dH dargestellt. In der SFZ-Suspension und bei geringer Wasserhärte waren die adsorbierten Stärkemengen höher als in der Sekundärfaserstoffsuspension, obwohl die Gesamtladung des SEK deutlich höher war als vom SFZ. Im Wasser mit 55°dH kehrte sich dieses Bild allerdings um und die Adsorptionsmengen am SEK (11 mg/g) waren deutlich höher als am SFZ (4 mg/g). Aufgrund des erhöhten Salzeintrages im Wasser 55°dH und der Abschirmung von geladenen Gruppen, wurden die Wechselwirkungen geringer und demzufolge reduzierten sich die adsorbierten Stärkemengen. In der SEK-Suspension zeigte sich nur eine minimale Verringerung der Stärkeadsorption. Ein fundamentaler Unterschied zwischen den Faserstoffen bestand im Füllstoffgehalt. Aufgrund dessen war es sinnvoll, das Adsorptionsverhalten an den Füllstoffen gesondert zu betrachten und außerdem die zugängliche Ladung der Füllstoffoberfläche in Abhängigkeit zur Wasserqualität zu ermitteln. Aus Abb. 28 wird ersichtlich, dass die Adsorptionsmengen der KS 0.065 an der Füllstoffmischung (FS) im Wasser 55°dH höher waren als im Wasser 18°dH. Das gleiche Verhalten konnte bei der Adsorption von MS 0.065 an der Füllstoffmischung beobachtet werden (Abb. 146 im Anhang V). Es adsorbierte im Wasser 18°dH etwa 4 mg/g mehr MS 0.07 an der Füllstoffmischung als es bei KS 0.065 der Fall war. Im Wasser 55°dH war der Unterschied mit 2,5 mg/g etwas geringer. Die KS 0.065 adsorbierte im Wasser 55°dH mengenmäßig höher am SEK ohne Füllstoffe im Vergleich zum SFZ. Es ist anzunehmen, dass die höhere Gesamtladung vom SEK im Wasser 55°dH für diese Differenz verantwortlich war.

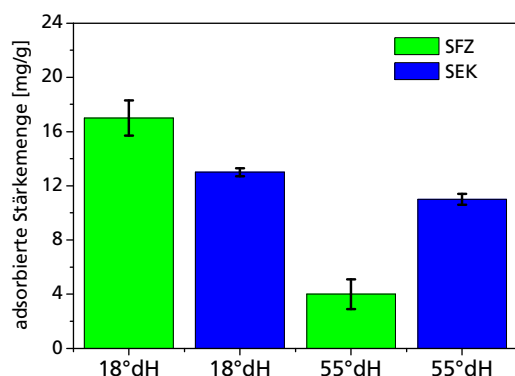


Abb. 27 Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Faserstoff und Elektrolytgehalt

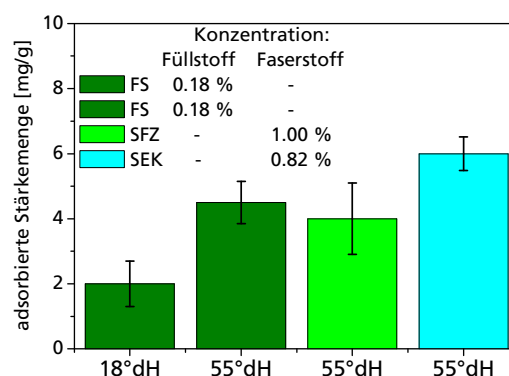


Abb. 28 Einfluss der Füllstoffmischung und des Faserstoffes auf die Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 µg/ml)

Eine Erklärung für die gesteigerte Adsorption an den Füllstoffen ergab sich nach der Bestimmung des Zetapotentials der Füllstoffe in Abhängigkeit zur Wasserqualität (Abb. 29). Mit steigendem Salzgehalt erhöhte sich das Zetapotential der Füllstoffmischung um ca. 2 mV. Dieser Anstieg wurde induziert durch das Kaolin, nicht jedoch durch das Calciumcarbonat (CaCO_3). Die Erklärung hierfür war in der pH-abhängigen Adsorption der Gegenionen an Füllstoffen zu finden. Ferris et. al [78] fanden heraus, dass mit steigendem pH-Wert die Adsorption von Natrium-Ionen an Kaolinoberflächen ansteigt und die von Chlorid-Ionen abnimmt. Beim pH-Wert der Adsorptionsuntersuchungen (pH=6.7) adsorbieren nahezu keine Chloridionen, aber im Vergleich dazu eine hohe Anzahl an Natriumionen. Da im Wasser 55°dH viele Natrium-Ionen und im Wasser 18°dH keine enthalten waren, führte dies im Wasser 55°dH zu einer Erhöhung des Zetapotentials vom Kaolin. Die Natriumionen adsorbieren an die anionische Oberfläche des Kaolins, weshalb diese stärker abgeschirmt wurde und das anionische Potential sinkt.

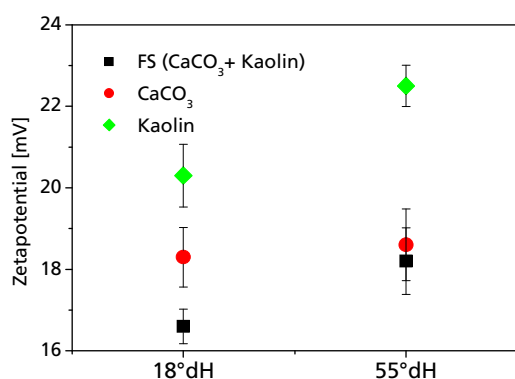


Abb. 29 Zetapotential der Füllstoffmischung und der Einzelkomponenten in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

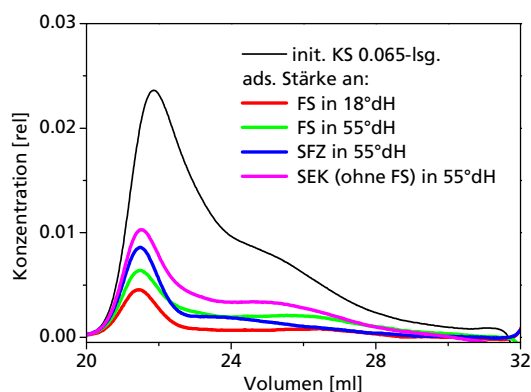


Abb. 30 Chromatogramme der an Faser- und Füllstoffe adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

Diese Ergebnisse verdeutlichten, dass die Stärkeadsorption an den Füllstoffen spezifisch und bei der Papierherstellung zu berücksichtigen ist.

Anhand der Chromatogramme (Abb. 30) und der Molmassenverteilungen der adsorbierten Stärke (Abb. 118 im Anhang II) ließ sich feststellen, dass die adsorbierten Stärkemengen an SFZ hauptsächlich aus Amylopektinmolekülen bestanden. Dies deckte sich mit den Erkenntnissen von Ulbrich [8], dass bei erhöhten Salzgehalten eine bevorzugte Adsorption des Amylopektins, wegen der ungleichen Substituentenverteilung zwischen Amylose und Amylopektin, stattfindet. Interessanterweise stieg die Amyloseadsorption an den Füllstoffen und am SEK (ohne FS) im Wasser 55°dH jedoch leicht an, so dass hinzugefügt werden muss, dass das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen Stärkefraktionen auch abhängig vom Substrat (Faserstoff, Füllstoff) ist. In Abb. 31 sind die Bruchkraftindices und Aschegehalte von Laborblättern, hergestellt mit SFZ und SEK in beiden Modellwässern, nach der Zugabe von 200 µg/ml KS 0.065 dargestellt. Die Ergebnisse deckten sich mit den Erkenntnissen aus den Adsorptionsuntersuchungen. Bei der Blattbildung mit SFZ reduzierte sich die Bruchkraft des Papiers im Wasser 55°dH aufgrund der verringerten Stärkeadsorption (Abb. 27). Die Blätter mit SFZ wiesen einen geringen Aschegehalt auf, weil diesem Faserstoff keine Füllstoffe zugesetzt wurden. Die Bruchkraft bei den mit SEK hergestellten Papieren blieb in beiden Modellwässern gleich. Der Aschegehalt stieg im Wasser 55°dH leicht an, was möglicherweise mit der erhöhten Aufnahme an Salzen im Papier zu begründen ist. Aufgrund des geringeren Festigkeitspotentials der Sekundärfasern und des hohen Füllstoffanteils waren die Festigkeiten mit SEK erwartungsgemäß geringer als mit SFZ.

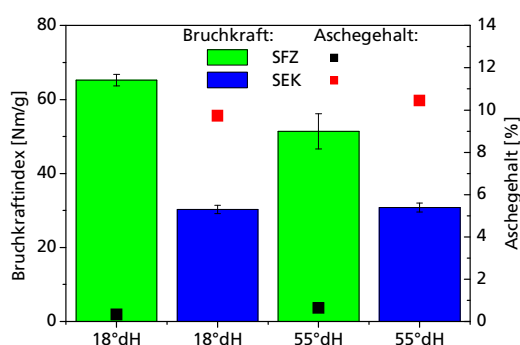


Abb. 31 Bruchkraftindex und Aschegehalt des Papiers nach Zugabe von KS 0.065 (200 µg/ml) bei Verwendung von SFZ bzw. SEK und Variation des Elektrolytgehalts

5.1.2. Kartoffel- und Maisstärke

Kationische Stärkederivate aus Mais und Kartoffel mit annähernd gleichem DS-Wert (KS 0.065 und MS 0.07) wurden bei den Adsorptions- und Laborblattbildungsversuchen verwendet, um den Einfluss der Stärkeart zu untersuchen. Die Adsorptionsisothermen von KS 0.065 und MS 0.07

zeigten in beiden Faserstoffsuspensionen einen Langmuir-Verlauf (Abb. 32 und Abb. 33). Mit steigender initialer Stärkekonzentration $[c_0]$ nahm die Stärkeadsorption zu. In allen Adsorptionisothermen zeigen die Kurvenpunkte von links nach rechts steigendes $[c_0]$ (100, 200, 400, 600 $\mu\text{g/ml}$). Allerdings stiegen die Adsorptionsmengen oberhalb einer initialen Stärkekonzentration von 200 $\mu\text{g/ml}$ nur noch geringfügig an und es wurde verstärkt ein Anstieg der nicht adsorbierten Stärke $[c_e]$ beobachtet. Bei einer initialen Stärkekonzentration von 100 $\mu\text{g/ml}$ adsorbierte im Wasser 18°dH, unabhängig vom Faserstoff und vom verwendeten Stärkederivat, die gesamte Stärkemenge (10 mg/g). Im Wasser 55°dH zeigte sich dies nur in der SEK-Suspension, denn beide Stärken adsorbierten am SEK um ca. 5-6 mg/g höher als am SFZ.

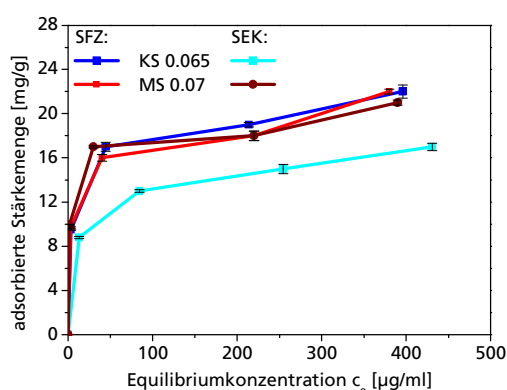


Abb. 32 Adsorptionsisothermen von katSt in Wasser 18°dH

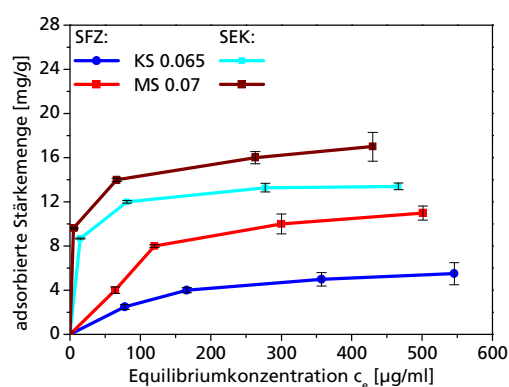


Abb. 33 Adsorptionsisothermen von katSt in Wasser 55°dH

Die Adsorption von MS 0.07 war im Wasser 55°dH signifikant höher als von KS 0.065. An SEK reduzierte sich die Adsorption von MS 0.07 an SEK mit höherer Leitfähigkeit verhältnismäßig geringer als die Adsorption von KS 0.065. Der etwas höhere DS der MS 0.07 und die deutlich andere molare Zusammensetzung der Maisstärke begründete das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der beiden Stärkederivate. Die etwas geringere mittlere Molmasse von MS 0.07 wirkte sich positiv auf die adsorbierten Mengen aus. Außerdem konnte bereits gezeigt werden, dass die Adsorptionsmenge von MS 0.07 an den Füllstoffen in beiden Modellwässern höher war als von KS 0.065 (Abschnitt 5.1.1). Im Wasser 55°dH adsorbierte überwiegend das Amylopektin der MS 0.07. An SEK im Wasser 18°dH und an SFZ in beiden Modellwässern adsorbierten beide Stärkefraktionen annähernd gleich groß (Abb. 34; Abb. 121 im Anhang II). Eine geringfügige Verschlechterung der Amyloseadsorption fand jedoch auch in der SEK-Suspension, aufgrund der höheren Leitfähigkeit im Wasser 55°dH, statt. Bei der KS 0.065 adsorbierte im Wasser 55°dH vermehrt das Amylopektin an SFZ (Abb. 122 im Anhang II). Die mit MS 0.07 erzeugten Papierfestigkeiten lagen höher als die mit KS 0.065 (Abb. 35). Im Wasser 55°dH verringerten sich die Festigkeiten und erhöhten sich die Aschegehalte der Papiere bei beiden Stärken geringfügig.

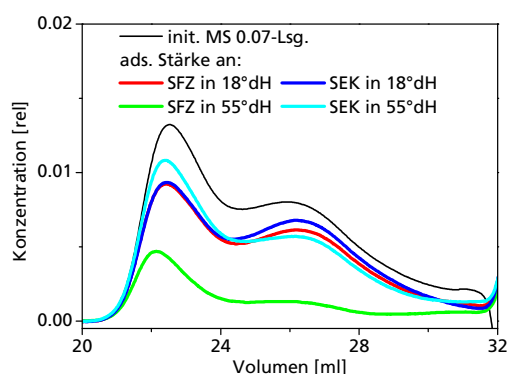


Abb. 34 Chromatogramme der adsorbierten MS 0.07 (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

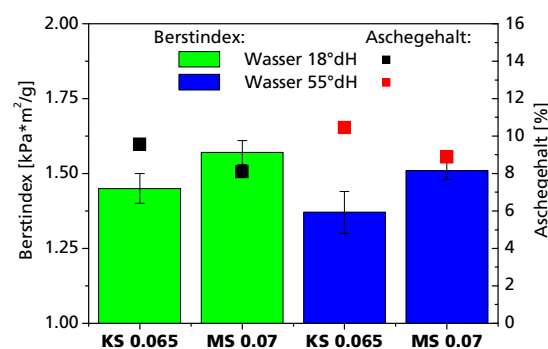


Abb. 35 Berstindex und Aschegehalt des Papiers mit SEK nach Zugabe von katSt. (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

Für die höheren Papierfestigkeiten nach MS 0.07-Zugabe gab es zwei Erklärungen: die höheren Adsorptionsmengen von MS 0.07 und der niedrigere Aschegehalt der Laborblätter. Der Aschegehalt war in beiden Wässern mit MS 0.07 um ca. 15 % niedriger als mit KS 0.065. Interessanterweise war der Aschegehalt niedriger, obwohl die Adsorptionsmengen von MS 0.07 an FS höher als von KS 0.065 waren (siehe Abschnitt 5.1.1). Bei der Flockung und Retention von Füllstoffen spielt aber die Polymerkonstitution und die Adsorptionskonformation eine ebenso wichtige Rolle [107]. Da MS 0.07 eine geringere mittlere Molmasse und andere molekulare Zusammensetzung als KS 0.065 besaß, ist davon auszugehen, dass diese Unterschiede einen signifikanten Einfluss hatten. Bratskaya et al. [113] beschrieben, dass mit steigender mittlerer Molmasse des Polyelektrolyten die Füllstoffflocken größer sind und besser im Papier retendieren. Mit dem Einbau von Füllstoffen in das Fasernetzwerk des Papiers sank die Festigkeit. Aus diesem Grund konnte keine eindeutige Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Papierfestigkeit gezeigt werden.

5.1.3. Einfluss des DS-Wertes bei Kartoffelstärken

Für die Kartoffelstärkederivate standen, von niedrig (DS 0.03) über mittel (DS 0.065) bis hoch (DS 0.09) substituiert, drei DS-Wertabstufungen zur Verfügung. Unterschiede bezüglich der adsorbierten Mengen zwischen den verwendeten kationischen Stärkederivaten wurden erst ab einer initialen Stärkekonzentration von 200 µg/ml sichtbar (Abb. 36 und Abb. 37). Mit steigendem DS der kationischen Stärken vergrößerte sich die adsorbierte Stärkemenge im Wasser 18°dH an SFZ und SEK. Je höher die kationische Ladung der Stärkederivate, desto größer war demnach die elektrostatische Anziehung zwischen dem Faserstoff und der kationischen Stärke [8]. Im Wasser 55°dH waren beim SFZ allerdings keine Unterschiede zu erkennen und beim SEK waren die Unterschiede nicht signifikant. Unabhängig vom DS der Stärken war die Adsorption im Wasser 55°dH am SEK größer als am SFZ.

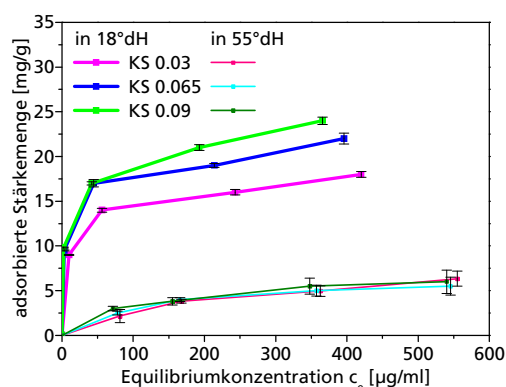


Abb. 36 Adsorptionsisothermen von katKS in SFZ-Suspension

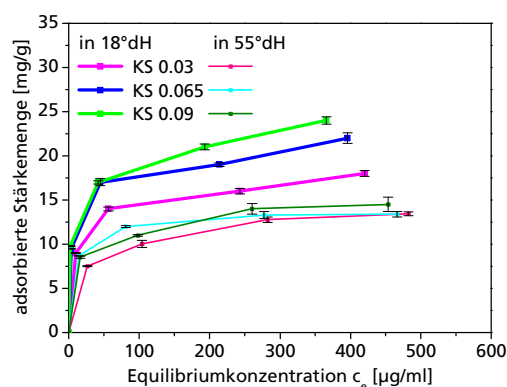


Abb. 37 Adsorptionsisothermen von katKS in SEK-Suspension

Am SFZ im Wasser 18°dH (Abb. 38; Abb. 122 im Anhang II) gab es keine bevorzugte Adsorption einer Stärkefraktion am SFZ. Mit Erhöhung der Leitfähigkeit reduzierte sich die Amyloseadsorption aber deutlich. In Abb. 39 sind Bruchkraftindex und Aschegehalt von Laborblättern nach Zugabe der drei kationischen Kartoffelstärken in Wasser 18°dH dargestellt.

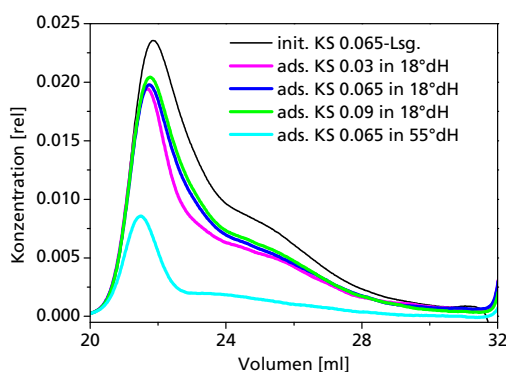


Abb. 38 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten katKS (200 µg/ml)

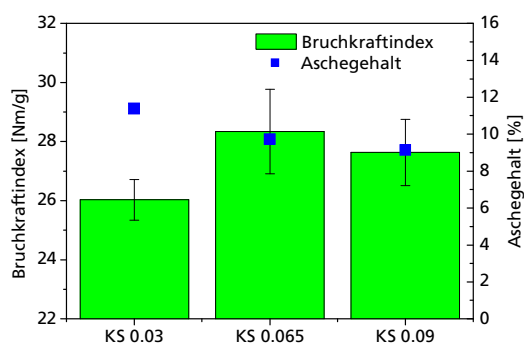


Abb. 39 Bruchkraftindex und Aschegehalt des Papiers mit SEK nach Zugabe von katKS (200 µg/ml) im Wasser 18°dH

Je höher der DS-Wert, desto niedriger war der Aschegehalt. Die geringste Festigkeit zeigte sich nach Zugabe von KS 0.03, da die Stärkeadsorption geringer war als bei den höher substituierten Stärken. Zudem induzierte der Füllstoffgehalt des Papiers einen zusätzlichen Festigkeitsabfall. Die Ergebnisse aus Abb. 39 bestätigten die Aussagen von Ulbrich [8], dass sich ein mittlerer DS-Wert günstig auf die Papierfestigkeiten auswirkt und hohe DS-Werte nicht zwangsläufig bessere Festigkeiten bewirken.

5.1.4. Einfluss des Amylopektingehaltes der Kartoffelstärken

Eine kationische Kartoffelstärke mit natürlichem Amylopektingehalt (KS 0.065) und eine gentechnisch modifizierte mit hohem Amylopektingehalt (APKS 0.065) wurden verwendet, um den Einfluss der molaren Zusammensetzung zu untersuchen. Der DS-Wert beider Stärken war identisch. In Abb. 40 sind die Adsorptionsisothermen von KS 0.065 und APKS 0.065 an SFZ in beiden Modellwässern dargestellt. Auch zwischen diesen Kartoffelstärkederivaten konnten Unterschiede erst ab einer Zugabemenge von 200 µg/ml registriert werden. Grundsätzlich waren die Adsorptionsmengen von APKS 0.065 ab einer initialen Stärkekonzentration von 200 µg/ml geringer als von KS 0.065. Der hohe Amylopektingehalt der APKS 0.065 war verantwortlich für die geringere Adsorption im Wasser 18°dH im Vergleich zu KS 0.065 [8]. Im Wasser 55°dH gab es dagegen keine Unterschiede zwischen den verwendeten Stärkederivaten. Abb. 41 zeigt die Adsorptionisothermen in der SEK-Suspension. Die Adsorptionsmengen beider Stärkederivate waren im Wasser 55°dH an SEK höher als an SFZ.

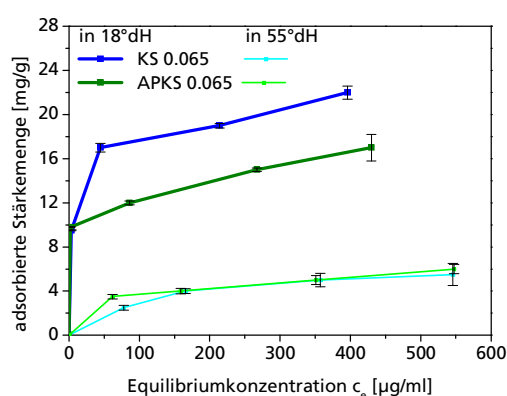


Abb. 40 Adsorptionsisothermen von katSt in SFZ-Suspension

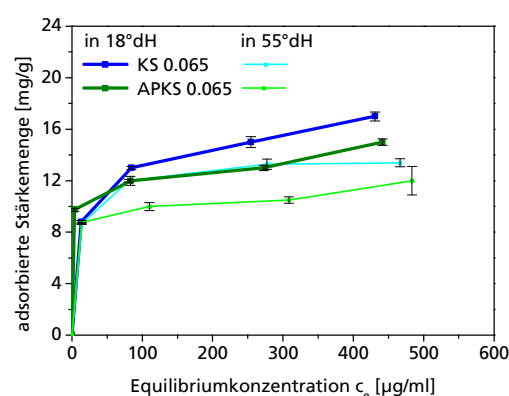


Abb. 41 Adsorptionsisothermen von katSt in SEK-Suspension

In Abb. 42 und Abb. 123 (Anhang II) wird gezeigt, dass in Wasser 18°dH an SFZ keine präferierte Adsorption einer Stärkefraktion vorlag. Im Wasser 55°dH adsorbierte bei APKS 0.065 ausschließlich die höhermolekulare Stärkefraktion an SFZ und auch bei KS 0.065 verringerte sich die Amyloseadsorption. Eine Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Papierfestigkeit konnte durch den Vergleich beider Stärken gezeigt werden (Abb. 41 und Abb. 43). Bei annähernd gleichem Aschegehalt war der Berstindex der Laborblätter nach KS 0.065-Zugabe um ca. 10 % signifikant höher als nach APKS 0.065-Zugabe. Es bestand beim Vergleich beider Stärken somit eine eindeutige Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Papierfestigkeit. (Abb. 41).

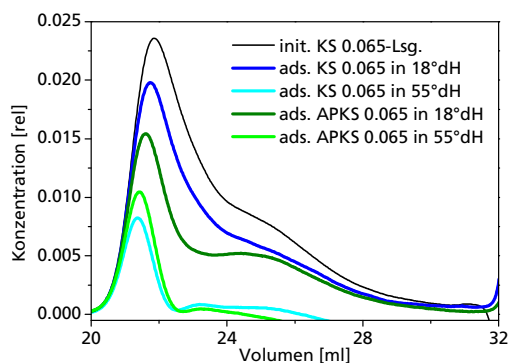


Abb. 42 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten katSt (200 µg/ml)

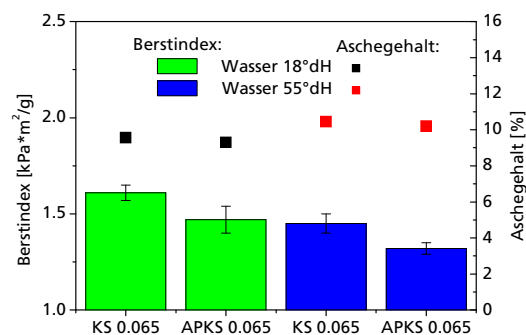


Abb. 43 Berstindex und Aschegehalt des Papiers mit SEK nach Zugabe von katSt. (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

5.2. Adsorption der synthetischen Polykationen und resultierende Papiereigenschaften

Die verwendeten synthetischen Polykationen unterschieden sich hinsichtlich Konstitution und Ladungsdichte und wiesen dementsprechend bei alleiniger Zugabe zur Faserstoffsuspension ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf. Die Darstellung der Adsorptionsisothermen erfolgte in SFZ-Suspension und Wasser 18°dH anhand von vier unterschiedlichen initialen Konzentrationen (30, 100, 200 und 400 µg/ml). Aus den Adsorptionsisothermen (Abb. 44) wurde ersichtlich, dass die Polykationen mit der geringsten Ladungsdichte (PAM, PEI) bei steigender Zugabemenge höhere Adsorptionsmengen erreichten als die Polykationen mit hoher Ladungsdichte (PVAm, PDADMAC-1). Die Absolutwerte der adsorbierten Mengen waren beim PAM am höchsten, gefolgt vom PEI, PVAm und Polydadmac-1. In Abb. 44 ist deutlich zu erkennen, dass erst ab einer initialen Polymerkonzentration von 100 µg/ml Unterschiede bei den Adsorptionsmengen zwischen den Polykationen sichtbar wurden. Bei einer Zugabemenge von 30 µg/ml adsorbierte bei allen verwendeten Polykationen die komplette Polymermenge an die Faser und zwar unabhängig von der verwendeten Wasserqualität (Abb. 46, Abb. 47, Abb. 48 und Abb. 49). Unterschiede bei den Papierfestigkeiten nach alleiniger Zugabe von 30 µg/ml der jeweiligen Polykationen wurden jedoch sichtbar (Abb. 45). Den höchsten Berstindex hatten die Laborblätter nach PDADMAC-1-Zugabe, den geringsten nach PAM-Zugabe und dazwischen lagen die Blätter mit identischen Papierfestigkeiten nach PVAm- bzw. PEI-Zugabe. Diese Differenzen entstanden aufgrund der unterschiedlichen Aschegehalte der Laborblätter. Der geringe Aschegehalt nach PDADMAC-1-Zugabe war verantwortlich für die hohe Papierfestigkeit.

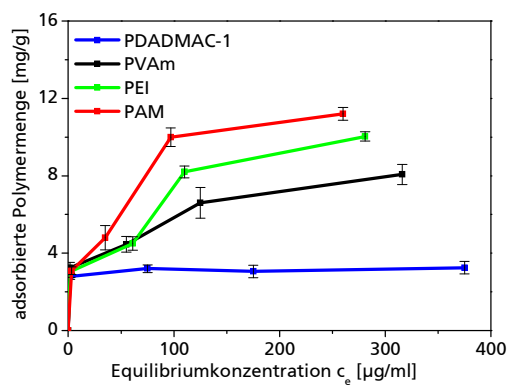


Abb. 44 Adsorptionsisothermen von synthPK an SFZ im Wasser 18°dH

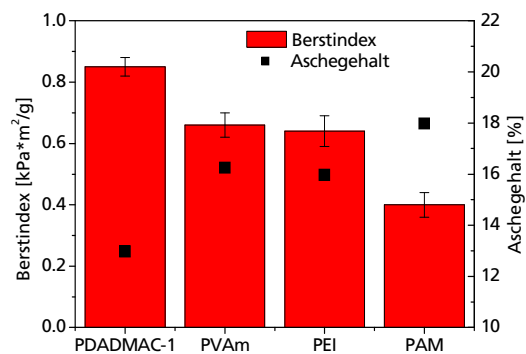


Abb. 45 Berstindex und Aschegehalt von Laborblättern, hergestellt mit SEK und Zugabe von synthPK (30 µg/ml) im Wasser 18°dH

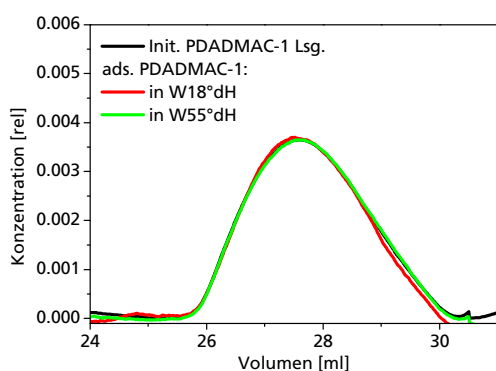


Abb. 46 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PDADMAC-1 (30 µg/ml)

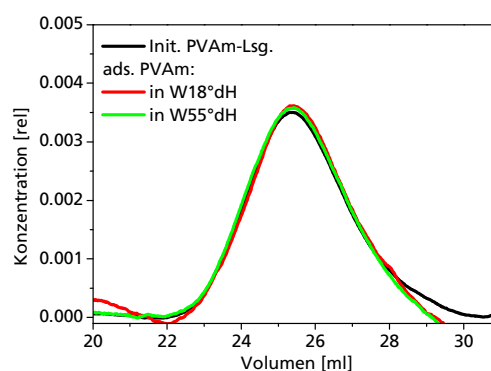


Abb. 47 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PVAm (30 µg/ml)

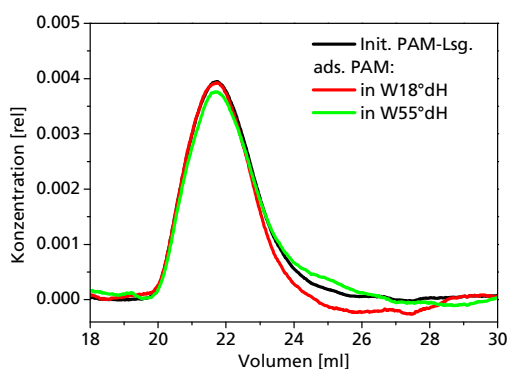


Abb. 48 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PAM (30 µg/ml)

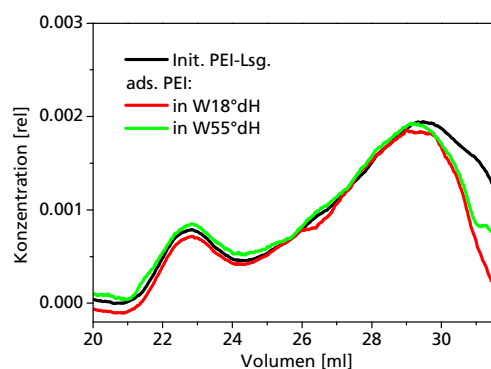


Abb. 49 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PEI (30 µg/ml)

5.3. Einfluss von synthetischen Polykationen auf die Stärkeadsorption und die Papiereigenschaften

Ob ein Synergismus bzw. Antagonismus bei der Anwendung von mehreren Additiven bezüglich der Papiereigenschaften existiert, hängt davon ab, in welchem Ausmaße die Additive untereinander interagieren und wie sich das Adsorptionsverhalten an der Faser verändert.

Der Einfluss von synthetischen Polykationen aus vier unterschiedlichen Polymerklassen (PolyDADMAC, Polyethylenimin, Polyvinylamin und Polyacrylamid) auf die Stärkeadsorption wurde untersucht. Die ermittelten Ergebnisse aus den Adsorptionsuntersuchungen stellten die Basis für die Laborblattbildungsversuche dar, anhand derer die Erkenntnisse unter praxisnahen Bedingungen getestet wurden.

5.3.1. Variation der Molmasse und der Zugabemenge des PolyDADMAC

Aus den Grundlagen zur Polyelektrolytadsorption ist bekannt, dass das Adsorptionsverhalten von der Konstitution und Konformation des Polyelektrolyten abhängig ist (Abschnitt 2.2.1.2). Deshalb sollte der Einfluss von PDADMAC, unter Berücksichtigung dessen Molmasse, auf das Adsorptionsverhalten von KS 0.065 untersucht werden (PDADMAC-1: 280 kg/mol, PDADMAC-2: 110 kg/mol und PDADMAC-3: 30 kg/mol). Dies wurde an beiden Faserstoffen mit einer Adsorptionszeit von einer Stunde im Wasser 18°dH durchgeführt. Die Zugabe von KS 0.065 (100 µg/ml) und PDADMAC (30 µg/ml) erfolgte gleichzeitig. Zusätzlich war es von Interesse, die Abhängigkeit bezüglich der Zugabemenge an PDADMAC zu untersuchen.

Grundsätzlich verringerte sich die Stärkeadsorption aufgrund der Anwesenheit von PDADMAC, da es zur Konkurrenzsituation bei der Adsorption an die Faser kam und das höher kationisch geladene PDADMAC bei der Adsorption bevorzugt war. In Abb. 50 ist dargestellt, dass mit abnehmender Molmasse des PDADMAC die Beeinträchtigung der Stärkeadsorption in beiden Faserstoffsystemen abnahm. Generell adsorbierte das verzweigte Amylopektin auf der Faseroberfläche und nur die linearen Amyloseketten können mit entsprechend langer Adsorptionszeit in die Faserporen diffundieren [92]. Mit abnehmender Molmasse des PDADMAC stieg die Stärkeadsorption, denn die kleinen PDADMAC-Ketten diffundierten in die Faserporen und belegten weniger freie Flächen an der Faseroberfläche im Vergleich zum höhermolekularen PDADMAC. Aus Abb. 52 und Abb. 119 (Anhang II) wird ersichtlich, dass es mit freiwerdender Faseroberfläche zu einem signifikanten Anstieg der Amyloseadsorption kam. Nach der Adsorption der Stärkecluster ordneten sich die Amylosemoleküle in einer gemeinsamen Adsorptionsschicht mit dem Amylopektin auf der Faser an und es kam zu keiner Porendiffusion, da diese von den PDADMAC-Molekülen blockiert waren. Bei der Zugabe von PDADMAC-1 waren zu wenig freie Plätze auf der Faseroberfläche für die Amyloseadsorption verfügbar und zusätzlich war die Porendiffusion behindert, weil die PDADMAC-Moleküle (wie im Sticky-Sieve-Model beschrieben [87]) die Poren

„verstopften“. Swerin et al. [93] konnten bestätigen, dass hochmolekulares PDADMAC vorrangig auf der Faseroberfläche adsorbiert und kaum in die Poren diffundiert.

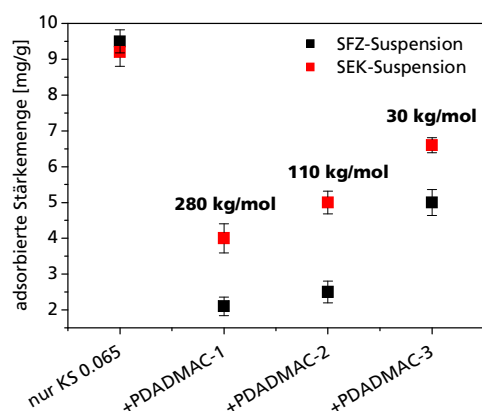


Abb. 50 Adsorbierte Menge von KS 0.065 (100 µg/ml) mit dem Einfluss von PDADMAC (30 µg/ml) in unterschiedlichen Molmassen in Wasser 18°dH

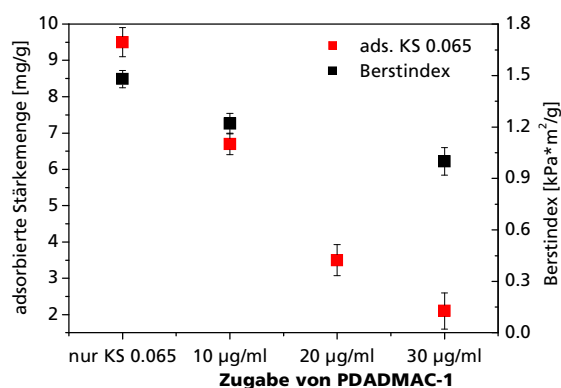


Abb. 51 Adsorbierte Menge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ und resultierender Berstindex nach Variation der Zugabemenge von PDADMAC-1 in Wasser 18°dH

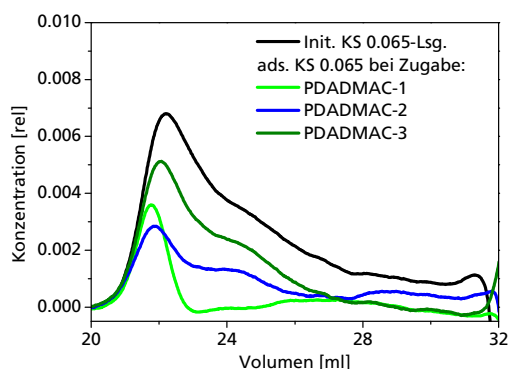


Abb. 52 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) nach Variation der Molmasse von PDADMAC (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

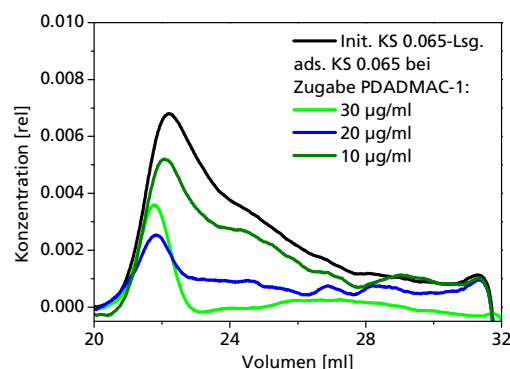


Abb. 53 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) nach Variation der Zugabemenge von PDADMAC-1 in Wasser 18°dH

Eine Abhängigkeit bezüglich der Zugabemenge des PDADMAC konnte ebenfalls beobachtet werden (Abb. 51 und Abb. 53). Je höher die Zugabemenge an PDADMAC-1, desto niedriger war die adsorbierte Stärkemenge und der resultierende Berstindex der Laborblätter. Die Amyloseadsorption stieg ebenfalls mit verringerter PDADMAC-1 Zugabemenge an (Abb. 53).

5.3.2. Variation der Dosierreihenfolge

Die Dosierreihenfolge der Additive im „Wet End“-Bereich spielt bei der Papierherstellung eine wichtige Rolle. Das Adsorptionsverhalten der Additive sowie die Faser- und Füllstoffflockung hängen maßgeblich davon ab, an welcher Stelle die Dosierung erfolgt. Deshalb war es notwen-

dig, den Einfluss der synthetischen Polykationen auf die Stärkeadsorption bei unterschiedlichen Dosierreihenfolgen zu untersuchen. In Abb. 54 sind die adsorbierten Stärkemengen und in Abb. 55 die resultierenden Berstfestigkeiten von Laborblättern nach verschiedenen Dosierreihenfolgen dargestellt. Die detaillierte Beschreibung zu den einzelnen Dosierreihenfolgen bei den Adsorptionsversuchen befindet sich in Tabelle 16. Die Verweilzeiten bei den Laborblattbildungsversuchen wichen methodisch bedingt von denen der Adsorptionsversuche ab und sind unter Punkt 4.9.1 angegeben. Zusätzlich sind in Abb. 113 (Anhang I) die Chromatogramme und Abb. 120 (Anhang II) die Molmassenverteilungen der adsorbierten Stärke dargestellt.

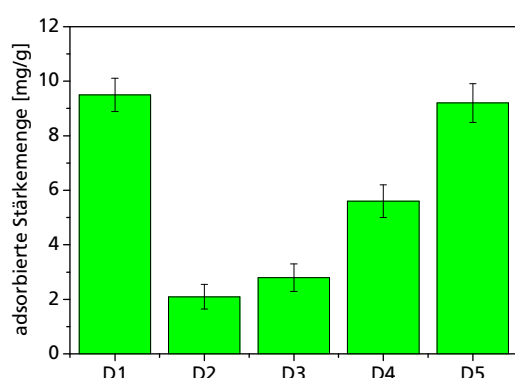


Abb. 54 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ im Wasser 18°dH nach unterschiedlichen Dosierreihenfolgen (D1-D5) mit PDADMAC-1 (30 µg/ml)

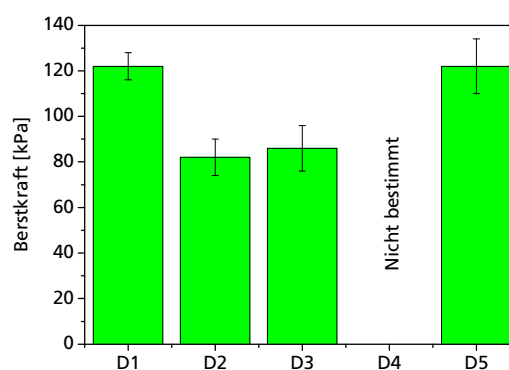


Abb. 55 Berstfestigkeiten der Laborblätter mit SEK nach Zugabe von KS 0.065 (100 µg/ml) und PDADMAC-1 (30 µg/ml) nach unterschiedlichen Dosierreihenfolgen im Wasser 18°dH

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, reduzierte sich die adsorbierte Stärkemenge um 7,4 mg/g bei der simultanen Zugabe von PDADMAC-1 (D2) im Vergleich zur alleinigen Stärkezugabe (D1). Es machte keinen signifikanten Unterschied, ob das PDADMAC-1 vor KS 0.065 (D3) zugegeben wurde, oder die Dosierung beider Additive zur Faserstoffsuspension gleichzeitig erfolgte. Dies spricht dafür, dass nur ein geringer Anteil an PDADMAC-1 in die Faserporen diffundierte und der größte Teil die Faseroberfläche belegte bzw. die Faserporen „verstopfte“. Aus den Molmassenverteilungen der adsorbierten Stärke wurde ersichtlich, dass nach der Zugabe bei den Dosierreihenfolgen D2 und D3 keine Amyloseadsorption stattfand (Abb. 120 im Anhang II). Die Zugabe der kationischen Stärke vor dem PDADMAC-1 (D4) resultierte in einer Erhöhung der adsorbierten Stärkemenge im Vergleich zu den Dosierreihenfolgen D2 und D3. Demnach konnte die kationische Stärke bei D4 unbehindert adsorbieren und hatte genügend Zeit, um von der anfänglichen, locker gebundenen Adsorptionskonformation (wenig Kontaktpunkte: „loop“ und „tail“) in eine fester anliegende Konformation (viele Kontaktpunkte: „train“) überzugehen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass weiterhin Anteile von locker gebundenen Stärkepolysacchariden adsorbiert vorlagen, welche nach einiger Zeit vom PDADMAC-1 verdrängt wurden. Deshalb war die Stärkeadsorption nach D4 geringer als bei alleiniger Stärkezugabe (D1). Aus Abb. 120 (Anhang II) ließ sich entnehmen, dass die Amylosead-

sorption nach D4 kaum stattfand, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass der Anteil an locker gebundenen Stärkepolysacchariden zur Amylosefraktion zuzuordnen war. Die 1-minütige Zugabe des PDADMAC nach der Stärkezugabe reichte nicht aus, um die adsorbierte Stärke zu verdrängen (D5).

Aus den beschriebenen Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass bei der Verdrängung der adsorbierten Stärke durch synthetische Polykationen eine Zeitabhängigkeit existierte. Die Verdrängung der adsorbierten Stärkepolysaccharide war demnach von der Adsorptionszeit des synthetischen Polykations abhängig. Außerdem war davon auszugehen, dass die Eigenschaften der Stärkeadsorptionsschicht ebenfalls einen spezifischen Einfluss auf die Kinetik haben müssten.

Tabelle 16 Dosierreihenfolgen aus den Adsorptionsversuchen von Abb. 54, Zugabemengen: KS 0.065 (100 µg/ml) und PDADMAC-1 (30 µg/ml)

Dosierreihenfolge	1. Zugabe	Adsorptionszeit	2. Zugabe	Adsorptionszeit
D1	KS 0.065	1 h	-	-
D2	Gleichzeitige Zugabe KS 0.065 / PDADMAC-1			1 h
D3	PDADMAC-1	1 h	KS 0.065	1 h
D4	KS 0.065	1 h	PDADMAC-1	1 h
D5	KS 0.065	1 h	PDADMAC-1	1 min

Die Adsorptionsergebnisse aus Abb. 54 korrelierten gut mit den Ergebnissen aus den Festigkeitsprüfungen Abb. 55. Je mehr kationische Stärke adsorbierte, desto höher war die Berstkraft der Laborblätter. Dementsprechend waren die Festigkeiten nach alleiniger Stärkezugabe (D1) und nach der Dosierreihenfolge D5 mit jeweils 122 kPa am höchsten. Die gleichzeitige Applikation von PDADMAC-1 machte sich in einer Abnahme der Papierfestigkeit um etwa 30 % bemerkbar.

5.3.3. Adsorptionsverhalten von kationischer Stärke in Abhängigkeit zur Verweilzeit des synthetischen Polykations

Im Abschnitt 5.3.2 wurde beschrieben, dass die Verdrängung der bereits adsorbierten Stärke durch synthetische Polykationen einer Kinetik unterlag. Diese Konkurrenzsituation bei der Adsorption der Additive an die Faser wurde unter Berücksichtigung der initialen Stärkekonzentration (100 µg/ml und 200 µg/ml), des Faserstoffes und der Konstitution des synthetischen Polykations untersucht. Alle Untersuchungen wurden in Wasser 18°dH durchgeführt. In Abb. 56 sind die adsorbierten Stärkemengen von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ mit Bezug auf die Verweilzeit des synthetischen Polykations (30 µg/ml) dargestellt. Zunächst erfolgte die Zugabe von KS 0.065 mit der Adsorptionszeit von einer Stunde und anschließend die Dosierung des synthetischen

Polykationen bei vier verschiedenen Adsorptionszeiten (1, 10, 30 und 60 min). Mit steigender Adsorptionszeit des synthetischen Polykations nahm die Stärkeadsorption ab. Je größer die Ladungsdichte des synthetischen Polykations, desto weniger Zeit wurde benötigt um die Stärke von der Faser zu verdrängen. Nach einer Minute Adsorptionszeit konnte, unabhängig vom verwendeten Polykation, keine Beeinflussung der adsorbierten Stärkemenge registriert werden. Erst nach 10 Minuten wurden adsorbierte Stärkepolysaccharide von PDADMAC-1, PVAm und PEI von der Faser verdrängt. Das PAM konnte erst nach 60 Minuten Adsorptionszeit eine geringe Menge adsorbierter Stärkepolysaccharide verdrängen. Diese Versuche zeigten, dass je höher die Ladungsdichte des synthetischen Polykations war, desto mehr kationische Stärke wurde nach 60 Minuten von der Faser verdrängt.

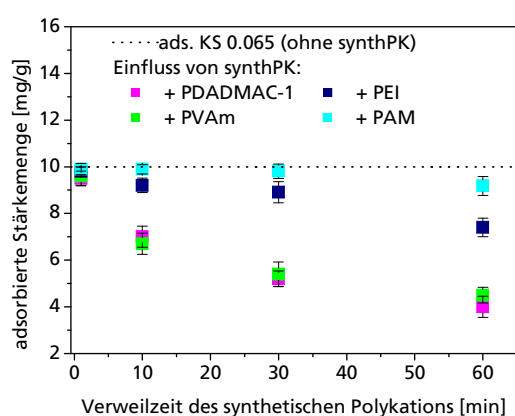


Abb. 56 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ nach unterschiedlichen Verweilzeiten von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

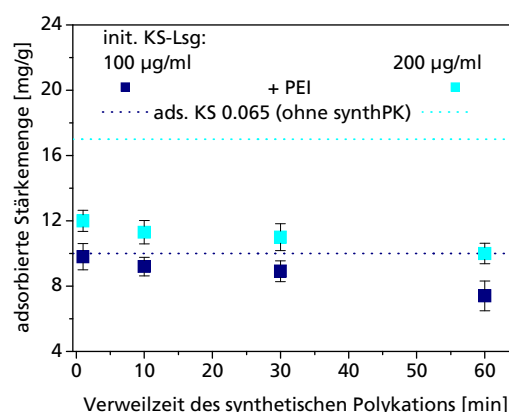


Abb. 57 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 an SFZ nach unterschiedlichen Verweilzeiten von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

In Abb. 57 sind die adsorbierten Stärkemengen bei unterschiedlichen Verweilzeiten von PEI (30 µg/ml) in Bezug auf die initiale Stärkekonzentration (100 bzw. 200 µg/ml) dargestellt. Ergänzend dazu zeigt Abb. 111 im Anhang I die Chromatogramme der adsorbierten Stärke. Bei einer Stärkekonzentration von 100 µg/ml benötigte das PEI bis zu 10 Minuten um Stärkepolysaccharide von der Faser zu verdrängen. Im Gegensatz dazu reichte bei einer initialen Stärkekonzentration von 200 µg/ml bereits eine Minute Adsorptionszeit aus, um ca. 26 % der adsorbierten Stärke von der Faser zu desorbieren. Daraus folgt, dass die adsorbierten Stärkepolysaccharide ab Zugabemengen oberhalb von 100 µg/ml eine schwache Bindung zur Faser haben bzw. nur über Wechselwirkungen mit bereits adsorbierten Stärkepolysacchariden in der Adsorptionsschicht gehalten werden. Mit steigender Entfernung zur Faser nahm die Anziehungskraft zwischen den kationischen Gruppen und der Faser ab, so dass diese Stärkepolysaccharide wesentlich schneller und vorrangig verdrängt wurden. Des Weiteren kann aus Abb. 56 und Abb. 57 entnommen werden, dass bis zu einer Adsorptionsmenge von 10-12 mg/g die adsorbierten Stärkepolysaccharide eine überwiegend feste Bindung zur Faser haben und darüber hinaus die locker gebundene Konformation dominiert.

Die Abb. 58 zeigt die Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 µg/ml) nach unterschiedlichen Adsorptionszeiten von PDADMAC-1 in SFZ- und SEK-Suspension. Die adsorbierte Stärkemenge war bei Anwesenheit von PDADMAC-1 an SEK signifikant höher als an SFZ. Bereits nach einer Minute Adsorptionszeit des PDADMAC-1 reduzierte sich die adsorbierte Stärkemenge an SFZ um 41 %. Nach 10 Minuten war die Stärkeadsorption um ca. 64 % verringert. Letztendlich war die adsorbierte Stärkemenge nach 200 µg/ml Zugabemenge und 60 Minuten Adsorptionszeit von PDADMAC-1 genauso hoch wie bei einer Stärkemenge von 100 µg/ml ohne PDADMAC-1 Einfluss (Abb. 56). In der SEK-Suspension war der Einfluss des PDADMAC-1 dagegen kinetisch langsamer, denn es dauerte bis zu 10 Minuten, bis sich die adsorbierte Stärkemenge um ca. 10 % reduzierte. Die Ergebnisse aus Abb. 58 sprechen dafür, dass die Stärkepolysaccharide parallel an die Faser- und Füllstoffoberfläche adsorbiert und diese Vorgänge einen stabilisierenden Effekt auf die Adsorptionsschicht haben. Diese „Sandwich“-Anordnung bewirkt eine stärkere Fixierung der Stärkepolysaccharide sowie eine sterische und elektrostatische Abschirmung vor der Diffusion der synthetischen Polykationen in die Adsorptionsschicht.

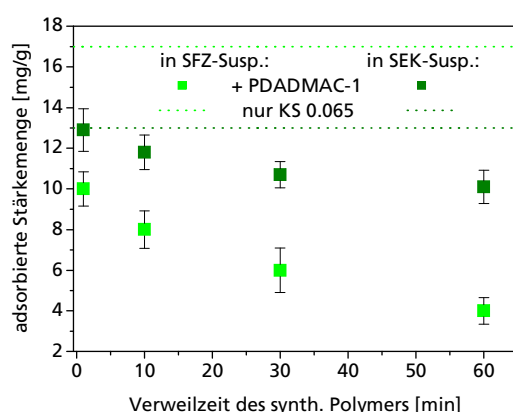


Abb. 58 Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bzw. SEK nach unterschiedlichen Verweilzeiten von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

5.3.4. Adsorptionsverhalten und Papiereigenschaften bei unterschiedlichen Stärke/Additiv-Kombinationen

Grundlegende Zusammenhänge bezüglich der Einflüsse von synthetischen Polykationen auf die Stärkeadsorption wurden in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Es konnte belegt werden, dass die Beeinflussung der Stärkeadsorption von der Konstitution des synthetischen Polykations, der Dosierreihenfolge und Menge der Additive und vom verwendeten Faserstoff abhängig ist. In den nächsten Abschnitten liegt der Fokus auf dem Vergleich der verschiedenen Stärkederivate untereinander bei Zugabe von synthetischen Polykationen. Der Einfluss von synthetischen Polykationen mit unterschiedlicher Konstitution wurde bei einer initialen Stärkekonzentration von 0.065 % untersucht.

zentration von 200 µg/ml durchgeführt. Die Konzentration der synthetischen Polykationen betrug 30 µg/ml. Im Wasser 18°dH wurden die Additive gleichzeitig zugegeben und die beiden Faserstoffe vergleichend miteinbezogen. Bei den praxisbezogenen Untersuchungen in SEK-Suspension mit Wasser 55°dH erfolgte die Stärkezugabe vor dem synthetischen Polykation.

5.3.4.1. Einfluss der synthetischen Polykationen auf Kartoffel- und Maisstärke

Der Einfluss der Stärkeart auf das Adsorptionsverhalten bei Anwesenheit von synthetischen Polykationen wurde mit Stärkederivaten aus Mais und Kartoffel mit annähernd gleichem DS-Wert (KS 0.065 und MS 0.07) durchgeführt. In Abb. 59 sind die adsorbierten Stärkemengen von KS 0.065 und MS 0.07 an SFZ im Wasser 18°dH dargestellt, nachdem die synthetischen Polykationen gleichzeitig (1 Stunde Adsorptionszeit) dazugegeben wurden. Mit abnehmender Ladungsdichte des synthetischen Polykations (PDADMAC>PVAm>PEI>PAM) war der Einfluss des synthetischen Polykations geringer, so dass mehr Stärke adsorbiert wurde. Auch in der SEK-Suspension zeigte sich diese Abhängigkeit zur Ladungsdichte (Abb. 60), allerdings unter praxisnahen Bedingungen im Wasser 55°dH nur relativ schwach (Abb. 61). Zudem waren die adsorbierten Stärkemengen an SEK größer als an SFZ. Für MS 0.07 wurden somit vergleichbare Ergebnisse bezüglich des faserstoffabhängigen Adsorptionsverhaltens wie in Abschnitt 5.3.3 gefunden. Die Anwesenheit der synthetischen Polykationen hatte aber keinen Einfluss auf die Adsorption von KS 0.065 an den Füllstoffen in Wasser 18°dH (Abb. 146). Die Stärkeadsorption war für beide Stärkearten am höchsten, wenn die Faserstoffsuspension kein synthetisches Polykation enthielt.

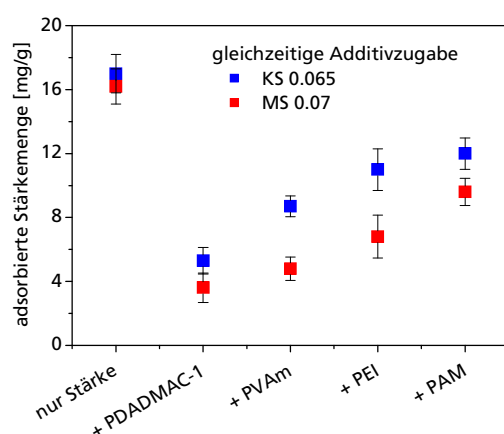


Abb. 59 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

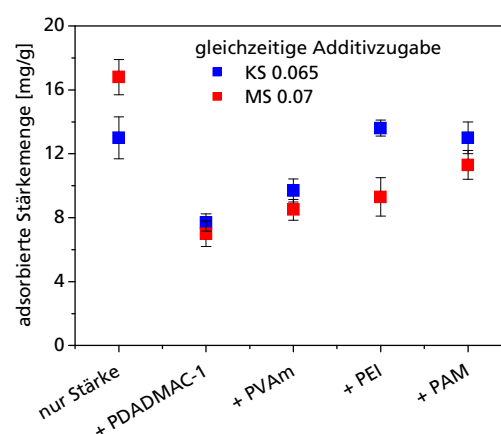


Abb. 60 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK in Wasser 18°dH

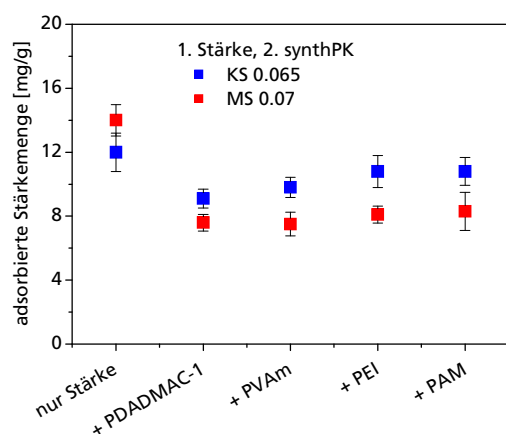


Abb. 61 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

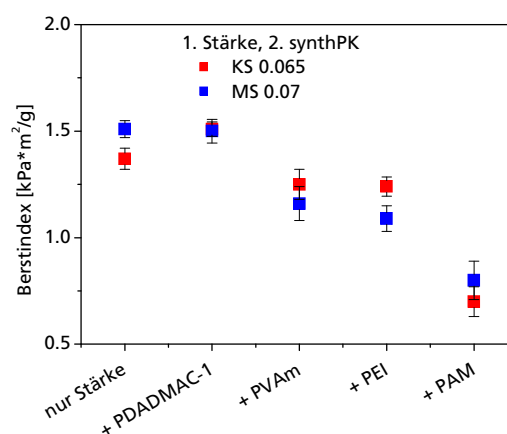


Abb. 62 Burstindex vom Papier mit SEK nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

Die Anwesenheit der synthetischen Polykationen reduzierte die Adsorptionsmengen von MS 0.07 signifikant stärker als von KS 0.065.

In Abschnitt 5.3.3 wurden bereits Hinweise gefunden, dass die Stabilität der Adsorptionsschicht eine entscheidende Rolle bei der Verdrängung von Stärkepolysacchariden durch synthetische Polykationen spielt. Aufgrund der fehlenden anionischen Phosphatgruppen in Maisstärkederivaten existieren in der Adsorptionsschicht von MS 0.07 keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den anionischen und kationischen Gruppen. Dies hat zur Folge, dass die Stabilität gegenüber der Diffusion von synthetischen Polykationen in die Adsorptionsschicht geringer ist als bei den kationischen Kartoffelstärken. Naturgemäß sind in Kartoffelstärkederivaten Phosphatgruppen enthalten, so dass kationische Kartoffelstärken eine leicht amphotere Charakteristik aufweisen. Aufgrund dessen treten in der Adsorptionsschicht, bei der Überlappung und Verschlingung der Polymerketten, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den anionischen und kationischen geladenen Gruppen auf. Ähnliche Vorgänge wurden bereits bei der Adsorptionsschicht von nichtionischen Polymeren beschrieben [85]. Diffundieren synthetische Polykationen in diese Adsorptionsschicht, könnte es neben der Anziehung zur anionischen Faser auch zur Wechselwirkung mit den anionischen Phosphatgruppen gekommen sein. Dadurch könnte die treibende Kraft bezüglich der Adsorption an die Faser abgeschwächt worden sein, weshalb eine vermehrte Einlagerung von synthetischen Polykationen in die Adsorptionsschicht der Stärke möglich wäre und die Verdrängung der Stärkepolysaccharide minimieren würde. Je höher die Molmasse einer kationischen Stärke, desto größer ist die hydrodynamische Schichtdicke [104]. Eine geringere Schichtdicke aufgrund der geringeren mittleren Molmasse der MS 0.07 könnte dazu geführt haben, dass die elektrostatische Anziehung zwischen synthetischen Polykationen und der Faser wegen der geringeren Entfernung stärker war als bei KS 0.065. Die beschriebenen Wechselwirkungen und die besseren Eigenschaften der Adsorptionsschicht begründeten vermut-

lich die geringere Desorption von KS 0.065 durch synthetische Polykationen im Vergleich zu MS 0.07.

Durch das PDADMAC-1 wurde bei der KS 0.065 Adsorption überwiegend die Amylose verdrängt, wohingegen durch die anderen synthetischen Polykationen keine Stärkefraktion vorrangig verdrängt wurde (Abb. 114 im Anhang I und Abb. 124 im Anhang II). Bei der MS 0.07 adsorbierte im Vergleich zu KS 0.065 wesentlich mehr Amylopektin (Abb. 115 im Anhang I und Abb. 125 im Anhang II). Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Festigkeit gefunden werden (Abb. 62). Im Gegenteil dazu zeigte sich, dass trotz geringer Stärkeadsorption die Papierfestigkeit nach PDADMAC-1 Zugabe am höchsten war (KS 0.065: 1,51 kPa·m²/g) und nach PAM Zugabe am niedrigsten (KS 0.065: 0,7 kPa·m²/g). Eine leichte Festigkeitssteigerung konnte sogar bei der Kombination KS 0.065 und PDADMAC-1 festgestellt werden. Die Ursache dafür wurde in den unterschiedlichen Aschegehalten und Formationsindizes der Laborblätter gefunden (Abb. 63 und Abb. 64). Das Papier nach PDADMAC-1 Zugabe hatte den geringsten Aschegehalt bzw. Formationsindex und das nach PAM Zugabe in beiden Fällen die höchsten Werte. Die Blätter nach PVAm und PEI Zugabe lagen sowohl bei den Festigkeiten als auch beim Aschegehalt und Formationsindex in ähnlicher Größenordnung dazwischen. Bratskaya et al. [113] zeigten, dass ein Polyelektrolyt mit hoher Molmasse den Aschegehalt und Formationsindex stärker ansteigen lässt. Gruber et al. [9] beschrieben einen höheren Aschegehalt und niedrigere Festigkeiten durch die gemeinsame Anwendung von kationischer Stärke und PAM. Mit Ausnahme der PDADMAC-1 Zugabe waren die Festigkeiten mit synthetischen Polykationen niedriger als ohne. Generell war die Entwässerung nach alleiniger Stärkezugabe schlechter als nach alleiniger Zugabe von synthetischen Polykationen. Die gleichzeitige Applikation beider Additive verbesserte die Entwässerung (Abb. 147 im Anhang V). Die Stärkeart hatte keinen Einfluss auf den Formationsindex.

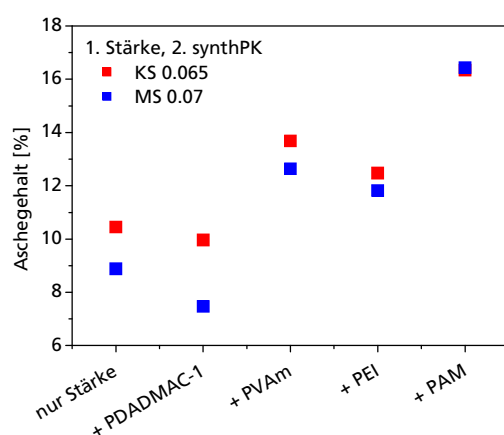


Abb. 63 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30µg/ml) in Wasser 55°dH

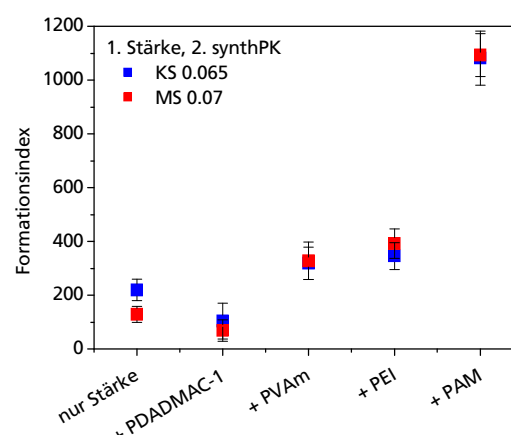


Abb. 64 Formationsindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30µg/ml) in Wasser 55°dH

5.3.4.2. Einfluss der synthetischen Polykationen unter Berücksichtigung des DS-Wertes der Kartoffelstärken

Die Beeinflussung des Adsorptionsverhaltens der kationischen Stärkederivate durch die Anwesenheit von synthetischen Polykationen ist bedingt durch die unterschiedliche Kationizität beider Additive. Deshalb war es von Interesse, Adsorptionsuntersuchungen mit kationischen Stärken durchzuführen, die sich im DS-Wert und somit in ihrer Ladungsdichte unterscheiden.

Vermutet wurde eine geringere Verdrängung der kationischen Stärke von der Faser mit steigendem DS-Wert. Aus den Ergebnissen von Abschnitt 5.1.3 wurde bereits ersichtlich, dass die Stärkeadsorption mit höherem DS-Wert ansteigt. Für die Untersuchungen wurden drei kationische Kartoffelstärkederivate mit den DS-Werten 0.03, 0.065 und 0.09 verwendet. In Abb. 65, Abb. 66 und Abb. 67 ist die DS-Wertabhängigkeit der Stärkeadsorption bei den Stärke/synthPK Kombinationen in SFZ- und SEK-Suspension dargestellt.

Generell reduzierte sich die Stärkeadsorption bei allen Kartoffelstärkederivaten mit ansteigender Ladungsdichte des synthetischen Polykations. Interessanterweise waren die Adsorptionsmengen der KS 0.065, sobald die synthetischen Polykationen anwesend waren, signifikant höher als bei KS 0.03 und KS 0.09. Die Adsorptionsschicht von KS 0.065 war demzufolge stabiler als bei der gering bzw. hoch substituierten Stärke. Das Verhältnis von anionischen Phosphatgruppen zu kationischen Gruppen war vermutlich beim $DS=0.065$ für die Ausbildung einer robusten Adsorptionsschicht optimal. Es ist anzunehmen, dass die KS 0.03 leichter von synthetischen Polykationen verdrängt werden konnte, aufgrund der geringeren Ladungsdichte und geringeren elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Faser. Bei der KS 0.09 wurde der amphotere Charakter wegen des höheren DS abgeschwächt, so dass die anionischen Phosphatester in der Adsorptionsschicht weniger Wechselwirkungen mit den synthetischen Polykationen eingehen konnten. Die Adsorptionsschichtdicke könnte zudem dünner gewesen sein, denn Tammelin et al. [104] fanden heraus, dass je geringer der DS einer kationischen Stärke, desto dicker war die Adsorptionsschicht. Dies könnte erklären warum die Adsorptionsmengen von KS 0.03 und KS 0.09 annähernd gleich waren, denn der nachteilige geringere DS von KS 0.03 könnte durch eine dickere Adsorptionsschicht ausgeglichen worden sein.

Aus Abb. 116 (Anhang I) und Abb. 126 (Anhang II) wurde kein signifikanter Unterschied bei der molekularen Zusammensetzung der adsorbierten kationischen Kartoffelstärken sichtbar. Die Untersuchungen von Ulbrich [8] zeigten bereits, dass bei der Adsorption von Stärkederivaten ein zu hoher DS-Wert in geringen adsorbierten Mengen und niedrigeren Papierfestigkeiten resultierte. In Abb. 67 wird deutlich, dass durch den hohen Elektrolytgehalt im Wasser 55°dH die Unterschiede in der Adsorption zwischen den Stärken geringer wurden. Mit zunehmendem Elektrolytgehalt (Wasser 55°dH) unterschieden sich die Zetapotentiale zwischen den Stärken kaum (Abschnitt 4.2.1, Tabelle 4), so dass sich deshalb die Adsorptionsschichten ebenfalls kaum unterschieden. Die Festigkeiten von Laborblättern (Abb. 68) zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Stärken bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PEI.

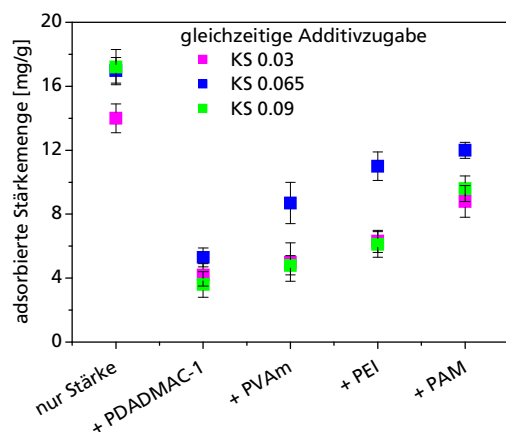


Abb. 65 Adsorptionsmengen von katKS (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

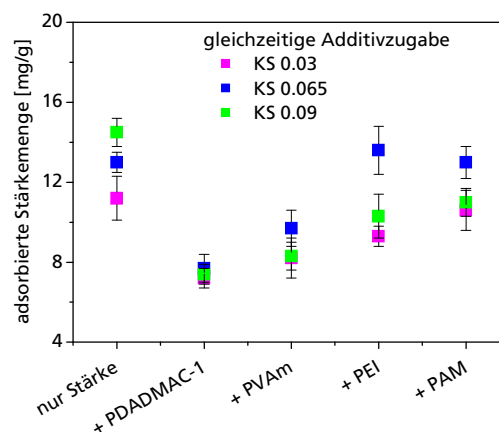


Abb. 66 Adsorptionsmengen von katKS (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

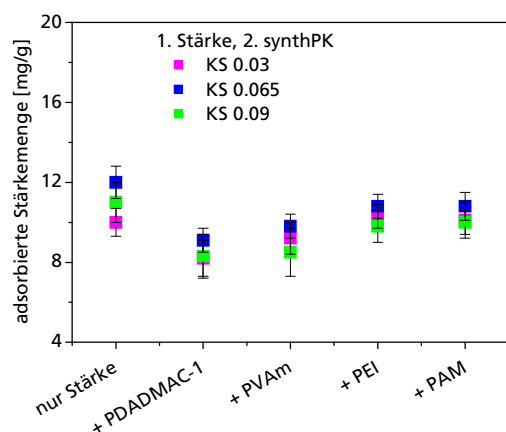


Abb. 67 Adsorptionsmengen von katKS an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

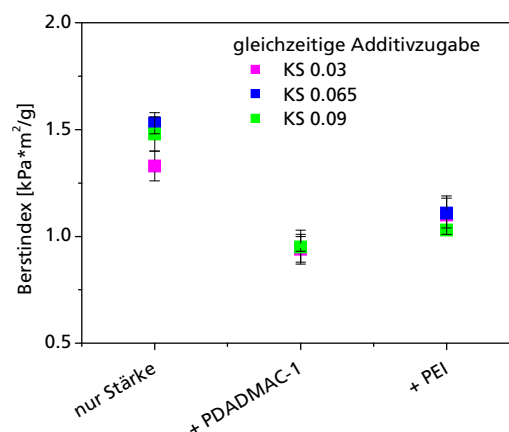


Abb. 68 Berstindex vom Papier mit SEK nach Zugabe von katKS (200 µg/ml) und gleichzeitiger Zugabe von PDADMAC-1 bzw. PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

Dies könnte mit den geringeren Verweilzeiten bei der Laborblattherstellung zusammenhängen, so dass die synthetischen Polykationen nicht ausreichend Zeit hatten in unterschiedlicher Ausprägung die Stärkederivate zu verdrängen. Somit scheint die Abhängigkeit bezüglich des DS-Wertes und der wechselseitigen Beeinflussung mit synthetischen Polykationen für die Praxis irrelevant zu sein. Die allgemeine Feststellung, dass eine Reduzierung der Festigkeiten nach Zugabe der synthetischen Polykationen stattfindet ist für kationische Stärken mit unterschiedlichem DS-Wert gültig.

5.3.4.3. Einfluss der synthetischen Polykationen unter Berücksichtigung des Amylopektingehaltes der Kartoffelstärken

Neben der Stärkeart und dem DS-Wert war der Einfluss des Amylopektingehaltes der kationischen Kartoffelstärkederivate von Interesse. Dazu wurde das Adsorptionsverhalten von KS 0.065 (ca. 70-80 % Amylopektin) mit der APKS 0.065 (>95 % Amylopektin) verglichen.

Sowohl bei alleiniger Anwesenheit des kationischen Stärkederivates in der Faserstoffsuspension, als auch bei der Anwesenheit von synthetischen Polykationen, waren die Adsorptionsmengen von APKS 0.065 geringer als von KS 0.065, wie in Abb. 69, Abb. 70 und Abb. 71 dargestellt. Bisher zeigte sich die Abhängigkeit, dass mit steigender Ladungsdichte des synthetischen Polykations die Stärkeadsorption signifikant abnahm. Bei den Dosierungen mit APKS 0.065 war diese Abhängigkeit nicht signifikant und insbesondere im Wasser 55°dH nicht vorhanden. Es kristallisierte sich jedoch heraus, dass im Wasser 18°dH die Abnahme der Stärkeadsorption nach PAM Zugabe deutlich geringer war als bei den anderen synthetischen Polykationen. Tendenziell adsorbierte durch die Anwesenheit der synthetischen Polykationen weniger hochmolekulare Stärke bei APKS 0.065 als bei KS 0.065 (Abb. 117 im Anhang I und Abb. 127 im Anhang II).

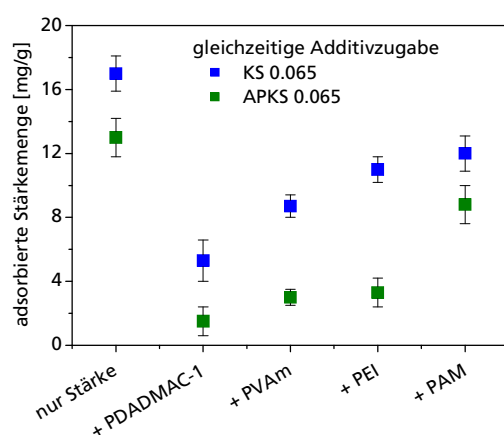


Abb. 69 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

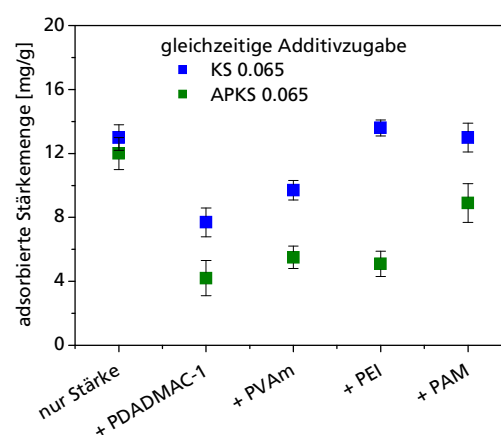


Abb. 70 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

Die Adsorptionsergebnisse machen deutlich, dass sich der erhöhte Amylopektingehalt von APKS 0.065 ungünstig auf die Stabilität der Adsorptionsschicht gegenüber synthetischen Polykationen auswirkt. Da sich die mittleren Molmassen der Stärken kaum unterschieden gab es diesbezüglich keinen Einfluss auf die Adsorptionsschichtdicke. Folglich müsste das Fehlen linearer Amylosepolysaccharide in der Adsorptionsschicht für die verringerte Adsorption von APKS verantwortlich gewesen sein. Das natürliche Amylose:Amylopektin-Verhältnis ist also für die Stärkeadsorption [8] und die Stabilität der Adsorptionsschicht an der Faser am günstigsten. Die Papierfestigkeiten aus Abb. 72 ergaben das gleiche Bild wie in Abschnitt 5.3.4.1. Die höchsten Festigkeiten konnten

nach PDADMAC-1 Zugabe ermittelt werden und die Niedrigsten nach PAM Zugabe. Ebenso waren die Ergebnisse bezüglich des Aschegehaltes und Formationsindex in Abb. 73 und Abb. 74 identisch mit denen in Abschnitt 5.3.4.1.

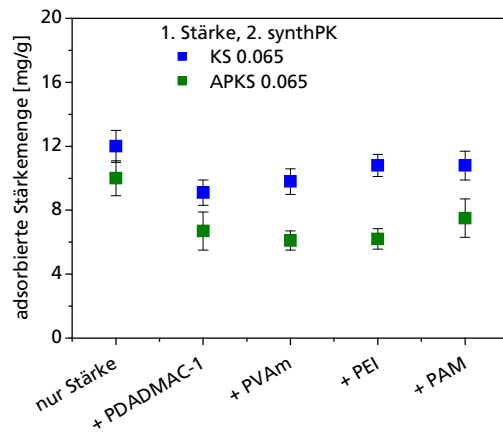


Abb. 71 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

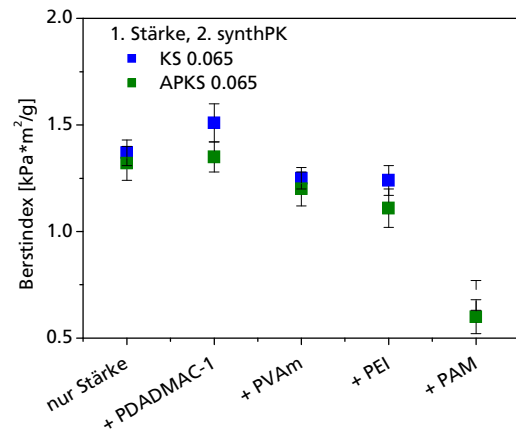


Abb. 72 Berstindex vom Papier mit SEK nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

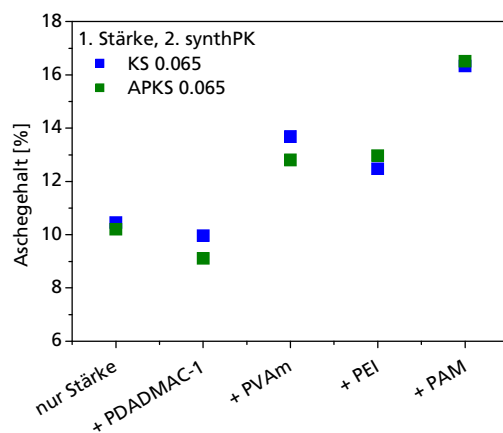


Abb. 73 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

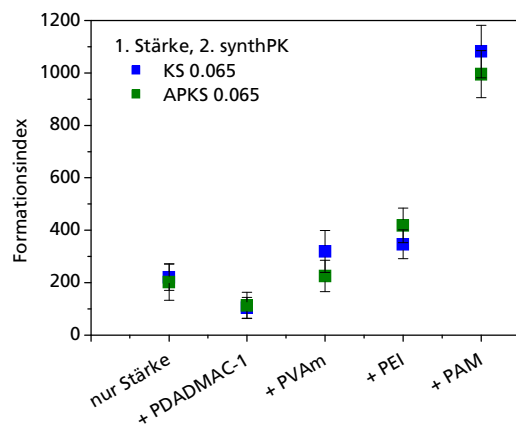


Abb. 74 Formationsindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH

5.4. Wechselwirkungen zwischen kationischer Stärke und anionischen Störstoffen und die Auswirkungen auf die Papiereigenschaften

Die Interaktion zwischen anionischen Störstoffen und kationischen Additiven kann vielfältige Auswirkungen auf die Papierqualität haben. Um die Wechselwirkungen mit kationischer Stärke beschreiben zu können, wurden mit anionischem Ligninsulfonat (LS) und Carboxymethylcellulose

(CMC) zwei praxisrelevante Modellstörstoffe ausgewählt. Adsorptionsuntersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, da irreversible und nicht quantifizierbare Flockenbildungen zwischen der kationischen Stärke und den anionischen Störstoffen auftraten. Deshalb wurden Untersuchungen bezüglich der Flockenbildung in faserstofffreien Lösungen durchgeführt. Anhand der Erkenntnisse bezüglich der Wechselwirkungen der untersuchten Komponenten untereinander sollten Korrelationen zu den Papiereigenschaften ermöglicht werden. Gegenstand der Untersuchungen war es außerdem, die Kinetik der Flockenbildung zu untersuchen. Die Konzentration der kationischen Stärken betrug in allen Versuchen 200 µg/ml und die der synthetischen Polykationen 30 µg/ml. Der Einfluss der beiden Modellwässer wurde untersucht sowie die Abhängigkeit zur Störstoffmenge im Konzentrationsbereich von 50 bis 500 µg/ml.

5.4.1. Kinetik der Flockenbildung

Beim Aufeinandertreffen der kationischen Stärke mit den anionischen Störstoffen bildeten sich Polyelektrolytkomplexe (PEC), die zu größeren Flocken aggregierten und deshalb eine Trübung in der Lösung verursachten. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Trübungsentwicklung in Lösungen zeitabhängig ist. Die Trübung wurde indirekt anhand der Transmission (Lichtdurchlässigkeit) der Lösungen bestimmt. Je geringer die Transmission, desto höher ist die Trübung der Lösung.

Unabhängig von der Dosierreihenfolge entwickelte sich nach der Mischung beider Komponenten die Trübung bis zum Erreichen eines Maximalwertes. In Abb. 75 sind die zeitabhängigen Transmissionskurven von Lösungen mit KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (200 µg/ml) unter Berücksichtigung der Wasserqualität dargestellt. Im Wasser 18°dH war die Transmission unabhängig vom Störstoff deutlich niedriger als im Wasser 55°dH. Dass ein steigender Elektrolytgehalt die maximale Trübung reduziert, wurde von Gärdlund et al. beschrieben [122]. Die geringere Trübung im Wasser 55°dH wurde verursacht durch eine geringere Menge und Größe der Flocken. Dies konnte mit dem Digitalmikroskop bestätigt werden (Abschnitt 5.4.2, Abb. 87 und Abb. 90). Der erhöhte Salzgehalt im Wasser 55°dH verringerte die sekundäre Aggregation der PEC.

Generell setzte die Flockenbildung sofort ein, war zu Beginn am intensivsten und wurde mit zunehmender Dauer schwächer. Vom Störstoff abhängig war die Zeit bis zum Erreichen des Trübungsmaximums. Mit LS dauerte es ca. 15 Minuten und mit CMC ca. 2,5 Minuten bevor das Trübungsmaximum erreicht wurde. In Abb. 76 ist die Kinetik der Flockenbildung in Abhängigkeit zur eingesetzten Störstoffmenge dargestellt.

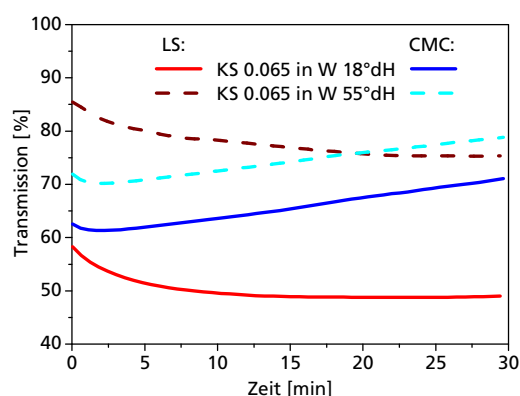


Abb. 75 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH und 55°dH

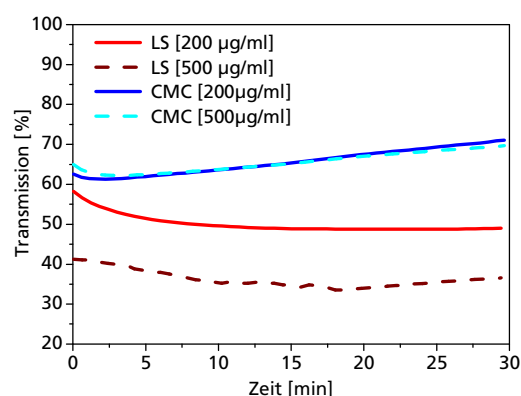


Abb. 76 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (200 bzw. 500 µg/ml) in Wasser 18°dH

Der Verlauf der zeitabhängigen Transmission war für beide Störstoffkonzentrationen (200 µg/ml und 500 µg/ml) vergleichbar (Abb. 76), denn das Trübungsmaximum wurde unabhängig von der Störstoffmenge nach der gleichen Zeit erreicht. Ein höherer CMC-Gehalt führte zu keiner weiteren Verringerung der Transmission, wohingegen ein höherer LS-Gehalt die Transmission signifikant verringerte. Die Erklärung dafür hängt mit dem Zetapotential der Polyelektrolytkomplexe zusammen und wird in Abschnitt 5.4.2 diskutiert. Die Trübung im Plateau blieb in den Lösungen mit LS stabil, mit Ausnahme der Lösung mit APKS 0.065, bei der ein leichter Anstieg der Transmission sichtbar wurde (Abb. 77). In der Lösung mit CMC stiegen die Transmissionswerte nach kurzer Zeit linear an, da mit fortlaufender Zeit die größeren Stärke-CMC-Flocken sedimentierten.

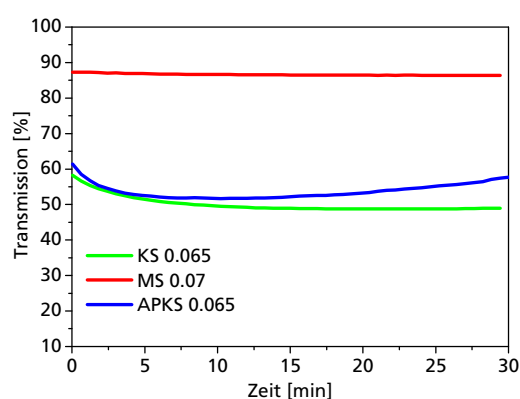


Abb. 77 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

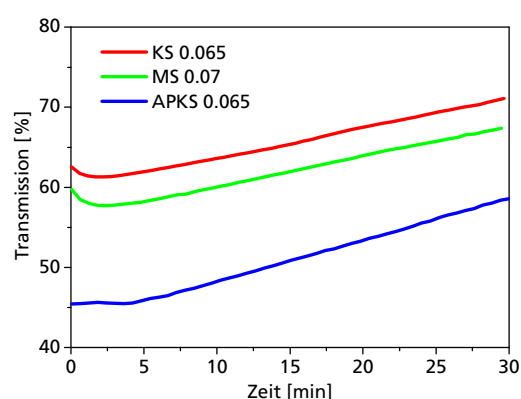


Abb. 78 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

Die dargestellten Ergebnisse (Abb. 75 bis Abb. 78) zeigen, dass die Dauer bis zum Erreichen des Plateaus unabhängig von der Wasserqualität, der Störstoffmenge und der verwendeten kationischen Stärke war, aber abhängig von der Art des Störstoffes.

Die zeitliche Entwicklung der Trübung war charakteristisch für die untersuchten Modellsysteme zwischen kationischen Stärken und den Störstoffen LS und CMC. Die kinetischen Betrachtungen machen deutlich, dass die Flockenbildung permanenten Veränderungen unterliegt und deshalb alle weiteren Messungen immer nach definierten Zeitabständen durchgeführt werden mussten. Es ist davon auszugehen, dass zum Zeitpunkt des Trübungsmaximums eine stabile Situation in der Lösung zu erwarten ist und deshalb wurden alle weiteren Untersuchungen mit LS nach 15 Minuten und mit CMC nach 2,5 Minuten gestartet. Die Varianz der Trübungswerte zu den genannten Zeitpunkten (im Plateau) ist geringer als zu anderen Zeitpunkten und somit sind die Messungen mit der geringsten Fehlerbehaftung verbunden. Diese Zeiten lagen im Rahmen der üblichen Verweilzeiten von Additiven im „Wet End“ Bereich, so dass die verwendeten Wartezeiten praxisrelevant waren.

5.4.2. Flockenbildung der kationischen Stärken

Das Verhalten kationischer Stärke bei Anwesenheit der anionischen Störstoffe LS und CMC wurde anhand konzentrationsabhängiger (bezogen auf die Störstoffmenge) Transmissionskurven verglichen. Außerdem durchgeführt wurden Untersuchungen der PEC mittels DLS und ELS, die Bestimmung der Flockengröße mittels Laserlichtbeugung und die visuelle Betrachtung der Flocken mit einem Digitalmikroskop. Alle Messungen wurden nach den in Abschnitt 5.4.1 ermittelten Wartezeiten durchgeführt.

Flockenbildung der kationischen Stärken mit LS

Abb. 79 zeigt die Transmissionskurven der kationischen Stärken in Wasser 18°dH mit steigendem LS-Gehalt. Ergänzend sind in Abb. 80 die Zetapotentiale der PEC abgebildet. Die Flockenbildung zwischen MS 0.07 und LS verlief deutlich schwächer als mit den kationischen Kartoffelstärken. Außerdem zeigte sich, dass ab einer LS-Konzentration von 200 µg/ml ein höherer DS-Wert eine stärkere Trübung der Lösung verursachte. Bobacka et al. [14] beschrieben den gleichen Einfluss des DS-Wertes bei der Flockung von einer undefinierten Mischung gelöster und kolloidaler Störstoffe mit kationischen Stärken. Der unterschiedliche Amylopektingehalt zwischen KS 0.065 und APKS 0.065 hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Trübung. Das Zetapotential der PEC sank mit zunehmendem LS-Gehalt. Ab einem LS-Gehalt von 500 µg/ml war bei allen Stärken der maximale Trübungswert erreicht und die PEC waren ladungsneutral. Bei KS 0.065 lag der Transmissionswert um etwa 40 % niedriger als bei MS 0.07 und KS 0.03. Sobald die PEC ladungsneutral sind, existieren keine repulsiven Kräfte zwischen den PEC und die Anziehung aufgrund von Van-der-Vaals-Kräften wird begünstigt (DLVO-Theorie, Abschnitt 2.2.2.1). Vanerek et al. [13] stellten fest, dass das Zetapotential von PEC und Flocken identisch ist.

Mittels DLS (Abb. 81; Abb. 140 im Anhang V und Tabelle 20 im Anhang III) und Laserlichtbeugung (Abb. 82 und Tabelle 23 im Anhang IV) konnten die gebildeten kolloidalen PEC und Flocken getrennt voneinander analysiert werden. In Abb. 136 und Abb. 137 (Anhang V) ist der An-

stieg der Partikelgrößen durch die PEC-Bildung am Beispiel von KS 0.065 mit LS dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die hohe Transmission bei MS 0.07 mit LS auf eine geringe Flockengröße und eine höhere Anzahl an kolloidalen PEC zurückzuführen war. Die Partikelgrößenverteilungen aus Abb. 82 zeigten, dass die gebildeten Flocken mit den Kartoffelstärken (zwischen 1,4-3,5 μm) wesentlich größer waren als mit MS 0.07 (ca. 0,1 μm). Mikroskopische Aufnahmen (Abb. 87 und Abb. 88) konnten dies bestätigen. Bei Betrachtung der Aufnahmen wurde deutlich, dass die Flocken eine sphärische Form besaßen und dadurch gute Voraussetzungen für die Auswertung der Daten aus der Laserlichtbeugung gegeben waren. Es ist davon auszugehen, dass die PEC ebenfalls eine sphärische Form besaßen und dies wiederum optimale Bedingungen für die dynamische Lichtstreuung bedeutete.

Der Amylopektingehalt hatte keinen Einfluss auf die Größe der Flocken (Tabelle 23 im Anhang IV). In Tabelle 17 sind die Transmissionswerte von den Lösungen mit kationischer Stärke vor und nach Filtration mit 1,2 μm Ausschlussgrenze aufgelistet. Ein Anstieg der Transmission deutete auf eine erfolgreiche Abtrennung der Flocken größer als 1,2 μm hin. Nach der Filtration der Lösung mit MS 0.07 stieg die Transmission lediglich um ca. 3 % an, weil nur eine geringe Menge an Flocken gebildet wurde. Bei den Stärken KS 0.09 und APKS 0.065 gab es den größten Anteil an Flocken (Transmissionsveränderung > 40 %). Die Veränderungen betrugen bei KS 0.03 ca. 15 % und bei KS 0.065 ca. 28 %.

Die Erkenntnisse aus Tabelle 17 und die mittleren Partikelgrößen der Flocken (Tabelle 23 im Anhang IV) bestätigten, dass mit zunehmendem DS-Wert mehr und größere Flocken gebildet wurden. Bei den Stärken KS 0.065, KS 0.09 und MS 0.07 waren die Partikelgrößen der PEC größer als die der anderen Stärken (Abb. 81, Abb. 140 im Anhang V). Es konnte aber kein Zusammenhang zwischen der Größe der PEC und der resultierenden Flockenbildung gefunden werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Flocken größer und die Anzahl an kolloidalen PEC kleiner wurden bei kationischen Kartoffelstärken im Vergleich zu kationischen Maisstärken. Mit steigendem DS-Wert verdeutlichte sich diese Tendenz.

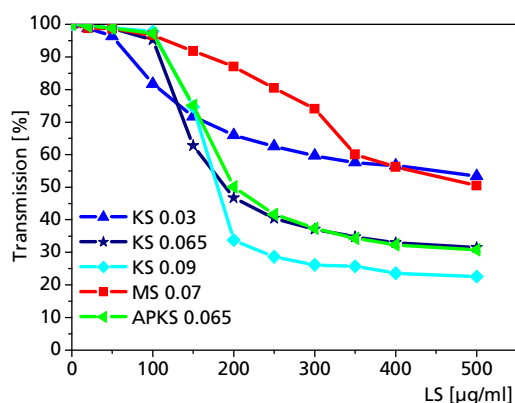


Abb. 79 Transmissionskurven von katSt (200 $\mu\text{g/ml}$) infolge der Flockenbildung mit LS in Wasser 18°dH

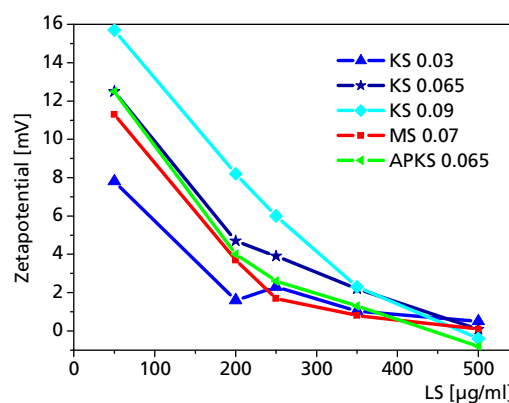


Abb. 80 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 $\mu\text{g/ml}$) und LS in Wasser 18°dH

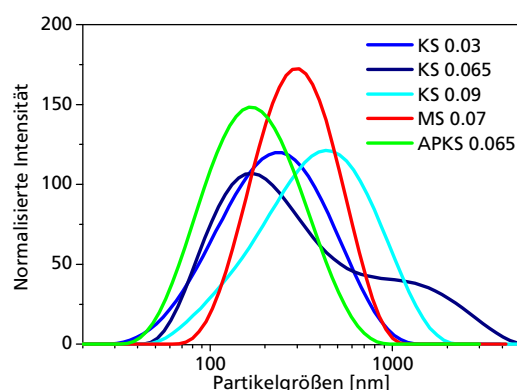


Abb. 81 Partikelgrößenverteilungen mittels DLS der PEC zwischen katSt und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

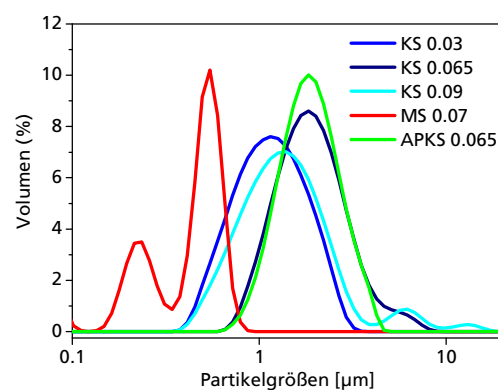


Abb. 82 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen katSt und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

Tabelle 17 Transmissionswerte der Lösungen mit katSt (200 µg/ml) und LS (200 µg/ml) vor und nach Filtration (1.2 µm)

Filtration	KS 0.03	KS 0.065	KS 0.09	APKS 0.065	MS 0.07
T _{vorF} [%]	66,0	46,7	33,7	50,1	87,0
T _{nachF} [%]	77,7	65,0	59,9	84,4	89,6
Veränderung [%]	15,0	28,1	43,7	40,6	2,9

Flockenbildung der kationischen Stärken mit CMC

In Abb. 83 sind die Transmissionskurven der kationischen Stärken mit CMC dargestellt. Das Trübungsmaximum wurde bei allen Stärken bereits ab einer CMC-Menge von 50 µg/ml erreicht und die Transmissionswerte blieben nach weiterer CMC-Zugabe weitestgehend stabil. Die Ursache für die rasche Trübungsbildung und die gleichbleibende Trübung konnte anhand der Zetapotentiale der PEC erklärt werden, denn bereits nach Zugabe von ca. 80 µg/ml CMC waren die PEC ladungsneutral (Abb. 84). Damit konnte erklärt werden, warum sich die Trübung nach weiterer CMC Zugabe nicht wesentlich veränderte. Bei KS 0.03 entwickelte sich die Trübung zwar ebenso schnell wie bei den anderen Stärken, allerdings lag das Trübungsmaximum auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Die drei kationischen Stärken mit mittlerem DS-Wert (KS 0.065, APKS 0.065 und MS 0.07) unterschieden sich nicht signifikant. Die höchste Trübung entstand bei KS 0.09.

In Abb. 138 und Abb. 139 (Anhang V) ist die Vergrößerung der Partikelgrößen durch die PEC-Bildung am Beispiel von KS 0.065 mit CMC dargestellt. Die gebildeten PEC waren mit CMC deutlich größer als mit LS (Abb. 136 und Abb. 137 im Anhang V). In Abb. 85 sind die Intensitätsverteilungen der PEC gemessen mittels DLS und in Abb. 86 die Volumenverteilungen der Flocken gemessen mittels Laserlichtbeugung dargestellt. Mit KS 0.03 war die Trübung am geringsten, weil sich kleinere Flocken (1,7 µm) im Vergleich zu den anderen Stärken (zwischen 3,1-5,8 µm) bildeten (Tabelle 23 im Anhang IV). Aus den Partikelgrößenverteilungen gemessen mittels DLS (Abb. 85 und Abb. 141 im Anhang V) und den kumulierten Partikelgrößen (Tabelle 21 im Anhang III) wurde ersichtlich, dass mit KS 0.03 verhältnismäßig mehr kleinere PEC entstanden. Die Transmissionswerte nach Filtration (Tabelle 18) zeigten, dass aber bei allen kationischen Stärken nur ge-

ringe Mengen an PEC gebildet wurden, denn es wurde keine nennenswerte Trübung nach der Abtrennung der Flocken bestimmt. Eine große PEC Anzahl hätte stattdessen, wie bei den PEC mit LS zu sehen ist (Tabelle 17), eine messbare Trübung verursacht.

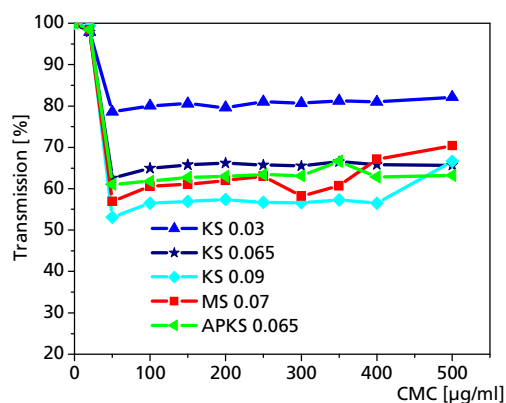


Abb. 83 Transmissionskurven von katSt (200 µg/ml) infolge der Flockenbildung mit CMC in Wasser 18°dH

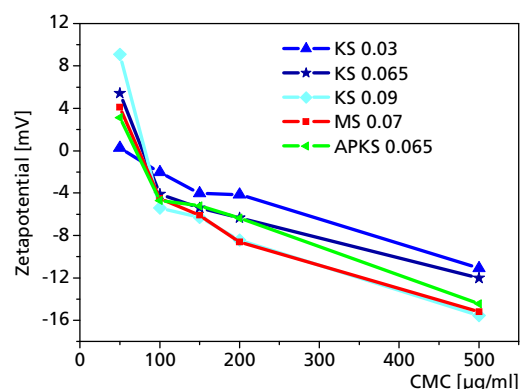


Abb. 84 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC in Wasser 18°dH

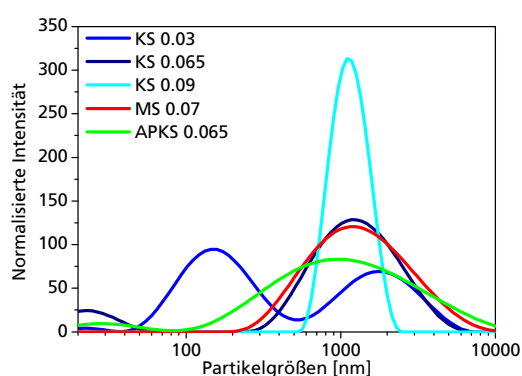


Abb. 85 Partikelgrößenverteilungen mittels DLS der PEC zwischen katSt und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

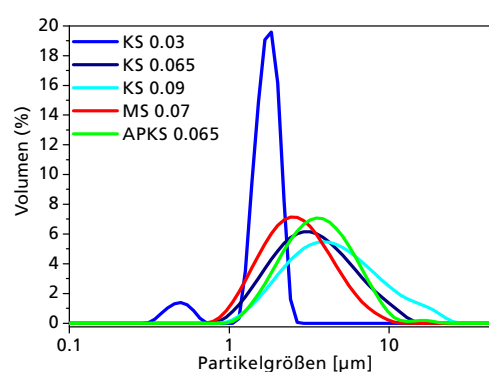


Abb. 86 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen katSt und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

Tabelle 18 Transmissionswerte der Lösungen mit katSt (0.02 %) und CMC (0.02 %) vor und nach Filtration (1.2 µm)

Filtration	KS 0.03	KS 0.065	KS 0.09	APKS 0.065	MS 0.07
T _{vorF} [%]	79,6	66,1	57,4	63,0	62,0
T _{nachF} [%]	92,4	96,1	98,4	96,0	96,2
Veränderung [%]	13,8	31,1	41,6	34,4	35,5

Aus den Ergebnissen mittels Laserlichtbeugung (Abb. 86, Tabelle 23 im Anhang IV) ergaben sich folgende Abhängigkeiten: Mit steigendem DS wurden die Flocken mit CMC größer. Die Flocken der Maisstärke MS 0.07 waren geringfügig kleiner als die der Kartoffelstärke mit gleichem DS (KS 0.065). Der Amylopektiningehalt hatte keinen Einfluss auf die Größe der Flocken.

Vergleich der Flockenbildung zwischen LS und CMC

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit LS und CMC zeigte, dass die gebildeten PEC und Flocken mit CMC größer als mit LS waren. Dies war sehr wahrscheinlich bedingt durch die höhere mittlere Molmasse des CMC. Der mengenmäßige Anteil an PEC war in den Lösungen mit CMC deutlich geringer als mit LS, weil nach der Filtration verhältnismäßig weniger Trübung vorlag im Vergleich zu den Lösungen mit LS. Das größere Zetapotential vom CMC war verantwortlich für die wesentlich schnellere Umladung der PEC und Flocken als mit LS. Mit beiden Störstoffen zeigte sich, dass je höher der DS der Stärke war, desto größer waren die gebildeten Flocken. Der Amylopektingehalt hatte bei beiden Störstoffen keinen signifikanten Einfluss. Die Flocken von MS 0.07 mit CMC waren erheblich größer als mit LS. Aus den mikroskopischen Aufnahmen (Abb. 89 und Abb. 90) wurde außerdem ersichtlich, dass der Anteil an unregelmäßig geformten Flocken mit CMC größer und die relative Anzahl der Flocken geringer war.

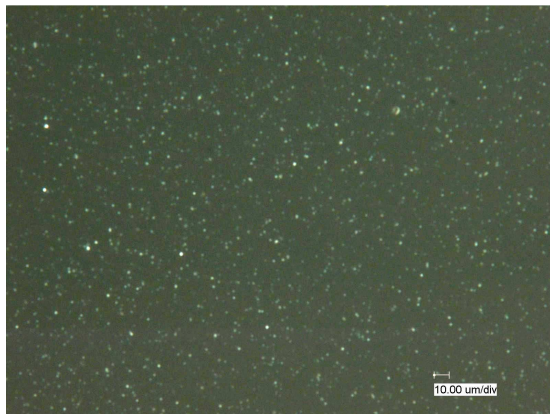


Abb. 87 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH



Abb. 88 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen MS 0.07 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

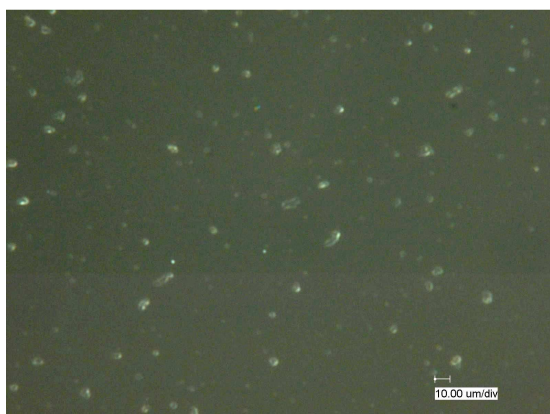


Abb. 89 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH

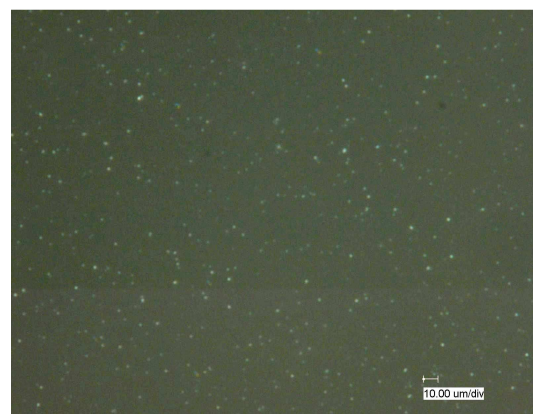


Abb. 90 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 55°dH

5.4.3. Einfluss von synthetischen Polykationen auf die Flockenbildung

Mittels der beschriebenen Methoden konnten Zusammenhänge zwischen Trübungswert und den Partikeleigenschaften der gebildeten Flocken beschrieben werden (Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2).

Diese Erkenntnisse bildeten die Basis für weiterreichende Untersuchungen, bei denen es um den zusätzlichen Einfluss von synthetischen Polykationen ging.

Hochgeladene synthetische Polykationen mit geringer Molmasse werden verwendet, um den Einfluss von Störstoffen im „Wet End“ zu eliminieren. Zusätzlich zur kationischen Stärke (200 µg/ml) wurde PDADMAC-1 bzw. PVAm in einer Konzentration von 30 µg/ml zugegeben. Die Dosierreihenfolge hatte keinen Einfluss auf die Flockenbildung.

In Abb. 91 ist die Trübungskinetik der Flockenbildung zwischen KS 0.065 und LS bzw. CMC bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PVAm dargestellt. Das Trübungsmaximum entwickelte sich trotz des synthetischen Polykations nach den ermittelten Wartezeiten wie ohne dessen Anwesenheit (Abschnitt 5.4.1). Allerdings trat die Flockenbildung mit LS bzw. CMC erst mit höherem Störstoffanteil auf, da die Anwesenheit der synthetischen Polykationen für ein höheres Zetapotential der PEC verantwortlich war. (Abb. 92 bis Abb. 94). Bei geringeren Störstoffmengen befanden sich somit überwiegend kolloidale PEC in der Lösung, so dass diese ladungsstabilisiert die Flockenbildung verhinderten. Bei den Transmissionkurven mit LS existierte bei 500 µg/ml LS kein Trübungsmaximum, weil das Zetapotential der PEC oberhalb von 4 mV lag, so dass erst bei höheren LS-Gehalten mit dem Trübungsmaximum zu rechnen war. Doppelt so viel CMC (100 µg/ml) wurde benötigt, um ladungsneutrale PEC und das Trübungsmaximum zu erhalten. Das Trübungsmaximum war mit beiden Störstoffen allerdings größer durch die Anwesenheit von synthetischen Polykationen. Es bestätigte sich, dass die maximale Trübung erst erreicht wird, wenn die PEC ladungsneutral bzw. anionisch sind. In Abb. 95 (mit LS) und Abb. 96 (mit CMC) sind die Partikelgrößenverteilungen der Flocken gemessen mittels Laserlichtbeugung dargestellt.

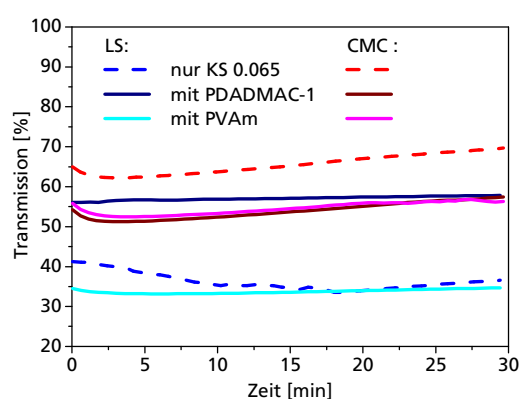


Abb. 91 Kinetik der Trübung infolge der Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (500 µg/ml) bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

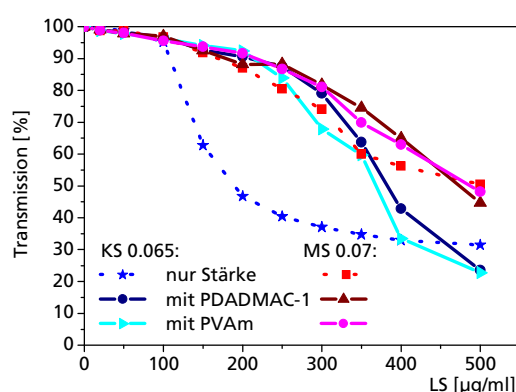


Abb. 92 Transmissionskurven infolge der Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und LS bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

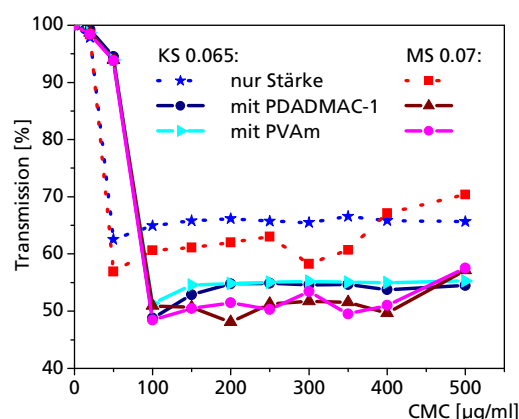


Abb. 93 Transmissionskurven infolge der Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

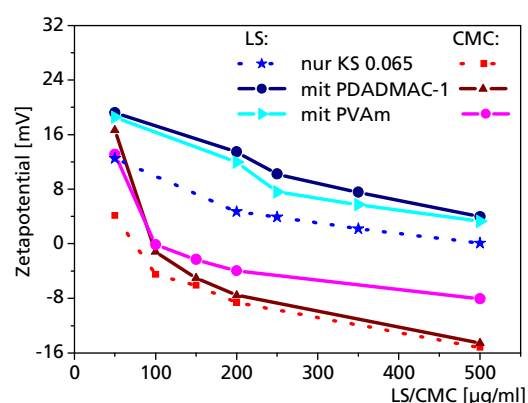


Abb. 94 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 µg/ml) und LS bzw. CMC bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

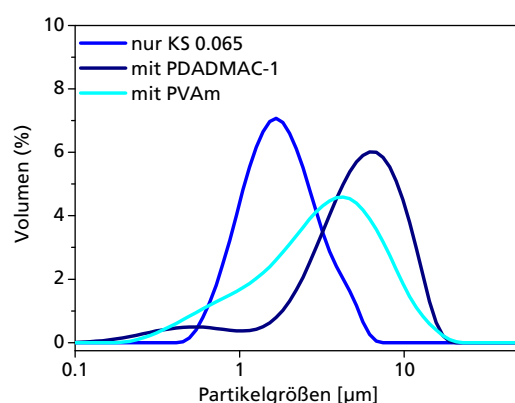


Abb. 95 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

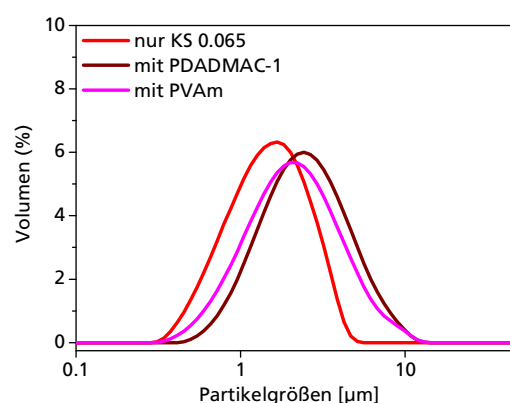


Abb. 96 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

Durch die Zugabe von synthetischen Polykationen verdoppelten bis verdreifachten sich die Flockengrößen mit beiden Störstoffen (Tabelle 24 im Anhang IV). Mit PDADMAC-1 Zugabe waren die Flocken verhältnismäßig größer als mit PVAm. Bedingt durch die hohe kationische Ladungsdichte der synthetischen Polykationen konnten mehr Störstoffe komplexiert werden, so dass es zu einer Zunahme der Flockengröße kam. Dies erklärte außerdem das höhere Trübungsmaximum durch die Anwesenheit der synthetischen Polykationen bei größeren Störstoffmengen. Die Aufnahmen mit dem Digitalmikroskop bestätigten die Ergebnisse aus der Laserlichtbeugung (CMC: Abb. 97 und Abb. 98; LS: Abb. 99 und Abb. 100). Je größer die Flocken wurden, desto unregelmäßig geformter wurden diese, und sphärische Flocken waren nur unter den Kleinen zu finden. Aus den Partikelgrößenverteilungen (LS: Abb. 142 und Abb. 143 im Anhang V, CMC: Abb. 144 und Abb. 145 im Anhang V) und den kumulierten Partikelgrößen der PEC (Tabelle 22 im

Anhang III) mittels DLS wurde ersichtlich, dass diese auch durch die Anwesenheit der synthetischen Polykationen größer wurden.

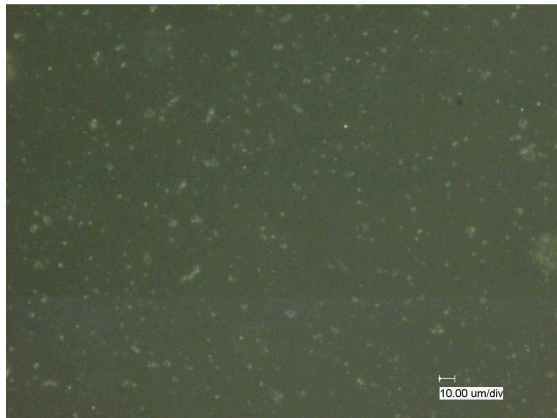


Abb. 97 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

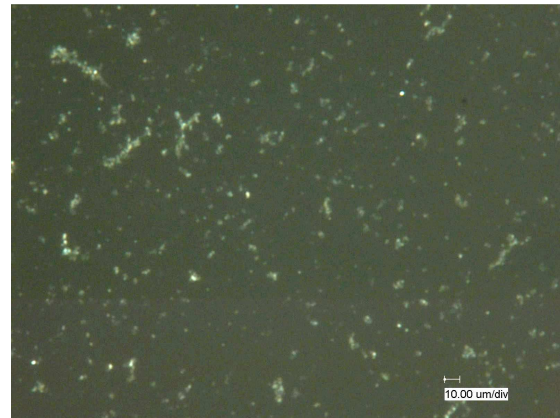


Abb. 98 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

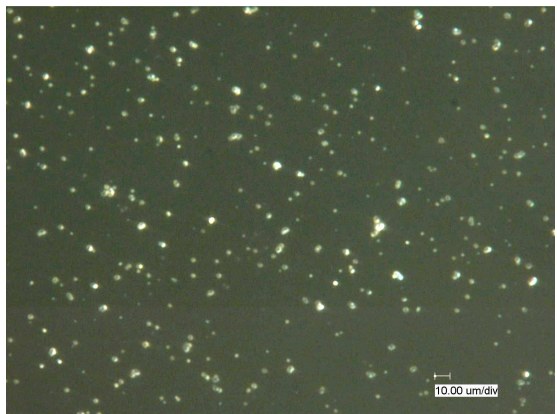


Abb. 99 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

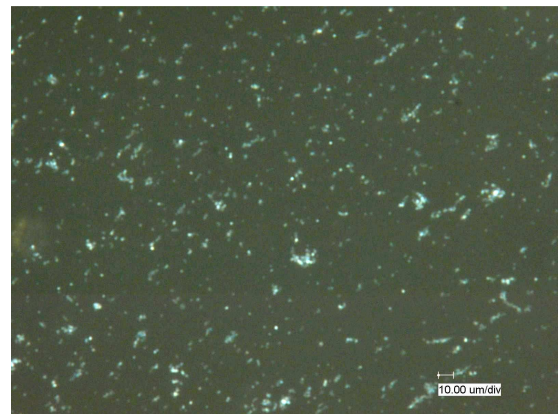


Abb. 100 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

5.4.4. Auswirkungen auf die Papierqualität durch die Anwesenheit von anionischen Störstoffen

Die Komplex- und Flockenbildung zwischen kationischen Stärken und anionischen Störstoffen in zellstofffreiem System ließ sich mittels Turbidimetrie und Partikelanalysenmethoden charakterisieren. Es bestand nun das Interesse, mit gezielten Laborblattbildungsversuchen die Erkenntnisse aus den Komplex- und Flockenbildungen auf die Papiereigenschaften zu übertragen. Der Eintrag an Ligninsulfonat in das Papier konnte gut anhand der Weißgradreduzierung beim Papier deutlich gemacht werden (Abb. 101). Die Retention der gelben Stärke-LS-Flocken reduzierte die Weiße des Papiers, wohingegen die farblosen Flocken mit CMC keine Veränderung des Weißgrades

hervorriefen. Trotz der geringen Flockenbildung zwischen MS 0.07 und LS wurde der Weißgrad nahezu gleich stark reduziert im Vergleich zum Einsatz mit den kationischen Kartoffelstärken. MS 0.07 bildete mit LS hauptsächlich gelöste PEC und demgegenüber bildete KS 0.065 mit LS überwiegend Flocken (Abschnitt 5.4.2). Demzufolge muss der Eintrag von Ligninsulfonat ins Papier über zwei Mechanismen erfolgen: 1. Retention von Flocken (KS 0.065 + LS), 2. Adsorption von Polyelektrolytkomplexen (MS 0.07 + LS). Deshalb zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Stärken bezüglich des Weißgrades, obwohl eindeutige Unterschiede bei der Flockenbildung beschrieben werden konnten.

In Abb. 102 sind die Weißgrade und Aschegehalte des Papiers bei einer LS-Konzentration von 500 µg/ml mit und ohne PDADMAC-1 dargestellt. Der Aschegehalt nach MS 0.07-Zugabe war im Vergleich zur Applikation von KS 0.065 und APKS 0.065 geringer und der Weißgrad etwas höher. Die Zugabe von PDADMAC-1 verbesserte den Aschegehalt bei den Blättern mit MS 0.07 um ca. 1,7 %. Bei den Blättern mit APKS 0.065 erhöhte sich der Weißgrad, aber die Ascheretention blieb unverändert.

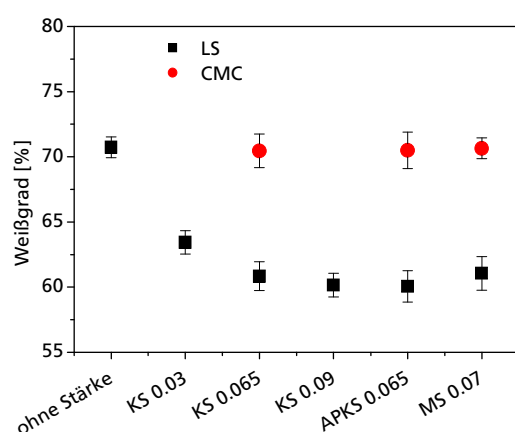


Abb. 101 Weißgrad nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

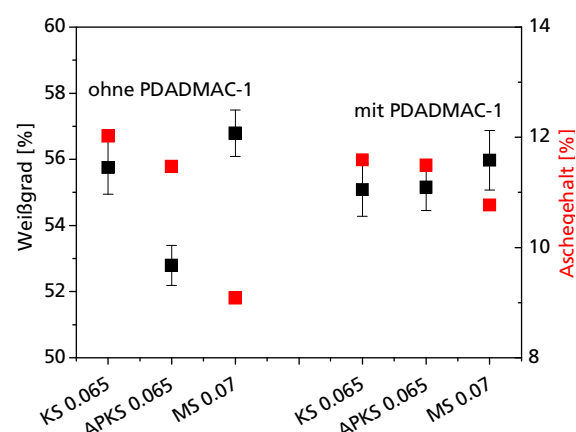


Abb. 102 Weißgrad und Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS (500 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

In Abb. 103 ist zu erkennen, dass die Zugabe von LS bzw. CMC zum Modellwasser eine Steigerung der Papierfestigkeit bewirkte. Dabei war die Festigkeitssteigerung mit CMC deutlich höher als mit LS. Zwischen den eingesetzten kationischen Stärken existierte kein signifikanter Unterschied bei den Papierfestigkeiten. Ein Synergismus konnte ebenfalls bei der Ascheretention beobachtet werden (Abb. 104). Erstaunlich war in diesem Zusammenhang, dass die Festigkeiten trotz erhöhtem Aschegehalt stiegen, weshalb der Einfluss der beiden anionischen Modellstörstoffe im untersuchten Faserstoffsystem keinesfalls als negativ zu beurteilen war. Die Erhöhung des Aschegehaltes war unabhängig vom verwendeten Modellstörstoff gleich groß. Die Adsorption der Störstoffe an die Füllstoffe verbessert die Dispergierung in der Faserstoffsuspension, denn

dadurch erhöht sich das anionische Zetapotential. Die höhere anionische Oberflächenladung begünstigt die nachfolgende Adsorption der kationischen Stärken an die Füllstoffe. Es ist anzunehmen, dass sich Multischichten aus anionischen LS-Adsorptionsschichten und kationischen Stärkeadsorptionsschichten bilden. Eriksson et al. [99] beschrieben die festigkeitssteigernde Wirkung von Multischichten aus anionischen und kationischen Additiven. Nylund et al. [130] beschrieben die Adsorption von gelösten und kolloidalen Störstoffen an Kaolin und eine Verbesserung der Dispergierbarkeit der Suspension. Grundsätzlich war der Aschegehalt der Laborblätter nach MS 0.07-Zugabe niedriger als nach Zugabe von katKS. Die Ergebnisse aus Abb. 102 und Abb. 104 bestätigten, dass mit der kationischen Maisstärke MS 0.07 grundsätzlich eine geringere Ascheretention zu erwarten ist.

In Abb. 105 (mit CMC) und Abb. 106 (mit LS) sind die Festigkeitsänderungen nach zusätzlicher Dosierung von PDADMAC-1 dargestellt, wobei die Zugabe des PDADMAC-1 vor der Stärke erfolgte. Im CMC-haltigen Modellwasser (200 µg/ml) stieg der Bruchkraftindex der Papiere nach PDADMAC-1 Zugabe an. Mit MS 0.07 (6,9 Nm/g) war der Anstieg größer als mit KS 0.065 (5 Nm/g). Im Modellwasser mit hohem LS-Gehalt (500 µg/ml) konnte kein signifikanter Anstieg der Papierfestigkeit gefunden werden.

Aufgrund der Vielzahl von Einflussfaktoren war es nicht möglich, korrelierte Aussagen zwischen den Papiereigenschaften und den Ergebnissen aus Turbidimetrie und Partikelgrößenanalyse herzustellen. Denn neben der Flockenbildung zwischen Additiv und Störstoff existierte bei der Papierherstellung zusätzlich die Flockenbildung der Füll- und Faserstoffe. Hinzu kommt das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der PEC und der in Lösung frei vorliegenden Additive.

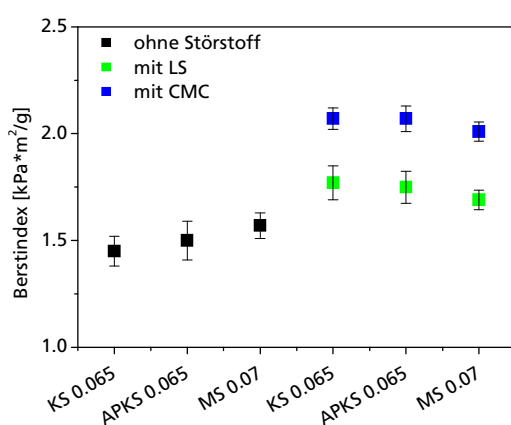


Abb. 103 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

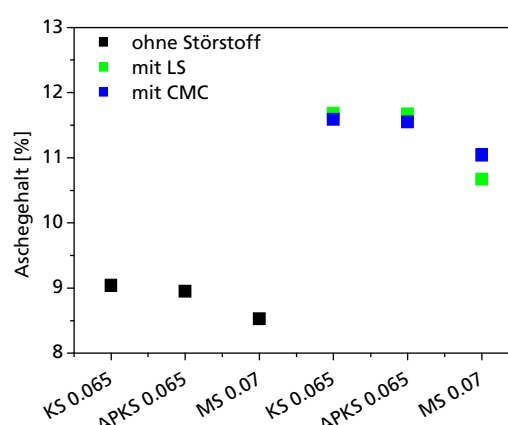


Abb. 104 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

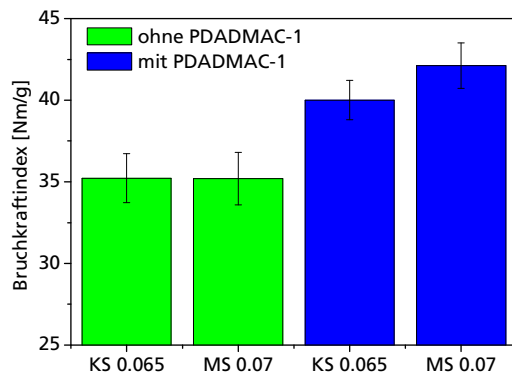


Abb. 105 Bruchkraftindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von CMC (200 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

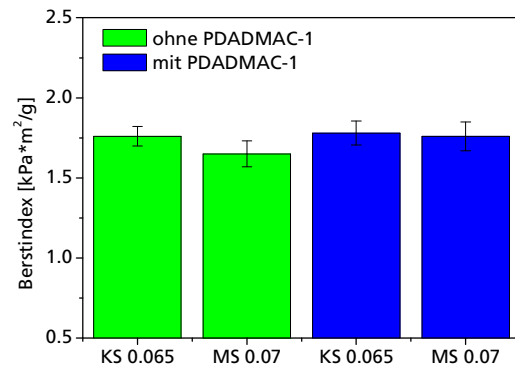


Abb. 106 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS (500 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

5.5. Übertragung von Dosierempfehlungen auf den Technikumsmaßstab

Eine Vielzahl von Laborblattbildungen ermöglichte es, das aus den Adsorptions- und Flockenbildungsuntersuchungen erlangte Wissen praxisnah zu überprüfen. Prozessbedingte Einflussgrößen aus dem Bereich der Strömungsmechanik (Scherung, Turbulenzen und Todvolumina) durch Pumpen, Drucksortierer und der allgemeinen Maschinengeschwindigkeit konnten bislang nicht berücksichtigt werden. Die auf die Papierbahn wirkenden Kräfte in der Siebpartie und die Trocknung in der Pressen- und Trockenpartie erzeugten deutlich veränderte Bedingungen im Vergleich zu den Laborblattbildungen. Ausgewählte Dosierempfehlungen sollten auf einer Technikumpapiermaschine im Pilotmaßstab getestet werden, um die ermittelten Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen auf Praxisrelevanz zu testen. Die initiale Stärkekonzentration lag bei 2 % bezogen auf TS Faserstoff (200 µg/ml). Die Zugabemengen der synthetischen Polykationen betrugen 4 µg/ml und orientierten sich an den Empfehlungen der entsprechenden Produktdatenblätter. Der Technikumsversuch sollte möglichst praxisnah sein, so dass die Zugabe der synthetischen Polykationen verringert und die Blattbildung ausschließlich im Wasser 55°dH durchgeführt wurde. In Abb. 107 sind die Berstindices des Papiers nach Zugabe von KS 0.065 bzw. MS 0.07 mit und ohne synthetisches Polykation dargestellt. Die Festigkeiten waren nach MS 0.07-Zugabe geringfügig höher als nach KS 0.065-Zugabe und die Anwesenheit von PAM bzw. PEI verschlechterte den Berstindex deutlich. Den niedrigsten Berstindex hatte das Papier nach PEI-Zugabe. Die höheren Festigkeiten mit MS 0.07 waren auch bei den Laborblattbildungsversuchen (Abb. 35 im Abschnitt 5.1.2) zu sehen. Ebenso führte die Zugabe der synthetischen Polykationen auch zu einer Verschlechterung der Papierfestigkeiten (Abb. 62 im Abschnitt 5.3.4.1). Anzumerken ist jedoch, dass die Verschlechterung der Papierfestigkeiten sehr wahrscheinlich nicht durch die Beeinflussung der Stärkeadsorption zu Stande kam, sondern durch die erhöhte Ascheretention (Abb. 110). In Abschnitt 5.3.1 wurde beschrieben, dass die Zugabemengen der synthetischen Polykationen oberhalb von 10 µg/ml liegen mussten, damit es zu einer Beeinflussung der Stär-

keadsorption kommt. Außerdem wurden die synthetischen Polykationen erst kurz vor dem Stoffauflauf zugegeben, so dass die Verweilzeit nur wenige Sekunden betrug. Die Aschegehalte waren mit KS 0.065 grundsätzlich höher als mit MS 0.07 (Abb. 110). Die Aussage bezüglich der unterschiedlichen Ascheretention zwischen MS 0.07 und KS 0.065 war somit eindeutig praxisrelevant. Erstaunlicherweise waren die Aschegehalte nach PAM- bzw. PEI-Applikation kaum unterschiedlich. Bei den Laborblattbildungsversuchen (Abb. 63 im Abschnitt 5.3.4.1) wurde ein deutlich höherer Aschegehalt bei den Blättern mit PAM gefunden. Dies war jedoch sehr wahrscheinlich auf die höheren Zugabemengen an synthetischen Polykationen bei den Laborblattbildungsversuchen zurückzuführen, wodurch die Unterschiede stärker sichtbar wurden.

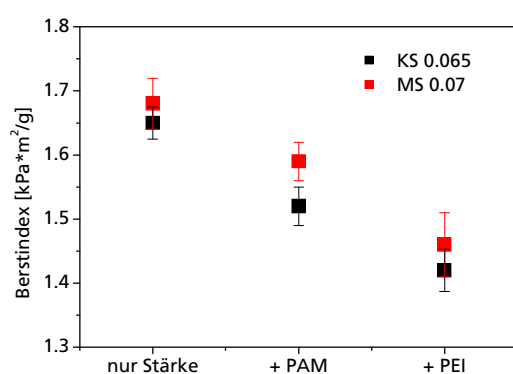


Abb. 107 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) mit und ohne Zugabe von PAM bzw. PEI (3 µg/ml) in Wasser 55°dH

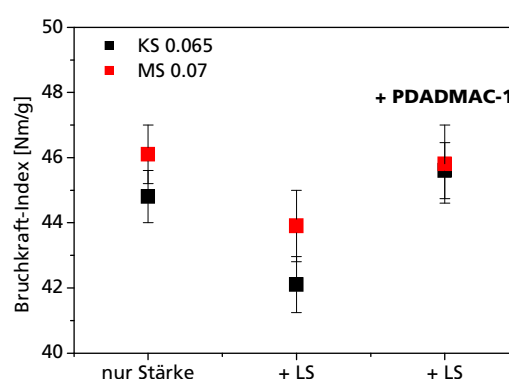


Abb. 108 Bruchkraft-Index nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) mit und ohne Zugabe von PDADMAC-1 (3 µg/ml) mit LS (400 µg/ml) in Wasser 18°dH

Die Herstellung von Papier im LS-haltigen Modellwasser wurde in Wasser 18°dH durchgeführt, um den Fokus verstärkt auf die LS-Belastung zu legen.

Mit der Zugabe von hohen LS-Mengen (400 µg/ml) sank der Bruchkraftindex des Papiers deutlich (Abb. 108). Die Zugabe von PDADMAC-1 (3 µg/ml) vor der Stärkedosierung unterdrückte den Einfluss des LS, so dass die Festigkeit auf dem Niveau der alleinigen Stärkezugabe blieb. Außerdem gab es nach der PDADMAC-1 Zugabe keinen signifikanten Unterschied zwischen den Papieren mit MS 0.07 und KS 0.065. Bei den Laborblattbildungen zeigte sich ein anderes Bild. Die Papierfestigkeiten nach alleiniger Stärkezugabe stiegen dort durch die Anwesenheit von LS signifikant an (Abb. 103 im Abschnitt 5.4.4). Außerdem blieben die Papierfestigkeiten unabhängig von einer zusätzlichen PDADMAC-1-Zugabe unverändert (Abb. 106 im Abschnitt 5.4.4). Demnach konnte durch die Anwesenheit von LS doch ein störender Einfluss auf die Papiereigenschaften im praxisnahen System nachgewiesen werden. Der Einsatz von PDADMAC-1 verbesserte die Festigkeiten signifikant und fungierte also erfolgreich als Störstofffänger. Es ist aber davon auszugehen, dass der Festigkeitsabfall durch LS auf eine Zerstörung der Multischichten durch die technologisch bedingte Scherung (Drucksortierer) zustande kam. Das Entwässerungsverhalten nach MS 0.07- bzw. KS 0.065-Zugabe unterschieden sich nicht signifikant (Abb. 109). Allerdings verbesserte sich die Entwässerungsrate durch die Zugabe der synthetischen Polykationen erheblich. Es

konnte aber kein signifikanter Unterschied zwischen den Faserstoffsuspensionen mit PAM bzw. PEI ausfindig gemacht werden. Die grundsätzliche Verbesserung bei der Entwässerung durch die Zugabe synthetischer Polykationen korrelierte mit den Ergebnissen aus den Laborblattbildungen (Abb. 147 im Anhang V). Allerdings vollzog sich dort die Entwässerung nach zusätzlicher PAM-Zugabe deutlich schneller als mit PEI.

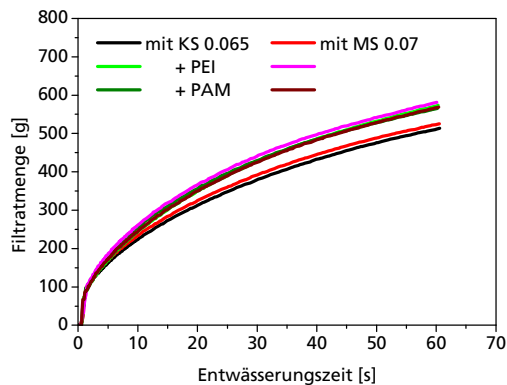


Abb. 109 Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspension nach katSt Zugabe (200 µg/ml) und mit bzw. ohne PEI oder PAM (3 µg/ml) in Wasser 55°dH

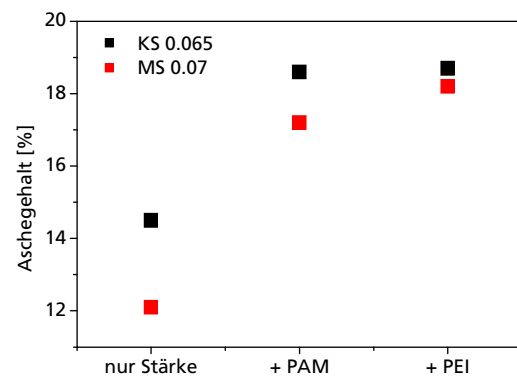


Abb. 110 Aschegehalt nach Zugabe von KS 0.065 bzw. MS 0.07 (200 µg/ml) mit und ohne PEI bzw. PAM (3 µg/ml) in Wasser 55°dH

6. Zusammenfassung

In der Papierproduktion wird eine große Variation an Rohstoffen und Hilfsmitteln eingesetzt. Um die gewünschten Papierfestigkeiten zu erreichen, verwendet man kationische Stärkederivate. Die Applikation weiterer synthetischer Additive, die Anreicherung von Störstoffen im Prozesswasser und die Verschlechterung der Faserstoffe durch häufiges Recyclen erschwert es, die geforderten Papiereigenschaften zu erreichen. Bislang fehlten spezifische Untersuchungen mit kationischen Stärken, bei denen die physikochemischen Einflüsse anderer Additive und anionischer Störstoffe unter praxisrelevanten Bedingungen analysiert wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das veränderte Adsorptionsverhalten von kationischen Stärken bei Anwesenheit von synthetischen Polykationen mit Bezug auf die resultierenden Papiereigenschaften untersucht. Die Betrachtung von Flocken- und PEC-Bildungen mit anionischen Störstoffen in faserstofffreien Lösungen und der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Papiereigenschaften war ebenfalls Gegenstand der Arbeit. Die Praxisrelevanz der ermittelten Zusammenhänge konnte mit der Berücksichtigung von wesentlichen Prozessparametern (Salzgehalt, Dosierreihenfolge und Faserstoffart) und anhand ausgesuchter Versuchsreihen an einer Technikumpapiermaschine geprüft werden. In Tabelle 19 ist eine Zusammenstellung der wichtigsten positiven und negativen Einflussfaktoren auf die Stärkeadsorption und Papiereigenschaften dargestellt.

Verwendete Labormethoden

Bei der Bestimmung der adsorbierten Stärkemengen wurde eine am Fraunhofer IAP entwickelte Methode zur indirekten Quantifizierung mittels GPC-MALLS angewandt [60]. Mit dieser Methode war es außerdem möglich, die molekulare Zusammensetzung der adsorbierten Stärke zu bestimmen. Die gleichzeitige Anwesenheit von synthetischen Polykationen bei den Versuchen hatte keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Methode, da von einer vollständigen Adsorption dieser an die Faser ausgegangen werden konnte.

Die Wechselwirkungen zwischen kationischen Stärken und anionischen Störstoffen konnten mittels turbidimetrischen Messungen sowie mit Hilfe von Partikelanalysenmethoden charakterisiert werden. Mikroskopische Aufnahmen bestätigten die Ergebnisse visuell.

Adsorptionsverhalten an Füll- und Faserstoffen

Alle verwendeten kationischen Stärken adsorbierten im Wasser 18°dH am SEK in geringeren Mengen als am SFZ. Im Wasser 55°dH war das Adsorptionsverhalten komplett umgekehrt. Aufgrund des gestiegenen Zetapotentials des Kaolins und der höheren Gesamtladung des SEK wurde die Stärkeadsorption trotz hoher Salzfracht nur geringfügig verringert.

Die Adsorptionsergebnisse korrelierten mit den Ergebnissen aus den Laborblattbildungen. Die Festigkeiten der Laborblätter mit SEK waren unabhängig vom Modellwasser geblieben, wohingegen die Laborblätter mit SFZ im Wasser 55°dH eine Festigkeitsverschlechterung zeigten.

Adsorptionsverhalten der verwendeten kationischen Stärken ohne synthetischen Polykationen und Auswirkungen auf die Papiereigenschaften

Die Adsorptionsmengen und Papierfestigkeiten waren mit kationischer Maisstärke (MS 0.07) verhältnismäßig höher als mit kationischer Kartoffelstärke (KS 0.065). Lediglich der Aschegehalt war mit MS 0.07 deutlich geringer als mit KS 0.065.

Mit steigendem DS der kationischen Kartoffelstärken erhöhten sich die Adsorptionsmengen an beiden Faserstoffen im Wasser 18°dH. Im Wasser 55°dH gab es keinen signifikanten Unterschied. Die Papierfestigkeit mit KS 0.03 war geringer als bei den anderen Stärken. Je höher der DS-Wert der Stärke war, desto geringer war der Aschegehalt der Blätter. Ein hoher Amylopektingehalt führte zu signifikant niedrigeren Adsorptionsmengen und geringeren Papierfestigkeiten im Vergleich zu einem natürlichen Amylopektingehalt (KS 0.065). Diese Abhängigkeit zeigte sich in beiden Faserstoffsyste men und Modellwässern.

Adsorptionsverhalten der verwendeten kationischen Stärken mit synthetischen Polykationen und Auswirkungen auf die Papiereigenschaften

Grundsätzlich konnte eine Verringerung der Stärkeadsorption festgestellt werden, sobald synthetische Polykationen in der Faserstoffsuspension enthalten waren. Diese war abhängig von der Molmasse und Ladungsdichte des Polykations und von der Dosiermenge und -reihenfolge der Additive. Es konnte gezeigt werden, dass je geringer die Molmasse eines PDADMAC war, desto geringer reduzierte sich die Stärkeadsorption. Je höher die Ladungsdichte des synthetischen Polykations war, desto stärker und schneller verringerte sich die adsorbierte Stärkemenge. Die unterschiedlichen partikulären Strukturen der synthetischen Polykationen (PEI: vernetzt; PAM: linear, PVAm: linear, PDADMAC: linear) führten zu keinem feststellbaren Einfluss. Des Weiteren wurden die Adsorptionsmengen der Stärke mit Verringerung der Zugabemenge an PDADMAC weniger beeinflusst. Die Stärkeadsorption und Papierfestigkeit war höher, wenn die kationische Stärke vor dem synthetischen Polykation zur Faserstoffsuspension gegeben wurde im Vergleich zur gleichzeitigen Applikation. Entwässerungsgeschwindigkeit, Aschegehalt und Formationsindex stiegen mit Zugabe von synthetischen Polykationen an.

Grundsätzlich war die Stärkeadsorption an SEK höher als an SFZ, sobald synthetische Polykationen in der Fasersuspension enthalten waren. In der SEK-Suspension verlief die Verdrängung der bereits adsorbierten Stärke etwas langsamer als in der SFZ-Suspension. Mit der Erhöhung der initialen Stärkekonzentration ($>100 \mu\text{g/ml}$) stieg der Anteil von schwächer gebundenen Stärkepolysacchariden in der Adsorptionsschicht. Die Adsorption der kationischen Kartoffelstärke mit mittlerem DS (DS 0,065) und natürlichem Amylopektingehalt wurde durch die Anwesenheit von synthetischen Polykationen am geringsten beeinflusst.

Die Zusammenhänge aus den Adsorptionsuntersuchungen mit verschiedenen Stärke/Polykation-Kombinationen konnten nicht in Korrelation mit den Papierfestigkeiten gebracht werden. Durch die Zugabe der synthetischen Polykationen veränderte sich die Flockenbildung und Füllstoffretention, so dass Aschegehalt und Formationsindex einen signifikanten Einfluss auf die Papierfestigkeit hatten.

Einfluss anionischer Störstoffe auf die Flockenbildung mit kationischen Stärken und auf die Papiereigenschaften

Die Trübung infolge der Flockenbildung zwischen kationischen Stärken und anionischen Störstoffen entwickelte sich zeitabhängig bis zum Erreichen eines Trübungsmaximums. Mit CMC wurde dieser Zustand bereits nach 2,5 Minuten erreicht, mit LS dauerte es ca. 15 Minuten. Der kinetische Verlauf der Trübung war charakteristisch für die Störstoffe und unabhängig von der verwendeten Stärke, der Wasserqualität und der Störstoffmenge.

Das Trübungsmaximum hingegen veränderte sich mit zunehmendem Störstoffgehalt bis ein Plateauwert erreicht wurde. Sowohl bei LS als auch bei CMC zeigte sich, dass je höher der DS-Wert der Stärken war, desto größer wurde die Trübung und desto größer waren die gebildeten Flocken. Der Amylopektinengehalt zeigte keinen Einfluss. Die Trübung mit der Maisstärke war mit LS deutlich schwächer im Vergleich zu den Kartoffelstärken. Die Trübung infolge der Flockenbildung mit CMC war schwächer als mit LS und die Unterschiede zwischen den Stärken nicht so signifikant. Die Zugabe von synthetischen Polykationen (PDADMAC-1 und PVAm) führte dazu, dass das Trübungsmaximum mit beiden Störstoffen erst bei höheren Mengen erreicht wurde.

Mittels Partikelgrößenanalytik und mikroskopischer Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass die Trübung der Lösung mit Größe, Menge und Ladung der Flocken korrelierte. Außerdem wurde sichtbar, dass die Flocken mit CMC und nach der Zugabe von synthetischem Polykation unregelmäßigere Formen im Vergleich zu den sphärischen Formen mit LS besaßen.

Bei der Blattbildung bewirkte die Anwesenheit von LS im Modellwasser eine Reduzierung des Weißgrades, eine Steigerung des Aschegehaltes und der Papierfestigkeit. Verhältnismäßig gleiche Aschegehalte, aber höhere Festigkeiten entstanden mit CMC. Durch die Zugabe von synthetischen Polykationen konnte keine verbesserte Papierfestigkeit im störstoffhaltigen Modellwasser erreicht werden.

Praxisrelevanz der Ergebnisse

Eine Korrelation zwischen adsorbierter Stärkemenge und resultierender Festigkeit konnte aufgrund der komplexen Einflussfaktoren nicht in allen Fällen bewiesen werden.

Ferner war es möglich, andere Papiereigenschaften wie z.B. Aschegehalt und Formation einzubeziehen und erweiterte Aussagen zu Synergismen und Antagonisten in kationischen Mehrkomponentensystemen zu ermöglichen.

Der Technikumsversuch bot die Möglichkeit, die gewonnenen Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen auf Praxisrelevanz zu überprüfen. Es konnte bestätigt werden, dass die Zugabe von geringen Mengen an synthetischem Polykation negative Auswirkungen auf die Papierfestigkeiten hatten. Im LS-haltigen Modellwasser verringerte sich die Festigkeit, konnte aber mit der Applikation von synthetischen Polykationen erhöht werden. Dies stand im Widerspruch zu den Ergebnissen aus den Laborblattbildungsversuchen. Die Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit infolge von der Dosierung synthetischer Polykationen konnte indes bestätigt werden. Höhere Aschegehalte nach Zugabe von synthetischen Polykationen und geringere nach Zugabe von kationischer Maisstärke zeigten sich auch bei den Papieren aus dem Technikumsversuch.

Tabelle 19 Zusammenstellung von positiven und negativen Einflüssen auf die Stärkeadsorption und Papiereigenschaften

Stärke	Einflussfaktor	Abnahme	Eigenschaften	Zunahme
MS	/		Stärkeadsorption	+++
	synthPK	--		
KS	/			++
	synthPK	-		
APKS	synthPK	--		
katSt	SEK/ FS ^{W 55°dH}			+
MS	/		Papierfestigkeit	+++
KS	/			++
APKS	/			+
	synthPK	-		
katSt	SFZ			+
	SEK/ FS	-		
	LS/ CMC	Technikum -		+ Laborblattbildung
MS	/	--	Aschegehalt	
KS/ APKS	/			+
	PAM			+++
katSt	PVAm/ PEI			++
	PDADMAC	-		
	LS/ CMC			++
katSt	/	-	Entwässerung	
	PAM			++
	PEI			+++
katSt	/		Formation	+
	PDADMAC			+
	PEI/ PVAm	-		
	PAM	--		

7. Ausblick

Die verwendete Adsorptionsmethode gestattete die spezifische Analyse von Adsorptionsvorgängen in Multikomponentensystemen bestehend aus zwei kationischen Additiven. Es war möglich, Aussagen bezüglich der Stabilität von Stärkeadsorptionsschichten zu machen und kinetische Betrachtungen bei der Stärkeverdrängung auf der Faseroberfläche durchzuführen. Der unterschiedliche Einfluss verschiedener synthetischer Polykationen auf das Adsorptionsverhalten der kationischen Stärken konnte gezeigt werden. Daraus folgten Erkenntnisse bezüglich der Abhängigkeiten zur Ladungsdichte, zur Molmasse sowie zur Dosiermenge des synthetischen Polykations und zur Dosierreihenfolge beider Additive.

Die Anwendung der GPC-MALLS begrenzte das Untersuchungsspektrum auf die kationischen Additive. Die Berücksichtigung von anionischen Additiven bei den Adsorptionsuntersuchungen war wegen der undefinierbaren und irreversiblen Flockenbildung zwischen anionischen und kationischen Additiven nicht möglich. Außerdem erlaubte die GPC-MALLS keine differenzierbare Betrachtung des Adsorptionsverhaltens der einzelnen kationischen Additive. Eine differenzierte Untersuchung der Adsorption der einzelnen kationischen Additive wäre durch die Anwendung der Kapillarelektrophorese denkbar. Hierfür müsste eine entsprechende Methodenentwicklung erfolgen. Diese analytische Methode stand für diese Arbeit aber nicht zur Verfügung. Weiterführende Methodenentwicklungen und Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens anionischer und kationischer Polyelektrolyte in komplexen Multikomponentensystemen würden einen weiteren Wissenszuwachs im Bereich der Additivwechselwirkungen bedeuten. Untersuchungen bezüglich der Stabilität der Stärkeadsorptionsschicht mittels QCM-D unter praxisrelevanten Bedingungen (Scherung, etc.) könnten ebenfalls interessante Ergebnisse liefern.

Mit den Untersuchungen bezüglich der Flockenbildungen zwischen anionischen Störstoffen und kationischen Stärken war es möglich neue Methoden zu etablieren und zur Charakterisierung der Wechselwirkungen zu verwenden. Es ist festzuhalten, dass die dargestellten Methoden zur Untersuchung einer Vielzahl weiterer Additiv-Störstoff-Kombinationen geeignet sind. Dadurch können spezifische Aufgabenstellungen, angelehnt an die tatsächliche Störstoffbelastung im Kreislaufwasser, für die Papierfabrik bearbeitet werden und einen nützlichen Wissenszuwachs ergeben. Außerdem könnten mittels QCM-D Analytik neue Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten der Polyelektrolytkomplexe mit anionischen Störstoffen ermittelt werden. Somit ließen sich die Zusammenhänge zwischen den Laborergebnissen bezüglich der PEC- und Flockenbildungen leichter mit den Papiereigenschaften verbinden.

Sowohl bei den Adsorptionsuntersuchungen als auch bei der Betrachtung der Störstoffwechselwirkungen würde die Berücksichtigung von strömungsmechanischen Parametern, wie beispielsweise die Scherung, weitere praxisrelevante Erkenntnisse liefern.

Die Komplexität der Papierherstellung, aufgrund der Vielzahl an Komponenten (Rohstoffe, Additive, etc.) und an prozessbedingten Parametern (Scherung, Wasserqualität), erschwert die Korrelation zwischen den Erkenntnissen aus den Laborversuchen und den resultierenden Papiereigenschaften. Die wechselseitige Beeinflussung zwischen den genannten Faktoren macht eine allgemein gültige Vorhersage bzw. Dosierempfehlung unmöglich.

Nichtsdestotrotz sind mit den Methoden spezifische Untersuchungen in ausgewählten Modellsystemen möglich und sinnvoll, um die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zu verstehen und die Anwendung der Additive zu erleichtern.

Mit diesen Erkenntnissen lassen sich bereits im Vorfeld einige Additivkombinationen ausgrenzen und positive Effekte in Sachen Zeit- und Kostenersparnis erzielen.

Die Förderung von Synergismen bezüglich der Papiereigenschaften bei kombinierter Additivapplikation ist nicht trivial, da neben Synergismen häufig auch Antagonismen auftreten. Als weiterer Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten wäre die Entwicklung neuartiger Stärkeadditive für die „Wet End“-Anwendung zu nennen. Neue und kostengünstige Verfahren zur Stärkederivatisierung und zur Modifizierung der partikulären Gestalt könnten die Möglichkeit bieten, positive Eigenschaften von verschiedenen Additivklassen zu kombinieren. Eine Stärke mit hydrophobiertem „Kern“, kombiniert mit kationisierten „Armen“, könnte eine geringere Wasseraufnahme und dadurch eine schnellere Entwässerbarkeit aufweisen. Liegt die Partikelgröße zusätzlich im unteren μm -Bereich, könnten die Wechselwirkungen mit der Faser auf zwei Wegen erfolgen: 1) filtrative Retention im Fasergefüge, 2) Elektrostatische Adsorption an die Faser. Dies könnte die Anfälligkeit gegenüber anionischen Störsubstanzen verringern und den Gebrauch zusätzlicher Störstofffänger reduzieren. Dadurch könnte der Einsatz der Additive auf eine geringe Anzahl begrenzt werden, so dass eine leichtere Applikation der Additive gewährleistet werden könnte und dadurch die Produktionskosten sinken würden.

Literatur

- [1] A. Pingel Keuth
Papierproduktion, Von Zellstoff zu Filtertüte, Schreibpapier,...
Chemie in unserer Zeit, 2005, 39, 402-409
- [2] N.N.
Papier Total – Informationen zu Geschichte, Herstellung und Rohstoffen
Verband Deutscher Papierfabriken e.V., April 2009
- [3] A.W. Stange, W.J. Auhorn
Maßgeschneiderte Leistungsprofile durch die flexible Struktur der Polyvinylamine
Wochenblatt für Papierfabrikation, 1999, 8, 511-518
- [4] R. Pelzer
Polyacrylamide (PAM) als Retentionsmittel
Das Papier, 2003, 10, 146-152
- [5] A.M. Springer
Fundamental strategy for control of retention and drainage on a modern paper machine
Papermakers Conference, TAPPI Proceedings, 1987, 137-140
- [6] N.K. Bhardwaj, S. Kumar, P.K. Bajpai
Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibres
Colloids and Surfaces A, 2005, 260, 245-250
- [7] J. Blechschmidt
Taschenbuch der Papiertechnik
Carl Hanser Verlag, 1. Auflage, 2009
- [8] M. Ulbrich
Untersuchung der Wechselwirkung kationischer Stärkederivate mit einem Cellulosefaserstoff
Dissertation, 2007, TU Berlin
- [9] E. Gruber, M. Köth, P. Müller, D. Nagel
Synergy effects of paper additives in the wet end section
Das Papier, 2000, 12, 196-199
- [10] E. Gruber, D. Nagel
Entwicklung von Mehrkomponentensystemen zur Steigerung der Trocken- und Nassfestigkeit von Papieren mit niedrigem Flächengewicht
Abschlußbericht INFOR-Projekt, 2000, Tu Darmstadt
- [11] M. Köth
Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen
Dissertation, 2001, TU Darmstadt

- [12] D. Glittenberg, J.-L. Hemmes, N.-O. Berg
Synergismen zwischen synthetischen Hilfsmitteln und kationischer Stärke
Wochenblatt für Papierfabrikation, 1993, 23/24, 1000-1007
- [13] A. Vanerek, T.G.M. van de Ven
Coacervate complex formation between cationic polyacrylamide and anionic sulfonated kraft lignin
Colloids and Surfaces A, 2006, 273, 55-62
- [14] V. Bobacka, D. Eklund
The influence of charge density of cationic starch on dissolved and colloidal material from peroxide bleached thermomechanical pulp
Colloids and Surfaces A, 1999, 152, 285-291
- [15] L. Wagberg, L. Odberg
The action of cationic polyelectrolytes used for the fixation of dissolved and colloidal substances
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1991, 3, 127-135
- [16] A. Sundberg, R. Ekman, B. Holmborn, K. Sundberg, J. Thornton
Interactions between dissolved and colloidal substances and a cationic fixing agent in mechanical pulp suspensions
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993, 1, 226-231
- [17] K.A.
Taschenbuch Papiertechnologie
Dr. Curt Haefner-Verlag, 9. Auflage, 2007
- [18] A. Swerin, L. Ödberg
Flocculation and floc strength in suspensions flocculated by retention aids
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993, 1, 141-147
- [19] M. Hubbe, F. Wang
Where to add retention aid: issues of time and shear
TAPPI Journal, 2002, 28-33, 1-10
- [20] J.C. Roberts
Paper Chemistry
Blackie Academic & Professional, 2. Auflage, 1996
- [21] A. Roschy
Einfluss und Wechselwirkungen von (hoch)kationischen, amylopektinreichen Stärkearten in bindemittelhaltigen Wet End Modellsystemen
Dissertation, 2003, TU Darmstadt
- [22] N.N.
Kennzahlen deutscher Zellstoff- und Papierfabriken
Verband deutscher Papierfabriken e.V., 2010
- [23] D. Klemm, B. Philip, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht
Comprehensive Cellulose Chemistry – Volume 1
Wiley-VCH, 1. Auflage, 1998

- [24] E. Sjöström
The origin of charge on cellulosic fibres
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1989, 4, 90-93
- [25] R.H. Marchessault, A. Sarko
X-Ray structure of polysaccharides
Advances in Carbohydrate Chemistry, 1967, 22, 421-481
- [26] O.Ellefsen, N. Noran
Formation and characteristics of the crystalline cellulose x modification of cellulose
Journal of Polymer Science, 1962, 58, 769-779
- [27] H.-P. Fink, D. Fanter, F. Loth
Röntgen-Weitwinkeluntersuchungen zur Phasenumwandlung bei der Alkalisierung der Cellulose
Acta Polymerica, 1982, 33, 241-245
- [28] H.-P. Fink, D. Fanter, B. Philipp
Röntgen-Weitwinkeluntersuchungen zur übermolekularen Struktur beim Cellulose-I-II-Phasenübergang
Acta Polymerica, 1985, 36, 1-8
- [29] A.A. Ibrahim, M.A. Yousef, S.A. El-Meadawy
Effect of beating on fibre crystallinity and physical properties of paper sheets
Journal of Islamic academy of science, 1989, 2, 295-298
- [30] J.W.S. Hearle
A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers
Journal of Polymer Science, 1985, 28, 432-435
- [31] D. Fengel, G. Wegener
Wood – Chemistry, ultrastructure, reactions
De Gruyter, 1. Auflage, 1989
- [32] H.-P. Fink, B. Philipp, C. Zschunke
Structural changes of LODP cellulose in the original and mercerized state during enzymatic hydrolysis
Acta Polymerica, 1992, 43, 270-274
- [33] H.P. Fink, E. Walenta
Röntgenbeugungsuntersuchungen zur übermolekularen Struktur von Cellulose im Verarbeitungsprozeß
Das Papier, 1994, 48, 739-748
- [34] D. Solberg
Adsorption kinetics of cationic polyacrylamides on cellulose fibres and its influence on fibre flocculation
Dissertation, 2003, KTH Stockholm

- [35] S. Radosta, B. Kettlitz, F. Schierbaum, C. Gernat
Studies on rye starch properties and modification
Part 2: Swelling and solubility behaviour of rye starch granules
Stärke/Starch, 1992, 44, 8-14
- [36] A. Becker, S.E. Hill, J.R. Mitchell
Relevance of amylose-lipid complexes to the behaviour of thermally processed starches
Stärke/Starch, 2001, 53, 121-130
- [37] James BeMiller, Roy Whistler
Starch – Chemistry and Technology
Elsevier, 3. Auflage, 2009
- [38] G. Tegge,
Stärke und Stärkederivate
Behr's Verlag, 3. Auflage, 2004
- [39] S. Hizukuri, Y. Takeda, M. Yasuda, A. Suzuki
Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes
Carbohydrate Research, 1981, 94, 205-213
- [40] S. H. Yoo, J. Jane
Molecular weights and gyration radius of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors
Carbohydrate Polymers, 2002, 49, 307-314
- [41] M.S. Karve, N.R. Kale
A spectrophotometric method for the determination of iodine binding capacity of starch and its components
Stärke/Starch, 1992, 44, 19-21
- [42] Z. Nikuni
Studies on starch granules
Stärke, 1978, 30, 105-111
- [43] D. French
Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules
Journal of the Japanese Society of Starch Science, 1972, 19, 8-25
- [44] J.P. Robin, C. Mercier, R. Charbonnniere, A. Guilbot
Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch
Cereal Chemistry, 1974, 51, 389-406
- [45] I. Hanashiro, J. Abe, S. Hizukuri
Molecular weights and gyration radius of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors
Carbohydrate Research, 1996, 283, 151-159

- [46] J. Jane, Y. Chen, L. Lee, A. McPherson, K. Wong, M. Radosavljevic, T. Kasemsuwan
Effects of amylopectin cranch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch
Cereal Chemistry, 1999, 76, 629-637
- [47] S. Hizukuri
Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules
Carbohydrate Research, 1985, 141, 295-306
- [48] D. Gallant, N. Bouchet, P.M. Baldwin
Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization
Carbohydrate Polymers, 1997, 32, 177-191
- [49] A. Imberty, A. Buleon, V. Tran, S. Péerez
Recent advances in knowledge of starch structure
Stärke, 1991, 43, 375-384
- [50] M. Gidley
Factors affecting the crystalline type (A---C) of native starches and model compounds: a rationalisation of observed effects in terms of polymorphic structures
Carbohydrate Research, 1987, 161, 301-304
- [51] W. Morrisison, R. Law, C. Snape
Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches
Journal of Cereal Science, 1993, 18, 107-109
- [52] R.M. Sandstedt
Photomicrographic studies of wheat starch. III. Enzymatic digestion and granule structure
Cereal Chemistry, 1955, 32, 17-47
- [53] T.L. Barsby, A.M. Donald, P.J. Frazier
Starch – Advances in structure and function
Royal Society of Chemistry, 2001, 1.Auflage
- [54] D. Glittenberg
Stärke – Ein wandlungsfähiger, nachwachsender Rohstoff für die Stärkeindustrie
Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001, 21/22, 1413-1420/1508-1517
- [55] N.N.
Zahlen & Fakten zur Stärkeindustrie, Ausgabe 2006
Fachverband der Stärke-Industrie e.V.
- [56] S. Radosta, W. Vorwerg, A. Ebert, A. Haji Begli, D. Grüll, M. Wastyn
Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatisation processes
Stärke/Starch, 2004, 56, 277-287
- [57] G. Hellweg, D. Bischoff, A. Rubo
Production of cationic starch ethers using an improved dry process
Stärke/Starch, 1992, 44, 69-74

- [58] M.C.F. Berckmans, D. Glittenberg, J.F. Hintermayer
Cationic crosslinked starches with stable and tailor-made viscosity
Patent: EP Pat. 1 061 086 A1, 2000
- [59] T. Vihervaara, H.H. Bruun, R. Backman, M. Paakkanen
The effect of different methods of cationization on the starch granule and its gelatinisation product
Stärke/Starch, 1990, 42, 64-68
- [60] M. Ulbrich, S. Radosta, W. Vorwerg
Method for quantitative and molecular characterisation of adsorbed starch polysaccharides on a papermaking pulp by SEC-MALLS and correlation with paper strength
Stärke/Starch, 2009, 61, 311-320
- [61] S. Radosta, M. Ulbrich, W. Vorwerg
Determination of the mass-specific distribution of the substituents in cationic starch derivatives
Stärke/Starch, 2010, 62, 294-301
- [62] W.-Y. Kuo, H.-M. Lai
Changes of property and morphology of cationic corn starch
Carbohydrate Polymers, 2007, 69, 544-553
- [63] B. Borchers, E. Möller
Optimierung des Kochprozesses von Stärke im Jet-Kocher für einen effektiveren Stärkeeinsatz bei der Papierherstellung
PTS-Forschungsbericht, www.ptspaper.de
- [64] J. A. Byars, G. F. Fanta, F. C. Felker
The effect of cooling conditions on jet-cooked normal corn starch
Carbohydrate Polymers, 2003, 54, 321-326
- [65] A. Becker, D. Glittenberg
Ein neues Konzept zur Festigkeitssteigerung, "Chart-Bi"
Das Papier, IPW, 2001/09, 46-50
- [66] T. Kahl,
Das Positek-Verfahren als Mittel zur Optimierung der Füllstoffretention
Wochenblatt für Papierfabrikation, 1997, 1, 8-11
- [67] F. Linhart, J. Melzer, H. Meixner
Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton
Patent, EP 0 975 837 B1, 2000
- [68] R. Dyllick-Brenzinger, H. Meixner, F. Linhart, D. Mönch, K.-D. Gerber, B. Dirks
Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton
Patent, DE 19627553 A1, 1998
- [69] O. Truppner, A. Esser
Synthetische Trockenverfestiger richtig kombiniert
Vortrag auf der 100. Zellcheming-Hauptversammlung, Wiesbaden 2005

- [70] A. Esser, M. Rübenacker, R. Lorz, W. Auhorn
Physiochemische Mechanismen bei der Störstoffbehandlung – Möglichkeiten und Grenzen der messtechnischen Erfassung
Das Papier, 2002, 1, 39-47
- [71] A. Hamann
Untersuchung des Ablagerungsverhaltens klebender Verunreinigungen bei der Papierherstellung aus Altpapier
Dissertation, 2003, TU Darmstadt
- [72] H. Zhang, H. Hu, Z. He, Y. Ni
Highly substituted cationic starch as an anionic trash catcher for high-yield pulp
Tappi Journal, 2009, n.A., 31-36
- [73] L. Wagberg, I. Asell
The action of cationic polymers in the fixation of dissolved and colloidal substances Part 2
Colloids and Surfaces A, 1995, 104, 169-184
- [74] A. Swerin, L. Ödberg
Preparation and some properties of the colloidal pitch fraction from a thermomechanical pulp
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993, 3, 298-301
- [75] N. Maximova, J. Laine, P. Stenius
Adsorption of lignin-cationic starch complexes on cellulose fibres and their effect on sheet properties
Paper and Timber, 2005, 87, 176-182
- [76] R. Pelton, L. Allen, H. Nugent
Novel dual-polymer retention aids for newsprint and groundwood specialties
Tappi Journal, 1981, 64, 89-92
- [77] B.K.G. Theng
Clay-Polymer interactions: Summary and perspectives
Clays and Clay Minerals, 1982, 30, 1-10
- [78] A.P. Ferris, J.P. Olivier
The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays
Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 51, 245-259
- [79] D. Stumm
Chemische Trocknungsfaktoren – Der Einfluss chemischer Additive auf das Wasserrückhaltevermögen und die Trocknungsfähigkeit von Papier
Das Papier, 2009, 3, 30-35
- [80] M. Harra
Polyelectrolytes- Science and Technology
Marcel Dekker, inc., 1. Auflage, 1993
- [81] H.-G. Elias
Makromoleküle: Physikalische Strukturen und Eigenschaften
Wiley-VCH, 2001, 6. Auflage

- [82] M. Schmidt
Advances in Polymer Science:
Polyelectrolytes with defined molecular architecture 2
Springer Verlag, 1. Auflage, 2004
- [83] N. Hugenberg
Darstellung und Charakterisierung perlenkettenartiger und zylindrischer Polyelektrolyte
Dissertation, 2000, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- [84] P. Wittmeyer
Neue Synthesestrategien zu kettensteifen Polyelektrolyten und deren Lösungseigenschaften
Dissertation, 2004, TU Darmstadt
- [85] G.J. Fleer
Polymers at interfaces
Chapman & Hall, 1. Auflage, 1993
- [86] E. Horvath
The effects of cellulosic fiber charges on polyelectrolyte adsorption and fiber-fiber interactions
Dissertation, 2006, KTH Stockholm
- [87] T.G.M. Van de Ven
A model for the adsorption of polyelectrolytes on pulp fibers: Relation between fiber structure and polyelectrolyte properties
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2000, 15, 494-501
- [88] L. Winter, L. Wagberg, L. Ödberg
Polyelectrolytes adsorbed on the surface on cellulosic materials
Journal of colloid and interface science, 1986, 111, 537-543
- [89] L. Wagberg, L. Ödberg, T. Lindström, R. Aksberg
Kinetics of adsorption and ion-exchange reactions during adsorption of cationic polyelectrolytes onto cellulosic fibres
Journal of Colloid and Interface Science, 1988, 123, 287-295
- [90] L. Ödberg, H. Tanaka, A. Swerin
Kinetic aspects of the adsorption of polymers on cellulosic fibres
Nordic Pulp & Paper Research Journal (1), 1993, 8, 6-9
- [91] J. Petlicki, T.G.M van de Ven
Adsorption of polyethylenimine onto cellulose fibers
Colloids and Surfaces A, 1994, 83, 9-23
- [92] H.G.M. Van de Steeg, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, B.H. Bijsterbosch
Adsorption of cationic potato starch on microcrystalline cellulose
Colloids and Surfaces A, 1993, 70, 91-103
- [93] A. Swerin, L. Wagberg
Size-exclusion chromatography for characterization of cationic polyelectrolytes used in papermaking
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1994, 9, 18-25

- [94] M. Shirazi, T.G.M. van de Ven, G. Garnier
Adsorption of modified starches on pulp fibers
Langmuir, 2003, 19, 10835-10842
- [95] L. Wagberg, R. Hagglund
Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers
Langmuir, 2001, 17, 1096-1103
- [96] T. Lindström, L. Wagberg
Effects of pH and electrolyte concentration on the adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose
TAPPI Journal, 1983, 66, 83-85
- [97] F. Hedborg, T. Lindström
Adsorption of cationic starch on bleached softwood cellulosic fibres
Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1993, 2, 258-263
- [98] J. Kekkonen, H. Lattu, P. Stenius
Adsorption kinetics of complexes formed by oppositely charged polyelectrolytes
Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 234, 384-392
- [99] M. Eriksson, S. M. Notley, L. Wagberg
The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres
Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292, 38-45
- [100] T. Saarinen, M. Österberg, J. Laine
Adsorption of polyelectrolyte multilayers and complexes on silica and cellulose surfaces studied by QCM-D
Colloids and Surfaces A, 2008, 330, 134-142
- [101] M. Malmsten, B. Lindman
Ellipsometry studies of the adsorption of cellulose ethers
Langmuir, 1990, 6, 357-364
- [102] T. Tammelin, T. Saarinen, M. Österberg, J. Laine
Preparation of Langmuir/Blodgett cellulose Surfaces by using horizontal dipping procedure. Application for polyelectrolyte adsorption studies performed with QCM-D
Cellulose, 2006, 13, 519-535
- [103] K.S. Kontturi, T. Tammelin, L.S. Johansson, P. Stenius
Adsorption of cationic starch on cellulose studied by QCM-D
Langmuir, 2008, 24, 4743-4749
- [104] T. Tammelin, J. Merta, L.S. Johansson, P. Stenius
Viscoelastic properties of cationic starch adsorbed on quartz studied by QCM-D
Langmuir, 2004, 20, 10900-10909
- [105] R. Nyström, K. Backfolk, J.B. Rosenholm, K. Nurmi
Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch
Colloids and Surfaces A, 2003, 219, 183-202

- [106] S.R. Gray, C.B. Ritchie
Effect of organic polyelectrolyte characteristics on floc strength
Colloids and Surfaces A, 2006, 273, 184-188
- [107] L. Besra, D.K. Sengupta, S.K. Roy, P. Ay
Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspensions in presence and absence of surfactants
International Journal of Mineral Processing, 2002, 66, 183-202
- [108] Y.Chen, S. Liu, G. Wang
A kinetic investigation of cationic starch adsorption and flocculation in kaolin suspension
Chemical Engineering Journal, 2007, 133, 325-333
- [109] A. Swerin, L. Ödberg, L.Wagberg
An extended model for the estimation of flocculation efficiency factors in multicomponent flocculant systems
Colloids and Surfaces A, 1996, 113, 25-38
- [110] J. Yu, D. Wang, X. Ge, M. Yan, M. Yang
Flocculation of kaolin particle by two typical polyelectrolytes: A comparative study on the kinetics and floc structures
Colloids and Surfaces A, 2006, 290, 288-294
- [111] R. Nyström, G. Hedström, J. Gustafsson, J.B. Rosenholm
Mixtures of cationic starch and anionic polyacrylate used for flocculation of calcium carbonate – influence of electrolytes
Colloids and Surfaces A, 2004, 234, 85-93
- [112] Y.Chen, S. Liu, G. Wang
Flocculation properties and adsorption kinetics of cationic starches in kaolin suspensions
Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105, 2841–2849
- [113] S. Bratskaya, S. Schwarz, J. Laube, T. Liebert, T. Heinze, C. Lohmann, W. Kulicke
Effect of polyelectrolyte structural features on flocculation behaviour: Cationic polysaccharides vs. synthetic polycations
Macromolecular materials and engineering, 2005, 290, 778-785
- [114] H. Müller
Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis
Wiss. Verl. Ges. Stuttgart, 1. Auflage, 1996
- [115] H.-D. Dörfler
Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme
Springer Verlag, 2. Auflage, 2002
- [116] B. Phillip, H. Dautzenberg, K.J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff
Polyelectrolyte complexes – recent developments and open problems
Progress in Polymer Science, 1989, 14, 91-172

- [117] A.S. Michaels
Polyelectrolyte complexes
Industrial & Engineering Chemistry Research, 1965, 57, 32-40
- [118] C. Ankerfors
Polyelectrolyte complexes
Dissertation, 2008, KTH Stockholm
- [119] J. Koetz, H. Koepke, G. Schmidt-Naake, P. Zarras, O. Vogel
Polyanion-Polycation complex formation as a function of the position of the functional groups
Polymer, 1996, 37, 2775-2781
- [120] J. Koetz, K.-J. Linow, B. Philipp, L.P. Hu, O. Vogel
Effects of charge density and structure of side-chain branching on the composition of polyanion-polycation complexes
Polymer, 1986, 27, 1574
- [121] S. Dragan, M. Cristea
Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quarternary ammonium salt groups in the main chain and poly (sodium acrylate)
European Polymer Journal, 2001, 37, 1571-1575
- [122] L. Gärdlund, L. Wagberg, R. Gernandt
Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres 2 – Influence of complexes on wet and dry strength of paper
Colloids and Surfaces A, 2003, 218, 137-149
- [123] D. Kovacevic, S. Borkovic, J. Pozar
The influence of ionic strength, electrolyte type and preparation procedure on formation of weak polyelectrolyte complexes
Colloids and Surfaces A, 2007, 302, 107-112
- [124] S. Mori, H. G. Barth
Size Exclusion Chromatography
Springer Verlag, 1. Auflage, 1999
- [125] Ph. J. Wyatt
Light scattering and the absolute characterization of macromolecules
Analytica Chimica Acta, 1993, 272, 1-40
- [126] W. Burchard
Polysaccharide – Eigenschaften und Nutzung
Springer Verlag, 1. Auflage, 1985
- [127] R.H.Müller, R. Schumann
Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis
Wiss. Verl. Ges. Stuttgart, 1. Auflage, 1996

[128] P. Bagchi, R.D. Vold

A simple method for determination of the average particle size of coarse suspensions from measurements of apparent specific turbidity

Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 53, 194-201

[129] P.C. Hiemenz, R.D. Vold

Particle size from the optical properties of flocculating carbon dispersions

Journal of Colloid and Interface Science, 1966, 21, 479-488

[130] J. Nylund, A. Sundberg, K. Sundberg

Dissolved and colloidal substances from a mechanical pulp suspension - Interactions influencing the sterical stability

Colloids and Surfaces A, 2007, 301, 335-340

[131] I. Nehls, W. Wagenknecht, B. Philipp, D. Stscherbina

Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution ^{13}C -NMR spectroscopy

Progress in Polymer Science, 1994, 19, 19-78

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Ausgewählte Beispiele an Einflussfaktoren auf die Stärkeadsorption und die resultierenden Papiereigenschaften	2
Abb. 2 Skizze einer Papiermaschine	3
Abb. 3 Schema eines Stoffzufuhrsystems („Wet End“)	4
Abb. 4 Molekularer Aufbau einer Cellulosepolymerkette, angelehnt an [23]	7
Abb. 5 (links) Fransenfibrilliarmodell nach Hearle [28] und (rechts) Architektur einer Fichtenholzfaser [23]	8
Abb. 6 Bruttoreaktionsgleichung der Stärkesynthese	9
Abb. 7 Darstellung der linearen Amylosestruktur	9
Abb. 8 Darstellung der verzweigten Amylopektinstruktur	9
Abb. 9 (links) Clustermodell des Amylopektins nach Robin et al. [43] und (rechts) Aufbau vom Stärkekorn und Ausbildung von kristallinen Bereichen im Stärkekorn, entnommen aus [47]	10
Abb. 10 Kationisierung der Stärke mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid	12
Abb. 11 Reaktionsschema zur Darstellung von kationischen Polyacrylamiden	14
Abb. 12 Reaktionsschema zur Darstellung von Polyethylenimin	15
Abb. 13 Reaktionsschema zur Darstellung von Polyvinylamin	15
Abb. 14 Reaktionsschema zur Darstellung von PolyDADMAC	16
Abb. 15 Strukturformel von Ligninsulfonat und Carboxymethylcellulose (beide als Säureform)	17
Abb. 16 Polyelektrolytkonformation in Abhängigkeit von der Salzkonzentration	19
Abb. 17 Konformationsmöglichkeiten von adsorbierten Polymeren an einer Substratoberfläche	21
Abb. 18 „Sticky sieve“-Modell zur Beschreibung der Polyelektrolytadsorption an Cellulose	22
Abb. 19 Adsorptionskonformation und daraus folgende Flockenbildung	24
Abb. 20 Potentialverlauf an einem geladenen Partikel und Veränderung der Schichtdicke durch Elektrolyte in der Lösung, in Anlehnung an [113]	26

Abb. 21 Schematische Darstellung des Leiter- und Röhreimodells von PEC [115][116][117]	27
Abb. 22 (links) Komplexbildung von anionischem Ligninsulfonat mit kationischem PAM [13] und (rechts) Komplexbildung in Form von einem ladungsstabilisierten primären Aggregat [118]	27
Abb. 23 Schematische Darstellung der Arbeitspakete	35
Abb. 24 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten kationischen Stärken	39
Abb. 25 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten synthetischen Polykationen	40
Abb. 26 Molmassenverteilungen und $[M_w]$ der verwendeten anionischen Störstoffe	43
Abb. 27 Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 $\mu\text{g/ml}$) in Abhängigkeit zum Faserstoff und Elektrolytgehalt	56
Abb. 28 Einfluss der Füllstoffmischung und des Faserstoffes auf die Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 $\mu\text{g/ml}$)	56
Abb. 29 Zetapotential der Füllstoffmischung und der Einzelkomponenten in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt	56
Abb. 30 Chromatogramme der an Faser- und Füllstoffe adsorbierten KS 0.065 (200 $\mu\text{g/ml}$) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt	56
Abb. 31 Bruchkraftindex und Aschegehalt des Papiers nach Zugabe von KS 0.065 (200 $\mu\text{g/ml}$) bei Verwendung von SFZ bzw. SEK und Variation des Elektrolytgehalts	57
Abb. 32 Adsorptionsisothermen von katSt in Wasser 18°dH	58
Abb. 33 Adsorptionsisothermen von katSt in Wasser 55°dH	58
Abb. 34 Chromatogramme der adsorbierten MS 0.07 (200 $\mu\text{g/ml}$) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt	59
Abb. 35 Berstindex und Aschegehalt des Papiers nach Zugabe von katSt. (200 $\mu\text{g/ml}$) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt	59
Abb. 36 Adsorptionsisothermen von katKS in SFZ-Suspension	60
Abb. 37 Adsorptionsisothermen von katKS in SEK-Suspension	60
Abb. 38 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten katKS (200 $\mu\text{g/ml}$)	60
Abb. 39 Bruchkraftindex und Aschegehalt des Papiers nach Zugabe von katKS (200 $\mu\text{g/ml}$) im Wasser 18°dH	60

Abb. 40 Adsorptionsisothermen von katSt in SFZ-Suspension.....	61
Abb. 41 Adsorptionsisothermen von katSt in SEK-Suspension	61
Abb. 42 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten katSt (200 µg/ml)	62
Abb. 43 Berstindex und Aschegehalt des Papiers nach Zugabe von katSt. (200 µg/ml) in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt	62
Abb. 44 Adsorptionsisothermen von synthPK an SFZ im Wasser 18°dH	63
Abb. 45 Berstindex und Aschegehalt von Laborblättern, hergestellt mit SEK und Zugabe von synthPK (30 µg/ml) im Wasser 18°dH	63
Abb. 46 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PDADMAC-1 (30 µg/ml)	63
Abb. 47 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PVAm (30 µg/ml)	63
Abb. 48 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PAM (30 µg/ml)	63
Abb. 49 Chromatogramme des an SFZ adsorbierten PEI (30 µg/ml)	63
Abb. 50 Adsorbierte Menge von KS 0.065 (100 µg/ml) mit dem Einfluss von PDADMAC (30 µg/ml) in unterschiedlichen Molmassen in Wasser 18°dH	65
Abb. 51 Adsorbierte Menge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ und resultierender Berstindex nach Variation der Zugabemenge von PDADMAC-1 in Wasser 18°dH	65
Abb. 52 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) nach Variation der Molmasse von PDADMAC (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	65
Abb. 53 Chromatogramme der an SFZ adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) nach Variation der Zugabemenge von PDADMAC-1 in Wasser 18°dH	65
Abb. 54 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ im Wasser 18°dH nach unterschiedlichen Dosierreihenfolgen (D1-D5) mit PDADMAC-1 (30µg/ml).....	66
Abb. 55 Berstfestigkeiten der Laborblätter nach Zugabe von KS 0.065 (100 µg/ml) und PDADMAC-1 (30 µg/ml) nach unterschiedlichen Dosierreihenfolgen im Wasser 18°dH.....	66
Abb. 56 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 (100 µg/ml) an SFZ nach unterschiedlichen Verweilzeiten von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	68
Abb. 57 Adsorbierte Stärkemenge von KS 0.065 an SFZ nach unterschiedlichen Verweilzeiten von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	68

Abb. 58 Adsorptionsmengen von KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bzw. SEK nach unterschiedlichen Verweilzeiten von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	69
Abb. 59 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	70
Abb. 60 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK in Wasser 18°dH.....	70
Abb. 61 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH	71
Abb. 62 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30µg/ml) in Wasser 55°dH	71
Abb. 63 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30µg/ml) in Wasser 55°dH	72
Abb. 64 Formationsindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30µg/ml) in Wasser 55°dH.....	72
Abb. 65 Adsorptionsmengen von katKS (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	74
Abb. 66 Adsorptionsmengen von katKS (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	74
Abb. 67 Adsorptionsmengen von katKS an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH.....	74
Abb. 68 Berstindex nach Zugabe von katKS (200 µg/ml) und gleichzeitiger Zugabe von PDADMAC-1 bzw. PEI (30µg/ml) in Wasser 18°dH.....	74
Abb. 69 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SFZ bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	75
Abb. 70 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei gleichzeitiger Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	75
Abb. 71 Adsorptionsmengen von katSt (200 µg/ml) an SEK bei nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH	76
Abb. 72 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH	76
Abb. 73 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH	76

Abb. 74 Formationsindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und nachträglicher Zugabe von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 55°dH.....	76
Abb. 75 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH und 55°dH	78
Abb. 76 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (200 bzw. 500 µg/ml) in Wasser 18°dH	78
Abb. 77 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	78
Abb. 78 Kinetik der Trübung infolge von Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	78
Abb. 79 Transmissionskurven von katSt (200 µg/ml) infolge der Flockenbildung mit LS in Wasser 18°dH	80
Abb. 80 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 µg/ml) und LS in Wasser 18°dH	80
Abb. 81 Partikelgrößenverteilungen mittels DLS der PEC zwischen katSt und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	81
Abb. 82 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen katSt und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	81
Abb. 83 Transmissionskurven von katSt (200 µg/ml) infolge der Flockenbildung mit CMC in Wasser 18°dH.....	82
Abb. 84 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC in Wasser 18°dH	82
Abb. 85 Partikelgrößenverteilungen mittels DLS der PEC zwischen katSt und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	82
Abb. 86 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen katSt und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH	82
Abb. 87 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH	83
Abb. 88 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen MS 0.07 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH	83
Abb. 89 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und CMC (beide 200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	83
Abb. 90 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 und LS (beide 200 µg/ml) in Wasser 55°dH	83

Abb. 91 Kinetik der Trübung infolge der Flockenbildung zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS bzw. CMC (500 µg/ml) bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	84
Abb. 92 Transmissionskurven infolge der Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und LS bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	84
Abb. 93 Transmissionskurven infolge der Flockenbildung zwischen katSt (200 µg/ml) und CMC bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	85
Abb. 94 Zetapotential der PEC zwischen katSt (200 µg/ml) und LS bzw. CMC bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	85
Abb. 95 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	85
Abb. 96 Partikelgrößenverteilungen mittels Laserlichtbeugung von den gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	85
Abb. 97 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	86
Abb. 98 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und CMC (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	86
Abb. 99 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH	86
Abb. 100 Digitalmikroskopieaufnahme der gebildeten Flocken zwischen KS 0.065 (200 µg/ml) und LS (500 µg/ml) bei der Anwesenheit von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	86
Abb. 101 Weißgrad nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	87
Abb. 102 Weißgrad und Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS (500 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	87
Abb. 103 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	88
Abb. 104 Aschegehalt nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) und bei Anwesenheit von LS bzw. CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	88

Abb. 105 Bruchkraftindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von CMC (200 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	89
Abb. 106 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) bei Anwesenheit von LS (500 µg/ml) und der Einfluss von PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	89
Abb. 107 Berstindex nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) mit und ohne Zugabe von PAM bzw. PEI (3 µg/ml) in Wasser 55°dH.....	90
Abb. 108 Bruchkraft-Index nach Zugabe von katSt (200 µg/ml) mit und ohne Zugabe von PDADMAC-1 (3 µg/ml) mit LS (400 µg/ml) in Wasser 18°dH	90
Abb. 109 Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspension nach katSt Zugabe (200 µg/ml) und mit bzw. ohne PEI oder PAM (3 µg/ml) in Wasser 55°dH	91
Abb. 110 Aschegehalt nach Zugabe von KS 0.065 bzw. MS 0.07 (200 µg/ml) mit und ohne PEI bzw. PAM (3 µg/ml) in Wasser 55°dH.....	91
Abb. 111 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bei nachträglicher Zugabe von PEI (30 µg/ml) mit variiertter Adsorptionszeit in Wasser 18°dH.....	121
Abb. 112 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bzw. SEK bei nachträglicher Zugabe von PDADMAC-1 (30 µg/ml) mit variiertter Adsorptionszeit in Wasser 18°dH	121
Abb. 113 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bei unterschiedlichen Dosierreihenfolgen (D1-D5) mit PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	121
Abb. 114 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	121
Abb. 115 Chromatogramme der adsorbierten katSt an SFZ bei Anwesenheit von PEI bzw. PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	121
Abb. 116 Chromatogramme der adsorbierten katKS (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	121
Abb. 117 Chromatogramme der adsorbierten katSt an SFZ bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PAM (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	122
Abb. 118 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) an Faser- und Füllstoffe in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt.....	122
Abb. 119 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) bei Anwesenheit von PDADMAC (30 µg/ml) mit unterschiedlicher Molmasse in Wasser 18°dH	122
Abb. 120 Molmassenverteilung der adsorbierten KS 0.065 (100 µg/ml) bei Anwesenheit von PDADMAC-1 (30 µg/ml) mit unterschiedlicher Dosierreihenfolge in Wasser 18°dH.....	122

Abb. 121 Molmassenverteilungen der adsorbierten MS 0.07 (200 µg/ml) an SFZ und SEK in Wasser 18°dH und 55°dH	122
Abb. 122 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ und SEK in Wasser 18°dH	123
Abb. 123 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ und SEK in Wasser 18°dH und 55°dH	123
Abb. 124 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	123
Abb. 125 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	123
Abb. 126 Molmassenverteilungen der adsorbierten katKS (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	123
Abb. 127 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	123
Abb. 128 REM-Aufnahmen vom SFZ nach der Aufbereitung	125
Abb. 129 REM-Aufnahmen vom SEK nach der Trockenzerfaserung	125
Abb. 130 Intensitätsverteilungen mittels DLS der kationischen Stärken in Wasser 18°dH.....	126
Abb. 131 Volumenverteilungen mittels DLS der kationischen Stärken in Wasser 18°dH.....	126
Abb. 132 Intensitätsverteilungen mittels DLS der synthetischen Polykationen in Wasser 18°dH	126
Abb. 133 Volumenverteilungen mittels DLS der synthetischen Polykationen in Wasser 18°dH	126
Abb. 134 Intensitätsverteilungen mittels DLS der Störstoffe in Wasser 18°dH	126
Abb. 135 Volumenverteilungen mittels DLS der Störstoffe in Wasser 18°dH	126
Abb. 136 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	127
Abb. 137 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	127
Abb. 138 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	127
Abb. 139 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	127

Abb. 140 Volumenverteilungen mittels DLS von katSt (200 µg/ml) mit LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	127
Abb. 141 Volumenverteilungen mittels DLS von katSt (200 µg/ml) mit CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH	127
Abb. 142 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH	128
Abb. 143 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	128
Abb. 144 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH.....	128
Abb. 145 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH	128
Abb. 146 Adsorptionsmengen von MS 0.07 und KS 0.065 (mit Anwesenheit von PDADMAC-1 und PEI (30 µg/ml)) an FS (beide 200 µg/ml) in Abhängigkeit zur Wasserqualität	128
Abb. 147 Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspension mit und ohne KS 0.065 (200 µg/ml) bzw. mit und ohne PEI oder PAM (30 µg/ml) in Wasser 18°dH	128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Verbrauch an Papierfaserstoffen in der Welt und in Deutschland im Jahre 2010 [7][22].....	5
Tabelle 2 Überblick zu den wichtigsten Polymerklassen der synthetischen Additive in der Papierherstellung.....	13
Tabelle 3 Ausgewählte gelöste und kolloidale Störstoffe mit Angaben zur Herkunft und Ladung.....	17
Tabelle 4 Übersicht zu den verwendeten Stärkederivaten mit DS-Wert, $[M_w]$, Ladungsdichte $[\delta]$ und Zetapotential $[\zeta]$	38
Tabelle 5 Partikelgrößen mittels DLS der kationischen Stärken nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode	38
Tabelle 6 Übersicht zu den verwendeten synthetischen Polykationen mit $[M_w]$, Ladungsdichte $[\delta]$ und Zetapotential $[\zeta]$	39
Tabelle 7 Partikelgrößen mittels DLS der synthetischen Polykationen nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode	40
Tabelle 8 Zusammensetzung des SEK und Anteile der Primärfasern in % an der Gesamtmenge an Fasern	41
Tabelle 9 Stoffcharakteristiken (Herstellerangaben) der verwendeten Füllstoffe CaCO_3 und Kaolin und Anteile in % an der Gesamtmenge vom SEK	41
Tabelle 10 Fasereigenschaften, Feinstoffanteil, SR-Wert, Gesamtladung und Aschegehalt der verwendeten Faserstoffe.....	41
Tabelle 11 Übersicht zu den verwendeten Modellwässern und Angaben zur Leitfähigkeit, deutschen Wasserhärte und der berechneten Elektrolytzusammensetzung.....	42
Tabelle 12 Übersicht zu den verwendeten Modellstörstoffen und Angaben zur mittleren Molmasse $[M_w]$, Ladungsdichte und Zetapotential.....	43
Tabelle 13 Partikelgrößen mittels DLS der Störstoffen nach Contin- (Intensitäts- und Volumenverteilung) und Cumulantenmethode.....	43
Tabelle 14 Detaillierte Auflistung der Dosierreihenfolgen aus den Blattbildungsversuchen	52
Tabelle 15 Verwendete Arbeitsvorschriften und Geräte für die durchgeführten Papierprüfmethoden	53
Tabelle 16 Dosierreihenfolgen aus den Adsorptionsversuchen von Abb. 54, Zugabemengen: KS 0.065 (100 $\mu\text{g/ml}$) und PDADMAC-1 (30 $\mu\text{g/ml}$)	67

Tabelle 17 Transmissionswerte der Lösungen mit katSt (200 µg/ml) und LS (200 µg/ml) vor und nach Filtration (1.2 µm).....	81
Tabelle 18 Transmissionswerte der Lösungen mit katSt (0.02 %) und CMC (0.02 %) vor und nach Filtration (1.2 µm)	82
Tabelle 19 Zusammenstellung von positiven und negativen Einflüssen auf die Stärkeadsorption und Papiereigenschaften	95
Tabelle 20 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von katSt (200 µg/ml) vor und nach Zugabe von LS (200 µg/ml) im Wasser 18°dH.....	124
Tabelle 21 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von katSt (200 µg/ml) nach Zugabe von CMC (200 µg/ml) im Wasser 18°dH.....	124
Tabelle 22 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von KS 0.065 und PDADMAC-1 bzw. PVAm und der Anwesenheit von LS bzw. CMC.....	124
Tabelle 23 Partikelgrößenergebnisse mittels Laserlichtbeugung der Flocken zwischen KS 0.065 und LS bzw. CMC	125
Tabelle 24 Partikelgrößenergebnisse mittels Laserlichtbeugung der Flocken zwischen KS 0.065, PDADMAC-1 bzw. PVAm und LS bzw. CMC	125

Formelverzeichnis

- (1) Gleichung zur Bestimmung der optischen Konstante K
- (2) Ermittlung der Molmasse jedes i-ten Chromatogramstreifens
- (3) Berechnung des Gewichtsmittels eines Peaks im Chromatogramm
- (4) Stokes-Einstein-Gleichung
- (5) Autokorrelationsfunktion $g_1(t)$
- (6) Gleichung zum Streufaktor $[q]$
- (7) Helmholtz-Schmoluchowski-Gleichung
- (8) Gleichung der elektrophoretischen Mobilität
- (9) Fraunhofersches Beugungsintegral
- (10) Gleichung zur Bestimmung des Beugungsradius bzw. winkels
- (11) Lambert-Beersche Gesetz
- (12) Formel zur Bestimmung der Ladungsdichte
- (13) Formel zur Bestimmung der adsorbierten Stärkemenge

Anhang

I. Chromatogramme aus der GPC-MALLS

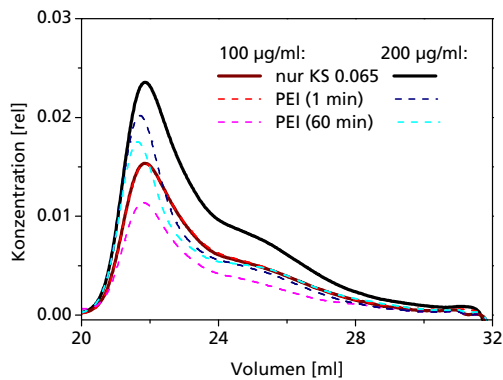


Abb. 111 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bei nachträglicher Zugabe von PEI (30 µg/ml) mit variiert Adsorptionszeit in Wasser 18°dH

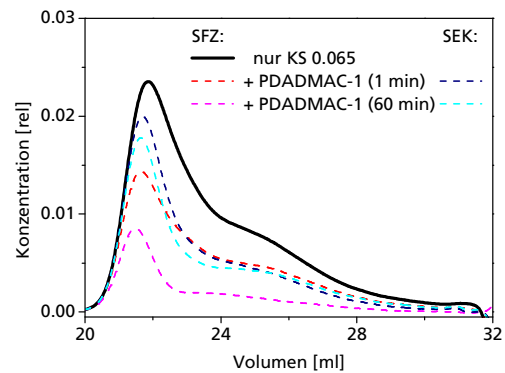


Abb. 112 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bzw. SEK bei nachträglicher Zugabe von PDADMAC-1 (30 µg/ml) mit variiert Adsorptionszeit in Wasser 18°dH

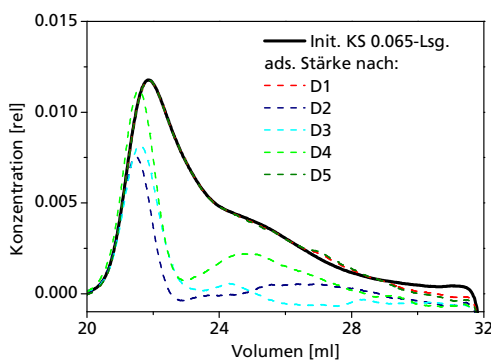


Abb. 113 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 an SFZ bei unterschiedlichen Dosierreihenfolgen (D1-D5) mit PDADMAC-1 (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

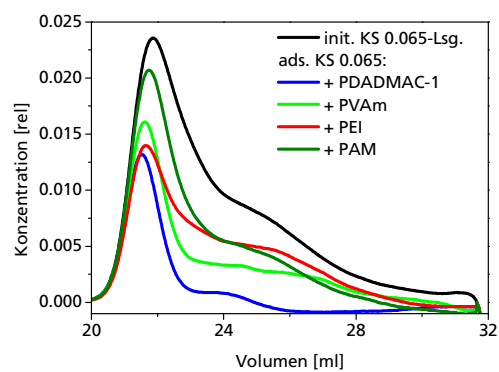


Abb. 114 Chromatogramme der adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

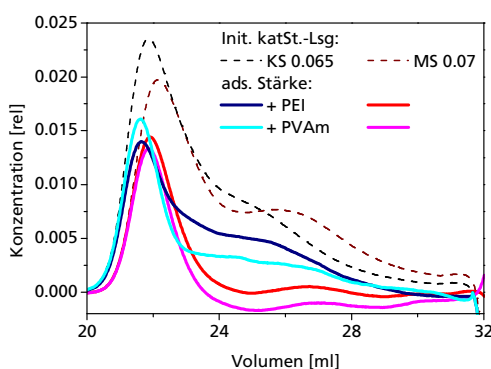


Abb. 115 Chromatogramme der adsorbierten katSt an SFZ bei Anwesenheit von PEI bzw. PVAm (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

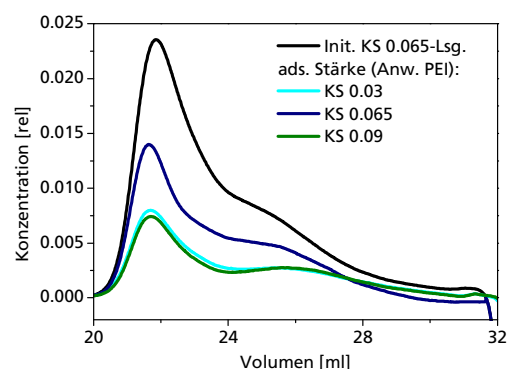


Abb. 116 Chromatogramme der adsorbierten katKS (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

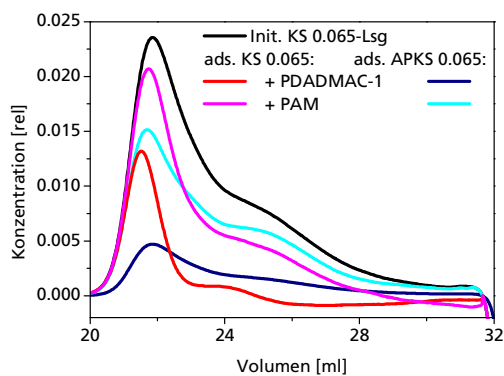


Abb. 117 Chromatogramme der adsorbierten katSt an SFZ bei Anwesenheit von PDADMAC-1 bzw. PAM (30 $\mu\text{g/ml}$) in Wasser 18°CdH

II. Molmassenverteilungen aus der GPC-MALLS

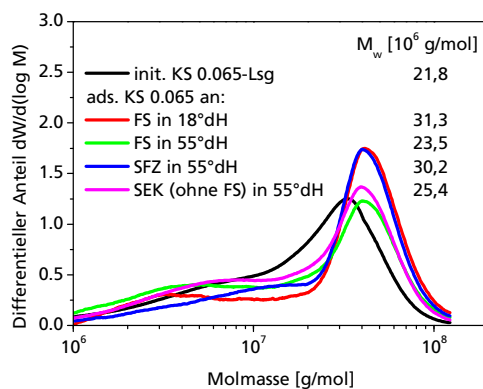


Abb. 118 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (200 $\mu\text{g/ml}$) an Faser- und Füllstoffe in Abhängigkeit zum Elektrolytgehalt

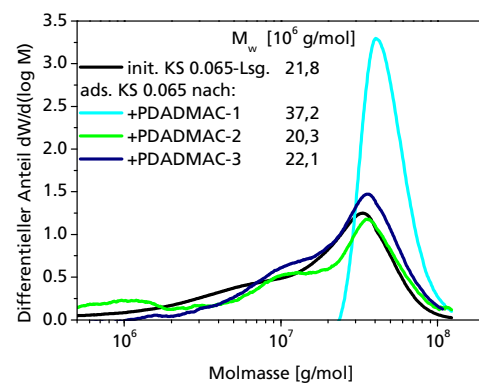


Abb. 119 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (100 $\mu\text{g/ml}$) bei Anwesenheit von PDADMAC (30 $\mu\text{g/ml}$) mit unterschiedlicher Molmasse in Wasser 18°CdH

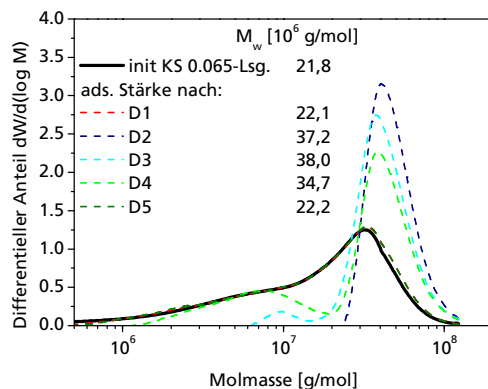


Abb. 120 Molmassenverteilung der adsorbierten KS 0.065 (100 $\mu\text{g/ml}$) bei Anwesenheit von PDADMAC-1 (30 $\mu\text{g/ml}$) mit unterschiedlicher Dosierreihenfolge in Wasser 18°CdH

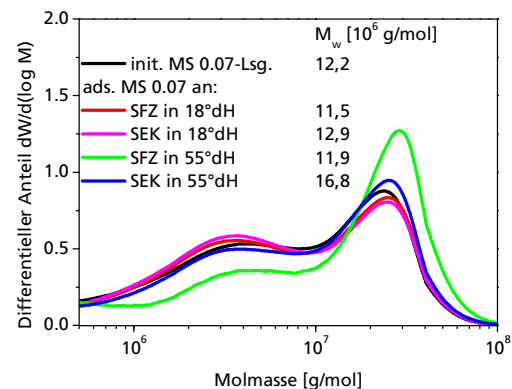


Abb. 121 Molmassenverteilungen der adsorbierten MS 0.07 (200 $\mu\text{g/ml}$) an SFZ und SEK in Wasser 18°CdH und 55°CdH

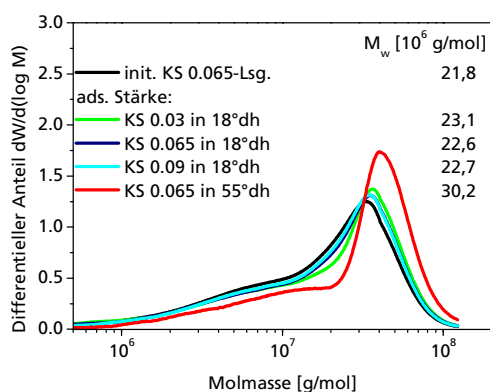


Abb. 122 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ und SEK in Wasser 18°dH

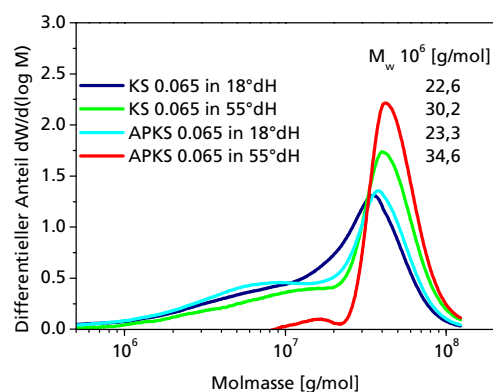


Abb. 123 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ und SEK in Wasser 18°dH und 55°dH

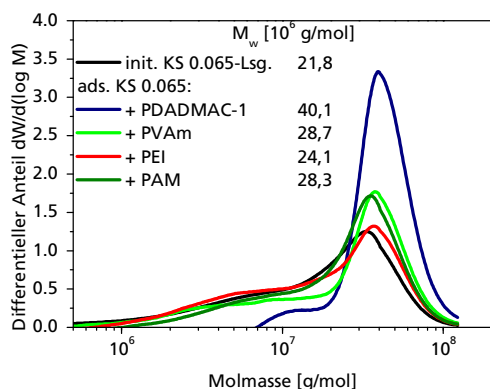


Abb. 124 Molmassenverteilungen der adsorbierten KS 0.065 (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

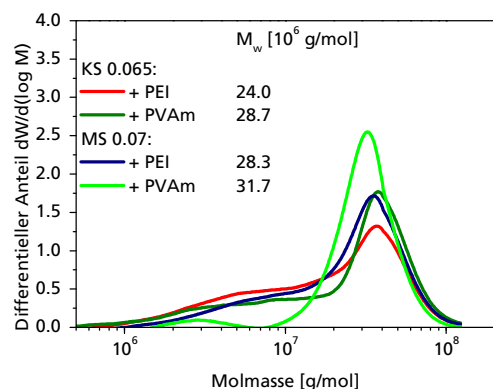


Abb. 125 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

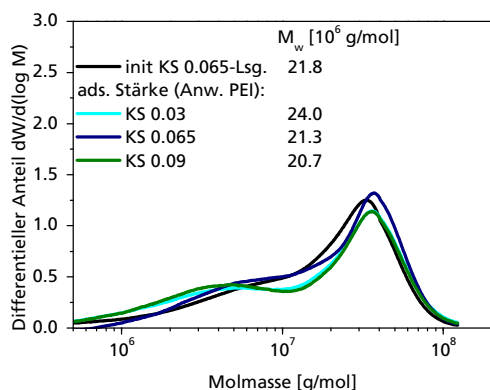


Abb. 126 Molmassenverteilungen der adsorbierten katKS (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von PEI (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

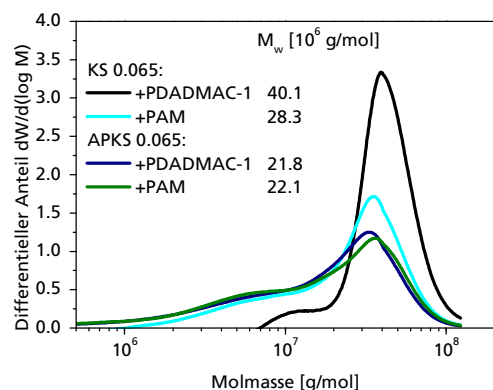


Abb. 127 Molmassenverteilungen der adsorbierten katSt (200 µg/ml) an SFZ bei Anwesenheit von synthPK (30 µg/ml) in Wasser 18°dH

III. Tabellen zu den Ergebnissen aus der DLS

Tabelle 20 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von katSt (200 µg/ml) vor und nach Zugabe von LS (200 µg/ml) im Wasser 18°dH

Stärken	Partikelgrößen [nm]					
	mit LS			Ohne Störstoff		
	Contin		Cumulant	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen		Intensität	Volumen	
KS 0.03	272	90	197	215	82	152
KS 0.065	536	104	230	272	85	175
KS 0.09	457	130	303	298	68	174
APKS 0.065	202	86	159	301	85	185
MS 0.07	329	169	259	330	76	198

Tabelle 21 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von katSt (200 µg/ml) nach Zugabe von CMC (200 µg/ml) im Wasser 18°dH

Stärken	Partikelgrößen [nm]		
	mit CMC		
	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen	
KS 0.03	1909 / 169*	1003 / 99*	330
KS 0.065	1432	657	896
KS 0.09	1175	957	1022
APKS 0.065	1020	376	784
MS 0.07	1681	516	907

Tabelle 22 Partikelgrößenergebnisse mittels Contin- und Cumulantenmethode von KS 0.065 und PDADMAC-1 bzw. PVAm und der Anwesenheit von LS bzw. CMC

Stärke/ Polykation	Partikelgrößen [nm]					
	Mit LS			Mit CMC		
	Contin		Cumulant	Contin		Cumulant
	Intensität	Volumen		Intensität	Volumen	
Nur KS 0.065	317	61	178	1165	473	591
+ PDADMAC-1	854	434	634	1214	1000	1110
+ PVAm	1223 / 169*	858 / 113*	593	1137	729	955

* - bimodale Partikelgrößenverteilung mit 2 Peaks

IV. Tabellen zu den Ergebnissen aus der Laserlichtbeugung

Tabelle 23 Partikelgrößenergebnisse mittels Laserlichtbeugung der Flocken zwischen KS 0.065 und LS bzw. CMC

Stärken	Partikelgrößen [μm]							
	mit LS				mit CMC			
	Mittelwert	D 10 %	D 50 %	D 90 %	Mittelwert	D 10 %	D 50 %	D 90 %
KS 0.03	1.4	0.6	1.2	2.5	1.7	1.3	1.8	2.2
KS 0.065	2.2	1.1	1.9	3.6	4.1	1.7	3.4	7.5
KS 0.09	3.5	1.3	2.7	6.9	5.8	2.1	4.5	11.2
APKS 0.065	2.3	1.3	2.0	3.3	4.3	1.9	3.8	7.3
MS 0.07	0.1	0.04	0.05	0.2	3.1	1.5	2.7	5.3

Tabelle 24 Partikelgrößenergebnisse mittels Laserlichtbeugung der Flocken zwischen KS 0.065, PDADMAC-1 bzw. PVAm und LS bzw. CMC

Stärke/ Polykation	Partikelgrößen [μm]							
	mit LS				mit CMC			
	Mittelwert	D 10 %	D 50 %	D 90 %	Mittelwert	D 10 %	D 50 %	D 90 %
Nur KS 0.065	2.1	0.9	1.8	3.8	1.6	0.7	1.6	3.0
+ PDADMAC-1	6.1	2.1	5.7	10.5	3.0	1.2	2.5	5.5
+ PVAm	4.2	0.9	3.5	8.2	2.7	0.8	2.0	4.5

V. Weitere Abbildungen zu den Ergebnissen

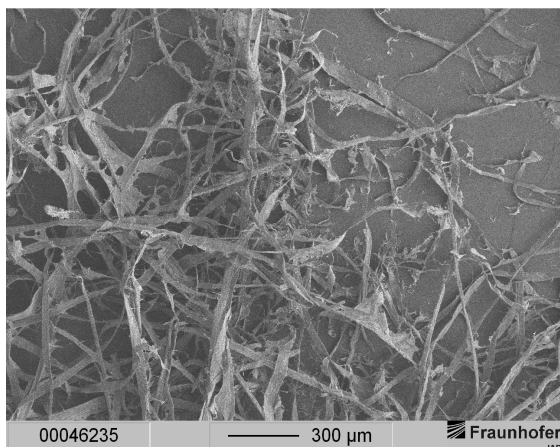


Abb. 128 REM-Aufnahmen vom SFZ nach der Aufbereitung

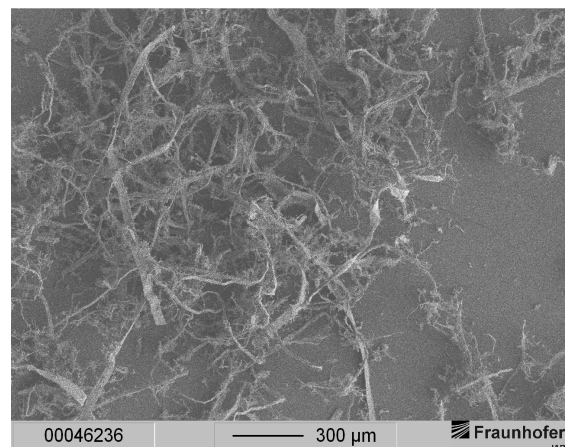


Abb. 129 REM-Aufnahmen vom SEK nach der Trocknerfaserung

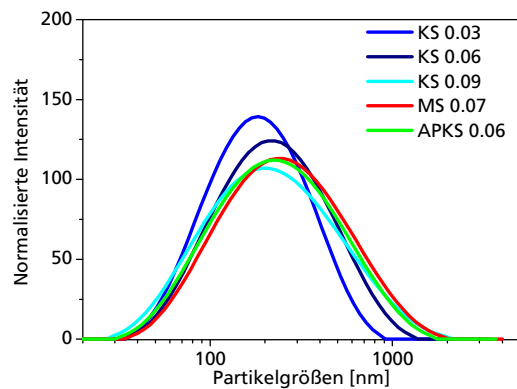


Abb. 130 Intensitätsverteilungen mittels DLS der kationischen Stärken in Wasser 18°dH

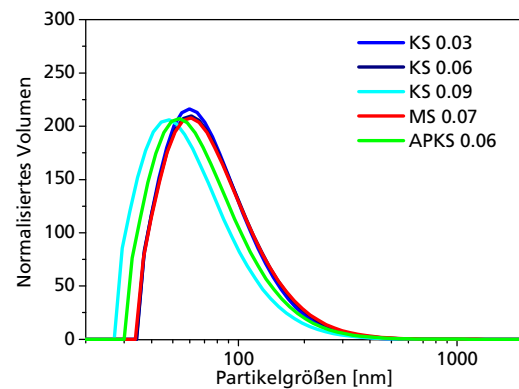


Abb. 131 Volumenverteilungen mittels DLS der kationischen Stärken in Wasser 18°dH

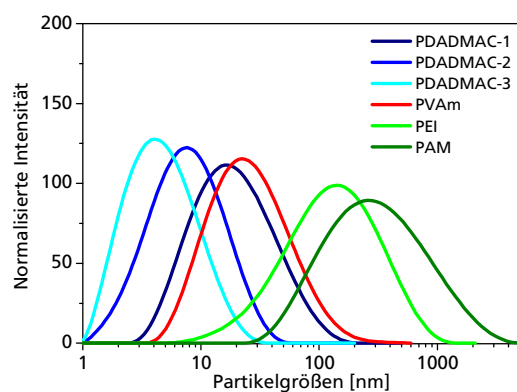


Abb. 132 Intensitätsverteilungen mittels DLS der synthetischen Polykationen in Wasser 18°dH

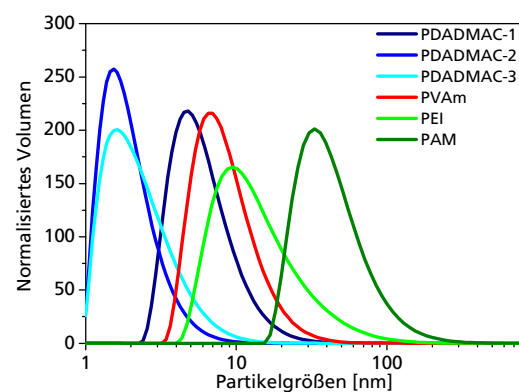


Abb. 133 Volumenverteilungen mittels DLS der synthetischen Polykationen in Wasser 18°dH

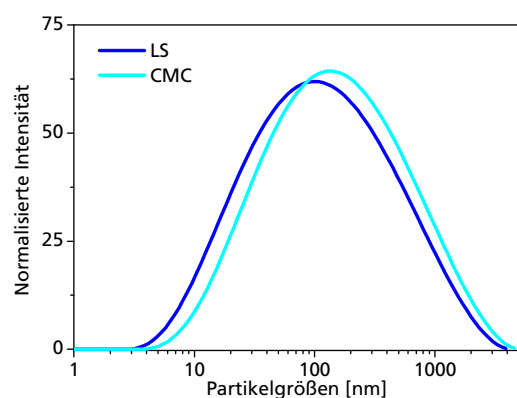


Abb. 134 Intensitätsverteilungen mittels DLS der Störstoffe in Wasser 18°dH

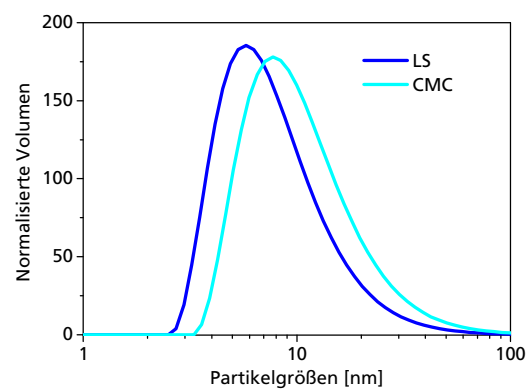


Abb. 135 Volumenverteilungen mittels DLS der Störstoffe in Wasser 18°dH

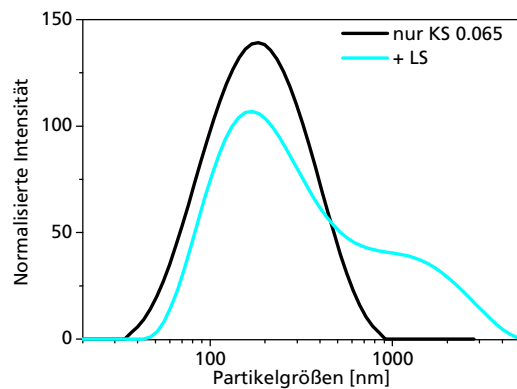


Abb. 136 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

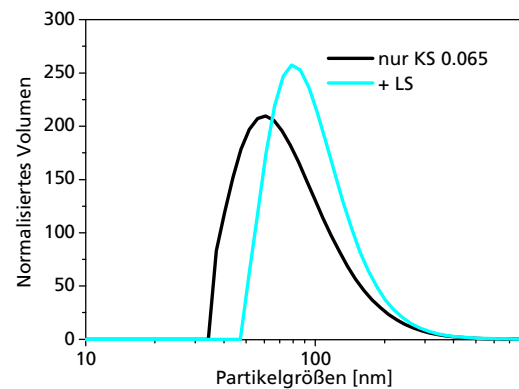


Abb. 137 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

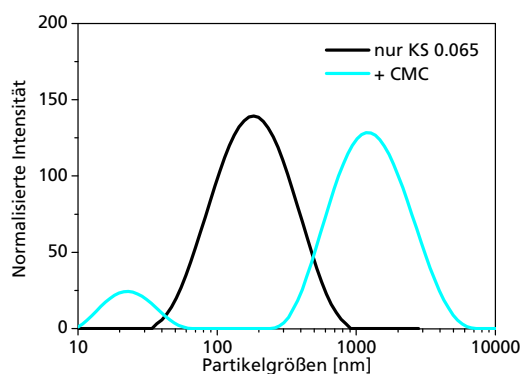


Abb. 138 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

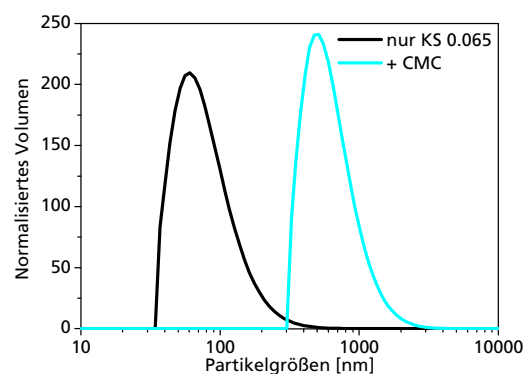


Abb. 139 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

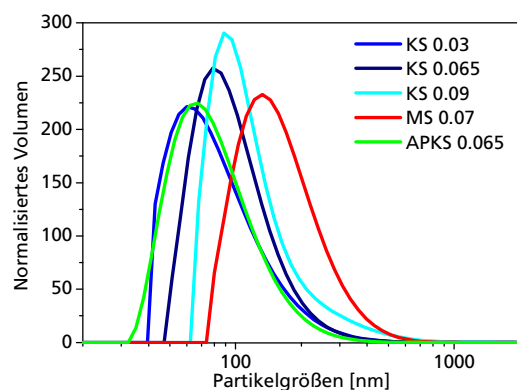


Abb. 140 Volumenverteilungen mittels DLS von katSt (200 µg/ml) mit LS (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

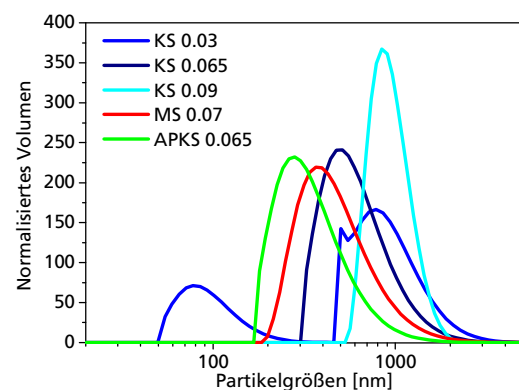


Abb. 141 Volumenverteilungen mittels DLS von katSt (200 µg/ml) mit CMC (200 µg/ml) in Wasser 18°dH

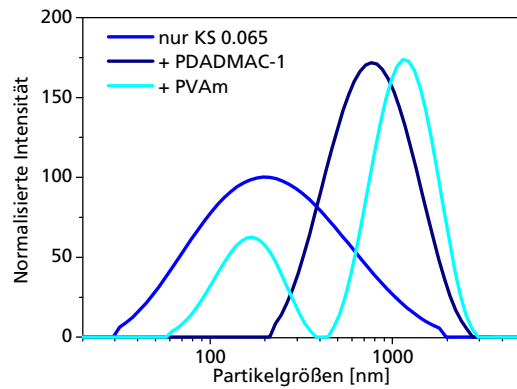


Abb. 142 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

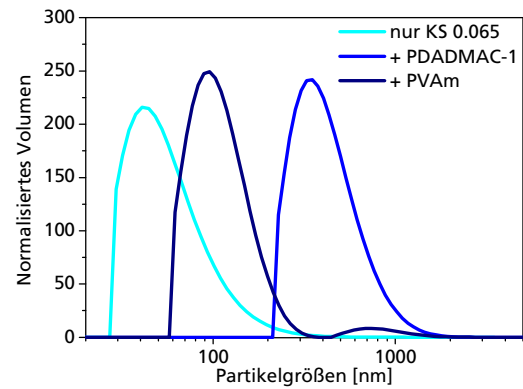


Abb. 143 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit LS (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

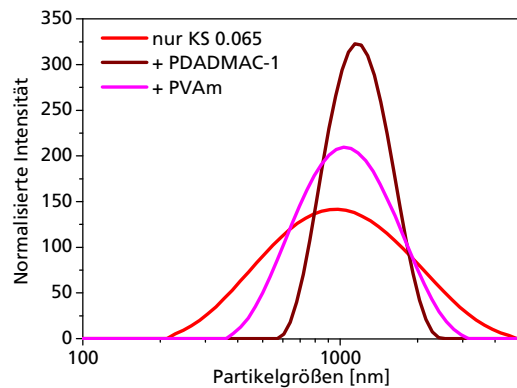


Abb. 144 Intensitätsverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

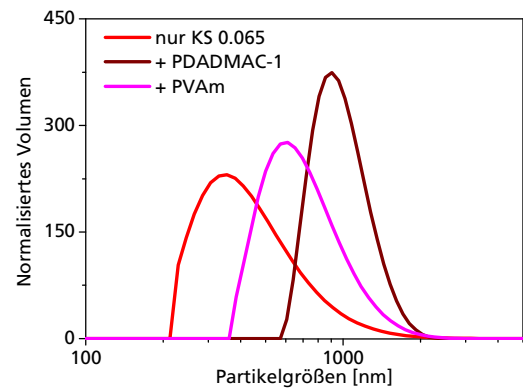


Abb. 145 Volumenverteilungen mittels DLS von KS 0.065 (200 µg/ml) mit und ohne synthPK (30 µg/ml) mit CMC (500 µg/ml) in Wasser 18°dH

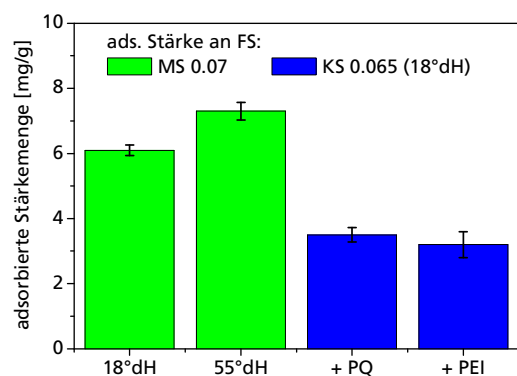


Abb. 146 Adsorptionsmengen von MS 0.07 und KS 0.065 (mit Anwesenheit von PDADMAC-1 und PEI (30 µg/ml)) an FS (beide 200 µg/ml) in Abhängigkeit zur Wasserqualität

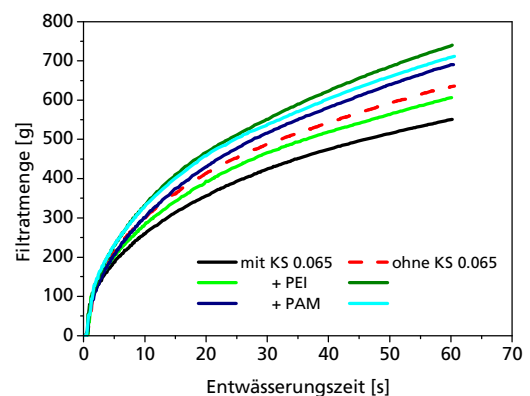


Abb. 147 Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspension mit und ohne KS 0.065 (200 µg/ml) bzw. mit und ohne PEI oder PAM (30 µg/ml) in Wasser 18°dH