

INFOR-Projekt Nr. 138

Erhöhung der Festigkeiten von Papieren durch den optimierten Einsatz von Trockenverfestigungsmitteln

Schlussbericht

Juni 2011

Professur für Papiertechnik
TU Dresden

Papiertechnische Stiftung PTS

Prof. Dr.-Ing. Harald Großmann

Dipl.-Ing. P. G. Weber

Dr. Frank Miletzky

Projektleiter:

Dipl.-Ing. Tobias Brenner

TU Dresden Professur für Papiertechnik Marschnerstraße 39 01307 Dresden	Papiertechnische Stiftung Pirnaer Str. 37 01809 Heidenau Heßstraße 134 80797 München
--	--

Schlussbericht INFOR 138

Erhöhung der Festigkeiten von Papieren durch den optimierten Ein- satz von Trockenverfestigungsmitteln

Prof. Dr.-Ing. H. Großmann
Dr. K. Erhard
Dipl.-Ing. P.G. Weber
Dipl.-Ing. J. Kretzschmar
Dipl.-Ing. T. Brenner

***Bitte vertraulich behandeln,
Weitergabe an Dritte erst nach Zustimmung
durch INFOR-Forschungsrat zulässig***

30. Juni, 2011

Projektbegleiter: Sappi Alfeld GmbH: Fritz Brümmer Papierfabrik Scheufelen GmbH & Co. KG: Dr. Günter Bublinski SCA Packaging Containerboard: Dr. Alexander Fried Felix Schoeller jr. GmbH & Co.KG: Dr. Gerd Papier Moritz J. Weig GmbH & Co. KG: Dipl.-Ing. Henning Dippel Sachtleben Chemie GmbH: Dipl.-Ing Gerald Fricke TUD: Prof. Dr.-Ing. H. Großmann, P.G. Weber PTS: Dr. K. Erhard, J. Kretzschmar, T. Brenner	Das Forschungsprojekt wurde gefördert durch das Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn
---	---

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Ausgangssituation / Problemstellung	4
2 Forschungsziel	5
3 Stand des Wissens und der Technik.....	6
3.1 Optionen der Faserstoffmodifizierung durch Additive.....	7
3.2 Vergleich der Faserstoffmodifizierung durch Mahlung und durch Additive	10
3.3 Ladung	10
4 Material und Methoden	11
4.1 Jet-Kochanlage.....	13
4.2 Versuchspapiermaschine.....	14
5 Arbeitsplan.....	15
5.1 Lösungsweg.....	15
5.2 Eingesetzte Additive und Füllstoffe – Einsatz in der Masse	17
5.2.1 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix)	17
5.2.2 Stoffsyst. Zellstoff (FiBu-Si)	17
5.3 Einsatz der Additive durch Sprühauftrag auf Papierbahn – Oberflächeneinsatz	19
6 Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen.....	20
6.1 Blattbildung mit Versuchspapiermaschine unter Variation des Trockenfestmittel bei Einsatz in Suspension	20
6.1.1 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 1, (einlagig)	20
6.1.2 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 2, (einlagig) – Voruntersuchungen	26
6.1.3 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 2, (einlagig) – Versuche auf Versuchspapiermaschine	28
6.1.4 Stoffsyst. AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive, (zweilagig)	32
6.1.5 Stoffsyst. Zellstoff (FiBu-Si), (einlagig)	37
7 Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten und Ergebnisse	41
8 Ausblick / offene Fragen / Zukünftige Forschungsschwerpunkte	43
Durchführende Forschungsstellen	44
9 Anhang	46
9.1.1 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix), Runde 1, (einlagig)	46
9.1.2 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) Runde 2, (einlagig) – Voruntersuchungen	52
9.1.3 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff (AP-Mix), Runde 2, (einlagig) – Versuche auf Versuchspapiermaschine	53
9.1.4 Stoffsyst. rezyklierter Faserstoff, AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive, (zweilagig)	57
9.1.5 Stoffsyst. Zellstoff (FiBu-Si), (einlagig)	60
10 Literatur	66

Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Verband Deutscher Papierfabriken für die Finanzierung dieser Arbeiten und bei den Projektbegleitern für die hilfreichen Diskussionsbeiträge sowie die praktische Unterstützung.

1 Ausgangssituation / Problemstellung

Ausgangssituation

Die Festigkeit von Papieren wird primär durch Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern bewirkt. Die Erhöhung der Bindungsfläche zwischen den Fasern durch Mahlung ist bei altpapierstoffhaltigen Papieren nur sehr begrenzt möglich. Um die Bedruckbarkeitseigenschaften von grafischen Papieren zu verbessern und gleichzeitig Kosten zu reduzieren, werden Füllstoffe im Basispapier eingesetzt. Diese wirken jedoch meist als „Abstandhalter“ zwischen den Fasern und reduzieren die Faser-Faser-Bindungsfestigkeit. Daher ist es üblich, Trockenfestmittel (TFM) in der Masse oder in der Oberfläche zuzusetzen.

Trockenfestmittel haben die Aufgabe, sich an die Fasern anzulagern, um nach der Entwässerung in der Trocknung nach Annäherung der Fasern zur Ausbildung von Zwischenfaserbindungen beizutragen.

Die Anlagerung an die Faser kann dabei einmal durch starke ionische Wechselwirkungen erfolgen, indem kationische Additive sich an die anionische Faser anlagern. Solche Additive sind alle kationischen Stärken oder kationischen, synthetischen Additive. Zum anderen können sich neutrale oder anionische Trockenfestmittel an die Faser anlagern, wenn strukturelle Konformität zwischen dem Trockenfestmittel und der cellulosischen Faser besteht (Stärke, CMC, Guar). Anionische TFM können aber auch über einen Fixierprozess an die Faser gebunden werden.

Im Projekt soll auch geprüft werden, ob die Anwendung nanoskaliger Cellulosen als eine neue Methode zur Steigerung der Trockenfestigkeit wirksam zur Lösung des Festigkeitsproblems beitragen kann.

Im realen Papiererzeugungskreislauf können die Festigkeit steigernden Additive durch andere Additive und Inhaltsstoffe des Kreislaufwassers in ihrer Wirkung beeinträchtigt oder wirkungslos gemacht werden.

Durch unerwünschte Wechselwirkungen der Trockenfestmittel mit Kreislaufwasserinhaltsstoffen werden Agglomerate oder Koazervate gebildet, die sich nicht mehr auf der Faseroberfläche anlagern lassen sondern in die Hohlräume des Papiergefüges eingelagert werden, so dass sie nicht bindungswirksam werden oder die Ausbildung von bindenden Flächen zwischen den Fasern verhindern.

2 Forschungsziel

Zielstellung

Das Projekt zielte auf die Kompensation dieser Festigkeitsverluste im Papier durch den Einsatz von natürlichen und synthetischen Festigkeitsmittel. Die Trockenfestmittel sollten hierzu an den Oberflächen der Fasern, Füllstoffe und Feinstoffe adsorbiert werden und den Bindungsgrad zwischen diesen Komponenten erhöhen. Durch entsprechende Untersuchungen sollten folgende Teilziele erreicht werden:

- Steigerung der Zugfestigkeit durch Einsatz von natürlichen oder synthetischen TFM, wobei eine Festigkeitssteigerung um 10–20 % gegenüber einer Papiererzeugung ohne Zugabe von TFM angestrebt wird.
 - Erhöhung des Anteils von Kurzfasersulfatzellstoffen oder Substitution von gebleichtem Sulfatzellstoff durch integriert erzeugte Sulfitzellstoffe unter Einhaltung des Festigkeitsniveaus.
 - Erhöhung des Füllstoffanteils im Rohpapier unter Erhaltung der initialen Nasszugfestigkeit und des finalen Trockenfestigkeitsniveaus.
-

3 Stand des Wissens und der Technik

Ausbildung von Festigkeit durch Mahlung

Für die Ausbildung der Festigkeit von Papier ist unter anderem eine hohe Anzahl an Faser-Faser-Bindungen im Papiergefüge vorteilhaft.

Die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken zwischen den Fasern ist dabei nur begrenzt möglich. Bei dieser Bindungsart ist ein sehr kleiner Bindungsabstand von ca. 0,30 nm und damit eine sehr starke Annäherung der Fasern untereinander notwendig.

Eine gesteigerte Quellung der Faser, die ist am höheren WRV erkennbar und ist das Resultat der internen und externen Fibrillierung, führt zur Steigerung der Faserflexibilität. Die Erhöhung des WRV und damit der Faserflexibilität erfolgt konventionell durch eine intensive Mahlbehandlung der Fasern in Refinern.

Neben dem Festigkeit steigernden Effekt hat die mechanische Mahlbehandlung von Faserstoffen jedoch auch Nachteile für den Erzeugungsprozess und die Papiereigenschaften. Dies ist zum einen eine Kürzung der Fasern, die sich negativ auf die dynamische Papierfestigkeit auswirkt und die Fähigkeit Fasern zu rezyklieren reduziert. Zum anderen wird dabei der Entwässerungswiderstand der Faserstoffsuspension erhöht, was insbesondere bei der Mahlung rezyklierter Faserstoffe der unteren Altpapier-Sortengruppe zu einer inakzeptablen Reduzierung der Papiermaschinengeschwindigkeit führt. Ein weiterer Nachteil der Mahlung ist ihr hoher Energiebedarf.

Auswirkung der Mahlung auf Papiereigenschaften

Die Mahlung eines Faserstoffes wirkt sich auf die Papiereigenschaften unterschiedlich aus. Ein konstantes Flächengewicht vorausgesetzt, ergibt sie eine:

- Steigerung der Papierdichte
 - Reduzierung Biegesteifigkeit
 - Steigerung der Zugfestigkeit (Tensile-Index)
 - Reduzierung der Durchreißfestigkeit (Tear-Index)
 - Steigerung der Spaltarbeit
 - Reduzierung der Opazität
 - Reduzierung des Weißgrads
 - Reduzierung der Porosität (Luftdurchlässigkeit)
 - Verringerung der Rauigkeit
 - Verbesserung der Glätte
 - Reduzierung des E-Moduls der Einzelfaser und daraus folgend eine
 - Steigerung der Feuchtdehnung
 - Steigerung des Papier-E-Moduls
 - Ausbildung der Festigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt erschwert,
 - Stauben von höher gefüllten Papieren.
-

Ausbildung der Faser-Faser-Bindung bei rezyklierten Faserstoffen

Rezyklierte Faserstoffe, vor allem Holzstoffe, reagieren wesentlich sensibler auf eine Mahlbehandlung als Zellstoffe. Bei rezyklierten Faserstoffen erfolgt durch die Mahlbehandlung eine extensive Verschlechterung der Entwässerung durch die Zerstörung von verhornten, steifen Fasern und Feinstoffbildung. Das Ergebnis ist eine Reduzierung der dynamischen Festigkeit. Die Nachteile einer Mahlbehandlung dieser Faserstoffe stehen dabei in keinem Verhältnis zum Gewinn an Faser-Faser-Bindung, gemessen als Zugfestigkeit und Internal Bond.

Um diese Nachteile zu vermeiden, besteht ein Ausweg darin, andere Bindungsmechanismen zur Ausbildung der Trockenfestigkeit zur Wirkung zu bringen.

Modifizierung von Fasern mittels Polyelektrolyten

In verschiedenen Arbeiten wurde die Modifizierung der Fasern mittels Polyelektrolyten vorgestellt.

Hubbe, 2006 [1] gibt einen Überblick über die Wirkmechanismen von Faser-Faser-Bindungen und stellt diese in Zusammenhang mit dem Einsatz von Trockenverfestigern. Ein aktueller Überblick zu Modellen der Faser-Faser-Bindung kann He, 2005 [2] entnommen werden.

Von Wistrand et. al., 2006 [3] wurde beschrieben, dass durch das Aufbringen von bis zu neun Schichten von Polymeren ein Anstieg des Tensile-Index um 40 kN/m möglich ist.

Eine Erhöhung der Papierfestigkeit ungemahlener Zellstoffe durch eine Polyelektrolyt-Mehrfachbeschichtung (PEM) der Fasern wurde auch von Eriksson et. al., [4, 5] beobachtet.

Deshalb wird heute einigen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Fasern eine zunehmend größere Bedeutung beigemessen. Dazu zählen die intermolekulare Diffusion, ein „mechanisches“ Verhaken oder die stärkere Wirkung von Kapillarkräften zwischen partiell hydrophobierten Faseroberflächen (ROBERTS-KENDALL-JOHNSON-Effekt).

3.1 Optionen der Faserstoffmodifizierung durch Additive

Optionen der Faserstoffmodifizierung durch Additive

Für die Modifizierung des Faserstoffes stehen verschiedene Optionen zur Verfügung:

- Anlagerung von CMC an die Faser,
- Mehrfachbeschichtung der Faser mit Polyelektrolyten (PEM-Modifizierung),
- Anlagerung von MFC an die Faser,
- Mikropartikelsysteme.

Für die Optionen der Faserstoffmodifizierung sind verschiedene Additive geeignet, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

CMC-Modifizierung

Beim Einsatz von Carboxymethylcellulose (CMC) soll durch eine Anlagerung des CMC auf der Faseroberfläche deren anionische Ladungsdichte erhöht werden. Die Anwesenheit von Kationen (Ca^{2+} Ionen) soll dabei eine Verkürzung der Wirkungslänge an der Doppelschicht hervorrufen.

PEM-Modifizierung

Bei der Mehrfachbeschichtung der Faser mit Polyelektrolyten soll eine Modifizierung der viskoelastischen Eigenschaften der Faseroberfläche und der Faserladung erfolgen. Eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften kann dabei als eine „lokale Simulation einer höheren Faserflexibilität“ angesehen werden.

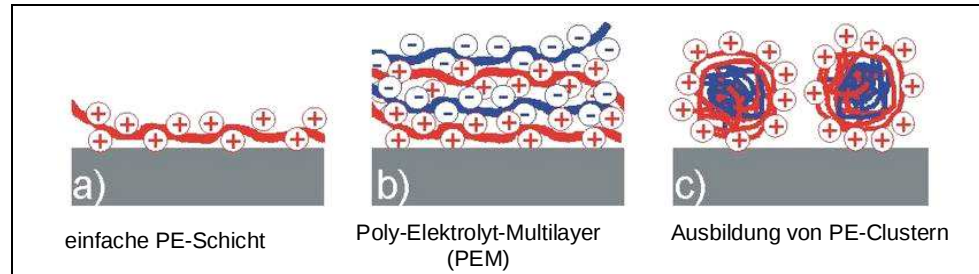


Abbildung 1 Modellvorstellung für die Anlagerung von Polyelektrolyten auf der Faseroberfläche

Ein Poly-Elektrolyt-Mehrfachsschicht wird dabei durch die alternierende Anlagerung von kationischen und anionischen Polyelektrolyten erzielt. Als kationische Polyelektrolyte können bspw. Poly-DADMAC oder entsprechende kationische Stärkeprodukte (Kartoffelstärke) eingesetzt werden. Als anionische Polyelektrolyte können u. a. Polystyren-Sulfonat (PSS) oder anionische Stärkeprodukte (bspw. Guar) bzw. CMC zur Anwendung kommen.

Wichtig ist bei der Dosierung jedes einzelnen Additivs, dass eine optimale Dosiermenge eingesetzt wird. Eine zu geringe Polyelektrolytmenge umhüllt die Faser nicht ausreichend und ist daher nachteilig für die Anlagerung der folgenden Polyelektrolytschicht. Eine zu hohe Polyelektrolytmenge führt zu einem Überschuss nicht adsorbierten Polyelektrolyts. Dies führt bei der Dosierung des nächsten, gegenteilig geladenen Polyelektrolyts zu einer unerwünschten Komplexbildung in der Wasserphase. [1]

MFC-Modifizierung

Die MFC-Modifizierung des Faserstoffes durch Anlagerung von dispergierter mikrofibrillärer Zellulose (MFC) an die Faser (-oberfläche) kann in Kombinationen mit verschiedenen Modifikationen erfolgen. Denkbar ist die in Abbildung 2 dargestellte Kombination aus CMC-Anlagerung, Mehrfachbeschichtung mit Polyelektrolyten und gleichzeitiger MFC-Anlagerung an der Faser.

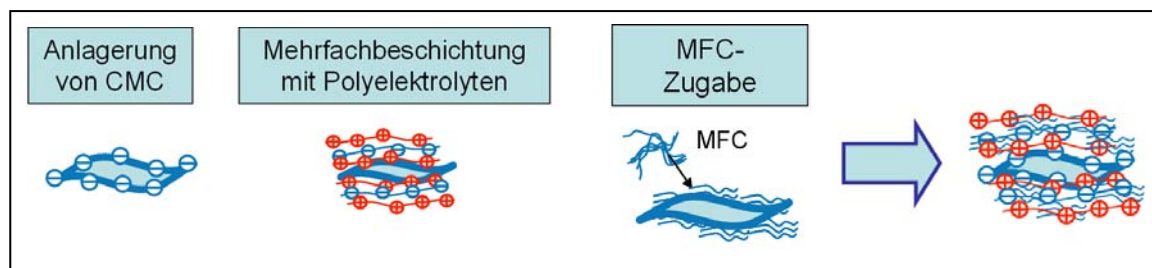


Abbildung 2 Schematische Darstellung verschiedener Optionen zur Faserstoffmodifizierung [6]

Mikropartikel-systeme

Nach Pena 2006 [7] wird bei elektrostatisch wirkenden Mikropartikelsystemen ein kationisches Polymer (z. B. c-PAM) vor der Stoffpumpe zugegeben. Die sich bildenden großen, festen Flocken werden durch die Pumpe in kleine bzw. Mikrofloccen zerrissen. Die Zugabe der Mikropartikelkomponente (z. B. Bentonit) hinter der Stoffpumpe – und dem Sortierer – führt zu einer Sekundär-Flockung und ist von der Art des Eintrages und dem Scherniveau abhängig.

Abbildung 3 zeigt den Mechanismus bei der Anwendung eines Mikropartikelsystems in der Faserstoffsuspension schematisch.

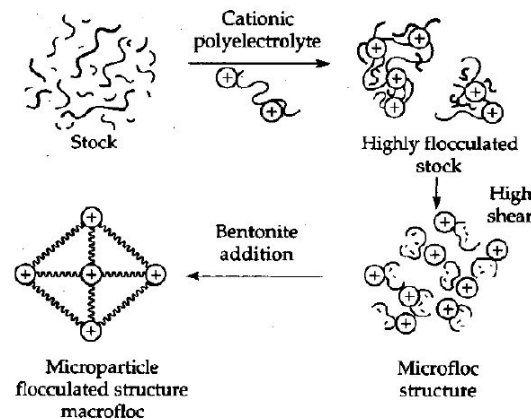


Abbildung 3 Flockungsmechanismus eines Mikropartikelsystems [7]

Für die Bildung von Flocken und die Bindung von Füllstoffen sind die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Polymeren wichtig. Die relevanten Wirkmechanismen sind jedoch noch nicht vollständig bekannt.

Füllstoffretention

Pena 2006 [7] unterscheidet verschiedene Formen der Füllstoffeinsparung in das Papierfaservlies. Demnach werden kleine Teilchen ($< 4 \mu\text{m}$) oft an den potentiellen Faser-Bindungspunkten eingelagert. Große Füllstoffteilchen ($> 10 \mu\text{m}$) befinden sich hingegen überwiegend in den Hohlräumen zwischen den Fasern. Die Wirkung der Füllstoffe auf optische und mechanische Eigenschaften des Papiers hängt daher stark von der Teilchen-Größe der Füllstoffe ab.

Bentonit, als Mikropartikelkomponente, hat eine Teilchengröße von $0,3$ bis $2 \mu\text{m}$ und lagert sich demnach vor allem an Faser-Bindungspunkten an, was sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung auswirken sollte. Allerdings ist die mit dem Mikropartikelsystem zugegebene Bentonit-Konzentration sehr gering.

3.2 Vergleich der Faserstoffmodifizierung durch Mahlung und durch Additive

Vergleich von Faserstoffmahlung und Faserstoffmodifizierung

Die Abbildung 4 gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile einer Faserstoffmahlung in Refinern und einer Faserstoffmodifizierung mittels Additivdosierung.

Die Mahlung des Faserstoffes in Refinern weist verschiedene technologische Nachteile auf. So führt die durch die Mahlung hervorgerufene Steigerung der Faserquellung führt zu einer schlechteren Entwässerung auf dem Sieb, einem hohen Wasseranteil nach den Pressen (WRV) und einem gesteigerten Trocknungsbedarf. Gleichzeitig sinken Volumen, Steifigkeit und Dimensionsstabilität im t Papier.

Die Faserstoffmodifizierung mittels Additivdosierung führt hingegen nur zu einer geringen Faserquellung.

Charakteristisch für eine Mahlbehandlung ist eine Faserkürzung, was sich negativ auf die dynamischen und statischen Festigkeitseigenschaften auswirkt. Die Faserkürzung kann durch die geeignete Auswahl der Mahlparameter wie der Mahlgarnitur oder der spezifischen Kantenbelastung nur minimiert, aber nicht vollständig abgestellt werden.

Eine Faserstoffmodifizierung mittels Additivdosierung ist hingegen mit keiner Beeinträchtigung der Faserlänge verbunden.

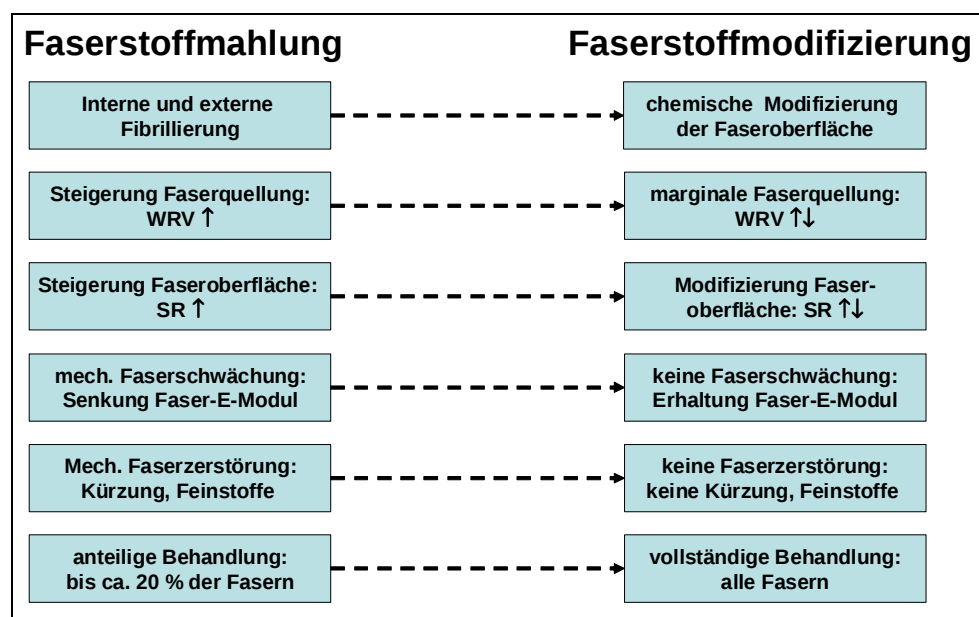


Abbildung 4 Vergleich der Faserstoffmahlung und Fasermodifizierung [8]

3.3 Ladung

Bilanzierte Ladung

Neben dem Zeta-Potenzial kann auch anhand der bilanzierten Ladung das Wirken der Additive und des eingesetzten Zellstoffes bewertet werden.

Die bilanzierte Ladung berechnet sich dabei wie folgt: [9]:

$$\text{BIL-L} = \Sigma \text{Ladung (Faserstoff + Additive + Füllstoff)}$$

Messung von Ladungen

Bei der Berechnung der bilanzierten Ladung wird die Oberflächenladung des Zellstoffes herangezogen. Die Bestimmung der Oberflächenladung hat das Ziel, die für (kationische) Additive zugängliche Ladung an der Faser Oberfläche zu ermitteln. Diese ist geringer als die Gesamtladung, da die organischen Polyelektrolyte (Additive) aus sterischen Gründen nicht alle Ladungszentren in der Faserwand erreichen können.

Die Bestimmung der Oberflächenladung erfolgt, indem die Adsorptionsisotherme eines definierten Poly-DADMAC für den zu untersuchenden Faserstoff aufgenommen wird. Standardmäßig wird dazu Poly-DADMAC eingesetzt. Man kann aber auf diesem Wege auch das Adsorptionsverhalten anderer kationischer Polyelektrolyte, wie Nassfestmittel oder kat. Stärken ermitteln.

Die Bestimmung des Ladungscharakters von Additiven erfolgt durch eine Polyelektrolyt-Titration, wobei der Ladungsverlauf mit einem Partikel-Ladungsdetektor (PCD) in Abhängigkeit von der Zugabemenge des gegensätzlich geladenen Polyelektrolyts aufgenommen wird.

4 Material und Methoden

Blattbildung

Die Papiererzeugung erfolgte auf der Versuchspapiermaschine (VPM) des PTS Technikums unter Variation des Einsatzes von Trockenfestmitteln und Füllstoffen in der Masse. Das Papierblatt wurde einlagig mittels eines Rundverteilers und eines Lochwalzen-Stoffauflaufs auf dem Langsieb ausgeformt.

Die Untersuchungen wurden an einem gebleichten Eukalyptus-Kraftzellstoff (Eu-Sa, (Voruntersuchungen)), an rezyklierten Fasern (AP-Mix) und an einem Fichten-Buchen-Sulfitzellstoff (FiBu-Si) durchgeführt.

Stoffcharakterisierung AP-Mix, FiBu-Si

Bei den Versuchen mit der Altpapier-Mischung (**AP-Mix**) und dem Fichten-Buchen-Sulfitzellstoff (**FiBu-Si**) wurden die Stoffeigenschaften ebenso wie die bei der Blattbildung herrschenden Betriebsbedingungen und die Eigenschaften der gefertigten Maschinenpapiere gemäß den folgenden Tabellen charakterisiert (Tabelle 1, Tabelle 2).

**Eigenschaften
des Stoffsystems**

Tabelle 1 Überblick zur Charakterisierung des Faserstoffes, des Prozesswassers und der Additive

Eigenschaften	Faserstoff		Norm
	AP-Mix	FiBu-Si	
Faserstoff			
Glührückstand 525°C	x		DIN 54371
Entwässerungswiderstand	x	x	DIN EN ISO 5267-1:2000
FiberLab	x	x	FiberLab 4.0, ISO 16065-1:2001-09
Oberflächenladung	x	x	Polymeradsorption nach WAGBERG u. ÖDBERG
Gesamtladung (Carboxylgruppen)	x	x	nach Katz in Anlehnung an TAPPI T 237 om-88
WRV		x	ZM IV/33/57
Zeta-Potential	x	x	PTS-RS: 016/93
Wasser			
Leitfähigkeit	x	x	DIN 53114
pH	x	x	DIN 53124
Feststoffgehalt	x	x	DIN EN ISO 4119
Additive			
Wirksubstanzgehalt (= Trockengehalt)	x	x	DIN EN ISO 638
spezifische Ladung	x	x	PTS-RH:015/93

Die Bestimmung der Oberflächenladung erfolgte gemäß [10].

**Physikalische
Blattbildung**

Tabelle 2 Überblick zur physikalischen Blattprüfung

Eigenschaft	Faserstoff		Norm
	AP-Mix	FiBu-Si	
Flächengewicht	x	x	DIN EN ISO 536:1996
Dicke	x	x	DIN EN ISO 534:2005
Dichte	x	x	DIN EN ISO 534:2005
Glührückstand 525°C	x		DIN 54370:2007
Tensile-Index	x	x	DIN EN ISO 1924-2:2009-05
Bruchkraft	x	x	DIN EN ISO 1924-2:2009-05
Bruchdehnung	x	x	DIN EN ISO 1924-2:2009-05
E-Modul	x	x	DIN EN ISO 1924-2:2009-05
Berst-Index	x	x	DIN EN ISO 2758:2003
2-Punkt-Biegesteifigkeit	x	x	DIN 53121
Spaltfestigkeit (Internal Bond nach Brecht-Knittweiss) (nur MD)	x	x	DIN 54516:2004-10
Tear-Index (Elmendorf)	x	x	DIN EN 21974:1994
Luftdurchlässigkeit (Bendtsen)	x	x	DIN 53120/1
Cobb 60	x		EN 20535:1994
Nassdehnung Emco (nur CD)	x		Gerätevorschrift
Formation	x	x	PTS-Methode

Der Formationsindex ist ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Stoffverteilung in der Blattebene. Ein höherer Formationsindex bedeutet dabei eine schlechtere Formation.

Flockungs-Tester Für die Bewertung der Flockungsneigung der Faserstoffsuspension bei der Zugabe von Additiven im Labormaßstab wurde der in Abbildung 5 dargestellte Flockungs-Tester benutzt.



Abbildung 5 Flockungstester zur Bewertung der Flockung der Faserstoffsuspension bei Dosierung von Additiven

4.1 Jet-Kochanlage

**Stärke-
aufbereitung**

Die Aufbereitung der Stärkeslurry erfolgte in der Jet-Kochanlage (Abbildung 6) des Technikums der PTS Heidenau durch thermo-oxidativen Abbau.

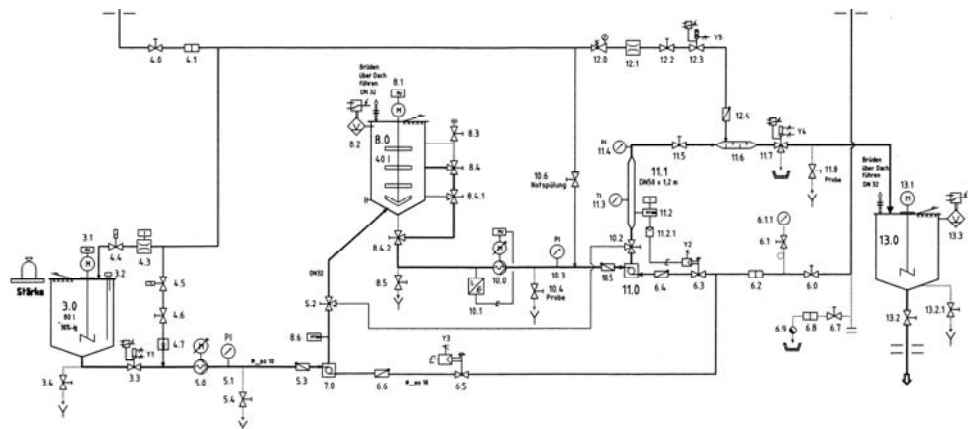


Abbildung 6 Kontinuierliche Jet-Kochanlage zur Verkleisterung von Stärke

4.2 Versuchspapiermaschine

Aufbau VPM

Die folgende Abbildung gibt den Aufbau der Versuchspapiermaschine der Forschungsstelle mit Dosierstellen und Mischtechnik vereinfacht wieder.

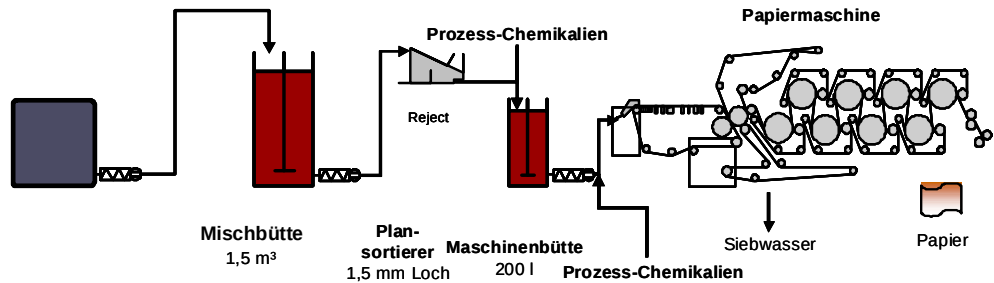


Abbildung 7 Schema der Versuchspapiermaschine (Prinzip)

Verweilzeit

Die Zugabe von Additiven in die Mischbütte erfolgte bei einer Stoffdichte von ca. 0,3 %. Dieser Stoff hat somit schon die Stoffdichte des Stoffauflaufes. Die Verweilzeit der Additive zwischen der Dosierung in die Mischbütte und dem Stoffauslauf der Papiermaschine lag bei über einer Stunde.

Bei der Dosierung der Additive in die Maschinenbütte (Dosierstelle 1) bzw. an den weiteren Dosierstellen im konstanten Teil (Dosierstelle 2 bis 5) betrug die Stoffdichte ebenfalls 0,3 %, die Verweilzeit bis zum Stoffauflauf aber weniger als fünf Minuten.

Scherung

In der Mischpumpe zwischen den Dosierstellen 3 und 4 erfolgte eine Scherung der Faserstoffsuspension.

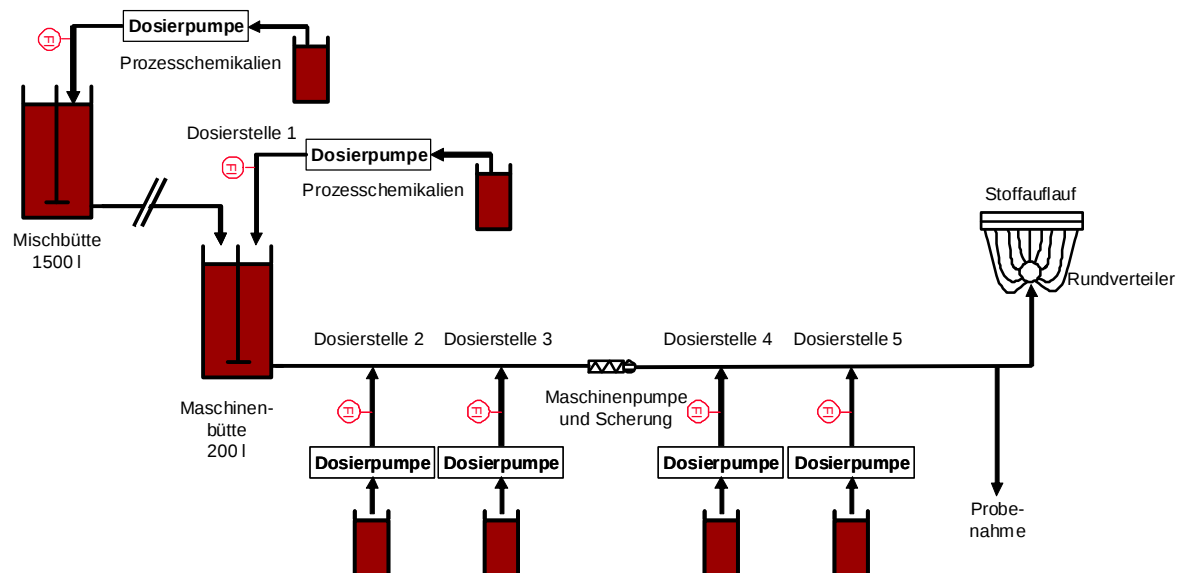


Abbildung 8 Schema der Versuchspapiermaschine für Versuche Simplex-Fahrweise (einlagig) mit Dosierstellen

Betriebsbedingungen

Arbeitsbreite:	0,42 m (beschnitten)
Fahrweise:	Simplex (einlagig)
Stoffauflauf:	Rundverteiler Lochwalzenstoffauflauf mit Wirbelkammer Siebleder und verstellbare Auslaufblende
Pressenpartie:	Pick- up–Saugpresse
Trockenpartie:	8 Trockenzylinder, Ölheizung, max. Temp. 140 °C

5 Arbeitsplan

5.1 Lösungsweg

Lösungsweg

Es sollte untersucht werden, welche Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Trockenverfestigern und den einzelnen Rohpapierkomponenten ablaufen und wie sich diese auf das Aufziehverhalten der Additive, die Stabilität der Bindung unter Scherbelastung, den daraus ableitbaren Bindungsmechanismen sowie auf den Ladungshaushalt in der Suspension auswirken.

Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit und Praxistauglichkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde auf eine Laborblattbildung verzichtet und alle Versuche an der kleintechnischen Papiermaschine (Versuchspapiermaschine) des PTS-Technikums durchgeführt. Aus dem gleichen Grund wurden zur Bestimmung des Einflusses des Kreislaufwassers auf die Festigkeitsausbildung in Abstimmung mit dem Projekt begleitendem Ausschuss ausgewählte Siebwässer aus der Papiererzeugung als Prozesswasser eingesetzt.

Der Additiveinsatz erfolgte sowohl in der Masse (einlagige Blattbildung) als auch durch Sprühauftrag auf die Papieroberfläche (zweilagige Blattbildung).

Als Stoffsystem wurden zum einen eine Langfaser- Kurzfasermischung (Fi-Bu-Si) und zum anderen ein Altpapiersystem (AP-Mix) untersucht.

Die Untersuchungen zum Additiveinsatz in der Masse beim Stoffsystem AP-Mix wurden in zwei Runden aufgeteilt.

Schema

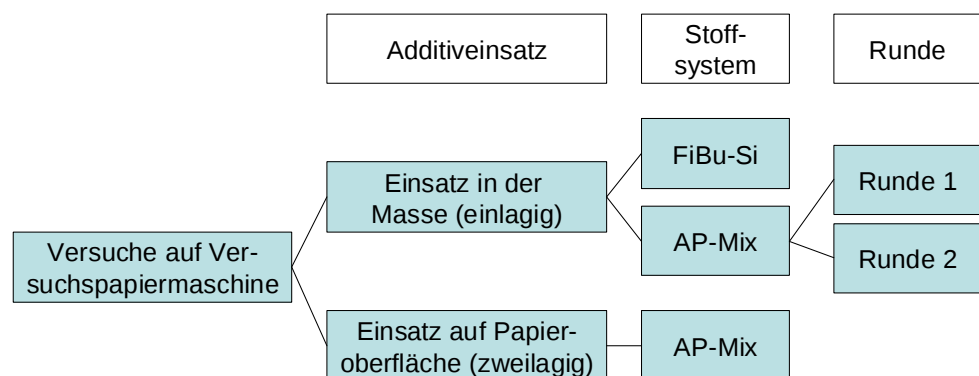


Abbildung 9 Schema Lösungsweg

Dosierreihenfolge, Scherbelastung	Um eine möglichst reproduzierbare Dosierreihenfolge hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Additiven und der Stoffsuspension zu gewährleisten, wurde die Zugabestelle der Trockenfestmittel zwischen Mischbütte, Maschinenbütte und Konstantteil variiert. Um die Einflüsse von Verweilzeit und Scherbelastung hinreichend zu berücksichtigen, wurden die Untersuchungen unter reproduzierbaren Bedingungen auf der Versuchspapiermaschine des PTS-Technikums durchgeführt, wodurch eine hinreichende Scherbelastung der Suspension garantiert wird. Dabei wurden die Auswirkung auf den Ladungshaushalt der Suspension in Abhängigkeit von den Dosiermengen der TFM und anderer Additive (AKD-Leimungsmittel sowie Retentionsmittel) registriert und hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Papierfestigkeit bewertet.
Substitutionsgrad	Es ist bekannt, dass das Molekulargewicht und der Substitutionsgrad von funktionellen Gruppen des Trockenverfestigers Einfluss auf das Festigkeitsniveau der erzeugten Papiere nehmen. Deshalb sollte am Beispiel von kationischer Stärke gezeigt werden, wie sich das Molekulargewicht (MM) und der Substitutionsgrad (DS) der Stärke auf die erreichbare Endfestigkeit auswirkten.
Auswahl Additive	Aus der großen Anzahl der verfügbaren Trockenverfestiger (kationische oder anionische sowie native Stärke, CMC, Guar, synthetische Polymere, nanoskalige Celluloseprodukte u. a. m. und den Applikationsmöglichkeiten, wie wechselnde Mehrfachbeschichtung der Faser mit kationischem/anionischem Polyelektrolyten (z. B. mittels kationischer/anionischer Stärke) wurden nach Projektstart gemeinsam mit dem Projekt begleitendem Ausschuss die zu betrachtenden TFM-Kombinationen ausgewählt und die Applikationsweise hinsichtlich Dosierort und -höhe festgelegt. Bei der Produktauswahl sollte die Konformität mit BfR 36te Empfehlung und FDA berücksichtigt werden, um eine Eignung für Lebensmittelverpackung nicht von vornherein auszuschließen.
Festigkeitseigenschaften, IWWs	Die erreichte Wirksamkeit der TFM-Dosierung hinsichtlich Papierfestigkeit wurde durch Messung von Tensile-Index, Tear-Index, Berstfestigkeit und Internal Bond (z-Festigkeit) bewertet. Dabei wurde überprüft, ob der bekannte Zusammenhang zwischen scheinbarer Dichte und Zugfestigkeit bestand. Neben der Trockenfestigkeit erfolgte zusätzlich in Vorversuchen eine Prüfung der initialen Nasszugfestigkeit an einer Reihe unterschiedlich ausgepresster feuchter Blätter nach der Presse, um festzustellen, welchen Einfluss die einzelnen Trockenfestmittel auf die Entwässerungsfähigkeit und die Festigkeit des feuchten Blattes ausüben und um die Lauffähigkeit abzusichern. Das ist insbesondere dann wichtig, wenn eine Steigerung der Trockenfestigkeit zur Anhebung des Füllstoffanteils genutzt wird, um die Faserstoffkosten zu senken.

5.2 Eingesetzte Additive und Füllstoffe – Einsatz in der Masse

5.2.1 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix)

Eingesetzte Additive

Bei den Versuchen auf der Versuchspapiermaschine wurden folgende Additive in der Masse eingesetzt:

- ASA, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, (Kemira)
- PAC, Polyaluminiumchlorid, (PaperPac N, Sachtleben)
- PAAE-Harz / NFM, Polyamidamin-Epichlorhydrin, (Giluton 1128/N, BK Giulini)
- kat. Stärke, Kartoffel, DS 0,047 mol/mol, (Amylofax HS, Avebe)
- kat. Stärke, Kartoffel, DS 0,017 mol/mol, (Amylofax 00, Avebe)
- an. Stärke, Guar, (Meyproid 840/D, Danisco)
- Mikropartikelsystem (Polyethylenimin (PEI, C01) / c-PAM (PAM, PAA.))
- Mikropartikelsystem (kat. Polyacrylamid, (c-PAM, Percol 3035) / Bentonit, (Hydrocol OC), BASF)

Wirksubstanz und Ladungsdichte der Additive

Die in den Versuchen eingesetzten Additive weisen folgende Ladungsdichten und Wirksubstanzgehalte auf (Tabelle 3).

Tabelle 3 Eigenschaften der eingesetzten Additive

Additiv	Wirksubstanzgehalt (WS) %	Ladungsdichte bez. auf WS meq/g
ASA	100	0,02
PAC (PaperPacN)	29,5	2,64
PAAE-Harz / NFM (Giluton)	15,71	2,77
kat. Stärke, Kartoffel (Amylofax HS)	1	3,08
an. Stärke, Guar (Meyproid 840/D)	1	-0,70
Mikropartikelsystem, PEI, C01	26,82	3,11
Mikropartikelsystem, PAM, PAA	47,66	1,54
Mikropartikelsystem, Bentonit, Hydrocol OC	1	-0,39

WS = 1 ... aus Handelsware wurde eine 1 %-ige Lösung hergestellt und beprobt

5.2.2 Stoffsystem Zellstoff (FiBu-Si)

Eingesetzte Additive

Bei den Versuchen auf der Versuchspapiermaschine wurden folgende Additive eingesetzt:

- kat. Stärke, Kartoffel, DS 0,035, (Amylofax PWA, Avebe)
- an. Stärke, Guar, (Meyproid 840/D, Danisco)
- PAC, Polyaluminiumchlorid, (Papyrus S6, Sachtleben)
- CMC, Carboxymethylcellulose, (Monocell C460G, Kemira)
- MFC, Mikrofibrilläre Zellulose, (Arbocell NFC P1011, JRS)
- PVAm, Polyvinylamin, (Synthofloc 655, Sachtleben)
- AKD, Alkylketendimer, (Basoplast 4130HC, BASF)

**Wirksubstanz
und Ladungs-
dichte der Addi-
tive**

Die in den Versuchen eingesetzten Additive weisen folgende Ladungsdichten und Wirksubstanzgehalte auf (Tabelle 4).

Aus der ermittelten Ladungsdichte jedes einzelnen Additivs (Tabelle 4) als auch der Dosiermenge des Additivs (Tabelle 19) und aus der Oberflächenladung des Faserstoffes kann die bilanzierte Ladung bezogen auf den Faserstoff für jeden einzelnen Versuch errechnet werden. Diese ist für die einzelnen Versuche im Anhang in Abbildung 51 dargestellt.

Tabelle 4 Eigenschaften der eingesetzten Additive

Additiv	Wirksubstanz- gehalt (WS)	Ladungsdichte bez. auf WS
	%	meq/g
kat. Stärke; Kartoffel (Amylofax PWA)	1	0,00
an. Stärke, Guar (Meyproid 840/D)	1	-0,70
PAC (Papyrus S6)	46,48	3,52
CMC (Monocell C460G)	0,878	-3,17
MFC (Arbocell NFC)	1	-0,11
PVAm (Synthofloc 655)	29,13	2,55
AKD (Basoplast 4130HC) *	25,6	0,90

WS = 1 → aus Handelsware wurde eine 1 %-ige Lösung hergestellt und beprobt

* Bei AKD ist nicht der Wirksubstanzgehalt sondern der Gehalt an AKD und kationischer Stärke, die das elektrisch neutrale AKD-Molekül an die Faser führt, aufgeführt

5.3 Einsatz der Additive durch Sprühauftrag auf Papierbahn – Oberflächeneinsatz

Eingesetzte Additive

Bei den Versuchen auf der Versuchspapiermaschine wurden folgende Additive eingesetzt:

Einsatz in der Masse:

- ASA, Alkenylbrsteinsäureanhydrid, (Kemira)
- PAC, Polyaluminiumchlorid, (PaperPac N, Sachtleben)
- PAAE-Harz / NFM, Polyamidamin-Epichlorhydrin, (Giluton 1128/N, BK Giulini)
- kat. Stärke, Kartoffel, DS 0,047 mol/mol, (Amylofax HS, Avebe)

Einsatz als Sprühauftrag auf die feuchte Papierbahn (Oberfläche):

- kat. Stärke, Mais (C*-Film HS 05973, Cargill)
- PAAE-Harz / NFM, Polyamidamin-Epichlorhydrin, (Giluton 1128/N, BK Giulini)

Wirksubstanz und Ladungs- dichte der Addi- tive

Ladungsdichte und Wirksubstanzgehalt der in den Versuchen eingesetzten Sprühstärke sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Die Eigenschaften der weiteren eingesetzten Additive können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 5 Eigenschaften des eingesetzten Additivs

Additiv	Wirksubstanz- gehalt (WS)	Ladungsdichte bez. auf WS
	%	meq/g
kat. Stärke, Mais (C*-Film HS 05973)	11,77	0,08

6 Ergebnisse und Diskussion der Untersuchungen

6.1 Blattbildung mit Versuchspapiermaschine unter Variation des Trockenfestmittel bei Einsatz in Suspension

6.1.1 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 1, (einlagig)

Einführung Im Rahmen der Versuche im Technikum der PTS Heidenau wurden mit Faserstoff und Prozesswasser (Tabelle 6) aus der Papierfabrik Moritz J. Weig GmbH & Co. KG gearbeitet. Dabei wurde der Einfluss von Trockenverfestigern bei Einsatz in der Faserstoffsuspension auf die Papiereigenschaften untersucht. Der Versuch der Runde 1 erfolgte am 4. August 2010.

Faserrohstoff, Prozesswasser Tabelle 6 Zusammensetzung des Faserrohstoffes und Herkunft des Prozesswassers bei Versuchen auf der Versuchspapiermaschine

Stoffsystem		Testliner	
Papiermaschine	Wasser	SW Weig	Klarwasser Purgomat
	mA	100g/m ²	-
	Lagenanzahl	einlagig	-
	Maschinenglättwerk	nein	-
Faserstoff		AP-Mischung Weig	10% gem. AP (1.01/1.02) / 30% Kaufhaus (1.04) / 60% Welle (4.xx), fertig aufbereitet
Füllstoff		ohne (nur aus AP-Mix)	-

Die Blattbildung erfolgte auf der Versuchspapiermaschine der PTS Heidenau, wobei sowohl in der Stoffaufbereitung als auch im konstanten Teil Additive dosiert wurden.

Grundrezeptur Bei allen Versuchen wurde Nassfestmittel (NFM) mit 0,1 % Wirksubstanz, Polyaluminiumchlorid (PAC) als Retentionsmittel mit 0,5 % Wirksubstanz und Leimungsmittel (ASA) mit 0,6 % Wirksubstanz in Kombination mit einer kationischen Stärke eingesetzt. Bei der kationischen Stärke wurde zudem der Substitutionsgrad variiert. Diese Additive wurden auch für den Referenzpunkt (AP-1) eingesetzt.

Variation Additive Für das Stoffsystem Altpapier wurde die Variation von Stärkeprodukten in Art der Stärke und Menge der Dosierung untersucht, wobei die Dosierung im konstanten Teil erfolgte (Versuche 2 bis 12).
In den Versuchen 13 bis 18 wurde ein Mikropartikelsystem - ebenfalls im konstanten Teil - dosiert.
Die Stärkeprodukte können dabei als klassische Trockenverfestiger aufgefasst werden. Die Mikropartikelsysteme sind hingegen Retentionssysteme, deren positive Wirkung auf die Trockenfestigkeit im Rahmen dieser Versuche bewertet werden sollte.

Versuchsprogramm

Die Additivzugaben (Art des Additiv, Dosiermenge, Dosierstelle) aller Versuche sind in Tabelle 7 aufgeführt. Auf der Versuchspapiermaschine wurde ein einlagiges Papier erzeugt (Simplex-Fahrweise). Die flächenbezogene Masse wurde auf 100 g/m² eingestellt

Tabelle 7 Versuchsplan für die Variation des Trockenfestmitteleinsatzes in der Suspension bei dem Stoffsystem AP-Mix (Blattbildung mit der PTS-Versuchspapiermaschine)

Nr.	Probenname	Faserstoff	Beschreibung <u>TERMIN: Mi. 04. August 2010</u>	Dosierung Maschinenbütte					Dosierung Konstantteil (DS=Dosierstelle)						
				NFM	p-AlCl	ASA	kat. Stärke (DS hoch)	kat. Stärke (DS niedrig)	DS1		DS2		DS5		
									kat. Stärke (DS hoch)	kat. Stärke (DS niedrig)	Guar anion.	Bentonit	PEI	PAM	c-PAM
									Amylof ax HS	Amylof ax 00	Meypr oid 840/D	Produkt Weig	Produkt Weig	Produkt Weig	Produkt Weig
				%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%	%	%WS
1	A1 3	AP-Mix	Referenz ohne TFM	0,1	0,5	0,6	0,2								
2	A2	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2		0,3						
3	A3	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2		0,6						
4	A4	AP-Mix	kat. Stärke + anion. Guar	0,1	0,5	0,6	0,2		0,6		0,3				
5	A5	AP-Mix	kat. Stärke + anion. Guar	0,1	0,5	0,6	0,2		0,6		0,6				
6	A6	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2			0,3					
7	A7	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2			0,6					
8	A8	AP-Mix	kat. Stärke + anion. Guar	0,1	0,5	0,6	0,2			0,6	0,3				
9	A9	AP-Mix	kat. Stärke + anion. Guar	0,1	0,5	0,6	0,2			0,6	0,6				
10	A10	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6		0,2	0,3						
11	A11	AP-Mix	kat. Stärke	0,1	0,5	0,6		0,2	0,6						
12	A12	AP-Mix	kat. Stärke + anion. Guar	0,1	0,5	0,6		0,2	0,6		0,3				
13	A13	AP-Mix	MPS PEI/PAM	0,1	0,5	0,6	0,2						0,10	1,00	
14	A14	AP-Mix	MPS PEI/PAM	0,1	0,5	0,6	0,2						0,15	1,00	
15	A15	AP-Mix	MPS PEI/PAM	0,1	0,5	0,6	0,2						0,15	1,50	
16	A16	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)	0,1	0,5	0,6	0,2					1,5			0,2
17	A17	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)	0,1	0,5	0,6	0,2					3,0			0,2
18	A18	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)	0,1	0,5	0,6	0,2					3,0			0,4

Additive

Zur Bestimmung des Gehalts der Wirksubstanz wurde für alle Additive der Trockengehalt ermittelt. Für ausgewählte Additive wurde darüber hinaus die spezifische Ladung bestimmt. (Tabelle 3)

**Faserstoff-
suspension**

Vor der Zugabe der Additive erfolgte einmalig die Bestimmung des Glührückstandes bei 525°C sowie der Faserlängenverteilung (Tabelle 8). Bei jedem Versuch erfolgte nach Zugabe der Additive die Bestimmung des Entwässerungswiderstandes (SR) und des Zeta-Potenzials im Stoffauflauf.

Tabelle 8 Charakterisierung der Faserstoffsuspension bei Versuchsreihe AP-Mix, Runde 1

Parameter	Wert	Einheit
Glührückstand 525°C	13,2	%
FiberLab:		
Durchmesser	21,5	µm
Wandstärke	5,5	µm
Curl-Index	13,3	%
Fibrillierungs-Index	3,7	%
L(l) c	1,18	mm
finest(l) c	6,33	%

Der suspendierte Faserstoff wies folgende Ladung auf:

- Oberflächenladung: -58 µeq/g,
- Gesamtladung: -103 µeq/g

Prozesswasser

Das verwendete Prozesswasser besaß folgende Eigenschaften:

Tabelle 9 Prozesswasser bei Versuch auf Versuchspapiermaschine mit Stoffsystem AP-Mix, Runde 1, (4.8.2010)

pH	5,14
Leitfähigkeit / mS/cm	3,07
Feststoffgehalt / g/l	0,014

**Papiereigen-
schaften**

Die auf der Versuchspapiermaschine erzeugten Papiere wurden gemäß Tabelle 2 charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den vier folgenden Abbildungen und im Anhang in Abbildung 25 bis Abbildung 35 aufgeführt.

Die statische Festigkeit, gemessen als Tensile-Index, konnte bei gleichzeitiger Zugabe von kationischer Stärke (0,2 % WS) mit niedrigem Substitutionsgrad (DS 0,017 mol/mol) vor der Mischpumpe und solcher mit hohem Substitutionsgrad (DS 0,047) im konstanten Teil (0,6 % WS) um bis zu 17 % gesteigert werden. (Abbildung 10).

Die Zugabe des Mikropartikelsystems Hydrocol führte bei einer Dosierung von 0,2 % c-PAM und 3 % Bentonit zu einer Steigerung der Retention von anorganischen Bestandteilen von 6 % auf 10 %. (Abbildung 11).

Der Berst-Index wurde durch die Zugabe von Trockenverfestigern nicht positiv beeinflusst (Abbildung 32).

Für die Biegesteifigkeit (nach der 2-Punkt Methode) ergaben sich sowohl bei der Zugabe von Trockenverfestigern als auch von Mikropartikelsystemen Verbesserungen (Abbildung 33).

Der Einsatz des Mikropartikelsystems Hydrocol (c-PAM / Bentonit) verringerte den Entwässerungswiderstand vor dem Stoffauflauf von 45 SR beim Referenzstoff auf deutlich unter 30 SR (Abbildung 25).

Kosten

Die durchschnittlichen Kosten für kationische Stärke liegen zwischen 700 und 750 €/t WS Additiv.

Für den Versuchspunkt A11 mit einer Steigerung des Tensile-Index um 17 % - Dosierung von 0,6 % WS kat. Stärke nach der Mischpumpe – sind Mehrkosten von 4,30 €/t Papier aufzuwenden gegenüber dem Referenzversuch A1-3.

Die mit der Dosierung einhergehende Festigkeitssteigerung um 17 % bedeutet somit spezifische Mehrkosten von 0,25 €/t Papier je Prozentpunkt Festigkeitsgewinn (Tensile-Index).

Tensile-Index

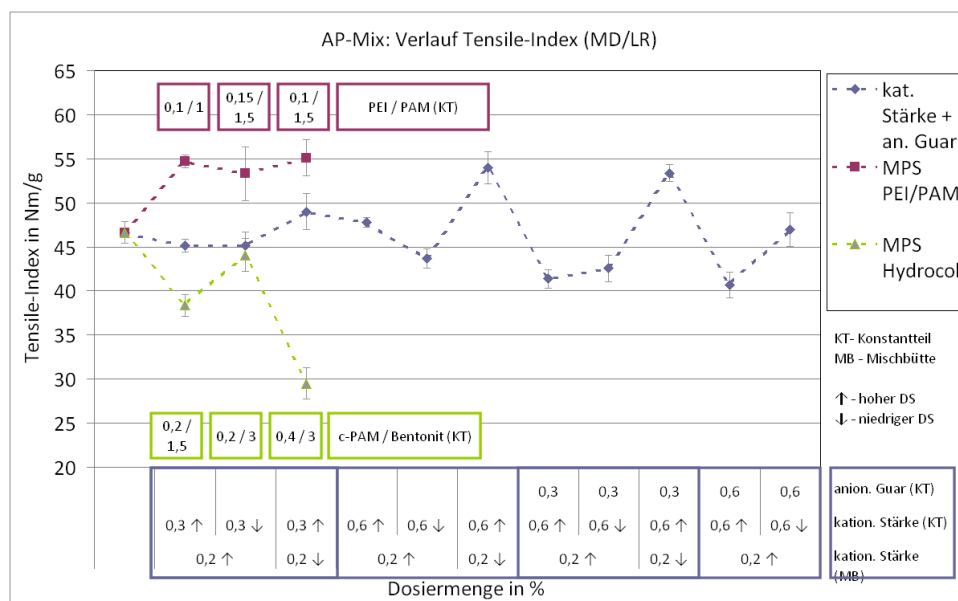


Abbildung 10 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Glührückstand 525°C

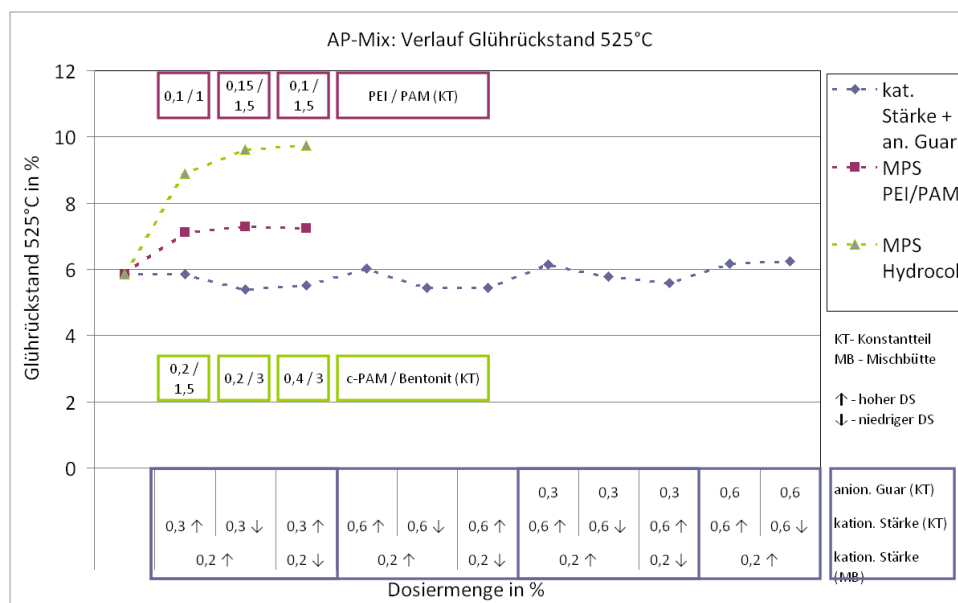


Abbildung 11 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Glührückstand (525°C) der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Tear-Index

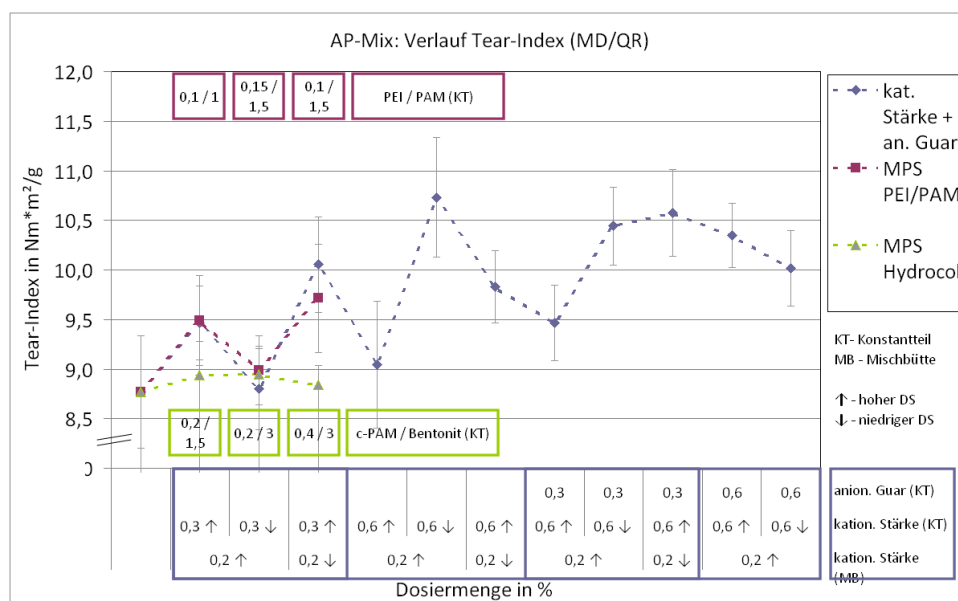


Abbildung 12 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tear-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Spaltwiderstand

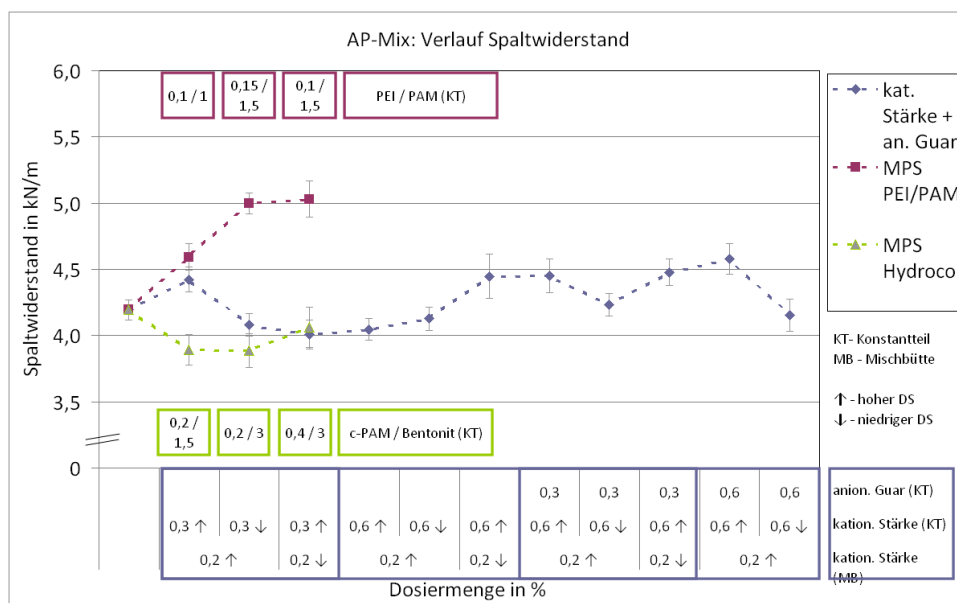


Abbildung 13 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Spaltwiderstand der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

6.1.2 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 2, (einlagig) – Voruntersuchungen

Anmerkung

Bei der Versuchsserie 1 des Stoffsystems „rezyklierter Faserstoff“ wurde bei der Dosierung des Mikropartikelsystems (MPS Hydrocol) die Faserstoffsuspension so stark geflockt, dass dies zu einer mangelhaften Formation im Papierblatt führte.

Die daraufhin durchgeführten Laboruntersuchungen zeigten, dass die vom Hersteller empfohlenen Dosierkonzentrationen für die Komponenten des Mikropartikelsystems zu hoch waren. Deshalb wurden in einer zweiten Versuchsserie (Runde 2) die Versuche mit dem Mikropartikelsystem aus Runde 1 auf Grundlage der Laborergebnisse mit einer reduzierten Dosiermenge wiederholt.

Laboruntersuchungen

Um eine Vorauswahl von geeigneten Dosierkonzentrationen des Mikropartikelsystems für die Altpapiersuspension zutreffen, erfolgten Flockungsversuche im Labormaßstab. In einem Flockungstester (Abbildung 5) wurden die beiden Additive des Mikropartikelsystems gemäß Tabelle 10 zu einer Standard-Altpapiersuspension dosiert.

Die visuelle Bewertung der Flockung im Flockungstester ist im Anhang in Tabelle 24 aufgeführt. Erwartungsgemäß erfolgt die Flockung nur durch die Zugabe des c-PAM und nicht bei Zugabe des Füllstoffs (Bentonit).

Eine Flockung der Altpapiersuspension setzt demnach schon ab einer Konzentration von 0,1 % WS c-PAM ein.

Tabelle 10 Versuchsprogramm zur Bewertung des Flockungsverhalten der Faserstoffsuspension nach einer Rührdauer von 5 Minuten, Vorversuche (Labor)

Ver- such	Additiv 1			Sche- rung	Additiv 2			Bewertung Flockung
	Name	Konz. Slurry %	Dosie- rung / % WS		Name	Konz. Slurry %	Dosie- rung / % WS	
VV1	Bentonit	0,5	3,00		c-PAM	0,1	0,40	Flockung
VV2	Bentonit	0,5	0,50		c-PAM	0,1	0,10	Flockung
VV3	Bentonit	0,5	0,05		c-PAM	0,1	0,01	keine Flo- ckung
VV4	c-PAM	0,1	0,10	x	Bentonit	0,5	0,50	Flockung
VV5	c-PAM	0,1	0,01	x	Bentonit	0,5	0,05	keine Flo- ckung
VV6	c-PAM	0,1	0,40	x	Bentonit	0,5	3,00	Flockung

Dosiermenge

Nachfolgende Tabelle zeigt die in verschiedenen Arbeiten verwendete sowie die vom Hersteller empfohlene Dosiermenge.

Tabelle 11 Empfohlene Dosierkonzentration für Mikropartikelsystem in Faserstoffsuspension verschiedener Autoren und eigener Untersuchungen

Dosierkonzentration in % WS	c-PAM	Bentonit
Datenblatt BASF	0,01 – 0,10	0,05 – 0,50
Empfehlung BASF	0,20 – 0,40	1,50 – 3,00
Müller 2001 [11]	0,10 – 0,20	0,20
Pena 2006 [7]	0,06	5,00
Dosierung, ab der Flockung beginnt (Laborversuche)	0,10	0,50
Vorschlag für Versuchsrunde 2 (QI, 2010)	0,01 – 0,05	0,05 – 0,25

Fazit

Aus den Vorversuchen (Faserrohstoff: Mischung aus der Altpapiersorte 1.02 und 1.04, Wasser: Leitungswasser) konnte abgeleitet werden, dass bei der Zugabe des Mikropartikelsystems Hydrocol die Dosierung von c-PAM geringer als 0,1 % WS und von Bentonit geringer als 0,5 % WS sein sollte.

6.1.3 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) – Runde 2, (einlagig) – Versuche auf Versuchspapiermaschine

Dosierreihenfolge / Scherung	Die konventionelle Dosierreihenfolge für Mikropartikelsysteme ist eine Zugabe des kationischen Polymers c-PAM mit anschließender Scherung der Suspension und die darauf folgende Zugabe der anorganischen Mikropartikelkomponente (Bentonit). Die von PENA [7] 2006 gemachten Beobachtungen zur Variation der Dosierreihenfolge an einem Zellstoffsystem mit Zugabe von Füllstoff (CaCO_3) im zweistelligen Prozentbereich und c-PAM zeigten Vorteile (Erhöhung der Retention von Fein- und Füllstoffen) bei der Dosierreihenfolge c-PAM, Füllstoff (CaCO_3) gegenüber der Dosierreihenfolge Füllstoff (CaCO_3), c-PAM. MÜLLER [11] beschrieb 2001, dass eine Zugabe des Bentonit im Dickstoff vor der c-PAM-Dosierung dazu führt, dass das Bentonit als Störstofffänger fungiert. Für hoch belastete Systeme, wie dies bei Altpapieraufbereitungsanlagen der Fall ist, stellt diese Dosierreihenfolge somit eine Option dar, wobei Bentonit hier nicht als Mikropartikelkomponente wirkt (siehe Tabelle 12 Versuchspunkt AW6). Weiterhin weist MÜLLER auf andere Arbeiten hin, in denen die Dosierreihenfolge kationisches Mikropartikel - anionisches Polyacrylamid zu der besten Retentionsleistung führte. Auf das in diesem Projekt untersuchte komplexe Altpapiersystem, bei dem schon Füllstoff mit mehr als 10 % in der Faserstoffsuspension vorhanden ist, können die Ergebnisse von PENA nicht direkt übertragen werden. Gemäß dem Datenblatt der Fa. BASF ist eine intensive Durchmischung des Bentonits mit der Faserstoffsuspension notwendig. Neben der konventionellen Dosierreihenfolge c-PAM, Scherung, Bentonit (siehe Tabelle 12 Versuchspunkt AW2, AW3) soll daher auch die Reihenfolge c-PAM, Bentonit, Scherung untersucht werden (siehe Tabelle 12 Versuchspunkt AW4, AW5).
Versuchsprogramm für Runde 2	In Runde 2 wurde erneut mit dem Stoffsystem der Fa. Weig (siehe Tabelle 6) Versuche auf der Versuchspapiermaschine des PTS-Technikum Heidenau durchgeführt. Dabei sollte bewertet werden, ob die Zugabe eines Mikropartikelsystems aus kationischem Polyacrylamid (c-PAM) und einer Mikropartikelkomponente (Bentonit) die mechanischen Eigenschaften und die Retention beeinflusst. Die Versuche der Runde 2 erfolgten in KW 16, 2010. Das Versuchsprogramm ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12 Versuchsplan für die Variation des Mikropartikelsystems in der Suspension bei dem Stoffsystem AP-Mix (Blattbildung mit Versuchspapiermaschine PTS Heidenau)

Probenn ame	Faser- stoff	Beschreibung TERMIN: KW16, 2011	Bütte Nr.	Dosierung Mischbütte					DS2				DS5	
				NFM	p-AlCl	ASA	kat. Stärke (DS)	Bentonit	c-PAM	c-PAM	Bentoni t		c-PAM	Bentonit
				Giluton 1128/N	PaperP ac N		Amylofa x HS	Produkt Weig	Produkt Weig	Produkt Weig	Produkt Weig		Produkt Weig	Produkt Weig
				%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS	%WS		%WS	%WS
V20	AP-Mix	Referenz		0,1	0,5	0,6	0,2							
V21	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)		0,1	0,5	0,6	0,2			0,010			0,050	
V22	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)		0,1	0,5	0,6	0,2			0,050			0,250	
V23	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)		0,1	0,5	0,6	0,2		0,010		0,050			
V24	AP-Mix	MPS Hydrocol (c-PAM/Bentonit)		0,1	0,5	0,6	0,2		0,050		0,250			
V25	AP-Mix	MPS Hydrocol (Bentonit/c-PAM)		0,1	0,5	0,6	0,2	0,050		0,010				

Additive

Zur Bestimmung des Gehalts der Wirksubstanz wurde für alle Additive der Trockengehalt ermittelt. Für ausgewählte Additive wurde darüber hinaus die spezifische Ladung bestimmt. (Tabelle 3, Tabelle 5)

Faserstoff- suspension

Vor der Zugabe der Additive erfolgte einmalig die Bestimmung verschiedener Suspensionseigenschaften (Tabelle 13). Bei jedem Versuch erfolgte nach Zugabe der Additive die Bestimmung des Zeta-Potenzials im Stoffauflauf.

Tabelle 13 Charakterisierung der Faserstoffsuspension bei Versuchsreihe AP-Mix, Runde 2

Parameter	Wert	Einheit
WRV	161	%
Oberflächenladung	-56	µeq/g
Gesamtladung	-90	µeq/g
Glührückstand 525°C	9,0	%
Entwässerungswiderstand	41,0	SR

Prozesswasser

Die Charakterisierung des verwendeten Prozesswassers ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 14 Prozesswasser bei Versuch auf Versuchspapiermaschine mit Stoffsystem AP-Mix, Runde 2

pH-Wert	5,10
Leitfähigkeit / mS/cm	3,40
Feststoffgehalt / g/l	0,010

Papiereigenschaften

Die auf der Versuchspapiermaschine erzeugten Papiere wurden gemäß Tabelle 2 charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den drei folgenden Abbildungen und im Anhang in Abbildung 40 bis Abbildung 43 aufgeführt.

Die Formation wird durch die Dosierung des Mikropartikelsystems mit 0,05 % WS c-PAM und 0,25 % WS Bentonit nicht negativ beeinflusst. Die Formation der in Runde 2 mit geringeren Dosiermengen des Mikropartikelsystem erzeugten Papiere ist gegenüber der in Runde 1 mit höheren Dosiermengen des Mikropartikelsystems (Abbildung 31) erzeugten Papiere deutlich besser, was durch den niedrigeren Formations-Index belegt wird.

Eine Festigkeitssteigerung im Papier wird jedoch mit keiner Additivkombination erzielt. Dies gilt sowohl für den Tensile-Index (Abbildung 15), als auch den Berstwiderstand, die Biegesteifigkeit sowie den Tear-Index (Anhang, Abbildung 40 bis Abbildung 42)

Der Einsatz des Mikropartikelsystems Hydrocol (c-PAM / Bentonit) mit einer Dosiermenge von 0,05 % WS c-PAM und 0,25 % WS Bentonit führt zu einem Anstieg des Glührückstandes im Papier, was auf eine erhöhte Retention schließen lässt (Abbildung 16). Die scheinbare Dichte des Papierblattes wird dabei nicht wesentlich beeinflusst (Anhang Abbildung 39).

Wenn bei erhöhter Füllstoffretention die Festigkeitseigenschaften durch das Mikropartikelsystem auf dem Niveau der ascheärmeren Referenzprobe gehalten werden können, spricht das für das Mikropartikelsystem, obwohl es kein Trockenfestmittel ist.

Formationsindizes der erzeugten Papiere

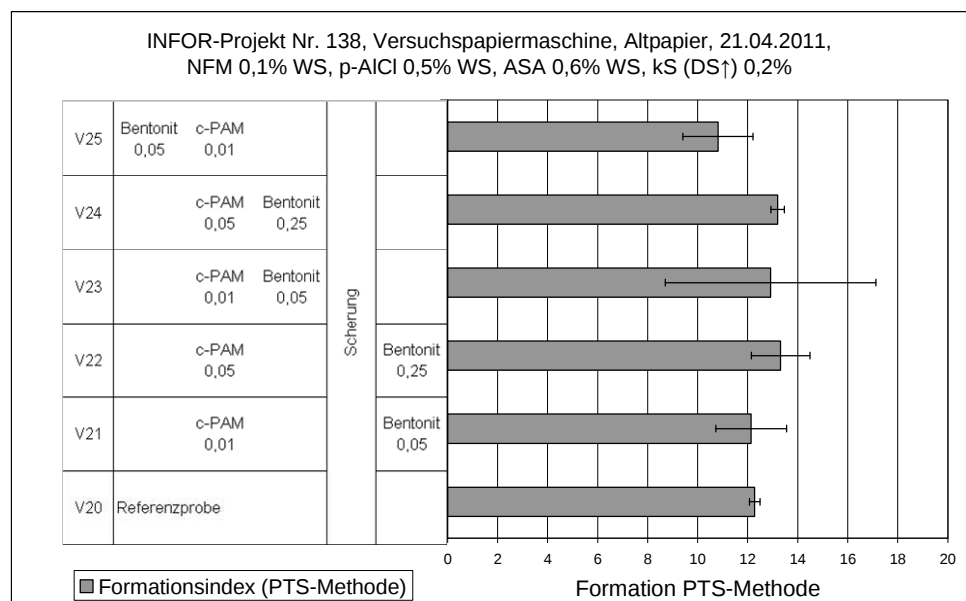


Abbildung 14 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Formations-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH), Runde 2

Tensile-Index der erzeugten Papiere

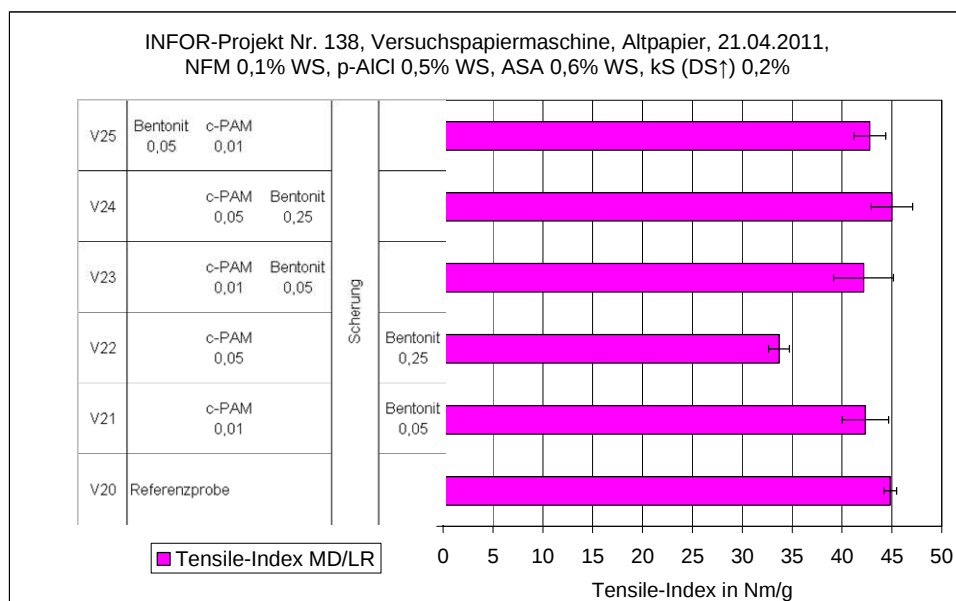


Abbildung 15 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH), Runde 2

Glührückstand bei 525°C der erzeugten Papiere

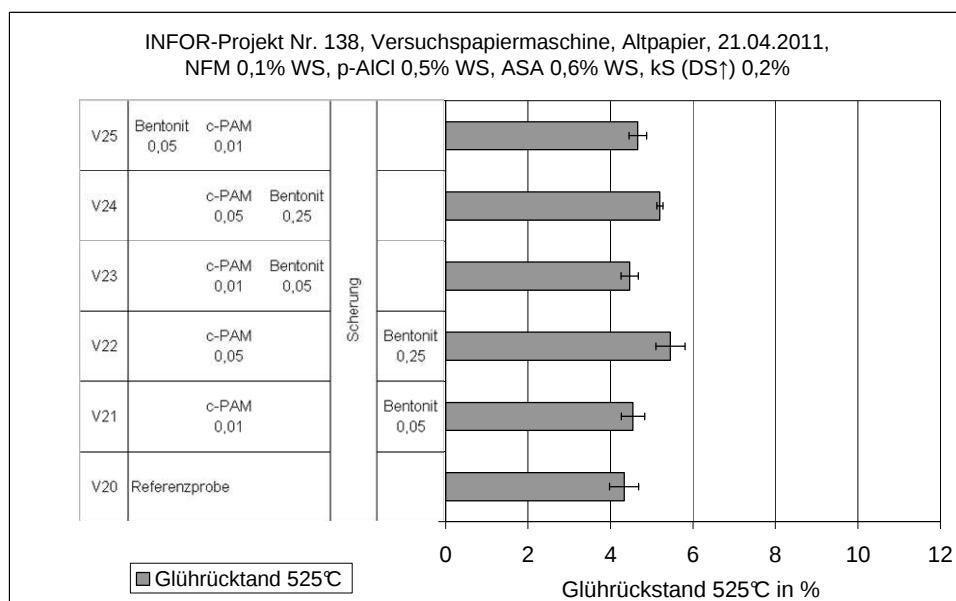


Abbildung 16 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Glührückstand bei 525°C der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH), Runde 2

6.1.4 Stoffsystem AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive, (zweilagig)

Einführung	In einer weiteren Versuchsreihe sollte der Einfluss von Trockenverfestigern auf die Papiereigenschaften von mehrlagigen Papieren (2 Lagen) bestimmt werden. Die Trockenverfestiger wurden im Bereich der Blattbildungseinheit der VPM in die Gautschzone zwischen beide Lagen gesprüht.
Faserrohstoff, Prozesswasser	Die Zusammensetzung des Faserstoffes und des Prozesswassers entspricht der in Kapitel 6.1.1 beschriebenen. Die Blattbildung erfolgte auf der Versuchspapiermaschine der PTS Heidenau, wobei sowohl in der Stoffaufbereitung als auch im konstanten Teil Additive dosiert wurden.
Grundrezeptur (Applikation in der Masse)	Analog zu den Versuchen in Kapitel 6.1.1 kam bei allen Versuchen ein Nassfestmittel (NFM) mit 0,1 % Wirksubstanz, ein Polyaluminiumchlorid (PAC) als Retentionsmittel mit 0,5 % Wirksubstanz und Leimungsmittel (ASA) mit 0,6 % Wirksubstanz in Kombination mit einer kationischen Stärke (0,15 % Wirksubstanz) in der Masse zum Einsatz.
Variation Additive	Für das Stoffsystem Altpapier wurde die Variation von Sprühadditiven nach Art (ein Stärkeprodukt und eine Nassfestmittel) und Menge untersucht, wobei die Dosierung als Sprühauftrag vor der Gautschzone im Bereich der Siebpartie der VPM auf die untere Lage erfolgte (Abbildung 17).

Sprühauftrag

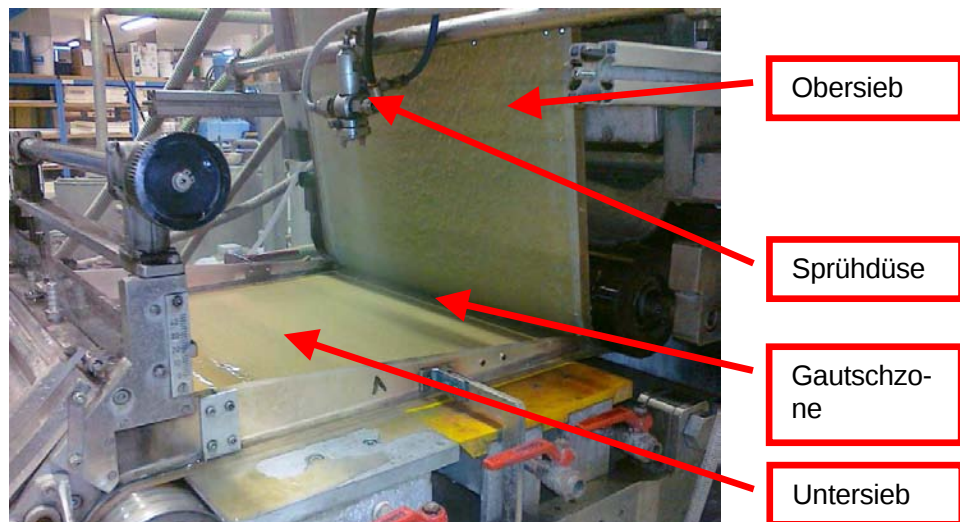


Abbildung 17 Siebpartie der Versuchspapiermaschine mit Sprühdüse

Versuchsprogramm

Die Additivzugaben (Art des Additiv, Dosiermenge, Dosierstelle) aller Versuche sind in Tabelle 15 aufgeführt. Auf der Versuchspapiermaschine wurde ein zweilagiges Papier in Duplex-Fahrweise erzeugt. Die flächenbezogene Masse wurde auf 110 g/m² (klimatisiert) eingestellt, wobei auf die Oberbahn einen Anteil von 35 % der gesamten Flächenmasse entfiel. Die Siebgeschwindigkeit betrug 2,7 m/min.

Tabelle 15 Versuchsplan für die Variation des Trockenfestmitteleinsatzes in der Suspension bei dem Stoffsystem AP-Mix Sprühauftrag (Blattbildung mit Versuchspapiermaschine PTS Heidenau)

Nr.	Faserstoff	Beschreibung <u>TERMIN:</u> <u>Di, 18. November 2010</u>	MB	vor Mischpumpe			Sprühauftrag Siebpartie				
			NFM	p-AlCl	ASA	kat. Stärke (DS hoch)	Konzentration	Sprühlösung Vorgabe	Sprühverlust	Sprühauftrag rechnerisch	Sprühauftrag rechnerisch
			Giluton 1128/N	Paper Pac N		Amylofix HS					
			%WS	%WS	%WS	%WS	g/l	ml/min	%	g/m ²	% vom Rohpapier
1	AP-Mix	Referenz ohne Sprühauftrag	0,1	0,5	0,6	0,2					
2	AP-Mix	Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2	25	50	30	0,65	0,59
3	AP-Mix	Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2	25	75	30	0,97	0,90
4	AP-Mix	Stärke	0,1	0,5	0,6	0,2	25	150	30	1,94	1,75
8	AP-Mix	NFH	0,1	0,5	0,6	0,2	10	50	30	0,26	0,25
9	AP-Mix	NFH	0,1	0,5	0,6	0,2	10	90	30	0,47	0,44
10	AP-Mix	NFH	0,1	0,5	0,6	0,2	10	170	30	0,88	0,80

Additive

Der Gehalt der Wirksubstanz der Additive ist in Tabelle 3 und Tabelle 5 aufgeführt. Für ausgewählte Additive wurde darüber hinaus die spezifische Ladung bestimmt. (Tabelle 3)

Faserstoffsuspension

Die Suspensionseigenschaften vor Zugabe der Additive (Dickstoff) werden in Tabelle 16 zusammen gefasst. Das Zeta-Potenzial am Stoffauflauf wurde einmalig bestimmt und betrug 10,7 mV.

Tabelle 16 Charakterisierung der Faserstoffsuspension bei Versuchsreihe AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive

Parameter	Wert	Einheit
WRV	159	%
Oberflächenladung	-58	µeq/g
Gesamtladung	-103	µeq/g
Glührückstand 525°C	10,2	%
Entwässerungswiderstand	46	SR
FiberLab:		
Durchmesser	21,3	µm
Wandstärke	5,4	µm
Curl-Index	13,6	%
Fibrillierungs-Index	4,1	%
L(l) c	1,21	mm
fines(l) c	6,05	%

Prozesswasser Ausgewählte Eigenschaften des verwendeten Prozesswassers sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17 Prozesswasser bei Versuch auf Versuchspapiermaschine mit Stoffsystem AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive

pH	5,5
LF / mS/cm	3,09
Feststoffgehalt / g/l	0,015

Papiereigenschaften

Die auf der Versuchspapiermaschine erzeugten Papiere wurden gemäß Tabelle 2 charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen und im Anhang in Abbildung 25 bis Abbildung 35 aufgeführt.

Die statische Festigkeit, gemessen als Tensile-Index, wurde durch den Einsatz von Sprühadditiven tendenziell verbessert. Insbesondere der Einsatz des NFM mittels Sprühauftrag brachte hierbei eine Festigkeitssteigerung um bis zu 18 %. (Abbildung 18). Der Auftrag der Sprühadditive erfolgte in der Siebpartie nach der Wasserlinie. Eine Beeinflussung der scheinbaren Blattdichte durch die Dosierung ist nicht signifikant (Abbildung 19).

Die anderen wichtigen Papiereigenschaften wurden nicht nachteilig beeinflusst (Abbildung 20 sowie Anhang, Abbildung 47).

Bei mehrlagigen Papieren ist eine gute Haftung der einzelnen Lagen untereinander wichtig. Der Sprühauftrag eines Additivs in der Siebpartie kurz vor der Gautschzone kann dabei die Haftung zwischen den beiden Papierlagen verbessern und ein frühzeitiges Delaminieren bei Belastung vermeiden.

Die Festigkeit zwischen den einzelnen Papierlagen kann durch eine Messung der Papierfestigkeit in z-Richtung des Papiers z. B. durch die Bestimmung des Spaltwiderstands (Abbildung 21) ermittelt werden. Mit einem Sprühauftrag des Nassfestmittels von ca. 0,5 g/m² WS wird der Spaltwiderstand um 25 % gesteigert.

Kosten

Die durchschnittlichen Kosten für ein Nassfestmittel können mit 2.300 € / t WS Additiv abgeschätzt werden.

Bei einem Sprühauftrag des Nassfestmittels mit 0,88 g/m² in der Siebpartie ergeben sich Mehrkosten von 18,40 € / t Papier. Die mit der Dosierung einhergehende Festigkeitssteigerung um 18 % bedeutet somit spezifische Mehrkosten von 1,02 € / t Papier je Prozentpunkt Festigkeitsgewinn (Tensile-Index).

Tensile-Index

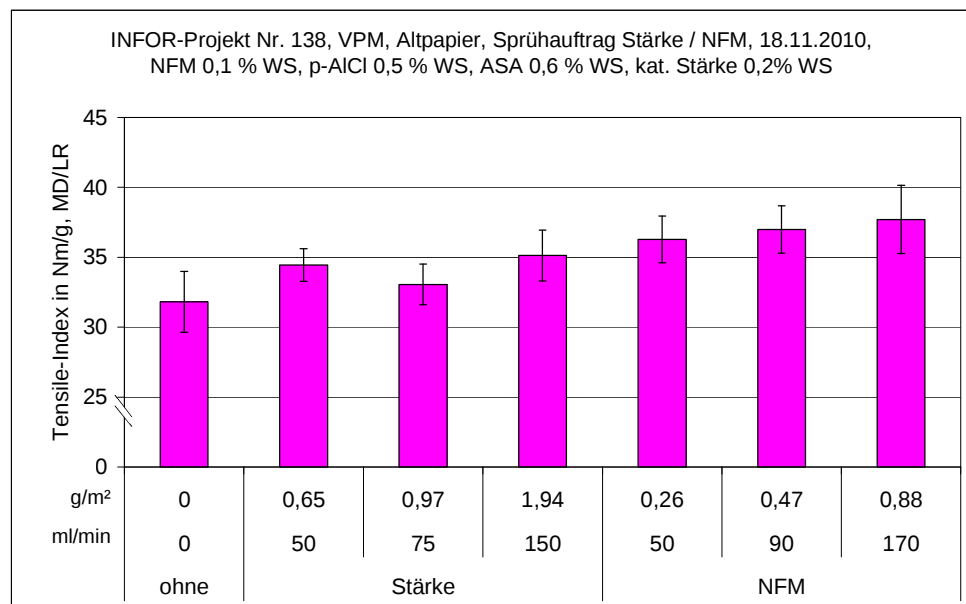


Abbildung 18 Einfluss des Sprühauftrages auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Scheinbare Blattdichte vs. Tensile-Index

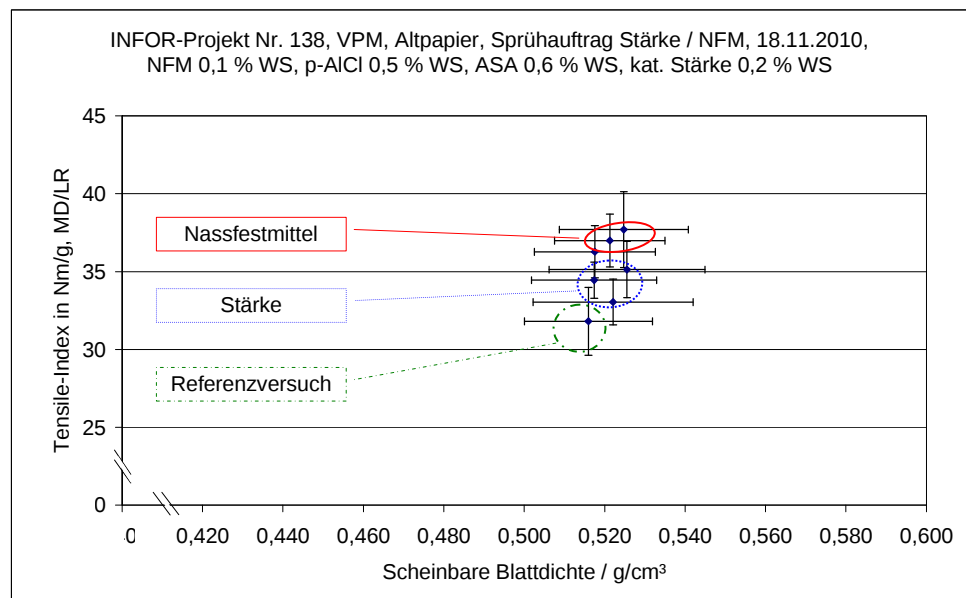


Abbildung 19 Einfluss des Sprühauftrages auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Tear-Index

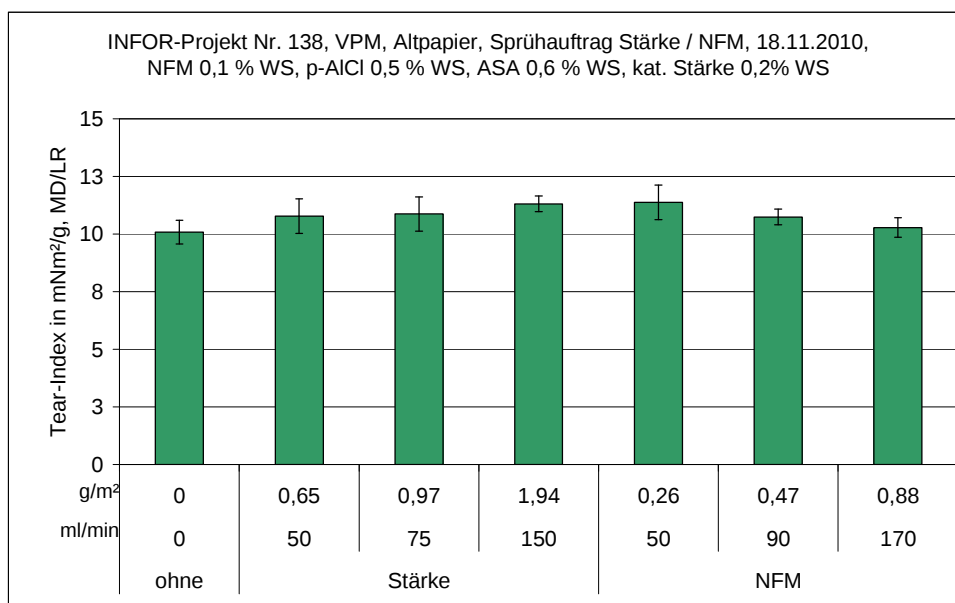


Abbildung 20 Einfluss des Sprühauftrages auf den Tear-Index der erzeugten Papieren (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Spaltwiderstand

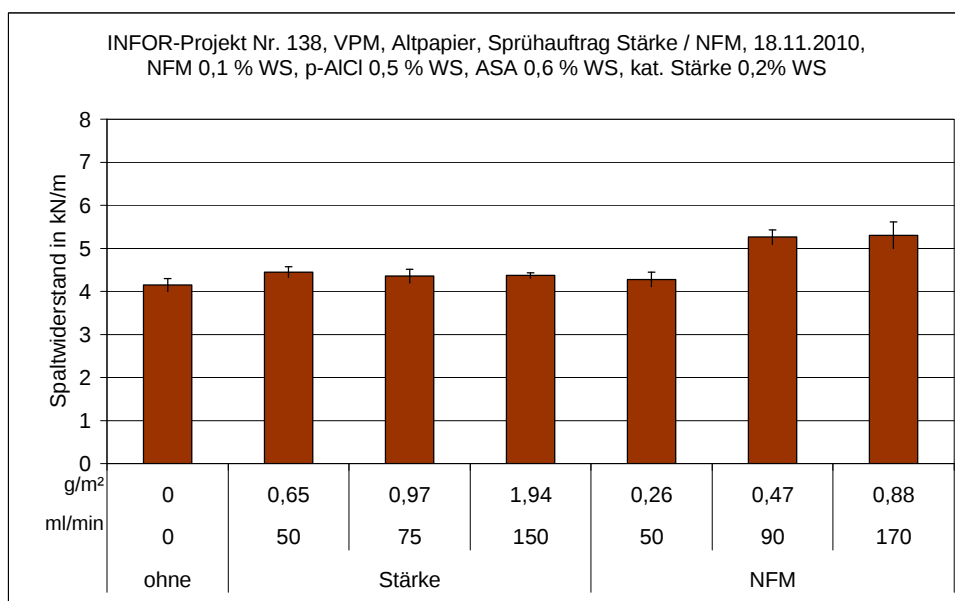


Abbildung 21 Einfluss des Sprühauftrages auf den Spaltwiderstand der erzeugten Papieren (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

6.1.5 Stoffsystem Zellstoff (FiBu-Si), (einlagig)

Einführung Die Untersuchungen im Technikum der PTS Heidenau mit Faserstoff und Prozesswasser aus der Papierfabrik Sappi Alfeld GmbH (Tabelle 18) verfolgten das Ziel, den Einfluss von Trockenverfestigern bei Einsatz von eigenerzeugtem Sulfitzellstoff aus Fichten- und Buchenholz auf die Papiereigenschaften weiter aufzuklären. Im Besonderen sollte versucht werden, Festigkeitsnachteile dieser Zellstoffe durch Trockenfestmittel zu kompensieren.

Versuchsdurchführung Tabelle 18 Zusammensetzung des Faserrohstoffes inkl. Mahlbedingungen und Herkunft des Prozesswassers bei Versuchen auf der Versuchspapiermaschine

Stoffsystem		FiBuSi	
Papiermaschine	Wasser	SW Sappi Alfeld	SW ex PM3
	mA	75g/m ²	-
	Lagenanzahl	einlagig	-
	Maschinenglättwerk	4 bar = 20kN/m	-
Faserstoff		Sappi Alfeld	FiBu-Sulfit, gemahlen (60° / 0,6-0,8 Ws/m / 20-21 SR / 4,5%) ex
Füllstoff		ohne	-

Grundrezeptur Bei allen Versuchen wurde Alkylketendimer (AKD) als Leimungsmittel, (Basoplast 4130HC, BASF) mit 0,6 % Wirksubstanz in die Maschinenbütte (Dosierstelle 1) eingesetzt. Dieses Additiv wurde auch bei Erzeugung des Referenzpunkts (ZS-1) eingesetzt.

Variation Additive Für das Stoffsystem FiBu-Si wurden die Auswirkungen der Variation von Art und Menge der zudosierten Stärke untersucht, wobei die Dosierung sowohl in der Mischbütte als auch im konstanten Teil erfolgte (Versuche 2 bis 15). In den Versuchen 16 bis 18 erfolgte die Zugabe eines synthetischen Trockenfestmittels (kationisches Polyacrylamid), wobei dieses ebenfalls sowohl in die Mischbütte als auch im konstanten Teil dosiert wurde.

Versuchsprogramm Die relevanten Angaben zur Additivzugabe (Art des Additivs, Dosiermenge und Dosierstelle) sind für alle Versuche in Tabelle 19 aufgeführt. Die Versuchspapiermaschine wurde in Simplex-Fahrweise betrieben. Die flächenbezogene Masse wurde auf 75 g/m² eingestellt.

Tabelle 19 Versuchsplan für die Variation des Trockenfestmitteleinsatzes in der Suspension bei dem Stoffsystem FiBu-Si (Blattbildung mit Versuchspapiermaschine PTS Heidenau)

Nr.	Probe name	Faser- stoff	Beschreibung <u>TERMIN: Do, 05. August 2010</u>	Dosierung Mischbütte				Dosierung Konstantteil (DS=Dosierstelle)						
				Stärke kat.	Guar anion.	CMC	PVAm kat.	DS1	DS2			DS3	DS4	DS5
				Amylof ax PWA	Meypr oid 840/D	Monoc ell 460	Syntho floc	AKD	Stärke kat.	Guar anion.	PVAm kat.	p-AICI	MFC	p-AICI
				%WS	%WS	%WS	%HW	%WS	%WS	%WS	%HW	%WS	%WS	%WS
1	Z1 2	Fi/Bu-Si	Referenz ohne TFM					0,6						
2	Z2 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke					0,6	0,5					
3	Z3 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke					0,6	1					
4	Z4 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke	0,5				0,6						
5	Z5 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar	0,5				0,6		0,5				
6	Z6 3	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar + p-AICI	0,5				0,6		0,5		0,5		
7	Z7 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke	1				0,6						
8	Z8 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar	1				0,6		0,5				
9	Z9 1	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar + p-AICI	1				0,6		0,5		0,5		
10	Z10 2	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar	1	0,5			0,6						
11	Z11 1	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar + p-AICI	1	0,5			0,6				0,5		
12	Z12 1	Fi/Bu-Si	kat. Stärke + anion. Guar + MFC + p-AICI	1	0,5			0,6					2	0,5
13	Z13 1	Fi/Bu-Si	CMC + kat. Stärke + anion. Guar	1	0,5	0,5		0,6						
14	Z14 2	Fi/Bu-Si	CMC + kat. Stärke + anion. Guar + kat. Stärke	1	0,5	0,5		0,6	0,5					
15	Z15 1	Fi/Bu-Si	CMC + kat. Stärke + anion. Guar + p-AICI	1	0,5	0,5		0,6				0,5		
16	Z16 1	Fi/Bu-Si	kat. PVAm				0,5	0,6						
17	Z17 2	Fi/Bu-Si	kat. PVAm				0,5	0,6			1,5			
18	Z18 1	Fi/Bu-Si	kat. PVAm				0,5	0,6			2			

Additive Die Additive wurden hinsichtlich des Trockengehaltes und der Wirksubstanz charakterisiert. Für ausgewählte Additive wurde deren spezifische Ladung ermittelt.

Faserstoff-suspension Vor der Zugabe der Additive erfolgte einmalig die Bestimmung des Glührückstandes bei 525°C (0,9 %) sowie der Faserlängenverteilung (Tabelle 18). Bei jedem Versuch erfolgte nach Zugabe der Additive die Bestimmung des Entwässerungswiderstandes (SR) und des Zeta-Potenzials im Stoffauflauf.

Tabelle 20 Charakterisierung der Faserstoffsuspension bei Versuchsreihe FiBu-Si

Parameter	FiBu-Si	Einheit
WRV	189	%
Oberflächenladung	-30	µeq/g
Gesamtladung	-50	µeq/g
Glührückstand 525°C	0,9	%
FiberLab:		
Durchmesser	22,4	µm
Wandstärke	6,3	µm
Curl-Index	21,3	%
Fibrillierungs-Index	2,0	%
L(l) c	0,95	mm
fines(l) c	13,25	%

Prozesswasser

Das verwendete Prozesswasser wies folgende Eigenschaften auf:

Tabelle 21 Prozesswasser bei Versuch auf Versuchspapiermaschine mit Stoffsystem FiBu-Si, 5.8.2010

pH	6,69
Leitfähigkeit / mS/cm	1,69
Feststoffgehalt / g/l	0,024

Papiereigenschaften

Die auf der Versuchspapiermaschine erzeugten Papiere wurden gemäß Tabelle 2 charakterisiert. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden drei Abbildungen sowie im Anhang in Abbildung 49 bis Abbildung 59 aufgeführt.

Die statische Festigkeit, gemessen als Tensile-Index, konnte durch die Zugabe von Stärke gesteigert werden. Die Kombination CMC (Dosierung 0,5 % in Mischbütte) mit kationischer Kartoffelstärke (Dosierung 1 % in der Maschinenbütte und 0,5 % im Konstanten Teil) und mit anionischem Guar (Dosierung 0,5 % in der Mischbütte) steigerte den Tensile-Index um 53 % auf 53,3 Nm/g.

Tensile-Index

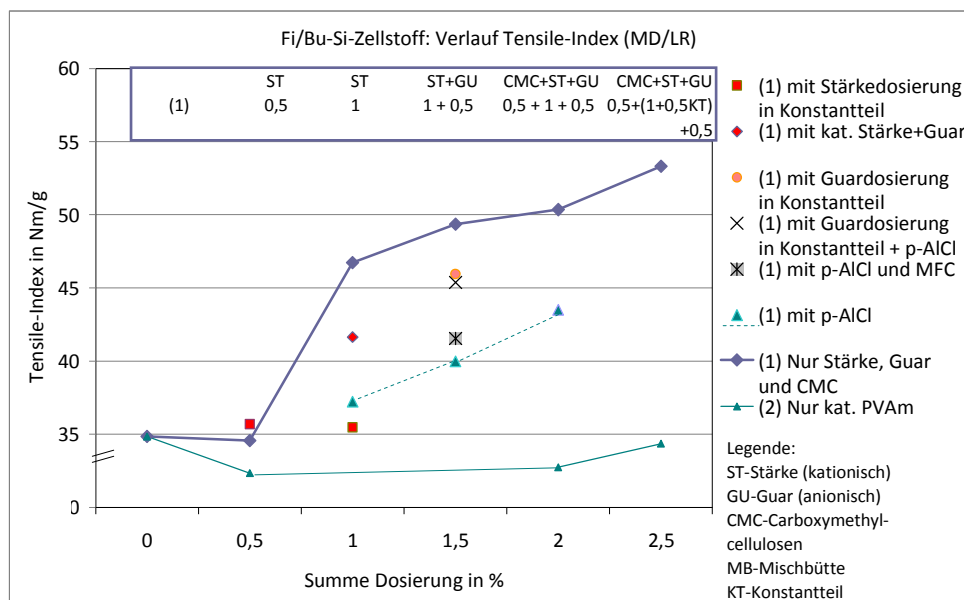


Abbildung 22 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere (Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH)

Papiereigenschaften

Die dynamische Festigkeit gemessen als Tear-Index wurde durch die Zugabe von Trockenfestmitteln meist gesteigert. Normalerweise ist bei Steigerung des Tensile-Index ein Abfall der dynamischen Festigkeit zu erwarten. Hier trat dies nicht ein. Das deutet darauf hin, dass entweder die Zugfestigkeitssteigerung mittels Trockenverfestiger ohne Steigerung der Papierdichte möglich war, oder durch den Trockenfestmitteleinsatz Einfluss auf die Feinstoffretention genommen wurde.

Spaltwiderstand Mit zunehmender Dosiermenge an Trockenverfestigern nahm erwartungsgemäß der Spaltwiderstand der Papiere zu. Für die Kombination aus CMC, Stärke und Guar konnte der Spaltwiderstand um 55 % auf 5,4 kN/m gesteigert werden (Abbildung 24).

Kosten Die höchste Steigerung des Tensile-Index (53 %) wurde bei der Dosierung CMC (Dosierung 0,5 % in Mischbütte) mit kationischer Kartoffelstärke (Dosierung 1 % in der Maschinenbütte und 0,5 % im Konstanten Teil) und mit anionischem Guar (Dosierung 0,5 % in der Mischbütte) erzielt.

Tabelle 22 Ausgewählte Additivpreise

Additiv	Rohstoffpreis in EUR / t WS Additiv
kat. Stärke	700 – 750
anion. Guar	600 – 700
CMC	ca. 2000

Die Kosten für die Additivdosierung kann für diesen Versuch mit ca. 24 €/t Papier abgeschätzt werden. Die spezifischen Mehrkosten betragen 0,45 € / t Papier je Prozentpunkt Festigkeitsgewinn (Tensile-Index).

Tear-Index

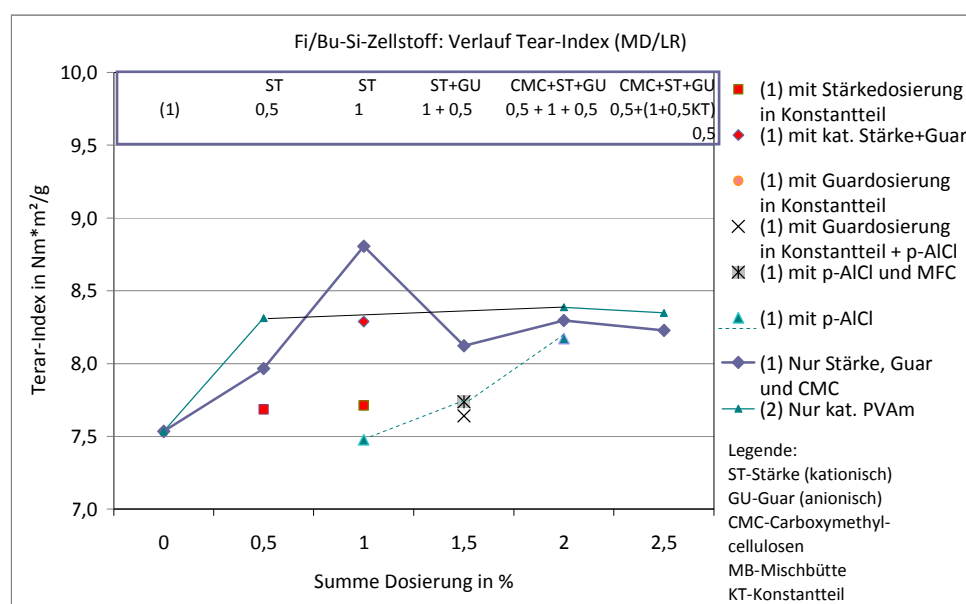


Abbildung 23 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tear-Index der erzeugten Papiere (Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH)

Spaltwiderstand

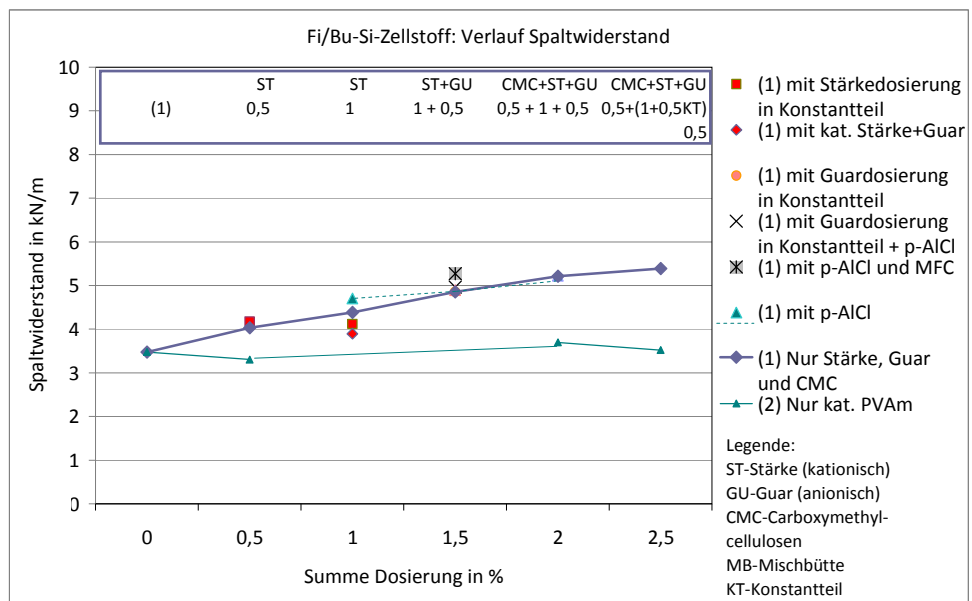


Abbildung 24 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Spaltwiderstand der erzeugten Papiere (Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH)

7 Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten und Ergebnisse

Die Ergebnisse dieses Projekts zeigten, dass beim Einsatz von Trockenverfestigern im Gegensatz zur Mahlung sowohl eine Steigerung der statischen als auch der dynamischen Trockenfestigkeiten erzielt werden kann.

Die erreichbaren Verbesserungen waren für den untersuchten rezyklierten Faserstoff (AP-Mix) geringer als für den untersuchten Zellstoff (FiBu-Si).

Gründe dafür, dass beim AP-Mix die Festigkeitsverbesserungen geringer ausfielen, sind in der hohen Leitfähigkeit der Suspension zu suchen.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen anionischer Faser und kationischem Additiv beeinflussen die Anlagerung des Trockenfestmittel-Polyelektrolyten nachteilig, indem es wegen der abschirmenden Wirkung die Faseroberfläche nicht erreicht oder nur ungenügend auf ihr verankert wird. Andererseits beeinflusst die hohe Leitfähigkeit auch das Trockenfestmittelmolekül selbst, indem seine Polyelektrolytkonformation so verändert wird, dass bei Anlagerung diese Konformation eine Steigerung der Faser-Faser-Bindung nicht ermöglicht. Unter diesen Bedingungen verknäult das Trockenfestmittelmolekül und stellt so nur ungenügend Bindungsfläche zwischen den Fasern bereit.

Stoffsystem rezyklierter Faserstoff

Für das Stoffsystem mit rezykliertem Faserstoff (AP-Mix) konnte der Tensile-Index mit einem Dualsystem aus kationischer Stärke und anionischem Guar um **17 %** gesteigert werden. Beim Einsatz des Mikropartikelsystems konnte die Füllstoffretention (gemessen als Glührückstand 525°C) gesteigert werden.

Der Einsatz eines Mikropartikelsystems erhöht dabei die Retention von anorganischen Bestandteilen im Papierblatt.

Stoffsystem Zellstoff Für den Sulfit-Zellstoff (FiBu-Si) wurde mit einer kombinierten Dosierung von CMC, kationischer Stärke und anionischem Guar eine Steigerung des Tensile-Index um **53 %** möglich.

Sprühaufrag bei Stoffsystem rezyklierter Faserstoff Bei dem Stoffsystem mit rezyklierten Faserstoffen (AP-Mix, Sprühaufrag) konnte beim Einsatz eines Nassfestmittels als Sprühadditiv in die Gautschzone eines zweilagigen Papiers eine Erhöhung des Tensile-Index um **18 %** erzielt werden.

Kosten Eine Bewertung der Kosten in Bezug zur erreichten Festigkeitssteigerung erfolgte für diejenigen Versuchspunkte der drei Versuchsserien, bei denen der höchste Festigkeitsgewinn eintrat. In Tabelle 23 sind diese Versuchspunkte anhand ihrer spezifischen Kosten (€ Additiv / t Papier je Prozentpunkt Festigkeitssteigerung an Zugfestigkeit (Tensile-Index)) ausgewiesen. Diese Darstellung fußt auf den detaillierteren Betrachtungen im Ergebnis der Versuchsserien. Beim Stoffsystem AP-Mix ist dabei der Masseeinsatz an Additiven deutlich günstiger gegenüber dem Sprühaufrag.

Tabelle 23 Vergleich der Versuchsreihen anhand der Kosten

Stoffsystem / Art der Dosierung	Maximal erzielte Festigkeitssteigerung (Tensile-Index)	Spezifische Mehrkosten durch Additivdosierung in € / t Papier je %-Punkt Festigkeitssteigerung (Tensile-Index)
AP-Mix, Masseeinsatz	17 %	0,25
AP-Mix, Sprühaufrag	18 %	1,02
FiBu-Si, Masseeinsatz	53 %	0,45

8 Ausblick / offene Fragen / Zukünftige Forschungsschwerpunkte

Die Entwicklung des Festigkeitspotenzials des Stoffsystems Fichten-/Buchen-Sulfitzellstoff bei Mehrfachbeschichtung der Faser mit Polyelektrolyten (PEM-Modifizierung) lag über den Erwartungen.

Weiterführende Untersuchungen zur PEM-Modifizierung von Faserstoff könnten in einer weiteren Steigerung des Festigkeitspotenzials resultieren. Hierzu ist es aber notwendig, kostengünstige Polyelektrolytkombinationen zu identifizieren und die Applikation im Kreislauf so zu gestalten, dass eine Anreicherung des Kreislaufwassers mit Polyelektrolytkoazervaten vermieden wird. Ziel muss es sein, die Faseroberfläche mit möglichst geringem Polyelektrolyteinsatz so zu verändern, dass die Zwischenfaserbindung gestärkt und die Papierfestigkeit erhöht werden.

Bei den Untersuchungen am Stoffsystem Altpapier mit Sprühauftrag der Additive auf die Papieroberfläche konnten beim Einsatz von Nassfestmitteln positive Ergebnisse erzielt werden. Die Wirkmechanismen hierzu sind noch nicht ausreichend verstanden. Es kann aber angenommen werden, dass durch das Nassfestharz ein frühzeitiges Delaminieren der vergautschten Lagen vermieden wird.

Bei einer weiteren Optimierung sollte dabei insbesondere die Position des Sprühauftrages in der Siebpartie und das eingesetzte Nassfestmittel untersucht werden.

Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle1:	TU Dresden Professur für Papiertechnik Marschnerstraße 39 01307 Dresden
Leiter der Forschungsstelle:	Prof. Dr. H. Großmann
Projektleiter:	Dipl.-Ing. P.-G. Weber
Forschungsstelle 2:	Papiertechnische Stiftung Institut für Zellstoff und Papier – PTS-IZP, Heidenau Pirnaer Straße 37 01809 Heidenau
Leiter der Forschungsstelle:	Dr. F. Miletzky
Leiter Kompetenzzentrum:	Dipl.-Ing. I. Demel
Projektleiter:	Dr. K. Erhard
Projektbearbeiter:	Dipl.-Ing. J. Kretzschmar Dipl.-Ing. T. Brenner
Laufzeit	01.01.2010 - 31.12.2010

Abkürzungen

AKD	Alkylketendimer
an.	anionisch
AP	Altpapierfaserstoff
ASA	Alkenylbernsteinsäureanhydrid
BIL-L	bilanzierte Ladung
CD	Querrichtung (Cross direction)
CMC	Carboxymethylcellulose
c-PAM	kationisches Polyacrylamid
DS	Substitutionsgrad (Degree of substitution)
Eu-Sa	Eukalyptus-Sulfatzellstoff
FiBu	Fichten-Buchen-Zellstoff
FiBu-Si	Fichten-Buchen-Sulfitzellstoff
Fw	Frischwasser
GCC	gemahlenes Calciumcarbonat (ground calcium carbonate)
IWWS	Initiale Nassfestigkeit
kat.	kationisch
LR	Längsrichtung
mA	Flächenmasse
MB	Maschinenbütte
MD	Maschinenrichtung (Machine direction)
MFC	Mikrofibrilläre Zellulose
MM	Molekulargewicht
MPS	Mikropartikelsystem
NFM	Nassfestmittel
PAAE	Polyamidamin-Epichlorhydrin
PAC	Polyaluminiumchlorid
PAM	Polyacrylamid
PCC	gefälltes Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate)
PEI	Polyethylenimin
PEM	Poly-Elektrolyt-Multilayer
PM	Papiermaschine
PVAm	Polyacrylamid
QR	Querrichtung
SR	Schopper Riegler (Entwässerungswiderstand)
SW	Siebwasser
TFM	Trockenfestmittel
WS	Wirksubstanz
ZS	Zellstoff

9 Anhang

9.1.1 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix), Runde 1, (einlagig)

Entwässerungs- widerstand

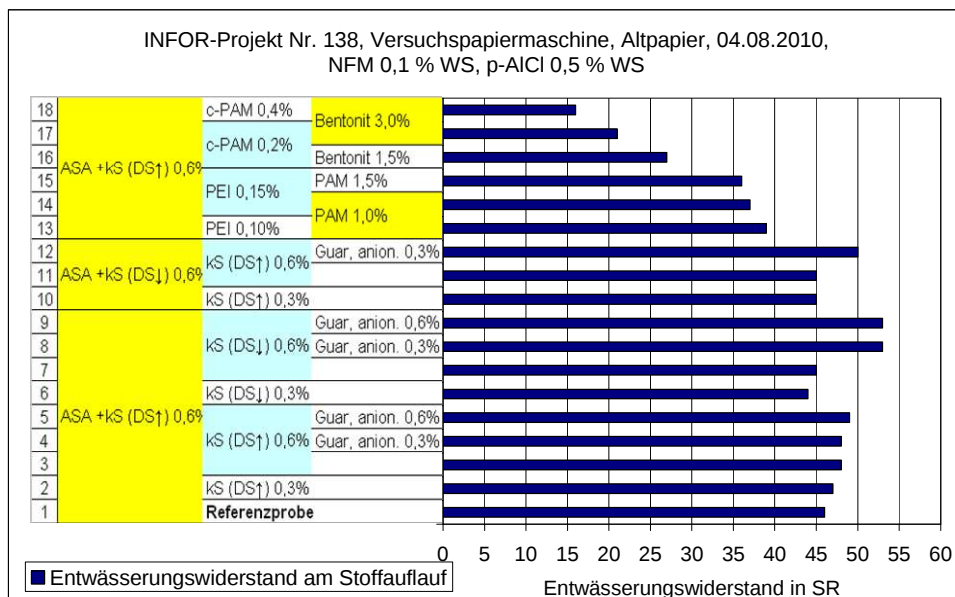


Abbildung 25 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Entwässerungswiderstand der Faserstoffsuspension, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Zeta-Potenzial

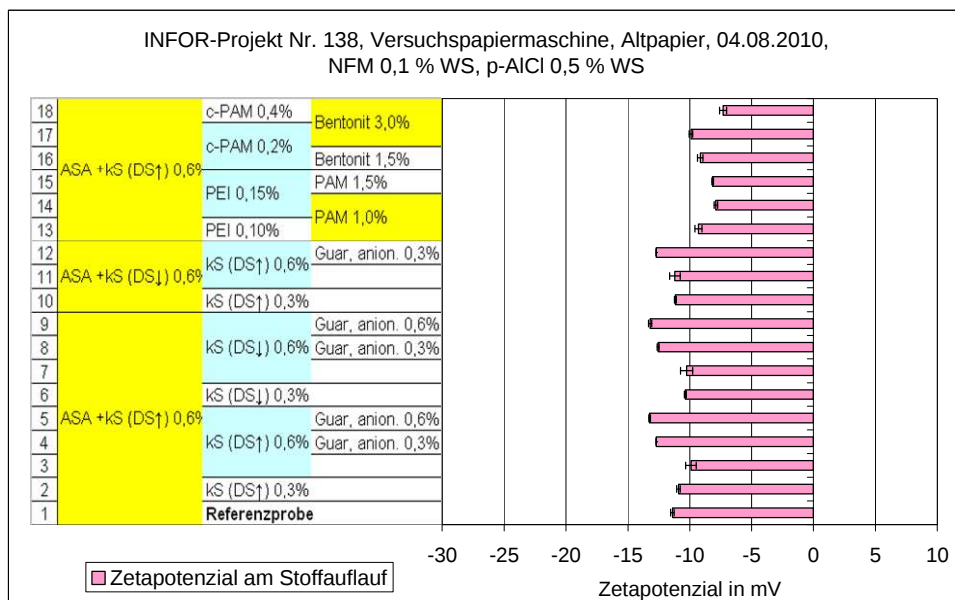


Abbildung 26 Einfluss des Trockenverfestigers auf das Zeta-Potenzial der Faserstoffsuspension am Stoffauflauf, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Flächengewicht der Papiere

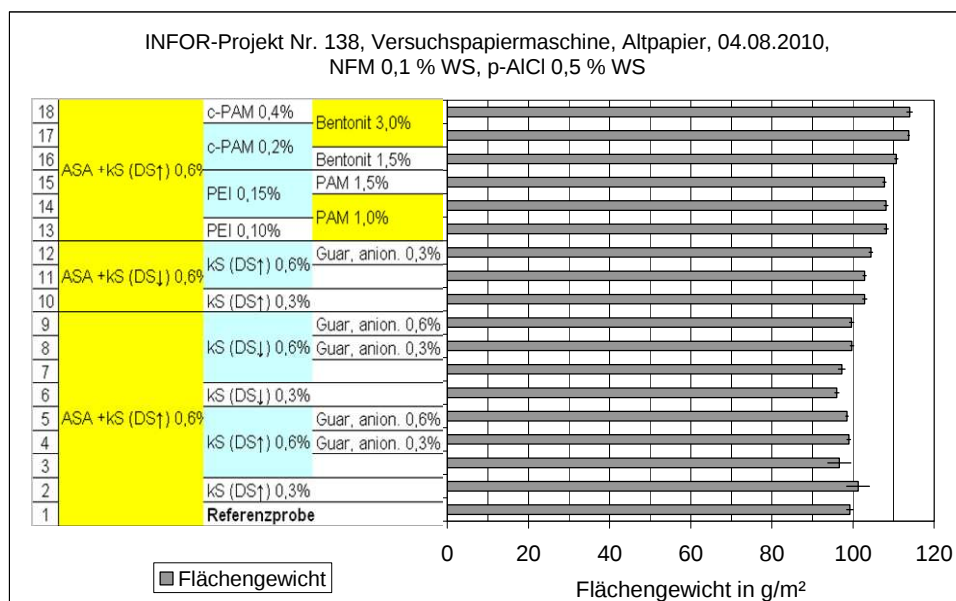


Abbildung 27 Flächengewicht der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Papierdicke

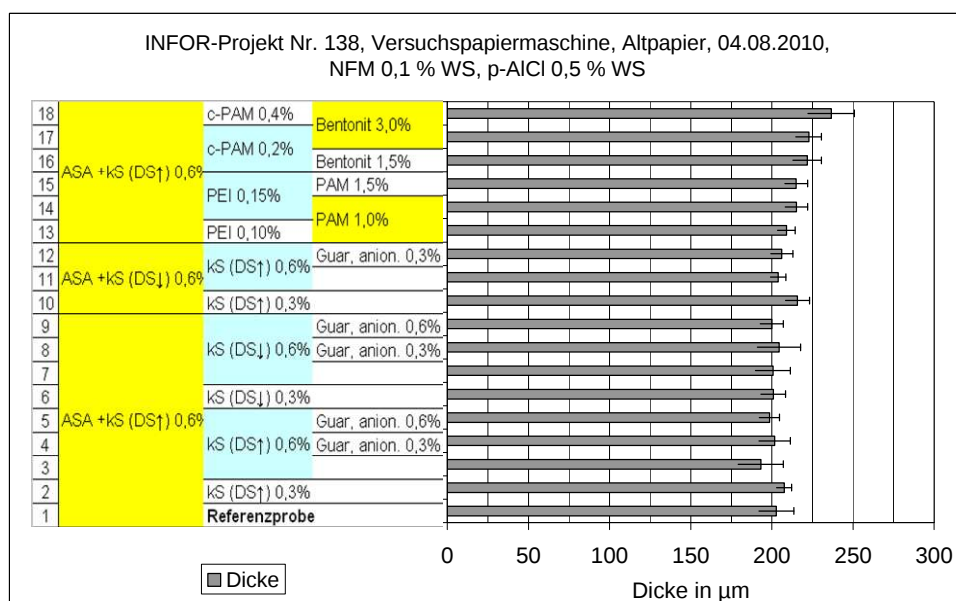


Abbildung 28 Dicke der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Scheinbare Blattdichte

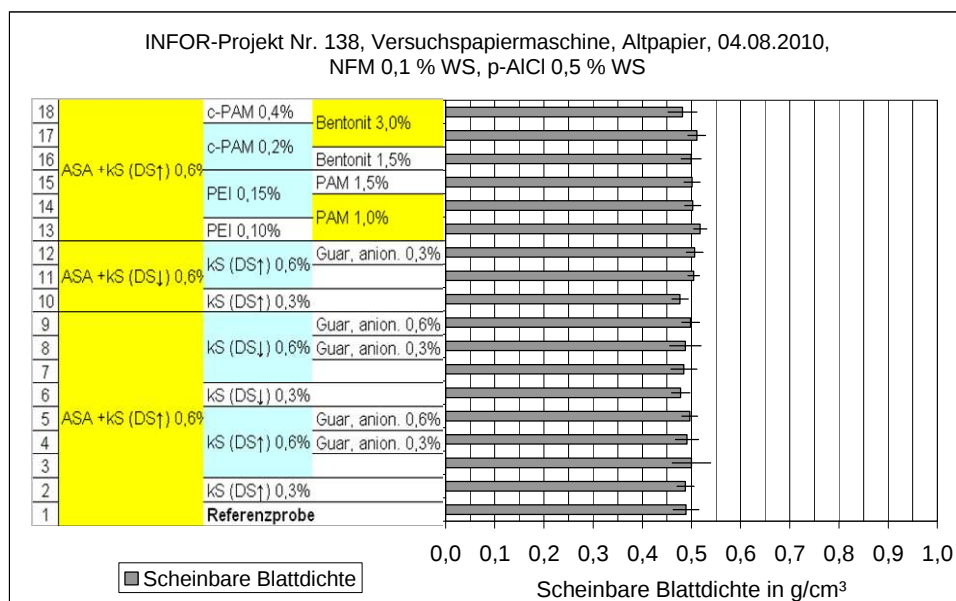


Abbildung 29 Einfluss des Trockenverfestigers auf die scheinbare Blattdichte der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Glührückstand 525°C

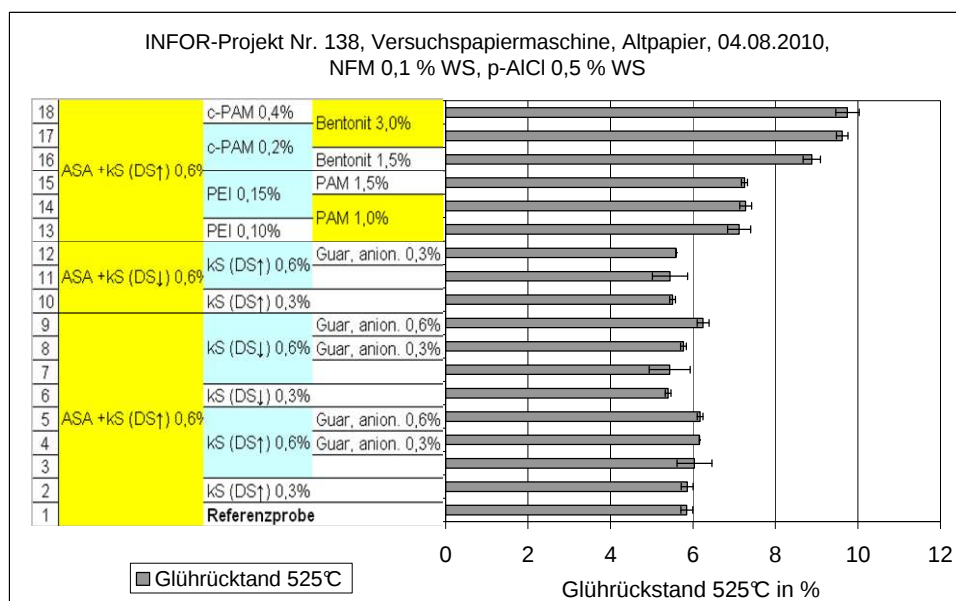


Abbildung 30 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Glührückstand 525°C der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Formation

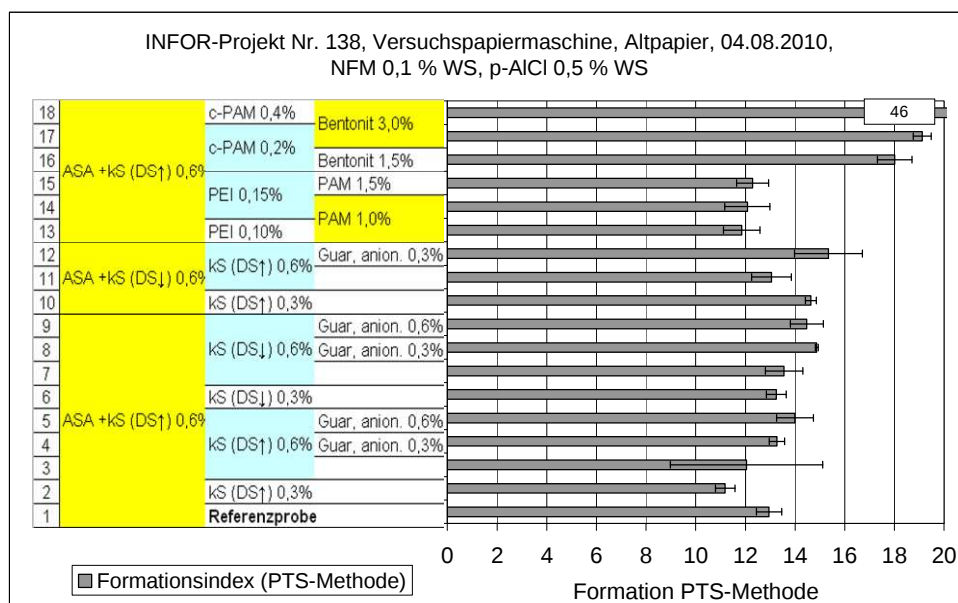


Abbildung 31 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Formation der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Berstwiderstand

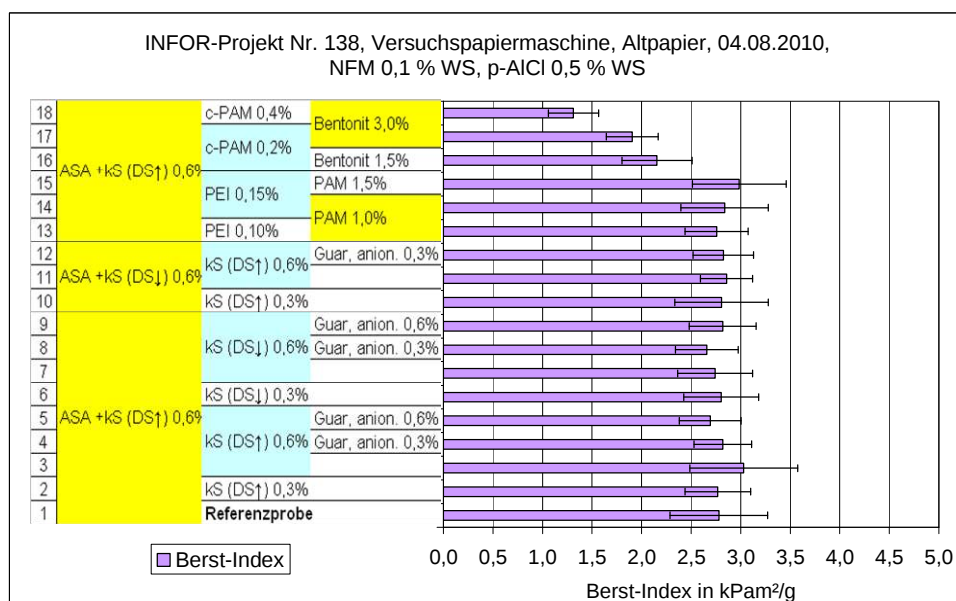


Abbildung 32 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Burst-Index der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Biegesteifigkeit

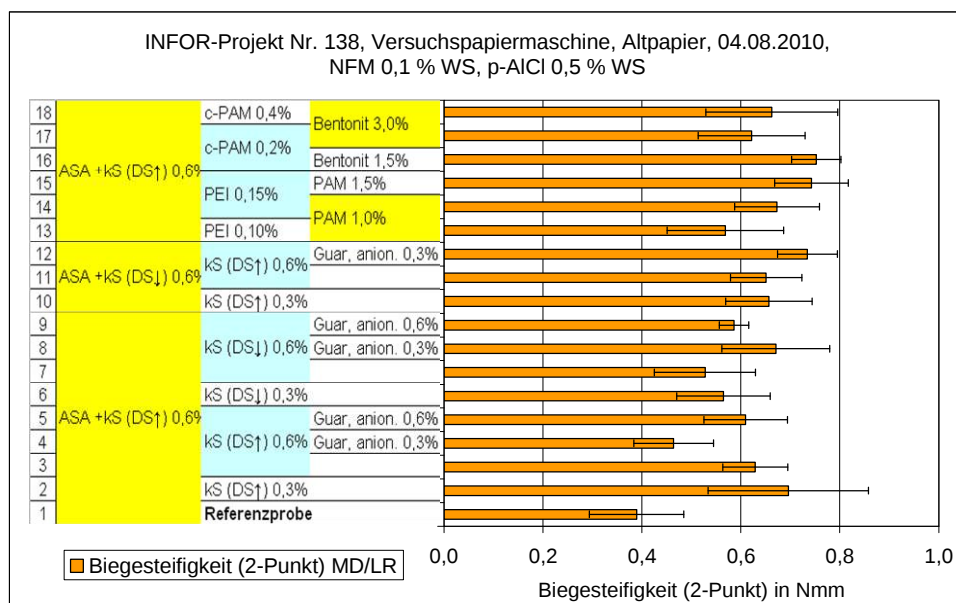


Abbildung 33 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Biegesteifigkeit der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Cobb 60

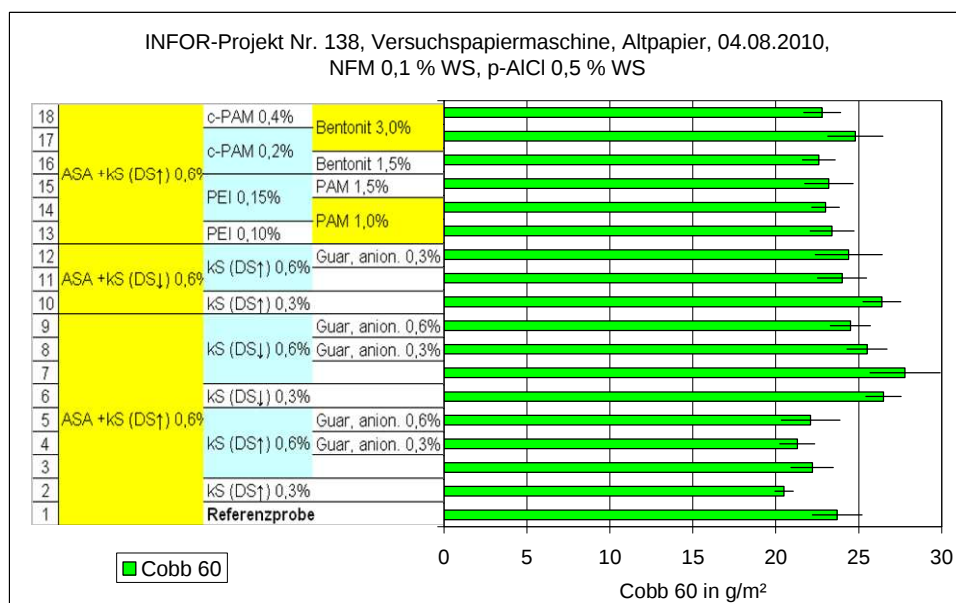


Abbildung 34 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Cobb 60 der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Luftdurchlässigkeit

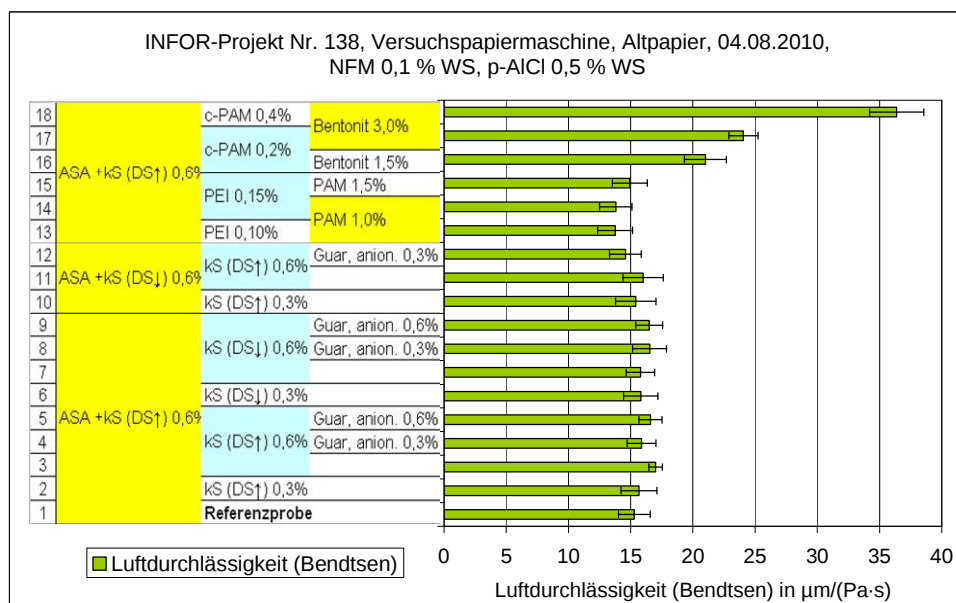


Abbildung 35 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Luftdurchlässigkeit der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

Nassdehnung nach 20 Sekunden und nach 60 Sekunden

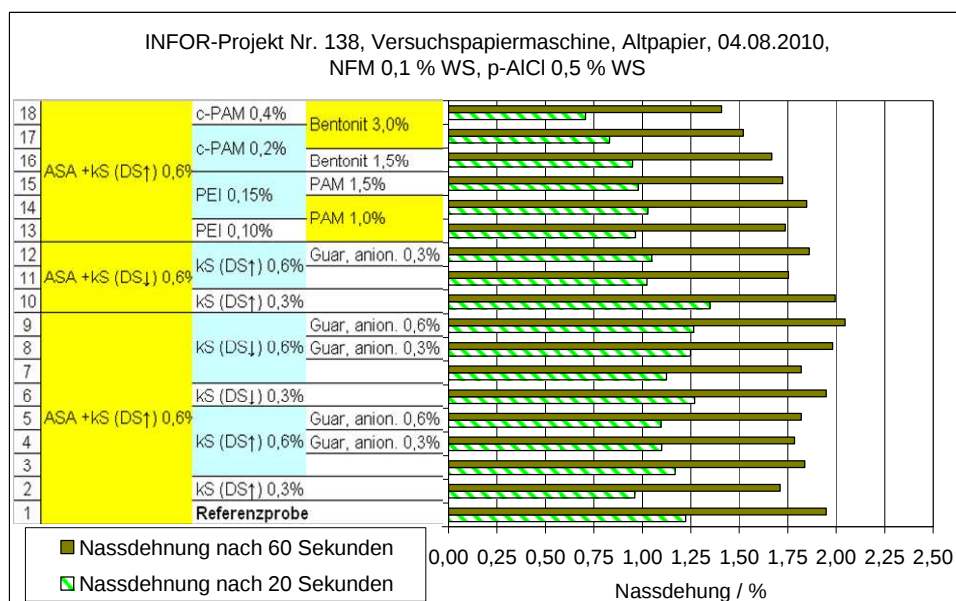
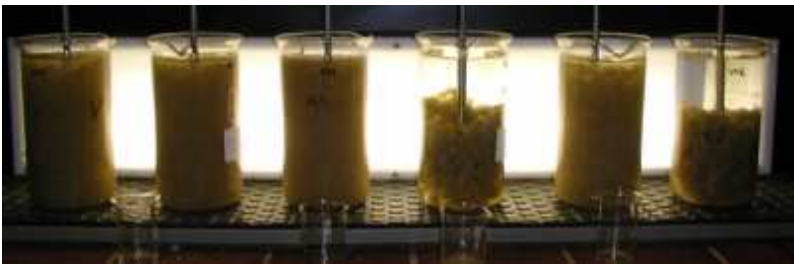


Abbildung 36 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Nassdehnung der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 1

9.1.2 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix) Runde 2, (einlagig) – Voruntersuchungen

Tabelle 24 Entwicklung der Flockung bei Dosierung des Mikropartikelsystem in Altpaperfaser-
suspension, Versuche VV1 bis VV6 (v.l.n.r.), Vorversuche (Labor)

Zeit / Min.	Fotografie / Beschreibung
0	
Zugabe von Additiv 1	
1	
Scherung mit DissolVERRührer,	
5	
Zugabe von Additiv 2	
6	
15	

9.1.3 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff (AP-Mix), Runde 2, (einlagig) – Versuche auf Versuchspapiermaschine

Flächengewicht

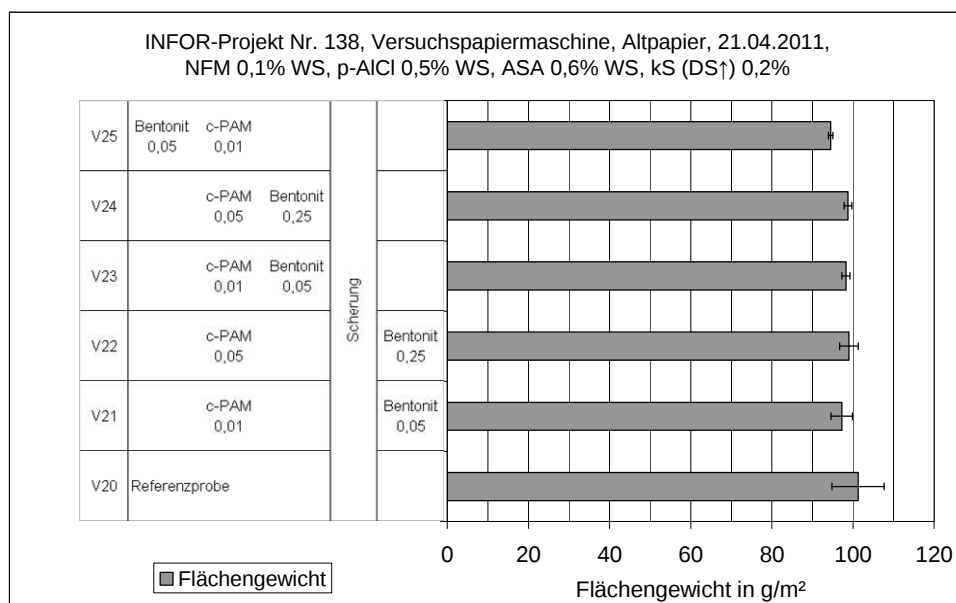


Abbildung 37 Dicke der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Papierdicke

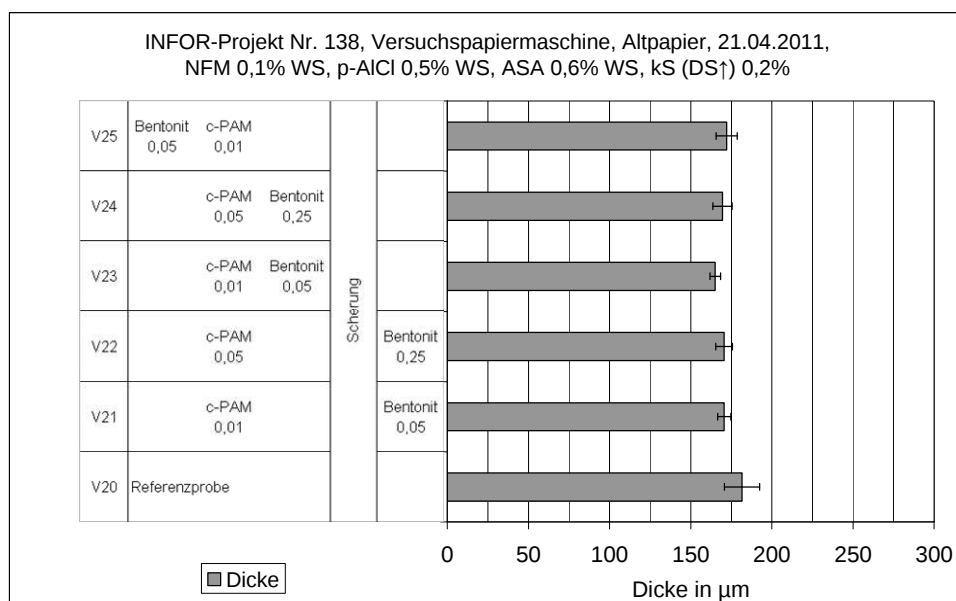


Abbildung 38 Dicke der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Scheinbare Blattdichte

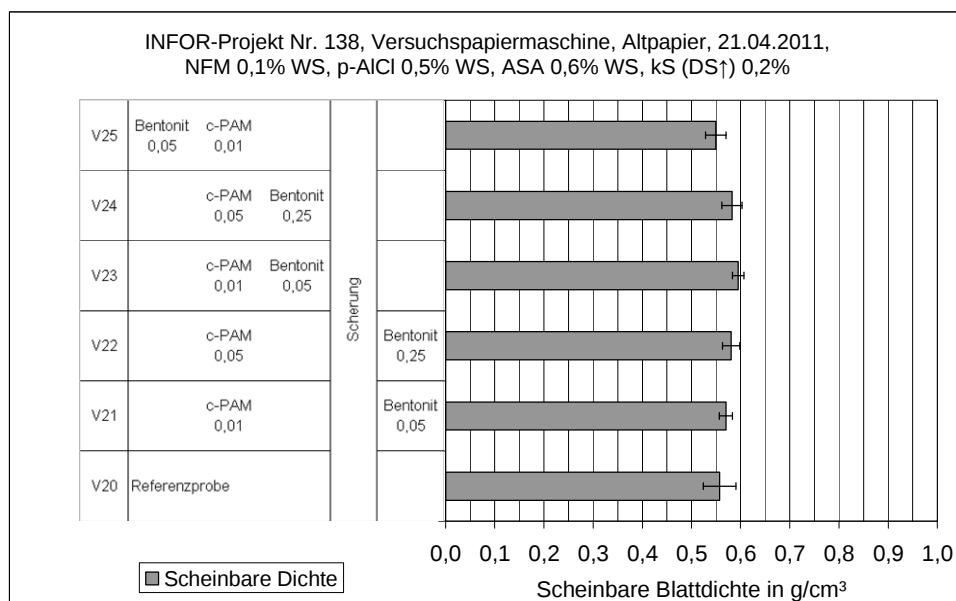


Abbildung 39 Einfluss des Trockenverfestigers auf die scheinbare Blattdichte der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Berstwiderstand

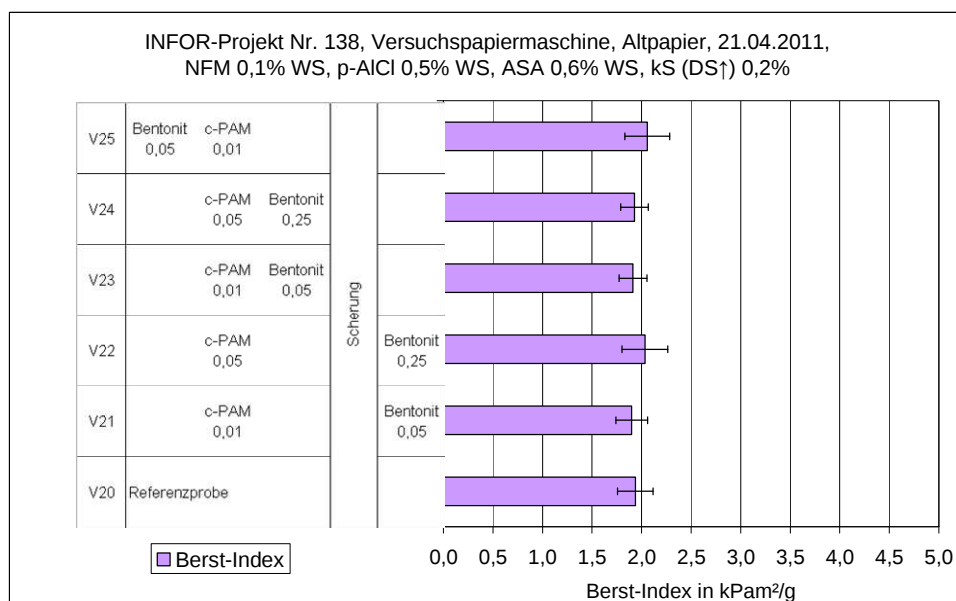


Abbildung 40 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Berstwiderstand-Index der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Biegesteifigkeit

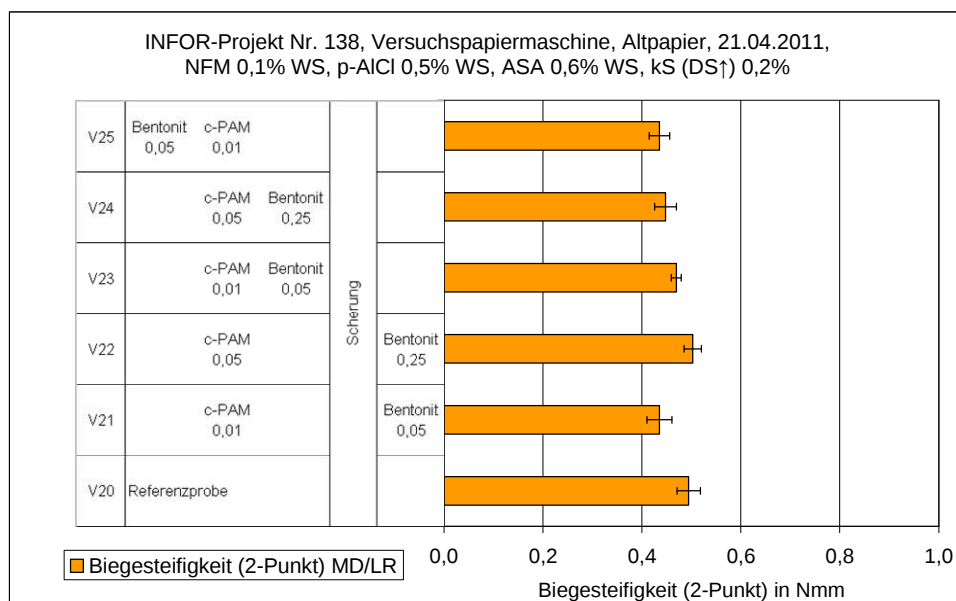


Abbildung 41 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Biegesteifigkeit der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Tear-Index

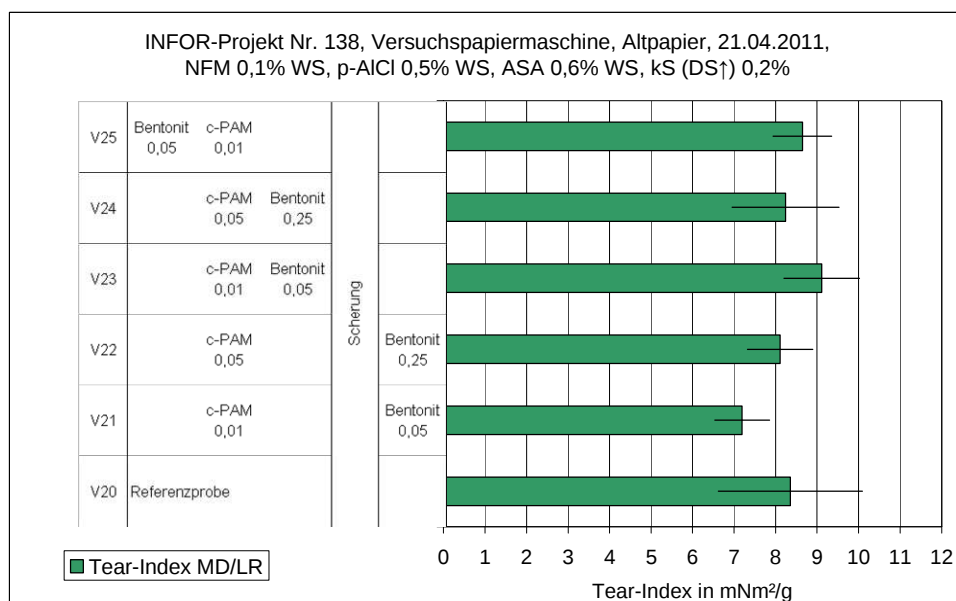


Abbildung 42 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tear-Index (Elmendorf) der erzeugten Papiere, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

Zeta-Potenzial

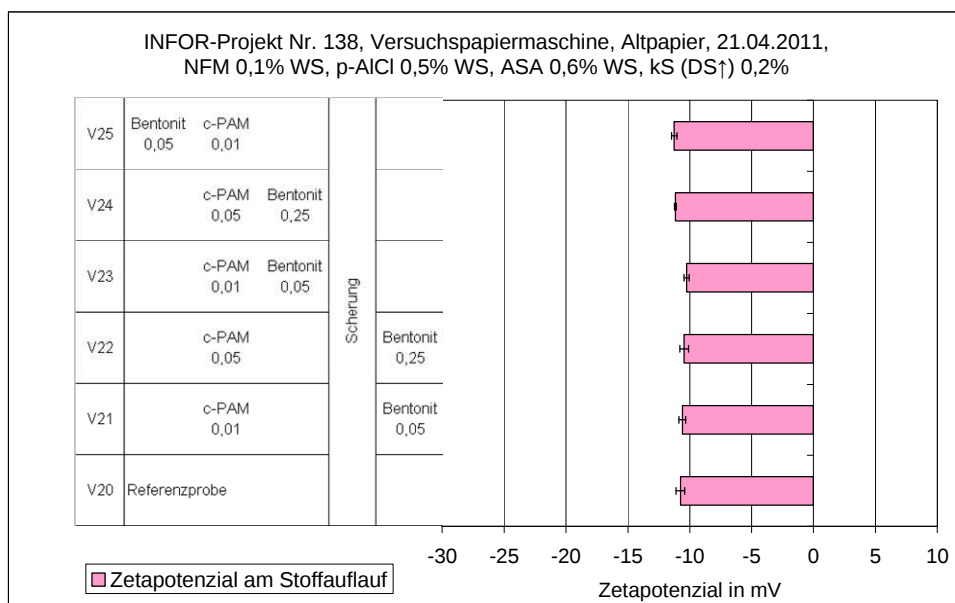


Abbildung 43 Einfluss des Trockenverfestigers auf das Zeta-Potenzial am Stoffauflauf, Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH, Runde 2

9.1.4 Stoffsystem rezyklierter Faserstoff, AP-Mix mit Sprühauftrag der Additive, (zweilagig)

Flächengewicht

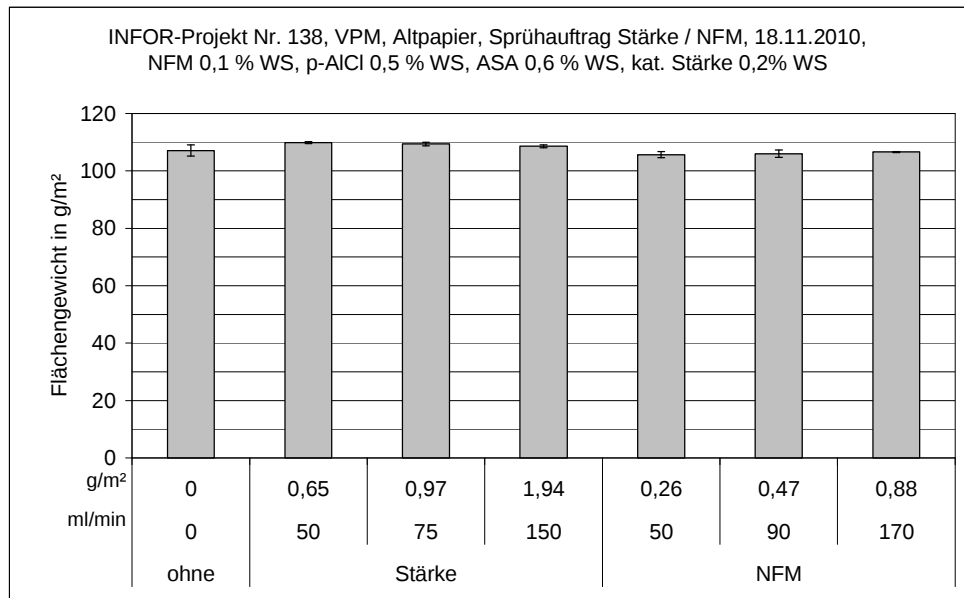


Abbildung 44 Flächengewicht der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Papierdicke

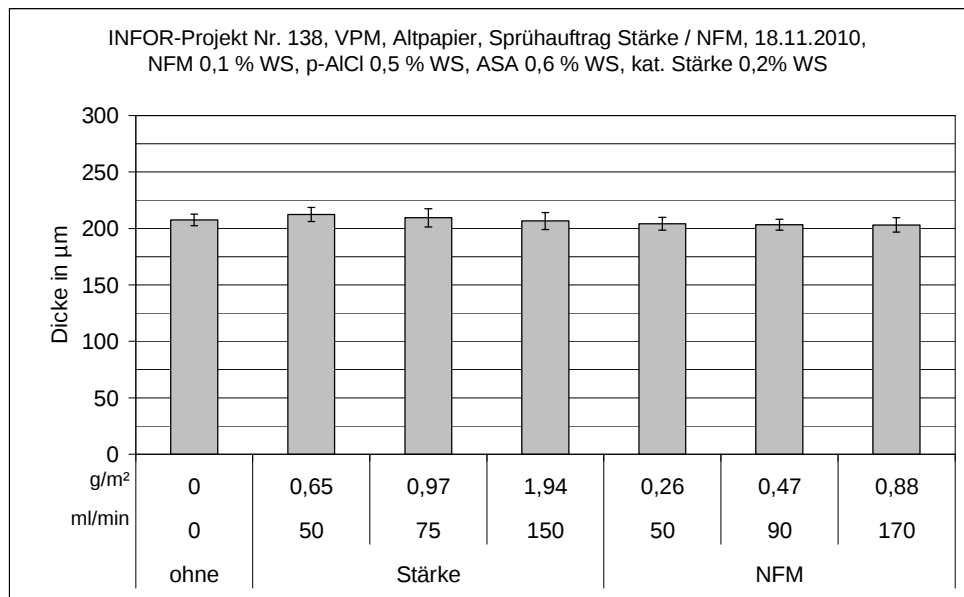


Abbildung 45 Dicke der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Scheinbare Blattdichte

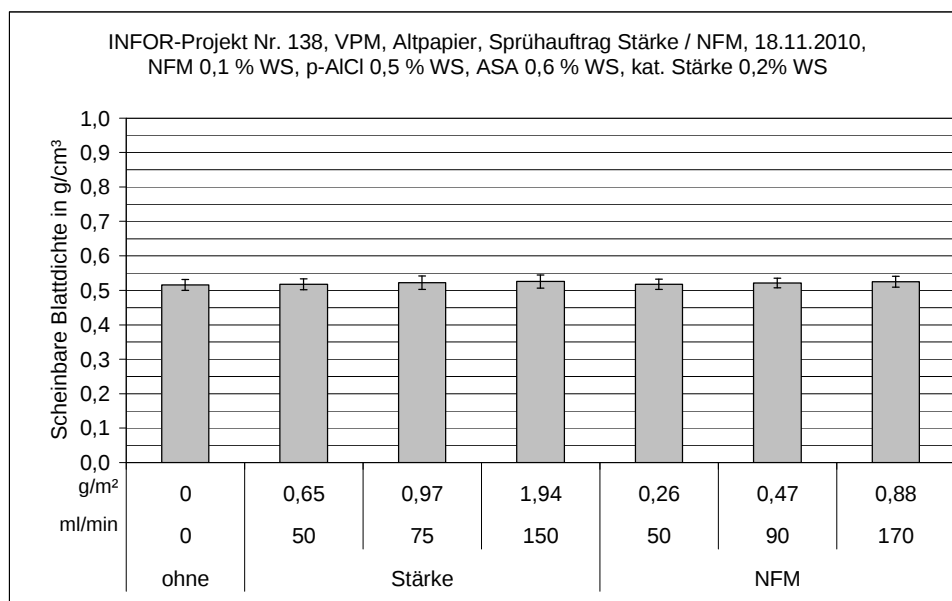


Abbildung 46 Einfluss des Sprühauftrages auf die scheinbare Blattdichte der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Biegesteifigkeit

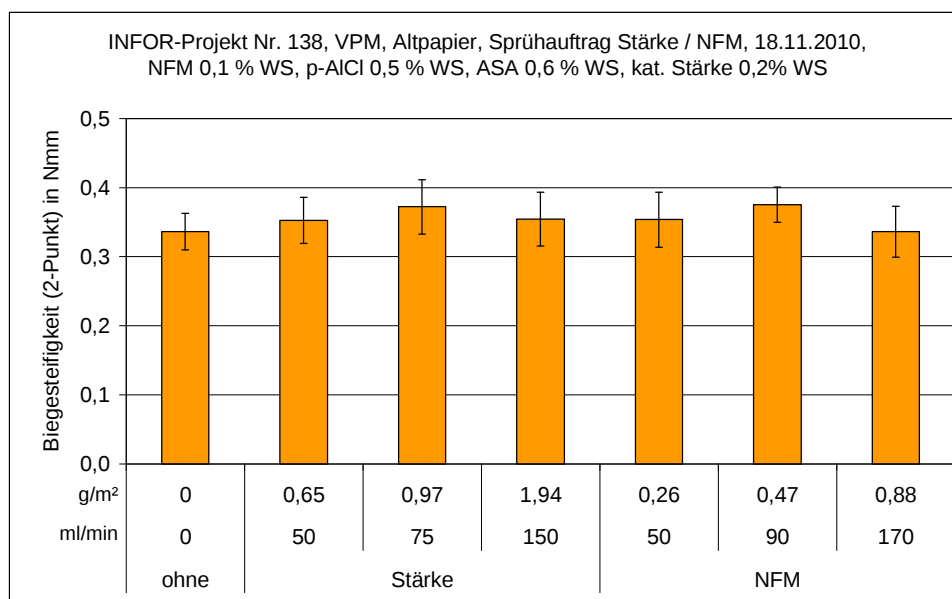


Abbildung 47 Einfluss des Sprühauftrages auf die Biegesteifigkeit der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

Berst-Index

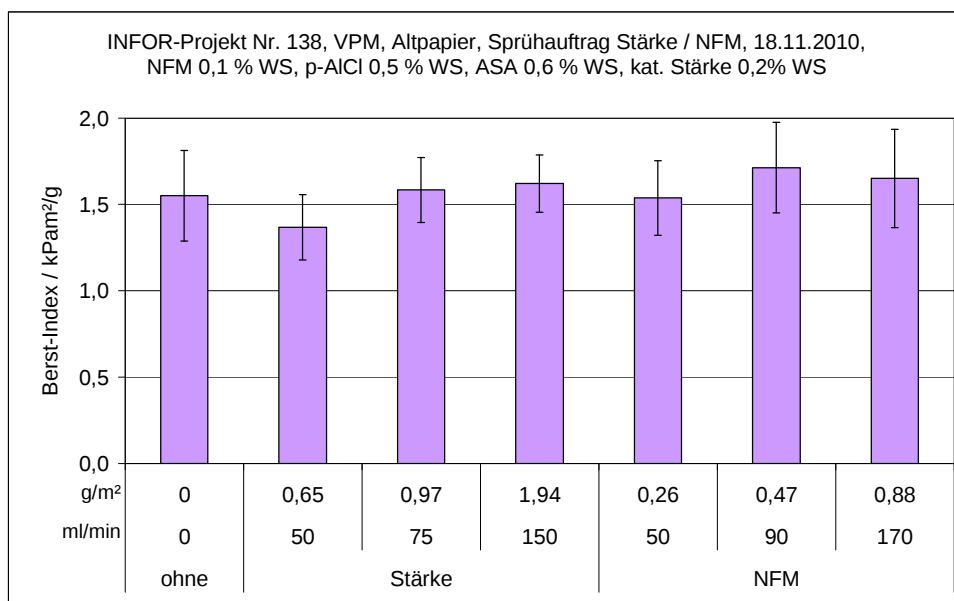


Abbildung 48 Einfluss des Sprühauftrages auf den Berst-Index der erzeugten Papiere (Altpapiersuspension und Prozesswasser von Moritz J. Weig GmbH)

9.1.5 Stoffsystem Zellstoff (FiBu-Si), (einlagig)

Entwässerungs- widerstand-

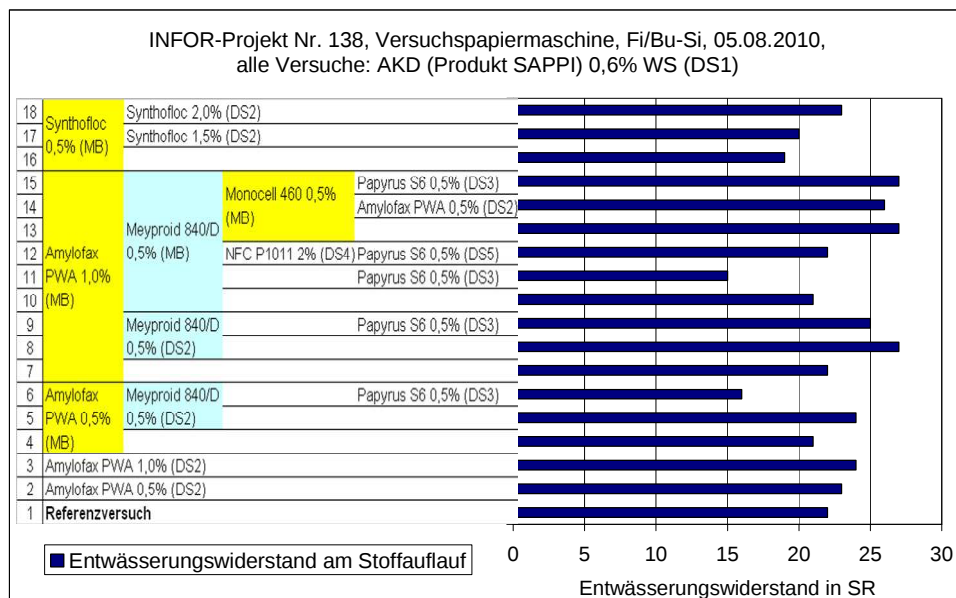


Abbildung 49 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Entwässerungswiderstand der Faserstoffsuspension, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Zeta-Potenzial

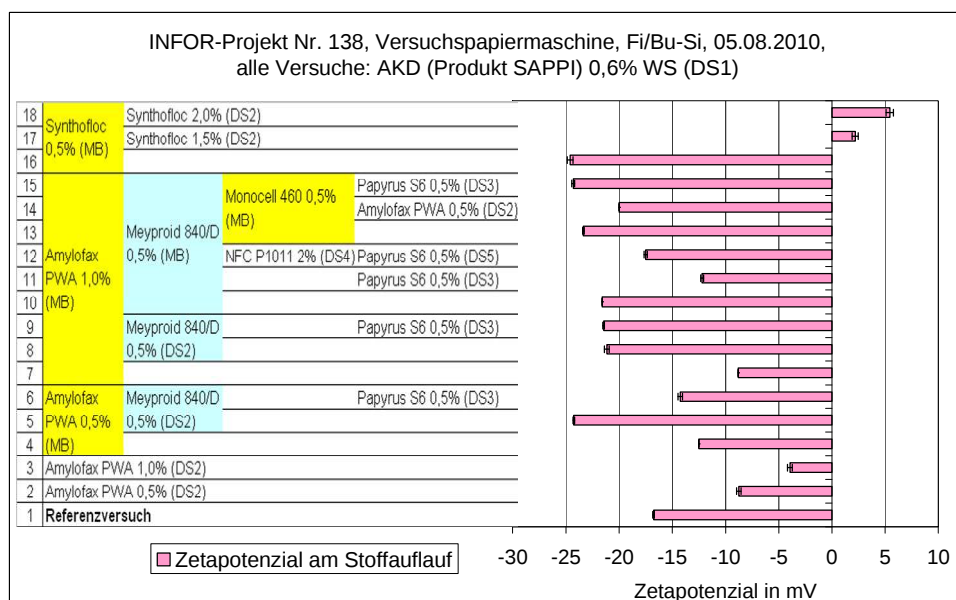


Abbildung 50 Einfluss des Trockenverfestigers auf das Zeta-Potenzial der Faserstoffsuspension am Stoffauflauf, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Ladungsbilanz

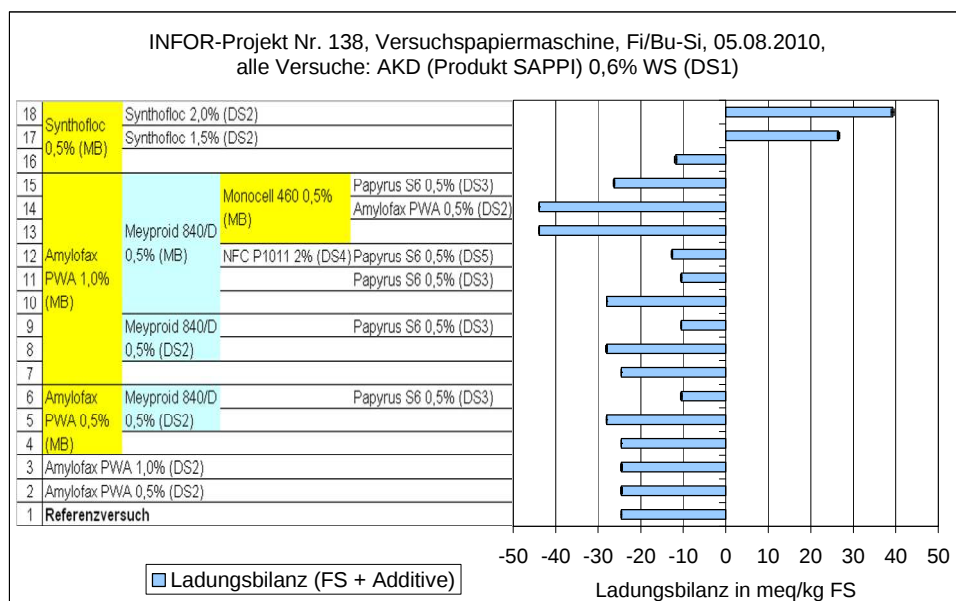


Abbildung 51 Ladungsbilanz (Summe aus OFL Faserstoff und Ladungsdichte Additive) in der Faserstoffsuspension, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Flächengewicht der Papiere

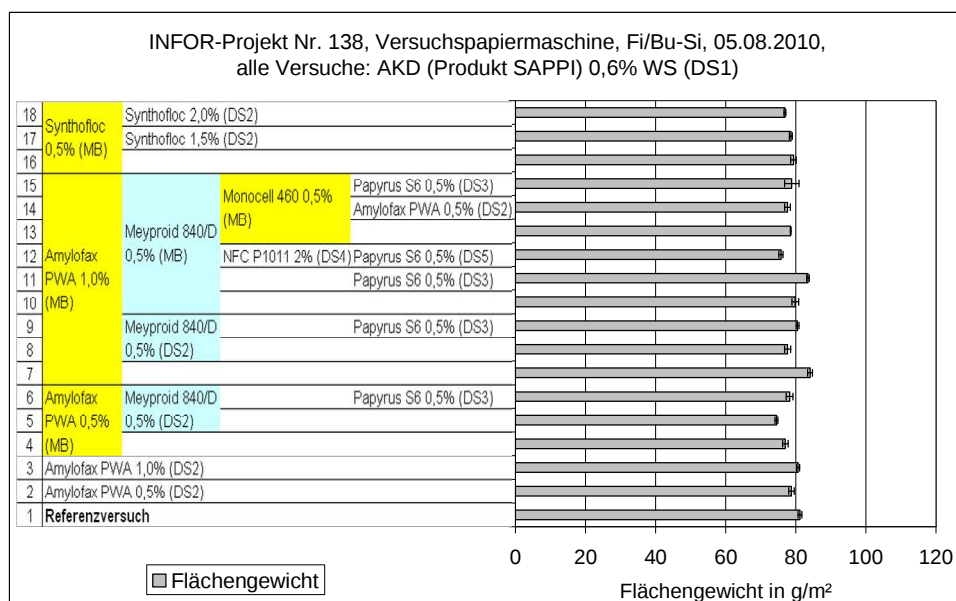


Abbildung 52 Flächengewicht der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Papierdicke

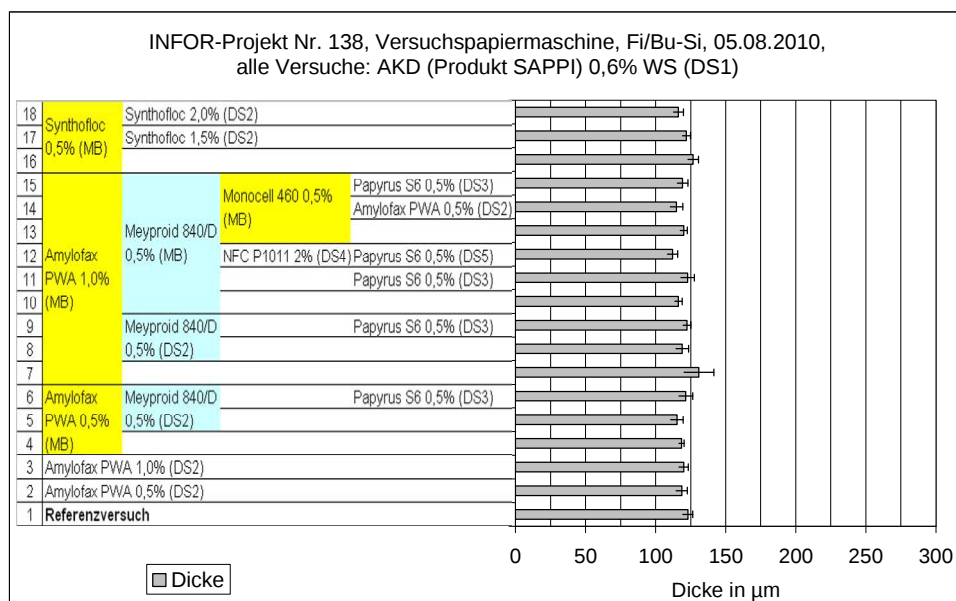


Abbildung 53 Dicke der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Scheinbare Blattdichte

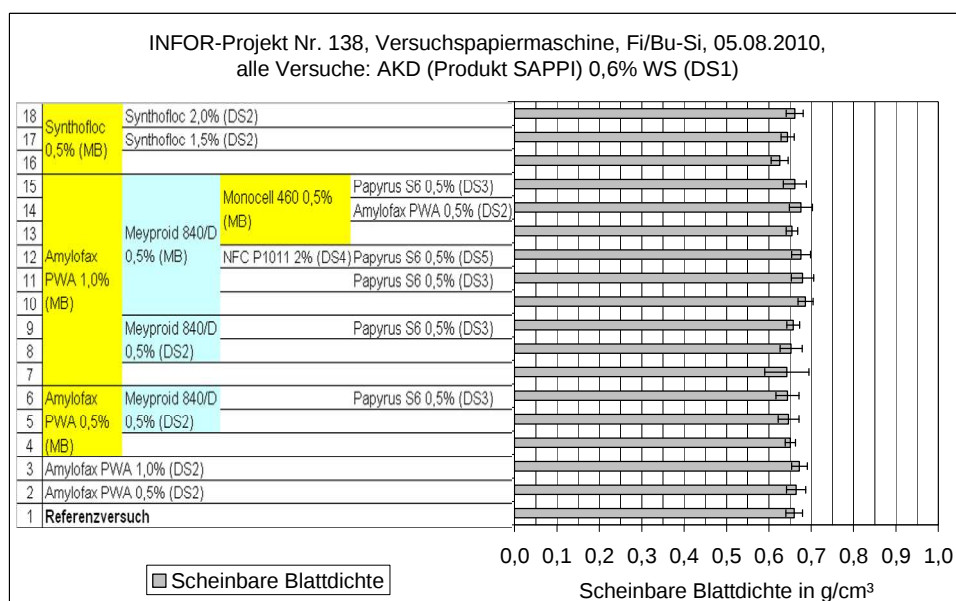


Abbildung 54 Einfluss des Trockenverfestigers in der Suspension auf die scheinbare Blattdichte der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Formation

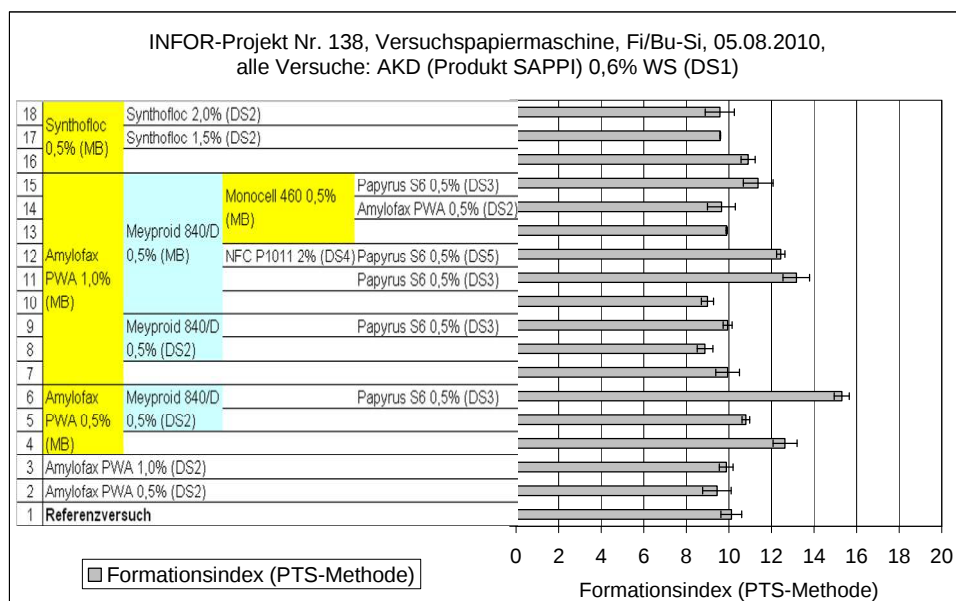


Abbildung 55 Einfluss des Trockenverfestigers in der Suspension auf die Formation der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Tensile-Index (CD)

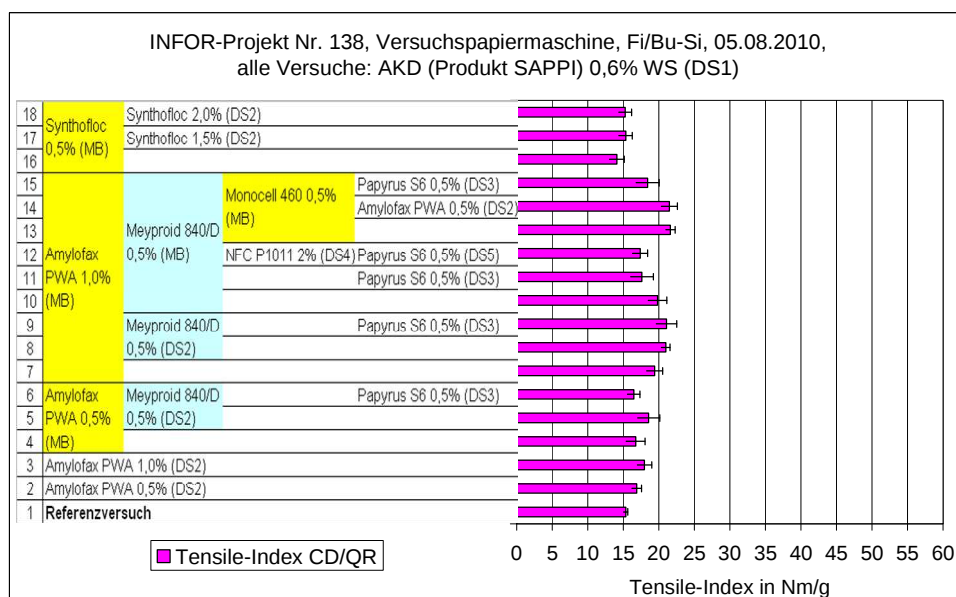


Abbildung 56 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Tensile-Index der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Berstwiderstand

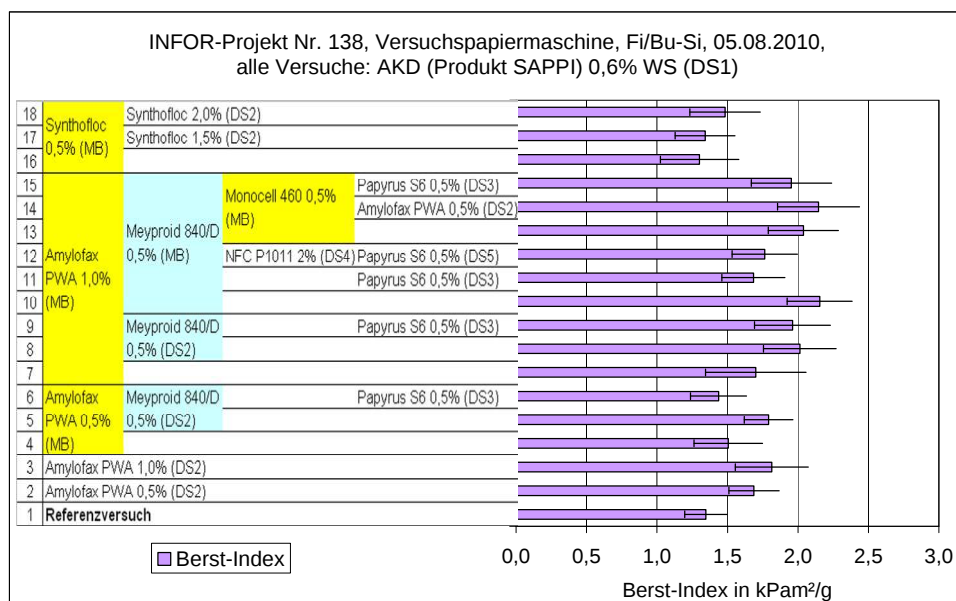


Abbildung 57 Einfluss des Trockenverfestigers auf den Burst-Index der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Biegesteifigkeit

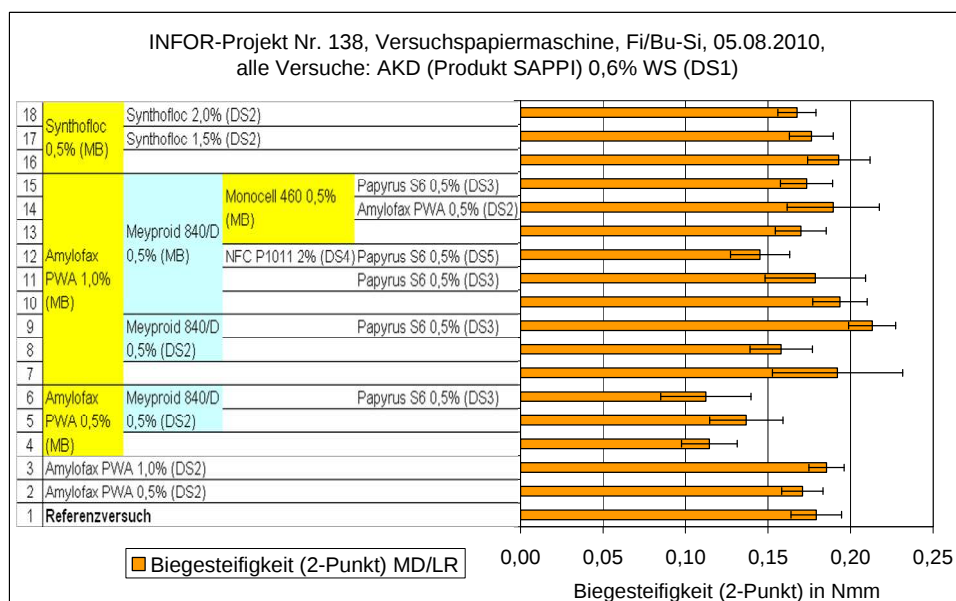


Abbildung 58 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Biegesteifigkeit der erzeugten Papiere, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

Luftdurchlässigkeit

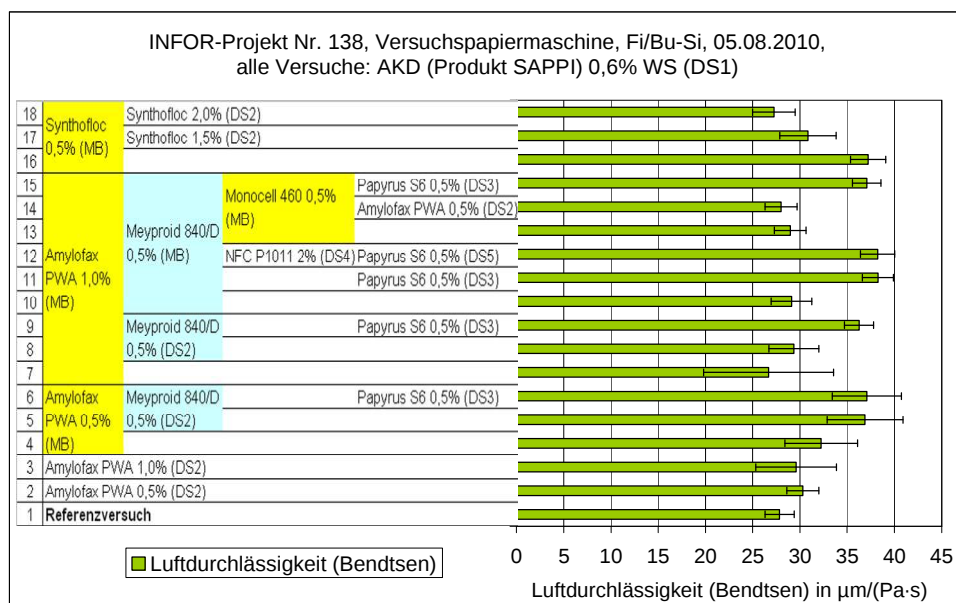


Abbildung 59 Einfluss des Trockenverfestigers auf die Luftdurchlässigkeit der erzeugten Papiere bei Versuchen auf der Versuchspapiermaschine PTS Heidenau am 5. August 2010, Faserstoffsuspension und Prozesswasser von Sappi Alfeld GmbH

10 Literatur

- 1 Hubbe, M., Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review, *BioResources*, 1 (2), 2006, S. 281 - 318
- 2 He, Jihong, Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper, Dissertation, 2005, Australian Pulp and Paper Institute, Monash University
- 3 Wistrand, I., Lingström, R., Wagberg, L., Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine), 2007, *European Polymer Journal*, 43, S. 4075–4091
- 4 Eriksson, M., Torgnysdotter, A. Wågberg, L., Surface Modification of Wood Fibers Using the Polyelectrolyte Multilayer Technique: Effects on Fiber Joint and Paper Strength Properties, 2006, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (12), S. 5279 - 5286.
- 5 Eriksson, M., Notley, S. M., Wagberg, L., The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 292 (1), S. 38 - 45
- 6 Erhard, K., Entwicklung eines Konzepts zur Ausbildung der Festigkeit von Papier ohne Mahlung durch nanotechnologische Fasermodifizierung und Aufbau von Nano-Faserverbunden, Abschlussbericht, PTS-VF IW 080012, 2010
- 7 Pena, A., Untersuchungen zur Wirkung polymerer Retentionsmittel auf die Füllstoffverteilung in Papieren, 2006, Dissertation, TU Darmstadt
- 8 Erhard, K., Arndt, T., Fiedler, M., Berger, H., Entwicklung eines Konzepts zur Ausbildung der Festigkeit von Papier durch nanotechnologische Fasermodifizierung ohne Fasermahlung, Österreichische Papierfachtagung, 2010
- 9 Erhard, K., Verbesserung der Faser-Additiv-Wechselwirkungen, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben PTS-IW-060125, 2007
- 10 Wagberg, L., Ödberg, L., Polymer adsorption on cellulosic fibres, *Nordic Pulp and Paper Resaerch Journal* 4, 1989, Nr. 2, S. 135 - 140
- 11 Müller, P., Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsuspensionen, 2001, Dissertation, TU Darmstadt