

INFOR-Projekt Nr. 142 R

**Molekulare und mesoskopische Effekte der Faser-
Faser/Faser-Füllstoff-Retentionsmittel-
Wechselwirkungen**

Schlussbericht

November 2012

Technische Universität Darmstadt
AG Makromolekulare Chemie
und Papierchemie

Prof. Dr. Markus Biesalski

Papiertechnisches Stiftung PTS
München

Dr. Frank Miletzky

Technische Universität Dresden
Institut für Holz- und Pflanzenchemie

Prof. Dr. habil. Steffen Fischer

Universität Hamburg
Zentrum Holzwirtschaft
Ökonomie der Forst- und Holzwirt-
schaft

Dr. Jürgen Odermatt

INFOR-Projekt:

142R

Schlussbericht

Stand: November 2012

Forschungsstellen:

TU Darmstadt (MAP, Prof. Biesalski)

TU Dresden (Tharandt, Prof. Fischer)

Papiertechnische Stiftung (PTS Heidenau, Dr. Miletzky, Dr. Erhard)

Universität Hamburg (PD Dr. Odermatt)

Das Projekt wurde vom 01.01.2010 bis 31.12.2011 gefördert über das Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V., Bonn. Kostenneutral wurden die Arbeiten nach dem 01.01.2012 weitergeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangssituation und Ziel des Projekts.....	3
2. Resultate & Diskussion	5
2.1 Synthese & Charakterisierung der Catecholpolymeren.....	5
2.2 Wechselwirkung der Catecholpolymeren mit TiO ₂ in Lösung.....	7
2.3 Erzeugung und Bewertung von Papieren mit Catecholpolymeren	
im Labormaßstab: Retentionseigenschaften & Verteilung	10
2.4 Erzeugung und Bewertung von Papieren mit Catecholpolymeren	
im Labormaßstab: Optische Eigenschaften & Festigkeiten	19
3. Zusammenfassung & Ausblick	28

1. Ausgangssituation & Ziel des Projekts:

Das Ziel des Vorhabens in Teilprojekt 142R war es, durch neue, innovative Ansätze im Bereich der Faser-Faser-, Faser-Additiv- und Füllstoff-Additiv-Wechselwirkung der Frage nachzugehen, ob man durch andere, als die bisher verfügbaren, klassischen Mechanismen, welche i. W. auf H-Brücken und/oder elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen, in Zukunft Einsparungen im Energie- und Ressourcenverbrauch bei der Papierherstellung erreichen kann. Dies zielt im Allgemeinen sowie in Teilprojekt 142R im Besonderen, auf eine Einsparung im Bereich der Mahlung sowie der Entwässerung ab. Hier kann man letztlich nur dann effizient und langfristig erfolgreich sein, wenn wichtige Vorgänge in der Faser-Füllstoff-Additiv Wechselwirkung auch auf molekularer Ebene verstanden sind. Im Hinblick auf die Kräfte die hierbei zum Tragen kommen, handelt es sich in den meisten Fällen um „schwache“ Wechselwirkungen, was sich in den apparenten Bindungsenergien von ca. 15-20 kJ/mol (H-Brücken) sowie bis zu 75 kJ/mol (ionische Wechselwirkungen) ausdrückt. Im Vergleich zu koordinativen bzw. kovalenten Bindungskräften (bis über 400 kJ/mol), kann man sich gut vorstellen, dass die Verwendung von anderen, als den klassischen Bindungsmechanismen, Energieeinsparungen im Bereich der Mahlung und der Entwässerung erfolgreich umgesetzt werden können. Die Interaktion von Fasern mit Füllstoffen und polymeren Additiven sind häufig nicht trivial zu kontrollieren, da sie sich durch unterschiedliche Verfahrensführung gegenüber schnell ändernden Bedingungen, wie Konzentration, Scherkräften oder extrinsischen Schwankungen in pH sowie Elektrolytkonzentrationen, häufig sehr sensitiv zeigen und wechselseitig beeinflussen.

Ein interessantes Beispiel für hocheffiziente Adhäsion in wässrigen Umgebungen liefert uns die Natur in Form der Muscheladhäsion unter marinen Bedingungen. Muscheln sind in der Lage, selbst unter scheinbar schwierigsten, extrinsischen Parametern, wie etwa ein hoher pH Wert (bis über pH=8), hohe Elektrolytkonzentrationen sowie z.T. sehr hohe lokale Scherkräfte (Gezeiten), an Oberflächen mit enormen Kräften zu binden. Grundlage dieser sehr hohen Adhäsionskräfte ist die Fähigkeit von Muschelproteinen mit verschiedensten Oberflächen (Metalle, mineralische sowie organische Oberflächen), koordinative Bindungen einzugehen, deren Bindungskräfte die von kovalenten Bindungen sogar noch übersteigen können. Hierfür verantwortlich sind „Klebstoffe“ (Muschelproteine), die von den Muscheln selbst hergestellt werden und welche so genannte „Catecholgruppen“ tragen, die in der Lage sind die zuvor genannten, koordinativen Bindungen mit anderen Materialien einzugehen. Man ist heute in der Lage diese Gruppen auch in synthetische Polymere einzubauen und solche Catecholpolymere werden von einigen Gruppen bereits als neuartige Kleber im Bereich der Biomedizin beforscht. Im Bereich der Papiertechnologie wurden diese Polymere bisher nicht eingesetzt, wobei man sich sehr gut vorstellen kann, dass diese Polymere, sofern man die Interaktion mit Füllstoffen und Fasern versteht, auch interessante Eigenschaften im Papier erzeugen können.

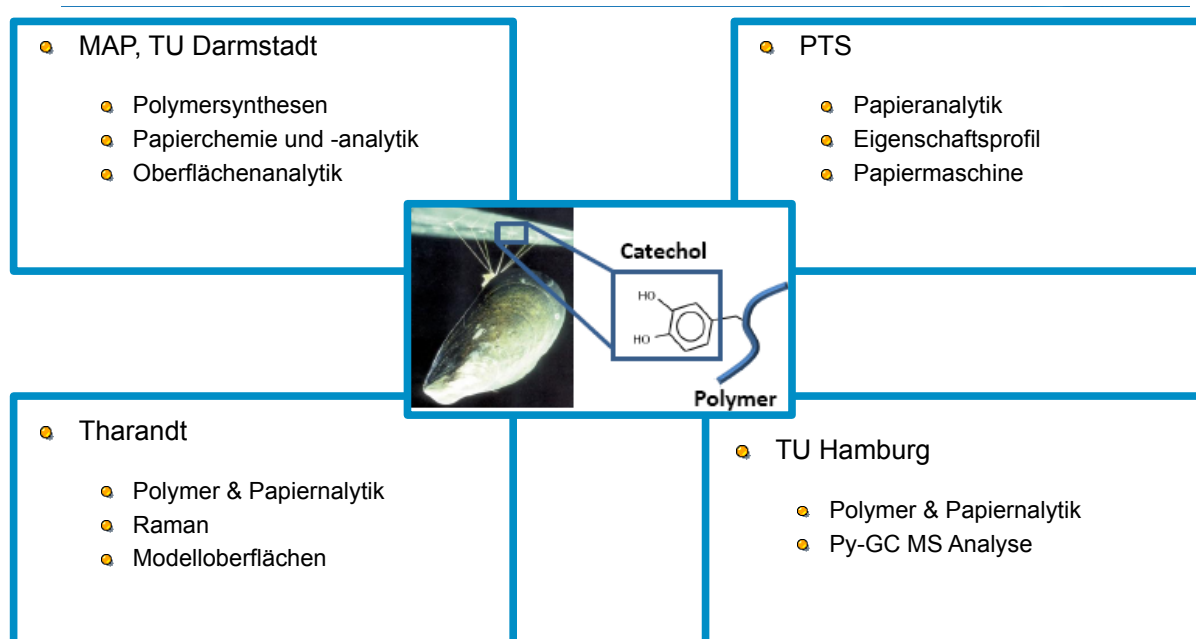
Um Catecholpolymere als neue Additive zu testen und zu charakterisieren, ist es vorgesehen, innerhalb eines Anschubprojektes (INFOR 142R) Grundlagenarbeiten zur Darstellung und Charakterisierung bioinspirierter Polymeradditive durchzuführen. Aus dieser spannenden Grundlagenforschung sollten sich, im Erfolgsfall, sehr schnell auch anwendungsnahe Arbeiten ergeben. Abbildung 2-1 zeigt schematisch die Beteiligung von einzelnen Gruppen an diesem Projekt sowie die an den verschiedenen Instituten durchzuführenden Arbeiten. Zunächst sollen in Darmstadt Catecholpolymere auf Grundlage von Polyacrylamiden entwickelt und molekular charakterisiert werden. Die spätere Charakterisierung der Polymere in Papier stellt eine wichtige Aufgabe dar und soll zunächst in Hamburg mittels PyGC-MS sowie in Tharandt mittels Raman-spektroskopie erfolgen.

INFOR Ressourcenschwerpunkt

Schlussbericht 142R

CPF

Nach Abschluss der synthetischen Arbeiten sowie ersten Charakterisierungen hinsichtlich Retentionsverhalten, Interaktion mit ausgewählten Füllstoffen in Dispersions- und Flockulationstests, war es vorgesehen, die Polymere im Hinblick auf die erzielbaren Eigenschaften von Titandioxid beladenen Papieren am Beispiel Dekorpapier in ersten Laborversuchen zu charakterisieren. Im Erfolgsfall, d.h. können mit Hilfe der neuartigen Additive deutliche Verbesserungen im Hinblick auf Retention der Titandioxide und im Hinblick auf eine effizientere Opazität, war es geplant, diese Additive auch auf der VPM Heidenau einzusetzen. Letzteres konnte aus den in 2.4 genannten Gründen jedoch nicht mehr in der Projektlaufzeit realisiert werden.



Schema 1: Schematische Übersicht über die in INFOR 142R geplanten Arbeiten sowie die Standortverteilung der jeweiligen Arbeiten.

2. Resultate & Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung der Catecholpolymere:

Im Laufe der Arbeiten wurden verschiedene Catecholpolymere auf Basis von Polyacrylamiden mittels radikalischer Polymerisation hergestellt. Der Fokus lag dabei auf Copolymeren aus Dimethylacrylamid (DMAA) als Matrixkomponente, sowie einem Catecholmonomer (Abb. 1). Hierbei konnte durch Einstellung der Monomerzusammensetzungen Polymere mit unterschiedlichen Anteilen von Catecholgruppen im Bereich 0 mol% bis 12 mol% reproduzierbar eingestellt werden. Die Charakterisierung der Zusammensetzung erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$. Die Molmassen der hergestellten Polymere konnte über eine geeignete Wahl der Polymerisationsparameter (Monomerkonzentration, Temperatur sowie Initiatorkonzentration), im Bereich von 50.000 g/mol bis über 300.000 g/mol reproduzierbar variiert werden. Höhere Molmassen sind grundsätzlich über Emulsionspolymerisation bis auf ca. 1.000.000 g/mol möglich. Die Polydispersitäten liegen im Bereich von $M_w/M_n=2-4$. Die GPC Analytik deutet, je nach Reaktionsführung auch auf verzweigte Polymere hin.

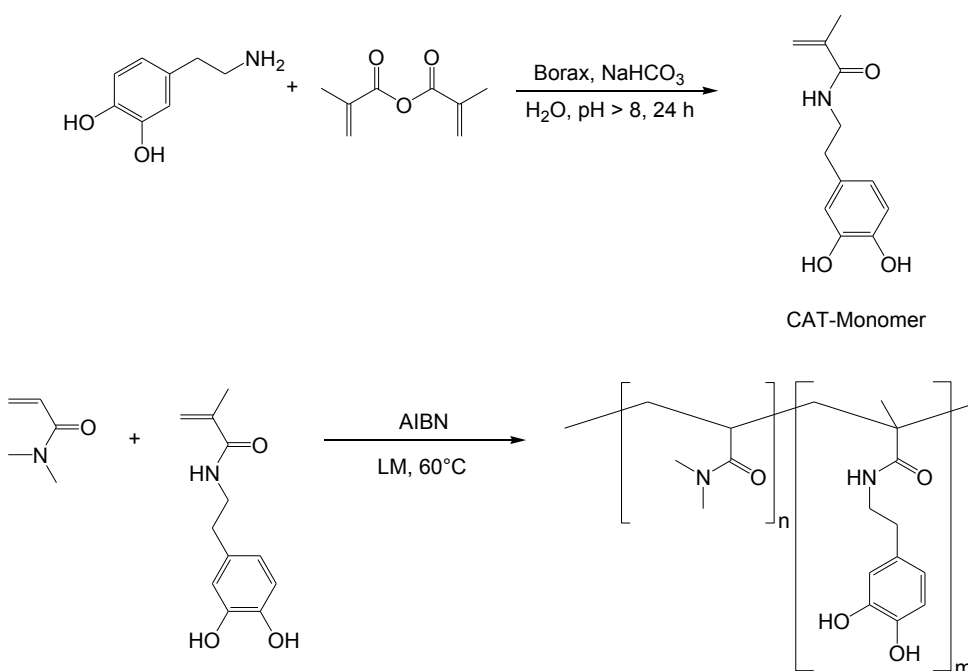


Abb. 1: Schematische Übersicht über eine in INFOR 142R durchgeführte Synthese der Catecholpolymere (unten), ausgehend von Catecholmonomeren (oben).

Neben den in Abb. 1 gezeigten Catecholpolymeren wurden weitere Catecholpolymere mit Acrylamid als Matrixkomponente synthetisiert. Der Hintergrund war die Interaktion zwischen Polymeren und Cellulosefasern zu verbessern und einen Bezug zu kommerziell eingesetzten Additiven, z.B. Retentionsmitteln zu schaffen. Anfängliche Syntheseerfolge und erste Charakterisierungen (Retentions- und Opazitätstests) dieser Polymere bestätigten die positiven Eigenschaften dieser Polymere. Leider konnten die durchgeführten Synthesen nicht reproduziert werden. Alle im weiteren Verlauf hergestellten Acrylamid-Copolymere zeigten ein völlig abweichendes Lösungsverhalten und waren weder in Wasser, noch in organischen Lösungsmitteln vollständig löslich. Auch der Zusatz von Salzen brachte keine signifikante Verbesserung. Leider war es trotz intensiver Bearbeitung (Variation der Polymerisationspa-

parameter: Temperatur, Monomer- und Initiatorkonzentration, Art des Initiators) nicht möglich dieses Problem innerhalb der Projektlaufzeit zufriedenstellend zu lösen. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen ausschließlich die Catecholpolymere mit DMAA-Matrix verwendet. Zusätzlich zu den beschriebenen Polymeren wurden in Darmstadt auch noch weitere Polymere hergestellt, welche neben den Catecholfunktionen weitere funktionale Einheiten für die Charakterisierung der Polymere (Fluoreszenzlabels, Abb.2) sowie weitere Matrixelemente für eine gekoppelte Koordinationschemie mit elektrostatischen Eigenschaftsprofilen der Polymere enthalten (Details zu den Polymerisationen, Charakterisierungen sowie Eigenschaftsprofilen der Polymere können nach Bedarf angefragt werden).

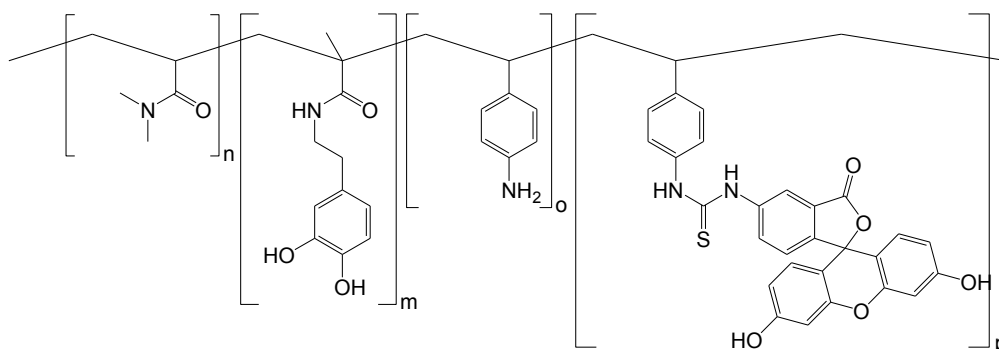


Abb. 2: Schematische Darstellung der Struktur eines fluoreszenzmarkierten Catecholpolymers.

Die Catecholpolymere wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Odermatt (Universität Hamburg) mittels Py-GC/MS untersucht mit dem Ziel, eine Methode zur Quantifizierung der Polymere in Papier zu entwickeln. Hierbei zeigte sich, dass charakteristische Pyrolyseprodukte der Catecholpolymere (Abb.3) auch identifiziert werden können, wenn die Catecholpolymere als Additive, also in relativ geringen Konzentrationen eingesetzt, in einer Fasermatrix vorliegen.

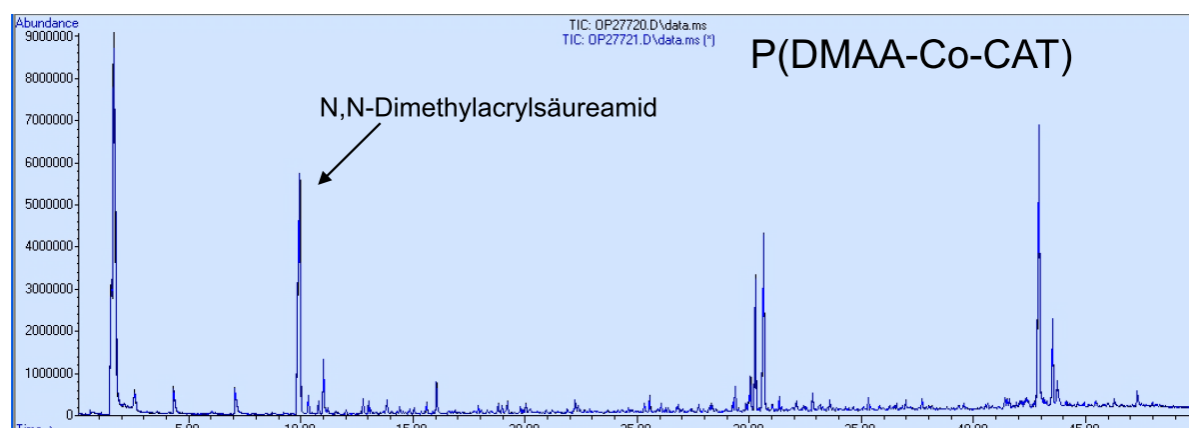


Abb. 3: GC-MS Elugramm eines PDMAA-Catecholpolymers

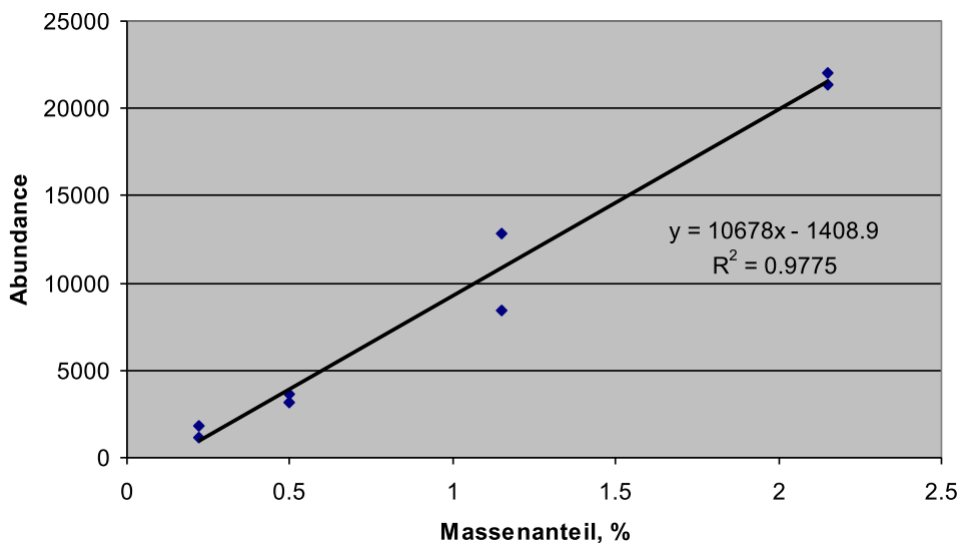


Abb. 4: Intensitäts-Konzentrations Korrelation der aus den GC-MS Messungen erhaltenen Werten für unterschiedliche Polymerkonzentrationen (Masseanteile).

Hierdurch lassen sich die Catecholpolymere im relevanten Konzentrationsbereich mit Py-GC/MS quantifizieren (Abb. 4), wodurch z. B. das Retentionsverhalten der Catecholpolymere analysiert werden kann. Da die Quantifizierung mittels Py-GC/MS gelingt, ist eine Kombination mit der an der UHH entwickelten Probenvorbereitung zur Ermittlung von z-Profilen denkbar. Durch diese Kombination könnte die Verteilung der Catecholpolymere in z-Richtung ermittelt werden. Des Weiteren wurden die Polymere in der Gruppe von Prof. Fischer (TU Dresden) mittels Ramanspektroskopie untersucht und charakterisiert. Eine quantitative Identifizierung und Analyse der Polymere in den hergestellten Papieren (Laborblätter nach Rapid Köthen) war aufgrund der zu geringen Polymerkonzentration in den Papieren nicht trivial und diese Methode wurde daher nicht weiter verfolgt.

2.2 Untersuchungen zur Wechselwirkung der Catecholpolymere mit TiO_2 :

Wird angenommen, dass Catecholpolymere mit Füllstoffen, wie etwa TiO_2 eine sehr starke und selektive Wechselwirkung eingehen, so ist es interessant diese Interaktionen in Referenzmessungen zunächst zu untersuchen. Letzteres wurde durch Dispersions- bzw. Flockulationstests in Lösung mit unterschiedlichen TiO_2 Partikeln durchgeführt. TiO_2 wurde als partikuläres System gewählt, da es einerseits bekannt ist, dass Catechole sehr hohe Bindungsenergien zu diesem Material zeigen und zum anderen, da TiO_2 Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenchemien einfach verfügbar sind. TiO_2 spielt eine wichtige Rolle in der Herstellung von Spezial- und Dekorpapieren und ist dadurch ein hochspannendes System. Es ist bekannt, dass diese Partikel eine starke Neigung zur Aggregation besitzen und häufig anisotrop hinsichtlich der Verteilung in Papier reteniert werden. In den ersten Versuchen kamen verschiedene TiO_2 zur Verwendung (KR1077: Anataspigment ohne Oberflächenbehandlung; KR2800: Rutilpigment mit Aluminiumoxid Dotierung) und mit unterschiedlichen Konzentrationen an Catecholpolymeren (5mol% Catechol, ca. 300.000 g/mol) wässrig dispergiert (Abb.5). Als Referenz wurden auch CaCO_3 Partikel eingesetzt. Es zeigte sich, dass reine Titandioxidpartikel (ohne Oberflächenbehandlung, KR1077) sich sehr gut mit den Catecholpolymeren dispergieren lassen, während dotierte Partikel (KR2800), sowie CaCO_3 trotz Zugabe der Polymere eine Aggregationsneigung zeigen. Letzteres nimmt mit steigender Polymerkon-

zentration zu (Anstieg der Partikelgrößen), was darauf hindeutet, dass es zu einer Verbrückung der Partikel kommt. Eine wissenschaftlich fundierte Aussage hierzu erfordert im Weiteren Nachfolgeuntersuchungen, die in Nachfolgeprojekten geplant sind.

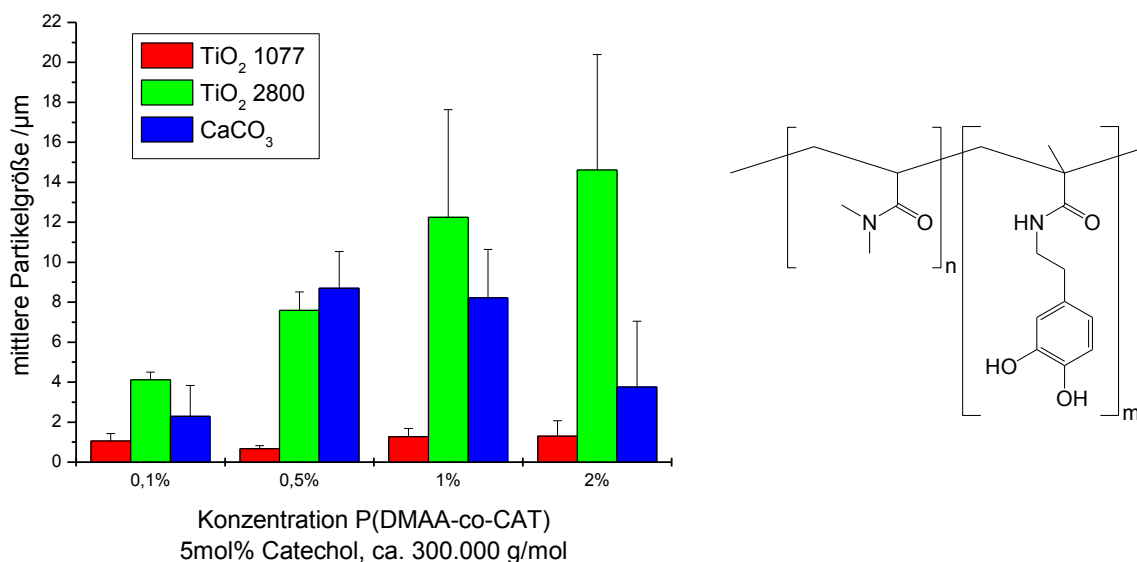


Abb. 5: Partikelaggragatgröße als Funktion der Polymerkonzentration eines Catechol polymers (schematische Struktur rechts), bei unterschiedlichen Partikeln.

Interessant erscheint das Ergebnis, dass nicht-dotierte Partikel sehr gut mit den Catecholpolymeren dispergiert werden. Auch hier können noch keine quantitativen Schlüsse gezogen werden, es deutet jedoch sehr viel darauf hin, dass die Catecholgruppen selektiv mit den Oberflächen der Partikel interagieren und deshalb nicht für eine Verbrückung, selbst bei sehr hohen Konzentrationen des Polymers zur Verfügung stehen. Da die Ausrichtung des Projektes einen Einsatz der Polymere z.B. im Dekorpapierbereich vorsieht, wurde entschieden sich bei fortlaufenden Untersuchungen auf die dotierten TiO₂ Pigmente (KR2800) zu konzentrieren, da diese insbesondere im Bereich der Dekorpapierherstellung großtechnisch eingesetzt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und TiO₂ Partikeln wurden Zetapotential Messungen an einem SZP04, der Firma BTG durchgeführt. Aufgrund der geringen Partikelgröße (Primärpartikel $\varnothing \approx 350\text{nm}$) mussten zwei übereinander gelegte Filterpapiere zusätzlich zur Siebelektrode verwendet werden. Die erhaltenen Messdaten für Aluminium-dotierte TiO₂ (Abb.6, links) zeigen eine signifikante Erniedrigung des Zetapotentials in Dispersionen mit Polymerzusatz, wobei der Grad der Erniedrigung bei Catecholpolymeren (blau) deutlich stärker ausfällt als bei den Referenzpolymeren. Dieses Verhalten tritt erwartungsgemäß bevorzugt in acider Umgebung auf, wo hingegen sich im Alkalischen kein Unterschied zwischen den beiden Polymeren zeigt. Grund ist die Oxidation der Catecholgruppen zur o-Chinon Form in basischen Umgebungen. Letztere weist deutlich geringere Bindungsstärken zu (metall)oxidischen Oberflächen auf. Dadurch können die Catecholpolymere nur schlecht mit den TiO₂ Oberflächen interagieren und somit nur eingeschränkt deren Oberflächenladungen abschirmen.

INFOR Ressourcenschwerpunkt

Schlussbericht 142R

CPF

Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Dispersionen mit undotierten Anataspigmenten (Abb.6, rechts) gefunden. Wobei die abschirmende Wirkung, insbesondere der Catecholpolymere in leicht acider Umgebung, weniger stark ausgeprägt ist.

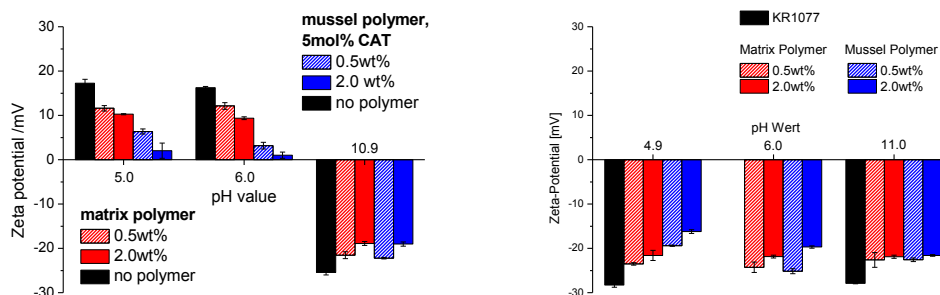


Abb. 6: Zetapotentiale von TiO_2 Dispersionen ohne Polymerzusatz (schwarz), sowie mit Muschelpolymeren (blau) und Referenzpolymeren (rot) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Links: Dispersionen von dotierten Rutil Partikeln (KR2800), rechts: unbehandeltes Anataspigment (KR1077).

Aufgrund des nicht optimal für Partikel ausgelegten Messsystems des SZP04 wurden weitere Messungen an einem Zeta Sizer Nano, der Firma Malvern (in Kooperation mit der KTH Stockholm) durchgeführt. Wie aus Abb.7 ersichtlich, konnten hierdurch die zuvor diskutierten Ergebnisse bestätigt werden. Zusätzlich zeigte sich ein signifikanter Einfluss der Catecholkonzentration auf die Erniedrigung des Zetapotentials. Es wird vermutet, dass auf Grund der höheren Catecholkonzentration die Polymere dichter an die Partikel anlagern können und damit die Oberflächenladungen der Partikel effizienter abschirmen können. Um dieses sicher zu klären bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen.

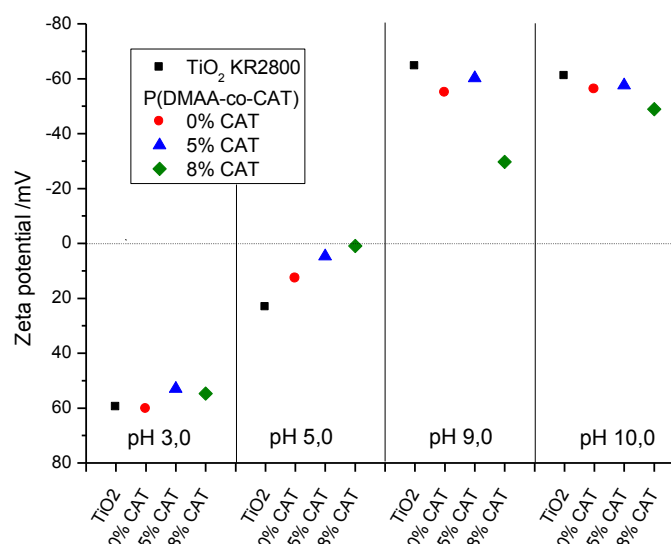


Abb. 7: Einfluss der Catecholkonzentration auf das Zetapotential von TiO_2 Pigmenten (KR2800) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Polymerkonzentration 2%

2.3 Erzeugung und Bewertung von Papieren mit Catecholpolymeren im Labormaßstab: Retention von TiO_2 und Verteilung

Um den Verbleib der Polymere im Papier zu untersuchen, wurden fluoreszenzmarkierte Catecholpolymere hergestellt und auf dem Laborblattbildner zusammen mit TiO_2 als Füllstoff eingesetzt. Die hergestellten Papiere (Laborblätter nach Rapid-Köthen: 2,4g Eukalyptuszellstoff, 0,72g Titandioxid (KR2800)) wurden anschließend mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht (Abb.8 & Abb.9). Nullblätter sowie Blätter mit TiO_2 alleine (kein Retentionsmittel) zeigen eine schwache, intrinsische Fluoreszenz. Werden Blätter ausschließlich mit den Catecholpolymeren hergestellt, so zeigen auch diese Blätter nur eine geringe Erhöhung der Fluoreszenz. Werden auf dem Laborblattbildner Blätter hergestellt, welche sowohl TiO_2 als auch Catecholpolymer enthalten, ist eine deutliche Zunahme der Fluoreszenz zu erkennen, welche sich homogen im Papier darstellt. Dieses legt den Schluss nahe, dass sich die Polymere homogen über das Papier verteilen, jedoch bevorzugt an den TiO_2 Pigmenten anhaften.

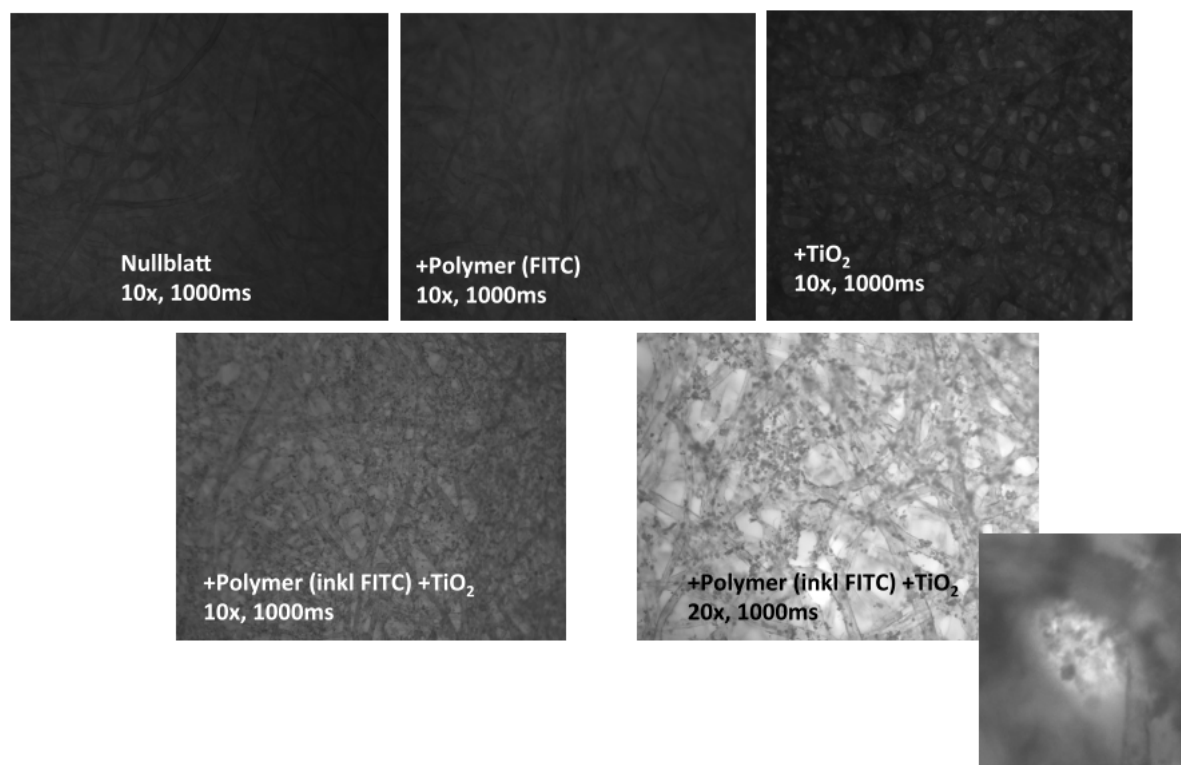


Abb. 8: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Papieren. Oben: Nullblatt (keine Additive/Füllstoffe); Polymer (Fluoreszenz-markiert) beladenes Papier; Papier mit TiO_2 ohne Polymer; Unten: Papier mit TiO_2 und Polymer (verschiedene Auflösungen).

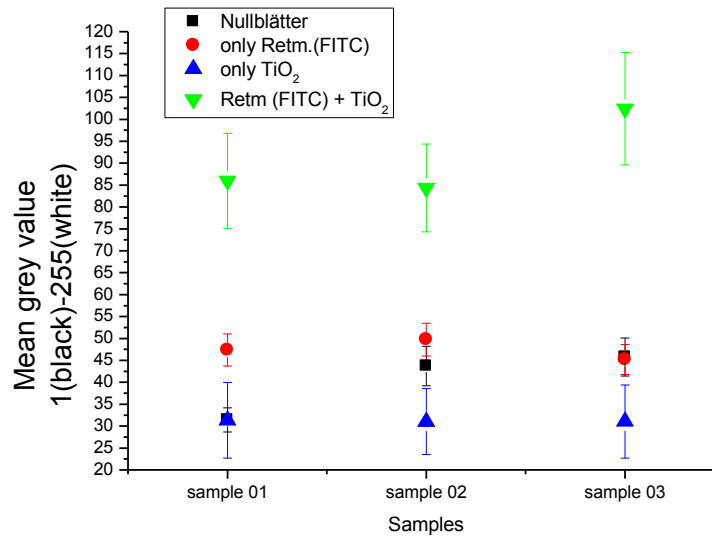


Abb. 9: Mittelwert der Grauskalierung aus Fluoreszenzaufnahmen von Papieren (Konstitution in Abbildung angegeben) mit verschiedenen Zusammensetzungen.

Die Fluoreszenzergebnisse an den Papieren konnten gut reproduziert werden (Abb.10 + Abb. 11). Neben der Reproduktion der Ergebnisse galt es zu überprüfen, in welchem Ausmaß fluoreszierende Polymere, die nach der Blattbildung in der Restfeuchte gelöst vorliegen, jedoch nicht an den Fasern/Partikeln angebunden sind, einen Einfluss auf die erhaltenen Fluoreszenzintensitäten haben. Dafür wurden Nullblätter, sowie Blätter mit TiO₂ Pigmenten hergestellt und in Polymerlösungen mit analogen Konzentrationen zur Blattbildung am Rapid Köthen Blattbildner (3.4 g/L) durch Dipcoating beschichtet, getrocknet und ebenfalls mit Hilfe des Fluoreszenzmikroskops charakterisiert.

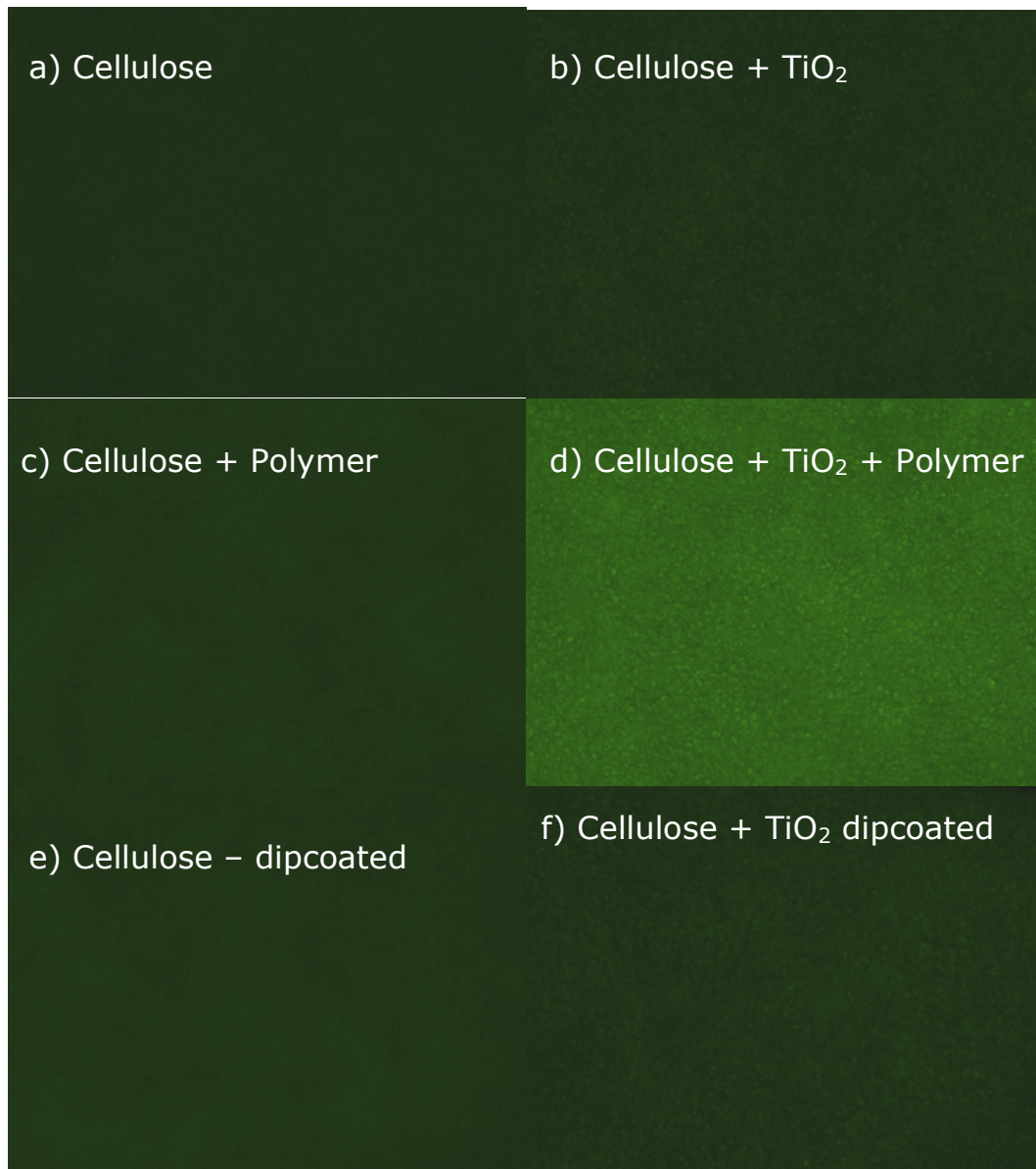


Abb. 10: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Papieren. Oben: Referenzblätter, nur Cellulose (a), Cellulose mit TiO₂ (b). Mitte: Polymerbeladene Papiere, ohne (c) und mit (d) TiO₂. Unten: Papiere ohne (e) und mit (f) TiO₂ die durch Eintauchen in eine ethanolische Polymerlösung (c=3.4mg/L) beschichtet wurden.

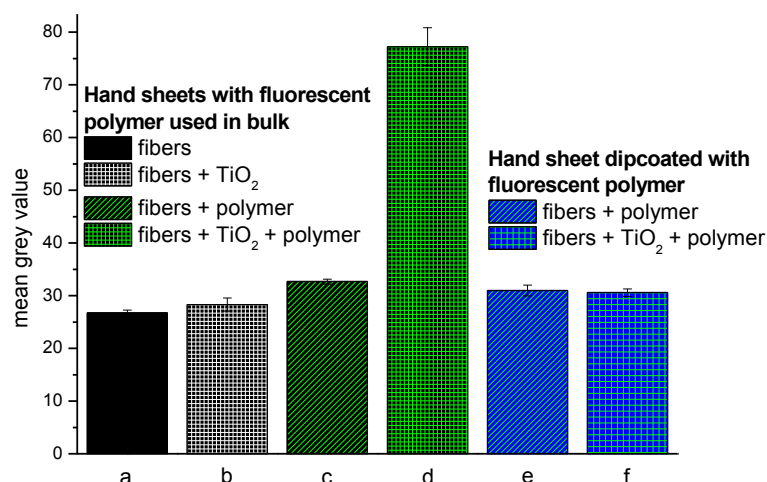


Abb. 11: Mittelwerte der Grauskalierung aus Fluoreszenzaufnahmen der untersuchten Papiere mit (siehe Abb.10).

Wie aus den Proben (a) und (b) (Abb.10 & Abb.11) hervorgeht zeigen auch hier die Blätter aus reiner Cellulose (a) und Blättern mit TiO₂ Pigmenten (b) keinen signifikanten Unterschied in ihrer Fluoreszenz. Erst bei Addition von fluoreszierendem Catecholpolymeren (Zugabe im Bulk) kommt es zu einer schwachen Erhöhung der Fluoreszenzintensität für Cellulosepapiere (c). Befinden sich zusätzlich TiO₂ Partikel in der Suspension wird eine signifikante Erhöhung der Fluoreszenz erhalten (d). Dieses lässt darauf schließen, dass die Polymere, aufgrund ihrer Catecholfunktionen bevorzugt an die Oberflächen der TiO₂ Partikel adhäsieren und darüber im Fasergefüge retiniert werden. Diesen Zusammenhang bestätigen auch die erhaltenen Messwerte für Handblätter aus Cellulose (e) und Cellulose mit TiO₂ (f) die nachträglich in eine Polymerlösung der analogen Konzentration zur Blattbildung im Rapid Köthen Blattbildner (ca. 3,5 mg/L) durch Eintauchen beschichtet wurden. Die gemessenen Fluoreszenzintensitäten liegen hier im gleichen Bereich wie die von Handblättern aus Cellulose bei denen das Polymere im Bulk zugegeben wurde (c). Dieses legt zunächst nahe, dass keine signifikante Interaktion der Polymere mit den Cellulosefasern bestehen und die leichte Fluoreszenzintensitätserhöhung von Probe (c) in erster Linie aus ungebundenem Polymer, welches bei Trocknung im Blatt verbleibt, resultiert. Weiterführende Extraktionstests an selbigen Blättern (Abb.12) zeigten jedoch, dass nach 60minütiger Extraktion in Ethanol im Soxhlett-Extraktor die Fluoreszenzintensität keine signifikante Änderung erfährt. In anderen in Darmstadt durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass der Anteil von physisorbierten Polymeren in Papieren durch analoge Extraktion schon nach wenigen Minuten signifikant abnahm. Daher können die hier erhaltenen Ergebnisse ebenfalls als eine Interaktion der Polymere mit den Cellulosefasern interpretiert werden. Eine solche Interaktion wäre theoretisch über die in den fluoreszenzmarkierten Polymeren befindlichen Amingruppen (4-Aminostyrol) denkbar.

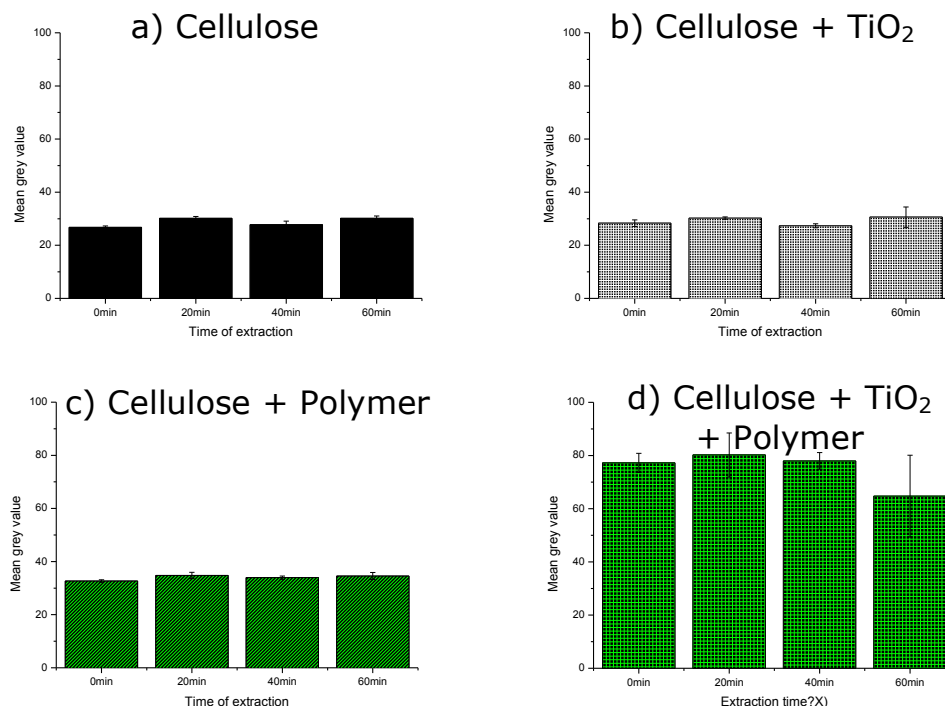


Abb. 12: Mittelwerte der Grauskalierung aus Fluoreszenzaufnahmen von Papieren unterschiedlicher Zusammensetzung (analog Abb. 9 + 10) nach verschiedenen Extraktionszeiten in Ethanol.

Aufgrund der starken Adhäsionskraft der Catecholgruppen zu TiO₂ Oberflächen wurde der Frage nachgegangen, wie sich die Verfahrensführung auf den Einbau der Polymere und Füllstoffe auswirkt. Insbesondere sollte hierbei das Retentionsverhalten im Hinblick auf die Effizienz der TiO₂ Rückhaltung untersucht werden. Dazu wurden in Darmstadt zunächst Retentionstests mit verschiedenen Catechopolymeren sowohl für PDMAA-Copolymere, als auch für PAM-Copolymere durchgeführt. Auch erste Opazitätsmessungen wurden an den hergestellten Blättern durchgeführt.

Für die PDMAA-Copolymere (Abb. 13, oben) zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Catecholkonzentration auf die massenbezogene Retention der TiO₂ Partikel (KR2800). Mit steigendem Anteil von Catecholgruppen im Polymer verringerte sich die Retention der TiO₂ Partikel. Dieses bestätigt die bereits diskutierten Ergebnisse der Zetapotentialmessungen. Durch die Erhöhung der Anzahl an Catecholgruppen sind die Polymere in der Lage besser an die Pigmentpartikel zu adhären, bzw. effizienter deren kationische Oberflächenladungen, in einigen Fällen nahezu vollständig, abzuschirmen. Hinzu kommt, dass die Matrixkomponente PDMAA aufgrund der sterischen Abschirmung des Amidstickstoffs durch zwei Methylgruppen wenig bis keine Interaktionen (H-Brücken) mit Cellulosefasern ausbildet. Während der Blattbildung rutschen somit die Partikel aufgrund fehlender Wechselwirkungen durch das entstehende Fasernetzwerk und werden nicht retiniert.

Durch den Einbau kationisch geladener Monomergruppen ist es hingegen möglich die Retention der TiO₂ Partikel im Papier signifikant zu erhöhen (Abb.13, unten, grüne Datenpunk-

te). Die massenbezogene Retention erreicht hierbei allerdings nicht die Effektivität alternativ eingesetzter Retentionsmittel (im Versuch: Percol47®).

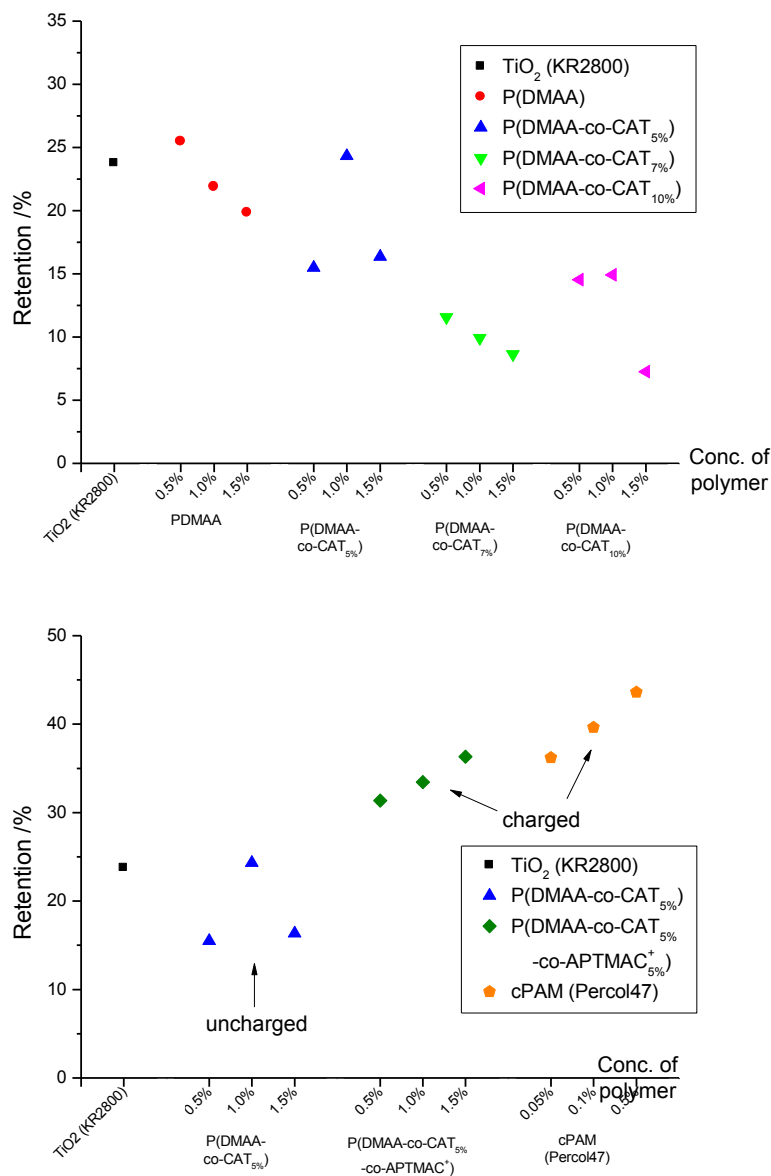


Abb. 13: Massenbezogene Retention von TiO₂ Partikeln im Papier durch verschiedene Catecholpolymere. Oben: Einfluss der Catecholkonzentration auf die Retention, unten: Einfluss von kationischen Gruppen im Polymer.

Die hier untersuchte, massenbezogene Retention ist im Bezug auf die Verwendung von TiO₂ Partikel im Papier jedoch nicht primär entscheidend. Wie bereits erwähnt werden TiO₂ Pigmente wegen ihrer außergewöhnlich optischen Eigenschaften (hoher Brechungsindex), vorwiegend in hochweißen Druckpapieren und Dekorpapieren, eingesetzt. Physikalisch bedingt wird die maximale lichtbrechende Wirkung jedoch nur bei einer homogenen Distribution der Partikel (in Form von Primärpartikeln) im Fasergefüge erreicht. Somit können Papiere mit einem geringeren Massenanteil von TiO₂ Partikeln im Papier durchaus konstante optische

Eigenschaften aufweisen. Wichtige Eigenschaftswerte sind hierbei die Opazität, der Weißgrad und insbesondere im Bezug auf Dekorpapiere die so genannte Nassopazität nach Harzimpregnierung und Verpressung.

Erste Opazitäts- und Weißmessungen an der TU Darmstadt zeigten keine eindeutige Abhängigkeit (Abb.14) von der Art der eingesetzten Polymere und der Konzentration. Bei ungeladenen Catecholpolymeren mit DMAA als Polymermatrix zeigt sich bei steigendem Catecholgehalt im Polymer, analog zur Erniedrigung der massenbezogenen Retention eine Erniedrigung von Opazität und Weißgrad. Bei hohen Catecholgehalten (10%) und einer Polymerkonzentration von 1.5wt% zeigt sich eine Zunahme der Opazität und Weißgrad (bezogen auf Polymere mit 7% Catecholanteil), bei leicht abnehmendem TiO_2 Gehalt. Bei kationisch Catecholpolymeren kommt es durch die gesteigerte Retention auch zu einer Steigerung der Opazität, jedoch auch zu einer starken Abnahme des Weißgrades.

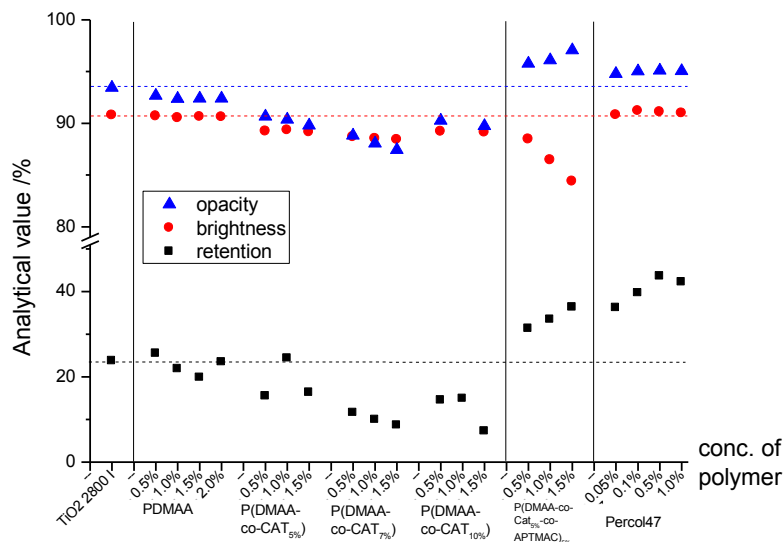


Abb. 14: Korrelation der Opazität und des Weißgrads mit der Retention von TiO_2 bei Verwendung verschiedener Catecholpolymere, sowie kommerziell eingesetzten Retentionsmitteln.

Analoge Messreihen zur Retention, sowie erste Bestimmungen der Opazität und des Weißgrads wurden mit Catecholpolymeren mit PAM-Matrix durchgeführt (Abb.15 & Abb.16). Durch die Verwendung von Acrylamid als Matrixkomponente zeigt sich ein abweichendes Retentionsverhalten dieser Polymere (Abb.15). Bei ungeladenen Catecholpolymeren wurde hier eine leichte Erhöhung der TiO_2 Retention erreicht. Dieses Verhalten bestätigt die Erwartungen, durch die freien Amidgruppen in den Polymeren eine attraktivere Wechselwirkung zwischen Polymer und Cellulosefasern (H-Brücken) zu erreichen. Befinden sich hingegen kationische Ladungen im Polymer zeigt sich keine eindeutige Änderung der Retention. Im Vergleich zu kommerziell eingesetzten Retentionsmitteln liegen auch hier die gemessenen Werte deutlich niedriger. Werden die zugehörigen Opazitäten und Weißgrade (Abb.16) betrachtet zeigt sich eine leichte Erhöhung der Opazität für ungeladene und kationische Catecholpolymere. Dieser Befund muss allerdings vorsichtig bewertet werden, da es sich hier

nicht um „Nassopazitäten“ handelt. Die erhaltenen Werte lagen in diesen ersten Messungen im gleichen Größenbereich wie für Papiere bei denen das kommerziell eingesetzte Retentionsmittel Percol47® verwendet wurde. Der Massegehalt an TiO_2 Pigmenten liegt bei Letzteren jedoch deutlich höher als bei Blättern mit Catecholpolymeren. Dies könnte, wie bereits beschrieben, ein Anzeichen für eine homogenere Verteilung der TiO_2 Pigmente im Papier sein. Eine umfassende Charakterisierung (z.B. Verschiebung des Farborts, Stabilität der Polymerdispersionen etc.) wurde hier nicht durchgeführt, da mehr praxisnahe Tests in Darmstadt aufgrund unzureichenden Equipment nicht möglich war.

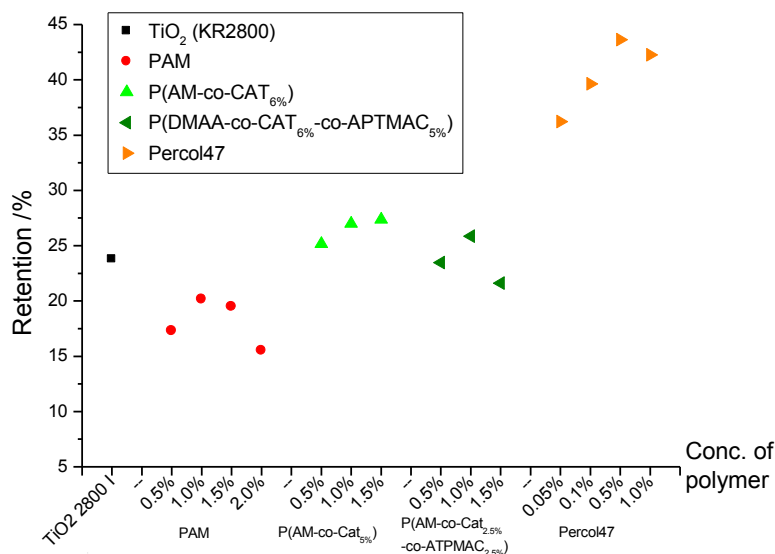


Abb. 15: Retention von TiO_2 Partikeln (KR2800) im Papier unter Verwendung verschiedener Catecholpolymere mit PAM-Matrix. Ungeladenes Catecholpolymer (hellgrün), kationisch geladenes Catecholpolymer (olive), kommerzielles Retentionsmittel Percol47® (orange).

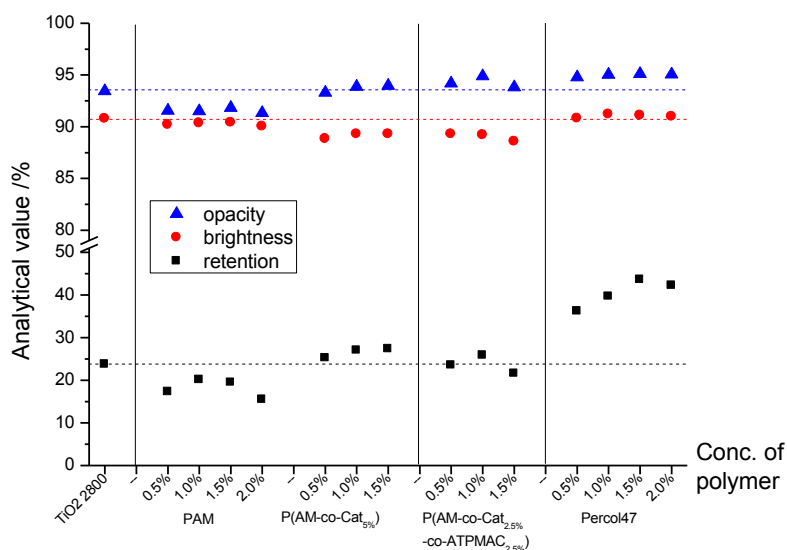


Abb. 16: Korrelation der Opazität und des Weißgrads mit der Retention von TiO_2 bei Verwendung verschiedener Catechopolymere mit PAM-Matrix, sowie kommerziell eingesetzten Retentionsmitteln

Um die in Darmstadt durchgeführten Untersuchungen und die daraus gewonnenen ersten Erkenntnisse dennoch weiter zu vertiefen, wurden Untersuchungen bzgl. des Einflusses der Catechopolymere auf optische und zusätzlich auch auf Festigkeitseigenschaften von Dekorpapieren durch die PTS (Heidenau) ausgeführt. Hierfür wurde, basierend auf den bereits diskutierten Untersuchungen, drei Polymere (ungeladenes Catechopolymer (8.5% CAT, P3 in Tabelle 1), ein kationisches Catechopolymer (8.5% CAT, 2.5% kationisches Monomer, P4 in Tabelle 1) und zwei Referenzpolymere: PAM (P1 in Tabelle 1) sowie PDMAA (P2 in Tabelle 2) ausgewählt.

2.4 Erzeugung und Bewertung von Dekorpapieren mit Catecholpolymeren im Labormaßstab: Optische Eigenschaften und Festigkeiten

Die vorgesehenen Versuche zur kleintechnischen Erzeugung von Dekorpapieren auf der Versuchs-PM der PTS in Heidenau wurden auf nachfolgende Projekte verschoben, da im Labormaßstab die für diese Anwendung notwendigen Polymermengen nicht mit vertretbarem Aufwand bei MAP der TU Darmstadt erzeugbar waren. Stattdessen erfolgten diese Untersuchungen im Labormaßstab unter Simulation der technischen Abläufe der Dekorpapiererzeugung. Für diese Untersuchungen wurden von der TU Darmstadt die in Tab. 1 aufgeführten vier Polymere bereitgestellt. Die folgende Abb. 17 zeigt die Vorgehensweise in der Laborblattbildung zur Erzeugung von Blättern mit einem Flächengewicht von etwa 80 g/m², was durch den wechselnden Einfluss der Polymere auf die Retention erschwert wurde.

Die Blattbildungsversuche zeigten, dass die Wechselwirkungen der vier Polymere mit den suspendierten Papierkomponenten von der Struktur des Polymers, seiner Ladung, vom pH-Wert der Suspension und dem Dosierort beeinflusst wird. So war es nicht möglich, unter den angegebenen Blattbildungsbedingungen der Versuchsserien V1 und V2, 3 % der Polymere P3 und P4 mit Catecholfunktion zu dosieren. Diese Polymerzugabe, bezogen auf TiO₂, führte zu einer heftigen Flockung, wodurch die Suspensionen „puddingartig“ verdickt wurden. Deshalb wurden 1,0; 2,0 und 3,0 % der Vergleichspolymere P1 und P2 dosiert und die Polymere P3 und P4 mit Catecholfunktionalität nur zu 0,5; 1,0 und 2,0 % (bez. auf TiO₂) zur Ganzstoffsuspension zugegeben. Dabei zeigte sich, dass diese Polymerlösungen insbesondere mit höheren Konzentrationen (10 Gew.%) eine gelbliche Eigenfärbung aufwiesen, nur für wenige Tage stabil waren und sich mit zunehmender Dauer bräunlich färbten und die Viskosität erhöhten. Dies kann Oxidationsreaktionen zugeschrieben werden, die unter entsprechender Lagerung und Verarbeitung vermieden werden kann. Die Klärung dieser Hypothese steht noch aus. Deshalb erfolgten die Blattbildungsversuche ausschließlich unter Verwendung von frisch erzeugter Polymerlösung. Da die vier Polymere auf verschiedene Weise die Retention beeinflussten, war es notwendig, für die einzelnen Versuchsserien der Polymere und Zugabearten in einem iterativen Blattbildungsprozess die Menge Ganzstoffsuspension zu ermitteln, die zur angestrebten Flächenmasse von 80 g/m² der Blätter führte. Diese Vorgehensweise war notwendig, um Blätter mit annähernd konstanten, vergleichbaren Flächenmassen zu erzeugen. Diese Verhältnisse in der Blattbildung, die erreichten Flächenmassen, der TiO₂-Gehalt der Blätter und die TiO₂-Retention in Abhängigkeit von der Polymerdosierung zeigt die Tab. 2. Der Versuch V0 ist der Vergleichsversuch ohne Polymerzugabe.

Tab. 1: Untersuchte Polymere für die Erzeugung von Dekorpapier

Code	Bezeichnung	Bemerkungen	TG (in Substanz)	Spez. Ladung (bez auf TS)*
P1	PAM	neutrales Vergleichspolymer mit PAM-Matrix ohne Catecholfunktion	84,02	- 4,2 µeq/g
P2	PDMAA	neutrales Vergleichspolymer mit PDMAA-Matrix ohne Catecholfunktion	93,60	- 0,1 µeq/g
P3	PDMAA-co-CAT 8,5%	neutrales PDMAA-Polymer mit Catecholfunktion	91,81	- 7,1 µeq/g
P4	PDMAA-co-CAT 8,5% - co-APTMAC 2,5 %	kationisches PDMAA-Polymer mit Catecholfunktion	87,10	+ 279,7 µeq/g

*) – gemessen an einer 10 %igen Polymerlösung

INFOR Ressourcenschwerpunkt

Schlussbericht 142R

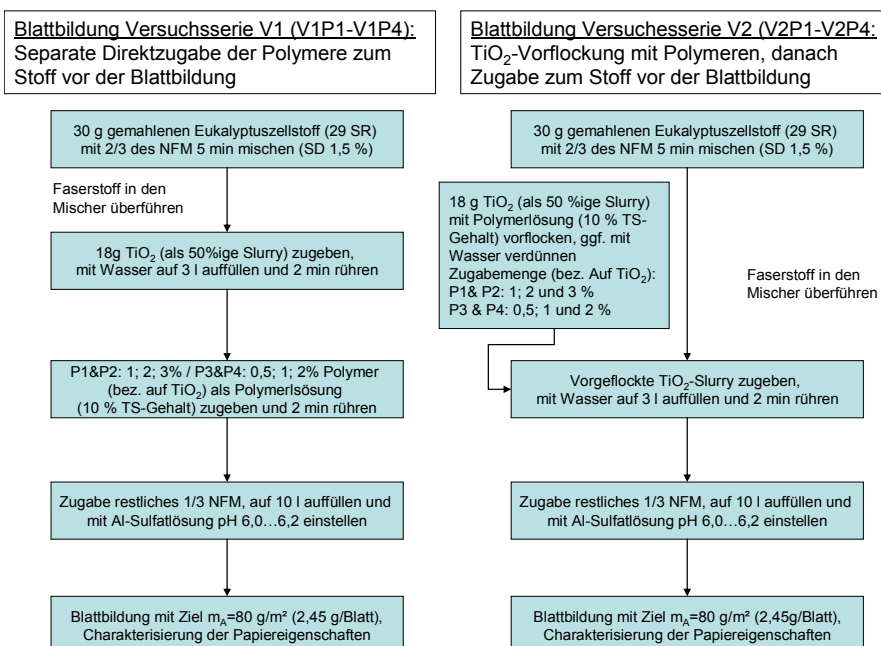
CPF


Abb. 17: Vorgehensweise in der Laborblattbildung zur Simulation der Dekorpapierherzeugung unter Variation der Art der Polymerdosierung.

Tab. 2: Verhältnisse in der Blattbildung und Blattzusammensetzung in Abhängigkeit von Polymerart und Dosiermenge

Codierung	Eingesetzte Ganzstoff suspension l/Blatt	Polymer, bez. auf TiO ₂ %	Polymer, bez. auf Faserstoff %	mittlere Flächenmasse m _A (klimatisiert) g/m ²	TiO ₂ -Gehalt im Blatt %	TiO ₂ - Retention im Blatt %
V0	0,57	0,0	0,00	76,2	24,6	65,8
V1P1_10	0,56	1,0	0,60	78,7	25,8	70,3
V1P1_20	0,56	2,0	1,20	78,9	25,1	69,5
V1P1_30	0,57	3,0	1,80	78,9	25,6	72,1
V1P2_10	0,59	1,0	0,60	78,9	23,8	64,9
V1P2_20	0,56	2,0	1,20	79,0	25,3	70,1
V1P2_30	0,55	3,0	1,80	79,0	24,6	69,0
V1P3_05	0,54	0,5	0,30	78,9	25,1	67,9
V1P3_10	0,57	1,0	0,60	77,7	25,4	69,3
V1P3_20	0,63	2,0	1,20	78,0	19,9	55,2
V1P4_05	0,56	0,5	0,30	77,2	23,9	64,6
V1P4_10	0,54	1,0	0,60	78,0	28,6	78,1
V1P4_20	0,56	2,0	1,20	78,1	25,4	70,4
V2P1_10	0,58	1,0	0,60	79,1	24,5	66,9
V2P1_20	0,57	2,0	1,20	78,1	24,1	66,7
V2P1_30	0,57	3,0	1,80	78,2	24,2	68,1
V2P2_10	0,60	1,0	0,60	78,1	24,8	67,5
V2P2_20	0,60	2,0	1,20	78,6	24,5	67,7
V2P2_30	0,60	3,0	1,80	77,6	25,4	71,4
V2P3_05	0,62	0,5	0,30	77,6	19,1	51,7
V2P3_10	0,52	1,0	0,60	77,7	29,8	81,3
V2P3_20	0,52	2,0	1,20	77,2	30,3	83,8
V2P4_05	0,53	0,5	0,30	79,3	28,9	78,2
V2P4_10	0,52	1,0	0,60	78,7	29,4	80,0
V2P4_20	0,48	2,0	1,20	79,5	33,3	92,1

Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften:

Die folgenden Diagramme der Abb. 18 bis Abb. 21 zeigen die Auswirkungen der Polymerzugabe in Bezug zum Vergleichspapier V0 für die Dekorrohre. Die Papiere, die unter Verwendung der Matrixpolymere P1 und P2 erzeugt wurden, zeigen vergleichbare oder leicht verbesserte Lichtstreuung mit positiven Auswirkungen auf den Weißgrad. Die verbesserte Lichtstreuung kann der etwas verbesserten TiO_2 -Retention oder einer gleichmäßigeren TiO_2 -Verteilung im Blatt zugeschrieben werden. Die beiden Polymere P1 und P2 sind auch diejenigen, die die Lichtabsorption des Blattes nur marginal beeinflussen (Abb. 20).

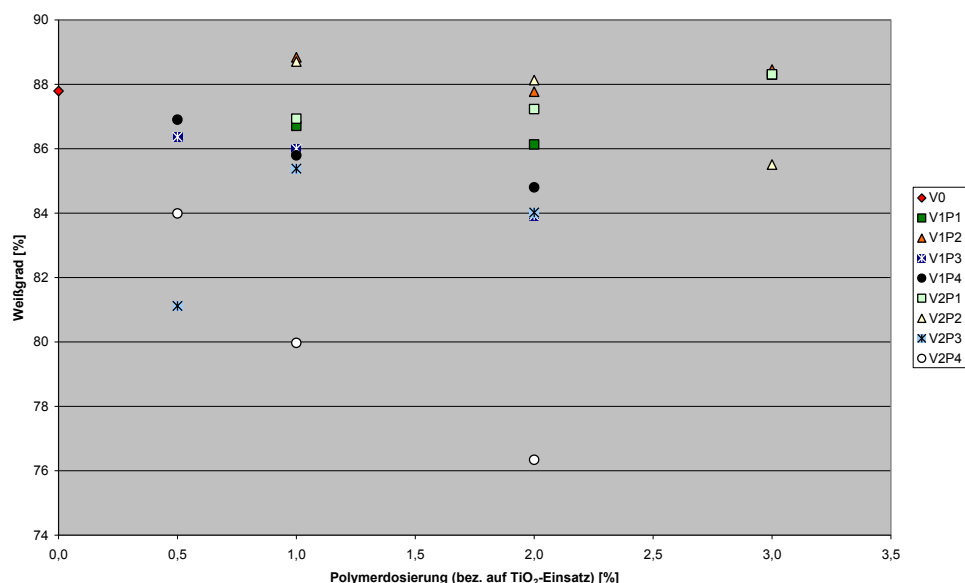


Abb. 18: Auswirkungen auf Weißgrad in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

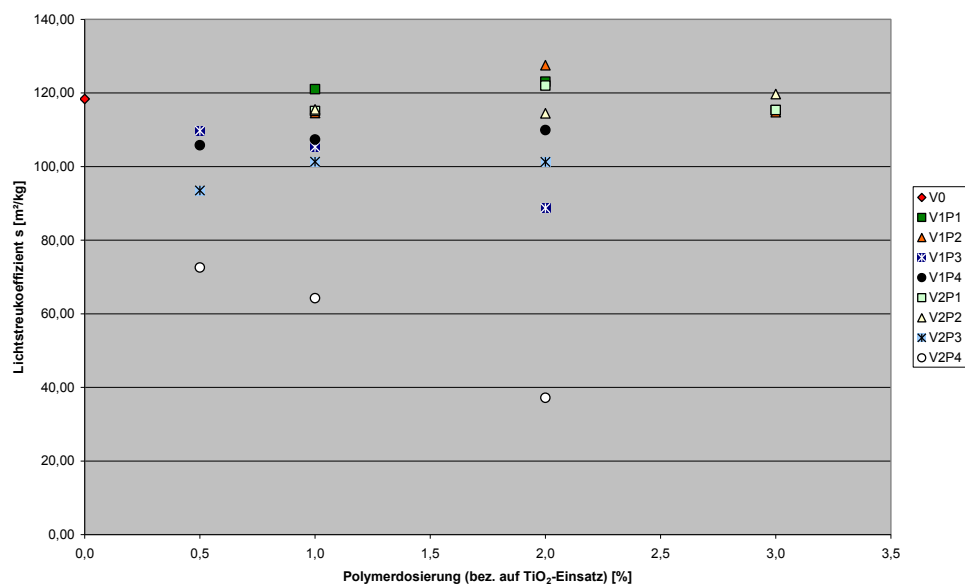


Abb. 19: Auswirkungen auf den spezifischen Lichtabsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

Im Gegensatz dazu zeigen die catecholhaltigen Polymere P3 und P4 eine deutlich höhere und für Dekorpapiere kaum tolerierbare Lichtabsorption, die auch den Weißgrad negativ beeinflusst (Abb. 18 u. Abb. 20).

Die Opazität der Rohpapiere vor Imprägnierung und Verpressung ist sowohl höher als auch niedriger als die des Vergleichspapiers V0. Im Falle von P1 und P2 macht sich hier der Grad der TiO_2 -Retention und deren Gleichmäßigkeit positiv bemerkbar (Abb. 21). Die Polymere P3 und P4 mit Catechol-Funktionalität können trotz deutlich höherer TiO_2 -Retention (Tab. 2) dies nicht in Opazität ummünzen, da durch die Agglomeration des TiO_2 die Licht streuende Oberflächen nicht wie angestrebt vergrößert, sondern verkleinert wird.

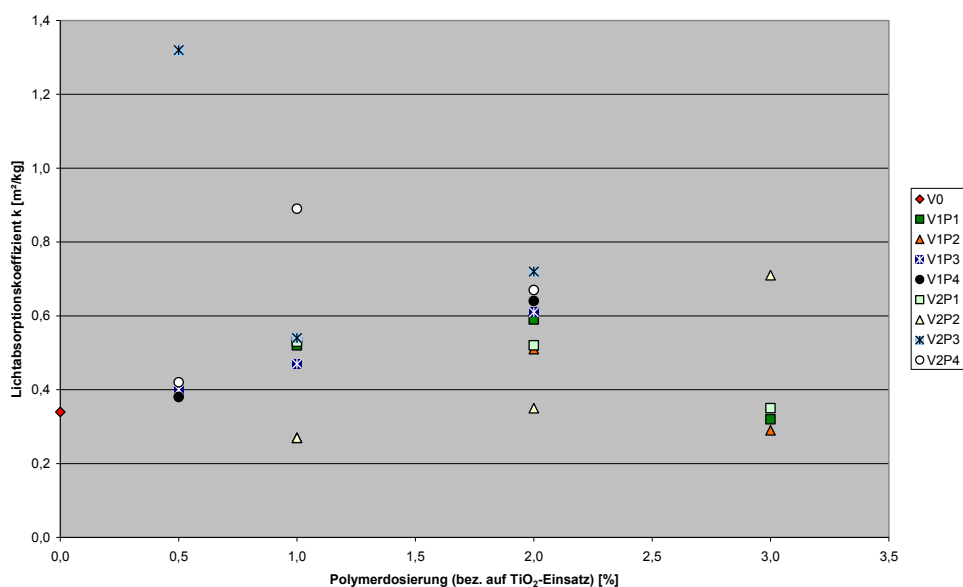


Abb. 20: Auswirkungen auf den spezifischen Lichtabsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

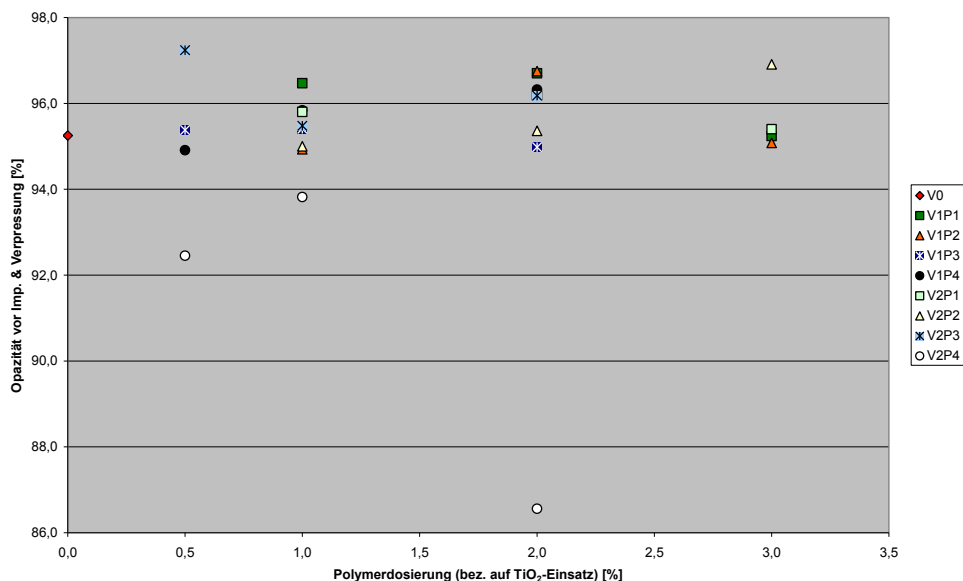


Abb. 21: Auswirkungen auf die Opazität des Rohpapiers vor Imprägnierung und Verpressung in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

Einen Eindruck davon, wie sich die Polymerzugaben auf die optischen Eigenschaften der imprägnierten und verpressten Muster auswirken, vermittelt die Abb. 22, die die gescannten Muster im Vergleich zeigt. Diese Abbildung verdeutlicht die Zusammenhänge zwischen der gemessenen Nassopazität in Abhängigkeit von der TiO_2 -Retention und der Agglomeration und Flockenausbildung im Blatt. Hier wird deutlich, dass die Polymere mit Catechol-Funktionalität die TiO_2 -Retention deutlich steigern, diese Steigerung aber in der ermittelten Nassopazität nicht zum Tragen kommt.

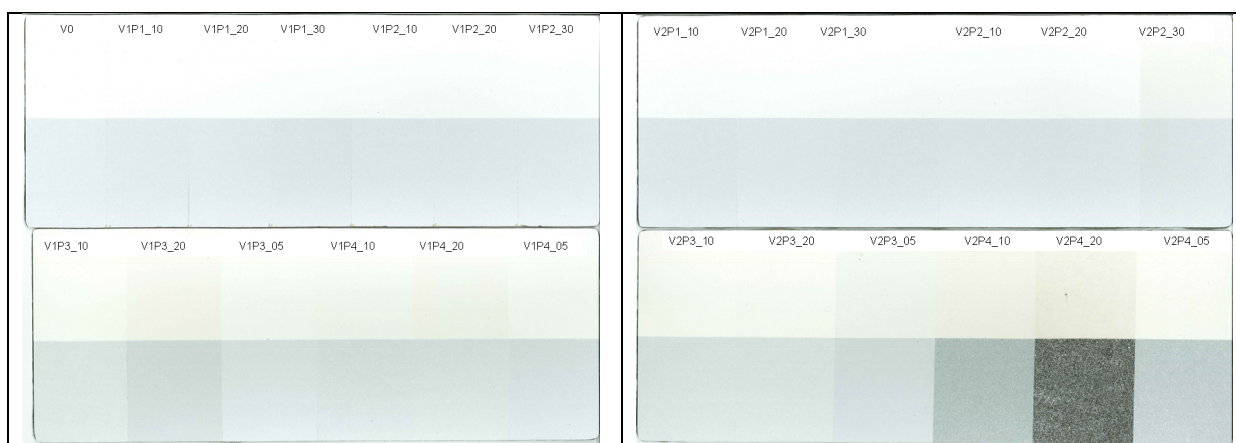


Abb. 22: Scans der imprägnierten und verpressten Dekorpapiermuster über weißem und schwarzem Untergrund

Die Nassopazität bewegt sich für alle Muster, ausgenommen das Muster der Dosiervariante V2 für das Polymer 4, auf einem Level mit marginalen Unterschieden. Dieser Sachverhalt macht deutlich, dass die gesteigerte Retention mit einer Partikelagglomeration einhergeht, so dass die Licht streuende Oberfläche der TiO_2 -Partikel annähernd konstant bleibt. Dies ist praktisch unabhängig für den Bereich der angewandten Polymerdosierung, ausgenommen

die Variante V2P4 (Abb. 24). Beim Einsatz des kationischen Catecholpolymeren P4 zur Vorflockung des TiO_2 ist die Agglomeration so drastisch und die Blattstruktur so inhomogen, dass dies auch nicht mehr durch die höhere Retention des TiO_2 kompensiert werden kann (Abb. 22 und Abb. 23).

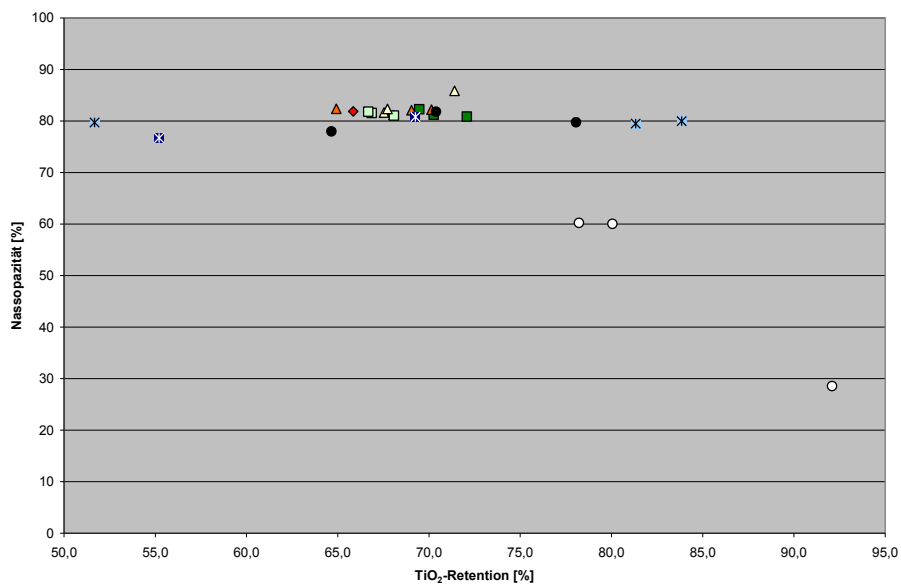


Abb. 23: Auswirkungen auf die Nassopazität in Abhängigkeit von der TiO_2 -Retention

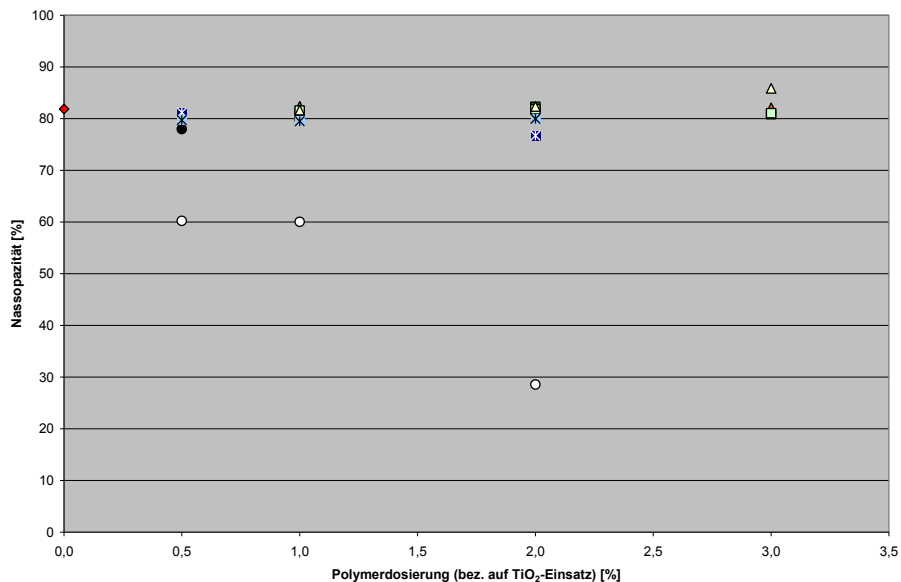


Abb. 24: Auswirkungen auf die Nassopazität in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften:

Die verwendeten Polymere beeinflussen auch die Festigkeitseigenschaften der Papiere. Im Gegensatz zu den optischen Eigenschaften, die durch die Polymere mit Catechol-Funktionalität P3 und P4 nicht vorteilhaft beeinflusst wurden, zeigen diese Polymere einen Festigkeits steigernden Einfluss. Sie ermöglichen eine deutlich höhere Nasszugfestigkeit (Abb. 25) und steigern auch sehr deutlich die Zugfestigkeitseigenschaften der Dekorpapiere, selbst bei höherem Anteil an TiO_2 im Blatt . Die neutralen Polymere P1 und P2 zeigen keine Wirkung oder verschlechtern sogar die Festigkeitseigenschaften der Papiere (Abb. 26 bis Abb. 28).

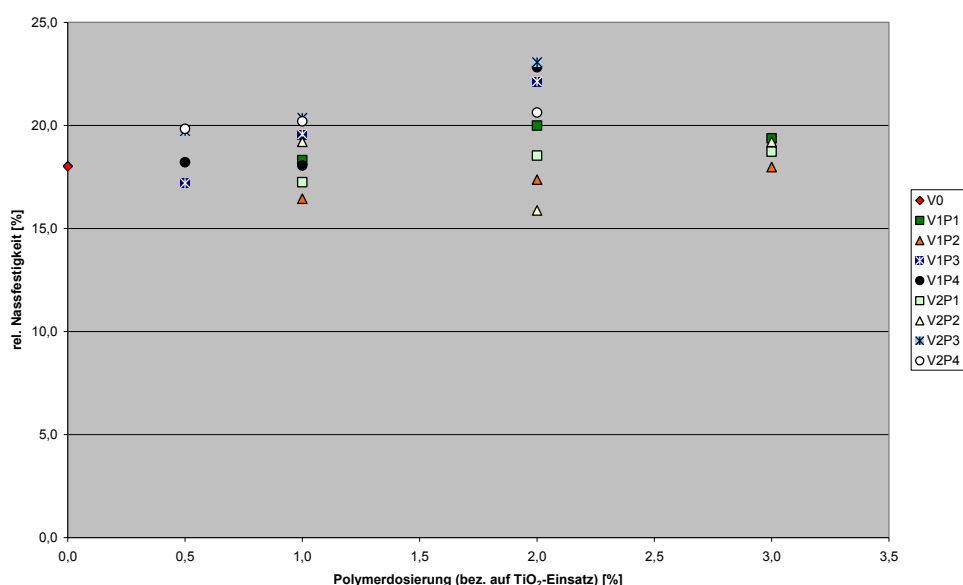


Abb. 25: Auswirkungen auf die Nasszugfestigkeit in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

Die neutralen Matrixpolymere P1 und P2 können die Feinstoffretention, die eine Steigerung der Blattfestigkeit nach sich ziehen würde, nicht erhöhen und wegen der nicht vorhandenen Catechol-Funktionalität kann keine verbesserte Festigkeit zwischen den Papierkomponenten erzielt werden.. Dieser Zusammenhang beeinflusst die Festigkeitseigenschaften nachteilig.

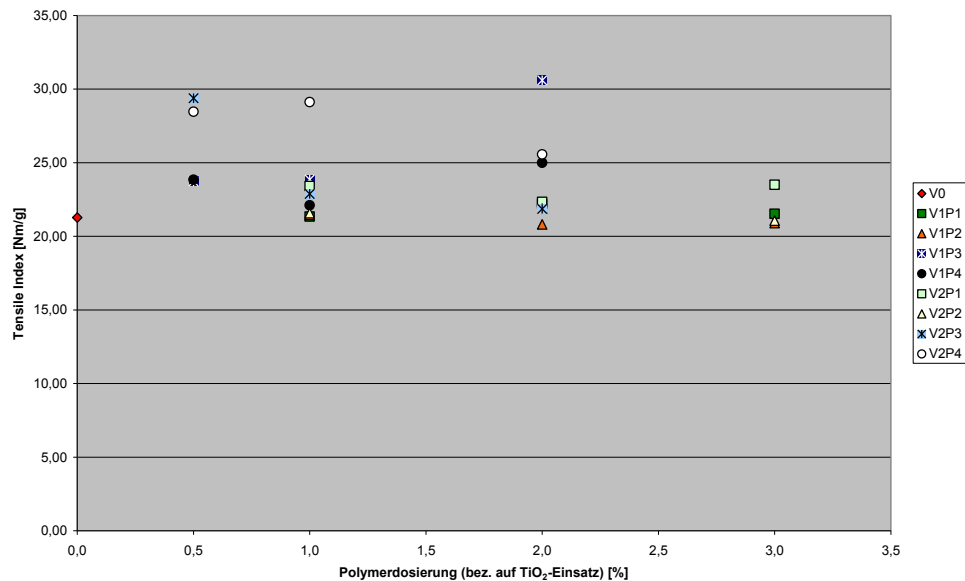


Abb. 26: Auswirkungen auf den Zugfestigkeitsindex (TI) in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

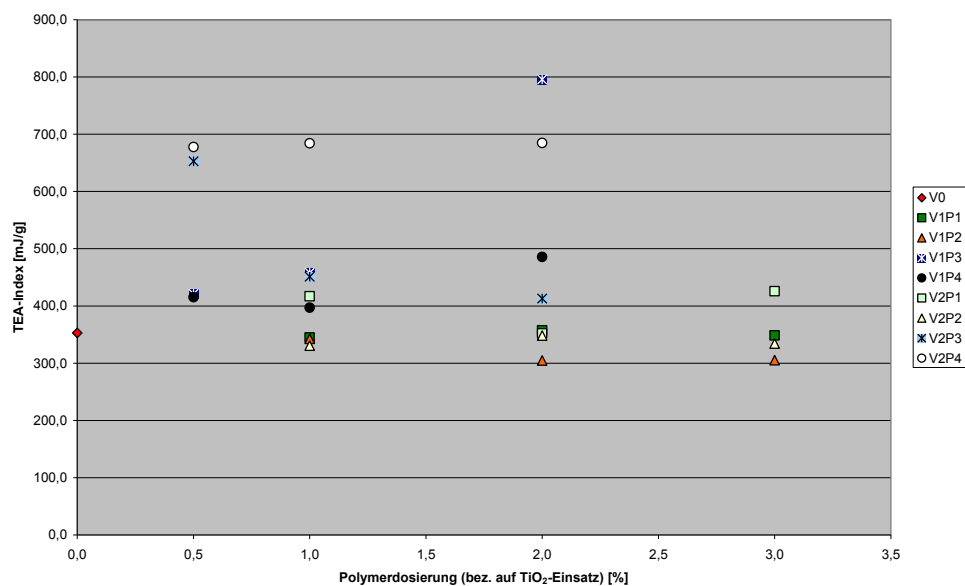


Abb. 27: Auswirkungen auf den Index der Tensile Energy Absorption (TEA Index) in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

Die für die Polymere P3 und P4 beobachteten Festigkeitssteigerungen können auf die Wirkung der Catecholgruppen und die kationische Ladung des Polymeren P4 zurückgeführt werden. Beide Eigenschaften fördern offensichtlich die Retention der cellulosischen Feinstoffe und können eine verbesserte Bindung zum TiO_2 aufbauen. Dass trotz hoher TiO_2 -Retention und inhomogener Blattstrukturen deutliche Festigkeitsgewinne erzielt werden, ist ein Indiz dafür, dass es zu chemischen Bindungen zwischen TiO_2 -Partikeln und den Polymeren P3 sowie P4 kommt. Da diese auch die Fähigkeit besitzen durch elektrostatische Wech-

selwirkungen die Bindung zur Faser herzustellen, wird eine feste Bindung zwischen Faser und TiO_2 -Partikeln möglich. Dieser Sachverhalt erklärt, warum trotz schlechterer Formation und hohem TiO_2 -Füllstoffgehalt signifikante Festigkeitsgewinne erhalten werden.

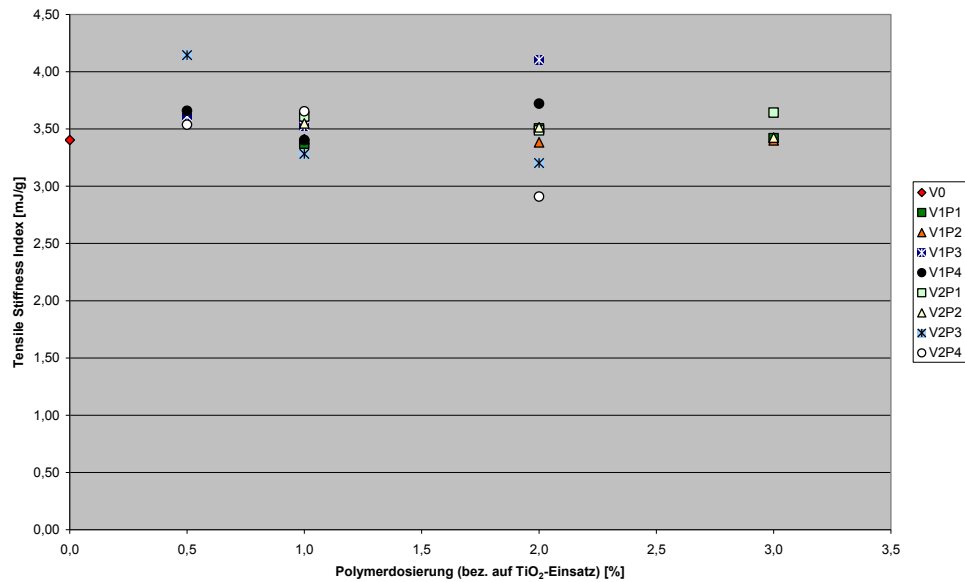


Abb. 28: Auswirkungen auf den Zugsteifigkeitsindex (TSI) in Abhängigkeit von der Polymerdosierung

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen eines 24 monatigen Projekts wurden eine Reihe völlig neuartiger Polymere hergestellt und auf ihren Einsatz als Polymeradditiv mit Fokus Dekorpapier charakterisiert. Polymere, die chemisch gebundene Catecholgruppen tragen, wurden mittels radikalischer Polymerisation dargestellt und umfassend hinsichtlich Molmasse und chemischer Zusammensetzung charakterisiert. Als Matrixkomponente wurden Polyacrylamide verwendet und die Catecholfunktionen in situ einpolymerisiert. Neben neutralen Catechopolymere wurden auch kationisch geladene Catechopolymere erzeugt. Da es bekannt ist, dass Catecholgruppen sehr gut mit Titandioxid unter Ausbildung von kovalenten Bindungen reagieren können, wurden im weiteren Verlauf des Projekts die Wechselwirkung der Polymere mit den Pigmenten in Lösung, die Retentionseigenschaften der Polymere im Hinblick auf die Retention des Pigments in Laborblättern, die Verteilung nach Einbau im Papier sowie die optischen Eigenschaften und die Festigkeitseigenschaften von Dekorpapieren (im Labormaßstab) getestet. Dabei konnten folgende, interessante Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Catechopolymere sind in der Lage, TiO_2 Partikel sehr gut in Lösung zu dispergieren, was auf die spezifische Wechselwirkung der Catecholfunktionen mit den Oberflächen der Pigmente zurückgeführt werden kann.
- Die Versuche zeigten, dass Polymere mit Catechol-Funktionalität die TiO_2 -Retention im Papier steigern können, jedoch mit dem Nachteil einer starken Füllstoffagglomeration, besonders dann, wenn diese Polymere noch kationisch ausgerüstet wurden.
- Die erhoffte Steigerung der lichtstreuenden Oberfläche wird durch die Aggregation der Pigmente verhindert und die Inhomogenität der Blattstruktur gesteigert.
- Der gefundene Wirkmechanismus schließt eine Verbesserung der Nassopazität zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch aus.
- Ein Teil der Polymere unterliegt einer gelb-bräunlichen Eigenfärbung, die in Dekorpapieren nicht toleriert werden kann. Die Eigenfärbung ist wahrscheinlich auf Oxidationsreaktionen der Catechole zurückzuführen. Insofern kann man hier über weitere Ansätze nachdenken, diese Eigenfärbung zu limitieren.
- Dass sowohl höhere mineralische Füllstoffgehalte und inhomogene Blattstrukturen fester sein können als homogene Vergleichspapiere mit geringerem Füllstoffgehalt, ist ein Indiz dafür, dass die Catechol-Polymere offensichtlich zur Erhöhung der Festigkeiten zwischen den mineralischen Füllstoffpartikeln und den Faserfragmenten beitragen..
- Dieser neue Mechanismus zur Festigkeitsausbildung zwischen den mineralischen Füllstoffen und Faserfragmenten sollte in einem Folgeprojekt einer eingehenden systematischen Untersuchung unterzogen werden, um neue Wege für die Einsparung von Fasern sowie die effektive Füllstoffeinbindung in die Blattstruktur zu eröffnen, ohne dass Nachteile im Recycling hingenommen werden müssen.