



INFOR-Projekt Nr. 164

Erhöhung der initialen Nassfestigkeit (INF) durch Einsatz neuartiger Polymeradditive

Schlussbericht

Juni 2014

Hochschule München
Fachbereich 05/Papierherzeugung

Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie und Papierchemie

Prof. Dr.-Ing. Stephan G. Kleemann

Projektleiter:

Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Belle

Prof. Dr. Markus Biesalski

Projektbearbeiter:

M. Eng. Michael Jocher

**Abschluss Bericht
zum INFOR-Projekt Nr. 164**

Erhöhung der initialen Nassfestigkeit (INF) durch Einsatz neuartiger Polymeradditive

Forschungsstellen

**Hochschule München,
Fakultät 05 für Verfahrenstechnik Papier und
Verpackung**

Prof. Dr. Stephan Kleemann

Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Belle

B. Eng. Imanuel Kriesten

**Technische Universität Darmstadt,
Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie & Papierchemie (MAP)**

Prof. Dr. Markus Biesalski

M. Eng. Michael Jocher

Projektbegleiter

Dipl.-Ing. (FH) Dieter Evers (Obmann)
Kämmerer GmbH, Osnabrück

Dr. Kerstin Hackmann
Schoeller Technocell GmbH & Co. KG, Osnabrück

Dipl.-Ing. (FH) Kai-Ole Wichmann
DS Smith Paper Deutschland, Aschaffenburg

Laufzeit: 01.01.2013 – 31.06.2014

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	2
Abkürzungen	3
Zusammenfassung	4
1 Ausgangssituation / Problemstellung	5
2 Forschungsziel.....	5
3 Fokussierung	6
4 Konzept / Arbeitsplan	7
5 Material und Methoden	7
5.1 Probenmaterial	7
5.2 Probenvorbereitung	8
5.3 Geräte und Probenverarbeitung	8
5.3.1 Festlegungen zur Blattbildung	8
5.3.2 RDA Blattbildung.....	9
5.4 Ladungsmessung	10
5.5 Prüfmethoden.....	11
5.6 Literaturübersicht.....	11
6 Ergebnisse.....	14
6.1 Initiale Versuche	14
6.2 Methodenoptimierung.....	15
6.3 Ergebnisse Ladungsuntersuchung	16
6.4 Versuchsreihe I – Auswirkung der kombinierten Zugabe von BP-PVAm und anionischen/amphoteren Additiven	19
6.5 Versuchsreihe II – Überprüfung der Reaktionsfähigkeit	22
6.5.1 Belichtungsintensität	22
6.5.2 Belichtungszeitpunkt	24
6.6 Entwässerung und Retention.....	27
7 Literatur	28

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Funktionsweise RDA	9
Abb. 2: Messprinzip SZP	10
Abb. 3: Messprinzip PCD [21].....	10
Abb. 4: Ergebnisse initiale Versuche	14
Abb. 5: Fließschema Methode	15
Abb. 6: UV-Durchlässigkeit PE-Folie	15
Abb. 7: Dosierkurve BP-PVAm	16
Abb. 8: Ergebnisse kurzketziges CMC + BP-PVAm	19
Abb. 9: Ergebnisse langketziges CMC + BP-PVAm TG 20%	20
Abb. 10: Ergebnisse langketziges CMC + BP-PVAm TG 40%	20
Abb. 11: Ergebnisse Guar+ BP-PVAm TG 20%	21
Abb. 12: Ergebnisse Guar+ BP-PVAm TG 40%	22
Abb. 13: Belichtungsversuch Ergebnisse TG 20%.....	23
Abb. 14: Belichtungsversuch Ergebnisse TG 40%.....	24
Abb. 15: Vergleich Belichtungsreihenfolge Polymere A und B	25
Abb. 16: Vergleich Polymere mit und ohne CMC.....	25
Abb. 17: Belichtungszeitpunkt und Nassfestigkeit Polymer A	26
Abb. 18: Retentionskurve	27

Abkürzungen

CMC	-	carboxymethylcellulose
DC	-	dry content / Trockengehalt
DoH	-	degree of hydrolysis / Hydrolysegrad
DS	-	degree of substitution / Substitutionsgrad
ECF	-	elemental chlorine free
EKP	-	eucalyptus kraft pulp
INF	-	initiale Nassfestigkeit
LF	-	long fibre
NBSK	-	northern bleached softwood kraft
PCD	-	particle charge detector
PVAm / BP-PVAm	-	Polyvinylamin / modifiziert mit Benzophenon
RDA	-	retention and drainage analyser
RK	-	Rapid-Köthen
SR	-	Shopper Riegler (value)
SZP	-	system zeta potential
UV	-	ultraviolet
VIS	-	visible (light)
WWS / IWS/INF	-	wet web strength / initiale Nassfestigkeit

Zusammenfassung

Zielstellung	Durch die Zugabe modifizierter Polyvinylamine soll die initiale Nassfestigkeit erhöht werden. Die Festigkeitssteigerung erfolgt dabei über die gezielte Erzeugung kovalenter Bindungen zwischen Faserstoff und Polymeren. Die Reaktion wird mittels UV-Bestrahlung ausgelöst. Hierbei wird zunächst eine photoreaktive Komponente zur Radikalbildung angeregt, die anschließend mit aliphatischen Anteilen der Cellulose reagieren kann.
Ergebnisse	Eine Steigerung der initialen Nassfestigkeit war mit den vorhandenen modifizierten Polyvinylaminen bei den getesteten Laborbedingungen nicht möglich. Es konnte gezeigt werden, dass eine Exposition von UV-C-Licht bei Trockengehalten um 15% keine Auswirkung auf die Qualität der initialen Festigkeit hat. Durch die Zugabe in der Masse konnte unter Laborbedingungen die Nassfestigkeit um das Fünffache gesteigert werden, sofern die Laborblätter nach der Trocknung belichtet wurden. Bei einer Belichtung im nassen Zustand konnte nur eine geringe Steigerung der Nassfestigkeit erzielt werden. Die kombinierte Zugabe von Trockenverfestiger (CMC) und modifizierten Polymeren führt zu einer nochmals verbesserten Nassfestigkeit.
Schlussfolgerung	Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung der initialen Nassfestigkeit unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Es bleibt zu klären, ab welchem Trockengehalt eine erfolgreiche Reaktion stattfindet und ob eine entsprechende Belichtung innerhalb der Pressenpartie technisch realisiert werden kann. Die durchgeführten Versuche zur Nassfestigkeit des Endproduktes sind vielversprechend. Es empfiehlt sich, diese weiter zu führen und gegebenenfalls in die Praxis umzusetzen. Dabei sind jedoch folgende Punkte bzw. Fragen zu klären: • Wie wird die Recyclingfähigkeit des hergestellten Papiers durch die Polyvinylamine beeinflusst? • Eine weitere Optimierung der Polymere bezüglich des Hydrolyse- und Substitutionsgrades. • Kombination mit anderen funktionellen Gruppen zur Beeinflussung anderer Parameter, wie z.B. der Retention- Füllstoffretention. • Eine Modifizierung anderer Polymere • Überprüfung hinsichtlich möglicher Gefährdungen durch die eingesetzten Benzophenone für Mensch und Umwelt In der Diskussion mit den Projektpartnern und weiteren Interessenten wird entschieden, ob und wie diese Thematik in näherer Zukunft weiter bearbeitet werden soll.

Danksagung	Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 164. Unser Dank gilt außerdem den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die Mitwirkung am Projekt.
-------------------	--

1 Ausgangssituation / Problemstellung

Initiale Nassfestigkeit	Die initiale Nassfestigkeit (INF) stellt eine der wichtigsten Größen bei der Einstellung des ersten freien Zuges in der Papiermaschine dar. Mangelnde Festigkeiten in diesem Bereich sind eine der häufigsten Abrissursachen und limitieren somit die Produktivität einer Anlage. Insbesondere für Papiere geringer flächenbezogener Masse und bei Maschinen mit konstruktiv bedingten freien Zügen stellt dieser Parameter einen zentralen Faktor dar.
Problemstellung	Die initiale Nassfestigkeit stellt im Papiererzeugungsprozess die wichtigste Größe zum Einstellen des ersten freien Zuges in der Papiermaschine dar und ist damit der wichtigste Parameter zur Verringerung von Abrissen innerhalb der Papiermaschine [1]. Bei der initialen Nassfestigkeit geht es um die Festigkeit der noch nassen Papierbahn direkt nach dem Sieb oder der Pressenpartie. Die Papierbahn besitzt hier bereits initiale Festigkeitseigenschaften, die sich jedoch grundlegend von den Endfestigkeiten des Blattes unterscheiden. In voran gegangenen Forschungsarbeiten wurde in empirischen Versuchen und Studien gezeigt, dass sich die initiale Nassfestigkeit durch Variation der Faserstoffart [2-5] und des Mahlungszustands [6-8] beeinflussen lässt. Diese Veränderungen sind jedoch in den meisten Fällen mit höherem Energieverbrauch und gesteigerten Kosten erkauft. Die Zugabe von speziellen Additiven [9-11] und Stärken [12-14] wird in der Literatur ebenfalls erwähnt. Diese erzielen im Labor vertretbare Ergebnisse, in der Praxis haben sie sich jedoch bislang nicht durchgesetzt [9]. Nicht zuletzt deshalb, weil einige der Additive im Sprühverfahren im Nassbereich der Papiermaschine aufgetragen werden müssen [15]. Eine Methode zur Steigerung der initialen Nassfestigkeit ohne derartige Eingriffe auf den Herstellungsprozess ist bisher nicht bekannt. Beim Einsatz von neuen Additiven für die initiale Nassfestigkeit muss die Anbindung an die Faser schnell und in Gegenwart von Wasser erfolgen, was den Einsatz üblicher Nassfestmittel ausschließt, da diese zur Ausbildung der chemischen Bindungen eine thermische Aktivierung und sehr hohe Endtrockengehalte benötigen. Demgegenüber soll nun in einem neuen Ansatz versucht werden, photovernetzable Additive zur Steigerung der initialen Nassfestigkeit einzusetzen.

2 Forschungsziel

Ziel	Ziel der beantragten Untersuchungen ist es, die initiale Nassfestigkeit durch den gezielten Einsatz von neuartigen Additiven, welche chemische (kovalente) Bindungen über einen photochemisch induzierten Prozess erzeugen können, zu erhöhen.
-------------	--

Vorarbeiten

An der TU Darmstadt wurden erste photoreaktive Additive für den Einsatz als Nassfestmittel entwickelt [16]. Hierbei erfolgt die Anbindung und Vernetzung an Fasern mittels Licht innerhalb von Sekunden und - was noch bedeutender ist – die chemische Vernetzung kann im Gegensatz zu üblichen Nassfestmitteln bei signifikanten Restfeuchteanteilen im Papier erfolgreich durchgeführt werden. Durch einfache Polymerisationsverfahren können geladene und ungeladene Polymere auf Acrylatbasis mit photoreaktiven Funktionen zur Vernetzung der Faser hergestellt werden. Durch das Einbringen von spaltbaren Gruppen (z.B. Ester- oder Amidbindungen) sollten sich derartige Polymere wieder von Fasern chemisch abspalten lassen. Letzteres ist für einen nachhaltigen Einsatz derartiger Additive in Papier von großer Bedeutung.

An der Hochschule München wurde in den letzten Jahren die Messung der initialen Nassfestigkeit nach DIN 54514 etabliert [17]. In Gegenwart von über 80% Wasser im Papier gestaltet sich die Festigkeitsmessung zu einer durchaus komplizierten Untersuchung. Durch die geplanten Arbeiten soll abgeleitet werden, welche der neuartigen Nassfestmittel eine grundsätzliche Erhöhung der initialen Nassfestigkeit ermöglichen.

3 Fokussierung

Papiersorte

Festlegung in der ersten Projektbegleitersitzung, vom 23. April 2013:

- Es wurde ein füllstofffreier Stoff aus gemahlenen Frischfasern verwendet, in seiner Zusammensetzung ähnlich eines Kopierpapiers aus 80% Kurzfaser (Eukalyptus) und 20% Langfaser (NBSK).

Additive

Die ersten Versuchsergebnisse machten es erforderlich, zusätzliche Additive zu verwenden, um ladungsbedingte Probleme bei der Dosierung zu kompensieren. Folgende Stoffe wurden getestet:

- anionisches CMC verschiedener Kettenlänge und
- anionisches und amphoterisches Guar verschiedener Kettenlänge.

In der zweiten Projektbegleitersitzung im Oktober 2013 wurde beschlossen, ein weiteres schwach geladenes Polyvinylamin zu synthetisieren. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten konnte dieses nur noch in den letzten Versuchen getestet werden.

Prüfparameter

Zentraler Prüfparameter dieser Arbeit ist die initiale Nassfestigkeit, bestimmt als Index aus Zugfestigkeit des nassen Papiers, der flächenbezogenen Masse des Prüfstreifens und der Streifenbreite nach DIN 54514. Weiterhin wurden die Nassfestigkeit und die Auswirkung der verschiedenen Stoffe auf die Retention untersucht.

4 Konzept / Arbeitsplan

Vorgehensweise In einem ersten Schritt erfolgte die Herstellung der Spezial-Polymere an der TU Darmstadt. Diese werden im Anschluss in Untersuchungen im Labormaßstab unter Nutzung des Retention-and-Drainage-Analyzers (RDA) für die Laborblattherstellung verwendet. Die Blattbildung wurde ohne die Zugabe von Füllstoffen durchgeführt und die Veränderungen der initialen Nassfestigkeit untersucht. In weiterführenden Laborversuchen sollten die Einflüsse der Belichtungsdauer und der Zugabe weiterer Additive getestet werden sowie eine Optimierung der Dosiermengen erfolgen.

Falls erfolgversprechende Ergebnisse erzielt werden, sollten weitere Untersuchungen auf einer Versuchspapiermaschine stattfinden.

5 Material und Methoden

5.1 Probenmaterial

Faserstoff

Faserstoffart	Handelsname	Details
Kurzfaser	Arauco EKP	Eucalyptus Kraft Pulp ECF
Langfaser:	CANFOR PULP "ECF 90"	NBSK pine, spruce (fir)

Additive

Photoreactives PVAm

- Xelorex RS 1200 / DoH 60% / modified with 0,8 mol% N-hydroxysuccinimid-benzophenone activester
- Xelorex RS 1100 / DoH 40% / modified with 0,3 mol% N-hydroxysuccinimid-benzophenone activester

CMC:

- DOW - WALOCEL*CRT 30 GA / Material No.:297711 / Batch No.: YI2450NEFA
- DOW - WALOCEL*CRT 2000 GA 0,7 / Material No.:297711 / Batch No.: YI2450NEFA

Guar:

- Mypro Bond 120 (amphoter) 13.09.13 / Control Nr.: 16626
- Meyproid 640/D (anionic) 13.09.13 / Control Nr.: 15045

5.2 Probenvorbereitung

Faserstoff	Der Faserstoff wurde für 10 min im Laborholländer ohne Last desintegriert und anschließend nach Tappi T200 sp-10 auf einen Entwässerungswiderstand zwischen 26-28 °SR gemahlen. Die Mahlung erfolgte als Gemischt-Mahlung.
CMC	Die verwendeten anionischen CMC lagen in Pulverform mit einem Trockengehalt von ca. 91% vor. Aufgrund der sehr hohen Viskosität der CMC-Lösung wurden diese sehr niedrig konzentriert verarbeitet (0,1-0,25%). Die Lösungen wurden frisch mit kaltem deionisiertem Wasser hergestellt.
Guar	Die verwendeten anionischen und amphoteren Guar lagen in Pulverform mit einem Trockengehalt von ca. 90% vor. Aufgrund der sehr hohen Viskosität wurden die Lösungen sehr niedrig konzentriert (0,1-0,25%). Die Lösungen wurden frisch mit deionisiertem Wasser hergestellt und für ca. 10 min auf 40°C erwärmt.
BP-PVAm	Die an der TU Darmstadt modifizierten Polyvinylamine lagen als getrocknete Flocken vor und wurden in deionisiertem Wasser gelöst, die Konzentration der Lösungen lag zwischen 0,01-0,1%.

5.3 Geräte und Probenverarbeitung

5.3.1 Festlegungen zur Blattbildung

Blattgewicht, Retention	Die flächenbezogene Masse sollte bei 95 g/m ² oder +/- 5 g/m ² bei guter Retention liegen.										
Stoffdosierung und Aufziehzeiten	Nach Vorlage der Stoffsuspension wurden die Additive in festgelegter Reihenfolge, definierten Zeitabständen und variierenden Mengen zudosiert. Die Dosierung der Additive erfolgt in folgender Reihenfolge: 1. CMC/Guar 2. BP-PVAm Dosier- und Verweilzeiten: <table border="1"> <thead> <tr> <th>Bemerkung</th><th>Einwirkdauer</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Vorlegen vom Stoffwassergemisch</td><td>10 s</td></tr> <tr> <td>CMC</td><td>15 s</td></tr> <tr> <td>BP-PVAm</td><td>15 s</td></tr> <tr> <td>Blattbildung</td><td></td></tr> </tbody> </table>	Bemerkung	Einwirkdauer	Vorlegen vom Stoffwassergemisch	10 s	CMC	15 s	BP-PVAm	15 s	Blattbildung	
Bemerkung	Einwirkdauer										
Vorlegen vom Stoffwassergemisch	10 s										
CMC	15 s										
BP-PVAm	15 s										
Blattbildung											
Referenzblattbildung	Wie in verschiedenen Vorarbeiten ermittelt wurde, ist es sinnvoll, bei jeder Versuchsreihe eigene Referenzblätter herzustellen. Somit wurde bei jeder Versuchsreihe und jedem neuen Faserstoffgemisch aus dem Verteiler eine neue Referenzblattbildung durchgeführt und nur diese jeweils mit den entsprechenden Versuchspunkten ausgewertet.										

5.3.2 RDA Blattbildung

Gerätebeschreibung

Der Retention & Drainage Analyzer ist ein Blattbildungsgerät, mit dessen Hilfe der Maschinenprozess in einer Papierfabrik nachgestellt werden kann. Dazu können relevante Parameter wie Rührgeschwindigkeit, Verweilzeiten, Vakua und Maschinensiebttyp verändert werden. Da das Gerät über Drucksensoren verfügt, nimmt es eine Entwässerungskurve während der Blattbildung auf. Das RDA ist von der Firma GIST Co. Ltd., Korea entwickelt worden und wird in Deutschland von Frank-PTI vertrieben [18, 19].

Geräteabbildung

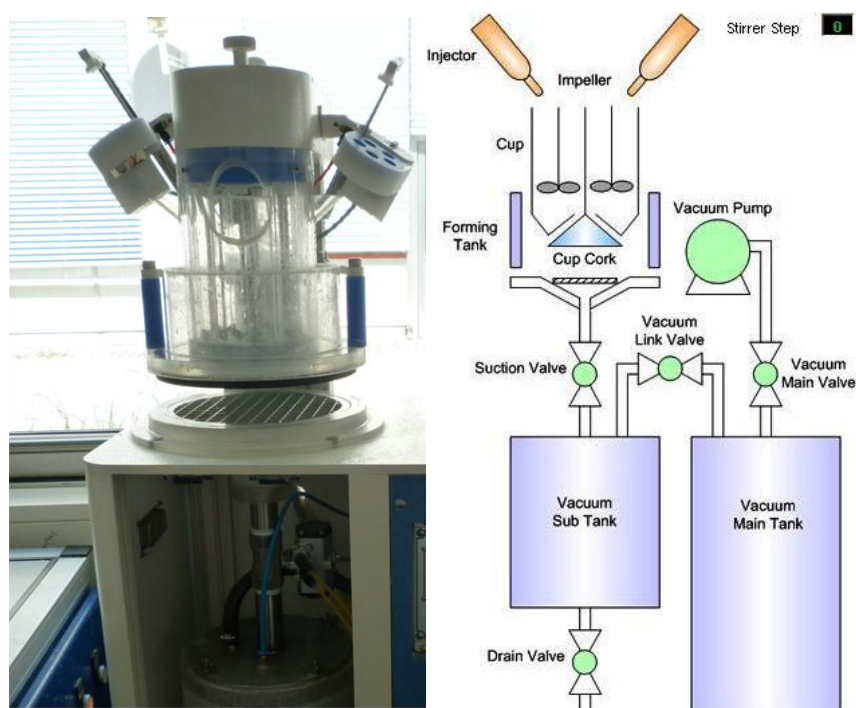


Abb. 1: Funktionsweise RDA

Vorteile RDA

Mit dem RDA ist es möglich, im Labor mit einer geringen Wassermenge von 750 ml bis 1500 ml ein Prüfblatt zu bilden. Die Einflüsse von Additiven auf den Blattbildungsprozess und auf das Prüfblatt selbst können daher wesentlich besser nachgestellt werden als am Blattbildner Rapid Köthen.

Des Weiteren ist über den Austausch des Blattbildungssiebes und die Einstellungsmöglichkeiten der Rührer und der Verweilzeit der Suspension auf dem Sieb vor der Entwässerung eine Einstellung und Optimierung der Formation möglich.

Geräteeinstellungen RDA

In umfangreichen Versuchen zur Grundeinstellung der Parameter hinsichtlich Blattformation haben sich folgende Punkte als optimal ergeben:

Forming time [s]:	5
Suction time [s]:	50
Vacuum time [s]:	100
Main Vacuum [mmHg]:	300
Sub Vacuum [mmHg]:	250
Sonstige Einstellungen:	Ohne Vorentwässerung

5.4 Ladungsmessung

SZP

Das System Zeta Potential (SZP) der Fa. BTG GmbH wird eingesetzt, um die Oberflächenladung in Faserstoffsuspensionen zu bestimmen. Durch Ansaugen der Faserstoffsuspension wird ein Faserpfropfen erzeugt. Dieser Pfropfen befindet sich zwischen einer Siebelektrode und einer Ringelektrode. Durch Druckpulsationen wird die Flüssigkeit an den Fasern vorbei und zurückgeführt. Bei dieser Strömung werden Gegen-Ionen aus der diffusen Doppelschicht abgeschert. Durch die Ionenbewegung kann eine Spannung gemessen werden. Das Zetapotential wird aus der gemessenen Spannung, Leitfähigkeit und der durchschnittlichen Druckdifferenz berechnet [20].

Funktionsprinzip

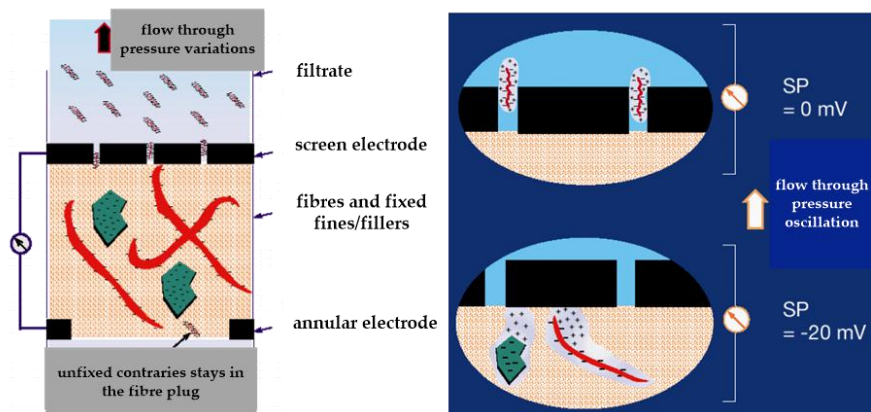


Abb. 2: Messprinzip SZP

PCD

Der Particle Charge Detector (PCD) der Fa. BTG GmbH wird verwendet, um die Ladung von Kolloiden zu bestimmen. Im Zusammenhang mit den Messwerten des SZP kann so das Aufziehverhalten von Additiven untersucht werden. Untersucht wird der Anteil einer Stoffsuspension, der ein 300 µm dichtes Sieb durchdringen kann. Das Kolloid wird zwischen einen teflonbeschichteten Kolben und Messzylinder gegeben. Die geladenen Teilchen haften sich an die Oberfläche von Zylinder und Kolben. Durch eine oszillierende Bewegung werden die Gegen-Ionen abgeschert und an zwei Elektroden vorbeigeführt. Mit der gemessenen Spannung und den Kennwerten des Kolloids oder Additives kann die Partikelladung berechnet werden.

Funktionsprinzip

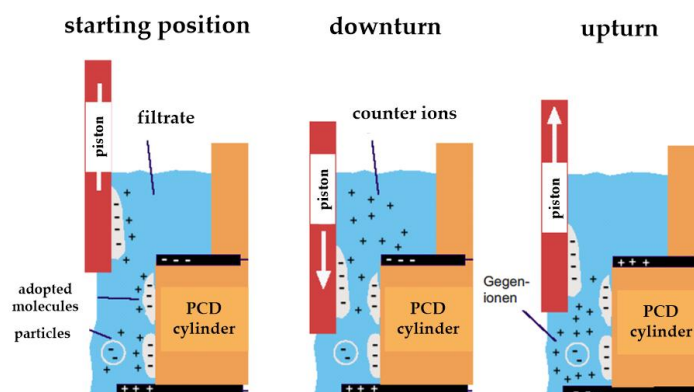


Abb. 3: Messprinzip PCD [21]

5.5 Prüfmethoden

Grundeigenschaften - flächenbezogene Masse, Dicke, Rohdichte

Parameter	Methode
Initiale Nassfestigkeit	DIN EN ISO 54514
Nassfestigkeit nach 10 min	DIN EN ISO 1924:2
Klimatisierung	DIN EN 20187:1993-11

5.6 Literaturübersicht

Literatur - CMC

Während der ersten Versuchsphase kam es zu Problemen bei der Blattbildung und der Handhabung der Prüfblätter. Ursächlich hierfür war eine sehr hohe kationische Ladung des eingesetzten Polymers. Um dieses Problem zu lösen, musste die Adsorptionskapazität des Faserstoffs erhöht werden.

Carboxymethylcellulose ist ein Derivat der Cellulose und verfügt als solches über eine anionische Ladung (insofern nicht anders synthetisiert). CMC zieht substantiv auf die Faseroberfläche auf und verbindet sich irreversibel in Co-Kristalliten mit der Cellulose [22, 23]. Folglich erhöht sich die Anzahl an anionischer Ladung im Faser-CMC-Komplex. CMC ist als guter Trockenverfestiger bekannt, weiterhin wird in der Literatur auch von positiven Effekten auf die initiale Nassfestigkeit berichtet [6].

Literatur - Guar

Neben Versuchen mit CMC wurden auch zwei unterschiedliche Guar-Typen in diesem Projekt getestet. Guar zeigt ein ähnliches Aufziehverhalten wie CMC [24]. In der Literatur finden sich ebenfalls Berichte über eine Verbesserung der initialen Nassfestigkeit [25].

Literatur - PVAm Polyvinylamine (PVAm) werden seit Beginn der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts, also seit gut 20 Jahren in der Papierindustrie eingesetzt. Die Anwendungsgebiete sind je nach Molekulargewicht und Hydrolysegrad, der direkt mit der Ladungsdichte des Polymers korreliert, sehr unterschiedlich und reichen von Retentionsmittel, Fixiermittel, Flockungsmittel bis hin zu Nassfestmittel und Trockenverfestiger [26]. Polyvinylamin wird in industriellem Maße in einem Zweischrittverfahren hergestellt. Zuerst wird das wasserlösliche Polyvinylformamid polymerisiert und anschließend die Amidgruppen polymeranalog statistisch hydrolysiert, um den gewünschten Hydrolysegrad einzustellen. Untersuchungen zum Mechanismus der Nassverfestigung mittels Einsatz von Polyvinylamin haben ergeben, dass es sich um eine Kombination aus einer Vielzahl an elektostatischen Wechselwirkungen handelt und einige kovalente Bindungen auch dazu beitragen können. Mögliche kovalente Bindungen können durch Amidierung von Carboxylgruppen der Cellulose mit Amingruppen des PVAm entstehen, die aber Temperaturen von über 150 °C benötigen und im konventionellen Papiertrocknungsprozess selten erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von kovalenten Bindungen der Amine im PVAm mit den wenigen Aldehydgruppen in der Cellulose. Die Aldehydgruppen reagieren mit Aminen zu Iminen oder weiter zu einem Aminalring. Diese Reaktion ist reversibel, bei Raumtemperatur möglich und kann sauer katalysiert werden. Der Hydrolysegrad der Polymere spielt eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Nassfestigkeit im Papier. Reines Polyvinylformamid hat keinen Effekt auf die Nassfestigkeit, wohingegen bei steigendem Hydrolysegrad bis etwa 56 % eine Steigerung der Nassfestigkeitswirkung zu verzeichnen ist. Neben dem Hydrolysegrad ist der pH Wert bei Applikation des PVAm von Wichtigkeit, da die Ladungsdichte ebenso von der Protonierung / Deprotonierung der Amingruppen im Polymer abhängt [27].

**Informationen
Benzophenon**

Neben thermischen Verfahren zur Nassverfestigung von Papierprodukten kann man sich auch andere, z.B. photochemische Verfahren vorstellen, um funktionale Polymere mit Fasern im Papiervlies chemisch zu vernetzen. Diese alternative Möglichkeit zur Erzielung der Nassfestigkeit hat potentielle Vorteile gegenüber konventionellen Methoden. Benzophenon, als ein Vertreter der photoreaktiven Gruppen, verfügt über einen sehr langlebigen angeregten Triplettzustand, was chemisch gesehen ein Biradikal darstellt, und ist daher sehr gut in der Lage mit den C-H Gruppen der Cellulose kovalente Bindungen einzugehen. Die Anregung dieses Zustandes kann über zwei unterschiedliche Wellenlängen geschehen. Bei 260 nm erfolgt eine Triplettbildung über eine π, π^* -Anregung und bei 340 nm über eine n, π^* -Anregung mit anschließender H-Abstraktion von nahezu allen aliphatischen Molekülen in der Umgebung und einer Radikal-Radikal Rekombination. Insbesondere ist hierbei interessant, dass das gebildete Biradikal nicht mit Dipolen, wie etwa H_2O reagiert, eine Reaktion mit aliphatischen Gruppen also auch in „feuchter Umgebung“ stattfinden kann. Einzige Voraussetzung ist die lokale Gegenwart aliphatischer Gruppen in der Nähe von angeregten Benzophenongruppen. Sind in funktionellen Polymeren solche Benzophenongruppen entweder über ein Benzophenon tragendes Monomer oder polymeranaloger Umsetzung integriert, können solche Polymere auf unterschiedlichsten Substraten bis hin zu Papier immobilisiert werden [28-30]. In aktuellen Arbeiten konnten solche Benzophenon tragenden Polymere außerdem genutzt werden, um mikrostrukturierte Papiere zu erzeugen, die als mikrofluidische Kanäle genutzt werden können [28, 29].

Die bereits bekannte Wirkung des PVAm als Nassfestmittel soll durch die Modifizierung mit Benzophenon deutlich verbessert werden und zu einer guten Nassfestperformance gereichen. Nebeneffekt bleibt die positive Auswirkung auf Retention und Trockenfestigkeit des PVAm. Die polymeranaloge Umsetzung erfolgte mittels Amidierung der Amingruppen im PVAm durch einen N-Hydroxysuccinimid-aktivester des 4-Carboxy-benzophenon.

6 Ergebnisse

6.1 Initiale Versuche

Ziel	Ziel dieser ersten Versuchsreihe war es, die Auswirkung unterschiedlicher Polymerdosierung auf die initiale Nassfestigkeit bei verschiedenen Trockengehalten zu untersuchen.
Vorgehen	Die Untersuchung wurde mit der Software Modde zur statistischen Versuchsplanung durchgeführt. Es wurde nach einem vollfaktoriellen Versuchsplan gearbeitet [31].
Bemerkung	Während der gesamten Versuchsdurchführung kam es zu Problemen bei der Blattbildung und der Handhabung der Prüfblätter. Insbesondere ein sehr starkes Kleben an der silikonbeschichteten Schutzfolie machte Versuche mit höheren Polymerkonzentrationen aufgrund von Rupturen an den Prüfblättern unmöglich. Die Problematik wurde in nachfolgenden Experimenten untersucht und gelöst.
Initiale Versuche	In Abb. 4 sind die Wechselwirkungen zwischen Trockengehalt, Polymerdosierung und initialer Nassfestigkeit abgebildet. Die Festigkeit steigt von grün nach rot. Mit zunehmendem Trockengehalt steigt die initiale Nassfestigkeit linear an. Die Zugabe von bis zu 0,4% modifiziertem Polymer hat weder bei geringen noch bei hohen Trockengehalten einen Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit.

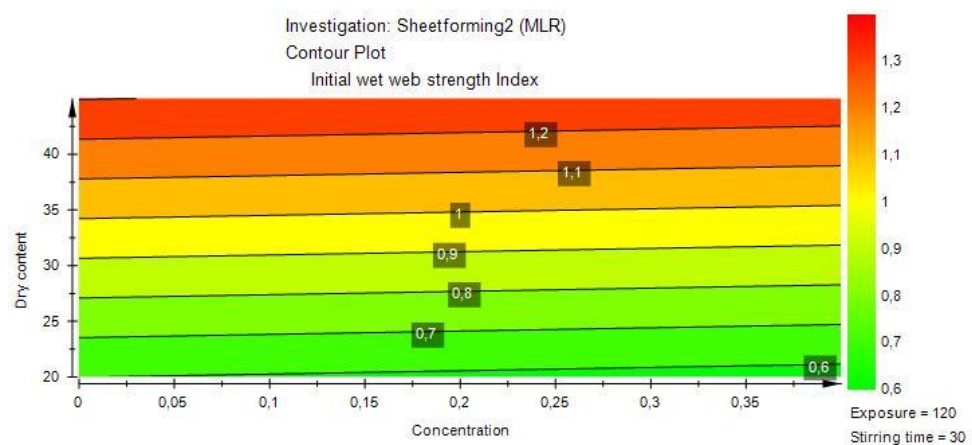


Abb. 4: Ergebnisse initiale Versuche

Fazit	Es konnte durch die Zugabe von verschiedenen Polymermengen keine messbare Erhöhung der IWWs ermittelt werden. Die zum Abgautschen verwendete Folie klebt am Blatt und führt zu Rupturen an der Blattoberfläche. Infolge der Versuchsserien wurden die angewandte Methode und die verwendeten Materialien überprüft. Weiterhin wurden eine ausführliche Untersuchung der Ladungsverhältnisse sowie eine Dosierungsoptimierung durchgeführt.
--------------	--

6.2 Methodenoptimierung

Ziel Ziel dieser Versuche war es, eine verbesserte Handhabung der Blattbildung zu erzielen und bestehende Probleme zu beseitigen.

Methode Während der ersten Versuche war die Blattbildung sehr problematisch. Das nasse RDA-Blatt klebte sehr stark an der zum Abgautschen verwendeten silikonbeschichteten PE-Folie - infolgedessen kam es zu starken Rupturen an der Blattoberfläche. Die Prozedur nach DIN-Norm konnte nicht exakt beibehalten werden. Die Abweichung von der Norm ist im folgenden Schema in blauer Farbe dargestellt. Durch einen zusätzlichen Entwässerungsschritt konnte das Kleben an der Folie vermindert werden. Die Belichtung erfolgte nachfolgend in allen Versuch nach der Vorentwässerung bei einem TG von ca. 15%.

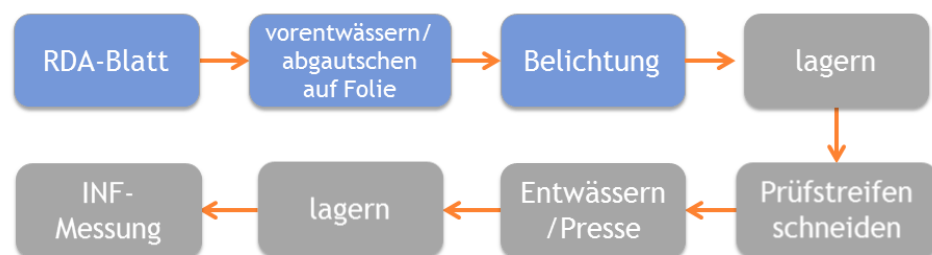


Abb. 5: Fließschema Methode

PE-Folie Die UV-Durchlässigkeit der silikonisierten PE-Folie wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie und über einen Vergleichsversuch mit UV-härtendem Lack überprüft. Beide Tests verliefen positiv, wie Abb. 6 zeigt. Folglich konnte die Folie für die Belichtung verwendet werden.

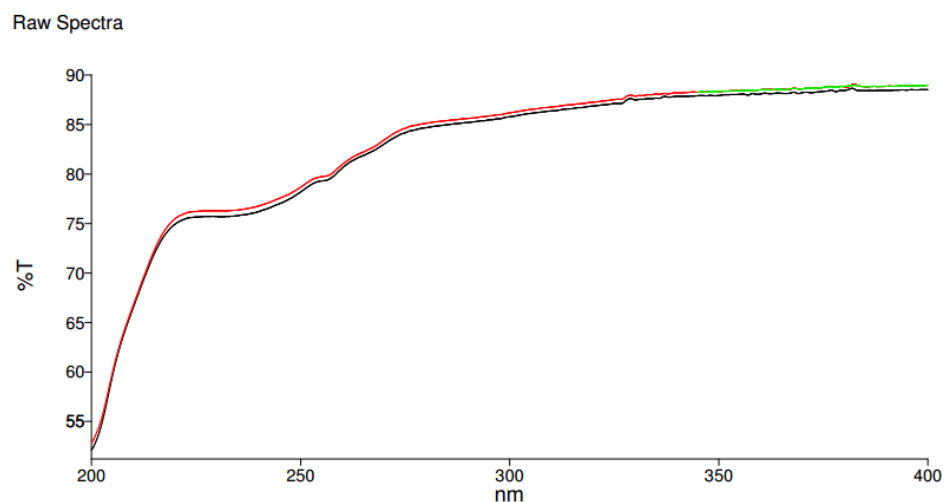


Abb. 6: UV-Durchlässigkeit PE-Folie

Fazit Durch die vorgenommenen Optimierungen an der Methode konnte eine befriedigende Qualität in der Blattbildung und Handhabung erzielt werden.

6.3 Ergebnisse Ladungsuntersuchung

Ziel Ziel dieses Versuchs war es, den Einfluss der Polymerzugabe auf den Ladungshaushalt zu untersuchen, insbesondere das Aufziehverhalten auf die Faseroberfläche. Hierzu wurde bei ansteigender Dosierung das System-Zeta-Potential mittels SZP bestimmt und parallel die Ladungsmenge im Filtrat gemessen (PCD).

Dosierkurve In Abb. 7 ist der Zusammenhang zwischen SZP-Wert und Polymerzugabe abgebildet. Das Polymer war unerwartet stark kationisch geladen; bereits bei einer Konzentration von 0,2% bezogen auf otro-Stoff war die Faseroberfläche stark aufgeladen und eine kationische Ladung im Filtrat konnte nachgewiesen werden. Es war unter den gegebenen Umständen nicht möglich, die beabsichtigte Dosiermenge von ca. 0,8% bezogen auf die Faserstoffmenge, die aus einem vorhergehenden Projekt bekannt war, zu erreichen [16]. Der Ladungszuwachs ist, wie in Abb. 7 zu erkennen, bis zur „Sättigung“ der Faseroberfläche annähernd linear.

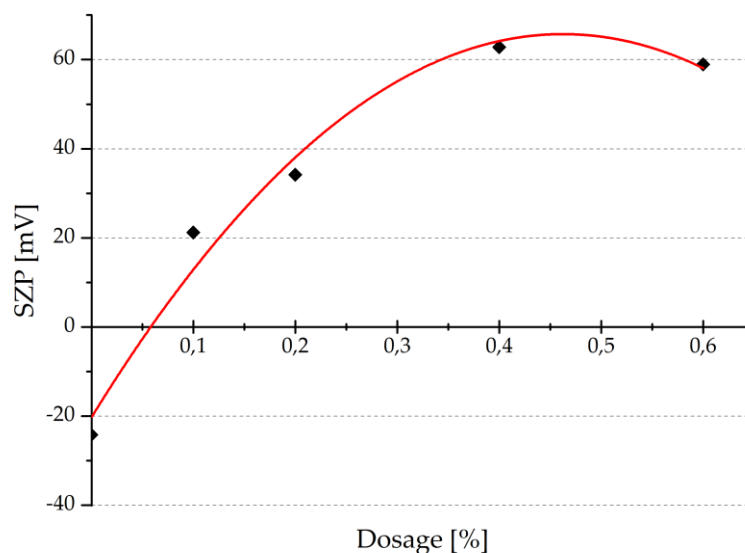


Abb. 7: Dosierkurve BP-PVAm

Ladungsmessung Polymer

Mittels Polyelektrolyt-Titration wurde die Ladung des modifizierten Polyvinylamins quantitativ nach folgender Formel bestimmt.

$$q = \frac{V \cdot f_k \cdot c}{m}$$

V: Volumen Titer [ml]; f_k : Korrekturfaktor Titer; c: Konzentration Titer [eq/l]
m: Masse der Probe [g]

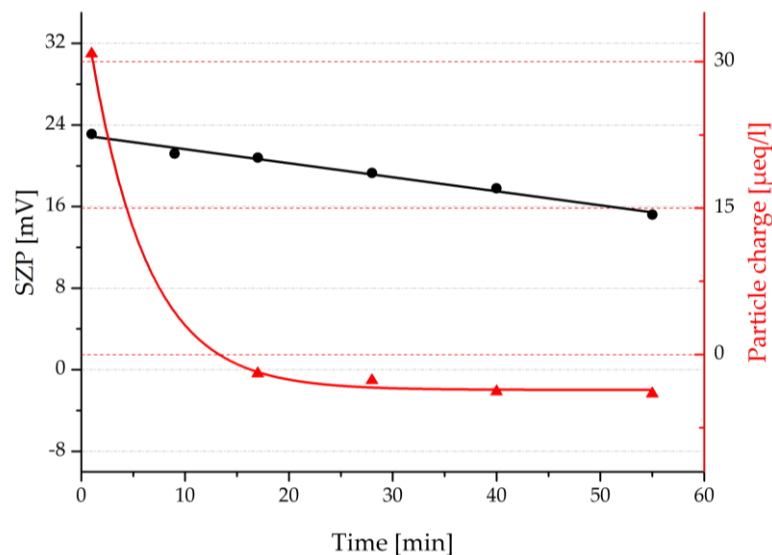
Es ergab ein Wert von 6 meq/g, bei folgenden Bedingungen:

pH-Wert = 8,31; T = 23,6°C; C = 0,03

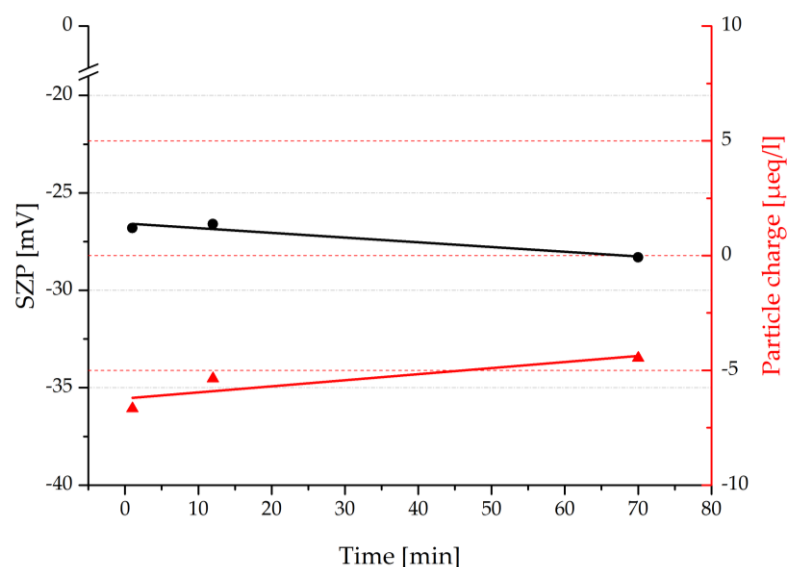
Das Polymer ist sehr stark geladen und bedingt durch das hohe Molekulargewicht von ca. 400'000 g/mol in seiner ladungsbezogenen Wechselwirkung mit dem Faserstoff mit einem Retentionsmittel vergleichbar (z.B. Polyethylenimin).

Zeitliche Veränderung der Oberflächen- und kolloidalen Ladung

Verschiedene Experimente zeigten, dass die starke kationische Ladung die Hauptursache für verschiedene Probleme bei der Blattbildung und Verarbeitung war. Zudem schien das Polymer auch nach Kontakt mit der Faseroberfläche teilweise mobil zu bleiben, bzw. seine räumliche Struktur zu verändern. In der nachfolgenden Abbildung ist eine Gegenüberstellung von Oberflächenladung (SZP) und Ladung in der flüssigen Phase (PCD) gezeigt. Der SZP-Wert ist nach 55 min um ca. 33% geringer. Es liegt nahe, dass sich die Polymere an der Faser umlagern. Die anfänglich kationische Ladung im Filtrat ist nach kurzer Zeit verschwunden, der dann zu messende anionische Wert bleibt konstant. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich die freien Polymere aus dem Filtrat an die Fasern gelagert haben, da der SZP-Wert nicht ansteigt. Durch das relativ hohe Molekulargewicht von 400'000 g/mol ist nicht davon auszugehen, dass eine Migration ins Faserlumen stattfindet. Eine mögliche Ursache liegt in einer konformationsbedingten Zusammenfaltung der Polymere und einer daraus folgenden Freigabe von Gegenionen. Eine nachfolgende Literaturrecherche ergab ebenfalls Hinweise auf eine derartige Umlagerung und Zusammenfaltung [32].

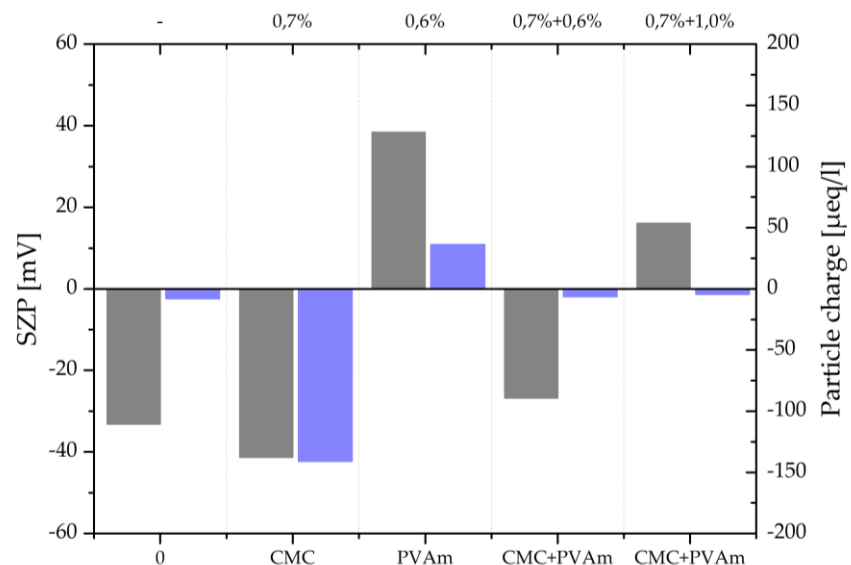


Weitere Versuche mit kombinierten Additiv-Zugaben mit CMC zeigten diesen Effekt nicht, bzw. erst nachdem das Polymer überdosiert wurde. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch die Ladungsentwicklung bei einer CMC Dosierung von 0,7% und einer BP-PVAm Zugabe von 0,6%.



Kombinierte Zugabe von CMC und BP-PVAm

Die folgende Grafik zeigt eine Übersicht unterschiedlicher Dosierungen von CMC und BP-PVAm im Vergleich zur Nullprobe und Einzelapplikation der Additive. Die Nullprobe zeigt eine anionische Ladung und entspricht somit den Erwartungen aus der Theorie. Eine Zugabe von CMC vergrößert die anionische Kapazität des Faserstoffs. Die anionische Ladung im Filtrat zeigt, dass nicht das gesamte CMC zu diesem Zeitpunkt auf die Faseroberfläche aufgezogen war. Dies ist durch die nur sehr kurze Einwirkzeit von ca. 10 min bedingt. Eine Einzeldosierung von BP-PVAm zeigte wiederum eine vollständig umgeladene Faseroberfläche mit starker kationischer Ladung und einem leichten Überschuss im Filtrat. Durch eine kombinierte Anwendung bei gleicher Dosierung von BP-PVAm und CMC wird ein noch immer negatives Ladungsbild erzeugt. Es lässt sich kaum Ladung im Filtrat nachweisen. Daher liegt nahe, dass nicht gebundenes CMC in einer Art Netzwerk mit BP-PVAm vorliegt. Eine erneute Erhöhung der BP-PVAm Dosierung führt zu einer leicht kationischen Faseroberfläche. Im Filtrat konnte nur eine geringe anionische Ladung nachgewiesen werden.



Fazit

Durch die sehr hohe Polymerladung kam es zu Problemen bei der Blattbildung und Verarbeitung der Prüfblätter, zudem konnten nur sehr geringe Mengen Polymer erfolgreich an die Faser gebunden werden. Durch die Zugabe verschiedener anionischer Additive konnte die Adsorptionskapazität und somit die maximal mögliche Dosiermenge an kationischem Polymer erhöht werden. Infolge des eher ausgeglichenen Ladungshaushalts kam es zu keinen weiteren Problemen bei der Handhabung der Prüfblätter. In dem gezeigten Versuch wurde ein langkettiges CMC verwendet. Es ergaben sich ähnliche Ergebnisse für die anderen Additive.

6.4 Versuchsreihe I – Auswirkung der kombinierten Zugabe von BP-PVAm und anionischen/amphoteren Additiven

Ziel	Ziel dieser Versuchsreihe war es, die aus der Literatur bekannten festigkeitssteigernden Eigenschaften von CMC und Guar mit den Effekten des modifizierten BP-PVAm zu verbinden [6, 24].
Vorgehen	Die Dosierung erfolgte wie beschrieben in 5.3.1. Es wurde in allen Versuchen mit 6,67 J/cm ² UV ₂₅₄ einseitig belichtet (nach Erfahrungen aus dem Vorprojekt [16]).
Bemerkung	In den folgenden Diagrammen sind die Messwerte in Box-and-Whisker-Plots gezeigt. Die Ergebnisse der initialen Nassfestigkeit und des Trockengehalts sind für die jeweiligen Messreihen in einer Spalte gegenübergestellt.
CMC kurzkettig TG ~20%	In der folgenden Abb. 8 ist die Auswirkung der Zugabe von kurzkettigen CMC mit und ohne BP-PVAm gezeigt. Die Einzeldosierung von CMC führt zu einer geringen Erhöhung der initialen Nassfestigkeit. Die kombinierte Zugabe von CMC und Polymer verbessert diesen Effekt leicht. Der Trockengehalt der Nullprobe ist geringfügig höher als der Trockengehalt bei denen der anderen Messreihen. Es kann angenommen werden, dass die Festigkeiten in den Versuchsreihen mit Additiven ebenfalls etwas geringer ausfallen. Da unter konstanten Entwässerungsbedingungen gearbeitet wurde, könnte ein leicht erhöhtes Wasserrückhaltevermögen Ursache für diesen Effekt sein. Aufgrund der nur geringen Festigkeitssteigerung wurde die Versuchsreihe mit kurzkettigen CMC nicht für höhere Trockengehalte durchgeführt.

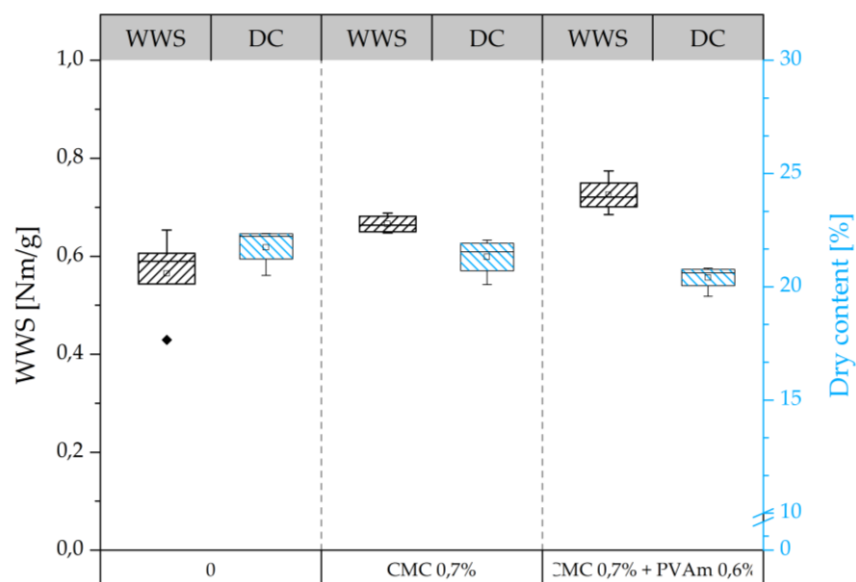


Abb. 8: Ergebnisse kurzkettiges CMC + BP-PVAm

CMC langkettig

TG ~20%

In Abb. 9 ist der Effekt von langkettigem CMC in verschiedenen Dosierungen und Kombinationen mit BP-PVAm zu sehen. Die einfache Zugabe von CMC führte zu keiner Verbesserung der Festigkeiten. Diese fielen im Gegensatz zur Nullprobe ein wenig geringer aus. Bei einer Zugabe von 0,7% CMC und 0,6% BP-PVAm wurde die initiale Nassfestigkeit geringfügig erhöht. Eine weitere Erhöhung der BP-PVAm Dosierung auf 0,9% führte zu Festigkeiten auf dem Niveau der Nullprobe. Die Trockengehalte der unterschiedlichen Messreihen waren nur unerheblich unterschiedlich. Die initiale Nassfestigkeit konnte bei Trockengehalten von ca. 20% nicht signifikant gesteigert werden.

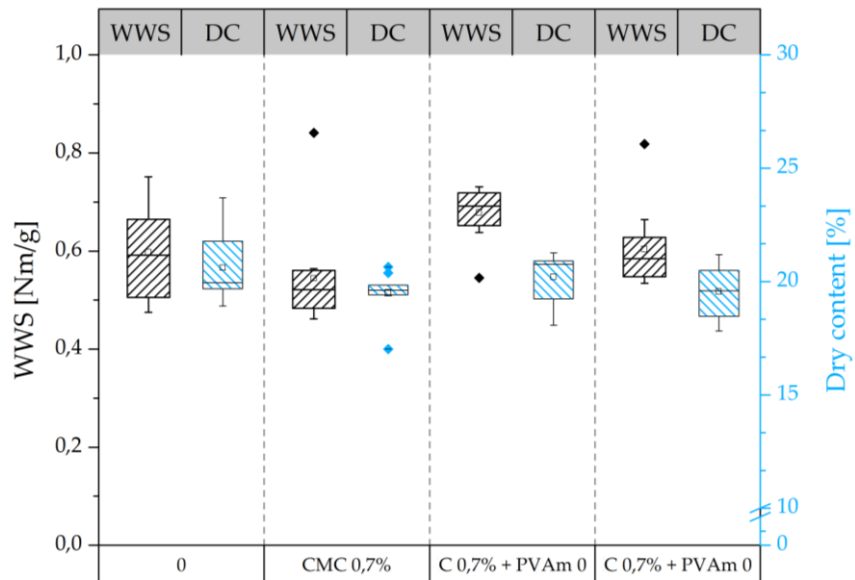


Abb. 9: Ergebnisse langkettiges CMC + BP-PVAm TG 20%

CMC langkettig

TG ~40%

In Abb. 10 sind die Ergebnisse für einen höheren Trockengehalt von ca. 40% gezeigt. Weder in Einzelapplikation noch in Kombination mit BP-PVAm konnte die initiale Nassfestigkeit gesteigert werden. Vielmehr führte eine Zugabe der Additive zum Verlust von Festigkeiten. Die Trockengehalte in den unterschiedlichen Messreihen waren nahezu gleich.

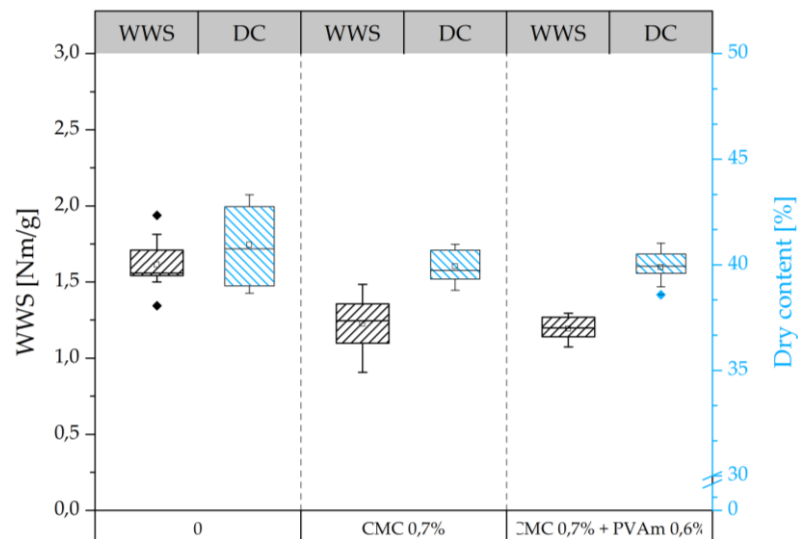


Abb. 10: Ergebnisse langkettiges CMC + BP-PVAm TG 40%

Guar anionisch
Guar amphoter
 TG ~20%

In der folgenden Abb. 11 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe mit verschiedenen geladenen Guar gezeigt. Eine Zugabe von amphoterem Guar in Kombination mit den Polymeren führte zu geringeren Festigkeiten, wohingegen eine Zugabe von anionischem Guar in Kombination mit BP-PVAm keinen Effekt zeigte. Die Trockengehalte der beiden Versuchsreihen waren im Mittel etwas höher als die der Nullprobe. Die initiale Nassfestigkeit konnte nicht signifikant gesteigert werden.

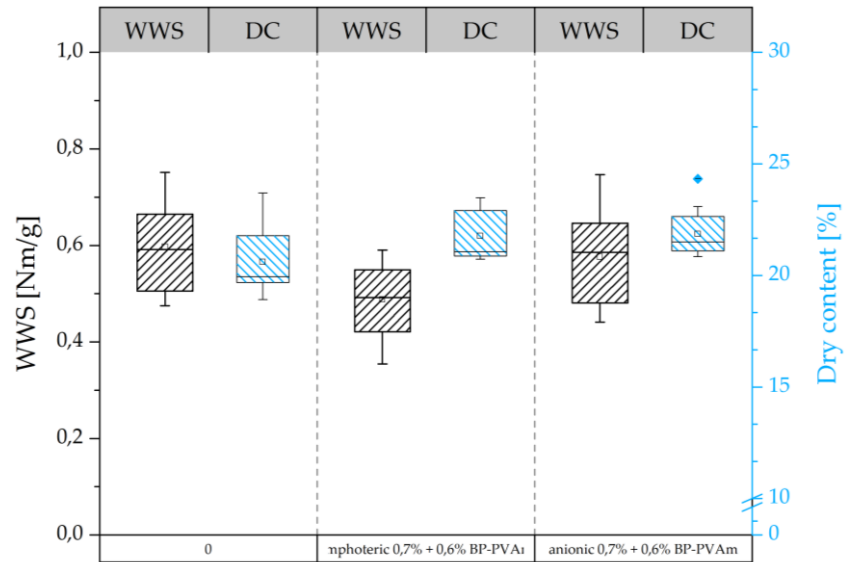


Abb. 11: Ergebnisse Guar+ BP-PVAm TG 20%

Guar anionisch
Guar amphoter
 TG ~40%

In Abb. 12 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe mit verschiedenen geladenen Guar bei Trockengehalten von ca. 40% abgebildet. Eine Zugabe von amphoterem Guar in Kombination mit modifiziertem Polyvinylamin führte zu geringeren Festigkeiten, wohingegen eine Zugabe von anionischem Guar in Kombination mit BP-PVAm einen positiven Effekt zeigte. Die Trockengehalte der Versuchsreihen sind leicht unterschiedlich. Die Festigkeiten der Messreihen mit anionischem Guar sind bedingt durch den höheren TG etwas stärker ausgeprägt.

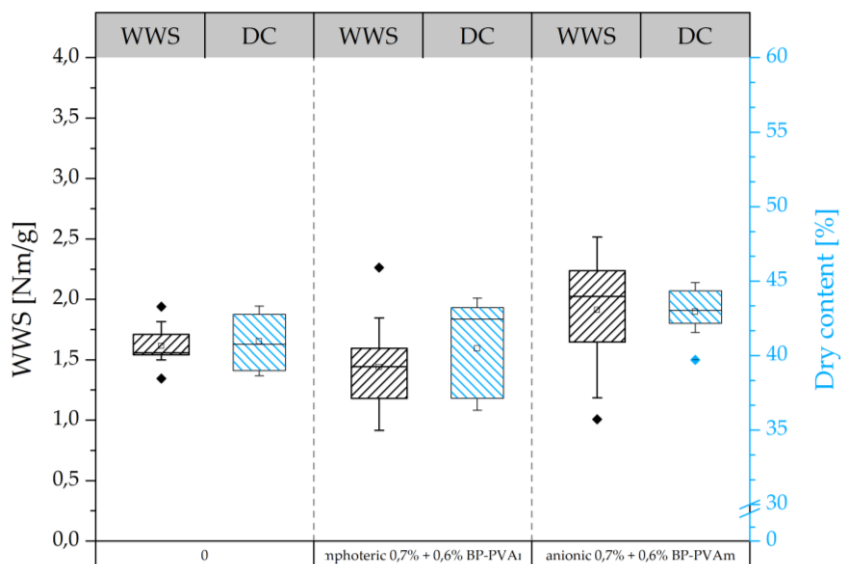


Abb. 12: Ergebnisse Guar+ BP-PVAm TG 40%

Fazit

Die initiale Nassfestigkeit konnte in keinem der Versuche signifikant gesteigert werden. Mit Ausnahme der Zugabe von anionischem Guar erbrachte die kombinierte Dosierung verschiedener Additive keine positiven Ergebnisse. Aufgrund der Gesamtheit der Ergebnisse erschien es wenig plausibel, dass die Festigkeitssteigerung im Versuch mit anionischem Guar durch das Polymer verursacht wurde. Die Ergebnisse machten eine Überprüfung der Funktionsfähigkeit des Polymers erforderlich. Bis dahin wurde angenommen, dass die photoinitierte Reaktion der Benzophenon-Gruppe im wässrigen Milieu nicht gehindert wird. Weiterhin sollte überprüft werden, ob die Bestrahlungsintensität ausreichend war.

6.5 Versuchsreihe II – Überprüfung der Reaktionsfähigkeit

6.5.1 Belichtungsintensität

Ziel

In dieser Versuchsreihe wird die Auswirkung der Belichtungsintensität auf die Erhöhung der initialen Nassfestigkeit durch die Zugabe modifizierter PVAm untersucht. Dabei sollte zunächst geklärt werden, ob die bisher angewendeten Belichtungseinstellungen ausreichen und inwieweit sich die Festigkeiten durch eine intensivere Belichtung steigern lassen. Die Prüfblätter wurden nach der Blattbildung und einer leichten Vorentwässerung belichtet (bei ca. 15% TG).

Belichtungsversuch

Festigkeiten bei
~20% TG

In Abb. 13 ist die Veränderung der initialen Nassfestigkeit bei zunehmender Belichtung abgebildet. Es ist kein Einfluss der Belichtungsintensität auf die Ausprägung der initialen Nassfestigkeit zu erkennen. Die Messwertschwankung in den Versuchspunkten 0; 0,67 und 1,34 J/cm² ist nahezu gleich; die Schwankung in 0,33 ist größer. Die Ausprägung der beiden Merkmale ist annähernd kongruent. Die aus der Theorie bekannte Abhängigkeit zwischen Trockengehalt und initialer Nassfestigkeit wird bestätigt. Es liegt daher nahe, dass die geringen Unterschiede der Festigkeit vornehmlich durch die Variation der Trockengehalte beeinflusst werden.

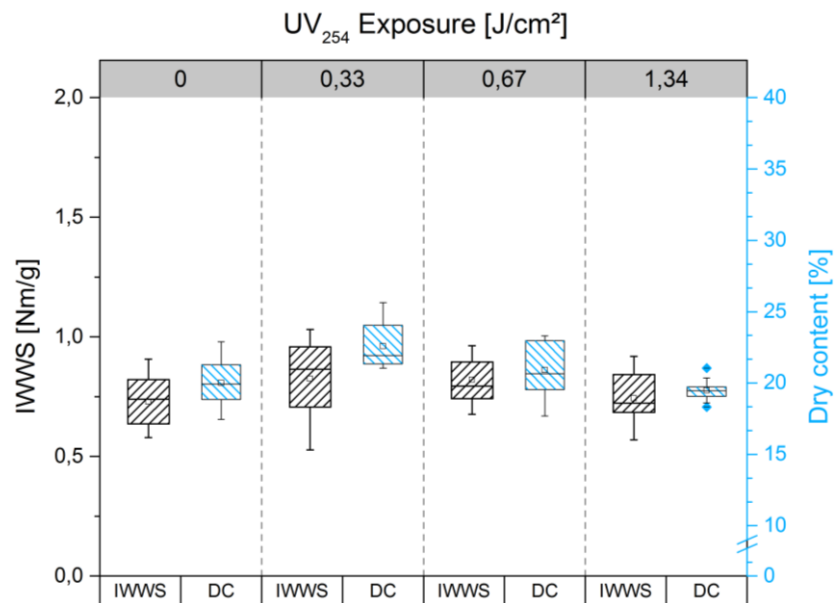


Abb. 13: Belichtungsversuch Ergebnisse TG 20%

Belichtungsversuch

Festigkeiten bei
~40% TG

In Abb. 14 sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe bei einem Trockengehalt von ca. 42% abgebildet. Der Verlauf und die Qualität der Messwerte sind mit den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe vergleichbar. Es kann keine Auswirkung der Belichtungsintensität auf die Ausprägung der initialen Nassfestigkeit nachgewiesen werden.

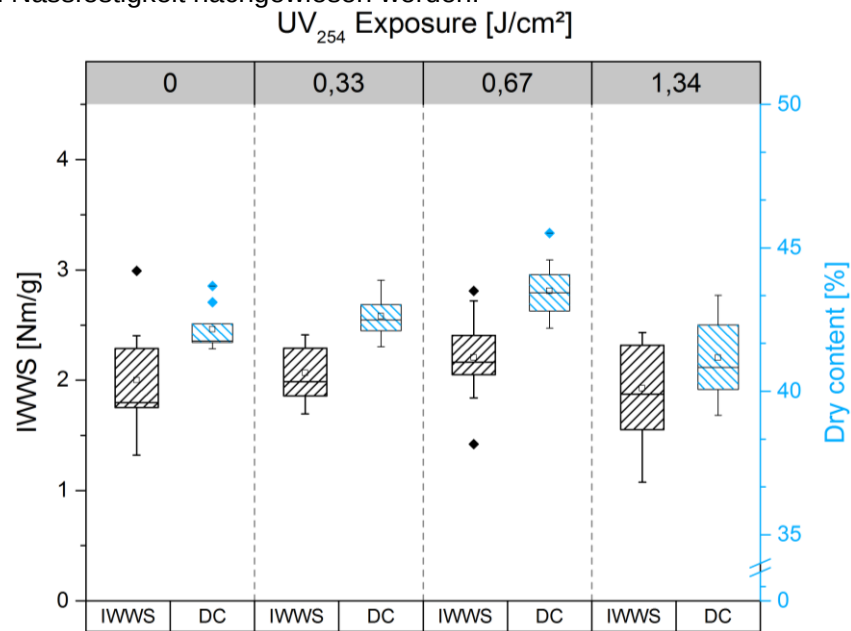


Abb. 14: Belichtungsversuch Ergebnisse TG 40%

6.5.2 Belichtungszeitpunkt

Ziel

Ziel des Versuchs ist es, die Effektivität der Belichtung des noch nassen Papiers zu untersuchen. Getestet werden zwei Polymertypen bei zwei unterschiedlichen Belichtungsmodi. Es wird zudem die Auswirkung des Polymers A auf die Nassfestigkeit ohne Belichtung getestet. Die Belichtung erfolgt mit 0,8 J/cm² bei einer Wellenlänge von 254 nm. Es werden 0,5% Polymer bezogen auf die Masse zugegeben.

Bemerkung**Kennung für Belichtungsmodus:**

UV_Dry	-	nass belichtet, anschließend RK-Trockner getrocknet
Dry_UV	-	im RK-Trockner getrocknet, anschließend belichtet
NoUV	-	im RK-Trockner getrocknet, nicht belichtet
Tensile Index	-	breitenbezogene Bruchkraft dividiert durch die flächenbezogene Masse; 10 min in entionisierten Wasser durchtränkt

Kennung für PVAm:

Polymer A	Xelorex RS 1200 / DoH 60% / modified with 0,8 mol% N-hydroxysuccinimid-benzophenone activester
Polymer B	Xelorex RS 1100 / DoH 40% / modified with 0,3 mol% N-hydroxysuccinimid-benzophenone activester

Beide Polymere wurden in gleicher Menge und Reihenfolge dosiert.

Nassfestigkeit

Vergleich Polymere;

Vergleich Belichtungsreihenfolge

In Abb. 15 ist die Auswirkung des Belichtungszeitpunkts auf die Polymere A und B gezeigt. Das Polymer A zeigt in beiden Fällen die höhere Nassfestigkeit. Bei beiden Polymeren wirkt sich die Belichtung im nassen Zustand nachteilig auf die Ausprägung der Nassfestigkeit aus, folglich muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktion bei Belichtung im feuchten Blatt gehindert ist. Polymer A weist durch seinen stärkeren Hydrolyse-Grad eine höhere Anzahl an primären Aminogruppen auf und ist mit einer größeren Anzahl von Benzophenon-Gruppen modifiziert. Eine mögliche Erklärung für die höheren Festigkeiten bei nasser Belichtung liegt in der größeren Anzahl an Aminogruppen, welche laut Literatur in der Lage sind, mit Aldehyden der Cellulose zu reagieren [27]. Die höhere Nassfestigkeit nach der trockenen Belichtung ist auf die höhere Anzahl an photoreaktiven Komponenten zurückzuführen.

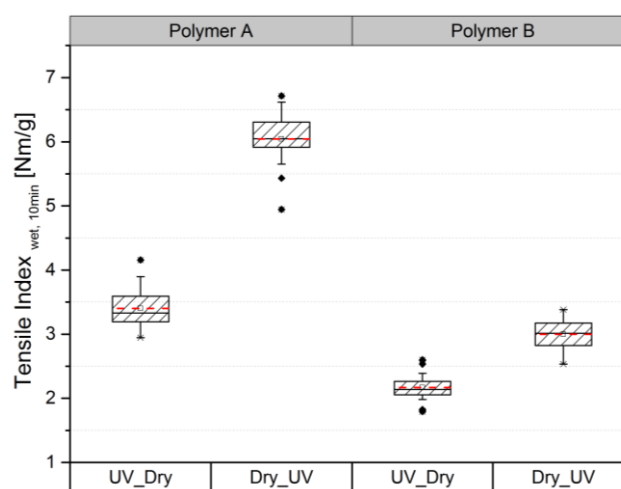


Abb. 15: Vergleich Belichtungsreihenfolge Polymere A und B

Nassfestigkeit

Polymer und CMC

Die folgende Abb. 16 zeigt einen Vergleich der Nassfestigkeit verschiedener Additivzugaben bei Belichtung der getrockneten Prüfblätter. In diesem Versuch wurde das gleiche langkettige CMC wie in den vorhergehenden Additivversuchen getestet. Die Dosierung betrug ebenfalls 0,7% CMC + 0,6% PVAm. Die Nassfestigkeit konnte durch die kombinierte Zugabe nochmals gesteigert werden.

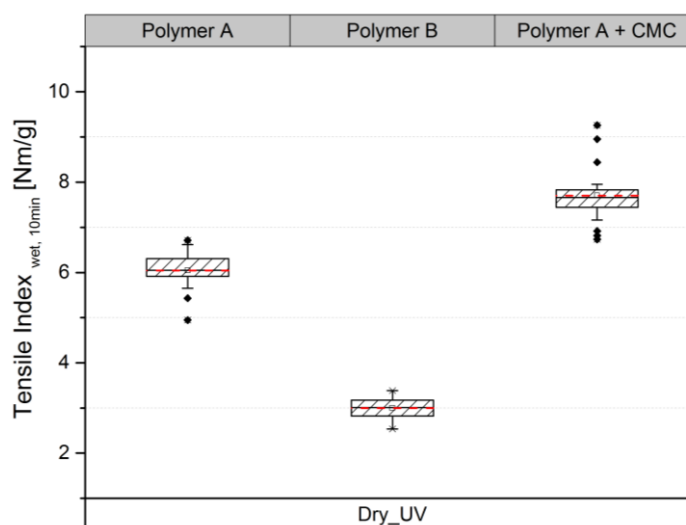


Abb. 16: Vergleich Polymere mit und ohne CMC

Nassfestigkeit

In der folgenden Abb. 17 ist ein Vergleich der Nassfestigkeit mit und ohne Polymer zu sehen. In allen drei Belichtungsmodi kann die Nassfestigkeit durch die Zugabe von Polymer A gesteigert werden. Die Zugabe des Polymers führt auch ohne Belichtung zu einer erhöhten Nassfestigkeit. Durch die Belichtung des noch nassen Prüfblatts wird die Nassfestigkeit nur gering gesteigert. Im Versuchspunkt „NoUV“ ist die Nassverfestigende Wirkung von Polyvinylamin zu sehen. Dieser Effekt wird laut Literatur durch Reaktion zwischen primären Aminen und Aldehyd-Gruppen der Cellulose verursacht [27, 33]. Bei Belichtung im nassen Zustand konnten scheinbar nur ein Teil der reaktiven Gruppen die Nassfestigkeit beeinflussen. Der signifikant höhere Wert bei Belichtung im trockenen Zustand könnte durch die deutlich verringerten Abstände im Blattgefüge erklärt werden. Hierdurch können die Moleküle eher an verschiedenen Faserkontaktflächen gleichzeitig Verbindungen eingehen.

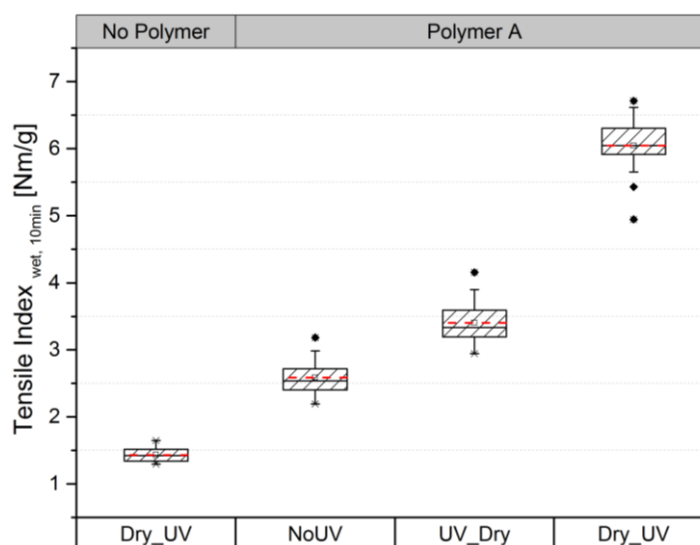


Abb. 17: Belichtungszeitpunkt und Nassfestigkeit Polymer A

Fazit

Die aktuellen Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Steigerung der initialen Nassfestigkeit mit den verwendeten Polymeren und deren Art der Anwendung nicht durchführbar ist. Begründet ist dies, mit hoher Wahrscheinlichkeit, durch eine gehinderte Reaktion der photoreaktiven Gruppen im wässrigen Milieu. Die genaue Ursache für die unvollständige oder fehlerhafte Reaktion ist unklar. Mögliche Gründe könnten in der verwendeten Wellenlänge, einer sterischen Hinderung der Polymere, unbekannten Nebenreaktionen, zu großer Abstand zwischen Faser und Polymer oder anderen Unbekannten liegen.

Durch Zugabe der Polymere in die Masse und anschließender Belichtung des trockenen Papiers ist eine deutliche Erhöhung der Nassfestigkeit möglich. Die Belichtung nasser Papiere erbrachte nur eine geringe Festigkeitssteigerung. Der Masseneinsatz bietet eine gute Alternative zum Oberflächenauftrag und könnte bei optimierten Polymereigenschaften mit anderen positiven Effekten verknüpft werden, wie z.B. einer verbesserten Füllstoffretention.

6.6 Entwässerung und Retention

Ziel Während der gesamten Versuchsreihe wurde die Entwässerung über die Vakuumkurven des RDA's überwacht, um einen möglichen Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit zu untersuchen.

Retention In Abb. 18 sind exemplarisch für verschiedene Versuchspunkte die Entwässerungskurven zweier Versuchspunkte abgebildet. Die Kurvenschar der Nullprobe ist in grün abgebildet, die des Versuchspunktes einer kombinierten Dosierung von CMC und BP-PVAm in rot. Parallel wurde die Retention über die Stoffdichten von Faserstoffsuspension und Siebwasser bestimmt. Das Gesamtniveau der Retention war mit über 95% sehr hoch, der Unterschied in den gemessenen Werten betrug 2% (grün 96%; rot 98%). Die Entwässerungskurven weichen ebenfalls nur geringfügig voneinander ab.

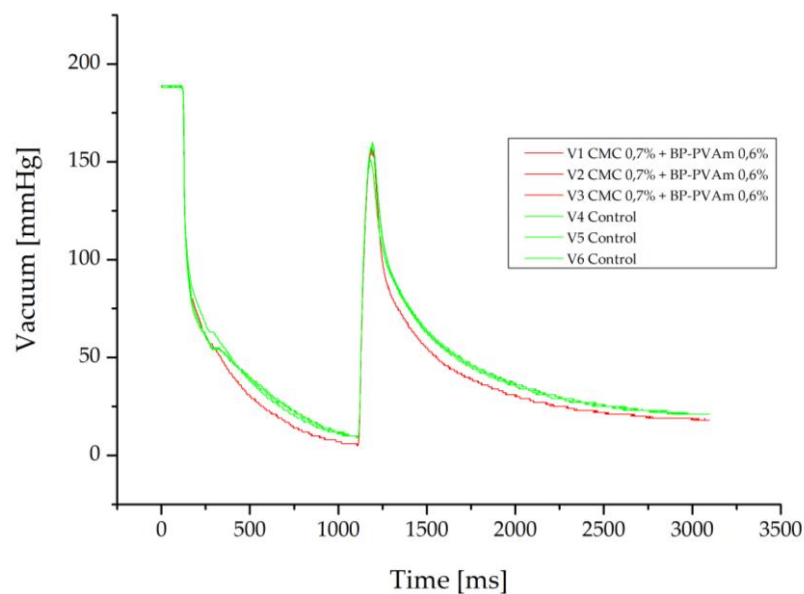


Abb. 18: Retentionskurve

Fazit In Bezug auf die Messergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die geringen Retentions- und Entwässerungsunterschiede keinen signifikanten Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit haben.

7 Literatur

1. Clark, J.d.A., *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2 ed. 1985, San Francisco: Miller Freeman Publications Inc.
2. Brecht, W. and H. Erfurt, *Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition*. Tappi Journal, 1959a. **42**(12): p. 959-968.
3. Alen, R., *Basic chemistry of wood delignification*, in *Forest Product Chemistry*. 2000, Papet Oy: Jyväskylä, Finland.
4. Seth, R., *The effect of fiber length and coarseness on the tensile strength of wet webs: a statistical geometry explanation*. Tappi Journal, 1995. **78**(3): p. 99-102.
5. Schwarz, M. and K. Bechtel, *Initiale Gefügefesteigkeit bei der Blattbildung - Initial structural strength in sheet formation*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2003. **131**(16): p. 950-957.
6. Klein, M., *Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives*, in *R&D Reports*. 2007, Papiertechnische Stiftung: Heidenau, Deutschland. p. 29.
7. Lindqvist, H., et al., *Effect of Fines on Dewatering, Wet and Dry Web Properties*, in *PaperCon 2011*. 2011, Tappi: Cincinnati, USA. p. 887-894.
8. da Silva, C., R. Marton, and S. Granzow, *Effect of beating on wet web properties*. Tappi Journal, 1982. **65**(11): p. 99-103.
9. Alince, B., et al., *The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2006. **21**(5): p. 653-658.
10. Szeiffova, G. and B. Alince, *Wet web strength development*. Pulp and Paper Science and Technology Wood Pulp Paper, 2003: p. 225-228.
11. Gels, W., et al., *Einsatz eines Vinylformamid - Copolymeren zur Steigerung von Festigkeiten und Produktivität*, in *Internationales Münchner Papier Symposium*, S. Kleemann, Editor. 2012, Kleemann, S.: München.
12. Laleg, M. and I.I. Pikulik, *Web Strength increase by a cationic aldehyde starch*. 1991, Tappi: Tappi Papermakers Conference. p. 577-590.
13. Myllytie, P., et al., *The effect of different polysaccharides on the development of paper strength during drying*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2009. **24**(4): p. 469-477.
14. Lindström, T., L. Wågberg, and T. Larsson, *On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing*, in *Advances in Paper Science and Technology - 13th Fundamental Research Symposium*. 2005: Cambridge, UK. p. 457-562.
15. Salminen, K., *The effects of some furnish and paper structure related factors on wet web tensile and relaxation characteristics*, in *Department of Chemical Technology*. 2010, University of Technology: Lappeenranta, Finland. p. 143.
16. Biesalski, M., et al., *Entwicklung und Einsatz von photoreaktiven Polymeradditiven als funktionale Nassfestmittel*, in *INFOR Forschungsberichte* INFOR, Editor. 2012, VDP: Bonn.
17. 54514, D., *Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der initialen Nassfestigkeit (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung*. 2008, DIN Deutsches Institut für Normung e.V. p. 12.
18. Ryu, J.Y. and S. Bong-Keun, *Standardization of RDA Conditions for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Papers*. Journal of Standards and Standardization, 2011(2): p. 95-104.
19. Lee, K.-P., et al., *An Instance of Selecting Retention Chemicals Based on Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) Sheets*. Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2010. **42**(3): p. 7-13.
20. Müller, R.H., et al., *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. 1996, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. 252.

21. Falkenberg, W., *Ladungsmessung heute - Grundlagen und Hauptapplikationen in der Papierindustrie*, in *Papier- und Zellstofftagung der BTG Müttek GmbH*. 2005: Rust. p. 34.
22. Arndt, T. and K. Erhard, *Gezielte Steigerung von Festigkeitseigenschaften grafischer Papiere durch selektive Fasermodifizierung mittels Hemicellulose, CMC und Oxidation*, in *PTS Forschungsberichte*. 2010, Papiertechnische Stiftung: Heidenau. p. 29.
23. Laine, J., et al., *Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2000. **15**(5): p. 520-526.
24. Orlando, J.R. and R.D. Neuman, *Adsorption of polysaccharide wet-end additives in papermaking systems*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **155**(2): p. 419-432.
25. Weigl, C., et al., *Einsatz und Wirkungsweise modifizierter Galaktomannane bei der Papierherstellung und Papierveredelung*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2004. **132**(23/24).
26. Linhart, F. and W. Auhorn, *Polyvinylamine - a new class of polymers for paper production with a range of environmentally friendly characteristics*. Das Papier, 1992. **46**(10 A): p. V38-V45.
27. DiFlavio, J.-L., et al., *The Mechanism of Polyvinylamine Wet-Strengthening*, in *13th Fundamental Research Symposium: Advances in Paper Science and Technology* S. I'Anson, Editor. 2005, The Pulp and Papier Fundamental Research Society: Cambridge. p. 1293-1316.
28. Böhm, A., et al., *Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow*. Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **16**(5): p. 789-799.
29. Böhm, A., et al., *Photo-attaching functional polymers to cellulose fibers for the design of chemically modified paper*. Cellulose, 2013. **20**(1): p. 467-483.
30. Toomey, R., D. Freidank, and J. Rühe, *Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks*. Macromolecules, 2004. **37**(3): p. 882-887.
31. Eriksson, L., et al., *Design of Experiments: Principles and Applications*. Umetrics Academy. 2008, Umea, Sweden: MKS Umetrics AB. 459.
32. Roberts, J.C., *The Surface Chemistry of Paper and the Paper-Making System*, in *The Chemistry of Papier*. 1996, The Royal Society of Chemistry: Manchester. p. 88-107.
33. DiFlavio, J.-L., *The Wet Adhesion of Polyvinylamine to Cellulose*, in *Chemical Engineering*. 2014, McMaster University.