



**HAL**  
open science

# Einsparung von Prozessenergie und Steuerung von Papiereigenschaften durch gezielte chemische Fasermodifizierung

Klaus Erhard, Tiemo Arndt, Frank Miletzky

► **To cite this version:**

Klaus Erhard, Tiemo Arndt, Frank Miletzky. Einsparung von Prozessenergie und Steuerung von Papiereigenschaften durch gezielte chemische Fasermodifizierung. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2010, 68 (3), pp.271-280. 10.1007/s00107-010-0462-6 . hal-00607701

**HAL Id: hal-00607701**

**<https://hal.science/hal-00607701v1>**

Submitted on 11 Jul 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Einsparung von Prozessenergie und Steuerung von Papiereigenschaften durch gezielte chemische Fasermodifizierung**

## **Energy savings and control of paper properties by chemical modification of pulp fibres**

Klaus Erhard, Tiemo Arndt und Frank Miletzky

*Papiertechnische Stiftung, Hessesstr. 134, D-80797 München*

[frank.miletzky@ptspaper.de](mailto:frank.miletzky@ptspaper.de);

This article is dedicated to Gerd Wegener on the occasion of his retirement as professor at the Technische Universität München.

## Zusammenfassung

Die Theorie zur Ausbildung der Faser-Faser-Bindung bei der Papierherstellung fußt heute nach allgemeiner Auffassung auf der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen. Entsprechend wird die Erhöhung der Bindefähigkeit vorwiegend mechanisch durch Mahlung erwirkt, um die Faserflexibilität zu erhöhen und somit die wirksame Faseroberfläche und Bindungsfläche zu steigern. Damit handelt man sich entscheidende Nachteile ein, die sich in schlechter Entwässerbarkeit und hohem Energieverbrauch sowie den stringent folgenden Blatteigenschaften ausdrücken. Neue Mechanismen zur Erklärung und Steuerung der Faser-Faser-Bindung stehen erst am Anfang. Ein Weg hierfür ist die molekulare Belegung von Cellulosefasern durch Polymere mit dem Ziel, entropiegesteuerte Prozesse der gegenseitigen Durchmischung und Bindungsausbildung zu unterstützen. Die vorliegende Arbeit liefert – basierend auf theoretischen Arbeiten anderer Arbeitsgruppen - experimentelle Befunde, wie durch schichtweise Belegung von Zellstofffasern Bindungskräfte und Blattfestigkeiten von Papier ohne vorherige Mahlung in einem Pilot-Prozess gesteuert werden können.

## Abstract

Current theories for interfibre bonding during papermaking process are based on general recognition of hydrogen bonding model. Consequently, all effort for boosting fibre strength is connected to mechanical beating of fibres in order to generate more flexible and fragmented fibres for increased bonding areas. As a consequence, significant drawbacks are obtained in terms of water retention ratio resulting in poor dewatering behaviour and high energy consumption. New mechanisms for interpretation and control of interfibre bonding are still up coming. One way to overcome these drawbacks could be the molecular coating of cellulose fibres using polymers targeting on entropy controlled mixing of polymers and cellulose gel resulting in higher bonding forces. Based on theoretical results of various other working groups, the paper presents experimental data how application of polymeric layers on cellulose fibres have led to sheets of high bonding strength without any mechanical beating in a pilot scale process.

## Einleitung

Die Modifizierung der für die Papierherstellung eingesetzten Fasern ist seit jeher ein wesentlicher, vorgelagerter Teil des Papierbildungsprozesses. In der Vergangenheit wurden textile Fasern in einem mechanisch-enzymatischen Prozess durch tagelanges Stampfen dahingehend verändert, dass eine hydrolytische Faserkürzung und Fibrillierung zu ausreichenden Blatteigenschaften geführt hat. Später ersetzten bemesserte Maschinen den Prozess, wodurch sich eine rein mechanische Faserbehandlung durchsetzte. Damit ging eine explosionsartige Produktivitätsverbesserung einher, jedoch wurden die Nachteile dieser Behandlung zunehmend sichtbar. So wird nur ein kleiner Anteil der in der Suspension befindlichen Fasern tatsächlich und unmittelbar behandelt. Von verschiedenen Autoren werden schwankende Anteile genannt: diese liegen zwischen 5 und 20 % (Naujock 2001, Blechschmidt und Naujock 1987). Es ist damit auch ersichtlich, dass mittels der etablierten mechanischen Verfahrenstechnik keine unter Ressourcengesichtspunkten signifikanten Verbesserungen mehr erreichbar sind.

## Stand der Technik

Papierherstellung ist nach wie vor ein energieintensiver Prozess. In den zurückliegenden Jahren wurde deshalb auf vielfältige Weise versucht, die Energieeffizienz des Papierherstellungsprozesses zu verbessern. Dabei zeichneten sich aber Grenzen einer über Jahre gereiften Technologie ab, so dass durchgreifende Verbesserungen innerhalb der bestehenden Prozessgestaltungen und -grenzen kaum noch zu erwarten sind. Analoge Aussagen sind zum Wassergebrauch zu treffen. Auch hier sind die Potentiale überwiegend ausgeschöpft unter der Voraussetzung, dass sich nicht komplett neue Prozessschritte etablieren lassen, die zu verbesserten Entfrachtungen von Kreisläufen führen können und damit sowohl die Prozessfähigkeit als auch die Produktqualität unter veränderten Bedingungen zulassen. Trotz erheblicher Energieeinsparungen ist heute ein Stand erreicht worden, der mit der etablierten Technik nicht weiter grundlegend besserbar ist. Die technisch erforderlichen Energieaufwendungen übersteigen die thermodynamisch notwendigen Energieeinträge zur Erreichung der jeweiligen Prozessziele teilweise erheblich.

Die Mahlung zählt zu den energieintensivsten Teilprozessen der Papierherstellung. Mit der Mahlung einher geht eine starke Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens (WRV). Dies ist einerseits angestrebt, da das höhere Wasserrückhaltevermögen einen Indikator für die erwünschte Fibrillierung, Faserkürzung und Faserflexibilisierung darstellt. Andererseits werden durch höheres WRV die Produktivität der Papiererzeugung sowie einige Papiereigenschaften negativ beeinflusst: das WRV stellt den „gebundenen“ Wasseranteil der Faser dar, der durch mechanische Entwässerung nicht mehr entfernbar ist und damit in der Trockenpartie der Papiermaschine verdampft werden muss. Abbildung 1 zeigt, wie das WRV eines Faserstoffs auf den Energiebedarf in der mechanisch induzierten Entwässerung und Trocknung Einfluss nimmt. Je niedriger das WRV, desto mehr Wasser ist mechanisch aus dem Faserstoff entfernbar und desto weniger Wasser muss in der Trockenpartie verdampft werden. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, kann ein Faserstoff, der

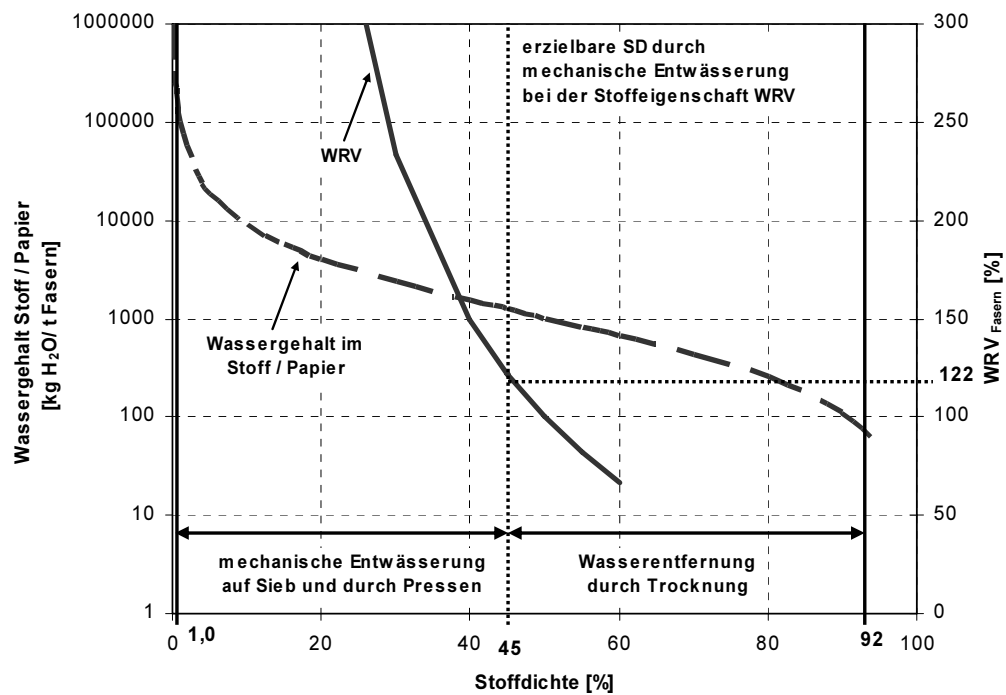


Abbildung 1: Entwässerungsverhalten eines Zellstoffes (SD – Stoffdichte)

Figure 1: Pulp drainage (SD – stock consistency)

z.B. am Stoffauflauf eine Stoffdichte von 1 % und ein WRV von 122 % aufweist, mechanisch bis auf eine Stoffdichte von etwa 45 % entwässert werden. Dabei können von den 99 t Wasser/t Faserstoff, die am Stoffauflauf eingetragen werden, etwa 97,8 t/t Faserstoff durch mechanische Entwässerung entfernt werden. Von den verbliebenen 1,22 t Wasser/t Faserstoff müssen nun ca. 1,14 t in der Trockenpartie der Papiermaschine verdampft werden, um einen Endtrockengehalt von ca. 92 % im Papier zu erhalten.

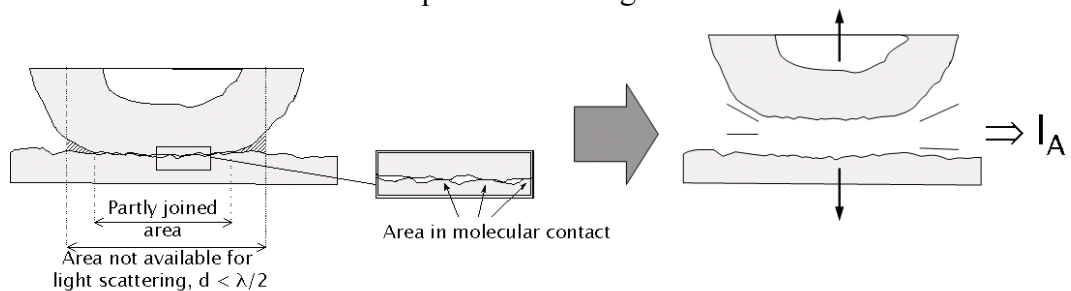
Über die rein energetisch geführte Betrachtung hinaus führt die starke Fibrillierung und Feinstoffbildung zu stärkeren Inhomogenitäten im Papierblatt, wodurch sich die Stabilität des Blattes bei sich ändernden Klimaeinflüssen (Dimensionsstabilität) verschlechtert. Ergebnis sind sich stärker wölbende Blätter (Curling) bzw. die Ausbildung von Wellenstrukturen bei Kontakt mit Flüssigkeiten, z.B. beim Bedrucken. Damit sind auch wesentliche Qualitätsparameter des erzeugten Papiers beeinträchtigt. Somit befinden sich die Papierhersteller in einem systematischen Konflikt: Ausnutzung der Faserbindungspotenziale oder Steuerung der Papiereigenschaften. Beides ist mit den heutigen technologischen Möglichkeiten gleichzeitig nur möglich, wenn zwischen der Prozessführung und den Papiereigenschaften Kompromisse eingegangen werden. Eine Lösung kann sich durch chemische Modifizierung der Fasern zur Ausbildung mischungsinduzierter Bindungen anbieten.

Die anerkannte Betrachtung der Faser-Faser-Bindung fußt auf dem Mechanismus der Wasserstoffbrückenbindung. Demzufolge reichte die bisherige Technik der mechanischen Faserbehandlung aus, da sie prinzipiell auf eine Vergrößerung der äußeren und inneren Oberflächen der Fasern zielte. Eingesetzte Additive zur Erhöhung der Faser-Faser-Bindung wurden unter Zugrundelegung des

allgemeinen Bindungsmodelles diskutiert: Stärke fügt sich in die Wasserstoffbrückentheorie ein und vergrößert konformationsbedingt die wirksame Kontaktfläche. Chemische Additive, insbesondere solche mit höherer positiver Ladungsdichte, erzeugen durch Brückenbildung zusätzliche Bindungen oder induzieren Dipole.

Diese Theorie steht heute unter mehrerlei Gesichtspunkten als alleinige Erklärung der Faserbindungen zur Disposition. Einerseits ist die Frage zu beantworten, wie relativ begrenzte Kontaktflächen zwischen den Fasern zu derart großen Gefügefestigkeiten führen sollen. Die molare Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen wurde zu 2 bis 40 kJ/mol berechnet und liegt damit um mehr als eine Größenordnung unter der von kovalenten Bindungen. Die Voraussetzung für Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen sich annähernden Cellulosemolekülen ist dabei eine Abstandsverringering auf 0,25 bis 0,39 nm (Walker 2006, Casey 1980, Hamilton und Ibers 1968). Andererseits erklären sie in der Regel die viskoelastischen Eigenschaften des Papierblattes und feuchtebedingten Deformationen nicht ausreichend. Insofern kann die Wasserstoffbrückenbindung sowohl das elastische als auch das plastische Verhalten von Papier bei der Bruchprüfung nicht ausreichend erklären, da sie sich nur auf den Bindungsbeitrag der Fasern stützen.

Unter dem Gesichtspunkt eines Faserverbundmaterials stellen die vorbehandelten Fasern im Papierverbund gleichzeitig Verstärkungselemente als auch Matrixelemente dar. Von Faserverbundmaterialien spricht man, wenn ein Mehrphasenmaterial, bestehend aus verstärkenden Elementen (z.B. Fasern für hohe Zugbelastung) und einbettenden Elementen (Matrix für hohe Druckbelastung) zu veränderten Eigenschaften gegenüber den reinen Einzelkomponenten führt. Da die Fasern an der Oberfläche andere Eigenschaften aufweisen als im Inneren der Faserwand, kann diese Modellvorstellung auch für Faserverbundmaterialien wie Papier Anwendung finden.



$$I_A = \text{Total interaction energy} = A_{\text{molecular}} \cdot (W_A + W_B + W_C + W_D + W_E) \cdot \Phi$$

Where

- $A_{\text{molecular}}$  = molecular contact area
- $W_A$  = f(solubility parameters of the surface)
- $W_B$  = f(conc. of acid/base groups, orientation of acid/base groups)
- $W_C$  = f(softening properties of surface layers, geometry of surface layers)
- $W_D$  = f(polarisability of surface groups, concentration of polarisable groups)
- $W_E$  = f(concentration of countercharged groups)
- $\Phi$  = dissipation function =  $\frac{W_{\text{practical}}}{W_{\text{Thermo}}}$

Abbildung 2: Thermodynamische Betrachtung der Faserbindung (nach Wågberg 2010)

Figure 2: Fibre-to-fibre bonding from the thermodynamical point of view (according to Wågberg 2010)

Neuere Theorien (Wågberg 2010; Torgnysdotter et al. 2007) gehen davon aus, dass aus thermodynamischen Gesichtspunkten bei Fasernetzwerken zur Erklärung der Faser-Faser-Bindung die bestmögliche Kontaktierung erforderlich ist, die auch das lokale plastische Verhalten der Fasern sowie Adhäsionseffekte berücksichtigen. Es ist zu vermuten, dass die Enthalpie-determinierten Terme (chemische Bindungen unterschiedlicher Natur wie Wasserstoffbrückenbindung, van-der-Waalssche Kräfte, ionogene Bindung, kovalente Bindung) und die Entropie-determinierten Terme (Mischungsbildung, übermolekulare Strukturen) in bestimmten Anteilen zur Bindung beitragen [siehe Abbildung 2 (Wågberg 2010)]. Hier sind noch weitere Grundlagenuntersuchungen erforderlich. Die Abbildung verdeutlicht aber, dass die herkömmliche Betrachtungsweise einer alleinigen Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Fasern kaum haltbar sein dürfte.

Erklärbar wird dieser Ansatz durch die Inhomogenität der Faserkomponente. Fasern weisen – insbesondere im wassergequollenen Zustand – eine hohe Porosität auf. Kristallite und Gele liegen räumlich eng beieinander. Bereits frühere Untersuchungen (Scallan und Tigerström 1992, Scallan 1977) wiesen auf die Zugänglichkeit von Poren in Fasern nach unterschiedlichen Delignifizierungsgraden durch Dextrane hin. Die Frage nach den Triebkräften hierfür ging von der Annahme aus, dass die osmotischen Druckverhältnisse zum Eindringen der Dextran-Makromoleküle führten. Die gleiche Frage stellt sich, wenn die festigkeitsverstärkende Wirkung von Stärke und anderen sogenannten Trockenverfestigern im Papier zu diskutieren ist. Stärke weist auf Grund der  $\alpha$ -1-O-4-Acetalbindung eine niedrigere Konformationsbarriere auf als Cellulose (Prati et al. 1985). Daraus ist theoretisch ableitbar, dass eine Durchdringung der Cellulosefaser durch das Stärkemolekül auf Grund der chemischen Analogie möglich ist. In ähnlicher Weise ist die Wirkung synthetischer Trockenverfestiger einschließlich Cellulosederivaten (CMC) zu diskutieren, die anionische Ladungen aufweisen und deshalb nur bedingt ionogen verbrückend wirken können.

Diese Vorbetrachtung ist erforderlich, um den methodischen Ansatz der „Belegung“ von Cellulosefasern mittels Polymeren zur Bindungsbildung zu verstehen, wenngleich thermodynamische Berechnungen zur Bestätigung der Hypothese noch weitgehend fehlen. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion von Polymeren mit Fasern die Gesamtheit der angebotenen Fasern betrifft und damit eine gleichmäßige und kontrollierte Behandlung möglich wird. Durch mehrfache, wechselnde Anlagerung von kationischen und anionischen Polyelektrolyten an der geladenen Oberfläche von cellulosischen Fasern gelingt es, diese so zu beschichten, dass - ohne vorherige Mahlung - erhebliche Papierfestigkeiten im Labor erzeugbar waren (Eriksson 2006, Lingström 2006). Diese Methodik geht auf Untersuchungen von Decher und Hong (1991) zurück und findet heute breite Anwendung zur nanotechnologischen Modifizierung verschiedenster glatter Oberflächen. LINGSTRÖM zeigte, dass beim Aufbringen von bis zu neun Schichten ein Anstieg der Festigkeit bis zu einen Tensile-Index von 40 Nm/g zu verzeichnen war, ohne dass gemahlen werden musste (Lingström 2006). Dabei werden höhere Papierfestigkeiten erreicht, wenn die kationische Schicht die Oberfläche bildet.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bestand darin, mittels entsprechender Modifizierungskonzepte die Eigenschaften der so modifizierten

Zwischenfaserbindungsfläche in weiten Bereichen einstellbar zu machen, so dass darüber kontrolliert gewünschte Endfestigkeiten erreichbar würden, die in Pilotversuchen verifizierbar sein sollten. In früheren eigenen Arbeiten (Erhard und Froberg 2005, Erhard und Götze 2001) konnte nachgewiesen werden, dass durch Anlagerung von CMC erhebliche Festigkeitsreserven für gebleichten Zellstoff oder Altpapierstoff aus gemischtem Altpapier erschlossen werden können. In Betriebsversuchen wurde aber schnell deutlich, dass die erforderliche Anlagerung von CMC an die Faser unter Praxisbedingungen nicht erreicht werden konnte und erhebliche, nicht beherrschbare Betriebsstörungen auftraten. Nachfolgend kann aber gezeigt werden, dass durch Rückführung von nicht angelagerten CMC und geschickter Stoffaufbereitung eine Überführung kosteneffizient möglich ist, was im kleintechnischen Maßstab demonstriert wird (Arndt und Erhard 2010). Andere Forschungsarbeiten zur Umsetzung dieser Methodik in die industrielle Praxis oder den Aufbau von PEM-Schichten (PEM – Polyelektrolyt-Mehrfachbeschichtung; polyelectrolyte multilayering) auf zuvor mittels CMC- oder Xylan anionisch modifizierter Fasern sind nicht bekannt.

## Material und Methoden

### Faserstoffe und deren Aufbereitung

Innerhalb der Untersuchung wurden unterschiedliche Methoden der chemischen Fasermodifikation vergleichend zu einer industriellen Mahlung betrachtet. Als Faserstoffe wurden ein handelsüblicher Eukalyptussulfatzellstoff (BEKP: bleached eucalyptus kraft pulp, *eucalyptus grandis*) und ein Nadelholzsulfatzellstoff (NBSK: northern bleached softwood kraft pulp, Mischung aus *picea* und *pinus*) als Untersuchungsgegenstand betrachtet. Für die Modifizierungsverfahren wurden die Faserstoffe zuvor nicht gemahlen sondern nur im Stofflöser (Pulper) bei einer Stoffdichte von 5% suspendiert. Bei der Modifizierung der Faserstoffe wurden drei Strategien verfolgt, die sich an den Mechanismen der Festigkeitsausbildung orientierten:

- Erhöhung der anionischen Faserladung (Anlagerung von Carboxymethylcellulose)
- Veränderung der visko-elastischen Eigenschaften der Faserwand und Diffusion von Polymeren (Mehrfachbeschichtung der Faserwand mit Polyelektrolyten)
- Erhöhung der wirksamen Faseroberfläche und „Armierung“ der Polyelektrolytbeschichtung (Zugabe von mikrofibrillärer Cellulose)

Die Abbildung 3 gibt einen Überblick über die angewandten Verfahren zur Fasermodifikation. Um Synergieeffekte zu nutzen, wurde auch eine Kombination unterschiedliche Modifizierungsstrategien vorgenommen.

Vergleichend zu der Fasermodifizierung wurden die Faserstoffe im Pilot-Refiner bei abgestuftem Energieeintrag gemahlen. Die Bedingungen der Mahlung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nach der Modifikation wurde ein Teil der Faserstoffe zur Blattbildung genutzt. Zur Analyse der Faser- und Filtrationseigenschaften wurde der Faserstoff entsprechend der Analysevorschrift aufbereitet; siehe Abbildung 4.



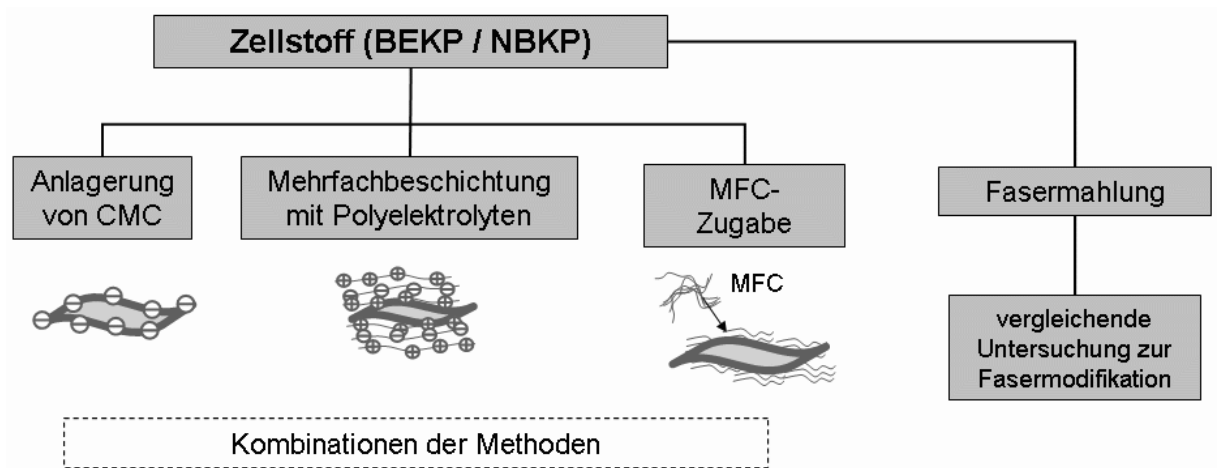


Abbildung 3: Angewandten Verfahren der Fasermodifikation

Figure 3: Applied techniques for pulp fibre modification

Tabelle 1: Mahlbedingungen der Faserstoffe (BEKP – gebleichter Eukalyptus Kraftzellstoff, NBSK – nördlicher, gebleichter Nadelholz Kraftzellstoff)

Table 1: Pulp refining conditions (BEKP – bleached eucalyptus kraft pulp, NBSK – northern bleached softwood kraft pulp)

		BEKP	NBSK
Messerwerkzeug		Scheibe	
Schnittwinkel	°	60	60
Spezifische Mahlkantenbelastung (SEL)	Ws/m	1,0	2,0
Spezifische Mahlenergie (SRE)	kWh/t	50; 100; 150; 200	

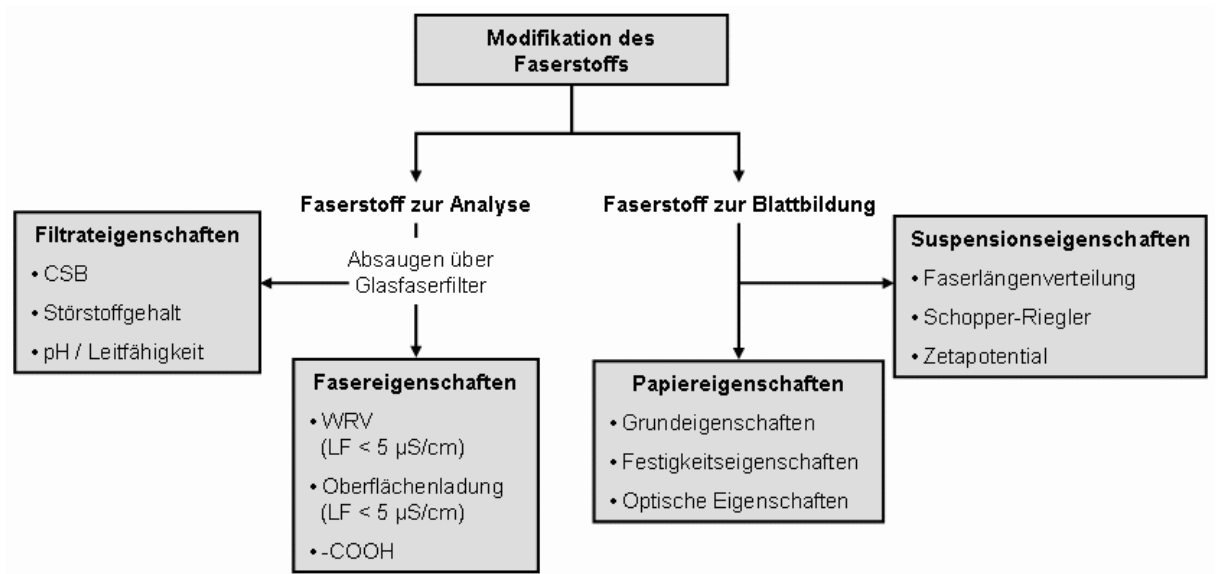


Abbildung 4: Bewertungsschema der Faser,- Suspensions- und Filtrateigenschaften

Figure 4: Assessment of the properties of pulp fibres, suspensions and filtrates

### Modifizierung der Faserwand mit Carboxymethylcellulose

Die Modifizierung der Faserwand mit Carboxymethylcellulose (CMC) erfolgte in Anlehnung an Laine et al. (2000) und eigene Arbeiten (Arndt und Erhard 2010b). Um die Abstoßungskräfte zwischen der anionischen Faserwand und der ebenso anionischen CMC zu überwinden, wurde dabei die elektrostatische Doppelschicht der Fasern in ihrer Wirkungslänge durch  $\text{Ca}^{2+}$ - Ionen herabgesetzt. Die Modifizierung der Faserstoffe erfolgte in einem beheizbaren High-Shear-Mixer. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde CMC aus einer 1%-Stammlösung zugegeben. Während der Verweilzeit wurde der Faserstoff im Minutentakt für jeweils vier Sekunden mit 600 U/min gerührt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Der Faserstoff wurde so direkt nach der Modifizierung zur Blattbildung gegeben. Für die Analyse der Faserstoffe wurde jedoch ein Teil separat aufbereitet.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen zur Anlagerung von CMC

Table 2: Conditions for the attachment of CMC

Stoffdichte	%	5
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	95
Verweilzeit	min	30
$\text{CaCl}_2$	M	0,01
Zugabe CMC	% auf FS	2
pH		8 (abgepuffert mit $\text{NaHCO}_3$ )

## Mehrfachbeschichtung der Faserwand mit Polyelektrolyten

Die Mehrfachbeschichtung der Faserwand mit Polyelektrolyten (PEM) erfolgte vergleichend mit zwei PEM-Systemen. Im System PEM 1 wurden synthetische Polyelektrolyte und im System PEM 2 natürliche Polyelektrolyte zur Beschichtung eingesetzt. Die Beschichtung erfolgte durch wechselnde Adsorption von kationischen und anionischen Polyelektrolyten, wobei immer mit dem kationischen Polyelektrolyten begonnen und die Beschichtung auch abgeschlossen wurde. Eine Übersicht über die Vorgehensweise liefert Tabelle 3. Die Zugabe des Polyelektrolyten erfolgte im Überschuss. Es wurde 10 Minuten gerührt, anschließend filtriert und wieder suspendiert. Im Labor wurde bei einer Stoffdichte von 1,5 % gearbeitet.

Tabelle 3: Zugabemengen der Polyelektrolyte

Table 3: Dosage of polyelectrolytes

	<b>Polyelektrolyt</b>	<b>Zugabe [%]</b>
PEM 1 (9 Schichten)	Poly-DADMAC ( $M_W = 0,4 - 0,5 \cdot 10^6$ g/mol)	0,6
	PSS (poly-styrene sulphonate) ( $M_W = 0,2 \cdot 10^6$ g/mol)	0,6
PEM 2 (5 Schichten)	kationische Stärke	2,0
	anionische Stärke	4,0

Die Zugabemengen der jeweiligen Polyelektrolyte sind ebenfalls in Tabelle 3 zu finden.

## Zugabe von mikrofibrillärer Cellulose

Mikrofibrilläre Cellulose (MFC) wird durch den mechanischen Aufschluss der Faserwand nach einer chemischen bzw. enzymatischen Vorbehandlung erzeugt. Kommerziell verfügbare Produkte, wie in der vorliegenden Arbeit verwendet, schöpfen noch nicht das Eigenschaftspotenzial aus, können aber grundsätzliche Wege aufzeigen. Die Zugabe der MFC erfolgte im Labor blattweise kurz vor der Blattbildung bei einer Stoffdichte von 2,5 g/l, um eine mögliche Agglomeration zu reduzieren. Zuvor wurde die MFC mittels Ultra-Turrax für 10 min bei einer Stoffdichte von 2 g/l desintegriert. Von einer weiteren Zerkleinerung ist dabei nicht auszugehen, da innerhalb der Erzeugung der mikrofibrillären Cellulose der Grenzwert der mechanischen Zerkleinerung erreicht wird. Als Retentionsmittel wurde ein hochmolekulares Polyethylenimin (PEI) eingesetzt.

## Blattbildung und Prüfverfahren

Die Blattbildung erfolgte im Labor auf einem RK-Blattbildner gemäß DIN EN ISO 5269-2. Es wurden Blätter mit einer Flächenmasse von 80 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Als Retentionsmittel wurde ein hochmolekulares Polyethylenimin eingesetzt. Damit überschüssige Reagenzien nicht zu einer Beeinflussung der Messparameter führten und der osmotische Druck vergleichbar war, wurde der Faserstoff nach der Modifizierung mit CMC in Anlehnung an die SCAN für WRV vor Messung des Wasserrückhaltevermögens und der Oberflächenladung auf eine Leitfähigkeit

kleiner 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gewaschen. Zur Bewertung der Faser-, Suspensions- und Filtrateigenschaften sowie der Laborblatteigenschaften wurden standardisierte Methoden gemäß Tappi, SCAN, ISO oder DIN angewandt, die hier nicht im Einzelnen aufgeführt werden sollen.

## Ergebnisse

Um den Ausgangspunkt der ungünstigen Wirkungen der Mahlung noch einmal aufzunehmen, wie in Abbildung 1 verdeutlicht, muss auf die Einsparpotenziale durch Reduzierung des WRV noch einmal verwiesen werden.

Die Erhöhung des WRV resultierte aus den kombinierten Effekten von Faserkürzung (= Zunahme des Feinstoffanteiles) und Fasermodifizierung, wie fasermorphologische Analysen und Faserlängenverteilungen belegen.

Es ist heute Stand der Technik, die Papierfestigkeit durch Anwendung von Festigkeit steigernden Additiven, wie nativer Stärke (NS), kationischer Stärke (CS), Guar und CMC oder kationischen Polyacrylamiden (C-PAM) zusätzlich zur Mahlung zu steigern. Dabei wird deutlich, dass diese Additive in der einen oder anderen oben aufgezeigten Weise auf die Eigenschaften der Faseroberfläche Einfluss nehmen und so zur Festigkeitssteigerung beitragen.

Grob kann man die Festigkeitsausbildung in drei Phasen einteilen:

- 1) Bereich der Suspension bis etwa 25 % TS,
- 2) Bereich des feuchten Blattes bis etwa 50 % TS und
- 3) ab hier beginnt mit wachsendem Trockengehalt der Bereich des lufttrockenen Papiers.

In Phase 1 führen vor allem Kapillarkräfte und mechanische Verhakung von Fibrillen zur Annäherung der Fasern (Kendall 2001). Hierbei fördern hydrophobe Eigenschaften der Faseroberflächen sowie die passenden morphologischen Eigenschaften kollabierter Fasern diese Faserannäherung und Ausbildung erster Kontakte. Ob morphologische Eigenschaften passend sind, bestimmen die transversalen Fasereigenschaften mit ihren Auswirkungen auf die Faserflexibilität und den Faserkollaps (Paavilainen 1993, 1993b).

In der zweiten Phase der Faserkontaktausbildung, wird angenommen, dass folgende Wechselwirkungsmechanismen und Eigenschaften der Faseroberfläche zur weiteren Ausbildung der Faserkontakte und zum Zusammenführen der Fasern führen:

- Resultierende elektrostatische Wechselwirkungskräfte aus van-der-Waals'scher Attraktion und den Repulsionskräften gemäß der DLVO-Theorie (Wågberg und Annegren 1997, Pelton 1993).
- Diffundieren von Polmerkettens angelöster, aus der Faseroberfläche herausragender Polymere und Polyelektrolyte von Holzpolyosen, vor allem des Xylans (McKenzie 1984, Pelton 1993).
- Eine weiche, viskoelastische Faseroberfläche fördert das Diffundieren der Polymerketten und die Ausbildung großer Faserkontaktflächen erheblich (Nilsson et al. 2000, Pelton et al. 2000).

Einfluss darauf nehmen der Aufschlussgrad des Zellstoffs und die Fibrillierung der Faseroberfläche (Nilsson et al. 2000), die Quellung an der Faseroberfläche (Beghello 1998), die Plastizität gequollener Hemicellulosen (Ahrenstedt 2007, Danielsson 2006, Koljonen 2004), die Oberflächenladung und die dadurch induzierte Quellung an der Faseroberfläche (Horvath 2006, Koljonen 2004, Laine

et al. 2002, 2000, Beghello 1998) sowie adsorbierte Polyelektrolyte und deren Passfähigkeit zueinander (Eriksson 2006, Pelton et al. 2000, McKenzie 1984) aber auch die Dicke und der Schichtaufbau adsorbierter Polyelektrolyte (Eriksson 2006, Lingström 2006, Leporatti et al. 2005). Eine partielle Hydrophobierung der Faseroberfläche fördert dabei die Festigkeitsausbildung (Paananen 2007, Maximova 2004, Koljonen 2004, Gustavsson 2003) durch die kapillaren Eigenschaften der Bindungsgrenzflächen gemäß der ROBERTS-KENDALL-JOHNSON-Theorie (Johnson et al. 1971).

Die so gebildeten Faserkontakte führen anschließend in der Phase 3 durch Trocknung zur Ausbildung der bekannten Wasserstoffbrückenbindungen. Die Ausbildung o.g. viskoelastischer, weicher Faseroberflächen sollte auch erreichbar sein, wenn mikrofibrillierte oder mikrokristalline Cellulosestrukturen (MFC / MCC) an die Faseroberfläche angelagert werden und als elastisches Bindeglied zwischen den Fasern fungieren (Zimmermann 2007, Szeiffova und Alince 2003). In Verbindung mit der oben genannten PEM-Technologie sollten so zur Mahlung alternative Bindungskonzepte entwickelbar sein.

Aufgrund der großen Oberfläche und der großen Anzahl zugänglicher OH-Gruppen sind diese cellulosischen Nanostrukturen hoch gequollen und sollten so beste Eigenschaften zur Ausbildung viskoelastischer, weicher Faseroberflächen besitzen. Die vereinzelt vorliegenden Fibrillen bieten auch beste Voraussetzungen, dass die beschriebenen Phänomene der Polymerketten-Diffusion zwischen den Bindungspartnern zur Wirkung kommen.

Die Unterschiede zwischen mikrofibrillierter und mikrokristalliner Cellulose sind erzeugungsbedingt: Während MCC das Ergebnis einer Säurehydrolyse mit nachfolgender Homogenisierung ist, wird MFC nach enzymatischer Vorbehandlung und Homogenisierung erhalten. MCC als kurze steife Cellulosewhisker ( $L = 0,1 - 2 \mu\text{m}$ ;  $d = 5 - 20 \text{ nm}$ ) können dabei mehr als eine armierende Komponente in einer PEM-Schicht wirken, während MFC ( $L = \text{mehrere } \mu\text{m}$ ;  $d = 10 - 30 \text{ nm}$ ) durch die Flexibilität und Länge der Fibrillen selbst zur Ausbildung der viskoelastischen Bindungsschicht beitragen sollte.

Mikrofibrillierte und mikrokristalline Cellulosestrukturen sind vielfach armierender Bestandteil von Kompositen. In diesen wirken die nanostrukturierten Cellulosen als armierende Komponente aufgrund des hohen E-Moduls (Pu et al. 2007, Svagan 2007, Berglund 2006, Samir et al. 2005, Henriksson 2004).

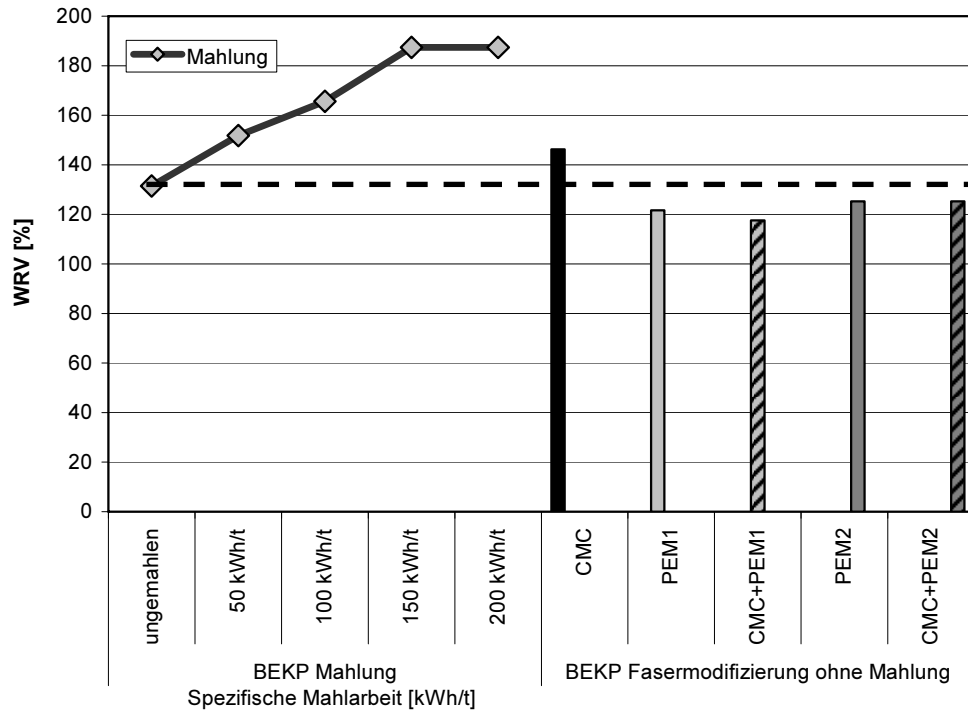


Abbildung 5: Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens (WRV) durch Mahlung (links) oder chemische Fasermodifizierung (rechts)

Figure 5: Changes in water retention value (WRV) due to refining (left) or chemical fibre modification (right)

Abbildung 5 zeigt im linken Teil die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens eines gebleichten Eucalyptus-Zellstoffes durch Refinermahlung auf. Unter Anwendung von 200 kWh/t an wirksamer Mahlungsarbeit verschlechtert sich das WRV von ca. 130 % erheblich auf ca. 190 %. Demgegenüber ist die Modifizierung anders zu charakterisieren. Eine moderate Erhöhung des WRV-Wertes ist hier nur bei alleiniger Anlagerung von CMC oder alleiniger Anwendung synthetischer Polymere zu beobachten.

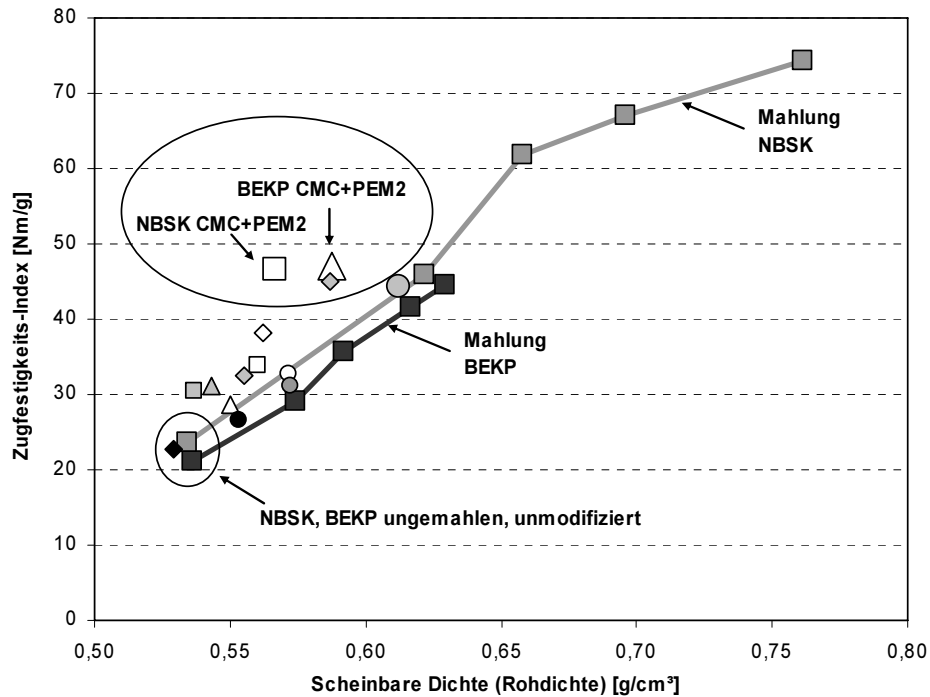


Abbildung 6: Entwicklung von Zugfestigkeitsindex und scheinbarer Dichte von Rapid-Köthen-Blättern durch Mahlung oder chemische Modifizierung

Figure 6: Changes in tensile index and apparent density of laboratory sheets (Rapid-Köthen) due to refining or chemical fibre modification

Abbildung 6 stellt die verschiedenen Konzepte unter der Zielbetrachtung der Festigkeitsausbildung (Zugfestigkeit) sowie der Blattdichte dar. Die beiden durchgezogenen Linien sind Mahlungskurven von NBSK und BEKP. Es ist erkennbar, dass die Festigkeitsentwicklung des NBSK oberhalb von 50 kWh/t spezifischer Mahlarbeit (2. Punkt der Mahlungskurve NBSK) mittels der vorgestellten Methode nicht erreichbar erscheint. Demgegenüber werden die Festigkeitswerte von BEKP mindestens erreicht, wobei CMC-PEM2 besonders aussichtsreich erscheint. Hervorhebenswert ist, dass diese Festigkeitsentwicklung bei signifikant niedrigerer scheinbarer Blattdichte möglich wird, was als Hinweis auf den Mechanismus der Faser-Faser-Bindung anzusehen ist. Höhere Festigkeiten bei vergleichbar niedrigerer scheinbarer Blattdichte können nur dann möglich sein, wenn entweder eine höhere Faserflexibilität zur Ausbildung großflächigerer Bindungen zwischen den Fasern führt oder andererseits die oberflächige Modifizierung zusätzliche Bindungsmöglichkeiten zur Wasserstoffbrückenbindung, z.B. durch Adhäsion, Vermischung der Polymere o.ä. schafft. Ein direkter, analytischer Nachweis hierfür konnte noch nicht erarbeitet werden; die Arbeiten hierzu sind noch nicht abgeschlossen.

Interessant im Sinne der Ausgangsthese, dass eine Erhöhung des WRV die Produktivität der Papiererzeugung einschränkt, sind die in Abbildung 7 dargestellten Zusammenhänge: Die Mahlung von Eukalyptus-Zellstoff führt neben der Festigkeitsentwicklung zu den erwartungsgemäßen Erhöhungen des WRV.

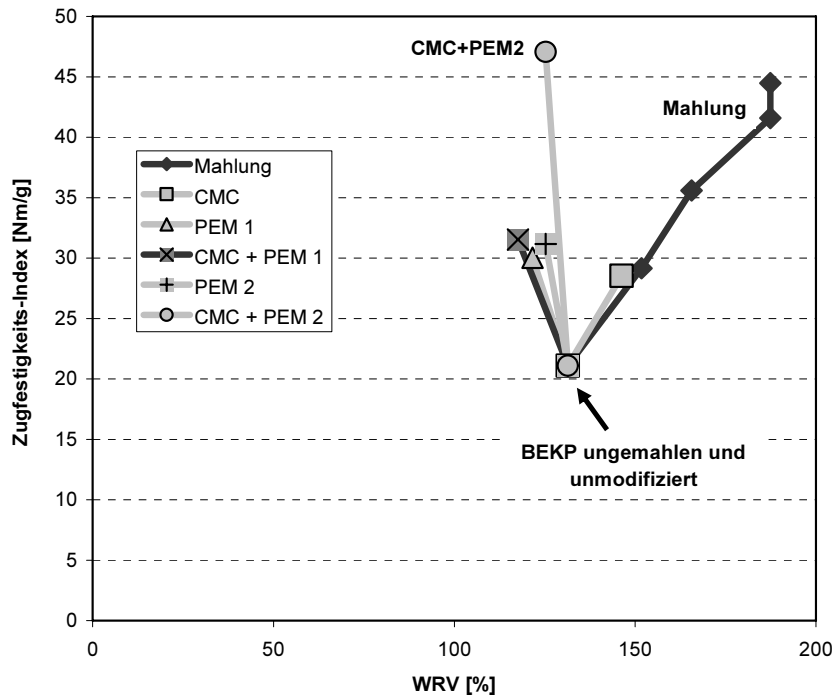


Abbildung 7: Entwicklung von Zugfestigkeit und Wasserrückhaltevermögen durch Mahlung oder chemische Modifizierung

Figure 7: Changes in tensile index and water retention value due to refining or chemical fibre modification

Die Tendenz ist vergleichbar zur in Abbildung 5 gezeigten Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens. Demgegenüber zeigen die Oberflächenmodifizierungen des Zellstoffes eine WRV-konstante oder sogar erniedrigende Entwicklung. Die herausstechendste Verbesserung lässt sich aus der Anlagerung von CMC mit anschließender PEM2-Modifizierung herauslesen. Die Zugfestigkeit liegt über den durch Mahlung bis 200 kWh/t maximal erreichbaren Werten bei signifikant niedrigerem WRV.

Die Wirtschaftlichkeit kann durch dieses neue Verfahren unterstützt werden. Den zusätzlichen Chemikalienkosten stehen Einsparungen beim Energieverbrauch sowohl durch die vermiedene Mahlung als auch verbesserte Entwässerungsfähigkeit der Zellstoffsuspension gegenüber.

## Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Ergebnisse im Technikumsmaßstab zeigen, dass es mittels chemischer Methoden möglich ist, die Bindefähigkeit von Zellstofffasern ohne vorherige mechanische Behandlung auf das papiertechnisch notwendige Niveau zu erhöhen. Die Ergebnisse sind bei Kurzfasierzellstoff ausgeprägter als bei Langfasierzellstoff.

Die Faserstoffaufbereitung kann sich dahingehend ändern, als eine gezielte Reaktion des Zellstoffes mit den Polymeren unter kontrollierten Reaktionsbedingungen geführt werden muss. Dafür kann die Mahlung komplett entfallen. Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass durch Fasermodifizierung nicht nur Mahlenergie eingespart werden kann. Auch der Energiebedarf für



Entwässerung und Trocknung sollte durch Fasermodifizierung drastisch reduziert werden können, zumal wenn man verschiedene Modifizierungswege kombiniert und für eine gleichmäßige Behandlung aller Fasern sorgt.

Das neue Verfahren erfordert genauere Kenntnisse zu Bindungsmechanismen zwischen den Fasern bzw. deren Oberflächenmodifizierung. Hierzu sind weitere Arbeiten zur Grundlagenforschung und deren anwendungstechnischer Übertragung erforderlich.

#### Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens VF080012 gewonnen, das mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm Gesellschaft für Qualitätssicherung und Innovationsmanagement mbH gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- AHRENSTEDT L (2007)  
Surface Modification of Cellulose Material: from Wood Pulps to artificial blood vessels  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Biotechnology
- ARNDT T, ERHARD K (2010)  
Gezielte Steigerung von Festigkeitseigenschaften grafischer Papiere durch selektive  
Fasermodifizierung mittels Hemicellulose, CMC und Oxidation  
PTS Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben IW 072028
- ARNDT T, ERHARD K (2010b)  
Applied pulp fibre modification with carboxymethyl cellulose – from lab scale to practice  
Proceedings of PTS Symposium Applied Interface Chemistry
- BEGHELLO L (1998)  
The influence of carboxymethylation on the fibre flocculation process  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 13(4): 269-273
- BERGLUND L (2006)  
New Concepts in Natural Fibre Composites  
Proceedings of the 27th Riso International Symposium on Material Science: Polymer Composite  
Material for Wind Power Turbines, Riso National Laboratory, Roskilde / Dänemark
- BLECHSCHMIDT J, NAUJOCK H J (1987)  
Neue Erkenntnisse bei der Mahlung von Faserstoffen - insbesondere Altpapierstoff  
Zellstoff und Papier 36(1): 6-10
- CASEY J P (Ed.) (1980)  
Pulp and Paper Chemistry and Technology  
Vol. 2, 3rd edn. Wiley-Interscience, New York, NY
- DANIELSSON S (2006)  
Xylan Reactions and their Influence on Paper Sheet Properties  
Dissertation, Fibre and Polymer Technology, KTH Stockholm
- DECHER G, HONG J D (1991)  
Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. II: Consecutive adsorption of  
anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces  
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie: Physikalisch-chemische Aspekte dünner  
Schichten. Annual Meeting Bochum 95(11): 1430 - 1434
- ERHARD K, FROHBERG K (2005)  
Verbesserung der Spaltfestigkeit von Papier durch CMC-modifizierte Faserstoffe  
PTS Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben BMWA 408/03
- ERHARD K, GÖTZE T (2001)  
Verbesserung der Gebrauchswerteigenschaften von Altpapierstoff für die Herstellung von  
Wellpappenrohropapier durch chemische Reaktivierung der Faseroberfläche  
PTS Forschungsbericht zum Forschungsvorhaben AiF 12110B
- ERIKSSON M (2006)  
The Influence of Molecular Adhesion on Paper strength  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology
- GUSTAVSSON M (2003)  
Design of Enzymatic System for the Modification of Cellulose fibre surfaces  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Biotechnology
- HAMILTON W C, IBERS J C (1968)  
Hydrogen bonding in solids  
W. A. Benjamin, New York, S. 16
- HENRIKSSON M (2004)  
Cellulose Nanocomposite Films – Processing, Structure and Properties  
Dissertation KTH Stockholm, Department Aeronautical and Vehicle Engineering
- HORVATH A E (2006)  
The Effect of cellulosic fibre Charges on Polyelectrolyt Adsorption and Fiber-Fiber Interactions  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology
- JOHNSON K L, KENDALL K, ROBERTS A D (1971)  
Surface Energy and the Contact of Elastic Solids

- Proceedings of the Royal Society London. Series A, Mathematical and Physical Sciences  
324(1558): 301-313
- KENDALL K (2001)  
Molecular Adhesion and its Applications: The sticky Universe  
Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York
- KOLJONEN K (2004)  
Effect of Surface Properties of Fibres on some Paper properties of Mechanical and Chemical Pulp  
Dissertation, Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology  
Espoo
- LAINÉ J, LINDSTRÖM T, GLAD-NORDMARK G, RISINGER G (2000)  
Studies on topochemical modification of cellulosic fibres  
Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres  
Nord. Pulp Pap. Res. J. 15(5): 520-526
- LAINÉ J, LINDSTRÖM T, GLAD-NORDMARK G, RISINGER G (2002)  
Studies on topochemical modification of cellulosic fibres  
Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling  
Nord. Pulp Pap. Res. J. 17(1): 50-56
- LEPORATTI S, SZECH R, RIEGLER H, BRUZZANO S, STORSBERG J, LOTH F, JAEGER W, LASCHEWSKY A, EICHHORN S, DONATH E (2005)  
Interaction forces between cellulose microspheres and ultrathin cellulose films monitored by colloidal probe microscopy – effect of wet strength agents  
Journal of Colloid and Interface Science 281(1): 101-111
- LINGSTRÖM R (2006)  
Formation and Properties of Polyelectrolyte Multilayers on Wood fibres: Influence on Paper Strength and fibre Wettability  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology
- MAXIMOVA N (2004)  
Adsorption of Lignin and Lignin/Cationic Polymer Complexes on Cellulose Fibres and their Effects on Sheet Properties  
Dissertation, Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology  
Espoo
- MCKENZIE A W (1984)  
The Structure and properties of paper. Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding,  
Appita 37(7): 580-583
- NAUJOCK H J (2001)  
Neue Aspekte der Mahlungstheorie  
Wochenblatt für Papierfabrikation 129(9): 590-592
- NILSSON B, WÅGBERG L, GRAY D (2000)  
Conformability of wet pulp fibres at small length scales  
Report R-00-6, Mid Sweden University, Fibre Science and Communication Network, Sundsvall
- PAANANEN A (2007)  
On the interactions and interfacial behaviour of biopolymers – An AFM Study  
Dissertation, Department of Physical Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Abo Akademi /VTT Technical Research Centre, Finland
- PAAVILAINEN L (1993)  
Importance of crossdimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp  
Paperi ja Puu 75(5): 343-351
- PAAVILAINEN L (1993b)  
Conformability – flexibility and collapsibility – of sulphate pulp fibres  
Paperi ja Puu 75(9): 689-702
- PELTON R (1993)  
A model of the external surface of wood pulp fibers  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 8(1): 113-119
- PELTON R, ZHANG J, WÅGBERG L, RUNDLÖF M (2000)  
The role of surface polymer compatibility in the formation of fiber/fiber bonds in paper  
Nordic Pulp Paper Research Journal 15(5): 400-406

- PRATI G, FOCHER B, SARTO V (1985)  
Celluloseaktivierung: Geeignete Behandlungen und Strukturveränderungen  
Lenzinger Berichte 59: 118-124
- PU Y, ZHANG J, ELDER T, DENG Y, GATENHOLM P, RAGAUSKAS A J (2007)  
Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films  
Composites Part B: Engineering 38(4): 360-366
- SAMIR M A S A, ALLOIN F, DUFRESNE A (2005)  
Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, their Properties and their Application in Nanocomposite Field  
Biomacromolecules 6(2): 612 – 626
- SCALLAN A M (1977)  
The accommodation of water within pulp fibres  
Transaction of the Symposium "Fibre-Water Interactions in Paper-Making", Vol. 1, Technical Division the British Paper and Board Industry Federation, London
- SCALLAN A M, TIGERSTRÖM A C (1992)  
Swelling and elasticity of cell walls of pulp fibres  
Journal of Pulp and Paper Science 18(5): J188 - J193
- SVAGAN A (2007)  
Bio-inspired Polysaccharide Nanocomposites  
Dissertation KTH Stockholm, Department of Fibre and Polymer Technology
- SZEIFFOVA G, ALINCE B (2003)  
Wet Web Strength Development  
Internationale Conference Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Bratislava
- TORGNYSDOTTER A, KULACHENKO A, GRADIN P, WÅGBERG L (2007)  
Fiber/Fiber crosses: Finite element modeling and comparison with experiment  
J. Composite Mat., 41(13): 1603-1618
- WÅGBERG L (2010)  
Keynote  
PTS Symposium Applied Interface Chemistry, München
- WÅGBERG L, ANNEGREN G O (1997)  
Physicochemical characterization of papermaking fibers  
The fundamentals of Papermaking Materials: Transaction of the 11th Fundamental Research Symposium, Cambridge, C.F. Baker, Editor. pp. 1-82
- WALKER, J C F (Ed.) (2006)  
Primary wood processing: principles and practice  
2nd ed. Springer, Dordrecht
- ZIMMERMANN T (2007)  
Cellulose Fibrils in Wood Cell Walls and their Potential for Technical Application  
Dissertation, Fakultät Informatik und Naturwissenschaften, Fachrichtung Biologie, Universität Hamburg, Zürich