

Kuratorium für Forschung und Technik
der Zellstoff- und Papierindustrie im
Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP)



AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11765 N

Laufzeit: 01.10.1998-30.09.2000

gefördert aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



**Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung
verschiedener polymerer Papierzusatzstoffe
untereinander im Hinblick auf ihre Wirkung**

KURZFASSUNG

Januar 2001

Technische Universität Darmstadt
Institut für Makromolekulare Chemie
Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe

Leiter der Forschungsstelle:
Prof. Dr. E. Gruber

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. Melanie Köth
Dipl.-Ing. Peter Müller

Forschungsthema

Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener polymerer Papierzusatzstoffe untereinander im Hinblick auf ihre Wirkung

Als ein Teilaspekt wurde die Wechselwirkungen von polymeren, wasserlöslichen Papierhilfsmitteln untersucht. Hierbei wurden die Folgenden verwendet: anionische, nichtionische und kationische Polyacryl-amide, reines und modifiziertes Polyethylenimin, teil- und vollhydrolysiertes Polyvinylformamid-Polyvinylamin, Polyvinylalkohole und Polyethylenoxid. Die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Papierzusatzstoffen wurden anhand von Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen beurteilt. Das nicht-ionische Polyacrylamid, die Polyvinylalkohole und das Polyethylenoxid zeigten in reinem Wasser und in Natriumchloridlösung mit Leitfähigkeiten von 2000 und 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Wechselwirkungen mit den Polyvinylamin/Polyvinylformamiden. Beim modifizierten Polyethylenimin fanden sich mit diesen Verbindungen in reinem Wasser Wechselwirkungen, die allerdings mit steigender Leitfähigkeit schwächer werden. Unerwartete Wechselwirkungen wurden auch beim reinen (kationisch geladenen) Polyethylenimin mit den kationischen Polyacrylamiden festgestellt, wobei es sogar in reinem Wasser zu einer Flockung mit dem stark kationisch geladenen Polyacrylamid kam. Das kationisch geladene modifizierte Polyethylenimin führte im Gegensatz zum reinen Polyethylenimin zu keiner Flockung mit den anionischen Polyacrylamiden.

Außerdem wurde die Füllstoffretention durch Kombinationen von Polymeren, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, untersucht. Hierbei wurden die Konzentrationen und die Zugabereihenfolge variiert. Es zeigte sich ein Synergismus zwischen den kationischen und den anionischen Polyacrylamiden, die in Kombination zu einer nahezu vollständigen Füllstoffretention führten.

Weiterhin wurden die Wechselwirkungen von polymeren Zusatzstoffen mit mikropartikulären Systemen untersucht. Dazu wurden Untersuchungen der Eigen- und Füllstoffretention, des Entwässerungsverhaltens und der Flockenbildung durchgeführt sowie die Blatteigenschaften charakterisiert. Als Faserstoffe wurden dabei Kiefersulfatzellstoff und TMP betrachtet.

Bei den Entwässerungsuntersuchungen findet man eine deutliche Beschleunigung der Entwässerung durch Zugabe einer Hilfsmittelkombination aus kationischem Polyacrylamid und Bentonit oder Kieselsol. Insgesamt hängt die Verbesserung der Entwässerungsleistung sowohl von der Zugabemenge an Polyacrylamid als auch der Mikropartikelkomponente ab, wobei bei optimalen Dosierungen ein Maximum erreicht wird. Bei höheren Mahlgraden verschiebt sich dieses Maximum zu höheren Zugabemengen der Hilfsmittel.

Darüber hinaus hängt die Entwässerungsleistung von der Anwesenheit von Neutralsalzen ab. Dabei wurde gefunden, dass die Entwässerung mit zunehmender Leitfähigkeit (im Bereich von 1000 – 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) langsamer stattfindet. Ebenso hängt sie deutlich vom Typ des Neutralsalzes ab und verschlechtert sich in folgender Reihe: NaCl – MgCl_2 – MgSO_4 .

Nachdem die ersten Retentionsuntersuchungen gezeigt hatten, dass dem Feinstoff eine wichtige Rolle bei der Funktionsweise der Systeme zukommt, wurde bei weiteren Untersuchungen u.a. festgestellt, dass die Retention unabhängig von der Herkunft des Feinstoffs (TMP, Kiefersulfatzellstoff) gesteigert wird. Ebenso konnte durch gezielte Zugabe von

Feinstoff zu einem reinen Langfaserzellstoff gezeigt werden, dass die übliche Kombination, d.h. Fein- und Langfaserstoff zusammen, die besten Retentionsergebnisse liefert. Untersuchungen der Retention an Störstoff belasteten Systemen zeigten, dass die Kombination kationisches Polyacrylamid – Bentonit höhere Retentionswerte liefert als die Kombination mit Kieselolen.

Üblicherweise sind reine Polymersysteme anfällig für falsche Dosierzeitpunkte, was sich in einer Verschlechterung der Retention äußert. Bei wirksamen Zweikomponentensystemen findet man dagegen nur eine geringe Abhängigkeit der Retentionswerte von der Einwirkzeit des Polyacrylamids.

Erste Voruntersuchungen an einem System aus kationischem Polyacrylamid und fragmentierter Stärke haben zu Retentionswerten geführt, die in ähnlicher Größenordnung wie die herkömmlichen Mikropartikelsysteme liegen, wobei die fragmentierte Stärke als Mikropartikelkomponente dient. Detailliertere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Kombination mit weiteren Vorteilen verbunden ist.

Die Untersuchungen der Flockung haben gezeigt, dass die Flockengröße und –intensität stark von der Zugabemenge des Polyacrylamids abhängt. Einen geringeren Einfluss hat die Zugabemenge der Mikropartikelkomponente, wobei Bentonit einen größeren Einfluss als Kieselol bzw. fragmentierte Stärke hat.

Gegenüberstellung der Zielsetzung und der erreichten Ergebnisse

1. Ziel:

Qualifizierung der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymerzusatzstoffen

Realisiert:

Es wurden mit Erfolg vier Methoden im Hinblick auf eine Quantifizierung von Wechselwirkungen eingesetzt (schwache Wechselwirkung zwischen gelösten Polymeren: Lichtstreuung; starke Wechselwirkungen zwischen gelösten Polymeren : Viskositätsmessung; zwischen Partikeln und Additiven: zwei verschiedene Flockungsmessungen)

2. Ziel:

Bessere Vorhersage von Unverträglichkeiten und Synergien

Realisiert:

Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere zwischen schwach gegennamig geladenen hochmolekularen Additiven untereinander sowie mit Feinstoff und Mikropartikeln positive Synergien vor allem hinsichtlich der Füllstoffretention erreicht werden. Nicht ionische Synergien sind auch zwischen geladenen Additiven und hydroxylgruppenhaltigen Partnern (Polyvinylalkohol, fragmentierte Stärke) möglich. Dadurch können wirksamere Kombinationen ausgewählt werden.

3. Ziel:

Hinweise zur Optimierung des Einsatzes von Polymeradditiven

Realisiert:

Insbesondere für Mikropartikelsysteme konnten durch Verfolgung der Flockenbildung und deren Einfluss auf die Blatteigenschaften Hinweise über die optimale Dosiermenge und –reihenfolge gewonnen werden.

Publikationen

1. Müller, P.; Gruber, E.; Schempp, W.
Untersuchungen zur Wirkungsweise von Zweikomponenten-Retentionssystemen
Wochenblatt für Papierfabrikation **127** (7) 460-465 (1999)
2. Müller, P.
Untersuchungen zur Flockung von Faserstoffen durch Mikropartikelsysteme
IPW/ Das Papier (4) T59-T62 (2000)
3. Gruber, E.; Köth, M.; Müller, P.; Nagel, D.
Synergy Effects of Paper Additives in the Wet End Section
(*Synergieeffekte von chemischen Additiven in der Nasspartie der Papierherstellung*)
IPW/ Das Papier (12) T196-T199 (2000)
4. Köth, M.
Untersuchungen von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen
Dissertation TU Darmstadt, in Vorbereitung
5. Müller, P.
Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsystemen
Dissertation TU Darmstadt, in Vorbereitung

Durchführende Forschungsstelle

Institut für Makromolekulare Chemie
Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe
Technische Universität Darmstadt
Alexanderstraße 10, 64283 Darmstadt

Leiter der Forschungsstelle:
Professor Dr. E. Gruber

Projektleiter:
Dipl.-Ing. M. Köth
Dipl.-Ing. P. Müller