

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20359 BR

Thema

Neue stärkebasierte Trockenfestmittel mit hydrophoben Eigenschaften

Berichtszeitraum

1.10.2018-28.02.2021

Forschungsvereinigung(en)

Werkstoffe aus nachhaltigen Rohstoffen e.V., WNR Rudolstadt

Papiertechnische Stiftung, PTS

Forschungseinrichtung(en)

Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, IAP

Papiertechnische Stiftung, PTS

Gefördert durch:

Inhalt

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung(en).....	1
Forschungseinrichtung(en).....	1
I. Zusammenfassung.....	4
II. Abkürzungsverzeichnis.....	6
1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	9
2. Stand der Forschung und Entwicklung.....	10
3. Forschungsziel.....	13
4. Gesamtvorgehen.....	14
5. Material und Methoden.....	15
5.1. Stärkeanalytik.....	15
5.2. Faserstoffanalytik.....	19
5.3. Analytik der Wet-End-Parameter.....	19
5.4. Laborblattbildungs- und Versuchspapiermaschinen-versuche/ Eigenschaftsparameter der Papiere.....	20
6. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen ..	22
6.1. AP1: Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	22
6.2. AP2: Entwicklung und molekulare Charakterisierung neuer stärkebasierter Trockenfestmittel im Labormaßstab.....	23
6.3. AP3: Bestimmung der Dispersionseigenschaften der Syntheseprodukte.....	24
6.4. AP4: Laborblattbildung und Bestimmung von Suspensions- und spezifischen Qualitätsparametern.....	30
6.4.1. Laborversuche für den Wellpappenrohpapiersektor-RP2.....	30
6.4.2. Laborversuche für den Spezialpapiersektor-PM M7.....	36
6.5. AP5: Ableitung von Wirkmechanismen und Überführung in die einzelnen Anwendungsgebiete.....	39
6.5.1. Löslichkeit.....	39
6.5.2. Stärkeadsorption/-retention.....	40
6.5.3. Schaumbildung.....	41
6.6. AP6: Herstellung und Charakterisierung von stärkebasierten Trockenfestmitteln im Technikumsmaßstab.....	42

6.7. AP7: Validierung ausgewählter Laborergebnisse unter praxisnahen Bedingungen und Bestimmung von Suspensions- und spezifischen Qualitätsparametern	43
7. Verwendung der Zuwendung.....	47
7.1. Ausgaben für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)	47
7.2. Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans).....	48
7.3. Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)	48
8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	48
9. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	49
10. Transferkonzept	50
10.1. Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	50
10.2. Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzeptes	52
10.3. Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen	52
11. Literatur- und Patentverzeichnis	53

I. Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, neue stärkebasierte Trockenfestmittel mit hydrophoben Eigenschaften für den Wet-End-Einsatz in der Papierindustrie zu entwickeln. Der Lösungsansatz dazu war die Modifizierung kationischer Stärkederivate mit hydrophoben Gruppen. Innerhalb dieses Projektes wurden daher diese Derivate hergestellt, auf ihre Eignung als Trockenfestmittel getestet und erste Ergebnisse aus einem Vorgängerprojekt verifiziert. Um eine weitere zielgerichtete Entwicklung zu ermöglichen, wurde versucht, Wirkmechanismen zur Bindung der Derivate an die Papierfasern zu klären. Es wurden Trockenfestmittel entwickelt, welche auch in salzhaltigen Prozesswässern eine optimierte Retentionswirkung zeigen und gegenüber herkömmlichen stärkebasierten Trockenfestmitteln höhere Trockenfestigkeiten im Papier bewirken können. Es wird erwartet, dass durch die Entwicklung dieser stärkebasierten Trockenfestmittel der wet-end-Einsatz in Papierfabriken mit einer hohen Prozesswasserbelastung wieder attraktiv wird.

Mit der konzeptuell nötigen Hydrophobierung der stärkebasierten Trockenfestmittel wurde darüber hinaus auch eine Hydrophobierungswirkung an den hergestellten Papieren eingestellt. Dadurch sollte perspektivisch insbesondere für Spezialpapiere eine zumindest teilweise Substitution synthetischer Hydrophobierungsmittel in der Masseleimung ermöglicht werden.

Durch Modifizierung mit den Quab[®]-Reagenzien Quab342 und Quab426 lassen sich amphiphile kationische Stärken mit Substitutionsgraden in einem Bereich von 0,01 - 0,70 unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Erzeugung von konventionellen kationischen Stärken im Slurry-Verfahren herstellen. Die optimierten Synthesebedingungen sind vom Labor- in den Technikumsmaßstab skalierbar. Als Basis für die Modifizierung dienten native Mais-, Kartoffel- und Weizenstärke sowie Maisstärkedextrin.

Für die molekulare bzw. kleinpartikuläre Charakterisierung der amphiphilen kationischen Stärkederivate im nm-Bereich wurde die Methode der Hydrodynamischen Chromatographie mit Vielwinkellichtstreuung (HDC-MALLS) angewandt und weiterentwickelt.

Der Lösungszustand der aufgeschlossenen Stärkederivate, d.h. der lösliche und der kleinpartikuläre Anteil sowie der im Schwerfeld einer Ultrazentrifuge abtrennbare Bodensatz-Anteil, welcher größere Partikelstrukturen enthält, unterschied sich je nach verwendetem Quab-Reagenz deutlich voneinander. Dabei waren die Lösungseigenschaften stark vom Salzgehalt des Mediums abhängig.

Laborblattbildungsversuche mit Altpapier als Faserstoffgrundlage und salzhaltigem Modellwasser ergaben, dass die Zugabe von Quab342-modifizierten Stärkederivaten zur Faserstoffsuspension das Entwässerungsverhalten, die Stärkeretention und die spezifischen Festigkeiten der damit hergestellten Papiere im Vergleich zu einer rein kationischen Stärke positiv beeinflusst. Die während der Zerkleinerung aus der Faserstoffgrundlage herausgelösten Fein- und Störstoffe sowie Stärke werden durch

die Quab342-Derivat-Zugabe erneut an die Faser fixiert. Der Glührückstand der damit hergestellten Papiere erhöht sich. Die hydrophoben Gruppen der Entwicklungsstärken und ihre Wechselwirkung mit den Begleitstoffen werden für diesen „reinigenden Effekt“ verantwortlich gemacht.

Wesentliche Ergebnisse konnten zusätzlich auf einer Versuchspapiermaschine validiert werden. Diese Ergebnisse lassen bei längerer Anwendung der entwickelten Quab342-Derivate in Papierfabriken mit hoher Prozesswasserbelastung eine deutliche CSB-Reduzierung des Prozesswassers und eine Steigerung der Additivwirkung erwarten.

Laborblattbildungsversuche für die Anwendung im Spezialpapierbereich haben gezeigt, dass man schon mit einem relativ geringen Substitutionsgrad von 0,04 und einer Zugabemenge von 2% Quab342-Derivat eine Hydrophobierung des Faserstoffes im wet-end erreichen kann. Die Festigkeiten nehmen aber im Vergleich zum Referenzstärkezusatz deutlich ab. Durch die mit den Derivaten gezielte Einstellbarkeit der Hydrophobie der Papiere sind durchaus andere Anwendungen auf dem Sektor der Spezialpapiere vorstellbar.

Auffallend für beide Papiersektoren war das Zetapotenzialverhalten beim Einsatz der Entwicklungsstärken in salzhaltigen Faserstoffsuspensionen. Eine Umladung des Faserstoffes wurde selbst bei hohen Substitutionsgraden und Zugabemengen nicht beobachtet.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Das Forschungsvorhaben IGF 20359 BR der AiF-Forschungsvereinigungen WNR und PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) gefördert. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem dem Projekt begleitendem Ausschuss (PbA) aus der Papier- und Zulieferindustrie sowie dem Maschinenbau für die Unterstützung der Arbeiten.

II. Abkürzungsverzeichnis

AGE	Anhydroglukoseeinheit
AP	Arbeitspakete
AVG	Aufschlagverteilergerät
CaCl ₂	Calciumchlorid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DFS	Dynamic Filtration System
DiS	Dickstoff
DLS	Dynamic Light Scattering
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRI	Differential refractive index
DS	Substitutionsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	mit Entschäumer
EA	Elementaranalyse
FFF	Field Flow Fraktionator
FS	Faserstoff
GL	Gesamtladung
GPC/SEC	Gelpermeationschromatographie / Size Exclusion Chromatography
HDC	Hydrodynamic Chromatography
Inj.	Injektion
IAP	Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung
KS	Kartoffelstärke
Ltw	Leitungswasser
m _A	Flächenmasse
MALLS	Multi-Angle-Laser-Light-Scattering

MDx	Maisstärkedextrin
MS	Maisstärke
mSG	Druckkochung mit Schutzgas
MW	Modellwasser
M _w	Mittlere Molmasse
N	Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Spectroscopy)
NP	Nullpunkt, ohne Stärkezusatz
OFL	Oberflächenladung
oSG	Druckkochung ohne Schutzgas
otro/atro	Ofen trocken
PbA, PA	Projekt begleitender Ausschuss
PCD	Particle Charge Detector
PIDS	Polarization Intensity Differential Scattering Detektor
PM M7	Faserstoffgrundlage für die Laborblattbildungsversuche – Spezialpapiere
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTS	Papiertechnische Stiftung
Poly-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
Q	Quartal
Quab, Q	kationisch-hydrophobes Chlorhydrin-Reagenz
Ref	Referenzstärke
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP2	Faserstoffgrundlage für die Laborblattbildungsversuche - Wellpappenrohwpapiere

SCT	Streifenstauchwiderstand
SR	Schopper-Riegler
StA	Stoffauflauf
TA	Quellungsanfangstemperatur
TE	Quellungsendtemperatur
TP	Quellungspeaktemperatur
TZ	Trockenzylinder
upm	Unit per minute
VPM	Versuchspapiermaschine
Wf	Wiederfindungsrate
WS	Weizenstärke
WSt	Wellenstoff
g	Gravitationsbeschleunigung
1. Ch	Autoklavaufschluss ohne Schutzgas
2. Ch	Autoklavaufschluss mit Schutzgas
3. Ch	Autoklavaufschluss mit Schutzgas und Ammoniumpersulfat-Zugabe

1. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Trockenfestmittel auf Stärkebasis sind im Vergleich zu synthetischen Trockenfestmitteln relativ preiswert und bestehen aus nachwachsenden Rohstoffen. Sie werden u. a. eingesetzt, um die durch den Einsatz von Recyclingrohstoffen hervorgerufenen sinkenden Festigkeiten auszugleichen. Durch die heute weitgehend übliche Schließung der Wasserkreisläufe, vorrangig in den Wellpappenrohpapier herstellenden Papierfabriken, werden allerdings hohe Mengen an gelösten Salzen und Störstoffen im System akkumuliert, wodurch Trockenfestmittel aufgrund ihrer überwiegend elektrostatischen Wechselwirkung in der Papierstoffsuspension an Wirksamkeit verlieren. Das Forschungsvorhaben zielte daher auf eine Wirksamkeitssteigerung hinsichtlich Retention und Festigkeiten durch neu entwickelte stärkebasierte Trockenfestmittel im Wet-End-Bereich der Papierherstellung ab. Die Motivation für diese Entwicklung wird anhand verschiedener Problemstellungen deutlich:

Geringe Wirksamkeit von Wet-End-Produkten in hochbelasteten Wasserkreisläufen

Im Bereich der Herstellung von Wellpappenrohpapieren werden heute ausgehend von verschiedenen gesetzlichen Auflagen und aus ökonomischen Gründen Prozesswasserkreisläufe mehr und mehr geschlossen. Durch die damit verbundene Akkumulation von Salzen und Störstoffen verlieren herkömmliche kationische Trockenfestmittel ihre Wirkung. Alternative synthetische oder stärkebasierte Trockenfestmittel, welche auch bei hohen Salzgehalten ihre Wirksamkeit behalten und den Festigkeitsverlust, welcher durch die Verwendung schlechterer Faserrohstoffqualitäten auftritt, ausgleichen, existieren aktuell nicht. Die Entwicklung von Trockenfestmitteln mit alternativen Wirkmechanismen für Papierfabriken mit hochbelasteten Prozesswässern ist daher äußerst wünschenswert. Im Bereich der Wellpappenrohpapierherstellung existieren konkrete Vorstellungen zu den Anforderungen an Trockenfestmittel im Wet-End-Bereich. Erst eine Festigkeitssteigerung gegenüber einer kationischen Massestärke von >20% mit gleichzeitig hoher Retention ohne negativen Einfluss auf das Entwässerungsverhalten würde den Einsatz von Trockenfestmitteln in hochbelasteten Wassersystemen wieder lohnenswert machen [1]. Das würde nicht nur im Wet-End-Bereich zur deutlichen Reduzierung der CSB-Belastung des Prozesswassers und zur Kosteneinsparung von zusätzlichen Additiven führen, sondern sich auch positiv auf die Oberflächenleimung der Wellpappenrohpa-piere auswirken. Durch die vorverfestigende Wirkung der neuen stärkebasierten Trockenfestmittel auf die Fasern schon im Wet-End benötigt man bei der anschließenden Oberflächenleimung weniger Stärke und spart somit Trocknungsenergie in der Nachtrockengruppe ein.

Hoher Einsatz von synthetischen Leimungs- und Nassfestmitteln

Bei der Herstellung von Spezialpapier, insbesondere Tapetenrohpapier, liegt das Augenmerk in Richtung Leimungseffekt und in einer nassfesten Ausrüstung. Durch

Ausnutzung des hydrophobierenden Effektes der neuen Stärkederivate könnte teilweise auf die Verwendung von synthetischen Leimungs- und Nassfestmitteln verzichtet werden. Auch wirken die kationisch hydrophobierten Stärkederivate stabilisierend auf ASA-Emulsionen und verbessern die Dispergierbarkeit anderer chemischer Additive im Faserstoffsystem. Bei der Verwendung von Recyclingfaserstoff statt Primärfaserstoff käme zusätzlich die festigkeitssteigernde Wirkung zum Tragen.

Um alternative stärkebasierte Trockenfestmittel zielgerichtet entwickeln und zur Marktreife optimieren zu können, müssen zunächst ihre Wirkmechanismen mit verschiedenen Faserstoffen und Wasserqualitäten aufgeklärt und das festigkeitssteigernde Potential dieser Strukturen eruiert werden. Für eine weitere Umsetzung in die Praxis ist es außerdem erforderlich bereits in der frühen Entwicklungsphase spezifische technologische Problemstellungen bei der Einmischung der Additive zu betrachten. Dazu gehört neben dem Aufschluss der neuen Stärkederivate mittels Kochung auch die Dispergierung mit weiteren Additiven. Ein möglicher Hinderungsgrund für den Einsatz von Stärkederivaten, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Bereiche aufweisen, also amphiphil sind, könnte eine verstärkte Schaumbildung während der Aufbereitung und des Einsatzes im Wet-End sein. Ein Wesentliches Kriterium für die technologische Umsetzbarkeit ist daher auch die wirksame Vermeidung der Schaumbildung durch technologische Lösungsansätze oder durch den Einsatz von Additiven.

2. Stand der Forschung und Entwicklung

Die Verwendung von kationischer Stärke als Trockenfestmittel bei der Papierherstellung ist die klassische Anwendung und Stand der Technik [2-4]. Das Stärkederivat wird bei der Papierherstellung in stark verdünnter und gelöster Form in die Papierfaserstoffsuspension noch vor der eigentlichen Blattbildung eingebracht. Die Adsorption an die Faser erfolgt dann über elektrostatische Wechselwirkungen mit den anionisch geladenen Fasern und Füllstoffen [2, 5]. In Folge der verstärkten Wechselwirkungen zwischen den Fasern wird so eine verbesserte Retention der Fasern und der Füllstoffe erreicht [6]. Um eine möglichst große festigkeitssteigernde Wirkung zu erzielen, werden beim Einsatz im Wet-End grundsätzlich hohe Molmassen der Stärken bevorzugt [4]. Mit abnehmender Molmasse geht die verfestigende Wirkung kationischer Stärke zurück. Ein grundlegender Nachteil der Verwendung von kationischen Stärken ist die begrenzte Menge an Stärke, die in der Masse eingebracht werden kann. Der Zusatz zu den Fasern führt zu einer Neutralisation der anionischen Ladung an den Cellulosefasern und den Füllstoffen und möglicherweise zu einer Umladung. Weitere zugesetzte kationische Stärke ist dann wirkungslos und wird über das Siebwasser abgeführt. Maximale Einsatzmengen der kationischen Massestärke liegen bei 1,2-1,5 % bzw. in extremen Fällen bei bis zu 2 % bezogen auf Trockensubstanz Faserstoff [3]. Negativ wirkt sich außerdem die heute übliche Schließung von Prozesswasserkreisläufen aus. Sie führt zu einer Anreicherung von Salzen und Störstoffen - insbesondere die hohe Salzkonzentration verringert die

Wirksamkeit kationischer Stärkederivate zusätzlich. Nicht auf dem Faservlies retendierte Stärke wird schließlich über das Siebwasser ausgetragen, im Prozesswasser metabolisiert und trägt über einen erhöhten CSB zu einer weiteren Verschlechterung der Wasserqualität bei [7, 8]. Zur Überwindung der Nachteile kationischer Stärken wurden bereits verschiedene Ansätze verfolgt. Bei der sogenannten Dual-Fahrweise werden gelöste kationische Stärke und anionische Massestärke kombiniert eingesetzt. Dabei soll eine Festigkeitssteigerung erreicht werden [9, 10]. Auch amphotere Stärken, in welchen kationische und anionische Ladungen innerhalb eines Moleküls vorliegen, sollen einen positiven Effekt auf die Stärkeretention haben [11]. In einem weiteren Ansatz werden extrudierte fragmentierte Stärken [12, 13] oder gemahlene Stärken [14] eingesetzt, welche ähnlich wie Feinstoffe über eine Art mechanische filtrative Wirkung auf dem Faservlies verbleiben und auf der Papierbahn in der Pressenpartie verkleistern sollen. Über die verstärkte Faser-Faser-Bindung sollen sie so zur Festigkeitssteigerung beitragen. In einem ähnlichen Ansatz werden Partikel durch eine nasschemische Vernetzung kationischer Stärken erzeugt. In mehreren Patenten wird von einer verstärkten Retention der vernetzten Strukturen berichtet [15-20]. Die Partikelgrößen der vernetzten Strukturen liegen, sofern angegeben, in einem Bereich von ca. $10 - 10^3 \mu\text{m}$. Im Projekt „Hydrogelstärken“ (FNR22029511 Entwicklung neuer Strukturen für Massestärken zum Einsatz in salzhaltigen Prozesswässern) [21], welches von IAP und PTS gemeinsam durchgeführt wurde, wurde dagegen gefunden, dass solche großen Strukturen zwar sehr gut auf dem Faservlies retendieren, aber spezifisch nur eine geringe Festigkeit im Papier erzeugen. Bessere Festigkeitswerte ließen sich mit Partikelstrukturen im nm- und kleineren μm -Bereich erzielen [21]. Diese wurden durch eine Fragmentierung mittels einer definierten Scherung vorvernetzter Strukturen durch einen Rotor- Stator-Mischer erzeugt. Ein anderer Lösungsansatz zur Verbesserung der Wirksamkeit von Trockenfestmitteln ist die Modifizierung von kationischen Stärkederivaten mit hydrophoben Gruppen. Solche amphiphilen Stärkemedifikate können entweder über die Einführung von amphiphilen Substituenten, wie Hydroxypropylalkyldimethylammoniumgruppen [22],[23], oder über die gleichzeitige polymeranaloge Anbindung von sowohl kationischen als auch hydrophoben Gruppen erfolgen [24]. Im ersten Fall erfolgt die Kontrolle der Amphiphilie vor allem über die Alkylkettenlänge an der kationischen Ammoniumgruppe. Im zweiten Fall können die hydrophoben und ionischen Anteile direkt über die jeweiligen Substitutionsgrade der kationischen und hydrophoben Substituenten gesteuert werden. Verschiedene höhersubstituierte amphiphile Stärkederivate (kationische Stärkebenzylether mit Gesamtsubstitutionsgraden zwischen 0,36 und 1,4) wurden u.a. mittels Eintopfsynthese hergestellt und umfangreich hinsichtlich ihres amphiphilen Verhaltens charakterisiert und ihr Einsatz als Retentionshilfsmittel zur Flockung mineralischer Füllstoffe und als Flockungshilfsmittel zur Entfernung von Mikrostickies untersucht. [25-27]. Die Benzilylierung der Stärkederivate bis zu einem Substitutionsgrad von 0,27 wirkte sich positiv auf das Adsorptionsvermögen aus. Solhage et al. beschreiben in ihrem Patent eine gegenüber einer kationischen Referenzstärke verbesserte Retentions- und Festigkeitswirkung von kationischen Stärken welche zusätzlich einen aromatischen

kationischen Substituenten enthalten [28]. Dabei kann das molare Verhältnis der aromatischen und nicht-aromatischen kationischen Substituenten zwischen 1:10 und 10:1 variieren. Für kationisch hydrophobe Derivate mit einem aliphatischen Substituenten berichteten Wielema et al. ebenfalls von einer erheblichen Steigerung der Stärkeadsorption an die Cellulosefaser [29]. Beim Einsatz dieser Derivate in der Faserstoffsuspension im Wet-End wurde außerdem im Vergleich zur kationischen Referenzstärke keine Veränderung des Zetapotenzials festgestellt. Eigene Untersuchungen im Rahmen des Projekts Hydrogelstärken stützen die Ergebnisse zur Steigerung der Stärkeadsorption. Die mit kationisch hydrophobierten Stärkederivaten hergestellten Papiere wiesen zudem eine erhebliche Steigerung des Bruchkraft-Index von 17% gegenüber Papieren, welche mit der Referenzstärke hergestellt wurden, auf [21]. Ähnlich substituierte allerdings oxidativ abgebaute kationisch hydrophobe Derivate wurden außerdem für den Einsatz in der Oberflächenleimung untersucht [30]. Dabei zeigten Järnström et al (2003) durch Kontaktwinkelmessungen, dass diese amphiphilen Strukturen einen hydrophobierenden Effekt auf die Papieroberfläche ausüben können. In der gleichen Arbeitsgruppe wurde außerdem gezeigt, dass diese Strukturen ein temperaturresponsives Verhalten aufweisen, welches sich für kleinere Konzentrationen des amphiphilen Stärkederivats in einer Aggregation in Form von Partikelstrukturen niederschlägt [31]. Ein solches assoziatives Verhalten ist auch für andere amphiphile Stärkederivate wahrscheinlich [32]. Ob die Bildung der Assoziaten einen Einfluss auf die höheren Retentionswerte der kationisch hydrophoben Stärken im Wet-End hat, oder ob dafür hydrophobe Wechselwirkungen mit den Zellstofffasern verantwortlich sind, ist nicht geklärt. Weiterhin wurde der Einfluss der Salzionen des Prozesswassers auf die Wechselwirkungen des kationisch hydrophoben Stärkederivates und der Faser noch nicht systematisch untersucht. Der Einsatz von kationisch hydrophoben Stärkederivaten zeigte in ersten eigenen Untersuchungen vielversprechende Ansätze. Es fehlt allerdings bislang die Kenntnis zur Art der Wechselwirkung mit dem Faservlies. Außerdem ist nicht bekannt, welche Strukturen für eine Wirkungsoptimierung eingesetzt werden sollten. Ansätze zur Erklärung der Adsorptionsvorgänge von kationisch hydrophobierten Stärken sind in der Scheutjens-Fleer-Adsorptionstheorie zu finden, die davon ausgeht, dass eine verstärkte Adsorption auch in hoch konzentrierten Salzlösungen durch eine Änderung des Lösungszustandes der Stärke erfolgen kann [33]. Für eine weitere zielgerichtete Strukturoptimierung hydrophob modifizierter Trockenfestmittel ist daher zunächst eine genaue Kenntnis des Adsorptionsmechanismus nötig. Die in diesem Forschungsvorhaben gesammelten Erkenntnisse sollen die vorwettbewerbliche Voraussetzung für die weitere Entwicklung eines Marktproduktes im Wet-End-Bereich bilden.

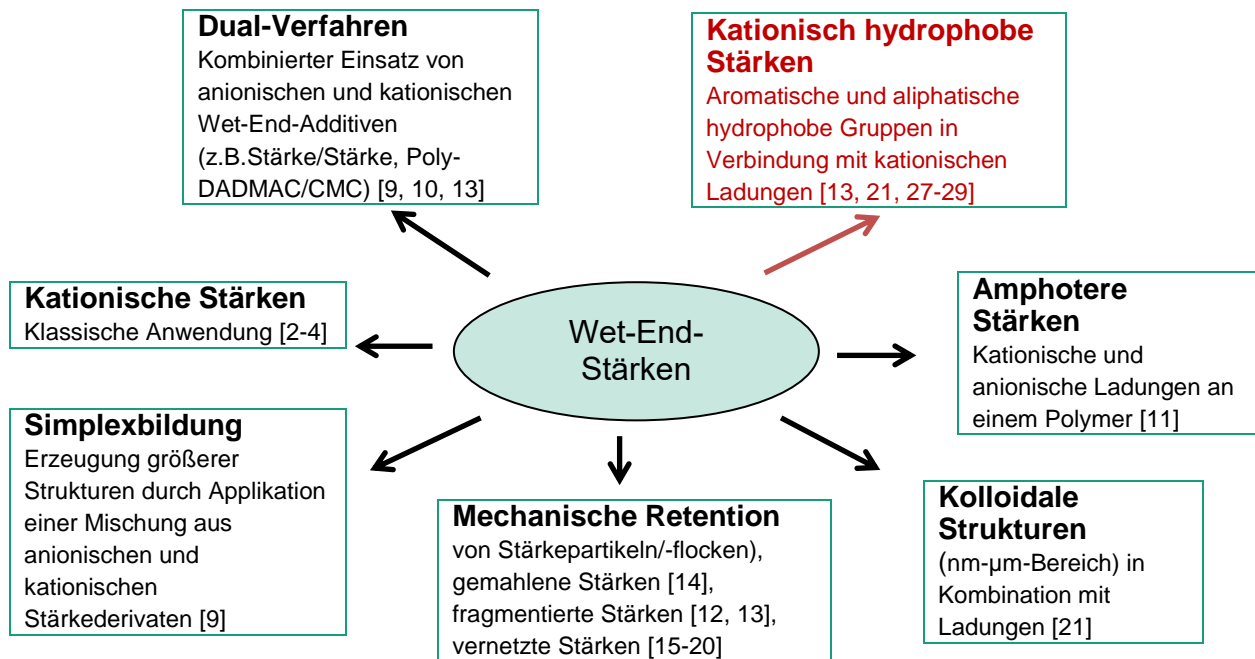


Abbildung 1: Kenntnisse über bisherige Lösungen für stärkebasierte Trockenfestmittel im Wet-End-Bereich

3. Forschungsziel

Ziel des Forschungsvorhabens war es, neue stärkebasierte Trockenfestmittel mit hydrophoben Eigenschaften für den Wet-End-Einsatz in der Papierindustrie zu entwickeln. Der Lösungsansatz dazu war die Modifizierung kationischer Stärkederivate mit hydrophoben Gruppen. Innerhalb dieses Projektes sollten diese Derivate hergestellt, auf ihre Eignung als Trockenfestmittel getestet und erste Ergebnisse aus einem Vorgängerprojekt verifiziert werden. Um eine weitere zielgerichtete Entwicklung zu ermöglichen, sollten außerdem Wirkmechanismen zur Bindung der Derivate an die Papierfasern geklärt werden. Letztlich sollten Trockenfestmittel entwickelt werden, welche auch in salzhaltigen Prozesswässern eine optimierte Retentionswirkung zeigen und gegenüber herkömmlichen stärkebasierten Trockenfestmitteln höhere Trockenfestigkeiten im Papier bewirken. Dadurch sollte der Einsatz von stärkebasierten Trockenfestmitteln auch in Papierfabriken mit einer hohen Prozesswasserbelastung wieder attraktiv werden.

Mit der konzeptuell nötigen Hydrophobierung der stärkebasierten Trockenfestmittel sollte darüber hinaus auch eine Hydrophobierungswirkung an den hergestellten Papieren eingestellt werden. Dadurch sollte perspektivisch insbesondere für Spezialpapiere eine zumindest teilweise Substitution synthetischer Hydrophobierungsmittel in der Masseleimung ermöglicht werden.

4. Gesamtverfahren

Das Forschungsvorhaben umfasste insgesamt 8 Arbeitspakete, die durch die beiden Forschungsinstitute IAP und PTS in enger Zusammenarbeit durchgeführt wurden (Abbildung 2). Dabei waren die Arbeitspakete AP1,2,3 und AP4,5 eng miteinander verzahnt. Der Entwicklungsprozess der stärkebasierten Trockenfestmittel mit ihrer umfangreichen Charakterisierung (AP1,2,3) wurde durch die Eignungstests der Produkte in der Blattbildung iterativ vorangetrieben (AP4). Anhand der Zuordnung speziell entwickelter Stärkestrukturen zu den ermittelten Suspensions- und Qualitätsparametern ließen sich Wirkmechanismen ableiten und auf spezielle Anwendungsgebiete übertragen (AP5). Im Arbeitspaket AP6 wurden vielversprechende Entwicklungsprodukte in einem größeren Maßstab (kg-Bereich) hergestellt, charakterisiert und mit den Laborchargen verglichen. Mit den im kg-Maßstab hergestellten stärkebasierten Trockenfestmitteln erfolgte im Arbeitspaket AP7 der Versuch der Validierung der erfolgreichen Laborergebnisse unter praxisnahen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden zusammengefasst und es wurden in den vorgegebenen Zeitabständen Berichte dazu erstellt (AP8).

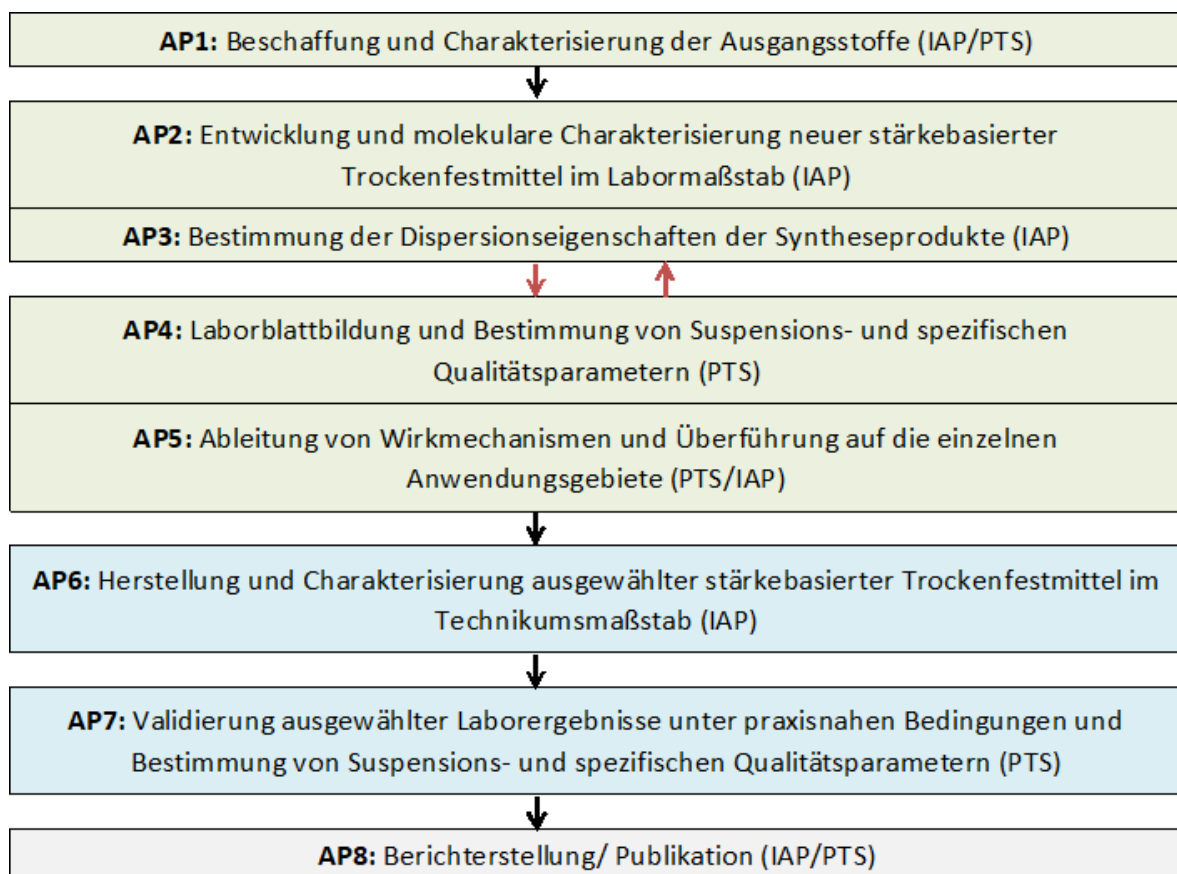


Abbildung 2: Arbeitsplan

5. Material und Methoden

5.1. Stärkeanalytik

Stärkeaufbereitung für die Laborblattbildungs- und Pilotpapiermaschinenversuche

Für die Laborblattbildungsversuche wurde die Referenzstärke in einer Haushaltsmikrowelle aufbereitet. Dabei wurden 300ml einer 2%igen Stärkeslurry bei einer maximalen Leistung von 600 Watt zum Kochen gebracht und 10 min bei 180 Watt weiter gekocht. Der entstandene Wasserverlust durch Verdunstung wurde nach dem Abkühlen der Stärkelösung wieder mit Leitungswasser aufgefüllt.

Die Aufbereitung der Entwicklungsstärken erfolgte in einem Berghof-Autoklav BR300. Aufgrund des hydrophoben Charakters der Stärken wurde zuvor das Stärkepulver in 300 ml destilliertem Wasser 3-4 h unter leichtem Rühren eindispersiert. Vor der eigentlichen Kochung wurden die 2%igen Stärkeslurries im Autoklav ca. 1 min lang mit Schutzgas (Argon) beaufschlagt. Danach wurden sie 1h bei 120°C und nochmals 20 min bei 140°C unter Rühren gekocht. Die auf ca. 70°C abgekühlten Stärkelösungen wurden 1 min mittels Ultra-Turrax geschert.

Für die Pilotpapiermaschinenversuche wurden alle zum Einsatz gekommenen Stärken im Technikums-Jetkocher der PTS aufbereitet.

Stärkeaufbereitung für GPC-MALLS, HDC-MALLS, Quellgrad und Löslichkeit und DLS

Für die molekulare Charakterisierung wurden die Proben in einem Mini-Autoklav aufgeschlossen (1h bei 120 °C und 20 min bei 150 °C) und anschließend stark geschert. Der so erzeugte Lösungszustand ist mit dem Lösungszustand nach Jetkochung vergleichbar.

Die Gelpermeationschromatographie mit Vielwinkellichtstreuung (GPC-MALLS) wurde zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der kationischen Stärken angewandt.

GPC-Anlage:

Alliance 2695 (Fa. Waters)

DRI-Detektor (Fa. Waters)

MALLS-Detektor Dawn-HELEOS (Fa. Wyatt); Wellenlänge $\lambda=658$ nm

Säulen: Säulensatz aus SUPREMA 30000, 10000 und 100

Laufmittel: 0.5 M NaNO₃

Flussrate: 0.8 mL/ min

Temperatur: 30°C

Auswertung mit Software Astra 5.3.4.14

Innerhalb des Projektes wurden amphiphile Stärken erzeugt, die mittels klassischer GPC nicht untersucht werden können. Für diese Proben wurde die hydrodynamische Chromatographie HDC-MALLS als Methode entwickelt (siehe 6.3) und zur Untersuchung der Molmassen- und Partikelgrößenverteilung im nm-Bereich angewandt.

HDC-Anlage:

PL120 von Polymer Laboratories

DRI-Detektor (Fa. Waters)

MALLS-Detektor Dawn- (Fa. Wyatt); Wellenlänge $\lambda=488$ nm und $\lambda=658$ nm

Säule: SUPREMA 100, 4 μ m Kapillare I.D. 0,25 mm

Laufmittel: 0.09 M NaNO₃

Flussrate: 0.5 mL/ min

Temperatur: 70°C

Auswertung mit Software Astra 5.3.4.14

Quellgrad und Löslichkeit

Quellgrad und Löslichkeit wurden, angepasst an die Konzentrationen beim Blattbildungsprozess, nach folgender Prozedur bestimmt: Zunächst wurde eine 2 %ige Stärkedispersion nach oben beschriebenem Verfahren im Autoklaven aufgeschlossen und anschließend 0,2 % in destilliertem Wasser oder Modellwasser verdünnt. Zur Einstellung des Sedimentationsgleichgewichts wurde die Probe für 15 min bei 9600 xg zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand durch einen 1 μ m Celluloseacetatfilter filtriert und die Löslichkeit gravimetrisch aus dem Trockengewicht des Filtrats bestimmt. Die Löslichkeit errechnet sich zusammen mit der Gesamteinwaage der Probe:

Löslicher Anteil = m (Trockengewicht Überstand) / m (Gesamteinwaage Probe)

Bei Verwendung des Modellwassers wurde der theoretische Salzgehalt der Lösung von dem bestimmten Trockengewicht abgezogen. Der Quellgrad wurde gravimetrisch aus dem Feucht- und dem Trockengewicht des Bodensatzes nach der Zentrifugation bestimmt:

Quellgrad = m (gequollene Stärke) / m (Trockengewicht Bodensatz)

Partikelgrößenbestimmung mittels Laserdiffraktometrie

LS 13 320 (Beckmann Coulter)

Laserwellenlänge: = 750 nm

Polarization Intensity Differential Scattering (PIDS) Detektor

Universal Liquid Module

Partikelgrößenbestimmung mittels DLS

Rheologische Messungen

Kinexus Pro Rotationsrheometer (Malvern)

Kegel/ Platte-Geometrie, 1°, 60 mm Durchmesser

Abstand: 0,03 mm

Temperatur: 25°C

Software: rspace, Version 1.6

Die Messung von Verkleisterungskurven erfolgte in der Druckmesszelle eines Bohlin CVO 120 Rheometers mit einer Aufheizrate von 1 K·min⁻¹ in einem Temperaturbereich von 20 – 130 °C. Je nach Stärkeart wurden 2- 5 % der Stärke in destilliertem Wasser dispergiert und die Viskosität bei einer konstanten Scherrate von 200 min⁻¹ aufgenommen.

Viskosität

Die Viskosität der Stärkedispersionen wurde mit dem Brookfield-Viskosimeter DV-I + bei 100 upm und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

Quellverhalten – DSC

Die Stärke wurde mit einem vierfachen Wasserüberschuss in der DSC-Kapsel suspendiert und in der verschlossenen Kapsel equilibriert. Anschließend wurde mit einer Rate von 10 K·min⁻¹ aufgeheizt. Die Quellungsanfangstemperatur TA, die Quellungspeaktemperatur TP und die Quellungsendtemperatur TE wurden aus den Wendepunkten und die Enthalpie aus der Peakfläche der DSC-Kurven bestimmt.

Grenzflächenspannung

Die Oberflächenspannungsmessungen der Stärkederivate erfolgten mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens zur indirekten Bestimmung der Hydrophobie der Derivate. Eingesetzt wurde ein OCA 15 von dataphysics, die Bildanalyse und -auswertung erfolgte mit dem Programm SCA20_U. Der Arbeitsmodus war der hängende Tropfen (rechts) mit der Referenzgröße von 1,65 mm auf Basis der B. Braun Injekt®-F Spritze inklusive Kanüle. Die Messtemperatur betrug 20 °C, die Umgebungsphase und die Tropfenphasen waren Luft bzw. Wasser.

Schaumverhalten

Zur Untersuchung des Schaumverhaltens wurden die im Autoklaven aufgeschlossenen Proben bei 60 °C und 25 °C mit einem Ultra Turrax in einem Messzylinder für 2 min bei 10.000 UPM geschert. Anschließend wurde das Schaum- und das Flüssigkeitsvolumen alle 5 min über einen Zeitraum von 25 min bestimmt.

Dynamische Lichtstreuung zur Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen im nm-Bereich

Alle Lösungen wurden vor der Überführung in die PMMA-Küvetten (Plastibrand®, 4 mL Makro, Schichtdicke d = 1 cm) mit einem Spritzenvorsatzfilter (5 µm Ausschlussgrenze) filtriert.

Partikelgrößenanalysengerät:

Delsa Nano-C (Fa. Beckman Coulter), Software: Delsa Nano (Version 2.31)

Versuchsparameter:

Detektionswinkel: 165°

Laser: 30 mW Laserdiode bei $\lambda=658$ nm

Equilibrierungszeit: 120 Sekunden

Temperatur: 25°C

Akkumulierte Messungen: 200

Refraktionsindex: 1,33

Viskosität: 0,89 mPa·s

Dielektrizitätskonstante: 78,3 F/m

Substitutionsgrad (DS) mittels NMR-Spektroskopie

Die DS-Werte der Derivate wurden nach Hydrolyse mit Trifluoressigsäure mittels ¹³C-NMR bestimmt. Für die quantitative Auswertung der NMR-Spektren wurden die entsprechenden Peaks integriert. In Tab. 2.1 wurde der Bereich der chemischen Verschiebung für die entsprechenden Molekülfragmente der kationischen Stärken angegeben. Da das C1-Atom der Glucose nicht substituiert werden kann und seine Linien im Spektrum gut separiert vorliegen, wurde die Fläche von C1 im Bereich zwischen 92 und 105 ppm als Bezugswert gewählt. Der Substitutionsgrad wurde aus dem –N(Alkyl)₃-Signal und aus den Signalen der Alkylkette berechnet, wobei zwischen beiden Werten Übereinstimmung gefunden wurde.

Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt bestimmt über Elementaranalyse (EA)

Der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt wurde über Verbrennungsanalyse der Proben mit nachfolgender gaschromatographischer Trennung der erhaltenen vier Komponenten N₂, CO₂, H₂O und SO₂ bestimmt. Die Detektion erfolgte mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die erhaltenen Signale wurden computergestützt ausgewertet. Der DS-Wert wurde dann über den Stickstoff-Gehalt in den Derivaten berechnet.

$$DS = \frac{162,15 * N\%}{1400 - (N\% * M_{Subst})}$$

Dabei ist N% der Stickstoffgehalt des Derivates, 162,15 die Molmasse der Anhydroglucose AGE, 1400 die Molmasse des Stickstoffs mal Faktor 100 und M_{Subst} die Molmasse des gebundenen Substituenten.

Die Bestimmung des DS über den Kohlenstoffgehalt erfolgte über eine computergestützte iterative Näherungsrechnung des Kohlenstoffgehalts bei einem theoretischen DS an den tatsächlich bestimmten Kohlenstoffgehalt.

Spezifische Ladungsmenge

Über die spezifische Ladungsmenge lassen sich Rückschlüsse zum DS-Wert der Entwicklungsstärken ziehen. Die spezifische Ladungsmenge [$\mu\text{eq/g}$] wurde über Polyelektrolyt-Titration mittels Particle Charge Detector PCD 03 der Firma Müttek GmbH ermittelt.

Konservierung der Stärkeproben

Zur molekularen Charakterisierung der Stärkelösungen am IAP wurden jeweils 2 g der 2%igen Stärkelösungen unmittelbar nach der Aufbereitung in 80°C heißem DMSO konserviert.

5.2. Faserstoffanalytik

Gesamtladung

Die Bestimmung der Carboxylgruppen im Zellstoff erfolgte nach KATZ S., BEATOSON R.P., A. M. SCALLAN

Oberflächenladung

Die zugänglichen Ladungszentren an der Faseroberfläche wurden über PCD-Titration von Poly-DADMAC im Überschuss nach L. WAGBERG, L. ÖDBERG gemessen.

Mineralstoffgehalt/Glührückstand/Asche

Die Bestimmung des Mineralstoffgehaltes erfolgte nach DIN 54 370.

SR-Wert

Der SR-Wert wurde über ein Schopper-Riegler-Messgerät bestimmt. Es misst die Entwässerung eines definierten Volumens einer wässrigen Papierfaserstoffsuspension durch ein Sieb in eine Scheidekammer.

5.3. Analytik der Wet-End-Parameter

Zetapotenzial

Mütek System Zeta Potential, SZP06

Das Messgerät analysiert die Oberflächenladung von Fasern und Füllstoffen und gibt dadurch Auskunft über das Reaktionsverhalten von Additiven.

Dynamische Entwässerung

Mütek Dynamic Filtration System, DFS-03

Zur Entwässerungsmessung wurde die Faserstoffsuspension in die Rührkammer gefüllt und nach Zugabe der chemischen Additive einer Scherung unterzogen. Beim Messvorgang wurde die Suspension auf einem Sieb filtriert und die Filtratmenge gravimetrisch über die Entwässerungszeit erfasst.

Das Entwässerungsverhalten der auf der PTS-Pilotpapiermaschine gefertigten Papiere wurde indirekt über den Feuchtegehalt der Papiere an den einzelnen Stufen der Trockenpartie gemessen.

Chemischer Sauerstoffbedarf CSB

Für die Bestimmung des CSB wurden Hach Lange Küvettentests folgender Messbereiche verwendet:

LCK 414 5 – 60 mg/L O₂
LCK 314 15 – 150 mg/L O₂
LCK 614 50 – 300 mg/L O₂
LCK 514 100 – 2.000 mg/L O₂
LCK 014 1.000 – 10.000 mg/L O₂

pH, Leitfähigkeit

Die pH-Messungen erfolgten mit WTW pH 3210 pH-Elektrode Sen Tix81, pH 0-14/ 0-100°C/ 3mol/L KCl nach DIN 53 124.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit WTW Cond 330i nach DIN EN 27 888.

Faseranalytik

Die Faserstoffsuspensionen wurden auf eine Stoffdichte von 0,3% mit Leitungswasser verdünnt und mittels Valmet-Fraktionator (FieldFlowFractionator) charakterisiert.

5.4. Laborblattbildungs- und Versuchspapiermaschinenversuche/ Eigenschaftsparameter der Papiere

Laborblattbildung

Die Laborblattbildung erfolgte nach dem Rapid-Köthen-Verfahren.

Als Faserstoffgrundlage für den Sektor der Wellpappenrohppapiere diente Testliner aus einer Papierfabrik, welcher aus einem Gemisch aus den Altpapierqualitäten 1.02 und 1.04 hergestellt wurde. Der Testliner hat einen SR-Wert von 39° und einen Mineralstoffgehalt bei 525°C von 11,4% (RP2). Die Laborblattbildung wurde für das Altpapier-Faserstoff-System mit Leitungswasser und mit Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 6000 µS/cm durchgeführt. Die Leitfähigkeit des Modellwassers wurde mit den technischen Salzen Na₂SO₄ und CaCl₂ eingestellt.

Als Faserstoffgrundlage für den Sektor der Spezialpapiere diente eine Mischung aus gemahlenem Lang-/ Kurzfasernstoff 15/85 mit einem SR-Wert von 25° (PM M7), die im PTS-Technikum hergestellt wurde.

Die Laborblattbildung für das Zellstofffaser-System wurde mit Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 2000 µS/cm durchgeführt. Die Leitfähigkeit des Modellwassers wurde mit den technischen Salzen Na₂SO₄ und CaCl₂ eingestellt.

Versuchspapiermaschinenversuche im PTS-Technikum

Faserstoff: Wellenstoff (WSt) mit einseitigem Stärkeauftrag von Smurfit Kappa, Hoya

Zerfaserung: 5% Stoffdichte, 6 kg atro WSt, 114 L Leitungswasser

Dickstoff (DiS): Verdünnung auf 2,89% Stoffdichte,
1000L Modellwasser (Zugabe von 2450 g Na₂SO₄, 1800 g CaCl₂)

Stärkeaufbereitung im Jet-Kocher: Ansatz Stärkeslurry: 7%,

Zubereitungsmenge: 15L,

Jetkochung: 130°C,

Verdünnung der gekochten Stärke auf 2%
 Dosierung der Stärke im DiS: Überführung von 2,8 kg atro WS /96,8 L MW in eine 150-L-Bütte,
 Dosierung der Stärke 1% bzw. 2% bezogen auf Faserstoff,
 Stärkeeinsatzkonzentration: 2%ig
 10 min Einwirkzeit
 Mischbütte: Überführung des Dickstoffes,
 Ergänzung mit 698,5 L Modellwasser (Zugabe von 1715g Na₂SO₄,
 1260g CaCl₂),
 Stoffdichte 0,35%
 Versuchspapiermaschine (VPM): Stoffpumpe 40 L/min,
 Geschwindigkeit 2,5 m/min,
 Zugabe von 0,08% Polyacrylamid als Retentionshilfsmittel kurz vor StA
 Presse 4 bar / 4 bar
 Trocknung 95 / 105 / 110 / 110 / 110 / 105 / 90 °C
 Proben:3 Liter StA
 Trockengehalte nach Sieb, Presse, TZ 1, 3 und 5
 Muster Aufwicklung auf Rolle
 Zuschnitt auf DIN A4, lange Seite = Maschinenrichtung

Festigkeitsparameter der Papiere

Die in Tabelle 1 angegebenen Festigkeitsparameter wurden von den im Labor bzw. im Technikum gefertigten Papieren bestimmt.

Tabelle 1:Überblick über Methoden oder Gerätevorschriften für die gemessenen Festigkeitsparameter

Parameter	Methode/ Gerätevorschrift
Flächenbezogene Masse mA [g/m ²]	DIN EN ISO 536
Berstfestigkeit Papier [kPa]	DIN EN ISO 27 58
Bruchkraft-Index [Nm/g]	DIN EN ISO 1942-2
Streifenstauchwiderstand SCT [kN/m]	DIN 54 518
Spaltarbeit Scott-Bond [J/m ²]	TAPPI T569
Glührückstand/ Mineralstoffgehalt/ Asche [%]	DIN 54 370
Blattformation	Formationsindex
Wasseraufnahme nach Cobb [g/m ²]	DIN EN ISO 535

Stärkegehalt und Stärkeretention

Der Stärkegehalt in den gefertigten Papieren wurde nach der PTS-Methode RH 23/09 durchgeführt. Diese Methode basiert auf der enzymatischen Hydrolyse der Stärke zu Glucose. Der Glucosegehalt wird quantitativ mittels spezifischen Glucosesensors bestimmt. Da diese Methode in ihrer Anwendung auf native und leicht modifizierte Stärkeprodukte begrenzt ist, wurde eine weitere Methode zur Bestimmung der Stärkeretention herangezogen. Diese Methode basiert auf der CSB-Bestimmung des aufgefangenen DFS-Filtrates.

6. Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

6.1. AP1: Beschaffung und Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Verschiedene native Stärken (Weizen, Mais, Kartoffel), ein Maisstärkedextrin sowie kationische Referenzstärken wurden von den Partnern im PbA zur Verfügung gestellt und am IAP hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung und ihres Quellverhaltens untersucht (Molmassenverteilungen, Proteinanteil, Substitutionsgrade, Verkleisterungstemperatur, Viskosität). Als Kationisierungsreagenz zur Herstellung kationisch-hydrophober Stärkeether wurden zunächst kationisch-hydrophobe Chlorhydrin–Reagenzien (QUAB®342 und Quab®426) für die Synthese ausgewählt. Die Unterschiede zwischen den Stärkearten lagen im erwarteten Bereich. Die kationischen Referenzstärken waren hochmolekular, das Dextrin war im avisierten Molmassenbereich und für die weitere Synthese geeignet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Für die Derivatisierung eingesetzte Stärken und Referenzstärke

#IAP	Code	%N	DS _{EA}	M _w aus GPC [10 ⁶ g·mol ⁻¹]	WF _G GPC [%]
4437	MS	0,07	-	47,7	92,6
4448	WS	0,04	-	35,7	100
3861	KS	0,0	-	32,2	100
4478	MDx		-	0,80	100
4455	M-k-0,05	0,52	0,05	34,1	85,1

Als Faserstoffgrundlage für die Laborblattbildungsversuche für den Spezialpapierbereich (PM M7) wurden im PTS-Technikum Papiere hergestellt, die aus einer Mischung aus gemahlenem Lang- und Kurzfasersstoff bestanden. Um die gefertigten Basispapiere reproduzierbar zu einem späteren Zeitpunkt nachstellen zu können, wurden sämtliche Parameter zur Herstellung dieser Papiere aufgenommen. Als Faserstoffgrundlage für die Anwendung im Wellpappenrohpbereich (RP2) wurde Testliner aus einer Papierfabrik verwendet. Alle Ausgangsfaserstoffe bzw.-gemische wurden auf ihre Grundeigenschaften untersucht. Die Leitfähigkeiten der Modellwässer für die Laborblattbildungsversuche wurden gemeinsam mit dem PbA festgelegt. In der nachfolgenden Tabelle sind wesentliche Herstellungsparameter sowie Grundeigenschaften der Basispapiere dargestellt. Auf die Bestimmung der Gesamt- und Oberflächenladung der altpapierhaltigen Faserstoffgrundlage RP2 wurde aufgrund des hohen Füllstoffanteils (Asche) verzichtet.

Tabelle 3: Übersicht über Herstellung und Grundeigenschaften der Basispapiere für die Laborblattbildung

Bezeichnung	Faserstoff	Garnitur	Schnittwinkel	Spez. Mahlkantenbelastung	Spez. Mahlenergie	SR	OFL	GL	WRV	Asche 525°C	Asche 900°C
				Ws/m	kWh/t	SR	µeq/g	µeq/g	%	%	%
PM M7	85% Fibria / 15 % Stendal ECF	LF M	40	0,5	50	25	27,6	57,3	107,26	-	-
RP2	Altpapier 1.02 / 1.04	-	-	-	-	39	-	-	-	11,37	6,69

6.2. AP2: Entwicklung und molekulare Charakterisierung neuer stärkebasierter Trockenfestmittel im Labormaßstab

Kationisch hydrophobe Stärkeether wurden durch Umsetzung mit entsprechenden Chlorhydrinderivaten in alkalischem Milieu umgesetzt. Die Reaktionseffizienz wurde hinsichtlich eingesetzter Feststoffgehalte, dem Einsatz eines Quellungsinhibitors und der Temperatur bei Synthesen im Labormaßstab optimiert. Als Rohstoffe wurden Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke und ein Maisstärkedextrin eingesetzt. Die Produkte wurden hinsichtlich ihres Substitutionsgrades mittels Elementaranalyse über den Kohlenstoff- und Stickstoffanteil sowie mittels NMR analysiert. Es wurden Produkte mit Variation der Substituenten (Stärkeether aus Quab342 und Quab426) mit Substitutionsgraden in einem Bereich von 0,01 bis 0,70 hergestellt und für die weitere Untersuchung am IAP und an der PTS zur Verfügung gestellt. Höher substituierte Produkte wiesen nur eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser auf und wurden daher nicht in weitere Betrachtungen einbezogen. Eine Auswahl der synthetisierten Produkte mit Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Substitutionsgrades ist in Tabelle 4 dargestellt.

Mit Ausnahme der Produkte auf Basis KS und WS wurden alle dargestellten Produkte bei 40 °C im Slurryverfahren mit 30 % Feststoffgehalt hergestellt. Die Aktivierung der Stärke erfolgte mit 0,15 mol NaOH pro mol Anhydroglucoseeinheit (AGE). Zur Aktivierung des Chlorhydrinreagenzes wurde jeweils eine zum Reagenzeinsatz äquimolare Menge NaOH zusätzlich dosiert. Als Quellungsinhibitor diente Na₂SO₄, welches in einer Menge von 0,5 mol pro AGE zugegeben wurde. Nach der Reaktion wurde das Produkt mit Wasser und Ethanol salzfrei gewaschen und eventuell vorhandenes Restreagenz wurde entfernt. Unter den beschriebenen Bedingungen gelang die Umsetzung mit hohen Reagenzausbeuten im Bereich 80-100 % (DS / mol Reagenz / AGE*100). Die verschiedenen Methoden lieferten vergleichbare Ergebnisse, wobei die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie tendenziell etwas niedrigere Werte zeigen. Grundsätzlich wurde angenommen, dass bei den untersuchten niedrigen Substitutionsgraden nur sehr wenig oder keine weitere Reaktion an der Hydroxylgruppe des Substituenten auftritt (d.h. der molare Substitutionsgrad, welcher mit den gewählten Methoden direkt bestimmt wird, entspricht dem Substitutionsgrad DS). Eine Kontrolle über ¹³C-NMR Messungen, welche über einen Vergleich der charakteristischen Signale

der substituierten Glucose-Kohlenstoffatome mit den charakteristischen Signalen der Kohlenstoffatome des Substituenten einen Vergleich des MS mit dem tatsächlichen DS zulässt, bestätigte diese Annahme (MS 0,10 gegenüber DS 0,09 – nicht gezeigt).

Die Proben auf Basis Kartoffel- und Weizenstärke quellen unter den gegebenen Bedingungen bereits während der Reaktion. Bei einer Verringerung des Feststoffgehalts auf 20 % blieben die Proben weiterhin rührfähig, allerdings sinkt die Reagenzausbeute deutlich (vgl. Tabelle 4). Bei Reduktion der Reaktionstemperatur auf 30 °C und Erhöhung des Gehalts an Na₂SO₄ auf 0,6 mol / mol AGE werden nach 20 h dagegen hohe Reagenzausbeuten erhalten (vgl. KS-Q342-0,11 oder WS-Q342-0,13)

Tabelle 4: Auswahl innerhalb des Projekts hergestellter Proben. Synthese aus verschiedenen Ausgangsstärken (MS Maisstärke, MDx Maisstärkedextrin, KS Kartoffelstärke, WS Weizenstärke) mit den Reagenzien Quab 342 und Quab 426. Darstellung der mit den verschiedenen Methoden ermittelten DS-Werte und der Reagenzausbeute, errechnet aus der eingesetzten Reagenzmenge und dem über Elementaranalyse bestimmten Stickstoffanteil.

Code	Probe	Stärke	Reagenz Quab-	Mol Reagenz / AGE	DS _{NMR1H}	DS _{EA,N}	DS _{EA,C}	Reagenzausbeute (EA,N)
								[%]
MW-19-003	MS-Q426-0,04-2	MS	426	0,04	0,034	0,04	0,05	100
MW-19-005	MS-Q426-0,07	MS	426	0,10	n.b.	0,08	0,8	77
MW-19-006	MS-Q426-0,16	MS	426	0,20	0,127	0,16	0,16	80
MW-19-012	MS-Q342-0,05	MS	342	0,05	0,042	0,06	0,05	93
MW-19-013	MS-Q342-0,08	MS	342	0,10	0,073	0,10	0,08	98
MW-19-014	MS-Q342-0,16	MS	342	0,20	0,185	0,17	0,16	87
MW-19-050	MDx1-Q342-0,04	MDx	342	0,04	n.b.	0,04		92
MW-19-051	MDx1-Q342-0,08	MDx	342	0,10	n.b.	0,08	0,09	83
MW-19-052	MDx1-Q342-0,11	MDx	342	0,20	n.b.	0,15	0,06	73
MW-19-053	MDx1-Q342-0,36	MDx	342	0,5	n.b.	0,36	0,36	72
MW-19-046	MDx1-Q426-0,03	MDx	426	0,04	n.b.	0,03	0,03	75
MW-19-047	MDx1-Q426-0,07	MDx	426	0,10	n.b.	0,07	0,08	68
MW-19-048	MDx1-Q426-0,15	MDx	426	0,20	n.b.	0,15	0,16	76
MW-19-049	MDx1-Q426-0,40	MDx	426	0,5	n.b.	0,40	0,36	81
NCS-20-22*	KS-Q342-0,02	KS	342	0,05	n.b.	0,02	0,02	38
NCS-20-23*	KS-Q342-0,03	KS	342	0,10	0,020	0,04	0,03	39
MN-20-23	KS-Q342-0,11	KS	342	0,12	n.b.	0,11	0,10	92
NCS-20-24*	WS-Q342-0,02	WS	342	0,05	n.b.	0,02	0,02	37
NCS-20-25*	WS-Q342-0,03	WS	342	0,10	0,024	0,04	0,03	39
MN-20-21	WS-Q342-0,13	WS	342	0,12	n.b.	0,13	0,11	106

6.3. AP3: Bestimmung der Dispersionseigenschaften der Syntheseprodukte

Die Verkleisterungskurven der Produkte wurden in einem Rotationsrheometer mit Druckmesszelle aufgenommen. Die Viskositäten und das Fließverhalten der gekochten Proben wurden dann in einem Oszillationsrheometer im Rotationsmodus bestimmt. Alle Produkte wurden für die weitere Untersuchung der Dispersionseigenschaften in einem kombinierten Prozess aus Druckkochung und Scherung im Labor aufgeschlossen, um unter diesen Bedingungen eine Jetkochung zu simulieren. Die Molmassen nach der

Kochung wurden mittels hydrodynamischer Chromatographie HDC-MALLS in DMSO bestimmt. Die Entwicklung der Methode HDC war nötig, da eine Molmassenbestimmung aufgrund der starken Wechselwirkung der amphiphilen Produkte mit verschiedenem Säulenmaterial mittels klassischer GPC nicht möglich war.

Die mittels Autoklavenaufschluss und Scherbehandlung hergestellten Dispersionen wurden zusätzlich bezüglich ihrer Grenzflächenspannung im Tensiometer und ihrer Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung charakterisiert. Zusätzlich wurden die Proben in der Zentrifuge fraktioniert, die Löslichkeit der Proben über gravimetrische Methoden, sowie der kleinpartikuläre Anteil mittels DLS bestimmt. Die Untersuchungen wurden in destilliertem Wasser und in Modellwasser durchgeführt (Modellwasser wie im PbA festgelegt sowie NaCl-Lösung).

Abbildung 3 zeigt exemplarisch die Heizkurven von Maisstärkederivaten aus den Quab®-Reagenzien Quab342 und Quab426 mit unterschiedlichen Substitutionsgraden. Außerdem dargestellt die Verkleisterungstemperatur (Temperatur bei Einsetzen der Quellung) der verschiedenen Proben. Gegenüber einer unmodifizierten Maisstärke (Verkleisterungstemperatur 82,7 °C) verschiebt sich die Verkleisterungstemperatur bei Modifikation mit dem Reagenz Quab342, ähnlich wie bei einer Modifikation mit dem üblicherweise eingesetzten Reagenz Quab188, etwas zu tieferen Temperaturen, während sich die Verkleisterungstemperatur bei Modifikation mit dem längerkettigen Reagenz Quab426 nur leicht zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei den Produkten auf Basis des Quab342 sind dazu die Viskositäten bereits nach dem Eindispersieren bei Raumtemperatur gegenüber den Produkten auf Basis Quab426 leicht erhöht. Bei der Verkleisterungskurve zeigt sich zudem ein zusätzlicher Anstieg im Bereich von ca. 65 °C. Dieser findet sich wiederkehrend bei allen Produkten aus Quab342. Es wird angenommen, dass dieser zusätzliche Anstieg aus einem Schmelzen der C12-Alkylketten resultiert. In der Tat zeigt sich in DSC-Messungen ein zusätzliches thermisches Ereignis bei diesen Temperaturen (nicht gezeigt).

Betrachtet man die Abkühlkurven der Produkte (Abbildung 4) fällt auf, dass die Produkte aus Quab426 mit zunehmendem Substitutionsgrad eher geringere Viskositäten ausbilden, während die Produkte aus Quab342 einen deutlichen Verdickungseffekt beim Abkühlen aufweisen. Es wird angenommen, dass die beobachteten Effekte durch die unterschiedliche Hydrophobie der mit den unterschiedlichen Reagenzien hergestellten Derivate zustande kommen. Die Produkte aus dem langkettigen Quab426 sind etwas hydrophober als die Produkte aus dem Quab342. Die lange hydrophobe Alkylkette behindert eine Benetzung und Hydratisierung der modifizierten Stärke und die Quellung findet erst bei höheren Temperaturen statt. Die Hydrophobie der C12 –Kette bei Quab342 wird dagegen noch durch die zusätzliche kationische Ladung bei der Modifizierung ausgeglichen und die Quellung kann leichter stattfinden als beim unmodifizierten Stärkekorn. Nach der Verkleisterung wirkt sich die stärkere Hydrophobie bei den Produkten auf Basis des Quab426 vermutlich in der Ausbildung von kompakteren Strukturen und damit einer geringeren Viskosität aus.

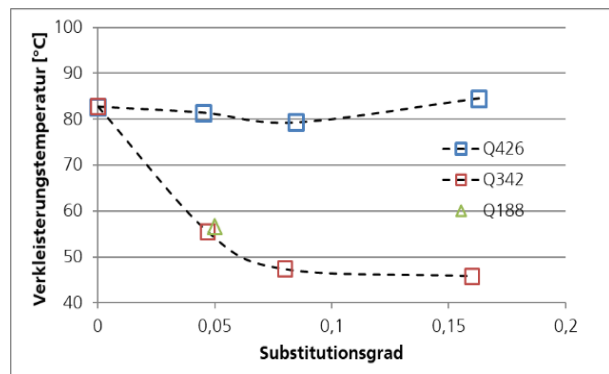
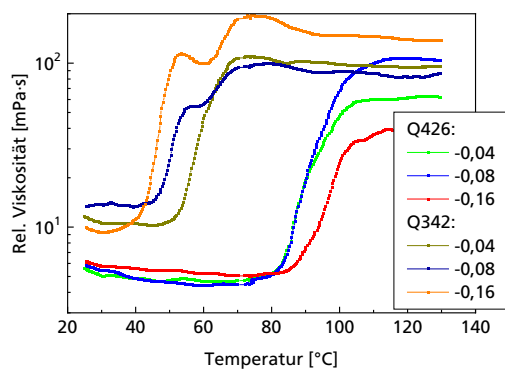


Abbildung 3: Links: Bestimmung der Viskosität von 3% igen Dispersionen von Maisstärkederivaten aus Quab 342 und Quab426 bei steigender Temperatur. Rechts: Verkleisterungstemperatur (Start des Viskositätsanstiegs) in Abhängigkeit des DS und der Substituenten.

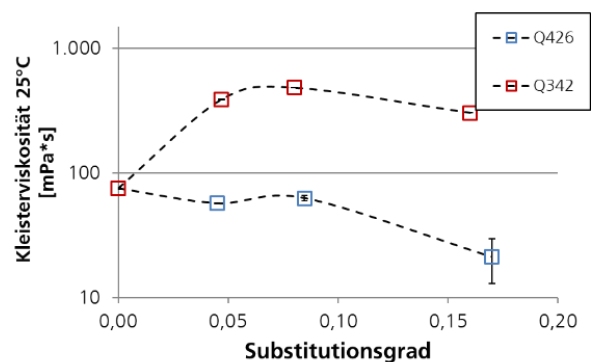
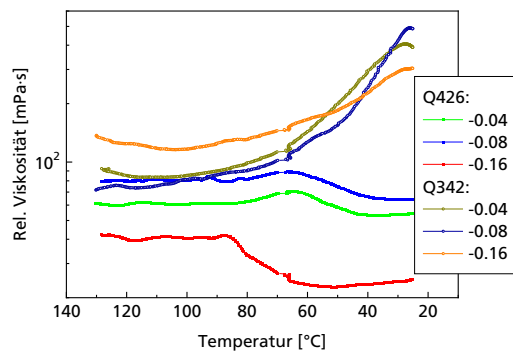


Abbildung 4: Links: Bestimmung der Viskosität von 3% igen Dispersionen von Maisstärkederivaten aus Quab 342 und Quab 426 beim Kühlen nach erfolgter Verkleisterung. Rechts: Kleisterviskosität nach Kühlen auf 25°C in Abhängigkeit des DS und der Substituenten.

Abbildung 5 zeigt die Intensitätsverteilung der Partikelgrößen einiger Stärkederivate aus Maisstärke und Maisstärkedextrin nach Aufschluss mit Druckkochung und Scherung. Die Proben wurden nach dem Aufschluss bis zu einer für die Lichtbeugungsmethode optimalen Konzentration verdünnt. Bei der hier eingesetzten Methode der Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugung werden große Partikel deutlich stärker gewichtet als kleine Partikel. Zu erkennen ist dennoch, dass größere Partikel vor Allem bei den Stärkederivaten auf Basis der hochmolekularen Maisstärken auftreten. Bei den Produkten auf Basis des Maisstärkedextrins werden vor Allem kleinere Partikel < 10 µm detektiert.

Mittels dynamischer Lichtstreuung DLS können vor allem kleinere Strukturen < 1 µm detektiert werden. Um den kleinpartikulären Anteil bestimmen zu können, wurden die Proben nach dem Aufschluss zunächst in einer Zentrifuge fraktioniert und der mittlere Partikeldurchmesser im löslichen Überstand bestimmt. In Abbildung 6 sind exemplarisch die mittels DLS bestimmten temperaturabhängigen Partikeldurchmesser einiger Proben auf Basis von Maisstärke dargestellt. Ebenso die entsprechenden Partikeldurchmesser bei 20 °C. Durch die Vorfractionierung mittels Zentrifugation

werden größere Strukturen, welche mittels DLS nicht aufgelöst werden könnten, abgetrennt. Für Proben aus Quab426 wurden bei ähnlichen DS-Werten eher größere Partikel als für Proben aus Quab342 detektiert. Mit steigendem DS-Wert werden größere Partikeldurchmesser gemessen. Bei den Proben aus Quab342 werden ähnlich wie bei den Verkleisterungskurven bei ca. 65 °C Stufen in der Darstellung der Partikelgrößen über die Temperatur sichtbar. Die Proben haben anders als bei der Verkleisterung hier bereits eine Druckkochung und Fraktionierung erfahren. Dennoch ist es denkbar, dass ein ähnlicher Effekt wie bei den Verkleisterungskurven, d.h. eine Art „Aufschmelzen“ von miteinander wechselwirkenden Alkylketten, der Erhöhung des Partikeldurchmessers zugrunde liegt.

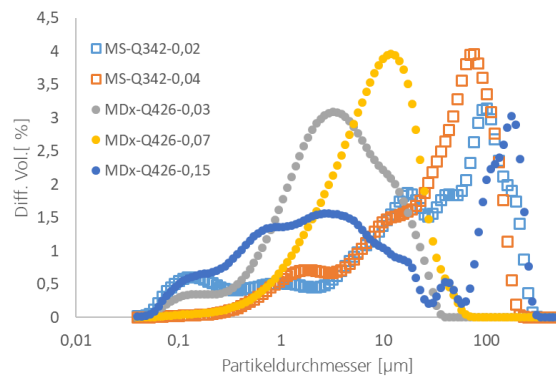


Abbildung 5: Mittels Laserdiffraktometer bestimmte Partikelgrößenverteilung verschiedener kationisch-hydrophober Stärkederivate nach Aufschluss im Autoklaven mit anschließender Scherbehandlung.

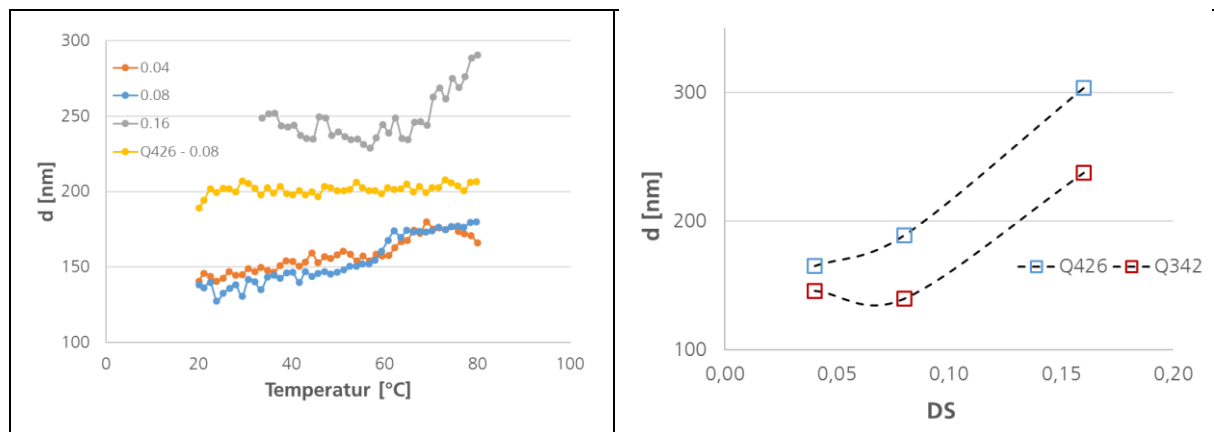


Abbildung 6: Links: Mittels DLS bestimmte Partikelgrößen der kationisch-hydrophoben Stärkederivate nach Fraktionierung beim Aufheizen von 20 °C auf 80 °C. Rechts: Partikelgrößen verschiedener kationisch-hydrophober Stärkederivate mit unterschiedlichem DS bei 20 °C.

Die Amphiphilie der Proben wurde über die Aufnahme der Oberflächenspannung der Lösungen bei 0,1 % und 1 % in destilliertem Wasser und Modellwasser bestimmt. Die Messung erfolgte über die Methode des hängenden Tropfens, wobei die Proben nach dem Aufschluss direkt verdünnt und vermessen wurden. Die Aufnahme der Oberflächenspannung erfolgte über 20 min. In Abbildung 7 dargestellt ist die

Oberflächenspannung verschiedener Proben nach 20 min bei einer Konzentration von 0,1 % in Modellwasser. Die Oberflächenspannung unterscheidet sich demnach zwischen den verschiedenen Derivaten bei gleichem Substitutionsgrad nicht wesentlich und ist hauptsächlich vom Substitutionsgrad abhängig. Die Derivate sind allerdings deutlich grenzflächenaktiv, was sich auch in der starken Neigung zur Schaumbildung widerspiegelt.

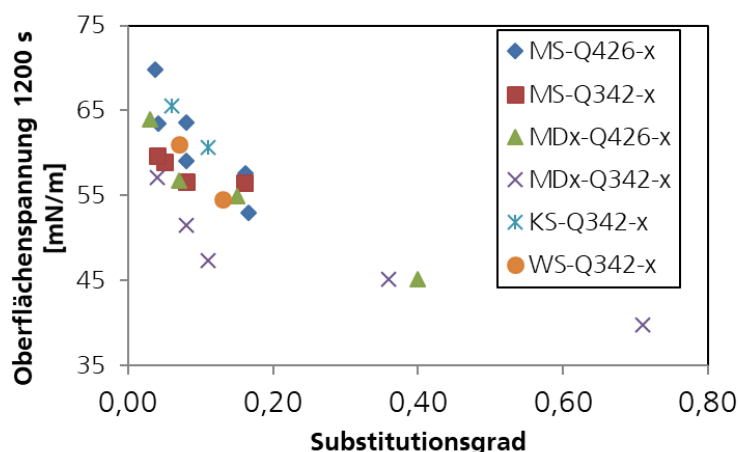


Abbildung 7: Oberflächenspannung nach 20 min bei 0,1%-igen Lösungen in Modellwasser mit 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die über die Oberflächenspannung gezeigte bestimmte Amphiphilie der Stärkederivate wirkte sich vermutlich auch störend bei der Bestimmung der Molmassen mittels GPC-MALLS aus. Die Proben zeigten sowohl im wässrigen Eluenten als auch in DMSO nur sehr geringe bis keine Wiederfindung, was für eine starke Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial spricht. Um dennoch eine Molmassenverteilung der Proben bestimmen zu können, wurde mit der HDC-MALLS eine neue Methode zur Bestimmung der Stärkederivate etabliert. Die Trennung erfolgt in diesem Fall über eine lange Kapillare, die Abtrennung des Lösungsmittelpeaks über eine kurze Vorsäule. Die genauen Bedingungen sind weiter oben benannt. Zur Bestimmung der Wirksamkeit der Trennung und Genauigkeit der Methode, wurde die kationische Referenzstärke IAP 4455 sowohl mit der GPC-MALLS als auch mit der HDC-MALLS vermessen (Abbildung 8). Die HDC zeigt eine etwas schlechtere Auftrennung, die ermittelte mittlere Molmasse M_w aus der HDC-MALLS entspricht aber dem in der GPC-MALLS bestimmten Wert, was die Möglichkeit der Anwendbarkeit der Methode für die Bestimmung von Molmassenverteilungen von kationischen Stärken zeigt. In Abbildung 9 sind die mittels HDC-MALLS aufgenommenen Molmassenverteilungen von Proben auf Basis des Maisstärkedextrins und der nativen Maisstärke mit unterschiedlichen DS-Werten dargestellt. Die Messung gelang bei Wiederfindungsraten von 49-100 %, wobei mit steigendem DS die Wiederfindungsrate abnimmt. Die Proben aus der nativen Maisstärke zeigen generell etwas niedrigere Wiederfindungsraten. Die Molmassen der Stärkederivate aus dem Dextrin entsprechen in etwa der Ausgangsstärke (M_w (MDx) = 800 kg/mol). Die ermittelten Molmassen der Produkte aus der nativen Maisstärke sind dagegen deutlich höher als die der Ausgangsstärke (M_w (MS) = 47700 kg / mol). Hier

ist davon auszugehen, dass die ermittelten Massen aus Agglomeraten stammen, es sich also eher um Partikelmassen handelt. Die Partikelmassen steigen mit zunehmendem Substitutionsgrad, was für eine stärkere Agglomeration der Stärken durch die hydrophoben Wechselwirkungen der Substituenten sprechen kann. Interessanterweise zeigen dagegen Produkte aus dem länger-kettigen Quab426 nicht diese hohen Partikelmassen (Abbildung 10). Die Wiederfindung dieser Produkte ist bei gleichem Substitutionsgrad geringer als bei den Produkten auf Basis Quab342. In Verbindung mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche, ist anzunehmen, dass bei diesen Produkten eher größere Aggregate gebildet werden und diese vor der Messung abfiltriert werden und diese mit der Methode nicht erfasst werden.

Die Methode erlaubt allerdings grundsätzlich einen guten Einblick in die molekulare Struktur der amphiphilen Derivate. In Abbildung 10 sind beispielhaft Molmassenverteilungen eines Produkts aus verschiedenen Aufschlussversuchen gezeigt. Während die mittels Druckkochung ohne Schutzgas (oSG) aufgeschlossenen Produkte einen deutlichen Molmassenabbau aufweisen, zeigen die unter Schutzgas gekochten Stärken (mSG) hohe Partikelmassen und keine Anzeichen eines Abbaus. Letztlich erlaubt die HDC-MALLS also eine Aussage über die Molmasse der amphiphilen Produkte und über die Betrachtung der Partikelmasse und der Wiederfindung über deren Lösungszustand.

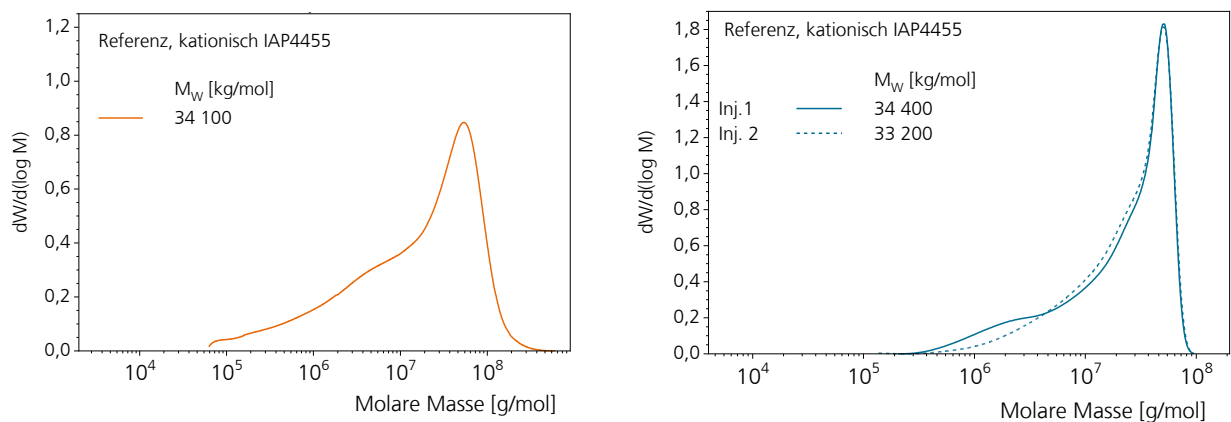


Abbildung 8: Links: Molmassenverteilung der kationischen Referenzstärke bestimmt mit GPC-MALLS. Rechts: Molmassenverteilung der kationischen Referenzstärke bestimmt mit HDC-MALLS.

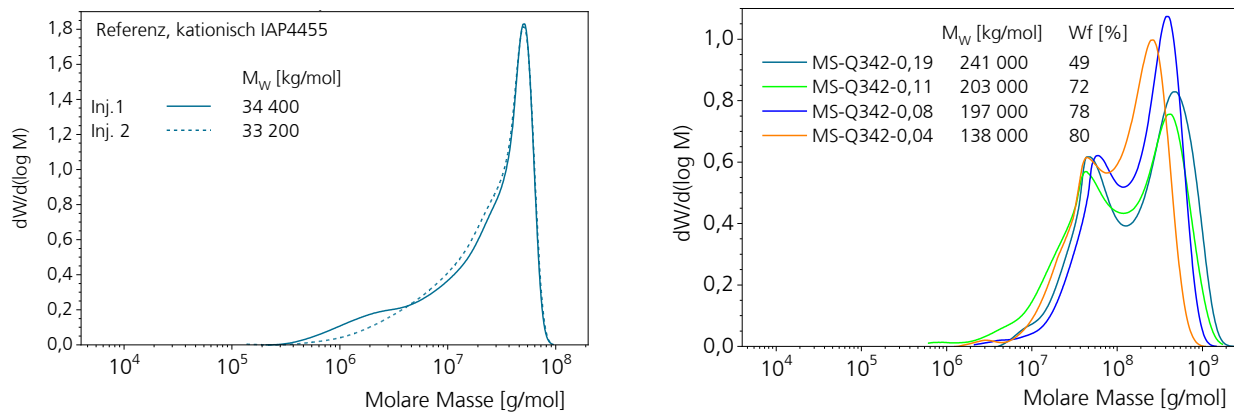


Abbildung 9: Links: Molmassenverteilung der kationisch – hydrophoben Derivate auf Basis von Maisstärkeextrin. Rechts: Molmassen- bzw. Partikelgrößenverteilung der kationisch – hydrophoben Derivate auf Basis von nativer Maisstärke und Quab 342 bestimmt mit HDC-MALLS.

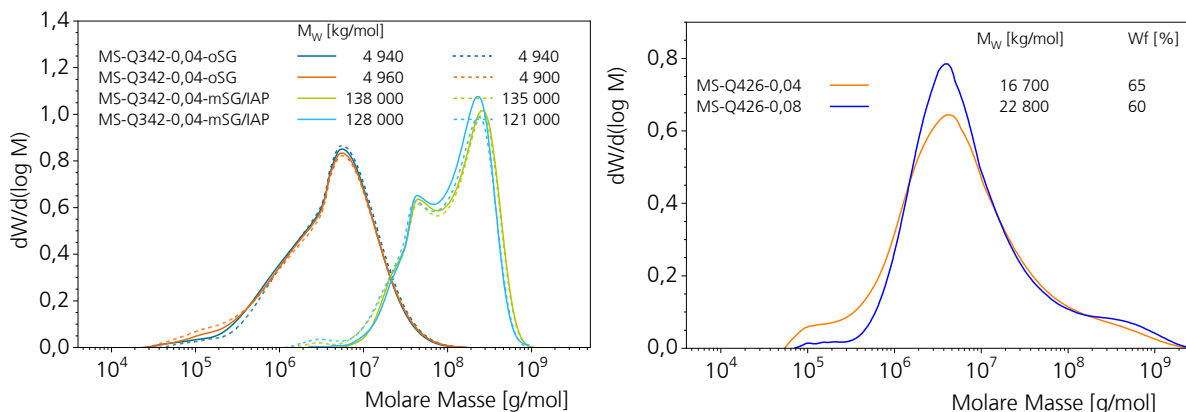


Abbildung 10: Links: Molmassen- bzw. Partikelgrößenverteilung der Probe MS-Q342-0,04 nach verschiedener Prozessführung für den Aufschluss. Rechts: Molmassen- bzw. Partikelgrößenverteilung der kationisch – hydrophoben Derivate auf Basis von nativer Maisstärke und Quab 426 bestimmt mit HDC-MALLS.

6.4. AP4: Laborblattbildung und Bestimmung von Suspensions- und spezifischen Qualitätsparametern

6.4.1. Laborversuche für den Wellpappenrohpapiersektor-RP2

Die Wirkung der stärkebasierten Entwicklungsprodukte wurde im Labor anhand der sich einstellenden Suspensionseigenschaften bei Zumischung zu den verschiedenen Faserstoff- und Modellwassersystemen bewertet. Dabei hat man sich als erstes auf die Anwendung im Wellpappenrohpapiersektor mit hoch belastetem Prozesswasser konzentriert. Als Faserstoffbasis wurde Testliner (RP2) verwendet, der mit dem jeweiligen Wassersystem im Desintegrator für 10 min zerfasert wurde. Die Faserstoffsuspension wurde anschließend mit dem jeweiligen Wassersystem im Aufschlagverteilergerät (AVG) auf eine Stoffdichte von 4 g/ L verdünnt. Die vom IAP

gelieferten Entwicklungsstärken auf Basis von Mais-, Kartoffel- und Maisstärke wurden an der PTS in einem Autoklav aufgeschlossen. Die Referenzstärke, eine kationische Maisstärke mit einem DS von 0,05, sowie die vom IAP modifizierten Dextrinprodukte wurden in einer Haushaltsmikrowelle aufbereitet und anschließend für 1 min im Ultra-Turrax geschert. Es wurden jeweils 2%ige Stärkedispersionen hergestellt und charakterisiert. Die Stärkezugabe von 1% und 4% zum Faserstoff erfolgte im AVG. Die Einwirkzeit betrug 5 min. Von den verschiedenen Faserstoff-Stärke-Suspensionen wurden am Haake-Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Die entstandenen Papiere wurden nach Klimatisierung auf ihre spezifischen Festigkeitseigenschaften untersucht, der Mineralstoffgehalt (Asche) bestimmt und in Relation zur Festigkeitssteigerung gebracht. Die teilweise hydrophobierende Wirkung wurde durch Cobb60 ermittelt. Parallel zur Blattbildung wurden die Suspensionseigenschaften, wie Zetapotenzial, Entwässerungsverhalten und Morphologie (FFF) der Faserstoff-Stärke-Gemische aufgenommen. Um Rückschlüsse auf die Adsorption an die Faser bzw. auf die Stärkeretention zu erhalten, wurde der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) zum einen vom Filtrat der definiert entwässerten Faserstoffsuspension und zum anderen von der jeweils eingesetzten Stärkedispersion bestimmt und ins Verhältnis gesetzt. Einen Überblick über die RP2-Laborblattbildung und Analytik gibt die folgende Abbildung 11.

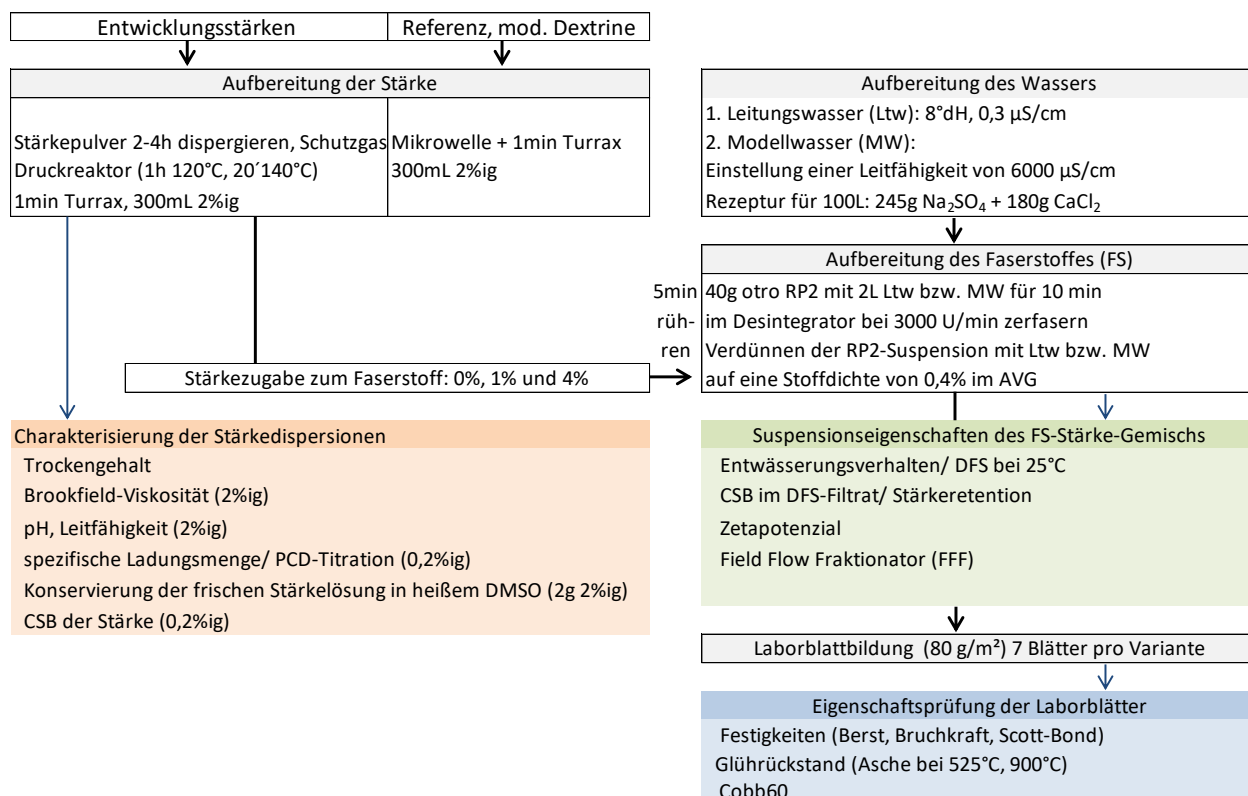


Abbildung 11: Arbeitsplan für die Laborversuche mit dem Wellpappenrohpapier-Faserstoffsystem

Im Bereich der Herstellung von Wellpappenrohpapieren sind aufgrund des meist zu 100%igen Einsatzes von Altpapier und der zunehmenden Schließung der

Prozesswasserkreisläufe die Leitfähigkeiten der Prozesswässer sehr hoch. Für die Laborversuche wurde deshalb mit Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gearbeitet. Der Focus für die Anwendung im Wellpappenrohpbereich lag in der Entwicklung von kationisch hydrophoben Stärkederivaten, die im hochbelasteten System hohe Retentionen zeigen und zu deutlichen Festigkeitssteigerungen führen.

Löslichkeitsuntersuchungen der im Autoklav aufgeschlossenen Maisstärkederivate (Abbildung 12) zeigen je nach verwendetem Quab-Reagenz deutliche Unterschiede. Die längerkettigen Q426-Derivate sind im Gegensatz zu den Q342-Produkten schon bei niedriger Modifizierung geringer löslich, ausgedrückt durch einen hohen Anteil an Bodensatz. Die Löslichkeit sinkt mit steigendem DS (siehe auch Abschnitt 6.5.1). Erfahrungen aus vorhergehenden Projekten besagen, dass für eine festigkeitssteigernde Wirkung im wet-end u.a. ein guter Lösungszustand der Stärken notwendig ist, d.h. ein hoher Anteil an kolloidal dispers gelöster Stärke (blau) und gleichzeitig an partikulärer Stärke (Rest, grün). Um diesen Lösungszustand auch für die längerkettigen MS-Q426-Produkte zu erhalten, wurden Aufbereitungsversuche im niedrigen DS-Bereich mit anschließender Blattbildung und Charakterisierung durchgeführt, allerdings nur mit geringem Erfolg. Daraufhin wurde statt nativer Maisstärke Maisstärkedextrin als Basis für die Q342- und Q426-Derivatisierung verwendet. Diese Entwicklungsprodukte lassen sich durch einfache Kochung in der Mikrowelle in einen guten Lösungszustand überführen, retendieren gut an der Faser aber bewirken aufgrund der deutlich geringeren Molmasse der Maisdextrinderivate schlechtere Festigkeiten im Papier im Vergleich zur Referenzstärke. Beispielgebend sind in Abbildung 13 die Festigkeitsentwicklung im Papier und Stärkeretention bei Zugabe von MDx1-Q426-Produkten im Vergleich zur Referenz dargestellt. Mit steigendem Substitutionsgrad vergrößert sich der Festigkeitsverlust.

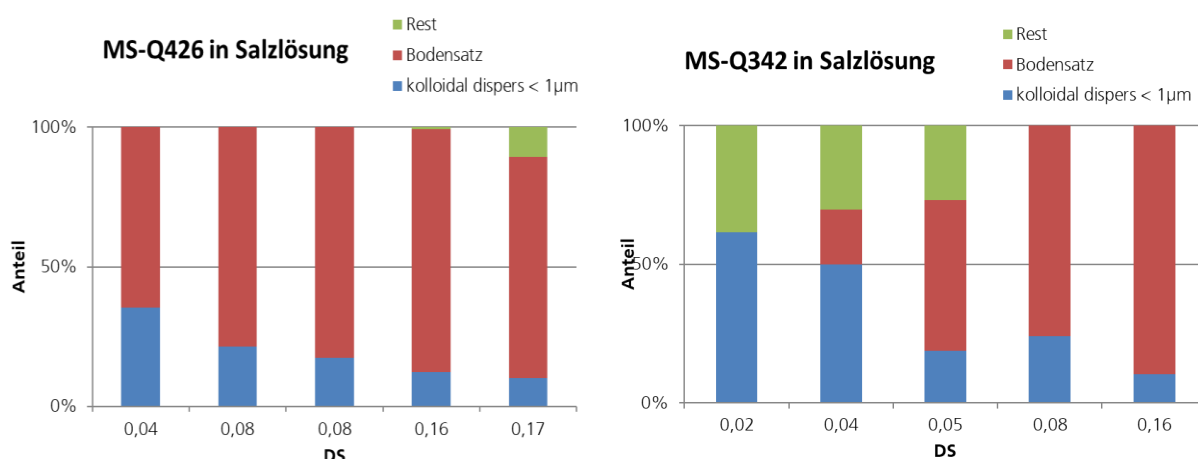


Abbildung 12: Links: Löslichkeit und Anteil Bodensatz der aufgeschlossenen MS-Q426-Dispersionen nach Zentrifugation mit 0,1 M NaCl-Lösung. Rechts: Löslichkeit und Anteil Bodensatz der aufgeschlossenen MS-Q342-Dispersionen nach Zentrifugation mit 0,1 M NaCl-Lösung

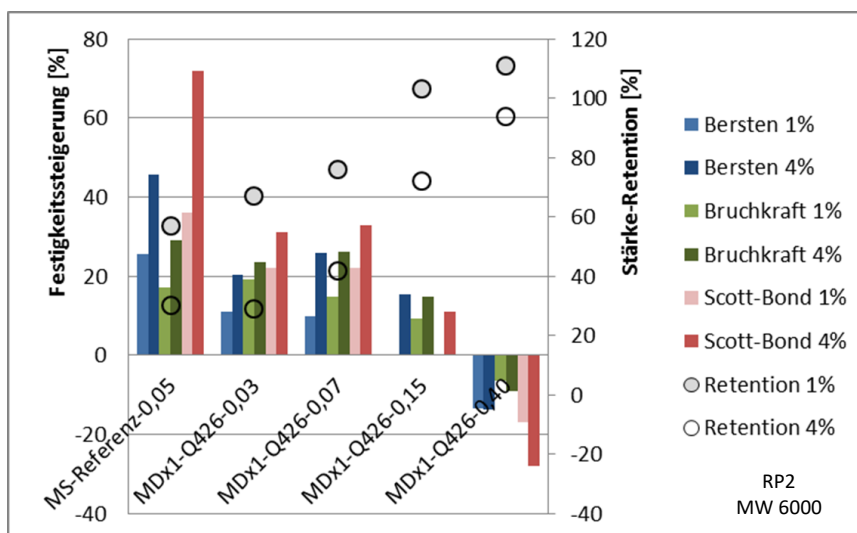


Abbildung 13: Festigkeitsentwicklung im Papier und Stärke-Retention bei 1%iger und 4%iger Zugabe von verschiedenen MDx-Q426-Produkten zum Faserstoff im Vergleich zur Referenz

Mit Hilfe eines DFS-Messgerätes wurde das Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspensionen mit Zugabe verschiedener Entwicklungsprodukte beurteilt. In Abbildung 14 ist das Entwässerungsverhalten einiger Faserstoffsuspensionen dargestellt. Die horizontal gestrichelte Linie gibt dabei die Filtratmasse nach 30s Entwässerungszeit für eine Faserstoffsuspension ohne Stärkezusatz an. Anhand der Abbildung 14 lässt sich aussagen, dass die Zugabe von MS-Q342-Derivaten die Entwässerung der Faserstoffsuspensionen beschleunigt. Es lässt sich vermuten, dass sich ein Maximum hinsichtlich Entwässerungsbeschleunigung im DS-Bereich zwischen 0,04 – 0,05 einstellt. Die Faserstoffsuspensionen mit Zugabe von verschiedenen aufgeschlossenen MS-Q426-Derivaten verzögern leicht die Entwässerung, ebenso die Referenzzugabe.

Exemplarisch für alle untersuchten Entwicklungsprodukte ist in der Abbildung 15 das Zetapotenzial der Faserstoffsuspensionen in Modellwasser und in Leitungswasser dargestellt. Die Anwesenheit von zusätzlich hydrophoben Gruppen bei den Entwicklungsprodukten wirkt im Modellwassersystem einer Umladung der Faserstoffsuspension entgegen. Selbst bei Produkten mit relativ hohem Derivatisierungsgrad (0,38) und hoher Zugabemenge an Entwicklungsprodukt (4%) wird die Faserstoffsuspension im Gegensatz zum Leitungswasser-System nicht kationisch. Als Erklärung für diesen Umstand kann der weitgehend partikuläre Charakter der Entwicklungsstärke im Modellwasser herangezogen werden. Nur einige positive Ladungen innerhalb des Partikels können somit zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht direkt an der Faseroberfläche beitragen.

Im Vergleich zur Referenzstärke retendieren die Q342-Derivate deutlich besser an der Faser (Abbildung 16). Bei 1%iger Zugabe der Q342-Derivate zur Faserstoffsuspension liegen die Retentionswerte sogar über 100%. Es wird angenommen, dass verstärkt ladungsindizierte und hydrophobe Wechselwirkungen der Stärkederivate dafür verantwortlich sind. Sie wirken als Störstofffänger, indem sie die während des

Zerfaserungsprozesses aus dem Altpapier herausgelöste Stärke und Stör- und Feinstoffe wieder an die Faser binden. Die höheren Glührückstandswerte der Papiere, die unter Zugabe der Q342-Derivate gebildet wurden, bestärken diese Vermutung. Bezogen auf den Einsatz im Wellpappenrohpaperbereich reduzieren die Q342-Derivate deutlich den CSB-Gehalt im Wasser und wirken somit „Prozesswasser reinigend“.

Exemplarisch für die Festigkeitswirkung sind in der Abbildung 16 die Ergebnisse der Berstdrucksteigerung durch die Stärkederivate und der Referenzstärke dargestellt. Die mit den Q342-Derivaten erzielten Berstdrucksteigerungen liegen annähernd im gleichen Bereich wie die der Referenzstärke, trotz deutlich höherer Glührückstandswerte (Asche).

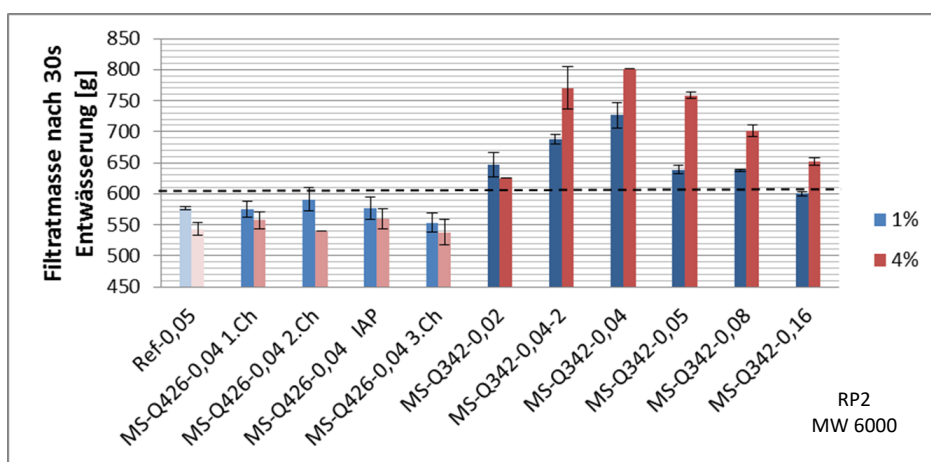


Abbildung 14: Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspensionen nach 1%iger und 4%iger Zugabe von verschiedenen Entwicklungsprodukten im Vergleich zur Referenzzugabe

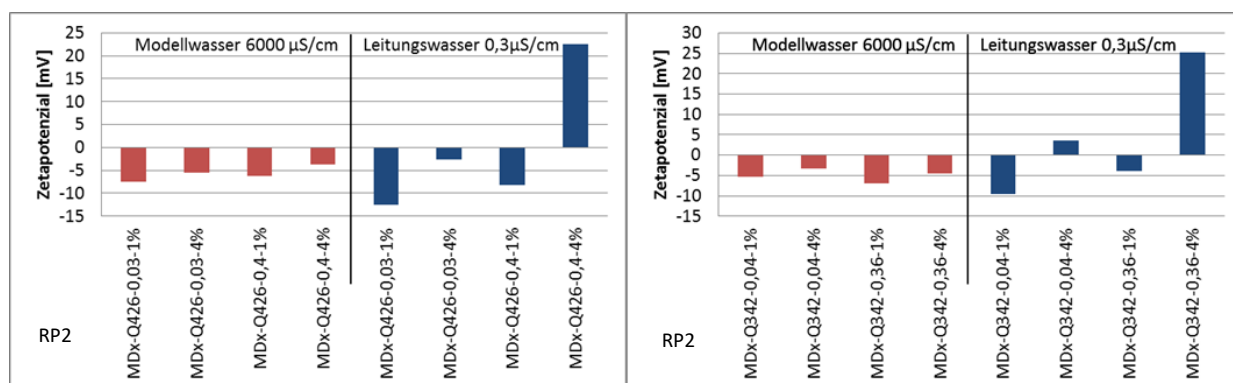


Abbildung 15: Links: Vergleich Zetapotenzial der mit 1% und 4% MDx-Q426-Derivat zugesetzten Faserstoffsuspensionen in Leitungswasser und Modellwasser Rechts: Vergleich Zetapotenzial der mit 1% und 4% MDx-Q342-Derivat zugesetzten Faserstoffsuspensionen in Leitungswasser und Modellwasser

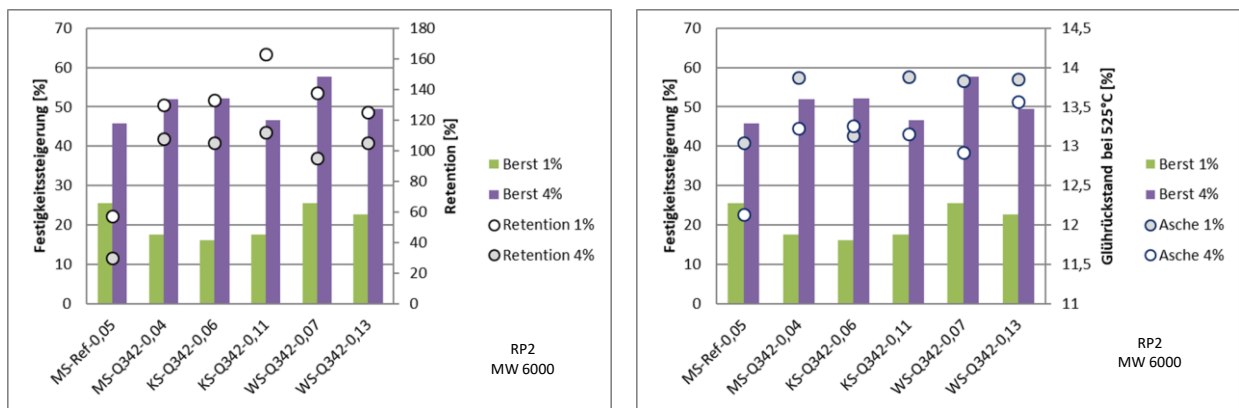


Abbildung 16: Links: Berstdruck-Steigerung des Papiers und Stärke-Retention bei 1%iger und 4%iger Zugabe von verschiedenen Q342-Produkten zum Faserstoff im Vergleich zur Referenz Rechts: Berstdruck-Steigerung und Glührückstand der Papiere bei 1%iger und 4%iger Zugabe von verschiedenen Q342-Produkten zum Faserstoff im Vergleich zur Referenz

Der Einsatz von Q342- modifizierten Entwicklungsstärken war bei der Laborblattbildung stets mit einer stark klebrigen und stabilen Schaumbildung verbunden. Um Schaumneigungen während der Papierherstellung zu unterbinden, werden in der Praxis Entschäumer eingesetzt. Es wurden deshalb Untersuchungen zum Einfluss eines handelsüblichen Entschäumers auf die Suspensions- und Festigkeitseigenschaften durchgeführt (Abbildung 17, Abbildung 18). Die Schaumneigung kann durch Zugabe eines Entschäumers zur Faserstoffsuspension geringfügig verringert werden. Das Entwässerungsverhalten verändert sich dadurch marginal. In Abbildung 18 sind die Stärkeretention und die Festigkeitssteigerungen der Papiere mit und ohne Entschäumer gegenübergestellt. Es werden durch Zugabe von Entschäumer keine negativen Einflüsse in den untersuchten Parametern festgestellt (siehe auch 6.5.3).

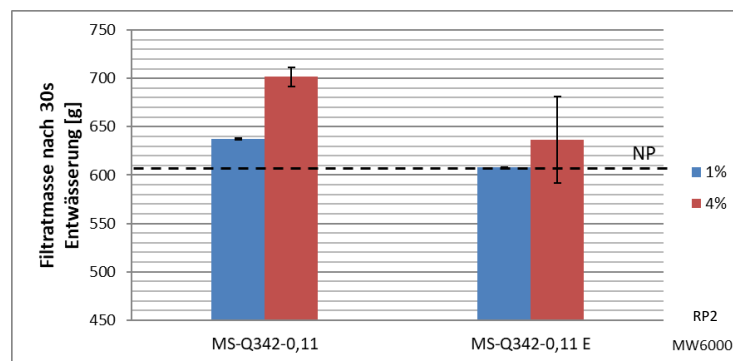


Abbildung 17: Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspensionen nach 1%iger und 4%iger Zugabe von MS-Q342-0,11 mit (E) und ohne Entschäumer

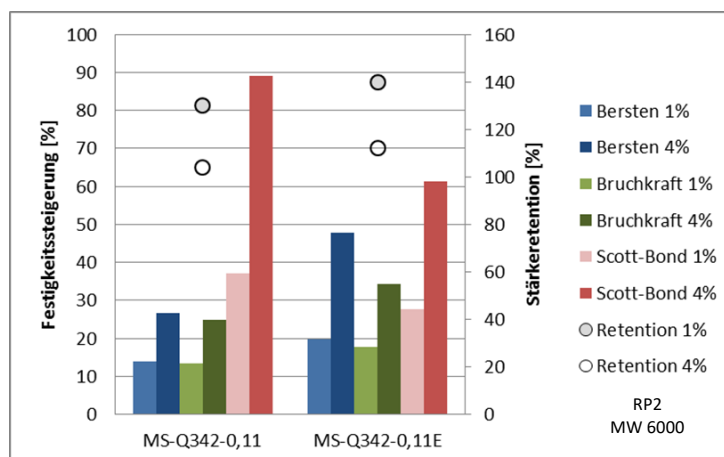


Abbildung 18: Festigkeitssteigerungen und Stärkeretention nach 1%iger und 4%iger Zugabe von MS-Q342-0,11 mit (E) und ohne Entschäumer

6.4.2. Laborversuche für den Spezialpapiersektor-PM M7

Als Faserstoffbasis dienen im PTS-Technikum gefertigte Papiere, die anteilig aus einer Mischung aus 15% gemahlenem Langfaserzellstoff und 85% gemahlenem Kurzfaserszellstoff bestehen. Diese Papiere wurden mit dem Modellwasser im Desintegrator für 20 min zerfasert. Die Faserstoffsuspension wurde anschließend mit Modellwasser im Aufschlagverteilergerät (AVG) auf eine Stoffdichte von 4g/ L verdünnt. Die vom IAP gelieferten Entwicklungstärken wurden an der PTS in einem Autoklav aufgeschlossen. Die Referenzstärke, eine kationische Maisstärke mit einem DS von 0,05, sowie die vom IAP modifizierten Dextrinprodukte wurden in einer Haushaltsmikrowelle aufbereitet und anschließend für 1 min im Ultra-Turrax geschert. Es wurden jeweils 2%ige Stärkedispersionen hergestellt und charakterisiert. Die Stärkezugabe von 1% und 2% zum Faserstoff erfolgte im AVG. Die Einwirkzeit betrug 5 min. Von den verschiedenen Faserstoff-Stärke-Suspensionen wurden am Haake-Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Die entstandenen Papiere wurden nach Klimatisierung auf ihre spezifischen Festigkeitseigenschaften untersucht. Die teilweise hydrophobierende Wirkung wurde durch Cobb60 ermittelt. Parallel zur Blattbildung wurden die Suspensionseigenschaften, wie Zetapotenzial, Entwässerungsverhalten und Morphologie (FFF) der Faserstoff-Stärke-Gemische aufgenommen. Um Rückschlüsse auf die Adsorption an die Faser bzw. auf die Stärkeretention zu erhalten, wurde der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) zum einen vom Filtrat der definiert entwässerten Faserstoff-Stärke-Suspension und zum anderen von der jeweils eingesetzten Stärkedispersion bestimmt und ins Verhältnis gesetzt. Einen Überblick über die PM M7-Laborblattbildung und Analytik gibt die folgende Abbildung 19.

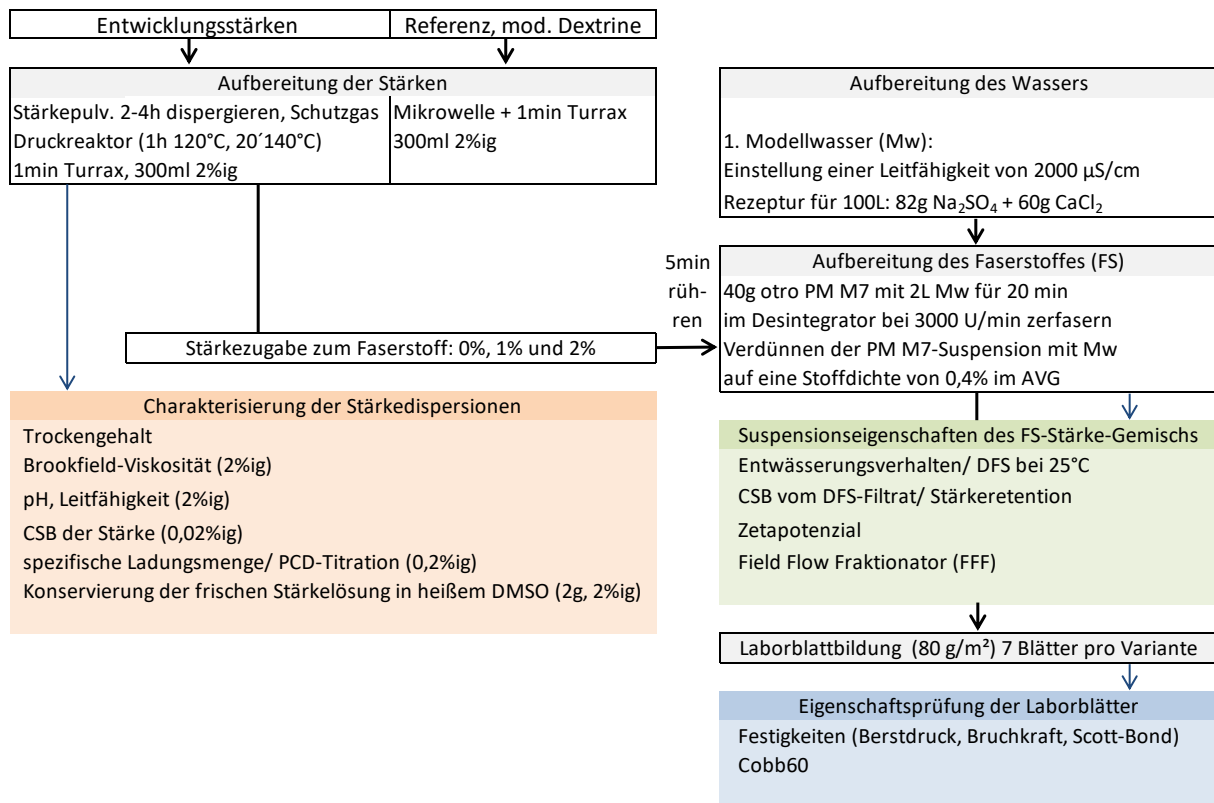


Abbildung 19: Arbeitsplan für die Laborversuche mit dem Spezialpapier-Faserstoffsystem

Auf dem Sektor der Spezialpapiere sind die Leitfähigkeiten der Prozesswässer, u.a. durch eine andere Faserstoffgrundlage, deutlich niedriger als bei der Herstellung von Wellpappenrohpaperen. Für die Laborversuche wurde deshalb mit Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gearbeitet. Der Focus im Spezialpapierbereich lag im teilweisen bzw. vollständigen Ersatz fossiler Leimungs- und Nassfestmittel durch kationisch hydrophobe Entwicklungsstärken ohne Festigkeitsverlust.

Laboruntersuchungen mit Q342-Derivaten haben ergeben, dass auch eine hohe Zugabemenge an Entwicklungsprodukt zum Faserstoff von 4% mit einem relativ hohen Substitutionsgrad von 0,11 zu keiner Umladung der Faserstoffsuspension führt (Abbildung 20). Im Gegensatz dazu wird bei einer 2%igen Zugabe an kationischer Referenzstärke mit einem Substitutionsgrad von 0,05 die Faserstoffmatrix umgeladen. Analog den Ergebnissen im Wellpappenrohpapersektor führt die Zugabe von Q342-Derivaten zur Faserstoffsuspension zur Beschleunigung der Entwässerung. Eine Faserstoffsuspension mit der kationischen Referenzstärke MS-Referenz-0,05 verzögert die Entwässerung bezogen auf eine Faserstoffsuspension ohne Stärkezugabe.

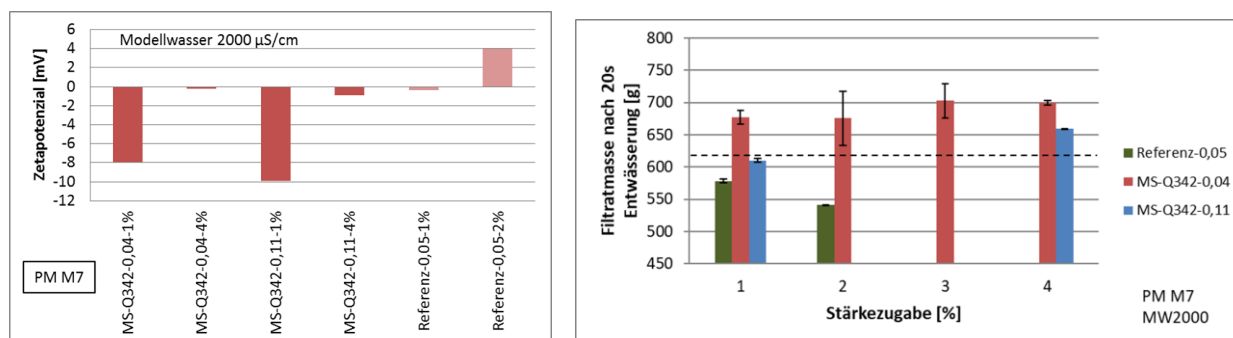


Abbildung 20: Links: Zetapotenzial bei Zugabe von verschiedenen MS-Q342-Produkten zum Faserstoff im Vergleich zur Referenz Rechts: Entwässerungsverhalten der Faserstoffsuspensionen bei Zugabe von verschiedenen MS-Q342-Produkten im Vergleich zur Referenz

Beispielgebend für die Festigkeitsentwicklung der mit MS-Q342-Derivaten und Referenzstärke gebildeten Papiere ist in der Abbildung 21 der Bruchkraft-Index dargestellt. Die Zahlen über einigen Festigkeitsbalken geben das erreichte Wasserabsorptionsvermögen an, ausgedrückt in Cobb60. Die Varianten ohne Cobb60-Wert zeigen keine hydrophobierende Wirkung. Aus der Abbildung 21 ist ersichtlich, dass sich in diesem Faserstoff-Modellwasser-System die zusätzlich hydrophoben Gruppen der Q342-Derivate negativ auf die Festigkeitsentwicklung im Papier auswirken. Es sind deutliche Festigkeitsverluste bei dem Zusatz von MS-Q342-Derivaten im Vergleich zur Referenzstärkezugabe ersichtlich. Während mit steigender Zugabe an Referenzstärke der Bruchkraft-Index steigt, sinkt er mit steigender Zugabe an Entwicklungsprodukt. Positiv zu bewerten ist dagegen der hydrophobierende Effekt, der durch die MS-Q342-Derivate erreicht wird. Schon eine Zugabe von 2% Entwicklungsprodukt mit einem geringen Substitutionsgrad von 0,04 erzielt im wet-end eine sehr gute Wasserabsorption.

Untersuchungen im Wellpappenrohpaperbereich haben gezeigt, dass sich Stärkeretention und Festigkeiten der Papiere durch Mischungen der Q342-Derivate mit kationischer Referenzstärke steigern lassen. Diese Laboruntersuchungen wurden in einem bestimmten Rahmen auch für das System Spezialpapiere durchgeführt. In der Abbildung 22 sind die Festigkeitssteigerungen und Retention durch Zugabe zum Faserstoff von Referenzstärke, MS-Q342-0,04 und deren Mischung im Verhältnis Referenz/Entwicklungsprodukt von 75%/25% dargestellt. Durch den relativ hohen Anteil an Referenzstärke im Mischprodukt liegen die Festigkeiten der Papiere mit Mischungszusatz auf gleichem Niveau wie die mit ausschließlicher Referenzstärkezugabe. Mit dieser Mischung wird allerdings im wet-end keine hydrophobierende Wirkung erzielt.

Mit dem Einsatz der Entwicklungsprodukte kann schon im niedrigen Derivatisierungsbereich eine hydrophobe Wirkung erzielt werden, allerdings ohne die Papierfestigkeiten erhalten oder steigern zu können. Es wurde deshalb von einer Validierung der Ergebnisse auf der Versuchspapiermaschine abgesehen. Kationisch hydrophobe Entwicklungsprodukte könnten aber für andere Anwendungen im Spezialpapierbereich durchaus interessant sein.

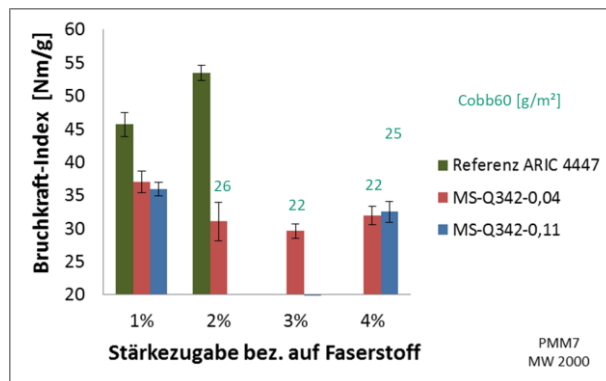


Abbildung 21: Bruchkraft-Index und Wasserabsorptionsvermögen verschiedener MS-Q342-Derivate im Vergleich zur Referenz

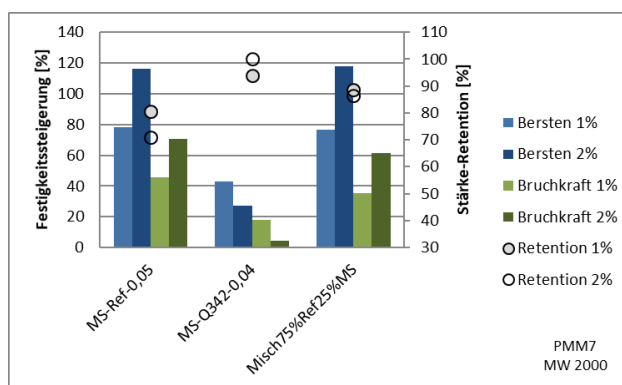


Abbildung 22: Vergleich in Festigkeitssteigerung und Stärkeretention von 1%igem und 2%igem Zusatz der MS-Q342-0,04, der Referenz und einer Mischung aus beiden Stärkederivaten

6.5. AP5: Ableitung von Wirkmechanismen und Überführung in die einzelnen Anwendungsgebiete

6.5.1. Löslichkeit

Die Löslichkeit der Produkte wurde durch gravimetrische Bestimmungen nach Fraktionierung in der Ultrazentrifuge und Filtration der Überstände bestimmt. Abbildung 23 zeigt die Löslichkeit verschiedener Produkte sowie den Anteil des Bodensatzes nach Zentrifugation der im Autoklav aufgeschlossenen und anschließend gescherten Dispersionen in destilliertem Wasser und in Modellwasser mit 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Löslichkeit der Produkte ist stark vom Salzgehalt des Wassers abhängig. Die Salzabhängigkeit ist bei den Entwicklungsprodukten deutlich stärker ausgeprägt als bei den Referenzstärken. Bei den Proben aus Q426 sind bereits bei kleinen DS von 0,04 in Modellwasser nur noch Löslichkeiten von ca 10 % und große Mengen Bodensatz mit großen Partikeln zu verzeichnen. Bei den Proben mit Q342 finden sich in Modellwasser zwar eher partikuläre Anteile welche allerdings nicht sedimentieren, d.h. scheinbar kleinere Durchmesser aufweisen. Eine Korrelation der Löslichkeiten in destilliertem Wasser und Modellwasser bzw. der in der HDC-MALLS bestimmten

Wiederfindungswerte mit den über das DFS-Filtrat bestimmten Retentionswerten (Abbildung 24) zeigt, dass die Stärken umso besser retendieren, je geringer die Löslichkeit bzw. davon abgeleitet je stärker ausgeprägt die Partikelbildung der Stärken ist.

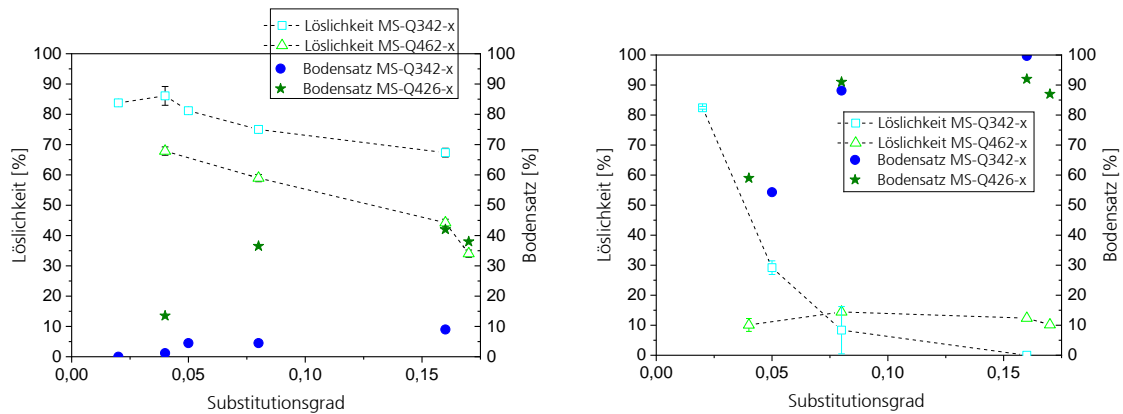


Abbildung 23: Links: Löslichkeit und Anteil Bodensatz der aufgeschlossenen Dispersionen nach Zentrifugation mit 10000 g in destilliertem Wasser. Rechts: Löslichkeit und Bodensatz in Modellwasser mit 6000 µS/cm.

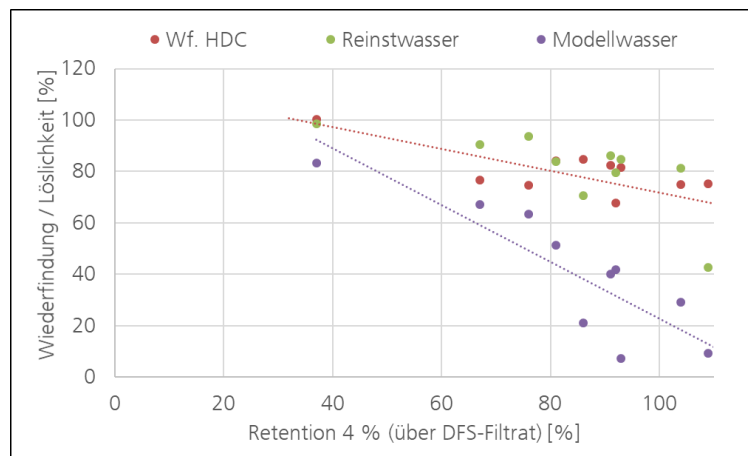


Abbildung 24: Korrelation zwischen der Wiederfindung und Löslichkeit der Stärkederivate auf Basis von Quab342.

6.5.2. Stärkeadsorption/-retention

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, retendieren die Entwicklungsstärken in salzhaltigem Wasser deutlich besser im Faservlies als die Referenzstärke. Die Retention steigt mit zunehmendem partikulären Anteil in den Entwicklungsstärken. Als Hypothese für den Mechanismus dieser verstärkten Retention wurde ein filtrativer Effekt bei der Wechselwirkung der Stärke mit den Fasern postuliert. Bei einer solchen partikulären Wechselwirkung sollten die Stärkepartikel oder sogar größere Agglomerate davon mit einer bildgebenden Methode wie der Rasterelektronenmikroskopie zu erkennen sein.

Um ein tieferes Verständnis über den Wirkmechanismus der kationisch-hydrophoben Stärken auf dem Faserstoff zu gewinnen wurden daher Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von reinem Faserstoff, von Laborblättern mit 4 % Referenzstärke und von Laborblättern mit kationisch hydrophober Entwicklungsstärke MS-Q342-0,04 aufgenommen (Abbildung 25). In den Aufnahmen konnten keine Unterschiede bezüglich Anlagerungen, Partikeln o.ä. ausgemacht werden. Eine Erklärung für die Abwesenheit dieser Strukturen könnte sein, dass partikuläre Anteile bei der Blattbildung verfilmen und dann mit der Methode nicht mehr aufgelöst werden.

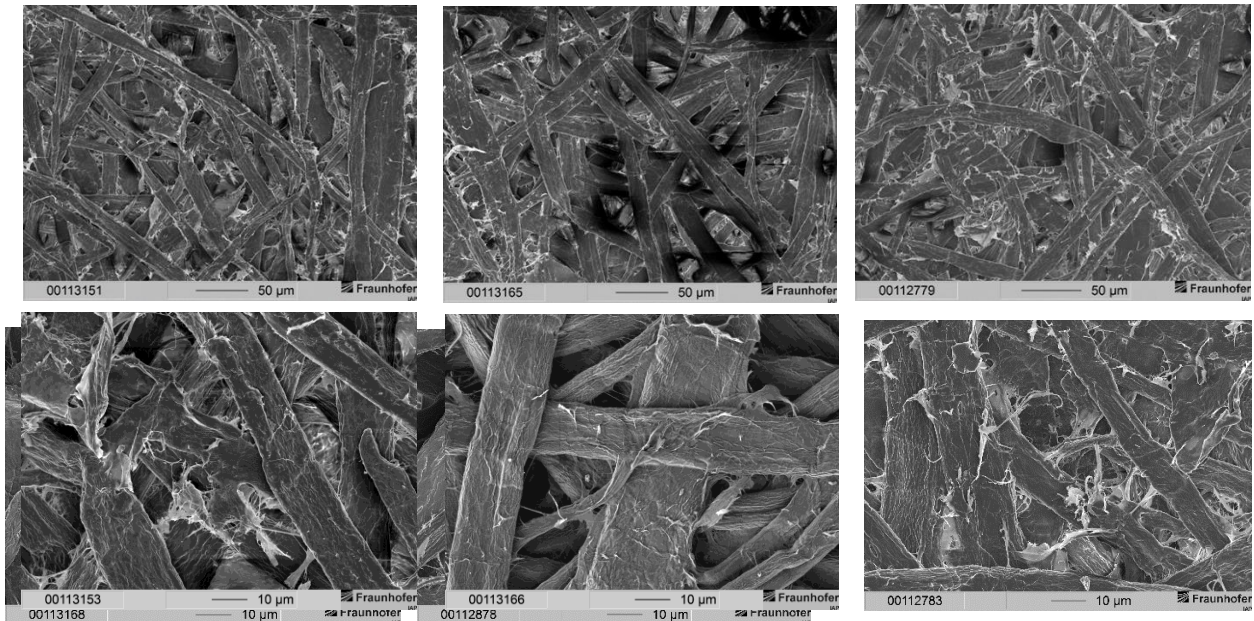


Abbildung 25: Links: REM Aufnahme eines Laborblatts aus reinem Faserstoff Mitte: Laborblatt mit kationischer Referenzstärke Rechts: Laborblatt mit Entwicklungsprodukt MS-Q342-0,04.

6.5.3. Schaumbildung

Die Ergebnisse der Blattbildung und der Suspensionsuntersuchungen legen nahe, dass die besondere Wirkung der Produkte auf einem Wechselspiel zwischen kleinen partikulären Strukturen und filmbildenden Material der Produkte resultiert. Durch die starke Schaumbildung der Produkte war jedoch die Blattbildung stark gehindert, so dass das komplette Wirkpotential der Entwicklungsprodukte bezüglich der Festigkeitssteigerung vermutlich noch nicht abgerufen werden konnte (die Entwicklung des Schaumvolumens nach Scherung der Produkte bei 60 °C ist in Abbildung 26 dargestellt). Zur weiteren Untersuchung und zur Verhinderung des Schäumens wurden daher Versuche zum Schaumvolumen der Entwicklungsprodukte nach Dispergieren mit und ohne Entschäumer durchgeführt. Durch den Einsatz von Entschäumer wurde das Schaumvolumen auch nach 20 min Standzeit nicht wesentlich verändert (Abbildung 27). Allerdings zeigte der Entschäumer eine Wirkung bezüglich der Schaumgeometrie und der Stabilität des gebildeten Schaums.

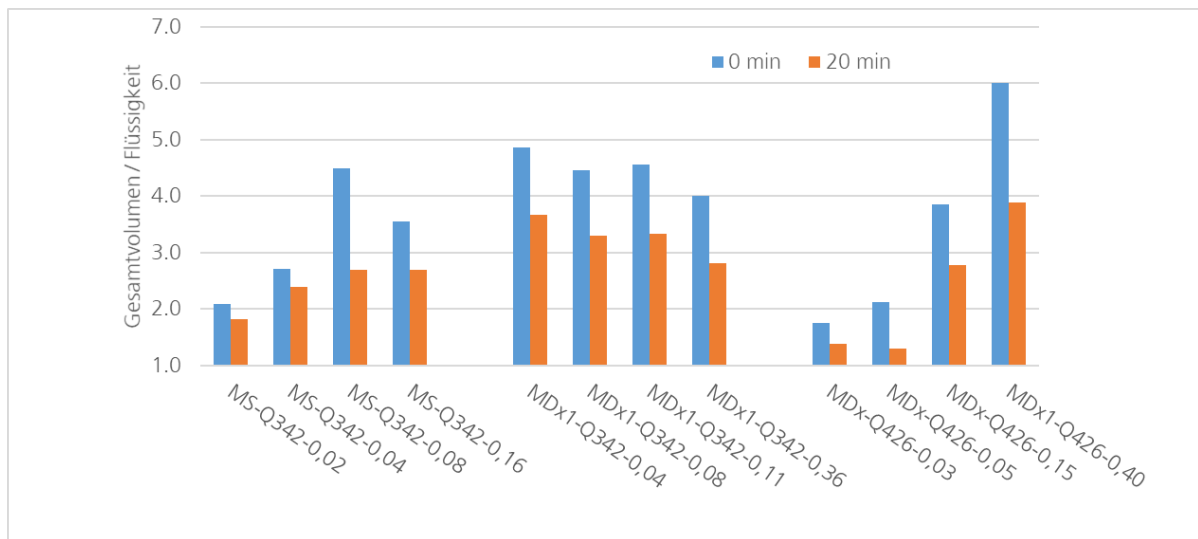


Abbildung 26: Anteil des Schaumvolumens nach Aufschluss und Scherung 2%iger Dispersionen kationisch-hydrophober Stärkederivate mit dem UltraTurrax bei 24000 upm.

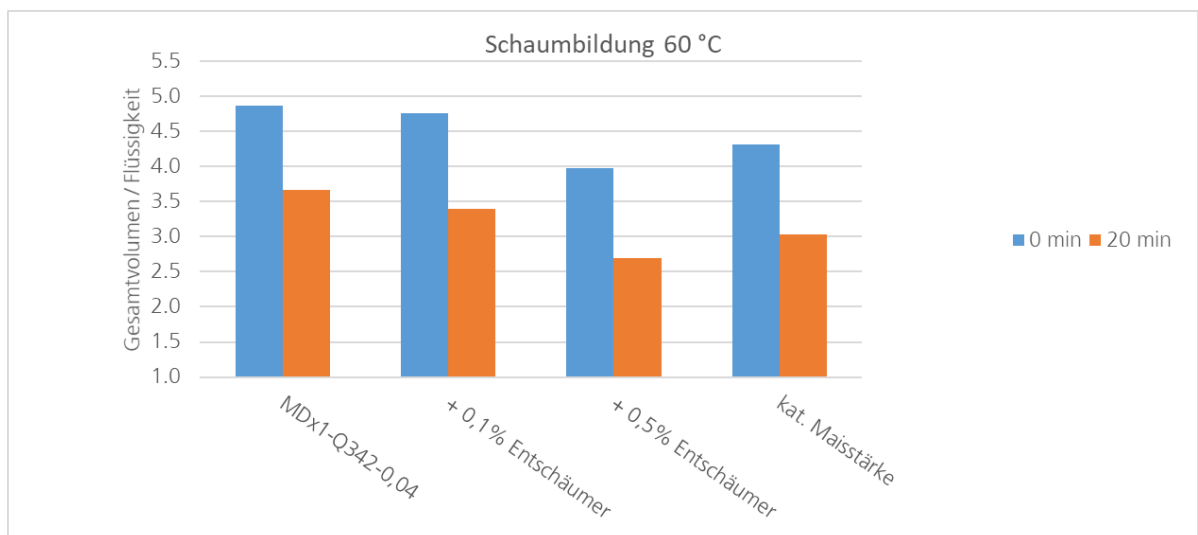


Abbildung 27: Anteil des Schaumvolumens des Produkts MDx-Q342-0,04 ohne und mit Entschäumerzugabe und Vergleich mit der kationischen Referenzstärke.

6.6. AP6: Herstellung und Charakterisierung von stärkebasierten Trockenfestmitteln im Technikumsmaßstab

Da für die Versuche auf der Versuchspapiermaschine im PTS-Technikum nur ca. 2 kg der stärkebasierten Trockenfestmittel benötigt wurden, wurde entschieden die Entwicklungsprodukte in mehreren Ansätzen im größeren Labormaßstab herzustellen und diese, bei ausreichender Reproduzierbarkeit der Versuche, zu vereinigen. Es wurden jeweils 3

Ansätze in 2L Laborreaktoren benötigt, um die nötige Menge herzustellen. Die Synthesen (Up1-3) und die Analysen der entsprechenden Substitutionsgrade sowie Löslichkeiten der Einzelprodukte und Mischungen aus den Einzelansätzen (Up1,2,3) sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Für die einzelnen Produktansätze zeigte sich grundsätzlich eine sehr gute Reproduzierbarkeit, weshalb sie für die Verwendung im Technikumsversuch vereinigt wurden. Die Löslichkeiten der beiden Produkte waren ähnlich, wobei der bei dem Zentrifugationsversuch ermittelte Bodensatz, vermutlich aufgrund der besseren Quellbarkeit des Weizenstärkeprodukts, bei eben diesem deutlich höher war als beim Produkt auf Basis von Maisstärke.

Tabelle 5: Synthese der Entwicklungsprodukte für die Versuche auf der Versuchspapiermaschine unter praxisnahen Bedingungen. Darstellung der mit den verschiedenen Methoden ermittelten DS-Werte und der Reagenzausbeute, errechnet aus der eingesetzten Reagenzmenge und dem über Elementaranalyse bestimmten Stickstoffanteil sowie der gravimetrisch bestimmten Löslichkeit und des im Zentrifugationsversuch bestimmten Anteils an Bodensatz.

Probe	Mol Reagenz / AGE	DS _{NMR1H}	DS _{EA,N}	DS _{EA,C}	Reagenz-ausbeute (EA,N)	Löslichkeit im MW	Bodensatz
	Mol Reagenz / AGE	DS _{NMR1H}	DS _{EA,N}	DS _{EA,C}	Reagenz-ausbeute (EA,N)	[%]	[%]
MS-Q342-0,04	0,05	0,042	0,04	0,05	94	21±2	20
Up1			0,05	0,05	101		
Up2			0,05	0,05	100		
Up3			0,05	0,05	94		
Up 1,2,3		0,040				29±5	26
WS-Q342-0,06	0,05	0,042	0,06	0,05	100	27±1	53
Up1			0,05	0,06	106		
Up2			0,05	0,06	103		
Up 1,2,3		0,040				20±4	75

6.7. AP7: Validierung ausgewählter Laborergebnisse unter praxisnahen Bedingungen und Bestimmung von Suspensions- und spezifischen Qualitätsparametern

Die Laborergebnisse aus dem Wellpappenrohpaperbereich sind vielversprechend. Inwieweit sich diese unter annähernd praxisnahen Bedingungen bestätigen, sollte durch Versuche auf der Versuchspapiermaschine im Technikum der PTS überprüft werden. In der Abbildung 28 ist die Vorgehensweise der Faserstoffaufbereitung bis hin zur Papierherstellung dargestellt. Als Faserstoffgrundlage diente ein vom PbA zur Verfügung gestellter Wellenstoff. Das Prozesswasser wurde durch ein mit Salzen eingestelltes Modellwasser mit einer Leitfähigkeit von 6000 µS/cm imitiert. Die für die Versuche ausgewählten Stärkeprodukte wurden kurz vor der Zugabe zum Dickstoff in einem Jetkocher aufbereitet (siehe auch 5.4).

Aus der Abbildung 29 sind die Versuchspunkte der eingesetzten Stärkeprodukte mit ihren Bezeichnungen ersichtlich. Es wurden die Entwicklungsprodukte MS-Q342-0,04, WS-Q342-0,06 und als Referenz eine kationische Maisstärke mit einem DS von 0,05 ausgewählt. Laborversuche mit anteilig unterschiedlichen Mischungen aus Referenzstärke und Entwicklungsprodukt eröffneten weitere Festigkeitssteigerungen und wurden deshalb in die Technikumsversuche mit integriert. Die Mischungen bestanden zu gleichen Teilen aus Referenzstärke und Entwicklungsprodukt. Sie wurden getrennt gekocht und kurz vor der wet-end-Zugabe gemischt. Eine vorherige Mischung der beiden Stärkepolver und somit eine gemeinsame Jetkochung wäre auch denkbar. Laborversuche haben keine Unterschiede in der Vorgehensweise der Aufbereitung ergeben.

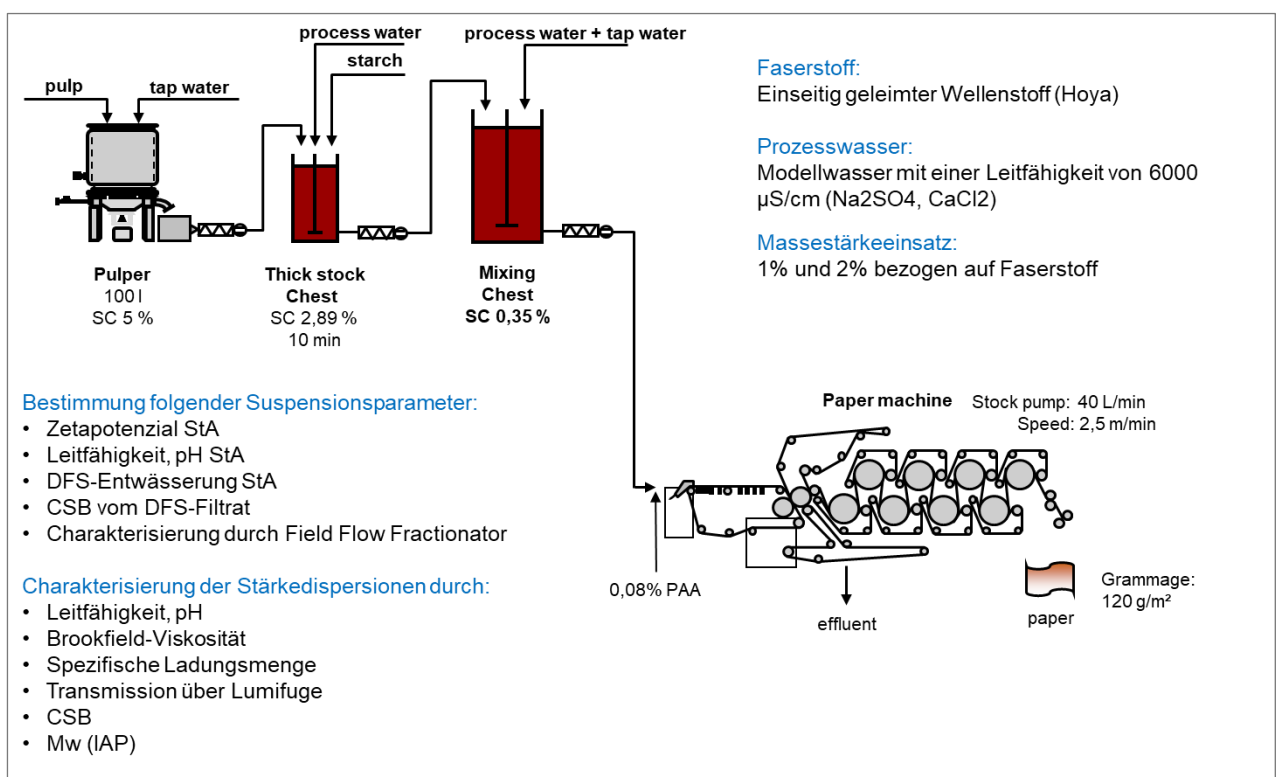


Abbildung 28: Übersicht Arbeitsablauf zur Durchführung der Technikumsversuche auf der PTS-Versuchspapiermaschine

Probe	Ver- suchs- bez.	Stärke- Einsatz- menge
		% bez. auf FS
Nullpunkt	P0	0
Referenz-0,05	P1	1
	P2	2
MS-Q342-0,04	P3	1
	P4	2
50/50-Mix Ref/MS-Q342-0,04	P5	1
	P6	2
WS-Q342-0,06	P7	1
	P8	2
50/50-Mix Ref/WS-Q342-0,06	P9	1
	P10	2

Abbildung 29: Versuchsbezeichnung und Einsatzmenge der für den Technikumsversuch eingesetzten Stärkederivate und deren Mischungen

In der Abbildung 30 sind die Molmassen- bzw. Partikelmassenverteilungen und mittlere Mol- bzw. Partikelmassen der im Jetkocher aufbereiteten Stärkederivate und deren Mischungen gelöst in DMSO dargestellt. Im Vergleich zum Entwicklungsprodukt auf Maisstärkebasis MS-Q342-0,04 ist das Weizenstärkeprodukt WS-Q342-0,06 sehr gut aufgeschlossen und zeigt keine großen Partikel, was etwas im Widerspruch zu den in Modellwasser bestimmten Löslichkeiten der Produkte steht. Aufgrund des hohen Zeit- und Materialaufwands zur Aufbereitung, Probennahme und Testung konnte die Bestimmung leider nicht nochmals reproduziert werden.

Der in der Abbildung 31 gefüllte Querbalken gibt die Bandbreite des Entwässerungsverhaltens der Faserstoffsuspension ohne Stärkezugabe (NP) an. Das Entwässerungsverhalten wird durch die Zugabe der Stärkederivate nicht wesentlich beeinflusst. Die Referenzstärke bewirkt eine geringfügige Beschleunigung der Entwässerung der Faserstoffsuspension.

Analog der Laborergebnisse retendieren die Entwicklungsstärken auf Mais- und Weizenstärkebasis in diesem Faserstoff-Modellwasser-System sehr gut an die Faser (Abbildung 32). Die Stärkeretentionen liegen im Bereich zwischen 84%-100%. Ebenfalls erwartungsgemäß für dieses Faserstoff-Modellwasser-System liegen die erreichten Retentionen der Referenzstärke mit Werten zwischen 41% und 60% relativ niedrig. Die getesteten Mischungen ordnen sich dazwischen ein, wenn man die Retention des P10-Versuchs als Ausreißer betrachtet.

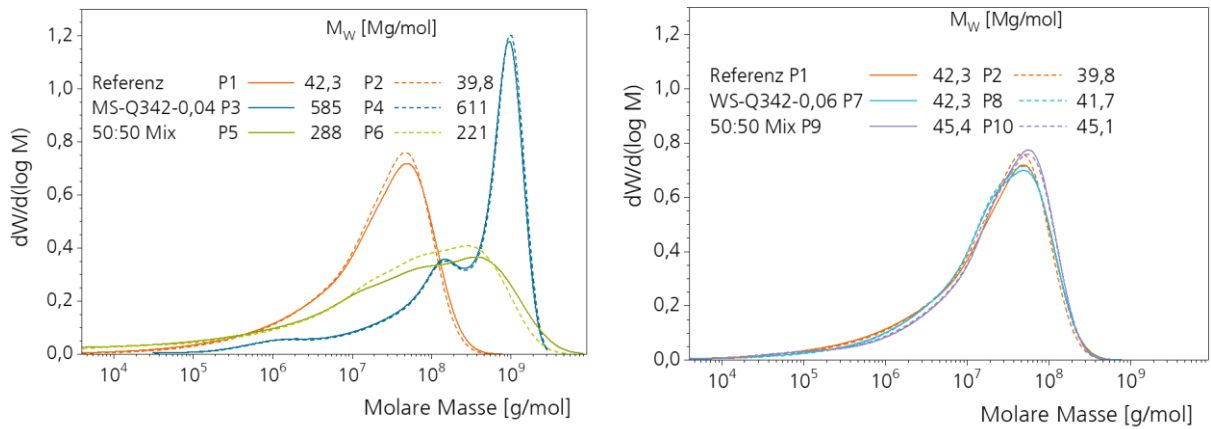


Abbildung 30: Links: Molmassen- bzw. Partikelmassenverteilung der im Jetkocher aufbereiteten Stärken MS-Q342-0,04, Referenz und einer Mischung aus beiden Stärkederivaten in DMSO; Rechts: Molmassen- bzw. Partikelmassenverteilung der im Jetkocher aufbereiteten Stärken WS-Q342-0,04, Referenz und einer Mischung aus beiden Stärkederivaten in DMSO

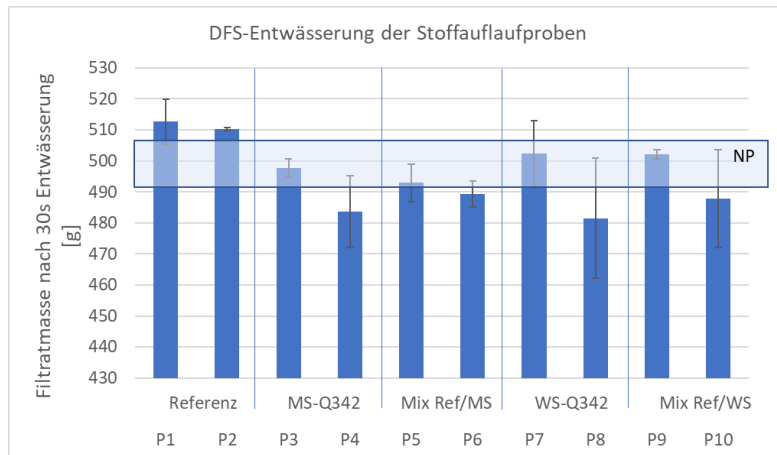


Abbildung 31: Entwässerungsverhalten der Stoffauflaufproben mit unterschiedlichen Stärkederivat-Zusätzen und deren Mischungen

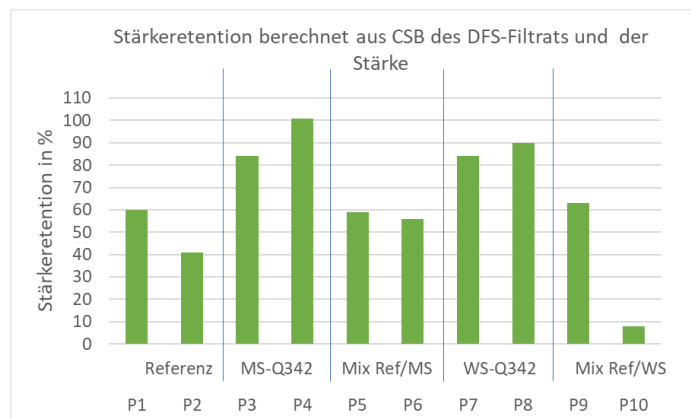


Abbildung 32: Retention der eingesetzten Stärkederivate und deren Mischungen bei Zusatz zur Faserstoffsuspension

Die auf der Versuchspapiermaschine hergestellten Papiere wurden auf ihre spezifischen Festigkeitsparameter untersucht. Exemplarisch für die Festigkeitssteigerung der einzelnen Versuchsvarianten bezogen auf die Variante ohne Stärkezusatz ist der Berstdruck-Index in Abbildung 33 dargestellt. Mit den Entwicklungsstärken (Ausnahme P7) und deren Mischungen werden höhere Berstfestigkeiten erreicht als mit der Referenzstärke.

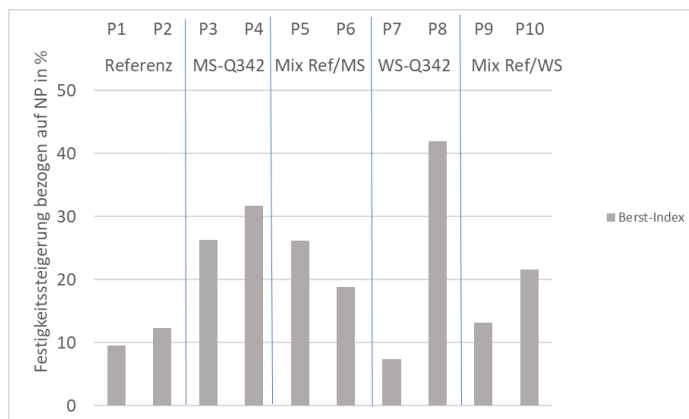


Abbildung 33: Festigkeitssteigerung der Papiere durch Zugabe verschiedener Stärkederivate und deren Mischungen zur Faserstoffsuspension

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich der zusätzlich enthaltene hydrophobe Anteil der Entwicklungsstärken in Faserstoffsystemen mit hoher Salzfracht positiv auf Stärkeretention, Entwässerung der Faserstoffsuspensionen und Festigkeitsentwicklung der gefertigten Papiere auswirkt. Dabei spielt der Lösungszustand der Entwicklungsstärken eine wesentliche Rolle. Der Lösungszustand der Q342-Derivate, der durch einen hohen partikulären und hohen kolloidal gelösten Anteil gekennzeichnet ist, erhöht die Wirkeffizienz im hochbelasteten Faserstoff-Modellwasser-System im Vergleich zu kationischen wet-end-Stärken.

7. Verwendung der Zuwendung

7.1. Ausgaben für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Die Zuwendungen wurden für die für die Arbeiten nötigen anfallenden Verbrauchsstoffe verwendet. Des Weiteren wurden die Personalkosten der am Projekt arbeitenden Fachkräfte durch die Zuwendungen getragen. Zudem fielen Reisekosten für den Besuch und die Durchführung von 3 Projekttreffen an. Die 2 Projekttreffen in 2020 wurden virtuell durchgeführt. Das Abschlusstreffen erfolgte ebenfalls in virtueller Form am 25.02.2021.

Eingesetzte Personenmonate HPA A und HPA B:

2018 PTS: 1,59
2019 PTS: 13,76
2020 PTS: 3,7
2021 PTS: 0,7

2018 IAP: 2,67
2019 IAP: 10,99
2020 IAP: 5,69
2021 IAP: -

7.2. Ausgaben für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Zur Bestimmung des Mineralstoffgehaltes wurde das thermogravimetrische Analysegerät PREPASH 219 KPL am 26.11.2018 bei der Firma Precisa Gravimetrics GmbH bestellt. Der Mineralstoffgehalt von den in den Arbeitspaketen AP 1 und AP 4 angefallenen Proben konnte mit diesem Gerät schnell und zuverlässig gemessen werden. Das Analysegerät PREPASH 219 KPL wird auch nach Projektende für weitere Projekte und Dienstleistungen genutzt.

7.3. Ausgaben für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Es wurden keine Ausgaben für Leistungen Dritter in diesem Forschungsvorhaben eingeplant und es sind im Laufe des Vorhabens auch keine Ausgaben diesbezüglich angefallen.

8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die innerhalb des Berichtszeitraums durchgeführten Arbeiten stellen die Umsetzung der im Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar und sind für die Erreichung des Forschungsziels essentiell. Das wissenschaftliche Personal wurde entsprechend der im Antrag vorgesehenen Arbeitsschritte eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und notwendig, um die Untersuchungen zielgerichtet und effektiv durchzuführen.

9. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Innerhalb der Wertschöpfungskette alternativer stärkebasierter Trockenfestmittel werden verschiedene Wirtschaftszweige von der Verwertung der Ergebnisse des Projekts profitieren. Dazu gehören:

- Hersteller spezieller Stärkederivate,
- Additivhersteller für Modifizierungschemikalien,
- Anlagenbau, speziell die Hersteller von Emulgier- und Dispergieranlagen,
- Papierindustrie, insbesondere die Hersteller von Wellpappenrohpaper und von Spezialpapier (Tapetenrohpaper).

Die Forschungsergebnisse des Projekts führten zur Entwicklung neuartiger stärkebasierter Trockenfestmittel mit verbesserten Eigenschaften. Der unmittelbare wirtschaftliche Nutzen für klein- und mittelständische Stärkeproduktunternehmen wird als sehr groß eingeschätzt. Zur Herstellung der neuen hydrophob kationisierten Stärkederivate können bei den kmUs vorhandene Reaktoren und Technologien zur Stärkemodifikation eingesetzt werden. Investitionen in neue Anlagen sind nicht notwendig. Durch die zusätzlich zur Kationisierung nötigen Reagenzien zur Hydrophobierung sind die neuen Trockenfestmittel in der Herstellung geringfügig teurer als herkömmliche Wet-End-Produkte. Die Hydrophobierungsreagenzien unterscheiden sich vom Preis her je nach Aktivsubstanz und sind mit ca. 6-10€/kg relativ hoch. Die neu entwickelten Stärkederivate zeigen für die Anwendung im Wellpappenrohpaperbereich schon bei relativ geringen Derivatisierungsgraden von 0,04 – 0,05 eine hohe Additivwirkung. Es wird daher angenommen, dass durch die gesteigerte Wirkeffizienz gewonnenen Vorteile die Additivkosten deutlich überdecken werden. Mit der Einführung der auf die Papierproduktion konkret zugeschnittenen stärkebasierten Trockenfestmittel wird den Unternehmen ein Werkzeug in die Hand gegeben, mit denen sie ihre Wettbewerbsfähigkeit deutlich steigern und einen Marktvorteil sichern können. Mit dem neu gewonnenen Wissen sind sie in der Lage, die Papierhersteller zu beraten und ihre Dienstleistungen auszubauen. Basierend auf den Erkenntnissen aus dem Projekt können weitere eigene Entwicklungen aufgebaut werden.

Wellpappenrohpaper herstellende Unternehmen in Deutschland sind keine kmUs. Innerhalb der Papierindustrie existiert aber für die neu entwickelten Trockenfestmittel ein großer Absatzmarkt, welchen kmUs für ihre auf die jeweilige Papierfabrik maßgeschneiderten Produktlösungen nutzen können. Die im Abschnitt 1 dargestellten Problemstellungen zeigen das große Interesse der Papierindustrie an solchen neuen Produkten und die Notwendigkeit für die Entwicklung wirksamer Trockenfestmittel auf. Das Forschungsvorhaben hat dazu beigetragen, Produkte zu entwickeln, die durch sehr gute Retentions- und Entwässerungseigenschaften sowie eine hohe Festigkeitswirkung hervorstechen und damit den wet-end-Einsatz in Papierproduktionen mit hoher Prozesswasserbelastung wieder lohnenswert machen können. Die dadurch mögliche Einsparung von Rohstoffkosten und die Schonung von Energie- und Rohstoffressourcen zeigt weiterhin den großen gesamtwirtschaftlichen und gesellschaftlichen Nutzen auf.

Auf dem Spezialpapiersektor existieren wenige klein- und mittelständische Unternehmen in Deutschland. Die Erkenntnisse aus diesem Projekt haben dazu geführt, dass sich ganz konkret für ein kmU aus dem PbA eine neue Anwendungsmöglichkeit für die entwickelten Produkte ergeben wird. Gemeinsam mit diesem kmU sind weiterführende Forschungsarbeiten innerhalb eines ZIM-Projektes geplant.

Ein mittelbarer wirtschaftlicher Nutzen aus dem Forschungsvorhaben wird bei klein- und mittelständischen Additivunternehmen gesehen. Sie profitieren von dem kontinuierlichen Verbrauch an Kationisierungs- und Hydrophobierungsmitteln bzw. können ihr Produktportfolio an Spezialchemikalien wie z.B. Entschäumer und Dispergierhilfsmittel erweitern.

Durch die frühe und zielgerichtete Adaption der Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben in ihre Anlagen zur Aufbereitung von beispielsweise ASA-Emulsionen und Dispersionen können sich außerdem klein- und mittelständische Unternehmen aus dem Bereich des Anlagenbaus eine positive Marktposition sichern. Die in diesem Projekt aufgetretenen Lösungsprobleme bei der Aufbereitung von Q426-Derivaten zeigt den Anlagenbauern Handlungsbedarfe hinsichtlich Anlagenkonstruktion bzw. -verfahren auf. Die kmUs des Anlagenbaus können durch das Anbieten von technologischen Lösungen rechtzeitig darauf reagieren.

Das Forschungsvorhaben trägt zum weiteren Erkenntnisgewinn, hauptsächlich hinsichtlich Derivatisierung, Charakterisierung und der Ableitung von Wirkmechanismen der entwickelten Stärkederivate mit dem Faserstoff bei. Innerhalb dieses Projektes wurde weiterhin eine Methode zur molekular-partikulären Charakterisierung der kationisch hydrophoben Stärkederivate entwickelt.

10. Transferkonzept

10.1. Fortschreibung des mit dem Antrag vorgelegten Plans zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum	Status
A. Projektbegleitender Ausschuss (PA)				
PA-Sitzungen sind halbjährlich geplant	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend im PA diskutiert und die weitere Vorgehensweise abgestimmt	PA 1 Kick-Off-Meeting, Projektvorstellung	Sept. 2018	28.11.18
		PA 2 - 3 PA2 Vorstellung erster Ergebnisse, Diskussion zu den bereits durchgeführten und geplanten Arbeiten	QII + QIV 2019	06.05.19 27.11.19

		PA3 Darstellung der Ergebnisse; Diskussion		
		PA 4-PA 5 PA4,5 Darstellung der Ergebnisse, Diskussion PA 6 PA6, Abschlussmeeting, Präsentation der Ergebnisse und Abstimmung zur Verwertung	QII + QIV 2020 QI 2021	25.05.20 24.09.20 25.02.21
B. Gremien der Institute				
Veröffentlichung des Projektinhaltes im VDP mit jährlicher Aktualisierung	Information der gesamten deutschen Papierindustrie über den Projektinhalt	Projekt-Kurzbeschreibung	QIII 2018, QIII 2019, QIII 2020	Durchgeführt
Transfer der Ergebnisse über PTS-Forschungsforen	Transfer in Wissenschaft und Wirtschaft durch Präsentation vor einem breiten Fachpublikum unterschiedlicher Firmen und Einrichtungen und Diskussion mit Industriepartnern	Präsentation und Darstellung der Ergebnisse	2019, 2020, 2021	Vorgelegt zu den PTS-Netzwerktagen 2019, 2020 und 2021
C. Publikation in Printmedien				
Berichte		Veröffentlichung der Inhalte und Ergebnisse auf den Internetseiten und Jahresberichten der Forschungsstellen	2019-2021	Geplant QI 2022
E. Publikationen auf Fachtagungen				
	Die Projektidee und Ergebnisse werden auf internationalen und nationalen Tagungen und Fachseminaren kommuniziert.	Zellcheming, Starch Convention Detmold, Seminar „Nachwachsende Rohstoffe für die Papierindustrie“	Kontinuierlich	vorgelegt am 7.10.2020 auf „Biobased solutions for paper-making and converting“ und am

				22.4.2021 auf der "Starch Convention "
--	--	--	--	--

10.2. Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzeptes

Das Transferkonzept wurde in fast vollem Umfang umgesetzt. Für Anfang 2022 sind die Veröffentlichungen der Inhalte und Ergebnisse auf den Internetseiten und Jahresberichten der Forschungsstellen geplant.

10.3. Arbeiten, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben veröffentlicht wurden oder in Kürze veröffentlicht werden sollen

06.-07.10.2020 Online conference „Biobased solutions for paper-making and converting“, J. Buller, B. Kießler “New developments for wet-end starches”

20.-22.04.2021 Online conference “Starch Convention”, J. Buller “Hydrophobized starches, their colloidal properties and effect in paper production”

J. Buller, B. Kießler Artikel in der „Starch/Stärke“ geplant für 2022

11. Literatur- und Patentverzeichnis

1. Mündliche Mitteilung im Zuge des Abschlusstreffens des FNR-Projekts "Hydrogelstärken", Smurfit Kappa GmbH und Leipa Schwedt GmbH, 2016.
2. Ulbrich, M., Radosta, S., Kießler, B., and Vorweg, W., 2012, Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet-end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. *Starch - Stärke*, 64(12): p. 972-983.
3. Glittenberg, D., 10.07 - Starch-Based Biopolymers in Paper, Corrugating, and Other Industrial Applications, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, M. Editors-in-Chief: Krzysztof and M. Martin, Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 165-193.
4. Blenow, A., Bay-Smidt, A.M., Leonhardt, P., Bandholm, O., and Madsen, M.H., 2003, Starch Paste Stickiness is a Relevant Native Starch Selection Criterion for Wet-end Paper Manufacturing. *Starch - Stärke*, 55(9): p. 381-389.
5. van de Steeg, H.G., Cationic starches on cellulose surfaces. A study of polyelectrolyte adsorption, 1992, Universität Wageningen: Wageningen.
6. Ulbrich, M., Untersuchung der Wechselwirkung kationischer Stärkederivate mit einem Cellulosefaserstoff, 2007, Technische Universität Berlin: Berlin.
7. Radosta, S., Kießler, B., and Möller, E., Refixierung der im Kreislaufwasser vagabundierenden Stärke aus dem Rohstoff Altpapier in das Fasergefüge des neu gebildeten Wellpappenroh-papiers: Schlussbericht des Vorhabens, 2009, Technische Informationsbibliothek Hannover: Potsdam.
8. Bienert, C., Kuhn, C., and Kießler, B. Verminderung der Metabolisierung vagabundierender Stärke im Prozesswasser von Papierfabriken zur verbesserten Effizienz der Biomassenutzung : Schlussbericht zum Vorhaben. 2015.
9. Glittenberg, D. and Leonhardt, P., 2002, EP1167434.
10. Brouwer, P.H., Anionische Massestärke rein : Oberflächenstärke raus : Zugabe anionischer Stärke in der Nasspartie : Wird die Leimpresse damit überflüssig ? : *Chemische Technologie der Papierherstellung*. Vol. 125. 1997, Frankfurt am Main, ALLEMAGNE: Deutscher Fachverlag.
11. Solarek, D.B., Peek, L.R., Henley, M.J., Trksak, R.M., and Philbin, M.T., 1997, EP0603727.
12. Dijksterhuis, J., Dintelmann, T., Joensson, B., and Woll, K.L., 2002, WO2002030988.
13. Florent, B.M.C. and Jean-Michel, R., 2003, WO2003078732.
14. Möller, E., Kießler, B., Radosta, S., Vorweg, W., and Bohn, A., Verbesserung der Festigkeiten von Wellpappen-rohpapieren durch den Einsatz physikalisch und chemisch modifizierter Stärken in der Papiermasse, Bericht zu 07NR133 (220113307), 2011, FNR.
15. Wielema, T.A., Hendriks, J., Kesselmanns, R.P.W., and Terpstra, J., 2004, US6767430.
16. Berckmans, M.C.F. and Rebier, J.M., 2003, WO2003078732.
17. Helbling, A., Hills, M., and Stollmaier, F., 2004, US20040011487.
18. Floyd, W.C., Thompson, N., and Dragner, L.R., 2001, US6303000.
19. Berckmans, M.C.F., Glittenberg, D., and Hintermayer, J.F., 2002, US6436237.
20. Anderson, K.R. and Garlie, D.E., 2002, WO2002014602.
21. Buller, J., Kießler, B., and Radosta, S., Neue Hydrogelstrukturen für Wet-End-Stärken : Schlussbericht zum Vorhaben, 2017: Potsdam. p. 88.

22. Nichifor, M., Stanciu, M.C., and Simionescu, B.C., 2010, New cationic hydrophilic and amphiphilic polysaccharides synthesized by one pot procedure. *Carbohydrate Polymers*, 82(3): p. 965-975.
23. Samu, R., Moulee, A., and Kumar, V.G., 1999, Effect of Charge and Hydrophobicity on Adsorption of Modified Starches on Polyester. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220(2): p. 260-268.
24. Heinze, T., Rensing, S., and Koschella, A., 2007, Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 13. Novel Amphiphilic Starch Products. *Starch - Stärke*, 59(5): p. 199-207.
25. Genest, S., Petzold, G., and Schwarz, S., 2015, Removal of micro-stickies from model wastewaters of the paper industry by amphiphilic starch derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484: p. 231-241.
26. Genest, S., Schwarz, S., Petzold-Welcke, K., Heinze, T., and Voit, B., 2013, Characterization of highly substituted, cationic amphiphilic starch derivatives: Dynamic surface tension and intrinsic viscosity. *Starch - Stärke*, 65(11-12): p. 999-1010.
27. Bratskaya, S.Y., Genest, S., Petzold-Welcke, K., Heinze, T., and Schwarz, S., 2014, Flocculation Efficiency of Novel Amphiphilic Starch Derivatives: A Comparative Study. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(6): p. 722-728.
28. Solhage, F. and Nilsson, P.O., 2004, WO2004031478
29. Wielema, T.A., 2010, EP2199462.
30. Jonhed, A., Andersson, C., and Järnström, L., 2008, Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packaging Technology and Science*, 21(3): p. 123-135.
31. Jonhed, A. and Järnström, L., 2003, Phase and Gelation Behavior of 2-Hydroxy-3-(N, N-dimethyl-N-dodecylammonium)propyloxy Starches. *Starch - Stärke*, 55(12): p. 569-575.
32. Buwalda, P.L., Kesselmans, R.P.W., Maas, A.A.M., and Simonides, H.H., 2003, EP1141030.
33. Wagberg, L., Polyelectrolyte adsorption on cellulose fibres – a review, Mid Sweden University Fibre Science and Communication Network, 2001, Mid Sweden University: Sundsvall, Sweden.
34. Bien, F., Wiege, B., and Warwel, S., 2001, Hydrophobic Modification of Starch by Alkali-Catalyzed Addition of 1,2-Epoxyalkanes. *Starch - Stärke*, 53(11): p. 555-559.
35. Verband der deutschen Getreideverarbeiter und Stärkehersteller-VDGS e.V.; Zahlen und Daten zur deutschen Stärkeindustrie, 2015.